



**TESIS DOCTORAL**

**ESTUDIO MEDIANTE TÉCNICAS QUÍMICO ANALÍTICAS,  
PETROGRÁFICAS Y MICROBIOLÓGICAS DE MATERIALES Y  
TECNOLOGÍAS ESCULTÓRICAS DEL CONJUNTO DE  
CERRILLO BLANCO (PORCUNA) JAÉN**

**María Belén Ruiz Ruiz**

**Universidad de Granada, 2019**

ESTUDIO MEDIANTE TÉCNICAS QUÍMICO ANALÍTICAS, PETROGRÁFICAS Y MICROBIOLÓGICAS DE MATERIALES Y TÉCNOLOGÍAS ESCULTÓRICAS DEL CONJUNTO DE CERRILLO BLANCO (PORCUNA) JAÉN.



Universidad de Granada.

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR CON MENCIÓN INTERNACIONAL.

Programa oficial de doctorado.

Técnicas de restauración y conservación de obras de arte.

(D.01.56.1)

María Belén Ruiz Ruiz

Granada 2019

Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales  
Autor: María Belén Ruiz Ruiz  
ISBN: 978-84-1306-227-3  
URI: <http://hdl.handle.net/10481/56209>



# AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dejar constancia del más profundo agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible la realización de esta tesis doctoral, mostrándome un camino hacia la comprensión y el estudio de los bienes culturales a través de los métodos científicos.

A mi director de tesis, D. Fernando C. Bolívar Galiano por elegirme entre otros estudiantes para solicitar la beca predoctoral FPU a nivel estatal. Por su confianza en mí y por creer en mis posibilidades como investigadora en un ámbito desconocido para mí como son las ciencias naturales y experimentales.

A mi director de tesis, D. Julio Romero-Noguera, por sus aportaciones científicas y correcciones.

A D. Luis Emilio Vallejo Delgado, Director del Museo y Conjuntos Arqueológicos de Porcuna, Jaén en el momento de la realización de la presente tesis, por su pasión y dedicación a este patrimonio.

A Dña. María Teresa Doménech Carbó, directora del Instituto de Restauración del Patrimonio en el momento de la realización de las estancias nacionales por su formación en técnicas de análisis y método de estudio, y a los integrantes del laboratorio de química del IRP por su ayuda y compañerismo. A D. Antonio Doménech Carbó de la Universidad de Valencia, por sus aportaciones en el estudio de corrosión del hierro arqueológico.

A D. Piero Tiano, responsable de mi estancia internacional en el Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali (ICVBC) de Florencia, por abrirme las puertas de su centro de investigación y ofrecerme todo su apoyo. Y a sus colegas del centro por sus enseñanzas e integración.

A D. Giuseppe Cultrone, profesor del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada, por sus aportaciones en el estudio mineralógico y petrográfico.

Al Ayuntamiento de Porcuna (Jaén) por su acceso al yacimiento de Cerrillo Blanco para su estudio y a la cantería Aguilera de Dios, S.L. por su aportación de material de cantería para su análisis.

A la directora del Museo Arqueológico de Jaén, Dña. Francisca Hornos Mata por la aceptación del estudio científico de las esculturas.

Y, por último, pero no menos importante, a Antonio y Dulce por su apoyo y cariño incondicional en todos los momentos vividos durante esta aventura.

RESÚMENES .....	13
<b>BLOQUE I: ASPECTOS GENERALES.....</b>	<b>19</b>
INTRODUCCIÓN .....	23
1. Caso de estudio. El conjunto arqueológico de Cerrillo Blanco.....	23
1.1 El yacimiento arqueológico de Cerrillo Blanco .....	23
1.1.1 Descripción geográfica .....	25
1.1.2 Climatología.....	26
1.2 Nivel de Protección.....	28
1.3 El conjunto escultórico de Cerrillo Blanco .....	28
1.4 Problemas de conservación de las esculturas .....	32
1.4.1 Etapa de enterramiento .....	36
1.4.2 Intervenciones de restauración.....	37
OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....	41
BIBLIOGRAFÍA.....	45
<b>BLOQUE II: EXPERIMENTAL.....</b>	<b>49</b>
CAPÍTULO 1: CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA DEL CONJUNTO ARQUEOLÓGICO DE CERRILLO BLANCO .....	51
1. Material arqueológico de estudio .....	55
2. Metodología .....	57
2.1 Protocolo de muestreo.....	57
2.2 Instrumentación .....	57
2.2.1 Microscopio óptico estereoscópico (MO).....	59
2.2.2 Microscopía óptica petrográfica (MOP).....	60
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido con microanálisis (FSEM-EDX) .....	60
2.2.4 Voltamperometría de partículas de onda cuadrada (SQWV).....	61
2.2.5 Microscopía electroquímica de barrido (SCEM) .....	62
2.2.6 Espectroscopia de infrarrojos (FTIR) .....	62
2.2.7 Difracción de rayos X (DRX).....	63

2.2.8	Espectrofotometría .....	64
<b>3.</b>	<b>Caracterización analítica del conjunto arqueológico de Cerrillo Blanco.....</b>	<b>65</b>
3.1	Soporte. La piedra .....	65
3.1.1	Metodología.....	66
3.1.2	Resultados y discusión.....	67
3.2	Policromía.....	73
3.2.1	Metodología.....	75
3.2.2	Resultados y discusión.....	75
3.3	Materiales metálicos .....	86
3.3.1	Manufactura .....	86
3.3.1.1	Metodología.....	87
3.3.1.2	Resultados y discusión .....	88
3.3.2	Metales ornamentales.....	93
3.3.2.1	Metodología.....	96
3.3.2.2	Resultados y discusión: oquedades y cajeados presentes en las esculturas.....	98
3.3.2.3	Resultados y discusión: hierro arqueológico .....	102
3.4	Identificación de agentes de alteración.....	110
3.4.1	Incisiones, fracturas, roturas .....	111
3.4.1.1	Metodología.....	113
3.4.1.2	Resultados y discusión .....	114
3.4.2	Depósitos coloreados .....	118
3.4.2.1	Metodología.....	118
3.4.2.2	Resultado y discusión .....	119
3.4.3	Inclusiones coloreadas .....	122
3.4.3.1	Metodología.....	122
3.4.3.2	Resultados y discusión .....	123
3.4.4	Intervenciones de restauración.....	128
3.4.4.1	Metodología.....	130
3.4.4.2	Resultados y discusión .....	133
3.4.5	Biodeterioro .....	138
3.4.5.1	Metodología.....	141
3.4.5.2	Resultados y discusión .....	143
<b>4.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>148</b>
<b>5.</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>154</b>

## CAPÍTULO 2: LOS MATERIALES DE CERRILLO BLANCO: INVESTIGACIÓN DE SU PROCEDENCIA EN EL ÁREA GEOLÓGICA DE JAÉN..... 167

<b>1. Material estudiado</b> .....	170
1.1 Canteras.....	170
1.1.1 Porcuna.....	171
1.1.2 Santiago de Calatrava.....	172
1.1.3 Mercadillo.....	172
1.2 Yacimientos minerales.....	172
<b>2. Métodos de análisis</b> .....	173
2.1 Toma de muestras.....	174
2.2 Preparación de probetas.....	178
2.3 Instrumentación analítica y ensayos de laboratorio .....	179
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	179
2.3.2 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) .....	180
2.3.3 Microscopía óptica petrográfica (MOP).....	181
2.3.4 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS),.....	181
2.3.5 Microanálisis de rayos X (FESEM-EDX) .....	181
2.3.6 Espectrofotometría .....	182
2.3.7 Sistema poroso. Densidad .....	182
<b>3. Resultados y discusión</b> .....	184
3.1 Comparación de las rocas de canteras con el soporte de las esculturas.....	184
3.2 Yacimientos minerales.....	200
<b>4. Conclusiones</b> .....	204
<b>5. Bibliografía</b> .....	206

## CAPÍTULO 3: ESTUDIO DE DIFERENTES TIPOS DE RECREACIONES DE POLICROMÍAS EMPLEADAS EN LA ANTIGÜEDAD ..... 209

<b>1. Introducción</b> .....	212
<b>2. Materiales y métodos</b> .....	214
2.1 Elaboración de probetas .....	214
2.1.1 Pigmento .....	214
2.1.2 Aglutinantes .....	215
2.1.3 Preparación de probetas.....	221
2.1.4 Ensayos de materiales y análisis instrumental.....	225
Envejecimiento acelerado por radiación UV.....	225
Medida de color.....	226

Ensayo de resistencia a la abrasión.....	226
Ensayo de resistencia al pelado .....	227
3. Resultados y discusión.....	228
4. Conclusiones .....	245
5. Bibliografía.....	247
CONCLUSIONES .....	253
CONCLUSIONI.....	254
INDICE DE TABLAS .....	255
INDICE DE FIGURAS.....	257

### ESTUDIO MEDIANTE TÉCNICAS QUÍMICO ANALÍTICAS, PETROGRÁFICAS Y MICROBIOLÓGICAS DE MATERIALES Y TECNOLOGÍAS ESCULTÓRICAS DEL CONJUNTO DE CERRILLO BLANCO (PORCUNA) JAÉN

#### **Resumen**

El patrimonio arqueológico de Cerrillo Blanco en Porcuna (Jaén) está conformado por 27 conjuntos escultóricos y cientos de fragmentos datados en los siglos VII-II a. C que constituyen un hito en la historia de la cultura íbera. Aun tratándose de un patrimonio cultural de gran importancia, el insuficiente estudio científico realizado hasta el momento no permite conocer de forma completa los materiales, intenciones y técnicas que han dado lugar a su creación.

La presente investigación se propone contribuir a mejorar la comprensión del yacimiento arqueológico de Cerrillo Blanco a través de la caracterización de sus materiales -soporte pétreo, policromía y elementos ornamentales-, tecnologías escultóricas y herramientas empleadas en su talla y los agentes de alteración de carácter físico, químico, microbiológico y antrópico, mediante técnicas químico-analíticas, petrográficas y microbiológicas.

Para ello se han combinado técnicas como la microscopía óptica (MO) y petrográfica (MOP), microscopía estereoscópica (ME), microscopio electrónico de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), voltamperometría de partículas (SQWV), microscopía electroquímica de barrido (SCEM) y espectrofotometría.

Los resultados obtenidos en la caracterización del conjunto escultórico han derivado en el diseño de nuevos estudios que complementan la comprensión del legado íbero mediante diversos ensayos de laboratorio de densidad, absorción de agua, abrasión, pelado, envejecimiento por radiación UV- y espectrofotometría.

Se han estudiado también las canteras y yacimientos minerales procedentes del área geológica de Jaén, siguiendo la hipótesis de que los iberos explotaron los recursos materiales presentes en su hábitat. Las conclusiones del estudio cuestionan la hipótesis de que el origen del material constitutivo de las esculturas es la cantera de Santiago de Calatrava, aportando datos petrográficos, mineralógicos y elementales de los mismos. Por otro lado, el estudio de yacimientos minerales ha mostrado distintas posibles arcillas, que los iberos de *Ipolca* podrían haber utilizado en la policromía de sus esculturas, así como el uso de un aglutinante de origen natural.

En resumen, esta tesis se presenta como un estudio innovador que requiere de métodos científicos de análisis para aportar datos originales y contribuir a mejorar la comprensión del importantísimo legado cultural íbero de Cerrillo Blanco.

## STUDIO TRAMITE TECNICHE CHIMICOANALITICHE, PETROGRAFICHE E MICROBIOLOGICHE DEI MATERIALI E TECNOLOGIE UTILIZZATI NELL'INSIEME SCULTOREO DI CERRILLO BLANCO (PORCUNA, JAÉN)

### **Riassunto**

Il patrimonio archeologico di Cerrillo Blanco a Porcuna (Jaén) è costituito da 27 gruppi scultorei e centinaia di frammenti risalenti ai VII-II secoli a.C., che costituiscono una pietra miliare nella storia della cultura iberica. Pur essendo un patrimonio culturale di grande importanza, l'insufficiente studio scientifico finora condotto non consente di comprendere appieno i materiali, le intenzioni e le tecniche che hanno dato origine alla sua creazione.

La presente ricerca intende contribuire ad una migliore comprensione del sito archeologico di Cerrillo Blanco attraverso la caratterizzazione dei suoi materiali -supporti in pietra, elementi policromi e ornamentali -, delle tecnologie scultoree e gli strumenti utilizzati per la sua lavorazione e degli agenti alteranti di natura fisica, chimica, microbiologica e antropica, attraverso tecniche chimicoanalitiche, petrografiche e microbiologiche.

A tal fine, sono state combinate tecniche come la microscopia ottica (MO) e petrografica (MOP), la microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo con microanalisi a raggi X (FESEM-EDX), la spettroscopia ad infrarossi a trasformata di Fourier (FTIR), la diffrazione dei raggi X (XRD), la voltammetria di particelle (SQWV), la microscopia elettrochimica a scansione (SECM) e la spettrofotometria.

I risultati ottenuti nella caratterizzazione dell'insieme scultoreo hanno portato alla progettazione di nuovi studi che completano la comprensione dell'eredità iberica attraverso tecniche di analisi e varie prove di laboratorio di densità, assorbimento d'acqua, abrasione, peeling, invecchiamento dovuto a radiazioni UV e spettrofotometria.

Sono state studiate anche le cave e i giacimenti minerari provenienti dall'area geologica di Jaén, ipotizzando che gli iberici sfruttarono le risorse materiali presenti nel loro habitat. Le conclusioni dello studio mettono in discussione l'ipotesi che l'origine del materiale costitutivo delle sculture sia la cava di Santiago de Calatrava, fornendo dati petrografici, mineralogici ed elementari di entrambi.

D'altra parte, lo studio dei giacimenti minerari ha mostrato diverse argille possibili che gli iberici di Ipolca avrebbero potuto utilizzare nella policromia delle loro sculture, così come l'uso di un legante naturale.

In sintesi, questa tesi si presenta come uno studio innovativo che richiede metodi scientifici di analisi per fornire dati originali e contribuire a migliorare la comprensione dell'importantissima eredità culturale iberica di Cerrillo Blanco.

## STUDY OF MATERIALS AND TECHNOLOGIES USED IN THE SCULPTURAL GROUP OF CERRILLO BLANCO (PORCUNA, JAÉN) USING CHEMICAL-ANALYTICAL, PETROGRAPHIC AND MICROBIOLOGICAL TECHNIQUES

### **Summary**

The archaeological heritage of Cerrillo Blanco in Porcuna (Jaén) is made up of 27 sculptural groups and hundreds of fragments dating from the 7th to the 2nd century BC, which constitute a milestone in the history of Iberian culture. Despite its great importance, this cultural heritage has not been sufficiently studied, and it is for this reason that the materials, intentions and techniques that led to its creation have not been fully known yet.

This research aims to contribute to a better understanding of Cerrillo Blanco archaeological site through the characterization of its materials - stone support, polychromy and ornamental elements -, the sculptural technologies and tools used in its carving and the physical, chemical, microbiological and anthropic alteration agents, using chemical-analytical, petrographic and microbiological techniques.

For this purpose, techniques such as optical microscopy (MO) and petrographic microscopy (MOP), field emission scanning electron microscopy with X-ray microanalysis (FESEM-EDX), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), particle voltammetry (SQWV), scanning electrochemical microscopy (SECM) and spectrophotometry have been combined.

The results obtained in the characterization of the sculptural group have led to the design of new studies that complement the understanding of the Iberian legacy through analysis techniques and various laboratory tests of density, water absorption, abrasion, peeling, ageing by UV radiation and spectrophotometry.

Quarries and mineral deposits of the geological area of Jaén have also been studied, following the hypothesis that the Iberians exploited the material resources of their habitat.

The conclusions of the study question whether the origin of the constituent material of the sculptures is the quarry of Santiago de Calatrava, providing petrographic, mineralogical and elementary information of both.

On the other hand, the study of mineral deposits has shown different possible clays that the Iberians of Ipolca could have used in the polychromy of their sculptures, as well as the use of a natural binding agent.

In summary, this thesis is presented as an innovative study that requires scientific methods of analysis to provide original data and contribute to a better understanding of the important Iberian cultural legacy of Cerrillo Blanco.

## **BLOQUE I: ASPECTOS GENERALES**



## MOTIVACIÓN

Mi motivación por la investigación nació durante mis años de formación universitaria en Bellas Artes, en los que la curiosidad por querer profundizar en el conocimiento sobre las temáticas propuestas en clase me hizo pasar muchas horas en la biblioteca leyendo, imaginando hipótesis y buscando respuestas.

La elección del objeto de estudio de la tesis doctoral, los conjuntos escultóricos de Cerrillo Blanco, fue propuesto por Fernando Bolívar, uno de mis directores de tesis, que en aquel momento era el investigador principal del proyecto nacional I+D “Estudio y control del biodeterioro de obras de arte pictóricas y objetos arqueológicos mediante técnicas moleculares, bioanalíticas y micro/nanoscópicas (FESEM-FIB)”.

Mi aceptación fue inmediata. Unas esculturas que conocía y admiraba por la complejidad de su composición y significado iconográfico. Y, además, una investigación sobre uno de los bienes culturales más importantes de mi tierra, Jaén. La idea de poder contribuir en la comprensión del legado íbero del Cerrillo Blanco a partir de métodos científicos supuso un reto, debido a mi escasa experiencia en el ámbito de las ciencias naturales y aplicadas, a la vez que una gran responsabilidad.

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada gracias a la concesión de una beca FPU del Ministerio de Educación y Ciencia del Gobierno de España, con referencia AP2012-0424 adscrita al Departamento de Pintura de la Universidad de Granada. La financiación del estudio, cuestión primordial en cualquier tesis doctoral, ha correspondido a los proyectos de investigación I+D+I “Estudio y control del biodeterioro de obras de arte pictóricas y objetos arqueológicos mediante técnicas moleculares, bioanalíticas y micro/nanoscópicas (FESEM-FIB)”. CTQ2011-28079-C03-03 (2012-2014) y “Desarrollo de nuevas sinergias arte-ciencia aplicadas a la conservación y restauración de los palacios y jardines de la Alhambra y el Generalife”. HAR2016-79886-P (2016-2019) que han garantizado el adecuado apoyo económico a la metodología propuesta.

Se han realizado también dos estancias de investigación en el Instituto de Restauración del Patrimonio de la Universidad Politécnica de Valencia, en los años 2014 y 2016 financiadas por el programa de becas de formación de Profesorado Universitario, siendo tutora responsable de las mismas la catedrática Dña. María Teresa Doménech Carbó. Los estudios analíticos se realizaron dentro del *Grupo de análisis científico de bienes culturales y patrimoniales y estudios de ciencia de la conservación* (Ref. 1362) perteneciente al *Valencia International Campus of Excellence* (Proyecto CTQ2011-28079-CO3-01 y 02) correspondiente al Programa de Investigación Básica No Orientada de proyectos “I+D+I MICINN”, cofinanciado con fondos FEDER 2016-2019.

Asimismo, la investigación se ha completado con una estancia de tres meses en el Istituto per la Conservazione e la Valorizzazione dei Beni Culturali (ICVBC), integrado en el Consiglio Nazionale delle Ricerche CNR equivalente al CSIC en España, en el año 2015, siendo responsable el investigador Dr. Piero Tiano, que fue financiada por el programa de becas de formación de Profesorado Universitario. Estancia que ha otorgado la mención de Doctorado Internacional.

## INTRODUCCIÓN

### 1. Caso de estudio. El conjunto arqueológico de Cerrillo Blanco

#### 1.1 El yacimiento arqueológico de Cerrillo Blanco

El yacimiento arqueológico íbero de Cerrillo Blanco se localiza en el actual municipio de Porcuna (Jaén), conocido en época íbera como *Ipolca*, capital de los túrdulos, pueblo que ocupó gran parte del medio y alto Guadalquivir.

Fue descubierto en 1975, al ofertar dos vecinos de Bujalance (Córdoba) unas esculturas procedentes de Cerrillo Blanco a Juan Agustín González Navarrete, director del Museo de Jaén, quien solicitó permiso de excavación urgente a la Comisaría de Patrimonio Artístico, que compró la finca ante el peligro de expolio. La intervención se llevó a cabo en primer lugar por Constantino Ungueti y posteriormente por Oswaldo Arteaga (González et al, 1980), y se recogieron aproximadamente 1450 fragmentos de esculturas.

Las excavaciones se llevaron a cabo entre 1975 y 1979. En la campaña arqueológica de 1975 se levantó un plano taquimétrico de 5 x 5 m (Torrecillas, 1985), mientras que en la campaña de 1976 se excavaron las zonas de tierra removida y se levantó un nivel de tierra de 0,50 a 0,90 m, dando lugar a una zanja con un área de unos 80 m<sup>2</sup> en la ladera oeste del montículo. Aparecieron una serie de grandes losas de arenisca, colocadas de manera cuidadosa, bajo las que se encontraron esculturas como *cabeza de guerrero de la doble armadura*, que probablemente procedían de la delimitación de un recinto funerario de época tartésica, en el que se encontraron siete enterramientos. En la campaña 1977-78 se excavó en la necrópolis fechada en el s. VII a. C. (Torrecillas 1985) mostrándose la existencia de 25 sepulturas que conforman la única necrópolis exclusivamente de inhumación de esta época (Peláez, 2013). Esta necrópolis fue reutilizada en el s. V y IV a.C. como lugar de enterramiento de las esculturas y hasta el

s. II a.C. también poseía actividad funeraria incineratoria, correspondiendo a esta época la necrópolis íbera (s. VII-II a. C.).

Vallejo et al. (2011) describen los procesos sociales, políticos y técnicos de la musealización del yacimiento de Cerrillo Blanco entre 1977 y 2011. En 1993 se presentó un proyecto de Gestión de Museos y Yacimiento Arqueológico al Ayuntamiento de Porcuna, donde se propuso, junto a otros objetivos, la compra de Cerrillo Blanco para su restauración y musealización. No es hasta 1997 cuando se presenta un proyecto museológico del Museo de Porcuna a la Junta de Andalucía, que fue respaldado en 1998 por la Conserjería de Cultura, cuando se aprobó la compra del yacimiento para hacerlo público y elaborar un proyecto museológico adecuado, comenzando el cercado, limpieza y colocación de paneles expositivos. En la figura 1 se observa el estado previo del yacimiento.



*Figura 1. Estado de conservación del yacimiento, previo a las actuaciones de 1998. Foto: (Vallejo et al, 2011).*

En 1999, a través de la Asociación Amigos de los Íberos, en coordinación con la Universidad de Jaén, y bajo la dirección del Centro Andaluz de Arqueología Ibérica se lleva a cabo el proyecto “Viaje al tiempo de los íberos” y el 2001 comienza la construcción del Centro de Recepción de Parque Arqueológico de Cerrillo Blanco, concluyendo en 2011 con la inauguración del yacimiento visitable tal y como lo conocemos hoy día (figura 2).



Figura 2. Musealización del yacimiento arqueológico. A: entrada del yacimiento. B: ubicación de sepulturas de la necrópolis de inhumación s. VII a. C: C: vista suroeste de las zanjas donde se hallaron las esculturas y D: vista noroeste de la continuación del recorrido de las zanjas.

### 1.1.1 Descripción geográfica

El yacimiento arqueológico de Cerrillo Blanco se localiza en el término municipal de Porcuna, en el límite occidental de la provincia de Jaén, a unos 40 km de la capital jiennense y a unos 55 km de Córdoba capital (figura 3), siendo sus coordenadas Latitud  $37, 88775^{\circ}$  y Longitud  $-4, 481556^{\circ}$ . Porcuna cuenta con 6283 habitantes según datos del INE a 1 de enero de 2019 y se encuentra a una altitud media de 473m sobre el nivel del mar.

La orografía de la comarca está formada por lomas de suave pendiente que conforman la campiña jiennense. Su suelo tiene un alto contenido en carbonato cálcico (más del 50%) y bajo componente de materia orgánica.

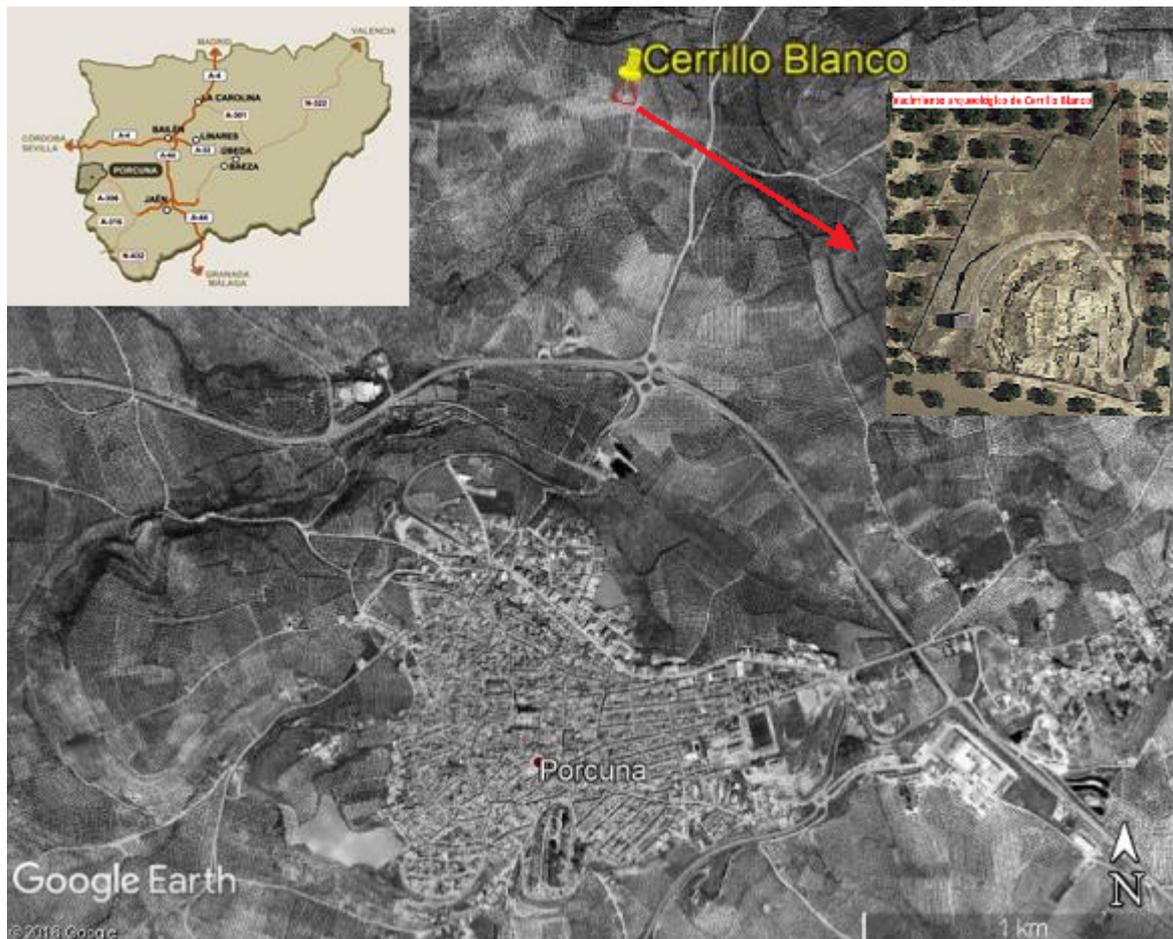


Figura 3. Localización del yacimiento arqueológico en relación al municipio de Porcuna en la provincia de Jaén. La imagen de localización de Porcuna en la provincia de Jaén es obtenida de la Web oficial del Ayuntamiento de Porcuna.

### 1.1.2 Climatología

Porcuna tiene un clima mediterráneo continental con saltos térmicos acusados de hasta 20°C, siendo la temperatura media anual es de 16,9 °C (figura 4). Las precipitaciones medias anuales son de 563mm dándose periodos de sequía prolongados (figura 5). En verano se puede alcanzar temperaturas superiores a 40 °C y los inviernos son fríos, pero rara vez se baja de -3°C. Los datos climatológicos proceden de la Agencia Estatal de Meteorología AEMET, y los mapas de temperatura y precipitación media anual de Andalucía vienen recogidos en el Plan General de Ordenación Urbana de Porcuna.

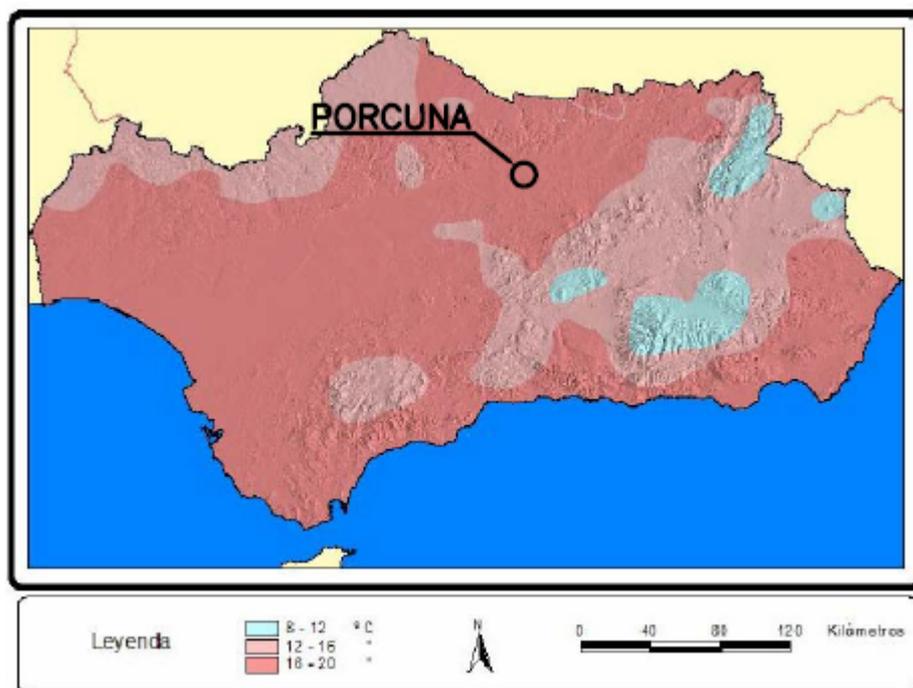


Figura 4. Mapa de temperatura media anual de Andalucía período 1961-1990.

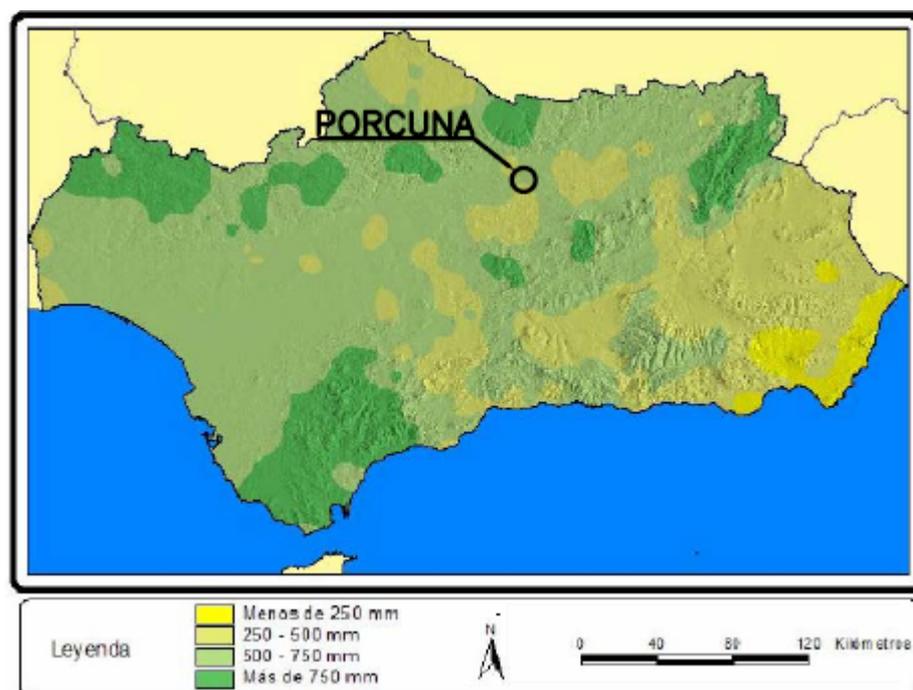


Figura 5. Mapa de precipitaciones medias anuales de Andalucía período 1961-1990.

La oscilación de temperatura desde inferiores a 0° hasta 40° C y unas precipitaciones de entre 500 a 750 mm indica que el yacimiento está sometido a una continua fluctuación

de temperatura y humedad anual en contextos de hielo-deshielo, vientos fuertes y moderados, así como altas temperaturas.

### **1.2 Nivel de Protección**

De acuerdo con la ley 14/2007, de 26 de noviembre, del Patrimonio Histórico de Andalucía, las parcelas de propiedad municipal del yacimiento del Cerrillo Blanco de Porcuna se declaran como bien inmueble inscrito en el Catálogo General del Patrimonio Histórico Andaluz, y los elementos del mismo -en el caso de esta investigación piedra y forja- que se encuentren en posesión de la Administración de la Junta de Andalucía y las entidades locales, quedan inscritos en el Catálogo General del Patrimonio Histórico Andaluz como bienes de catalogación general. Aparecen registrados en la Base de Datos del Patrimonio Inmuebles del Patrimonio Histórico de Andalucía (BDI-PHA), con la denominación *Cerrillo Blanco*, caracterización *arqueológica* y código *01230690016*.

El régimen jurídico de protección que se aplica al Patrimonio del Cerrillo Blanco para garantizar su conservación se recoge en:

- Art. 46 de la Ley de Ordenación Urbanística de Andalucía (LOUA). Se declara yacimiento con la consideración de Suelo no Urbanizable de Especial Protección Patrimonial Arqueológica (SNUEPPA). Código de identificación *Y-3 CERRILLO BLANCO*.
- Plan General de Ordenación Urbana de Porcuna (PGOU PORCUNA). Se declara edificación con protección integral. Código de identificación *I-18 RESTOS ARQUEOLÓGICOS EN EL CERRILLO BLANCO*.

### **1.3 El conjunto escultórico de Cerrillo Blanco**

Desde su hallazgo, el conjunto escultórico pasó a ser propiedad del Ministerio de Cultura a través de la Conserjería de Cultura de la Junta de Andalucía y se trasladó al Museo Arqueológico Provincial de Jaén. Actualmente, las piezas reconstruidas se exhiben y conservan en la sala de exposición permanente (figura 6) y los fragmentos se conservan en su almacén.



Figura 6. A) Imagen frontal de la sala del Museo provincial de Jaén, en la que se exhibe el Conjunto escultórico de Cerrillo Blanco y b) vista desde el lateral derecho de la sala.

El conjunto escultórico se compone de 27 piezas y cientos de fragmentos (figura 7) datados en la mitad del s. V a. C. (Negueruela, 1990). Su hallazgo en pleno valle del Guadalquivir es muy destacable por su gran calidad y estilo homogéneo, formando grandes conjuntos entre los que destacan los exvotos de los santuarios ibéricos (Blanco, 1987). Su extraordinaria talla hizo que inicialmente las esculturas se atribuyeran a un escultor griego, pero recientes investigaciones han probado que son obra de un taller local, que desde el s. VII a. C. realizó piezas como el Toro orientalizante de Porcuna, pieza clave de esta época (Vallejo, 2012). El conjunto está al mismo nivel técnico que la mejor escultura antigua del Mediterráneo (Blázquez y García, 1986-1987) y puede considerarse uno de los mejores del occidente prerromano y uno de los principales hitos del arte íbero, junto con la dama de Baza y la dama de Elche.

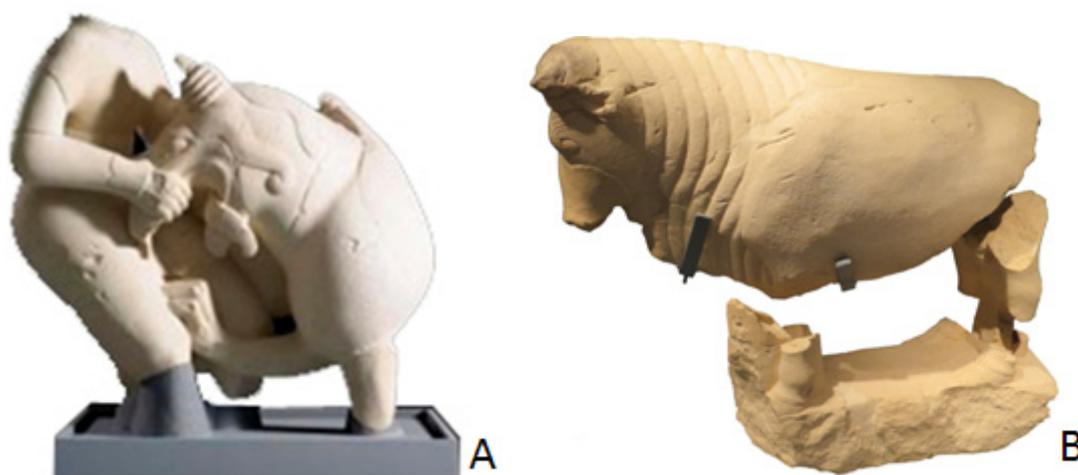






Figura 7. Esculturas pertenecientes al conjunto de Cerrillo Blanco. A) Grifomaquia, b) novillo, c) guerrero con caetra colgada al hombro, d) guerrero de la doble armadura, e) águila, f) esfinge, g) luchadores, escena de palestra, h) oferente con cápridos, i) casco de guerrero y j) cazador de perdices.

Las piezas estudiadas denotan un proceso productivo complejo que encierra muchas claves sobre el trabajo de fabricación. Su materia prima se caracteriza por ser una roca caliza de grandes dimensiones, superando 150 cm de ancho o longitud en algunas de sus esculturas realizadas en una sola pieza, con una labor minuciosa de manufactura que define el contorno, los detalles anatómicos menores, vestimenta, armas, cajas para apliques y engastes y marcas de cantero. Como ornamento se observa la presencia de restos de color rojo, principalmente en la superficie de las esculturas de carácter zoomórfico y unos cajeados tallados en la panoplia de algunas esculturas de guerrero y animalia que pudieron servir de encaje y soporte de una estructura decorativa, integrada con nuevos elementos como metales o materiales preciosos que completarían las esculturas.

Su iconografía se articula en torno a la historia de un linaje aristocrático (Olmos, 2002) al que se dedicaron monumentos heroicos y santuarios con fuerte contenido simbólico en honor al poder del grupo familiar del *oppidum* de Ipolca, y hacen ostentación de su pasado heroico (González, 1987; Negueruela, 1990). Representan las hazañas del príncipe íbero en diversas luchas entre hombres, hombres y animales, seres mitológicos y figuras ceremoniales, entre otras. Blanco (1887 y 1988) las describe como escenas de Guerreros (jinete desmontado alanceando al enemigo caído, cabeza de guerrero con

casco), *Hierofantes* (gran sacerdotisa, oferente con cápridos), *Cazadores* (cazador de liebre, hombre en lucha con un grifo) y *Animales* (esfinge, águila, león y serpiente, lobo y cordero, novillo), entre otras. Las esculturas, imbuidas de la presencia sacra, construyen un símbolo del espacio y el tiempo del poderoso, su nuevo territorio y su historia (Olmos, 2002, p.108).

Los íberos se agrupaban en ciudades estado y nunca alcanzaron la unidad política, la cual era un concepto ajeno a su cultura, Sin embargo, en el periodo ibérico pleno, en torno al s. IV a. C. en el alto Guadalquivir, en la zona de la actual provincia de Jaén, se produjeron cambios de linaje y geopolíticos que llevaron a la formación de pactos entre los distintos *oppida* que favorecieron un cambio de ritos, lo que llevó a la destrucción masiva de esculturas. Sus contextos de destrucción y amortización revelan cambios sociales e ideológicos y, en definitiva, económicos (Zofío y Chapa, 2005). Este fenómeno se pone de manifiesto en la necrópolis de Cerrillo Blanco, en el santuario de El Cigarralejo, en la necrópolis de Pozo Moro, en La Alcudia de Elche, y en otros lugares históricos relacionados con la cultura íbera.

Se argumenta que la destrucción intencionada de las esculturas pretendía “matar” o destruir el objeto, y tenía connotaciones rituales, lo que puede explicar también la dispersión de los fragmentos para aumentar su eficacia, fenómeno que se materializó frecuentemente en las culturas prehistóricas centroeuropeas (Chapman, 2000, Zofío y Chapa, 2005).

#### **1.4 Problemas de conservación de las esculturas.**

La piedra caliza presenta problemas específicos de conservación derivados de factores intrínsecos y extrínsecos.

##### **Factores de tipo físico**

Los factores de **tipo físico** fundamentales son los producidos por los cambios de temperatura, la acción del hielo y del viento y la migración y depósito de sales.

En relación a la **temperatura**, la calcita es uno de los mejores ejemplos de anisotropía dilatométrica, presentando dilataciones y contracciones en diferentes sentidos según el eje cristalográfico. El proceso puede generar marcados efectos en mármoles, como por ejemplo la deformación plástica que puede aparecer sobre losas delgadas de este material.

Los **factores hídricos**, en estrecha relación con la porosidad, inciden indirectamente en la mayor parte de los mecanismos de alteración, tanto de tipo físico (heladas, presión de

cristalización de las sales, hidratación, conductividad térmica) como en las reacciones químicas. En los minerales de tipo arcilloso, que pueden aparecer en areniscas y calizas, se pueden dar casos de expansión volumétrica, como consecuencia de la absorción hídrica. El agua facilita también el transporte de sustancias nocivas (sales, ácidos), así como los procesos de transformación y disolución de los componentes de la piedra, la aparición de alteraciones cromáticas y el ataque biológico. La transformación en hielo del agua contenida en los poros ejerce un notable efecto de ruptura que supera en muchos casos la resistencia a tracción de la roca. Este fenómeno se refleja en las descamaciones superficiales de la piedra, debidas a tensiones diferenciales entre el estrato exterior (congelado) y los substratos (no congelados). El hielo no sólo actúa en lo poros, el agua introducida en grietas y fisuras, una vez congelada, da lugar al aumento de éstas, que en fases más avanzadas provocarán el desprendimiento de materia -"efecto de cuña"- . Los efectos de la acción del hielo se manifiestan de distintas formas: disgregación superficial generalizada, fisuras, escamas y exfoliaciones, ampollas, y alveolización, formación de pequeñas cavidades, generalmente profundas e interconectadas que afectan a piedras de baja dureza como la caliza y hasta croclastia, rotura y exfoliación del material por efecto del hielo. Es el llamado efecto cuña, que produce roturas muy limpias haciendo desprender grandes trozos de roca.

La **cristalización de las sales** afecta a las rocas, piedras de construcción, morteros, ladrillos y todo tipo de materiales porosos, siendo uno de los más frecuentes y efectivos agentes de deterioro. Las sales pueden estar presentes en los propios materiales de construcción por su composición original o porque absorbieron agua del subsuelo. Aunque también se forman a partir de compuestos presentes en la atmósfera, a partir de productos generados en procesos de metabolismo orgánico y como subproductos de determinados materiales empleados en restauración.

Las sales son transportadas en forma de soluciones acuosas diluidas que penetran y circulan a través del sistema poroso de los materiales calcáreos, concentrándose y acumulándose cuando el agua se evapora y después, cristalizando en forma de costras más o menos compactas de composición diferente al sustrato sobre el que se asientan, eflorescencias (depósitos de pequeño grosor y en general debidos a sedimentación de partículas) y criptoflorescencias o subflorescencias, es decir, el crecimiento de cristales en el sistema poroso interno de la roca, generando tensiones internas con importantes efectos disruptivos y arenización de la roca. Los mecanismos de deterioro relacionados con la cristalización de las sales son muy complejos, estando fuertemente condicionados por las condiciones termohigrométricas del medio. Las sales cristalizan cuando el agua se evapora y también cuando la humedad relativa del aire desciende.

Los más importantes tipos de sales son de tipo insoluble: hidróxidos (Fe, Al, Mg), fosfatos, poco solubles, como los sulfatos (Ca, Na, Mg, K), carbonatos (Ca, K) y sales solubles como los silicatos, salen lentamente formando un velo blanco; los nitratos (Na, K, Ca) que forman, en general, espesas eflorescencias fácilmente eliminables; o los cloruros (Na, Mg, Ca), frecuentes en atmósferas marinas.

### **Factores de tipo químico**

Los factores de tipo químico más importantes que actúan sobre la piedra son los de hidratación, disolución y oxidación-reducción. El agua juega un papel fundamental actuando directamente como solvente o en forma de soluciones ácidas originadas a partir de diversos contaminantes.

La **disolución** es un caso extremo de hidratación que afecta sobre todo a las rocas carbonatadas (calizas, dolomías y mármoles), aunque su proceso disolutivo es lento. La calcita es escasamente soluble en agua pura, pero se acelera el proceso de disolución en presencia de ácido carbónico ( $\text{CO}_2$ ), el cual forma bicarbonato cálcico, muy soluble. El bicarbonato cálcico puede migrar o precipitar nuevamente en forma de calcita, formando concreciones o costras superficiales de aspecto blanquecino.

Los procesos de **oxidación** se dan sobre todo en suelos con rocas que contienen en su composición minerales de hierro. El hierro es oxidado por el oxígeno del aire en combinación con la humedad, dando lugar a óxido de hierro. Los procesos de oxidación suelen implicar variaciones cromáticas y cambios volumétricos importantes. Son especialmente patentes cuando actúan sobre vástagos o anclajes de hierro introducidos en las rocas de construcción, donde fisuran y fracturan la roca. La oxidación supone una paulatina transformación de metal en mineral, dando lugar a la formación en la superficie metálica de óxidos e hidróxidos de hierro, que van acompañados de un aumento de volumen que suelen producir fracturación y desprendimientos en la roca.

El resultado de la contaminación acumulada a lo largo del tiempo sobre la piedra puede llegar a ser muy considerable. Los principales contaminantes atmosféricos son los gases y los aerosoles.

Los principales gases implicados son el dióxido de carbono, los **ácidos de azufre** y los de **nitrógeno**. El dióxido de carbono o anhídrido carbónico es un componente natural de la atmósfera que interviene en la formación del ácido carbónico, muy importante en los procesos de alteración de las rocas carbonatadas. Al disolverse en el agua de lluvia el  $\text{CO}_2$  se transforma en ácido carbónico, que favorece la conversión del carbonato cálcico de la piedra en bicarbonato que, al ser soluble, puede migrar con la humedad por el interior de los poros (criptoflorescencias), o bien quedarse en la superficie e irse

lavando, poco a poco, con el agua de lluvia. La evaporación de agua de la solución formada puede conducir a la recristalización del carbonato cálcico, formándose una costra sobre la superficie, o recristalizar en el interior, produciendo tensiones internas

Los óxidos de azufre son los responsables de la formación del ácido sulfúrico, uno de los más eficaces agentes de deterioro de rocas carbonatadas, generando sulfato cálcico (sulfatación). El origen del dióxido de azufre es, principalmente, la combustión del carbón y del petróleo. Esta sustancia se mezcla con las gotas de lluvia, y con la ayuda de agentes catalizadores (sales metálicas) y en presencia de agua se transforma en ácido sulfúrico, que transforma el carbonato cálcico en sulfato cálcico (yeso). La formación de yeso (sulfín) comporta un notable aumento de volumen, creando costras sulfatadas y favoreciendo la aparición de fisuras, descamaciones y desplazamientos al tener un coeficiente de dilatación térmica superior al de la piedra calcárea. Los óxidos de nitrógeno son también importantes en el deterioro de materiales calizos, pues al descargarse en una atmósfera saturada de vapor de agua, pueden dar lugar a la formación de ácido nítrico, y consecuentemente de nitrato cálcico, que es fácilmente lavable por el agua de lluvia por lo que sólo en zonas protegidas quedarán eflorescencias.

Los aerosoles son partículas microscópicas que pueden tener diferente origen: polvo, sales de cloruro (de origen marino), metales, carbones, y que pueden actuar como catalizadores de otras reacciones. Se encuentran en suspensión en el aire y, por acción de las corrientes térmicas y de aire, se depositan tanto en superficies verticales como horizontales. De esta manera se van configurando costras densas y compactas, constituyendo un elemento extraño que cierra los poros de las piedras, contribuyendo al aumento de salinidad y facilitando las reacciones de alteración químicas y físicas. La ubicación de este depósito se constata en zonas resguardadas de la lluvia, es decir, las que no sufren un "lavado meteorológico". Los depósitos alcanzan espesores y formas variables, que van desde la simple estratificación de polvo, a depósitos superficiales poco coherentes pero adheridos al soporte. En su fase final son incrustaciones homogéneas, muy compactas y fuertemente adheridas al sustrato pétreo.

### **Alteraciones de origen biológico**

Constituyen un conjunto de procesos físicos, químicos, y físico-químicos, ejercidos por numerosos organismos: bacterias, actinomicetos, hongos, algas, líquenes, musgos, plantas superiores, aves (palomas), murciélagos. Entre los procesos físicos hay que señalar el crecimiento de las raíces de las plantas superiores. Los procesos químicos

son muy variados y complejos: producción de ácidos, formación de oxalatos, sulfatación de origen bacteriano, descomposición de excrementos generando amoníaco.

Seguidamente se expone el estado de conservación, tratamientos y principales factores de deterioro que afectan a los materiales constitutivos de las esculturas de Cerrillo Blanco, atendiendo a los periodos y circunstancias históricas que han ido atravesando.

#### 1.4.1 Etapa de enterramiento

Las esculturas en su gran mayoría han aparecido en depósitos secundarios o en hallazgos fortuitos desprovistos de datos sobre su contexto de uso. Por el buen estado de conservación en el que se encontraron los fragmentos de escultura se podría afirmar que no permanecieron mucho tiempo a la intemperie antes de su destrucción y posterior enterramiento, ya que las alteraciones ocasionadas en las piezas son debidas a los agentes naturales propios de material pétreo que han estado bajo tierra durante siglos.



Figura 8. a) Disgregación del soporte de la escultura cabeza de grifo, b) alteración biológica en el fragmento 0643 y c) presencia de restos de color rojo en el fragmento 1005.

Se ha observado que una minoría de la piedra arqueológica presenta la superficie erosionada, como la pieza *Cabeza de grifo* (figura 8a). Al ser piezas puntuales, se ha pensado que el origen de estas alteraciones no se debe a que dichas piezas hayan estado expuestas a la intemperie mucho tiempo tras su talla, sino a que algunos fragmentos pétreos afloraron en superficie después de su enterramiento y al contacto con el ambiente comenzaron a desarrollar alteraciones de carácter biológico. A pesar de la intervención de limpieza, todavía se observan diferentes tipos de deterioro microbiológico en algunos fragmentos, como en la pieza nº 0643 (figura 8b).

La etapa de enterramiento también ha ocasionado la pérdida de la policromía monocromática de color rojo. Como se observa en el fragmento nº 1005 (figura 8c). Esto podría indicar que el aglutinante empleado para la fijación del pigmento ha sido de carácter débil, y por ello muy propicio a la descomposición y desaparición en contacto con la migración de los minerales del terreno provocado por el agua de lluvia. También se han localizado de manera puntual depósitos de color anaranjado y marrón, que han podido ser ocasionados por el contacto de otros materiales sobre la superficie de la piedra y su exposición a los agentes atmosféricos.

#### **1.4.2 Intervenciones de restauración**

Desde el hallazgo del conjunto escultórico se ha considerado clasificar las intervenciones de restauración en tres etapas acometidas por tres entidades.

La **primera intervención** fue dirigida por Constantino Unghetti Álamo, restaurador del Museo Provincial de Jaén (García y Pérez, 2006). Se llevó a cabo una comedia limpieza superficial y el ensamblaje de fragmentos por anastilosis.

El tratamiento de limpieza superficial y recomposición parcial de las esculturas consistió en: a) selección de fragmentos; b) colocación de números de identificación en las caras que posteriormente se iban a pegar; c) limpieza con cepillo suave y solo para eliminar tierras; d) no se eliminó ningún producto de las alteraciones pétreas y e) unión de piezas mediante adhesivos en base de poliéster y/o ensamble de piezas con varillas de una aleación de latón.

El refuerzo de las uniones se hizo con varillas huecas en piezas pequeñas para no añadir peso, y macizas cuando la unión lo requería. Las varillas eran de una aleación de latón para evitar oxidaciones.

El objetivo principal fue posibilitar el estudio y comprensión del conjunto escultórico y no la restauración propiamente dicha, por tanto, no se llevó a cabo ningún tipo de reconstrucción de volúmenes perdidos y ni tan siquiera se sellaron las líneas de fractura, para que las piezas tuvieran mejor legibilidad.

De esta intervención no se tiene conocimiento de la existencia de un informe, ni registro fotográfico por parte del Museo Provincial de Jaén, ni de otras instituciones. La ausencia del informe de intervención se justifica en que la Ley de Patrimonio Histórico Español surge en 1985, por lo que a finales de los años 70 no era obligatorio ni frecuente la elaboración de un informe tras realizar una intervención.

La **segunda intervención** ha sido ejecutada por el equipo técnico del Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico, que realizó una investigación analítica que consistió en una caracterización petrográfica (Espinosa, 1997), un análisis de adhesivos (Gutiérrez, 1997), un estudio biológico (Sameño, 1996) y la restauración de las esculturas de *Novillo toro* y el *Águila* (González, 2000). Los resultados de los análisis serán descritos en el capítulo 1 del bloque experimental.

Los tratamientos de restauración que se llevaron a cabo fueron los siguientes: a) tratamiento de limpieza combinando métodos húmedos (agua y alcohol etílico al 50%) y mecánicos (cepillos suaves y bisturíes) para eliminar los depósitos superficiales terrosos concreciones y suciedad; b) limpieza de las marcas de lápiz y rotulador mediante disolventes orgánicos (alcohol y acetona) o con gomas de borrar; c) limpieza del resto de adhesivo (resina de poliéster) aplicando calor y bisturí, y los restos de escayola se eliminaron o rebajaron con medios mecánicos, martillo y cincel; d) reintegración de lagunas, grietas y reconstrucciones volumétricas; e) consolidación de las zonas más erosionadas y las partes que iban a estar en contacto con las estructuras que soportarán a las piezas durante su exposición y f) reintegración cromática con colores acrílicos.

La **tercera intervención** fue realizada por los técnicos de la empresa Taller de Restauración del Patrimonio, S.L. en varias intervenciones. Los informes de restauración se fechan entre 1997 y 2002.

El tratamiento de restauración consistió en una limpieza superficial combinando tratamientos en húmedo y mecánicos, eliminación de restos biológicos, reintegración material y cromática y consolidación del soporte.

La limpieza superficial tuvo como objeto la eliminación de: a) los depósitos terrosos, concreciones y suciedad superficial mediante cepillos suaves y bisturíes y una mezcla de agua y alcohol etílico al 50%; b) los números de inventario, así como las distintas manchas de pintura que aparecían sobre la superficie de alguna de las piezas, con disolventes orgánicos (alcohol y acetona) o con gomas de borrar para el lápiz, c) los restos de adhesivos envejecidos y cristalizados de resina de poliéster de una intervención anterior se quitaron con la ayuda de una pistola de aire caliente y medios mecánicos.

La limpieza de alteraciones microbiológicas, en concreto líquenes que habían producido una ligera alteración cromática, se acometió de forma mecánica hasta donde fue posible y posteriormente se trató con peróxido de hidrógeno.

La reintegración de lagunas, grietas y reconstrucciones volumétricas a bajo nivel se realizó con un mortero sintético Parrot's Mix nº4 y Parrogum Adit 6 (mezcla de ligantes hidráulicos, áridos y aditivos modificadores). Para el relleno de grandes volúmenes se utilizó el mismo mortero sintético cargado con Arlita (arcilla expansiva), con lo que se obtenía una mayor ligereza y resistencia. En cuanto a las reintegraciones cromáticas se utilizó colores acrílicos y se protegieron con resina acrílica Paraloid B72 al 7% en diacetona alcohol, al igual que la superficie original disgregada.

Tras las primeras actuaciones, en el inicio de esta investigación se observaron nuevas alteraciones fruto de las intervenciones acometidas, tales como la presencia de restos de adhesivos (figura 9a); manchas producidas por la limpieza con papetas (visibles a simple vista, aunque no se aprecia en imágenes fotográficas sin la presencia de luz ultravioleta), uniones de fragmentos que no pertenecen a la misma figura -como es el caso del *Novillo* (figura 9b) en el que la pata trasera izquierda no parece pertenecer a dicha pieza- o la integración del soporte expositivo, que dificulta la comprensión de cómo sería la pieza en su origen, como en el caso del *Guerrero de la doble armadura* (figura 9c).

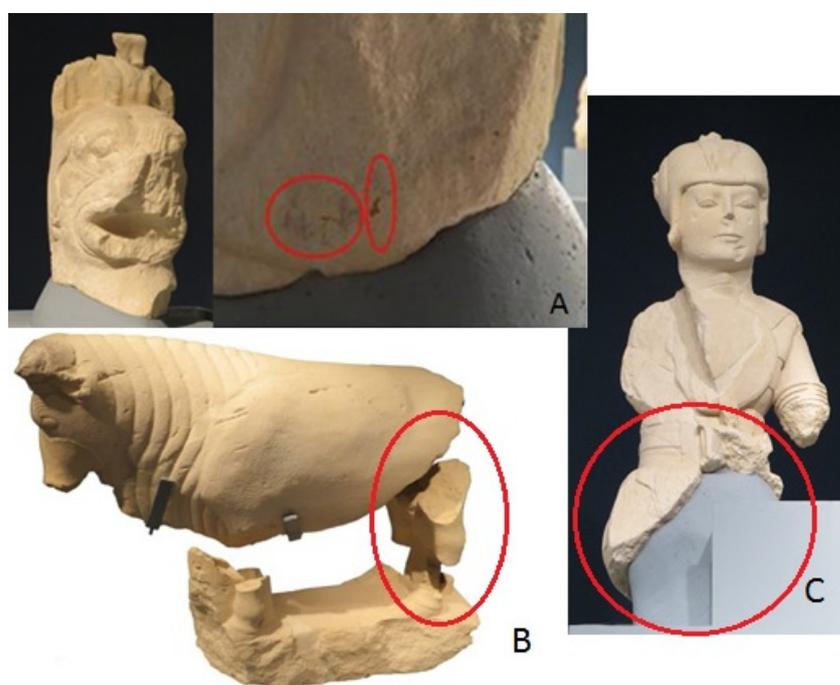


Figura 9. a) restos de adhesivo en el reverso de la pieza *Cabeza de grifo*; b) uniones de fragmentos de distintas esculturas como en el caso de *Novillo toro*; c) *guerrero de la doble armadura* sobre soporte expositivo.

En el conjunto *Jinete desmontado atravesando con su lanza al enemigo caído* (figura 10a) se observa a simple vista que en el montaje no es el adecuado, ya que la posición entre el jinete con caballo y el enemigo caído presenta una distancia irreal, desproporcionando las figuras representadas. En la (figura 10b) se observa el modelo gráfico de reintegración material propuesto por Negueruela (1990), con unas proporciones más parecidas a las de la obra original.



Figura 10. a) *Jinete desmontado atravesando con su lanza al enemigo caído*, imagen realizada in situ. b) Propuesta gráfica de reconstrucción material del conjunto escultórico por Negueruela (1990) y c) Restauración virtual del conjunto por el Centro andaluz de Arqueología Íbera, 2015<sup>1</sup>.

Asimismo, el montaje inadecuado de la pieza repercute en estudios actuales sobre digitalización en 3D del patrimonio arqueológico. El Instituto Universitario de Investigación en Arqueología Ibérica de la Universidad de Jaén participó entre 2012-2015 en el proyecto 3D-ICONS con el objetivo de digitalizar tridimensionalmente edificios y objetos artísticos de relevancia internacional y mejorar así la difusión, protección y conservación del patrimonio (Sánchez et al, 2014). El escaneado láser tridimensional de la pieza ofrece una visión errónea de cómo fue producido por los íberos, ya que los volúmenes y los huecos no presentan una posición real (figura 10c).

<sup>1</sup> Imagen recogida de Europeana.eu. (2016). *Jinete alanceando al enemigo. Conjunto escultórico de Cerrillo Blanco (Porcuna, Jaén, España). (3D, baja resolución).*

## OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El patrimonio arqueológico de Cerrillo Blanco es el conjunto arqueológico ibero más amplio y mejor conservado, y está considerado la expresión artística más importante en la cultura ibérica hasta el momento actual. Aun tratándose de un patrimonio cultural de gran relevancia, es difícil entender cómo no se ha realizado con anterioridad un estudio exhaustivo de sus materiales y alteraciones para mejorar su comprensión y conservación.

En los escasos estudios analíticos anteriores encontrados en la literatura no se ha investigado la naturaleza de sus policromías, elementos ornamentales, tecnologías escultóricas o alteraciones físico químicas, entre otros posibles temas. Por este motivo, la presente tesis se presenta como un estudio innovador que requiere de métodos científicos de análisis para aportar datos originales y contribuir a mejorar el conocimiento de este destacado legado cultural íbero.

En relación a esta hipótesis los objetivos que se quieren alcanzar son:

1. Identificar mediante métodos de análisis instrumentales los materiales y tecnologías escultóricas que componen las esculturas de Cerrillo Blanco: soporte pétreo, policromía y materiales metálicos. Por un lado, restos de materiales metálicos que conforman los utensilios que han originado las figuras y por otro, metales ornamentales a través de restos de metales presentes en cavidades en determinadas partes de las figuras que permiten deducir que en ellos se engarzaban metales y elementos hierro asociados al bocado de un caballo real o como elemento ornamental en las esculturas de caballo.
2. Identificar mediante técnicas de análisis instrumentales, los agentes de alteración físicos, químicos, microbiológicos y antrópicos que afectan a las esculturas. Destacando las siguientes cuestiones: a) incisiones, fracturas y roturas causadas por factor antrópico, b) depósito causados por óxidos procedentes del terreno o por deterioro microbiológico, c) inclusiones de óxidos. Depósitos de óxidos por contacto con otros metales d) presencia de resina

acrílica como material empleado en tratamientos de restauración y e) biodeterioro microbiológico.

3. Discutir los datos obtenidos en el estudio científico, de modo que pueda servir para contribuir al conocimiento del patrimonio íbero de Cerrillo Blanco a través de sus materiales y deterioros.
4. Caracterizar mediante técnicas instrumentales canteras y yacimientos minerales en el área geológica de Jaén asociados a la investigación del material originario de las esculturas.
5. Comparar el estudio mineralógico y petrográfico de las esculturas con las canteras estudiadas y los yacimientos minerales con la policromía de las esculturas.
6. Reproducir técnicas pictóricas y materiales empleados en la Antigüedad mediante la realización de probetas de ensayo y evaluar las propiedades ópticas y de estabilidad de las policromías.
7. Discutir los resultados obtenidos en las recreaciones de policromía con los datos del estudio de policromía en las esculturas.

Para el cumplimiento de los objetivos propuestos ha sido necesario realizar las siguientes actividades a nivel metodológico:

- Adquisición de habilidades y destrezas básicas para el manejo de instrumentación analítica convencional y avanzada, ensayos de laboratorio y cultivo de microorganismos, así como en la preparación de muestras para su análisis. Obtención de datos e interpretación de los resultados.
- Formación bibliográfica específica debido a la diversidad y amplitud de resultados obtenidos.

El plan de trabajo propuesto para la consecución de estos objetivos se ha basado en primer lugar en la realización de una revisión bibliográfica para contextualizar el objeto de estudio y conocer su evolución desde su hallazgo, haciendo hincapié en las distintas intervenciones que se han realizado sobre el mismo.

La documentación de archivo analizada procede del Museo Arqueológico de Jaén, Junta de Andalucía e Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH). Los artículos y libros

relevantes para la investigación proceden de distintas bibliotecas (Universidad de Jaén, Centro Andaluz de Arqueología Íbera y Universidad de Granada) y revistas de carácter científico.

Por otra parte, se ha llevado a cabo la fase experimental de la investigación, que se desglosa en un plan de trabajo organizado en tres fases.

### **Fase 1. Caracterización analítica del conjunto arqueológico de Cerrillo Blanco.**

Estudio de campo para caracterizar materiales y alteraciones a estudiar, así como su documentación fotográfica. Diseño de una metodología analítica para la toma de muestras en monumento y su preparación para análisis instrumental, mediante técnicas convencionales: microscopía óptica (MO), microscopía óptica petrográfica (MOP), microscopía electrónica de barrido por emisión de campo con microanálisis (FESEM-FIB), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX) y técnicas electroquímicas como voltamperometría de micropartículas de onda cuadrada (SQWV) y microscopía electroquímica de barrido (SCEM).

### **Fase 2. Materiales procedentes del área geológica de Jaén asociados a la investigación del material originario de las esculturas.**

Los resultados obtenidos en el capítulo anterior y la hipótesis de que los íberos explotaban los recursos materiales propios de su hábitat han permitido plantear un nuevo objetivo con la finalidad de localizar la cantera de procedencia del material constitutivo de las esculturas y la posible arcilla empleada para su policromía.

Se ha realizado un exhaustivo estudio sobre canteras y yacimientos minerales en Jaén a través del catálogo de información geocientífica del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), por imagen visual desde Google Earth y por estudio de campo *in situ*.

Observación macroscópica de las áreas de afloramientos rocosos y de yacimientos minerales y terrenos arcillosos de color rojo con características similares a los materiales empleados en las esculturas.

Se ha seleccionado el tipo de muestras y las zonas de muestreo cuidadosamente para poder obtener la información que se persigue en este capítulo. Se han realizado fotografías generales y de detalle con escala del punto de muestreo, tomándose un total de 3 muestras de cantera y 10 muestras de arcilla, que han sido analizadas por presentar características de color parecidas a la piedra y policromía original. Las

canteras han sido denominadas por las iniciales de su lugar de ubicación y las arcillas por número de registro alfanumérico de menor a mayor, según su proximidad al yacimiento donde fueron descubiertas.

Caracterización de rocas y arcillas a partir de técnicas analíticas propias de materiales inorgánicos, espectrofotometría y ensayo de densidad. Para este estudio se han combinado las siguientes técnicas: microscopía óptica (MO), microscopía óptica petrográfica (MOP), microscopía electrónica de barrido por emisión de campo con microanálisis (FESEM-FIB), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

### **Fase 3. Evaluación de las propiedades ópticas y de estabilidad de diferentes tipos de recreaciones de policromías empleados en la Antigüedad.**

Los resultados obtenidos en la caracterización de la policromía (capítulo 1) han revelado que el pigmento que compone la policromía de las esculturas es una arcilla, y no se han detectado trazas de un posible aglutinante. En este estudio se quiere probar cómo se comportan distintos aglutinantes naturales tradicionales empleados desde la prehistoria (agua, agua de cal, caseína, huevo, sangre, grasa animal, cola de conejo, goma arábiga y resina de pino) en distintas proporciones y modo de aplicación. Se ha evaluado también la resistencia a la abrasión y al pelado para simular el paso del tiempo y determinar qué tipos de aglutinantes desaparecen con mayor facilidad, así como los valores cromáticos de los mismos mediante el sistema CieLab.

Con la puesta en marcha de este trabajo se ha contribuido al conocimiento del patrimonio íbero de Cerrillo Blanco a través de sus materiales, tecnologías escultóricas y deterioros. De igual modo, esta investigación puede contribuir a facilitar el estudio de otros ámbitos que presenten características y problemáticas similares, tanto en la cultura íbera como fuera de ella.

## BIBLIOGRAFÍA

- Base de Datos del Patrimonio Inmuebles del Patrimonio Histórico de Andalucía BDI-PHA. Recuperado de <http://www.iaph.es/patrimonio-inmueble-andalucia/resumen.do?id=i13560>
- Blanco Freijeiro, A. (1987). Las esculturas de Porcuna. I. Estatuas de guerreros. *Boletín de la Real Academia de la Historia*, CLXXXIV, 184-3.
- Blanco Freijeiro, A. (1988). Las esculturas de Porcuna II. Hierofantes y cazadores. *Boletín de la Real Academia de la Historia*, CLXXXV, 1-27.
- Blanco Freijeiro, A. (1988). Las esculturas de Porcuna III. Animales. *Boletín de la Real Academia de la Historia*, CLXXXV, 205-234.
- Blázquez Martínez, J.M. y García Gelabert, M.P. (1986-7). Connotaciones meseteñas en la panoplia y ornamentación plasmadas en la escultura de Porcuna (Jaén). *Zephyrus. Prehistoria y arqueología*, 39-40, 411-417.
- Chapman, J. (2000). *Fragmentation in Archaeology: people, places and broken objects in the prehistory of south-eastern Europe*. doi: <https://doi.org/10.2307/1593840>
- Espinosa Gaitán, J. (1997). Esculturas ibéricas del Museo de Jaén. Caracterización de materiales y evaluación de productos de tratamiento. *Instituto Andaluz del Patrimonio*. Sevilla (Inédito). Cedido por el IAPH Sevilla.
- Europeana.eu. (2016). Jinete alanceando al enemigo. Conjunto escultórico de Cerrillo Blanco (Porcuna, Jaén, España). (3D, baja resolución). Recuperado de [http://www.europeana.eu/portal/record/2048713/UJAEN\\_HASSET\\_4698.html](http://www.europeana.eu/portal/record/2048713/UJAEN_HASSET_4698.html)
- García Martínez, H. y Pérez-Guerra Salgado, J.J. (2006). Restauración de las esculturas ibéricas de Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén), *Sautuola XII*, 421-432.
- González López, M.J. (2000). Restauración de las esculturas de Novillo Toro y del Águila perteneciente al conjunto escultórico de Cerrillo Blanco de Porcuna. *Instituto Andaluz del Patrimonio*. Sevilla (Inédito). Cedido por el IAPH Sevilla.

- González Navarrete, J., Arteaga, O. y Ungueti, C. (1980). La necrópolis de Cerrillo Blanco y el poblado de "Los Alcores" (Porcuna, Jaén). *Noticiario Arqueológico Hispánico*, (10), 183-218.
- González Navarrete, J. (1987). Escultura Ibérica de Cerrillo Blanco, Porcuna, Jaén. *Diputación Provincial de Jaén, Instituto de Cultura*. Recuperado de <https://core.ac.uk/download/pdf/36027174.pdf>
- Gutiérrez Montero, F. (1997). Esculturas de Porcuna. Espectroscopia FT-IR. *Instituto Andaluz del Patrimonio*. Sevilla (Inédito). Cedido por el IAPH Sevilla.
- IAPH (1997). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E01 - Guerrero de la doble armadura, NIM CE/DA01683/E03 - Guerrero de la falcata armadura, NIM CE/DA01683/E04 - Grupo jinete desmontando atravesando con una lanza a un enemigo caído, NIM CE/DA01683/E07 - Guerrero con caetra colgada al hombro, NIM CE/DA01683/E08 - Griphomaquia, NIM CE/DA01683/E09 - Leona y serpiente, NIM CE/DA01683/E10 - Lobo atacando a un cordero, esculturas del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio*. (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.
- IAPH (1998). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E27 - Mujer con niño (o Dama con niño), NIM CE/DA01683/E50 - Ave, NIM CE/DA01683/E34 - Luchadores, NIM CE/DA01683/E35 - Cazador de liebres con mastín, NIM CE/DA01683/E37 - Cazador de perdices, NIM CE/DA01683/E20 - Caballo, NIM CE/DA01683/E13 - Varón con Manipulo, NIM CE/DA01683/E14 - Mujer con serpiente, NIM CE/DA01683/E15 - Cabeza zoomorfa (o de gripho), esculturas del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio*. (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.
- IAPH (1999). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E02 - Guerrero inacabado con casco, NIM CE/DA01683/E06 - Guerrero muerto con ave, esculturas del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio*. (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.
- IAPH (2001). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E30 - Oferente con cápridos, NIM CE/DA01683/E16 - Esfinge, NIM CE/DA01683/E18 - Leontomaquia, NIM CE/DA01683/E17 - Guerrero asido por la muñeca, NIM CE/DA01683/E29 - Sedente. Escultura del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna.

*Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio.* (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.

IAPH (2002). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E38 – Cabeza con tocado, NIM CE/DA01683/E45 – Caetra asida por mano, NIM CE/DA01683/E46 – Corvejón con cara incisa e inscripción, NIM CE/DA01683/E418 – Casco de Guerrero, NIM CE/DA01683/E197 – Carnicero mordiendo, NIM CE/DA01683/E434 – Cuerno de novillo, NIM CE/DA01683/E422 – Cuerno de novillo con oreja, NIM CE/DA01683/E105 – Empuñadura, NIM CE/DA01683/E1445 – Dedos asiendo, NIM CE/DA01683/E36 – Fragmento de pierna con greba, NIM CE/DA01683/E43 – Hocico de caballo, NIM CE/DA01683/E198 – Morro de Carnicero, NIM CE/DA01683/E409 – Nariz, NIM CE/DA01683/E338 – Torso desnudo con tirabuzones, NIM CE/DA01683/E1409 – Fragmento de voluta. Esculturas del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio.* (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.

Ley 14/2007, de 26 de noviembre, del Patrimonio Histórico de Andalucía. BOJA, núm. 248 (2007).

Ley 7/2002, de 17 de diciembre, de Ordenación Urbanística de Andalucía. BOJA núm.154 (2002) LOUA. Ley de Ordenación Urbanística de Andalucía. Recuperado de [http://noticias.juridicas.com/base\\_datos/CCAA/an-I7-2002.html](http://noticias.juridicas.com/base_datos/CCAA/an-I7-2002.html)

Negueruela Martínez, I. (1990). Los monumentos escultóricos ibéricos del Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén). *Ministerio de Educación Cultura y Deporte, Área de Cultura.*

Olmos, R. (2002). *Los grupos escultóricos del Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén). Un ensayo de lectura iconográfica convergente.* doi: <https://doi.org/10.3989/aespa.2002.v75.130>

Peláez Cortés, M. (2013). *Estudio descriptivo de la Necrópolis Tartésica de Cerrillo Blanco (Porcuna, Jaén).* (Trabajo Fin de Máster). Universidad de Granada, Granada.

Plan General de Ordenación Urbana de Porcuna, Jaén (PGOU). Protección del patrimonio arqueológico, 16-21. Recuperado de <http://cdn.porcuna.es/pdfs/pgou/catalogo/catalogo-de-porcuna.pdf>

- Sameño Puerto, M. (1996). Informe del análisis biológico realizado al “Novillo-Toro” de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*. Sevilla (Inédito). Cedido por el IAPH Sevilla.
- Sánchez Vizcaíno, A., Gómez Cabeza, F., Martínez Carrillo, A.L., Ruiz Rodríguez, A. y Hornos, F. (2014). El proyecto 3D-ICONS. El patrimonio de los íberos en la Biblioteca Digital Europea. doi: <https://doi.org/10.33349/2014.0.3456>
- Torrecillas, J.F. (1985). La necrópolis de época tartésica del “Cerrillo Blanco” (Porcuna, Jaén). *Diputación Provincial, Jaén*.
- Vallejo Delgado, L.E., Castillo Carreño, M.I. y Vallejo Delgado, C. (2011). Procesos sociales, patrimoniales e institucionales en la Musealización de un Yacimiento Arqueológico: la Necrópolis Dinástica de Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén). *XVIII Congreso Internacional Conservación y Restauración de Bienes Culturales*, 835-840.
- Vallejo Delgado, L.E. (2012). *Los conjuntos escultóricos de Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén). Procesos técnicos y grafismos. Un ensayo perceptivo y experimental sobre la mirada de los escultores*. Granada: Universidad de Granada.
- Zofío Fernández, S. y Chapa Brunet, T. (2005). Enterrar el pasado: la destrucción de conjunto escultórico del Cerrillo Blanco del Porcuna (Jaén). *Verdolay*, (9), 95-120.

## **BLOQUE II: EXPERIMENTAL**





**CAPÍTULO 1: CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA DEL CONJUNTO  
ARQUEOLÓGICO DE CERRILLO BLANCO**



## CAPÍTULO 1:

# CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA DEL CONJUNTO ARQUEOLÓGICO DE CERRILLO BLANCO

A partir del desarrollo tecnológico acaecido en la segunda mitad del siglo XX, las ciencias naturales aplicadas comienzan a convivir con las ciencias culturales, introduciéndose el concepto de que el valor de un bien cultural reside tanto en sus materiales como en su significado.

Se inicia así un diálogo entre la figura del conservador, el científico y el restaurador (figura 1) sin el cual no se entiende la práctica restauradora en el siglo XXI, en la que es cada vez más frecuente el empleo de técnicas analíticas instrumentales para documentar los bienes culturales desde la perspectiva científica, las cuales aportan información crucial para su estudio histórico, artístico y material. Estas premisas están recogidas en la normativa dictada por la UNESCO (1987) y el ICOM (Consejo Internacional de Museos) (1984) en su Código Deontológico y en los documentos “El conservador-restaurador: una definición de la Profesión”, y “Directrices Profesionales de E.C.C.O: la profesión y su código ético” (2002), donde se afirma que la actividad profesional de restaurador comprende la realización de aquellos estudios, investigaciones y acciones encaminadas a efectuar el examen técnico, al diagnóstico, a la intervención, ya sea curativa como preventiva, como su documentación y difusión.

El uso de métodos de análisis aplicados nos permite conocer la composición química de los materiales constituyentes de una obra de arte, dato relevante para conocer el origen y la historia del bien, sus propiedades y compatibilidades con otros materiales del entorno, así como sus procesos de transformación causados por agentes físicos, químicos y biológicos de deterioro. Asimismo, los estudios científicos aportan también información relevante sobre las actividades humanas del pasado, tales como la disponibilidad de recursos y habilidades tecnológicas de una sociedad (Brunetti et al, 2010; Mazzeo et al, 2011). Otras técnicas, de examen y diagnóstico por imagen, estudian los bienes desde el punto de vista visual y estructural, y resultan igualmente

determinantes para el estudio completo de las obras de arte, posibilitando una restauración científicamente argumentada.

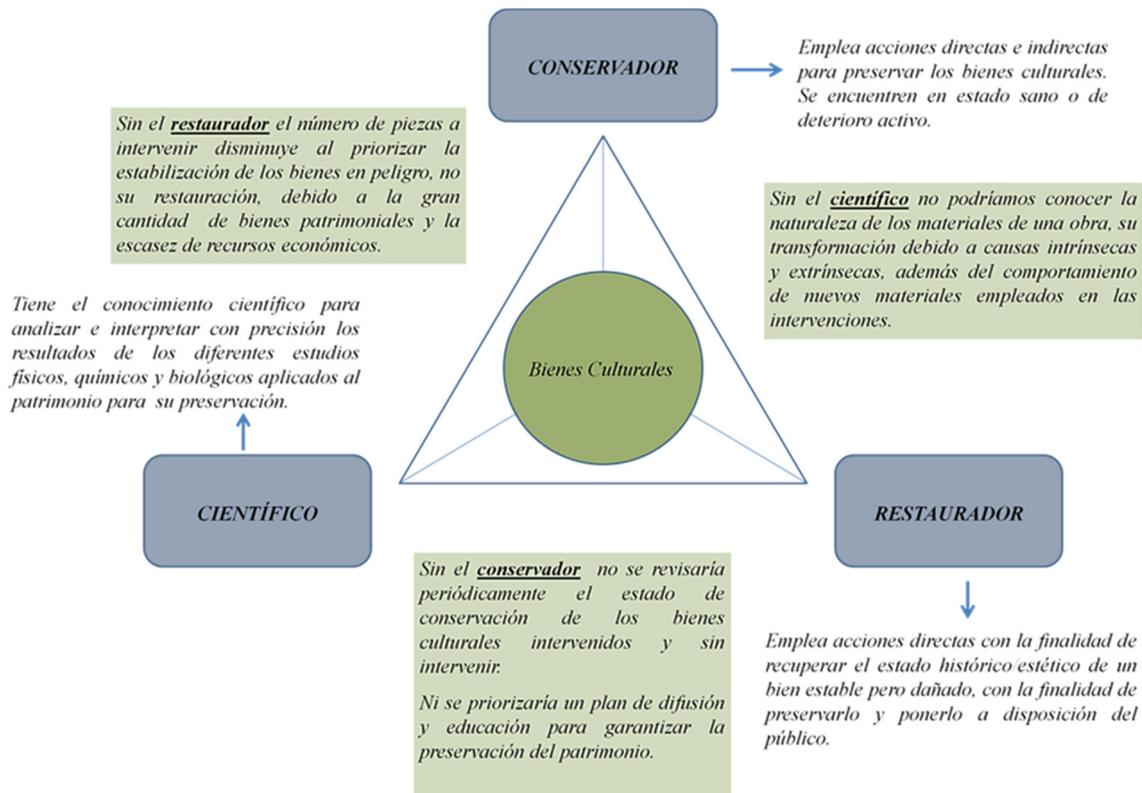


Figura 1. Importancia de la multidisciplinariedad para la preservación de los bienes culturales.

Por otro lado, la ausencia o uso inadecuado de estudios científicos en el ámbito de la conservación y restauración del patrimonio puede llevar a conclusiones y efectos contrarios a los buscados y ocasionar daños irreversibles. El momento en el que se realiza el estudio también influye en el progreso de la historia del bien. Si se produce en el momento de su hallazgo (antes de cualquier intervención) aportará mucha información, mientras que si se realiza durante o después de una intervención se perderán datos fundamentales para su adecuada comprensión.

La colaboración multidisciplinar en el ámbito de la conservación y restauración de bienes culturales es por tanto imprescindible para garantizar la permanencia de la identidad y cultura de un pueblo. La intervención hoy día se aborda desde el conocimiento técnico, científico, material y conservativo del bien cultural, y ello implica que la actuación se base en su análisis desde múltiples enfoques, no sólo el conservativo sino también desde la óptica de las diferentes disciplinas implicadas:

química, física, biología, historia del arte o arquitectura. Esta tesis doctoral pretende ser un ejemplo de lo anteriormente expuesto.

**El estudio del patrimonio arqueológico de Cerrillo Blanco** propone una metodología multitécnica basada en técnicas científicas convencionales y avanzadas de análisis: microscopio óptico (MO), microscopio óptico petrográfico (MOP), microscopio electrónico de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), técnicas electroquímicas de voltamperometría de partículas (SQWV) y microscopía electroquímica de barrido (SCEM), con el objeto de identificar y caracterizar la naturaleza de los materiales y tecnologías escultóricas que componen las esculturas, contextualizar sus usos previos a la fase de enterramiento y sus procesos de degradación particulares, causados por las características intrínsecas del material como por los agentes de degradación externos durante la vida del material como por haber permanecido bajo tierra durante varios siglos en la mayoría de los casos.

## 1. Material arqueológico de estudio

La elección del material arqueológico objeto de estudio en la presente tesis doctoral es consecuencia de una investigación previa sobre materiales y alteraciones presentes en el patrimonio de Cerrillo Blanco en dos escenarios: las esculturas en piedra ubicadas en el Museo Provincial de Jaén y dos hierros arqueológicos pertenecientes al Museo de Porcuna (tabla 1).

La homogeneidad de materiales y alteraciones en las esculturas ha permitido realizar un plan de toma de muestras centrado principalmente en las piezas conservadas en el almacén, a excepción de la pieza nº 6, escultura *Oferente con cápridos*, exhibida en sala.

El número de referencia de cada pieza aparece descrito en los fondos *Domus* del museo. Los materiales de estudio son: la piedra, la policromía, materiales metálicos procedentes de las incisiones propias en la manufactura de los detalles del relieve escultórico y elementos ornamentales. Éstos últimos pueden ser restos de metales procedentes de oquedades y cajeados donde encajaría un material metálico, o bien hierros arqueológicos hallados en la zona de enterramiento en forma de rombo y diente. Las alteraciones se clasifican en incisiones originadas en la destrucción de las

esculturas, óxidos coloreados, materiales procedentes de intervenciones anteriores y agentes microbiológicos.

Tabla 1. Relación de materiales analizados del yacimiento arqueológico de Cerrillo Blanco.

Material arqueológico		Inventario	NºReg.	Descripción		
<b>Soporte: la piedra</b>		CE/DA01683 /Cj09479	0365	Fragmento indeterminado.		
		CE/DA01683 /Cj09467	0353	Fragmento de muslo humano.		
		CE/DA01683 /Cj09505	1368	Fragmento de escultura amorfo.		
<b>Policromía</b>		CE/DA01683 /E30	6	Oferente con cápridos.		
		CE/DA01683 /Cj09531	0092	Gran fragmento de figura zoomorfa que pertenece a la parte trasera de un cáprido. Se aprecia parte del muslo y la pata.		
		CE/DA01683 /Cj09464	0093	Fragmento grande de pata de animal.		
		CE/DA01683 /Cj09463	0097	Fragmento de pata de animal.		
<b>Materiales metálicos</b>	<b>Manufactura</b>		CE/DA01683 /Cj09484	0435	Fragmento de cabeza de un animal, apreciándose la talla de la ceja a base de incisiones paralelas.	
	<b>Elementos ornamentales</b>	<b>Oquedades</b>	CE/DA01683 /Cj09565	330	Fragmento correspondiente a la parte baja de una pierna humana. En la parte más estrecha se aprecia un taladro que le atraviesa de lado a lado con dos acanaladuras. En la parte superior más anchase ve un enganche en relieve sobre la talla de la piedra.	
			<b>Hierro arqueológico</b>		M-Porcuna	611
		M-Porcuna	611	Aplique de hierro en forma de diente.		
<b>Deterioros</b>	<b>Incisiones, fractura, rotura</b>		CE/DA01683 /Cj09557	0581	Un gran fragmento con una superficie tallada. Presenta una hendidura que le atraviesa de lado a lado.	
	<b>Manchas cromáticas anaranjadas</b>		CE/DA01683 /Cj09540	0632	Fragmento amorfo con manchas anaranjadas.	
	<b>Inclusiones de color marrón</b>		CE/DA01683 /Cj09567	1273	Fragmento amorfo.	
	<b>Resina acrílica</b>		En la mayoría de piezas analizadas.			
	<b>Biodeterioro</b>		CE/DA01683 /Cj09479	0087	Fragmento amorfo con presencia de alteración biológica.	
			CE/DA01683 /Cj09443	0404	Fragmento perteneciente a una base de escultura.	
			CE/DA01683 /Cj09459	0552	Fragmento amorfo con alteración biológica.	
			CE/DA01683 /Cj09480	0643	Fragmento amorfo con alteración biológica.	

## 2. Metodología

### 2.1 Protocolo de muestreo

Se ha tomado un conjunto representativo de muestras para caracterizar el legado íbero de Cerrillo Blanco siguiendo en la medida de lo posible la normativa UNE-EN 16085 (2014). El muestreo localiza y recoge exclusivamente aquellos elementos que van a ser objeto de análisis. Los puntos de muestreo y la cantidad de material extraído se describen en cada tipo de material analizado en el apartado 3 del presente bloque: *Caracterización analítica del yacimiento arqueológico de Cerrillo Blanco*.

### 2.2 Instrumentación

El estudio arqueométrico ha consistido en la aplicación de técnicas instrumentales de análisis basadas en la evaluación de propiedades físicas y químicas que determinan el comportamiento de materiales.

Tradicionalmente, el estudio de **pedra** se ha realizado mediante técnicas de análisis tales como difracción de rayos X (DRX), que proporciona datos de la composición mineralógica (Betancourth et al, 2010), la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), que posibilita el análisis mineralógico de los materiales (Madejová, 2003), la microscopía óptica de polarización (MOP), que analiza la composición mineralógica, textural y estructural (Varas, 2012) y la espectrofotometría (Fraser et al, 2003), que en el campo del patrimonio monumental se ha empleado para determinar el color, tanto en canteras para su catalogación como para la posterior sustitución de materiales pétreos (Durán, 1995).

Para el estudio mineralógico de **pigmentos** se emplean técnicas como la microscopía electrónica de barrido con microanálisis (SEM-EDX), que proporciona información sobre la composición elemental, e imágenes topográficas del material inorgánico (Cardell et al, 2009) o la espectroscopia Raman, que permite obtener espectros de materiales inorgánicos y orgánicos con alta resolución espacial a partir de micromuestras (Navas et al, 2010), proporcionando información sobre los niveles de vibración de cada constituyente (Levine, 1975; Clark, 2007). Esta técnica se combina con la fluorescencia de rayos X (FRX) (Andrikopoulos et al, 2006) y con la microscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo reflectancia (FTIR-ATR) (Silva et al, 2006), y la cromatografía de gases (GC) y líquida (HPLC) (Gautier y Colombini, 2007) para el estudio de componentes principalmente orgánicos.

En la actualidad el estudio de **metales** se ha llevado a cabo a partir de su corrosión con la ayuda de múltiples técnicas analíticas con un fin común: entender el comportamiento del metal corroído a lo largo de periodos de tiempo prolongados.

En el estudio de la corrosión del hierro, habitualmente se han utilizado técnicas instrumentales como la microscopía óptica (LM) y electrónica con microanálisis de rayos X acoplado (SEM-EDX), microsonda de rayos X (EPMA),  $\mu$ -DRX en sincrotrón o  $\mu$ -espectroscopia-Raman que han permitido entender su comportamiento a largo plazo (Neff et al, 2005) o simulaciones para medir la velocidad de corrosión después de periodos largos de entierro utilizando SEM-EDX, parámetros potenciales y diagramas termodinámicos (Neff et al, 2006).

En concreto, uno de los principales problemas para la conservación de los objetos arqueológicos de hierro es la presencia de fases cloradas en los procesos de corrosión (Reguer et al, 2005). Para comprender mejor este tipo de corrosión se han utilizado técnicas de  $\mu$ -espectroscopia Raman y espectroscopia de absorción  $\mu$ -radiográfica, (Reguer et al, 2007) o una combinación multitécnica de  $\mu$ -espectroscopia Raman,  $\mu$ -difracción de rayos X ( $\mu$ XRD) y  $\mu$ -espectroscopia de absorción de rayos X ( $\mu$ XAS), que han permitido revelar una correlación entre el contenido de cloro y los parámetros estructurales de la akaganeita ( $\beta$ -FeOOH), para proceder a la adecuada desalinización de la pieza (Reguer et al, 2009).

En paralelo a estos estudios, se ha incorporado una serie de novedosas técnicas electroquímicas de estado sólido (Doménech et al, 2009; Doménech, 2010; 2011) desarrolladas por Scholz (Scholz et al, 2005; Doménech et al, 2013) que han arrojado datos sobre los procesos de corrosión y han permitido la datación de metales. Entre ellas, la voltamperometría de onda cuadrada (SQWV) se ha podido datar monedas de bronce y plata (Doménech et al, 2012b; Doménech et al, 2014c), objetos de plomo (Doménech et al, 2012a) y la caracterización de la corrosión de objetos de hierro (Doménech et al, 2013a) y la microscopía electroquímica de barrido (SECM, Scanning electrochemical microscopy) ha sido recientemente incorporada en el estudio de la corrosión (Kuznetsov et al, 2014) y en la evaluación de la eficiencia de tratamientos de protección para evitar la corrosión de metales (Souto et al, 2012; Izquierdo et al, 2011; Walsh et al, 2009).

Para el estudio del patrimonio arqueológico de Cerrillo Blanco la instrumentación analítica aplicada se recoge en la tabla 2. Se ha comprobado que la preparación de las

muestras y los parámetros analíticos han sido adecuados para resolver las hipótesis planteadas, y finalmente tratar los datos e interpretar los resultados.

Tabla 2. Técnicas de análisis aplicadas a los distintos materiales arqueológicos. Microscopio óptico estereoscópico (MO), microscopio óptico petrográfico (MOP), microscopio electrónico de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX), voltamperometría de partículas de onda cuadrada (SQWV), microscopía electroquímica de barrido (SCEM), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR-ATR), difracción de rayos X (DRX) y espectrofotometría.

Material arqueológico			Instrumentación							
			Microscopía Óptica		Microscopía Electrónica	Microscopía Electroquímica		Espectroscopia	Rayos X	ESPECTROFOTOMETRÍA
			MO	MOP	FESEM-EDX	SQWV	SCEM	FTIR-ATR	DRX	
<b>Piedra</b>										
<b>Policromía</b>										
<b>Materiales metálicos</b>	Manufactura									
	Elementos ornamentales	Oquedades								
		Hierro arqueológico								
<b>Deterioros</b>	Incisiones									
	Manchas cromáticas									
	Inclusiones									
	Resina acrílica									
	Biodeterioro									

### 2.2.1 Microscopio óptico estereoscópico (MO)

Las muestras han sido estudiadas mediante un microscopio óptico de la marca Leica modelo S8AP0 (X10-X80) equipado con sistema de iluminación incidente/transmitida y sistema polarización de luz, y fotografiadas digitalmente con una cámara Leica Digital FireWire Camera (DFC). El software empleado fue Leica Application Suite (LAS).

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras se han estudiado sin tratar sobre portaobjetos o bien englobadas en resina poliéster y pulidas mecánicamente con discos de carburo de silicio, de tamaño de grano decreciente empleando una máquina desbastadora Knuth Rotor 2 (Struers Inc, Detroit, USA).

### 2.2.2 Microscopía óptica petrográfica (MOP)

Las muestras de piedra fueron observadas al microscopio óptico de luz polarizada Carl Zeiss Jena Pol-U equipado con una unidad de microfotografía digital Nikon D7000, para una identificación mineralógica y textural. Y las muestras microbiológicas han sido observadas al microscopio estereoscópico (ZEISS Axioscope A1) (figura 2). Se ha utilizado un microscopio de luz polarizada equipado con una cámara (resolución de 5 megapíxeles) y un software de análisis de imágenes (AxioVision) para evaluar los parámetros microestructurales.

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras se han estudiado sin tratar sobre portaobjetos. En el caso de las muestras biológicas también se observaron sobre placa Petri.

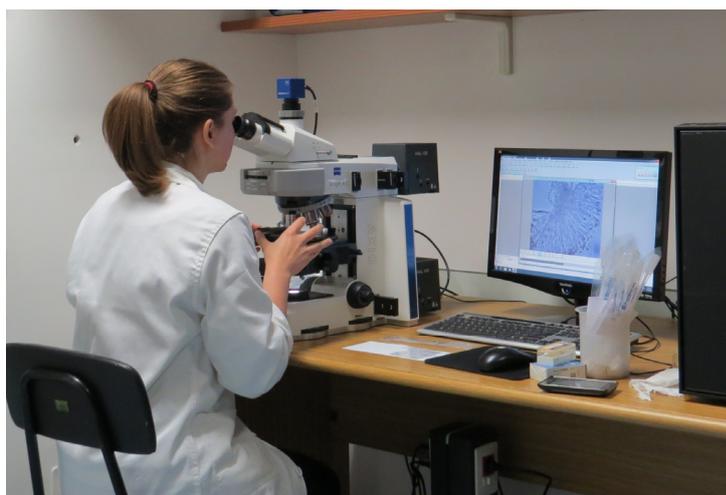


Figura 2. Microscopio estereoscópico ZEISS Axioscope A1.

### 2.2.3 Microscopía electrónica de barrido con microanálisis (FSEM-EDX)

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300, operando con un sistema de microanálisis por emisión de campo de rayos-X Link-Oxford-Isis. Las condiciones analíticas fueron 20-kV de voltaje,  $2 \times 10^{-9}$ A de intensidad de filamento y una distancia de trabajo de 15 mm. La cuantificación se efectuó mediante el método ZAF de corrección de efectos interelementales (promedio de 20 análisis individuales en función de tres factores: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F)). Paralelamente, se efectúan medidas puntuales sobre granos y agregados individuales para obtener una

estimación de su composición estequiométrica. Estos resultados fueron procesados mediante un *software* Inca (Link-Oxford-Isis) (figura 3).

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras se han estudiado sin tratar o recubiertas con carbono sobre un soporte *pin stub*, disco metálico conductor de la electricidad sobre el que se coloca un adhesivo de doble cara con carbono para hacerlo también conductor. O bien englobadas en resina poliéster, y pulidas mecánicamente con discos de carburo de silicio de tamaño de grano decreciente empleando una máquina desbastadora Knuth rotor 2, (Struers Inc, Detroit, USA).



Figura 3. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300.

#### **2.2.4 Voltamperometría de partículas de onda cuadrada (SQWV)**

Se llevó a cabo a  $298 \pm 1$  K empleando un equipo CH 920c (Cambria Scientific, UK) con electrodo auxiliar de Pt y con electrodo de referencia AgCl (3M NaCl)/Ag. Se usaron disoluciones tampón de acetato de sodio (HAc/NaAc, Panreac) (pH 4.75) y fosfato de potasio (pH 7.00) como electrolitos acuosos. Las experiencias se llevaron a cabo en aire-MSO (Carlo Erba) usando Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> 0.10 M (Fluka) como electrolito soporte. Para el análisis se tomaron micro/nano partículas.

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras de corrosión de hierro se englobaron en resina poliéster y se pulieron mecánicamente con discos de carburo de silicio de tamaño de grano decreciente empleando una máquina desbastadora Knuth rotor 2 (Struers Inc, Detroit, USA).

### **2.2.5 Microscopía electroquímica de barrido (SCEM)**

Se realizó con un CH Potenciostato I660C en modo bipotenciostatotostato, aplicando potenciales a la punta (ET) al electrodo substrato (ES). Como punta-electrodo se usó un microdisco de Pt (CH 49, diámetro 20  $\mu\text{m}$ ). El electrodo substrato fue un disco de Pt (área geométrica 0.018  $\text{cm}^2$ ) y el electrodo de referencia fue AgCl (3M NaCl)/Ag. La velocidad de barrido de la punta sobre el substrato fue 20  $\mu\text{m/s}$ .

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras de corrosión de hierro se englobaron en resina poliéster y se pulieron mecánicamente con discos de carburo de silicio de tamaño de grano decreciente empleando una máquina desbastadora Knuth rotor 2 (Struers Inc, Detroit, USA).

### **2.2.6 Espectroscopia de infrarrojos (FTIR)**

Las muestras de piedra se estudiaron mediante un espectroscopio portátil Bruker ALPHA, equipado con reflectancia, diamante ATR y accesorios de transmitancia. El software utilizado fue el Opus con los siguientes parámetros de funcionamiento: resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ , 256 exploraciones, rango de  $7500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y modo de reflectancia en el espejo de oro.

Los espectros de absorción IR para las muestras restantes se obtuvieron mediante un espectroscopio FTIR modelo Vertex 70 (Bruker Optik GmbH), con un detector con temperatura estabilizada por FRDGTS (fast recovery deuterated triglycine sulfate) Bruker Óptica®, con accesorio en modo de reflexión total atenuada ATR modelo MKII Golden Gate. Las condiciones de trabajo fueron: Número de escaneos 32 y con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Los datos fueron procesados con el software OPUS/IR, versión 5.0. Este estudio sirvió para determinar tanto los compuestos inorgánicos como los orgánicos presentes, a través de la identificación de sus grupos funcionales.

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras de piedra se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de tamaño inferior a 0,053 mm. Se preparó una pastilla de bromuro potásico (KBr) prensada a 10 ton durante 10 s en una prensa hidráulica Perkin Elmer (figura 4). El resto de muestras se analizaron directamente sin tratar.

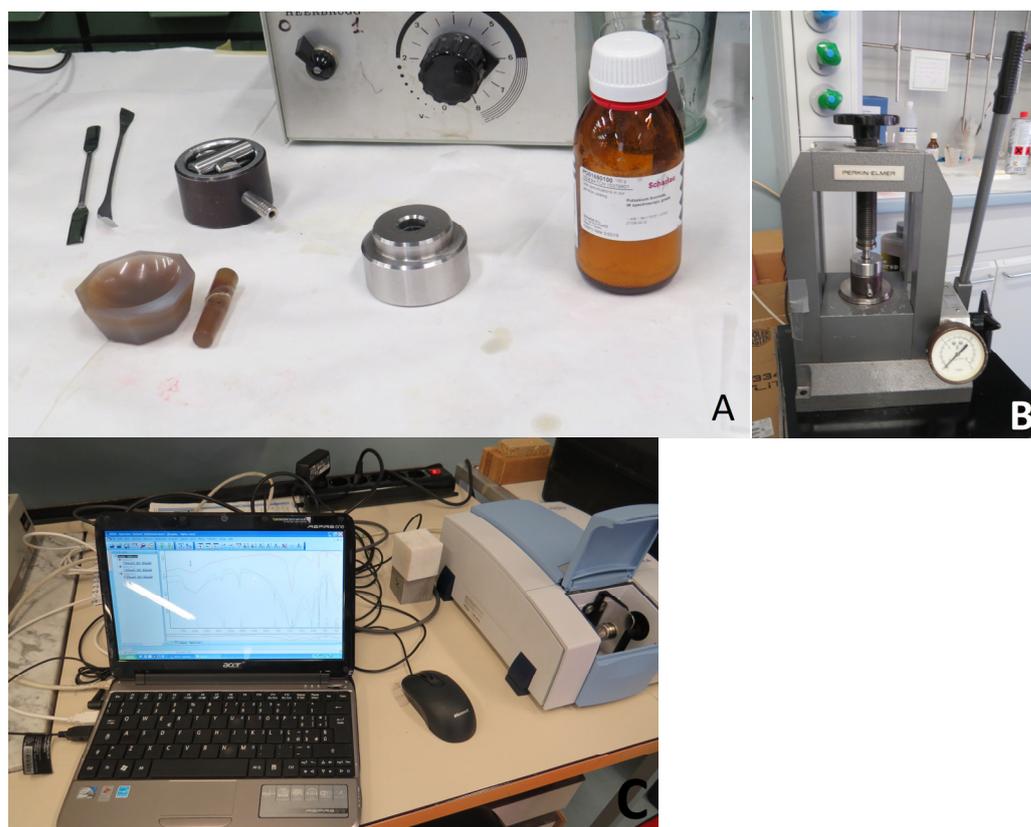


Figura 4. Preparación de la pastilla KBr para su análisis en el espectroscopio portátil Bruker ALPHA.

### 2.2.7 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis mineralógico del material pétreo de las esculturas se llevó a cabo mediante un difractómetro X'Pert PRO PANalytical con radiación  $\text{CuK}\alpha = 1,545\text{\AA}$ . Las condiciones de trabajo fueron: 40 kV, 30 mA e intervalo  $2\theta$  estudiado  $3^\circ$  a  $70^\circ$ . Los datos adquiridos se interpretaron con el software High Core (figura 5).

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Para el análisis de piedra se extrajo una pequeña cantidad de material de la cara interior del fragmento con el fin de evitar contaminación por un posible tratamiento superficial de las esculturas. Debido al pequeño tamaño del fragmento, la cara interior se encuentra a una distancia menor de 2 cm con respecto de la cara superficial. Las muestras de piedra se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de tamaño inferior a 0,053 mm.



Figura 5. Análisis de piedra por DRX. Difractómetro X'Pert PRO PANalytical.

### 2.2.8 Espectrofotometría

Se utilizó un espectrofotómetro Konica-Minolta CM-700d siguiendo la normativa UNE-EN 15886 (2011). Para estudiar el color, se eligió el sistema CieLab, donde  $L^*$  (luminosidad) varía del negro (con un valor de 0) al blanco (con un valor de 100) y los parámetros de cromaticidad varían de -60 a 60, donde  $a^*$  corresponde a rojo ( $+a^*$ ) y verde ( $-a^*$ ) y  $b^*$  a amarillo ( $+b^*$ ) y azul ( $-b^*$ ). Las condiciones de medición fueron las siguientes: área de medida 3 mm, iluminante estándar D65 y observador de  $10^\circ$  con modo SCI y rango de longitud de onda comprendido entre 400 a 700 nm. Se realizaron dos mediciones por muestra.

Esta técnica determina de forma cuantitativa el color, parámetro físico que proporciona resultados rápidos y fiables sobre la variación cromática de un material, imperceptible en un análisis visual.

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  se obtuvieron sobre corte fresco de las muestras de piedra aprovechando la superficie cortada para la preparación de las láminas delgadas, para evitar posibles contaminaciones por enterramiento de las esculturas.

### 3. Caracterización analítica del conjunto arqueológico de Cerrillo Blanco

#### 3.1 Soporte. La piedra

La unidad geológica de Porcuna se sitúa en plena depresión del Guadalquivir. El medio físico se compone de rocas sedimentarias, fundamentalmente del Mioceno Superior y Cuaternario, es decir, con una antigüedad de menos de diez millones de años. La piedra fue empleada como elemento civilizador en la zona desde hace más de quince mil años, para fabricar desde útiles arrojados para defensa y caza hasta el primer sillar regularizado para uso defensivo o habitacional de cerros amesetados del actual término de Porcuna (Vallejo, 2017, p. 24).

El poder aristocrático emergente del *oppida* de *Ipolca* y su amplia riqueza hicieron posible la creación de imágenes de piedra, en concreto un gran conjunto escultórico que requería bloques de una anchura aproximada de un metro de espesor, para garantizar una talla immaculada sin añadidos, y muy apta por su blandura para su modelado. Como afirma Vallejo (2012, p. 60), la ejecución de conjuntos de enorme complejidad, en los cuales los planos y modelado no se resolvían sólo de manera frontal, sino en diagonal y transversal, como en el *toro orientalizante* de Porcuna del s. VII a. C. constata la existencia de un taller escultórico de gran nivel establecido en la zona.

El estudio analítico realizado sobre la composición del soporte de los conjuntos escultóricos de Cerrillo Blanco por el Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH) determina que la roca es una “calcarenita muy rica en globigerinas, compuesta fundamentalmente de calcita, un poco de cuarzo y trazas de filosilicatos” (Espinosa, 1997). Se identifica con facilidad por su carácter prácticamente monomineral de baja dureza -3 en la escala de Mohs- que permite su talla de forma relativamente fácil. Puede tener una amplia variedad de texturas y resulta alterable por diversos agentes climáticos y antrópicos. Sin embargo, en este estudio no se aportan muchos más datos característicos de los componentes de este material, no se presentan imágenes en MOP ni tampoco se realizan otras técnicas de análisis.

Para esta investigación se escogieron tres piezas amorfas de piedra de los cientos de fragmentos conservados en el almacén, identificados con el nº de registro: 0353, 0365 y 1638 (figura 6).

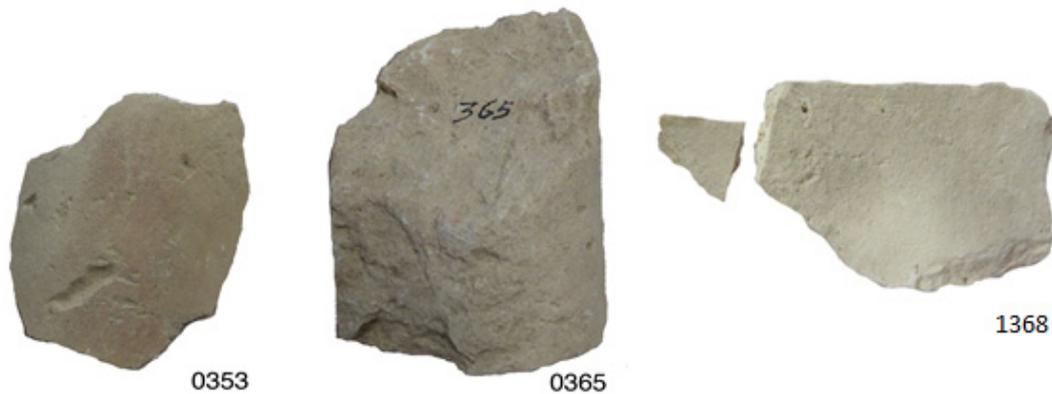


Figura 6. Fragmentos de piedra con nº ref. 0353, 0365 y 1368 para el estudio del soporte.

### 3.1.1 Metodología

A simple vista se observa que todo el conjunto está trabajado con el mismo tipo de piedra. Por este motivo, se ha considerado el siguiente criterio para la elección de las muestras: a) muestreo de las piezas conservadas en el almacén, para no provocar alteración en las piezas ya restauradas; b) elección de tres piezas de morfología irregular no intervenidas que presentan fácil extracción de un fragmento sin alterar la integridad de la pieza; c) muestreo de tres piezas expuestas en el Museo para realizar una estimación ponderada de las fases minerales y textura, con la finalidad de corroborar que se trata del mismo tipo de material pétreo; y d) elección de piezas que presentan un aspecto superficial diferente. En la pieza 0365 se observa color, en concreto una policromía monocromática de color rojo, en la pieza 0353 una superficie pulida y en la pieza 1368 una superficie poco pulida alterada con un aspecto blanquecino y puntos de color anaranjado, probablemente producidos por migración de sales y componentes terrígenos durante su enterramiento.

Se han tomado dos muestras por pieza denominadas por el nº de inventario y un número entre paréntesis para diferenciar el tipo de muestra. (1) raspado superficial y (2) fragmento (figura 7). Las muestras se analizaron por microscopía óptica (MO), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y espectrofotometría.



Figura 7. Piezas estudiadas del conjunto escultórico de Cerrillo Blanco. a) 0365, b) 0353 y c) 1368. Muestreo: (1) polvo superficial y (2) fragmento. Escala expresada en cm.

### 3.1.2 Resultados y discusión

#### Microscopía óptica petrográfica

El estudio petrográfico de las muestras de esculturas 0365(2), 0353(2) y 1368(2) coincide tanto en su composición mineralógica como en su textura, tratándose del mismo tipo de piedra.

En el fragmento de pieza arqueológica 0365(2) (figura 8) se observa que la materia prima de las esculturas está compuesta principalmente por un fango de foraminíferos plantónicos y en menor cantidad por foraminíferos bentónicos distribuidos homogéneamente en la matriz carbonatada, y escaso componente terrígeno. Este último está exclusivamente compuesto por cuarzo de génesis metamórfica y morfología subredondeada. La roca puede clasificarse como una caliza bioclástica.

Se observan algunos óxidos-hidróxidos de hierro de color marrón-rojizo con un solo polarizador (figura 8 a y b).

Se identifican también plagioclasas con macla de tipo albita y algunos cristales esparíticos de calcita con colores altos de interferencia (figura 8b). La porosidad es predominantemente de tipo intraclástica, aunque ocasionalmente se observan poros con morfología irregular de mayor tamaño (porosidad interclástica). La matriz es micrítica y en la parte de muestra teñida mediante alizarina no se ha detectado la presencia de dolomita (figura 12c).

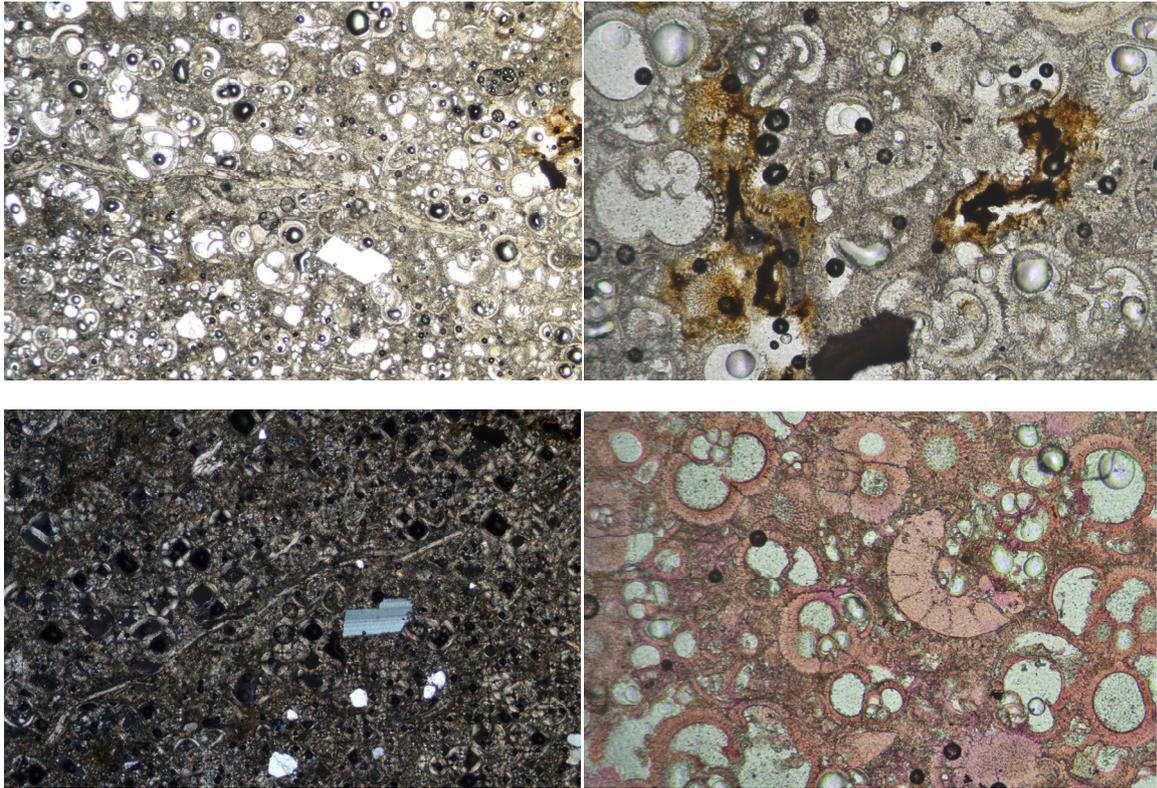


Figura 8. Muestra 0365 Roca calcarenita micrítica con predominio de microfósiles. a) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm; b) detalle a 10x campo  $\approx$  1.45 mm, c) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm; y d) 10x campo  $\approx$  1.45 mm.

### Difracción de rayos X

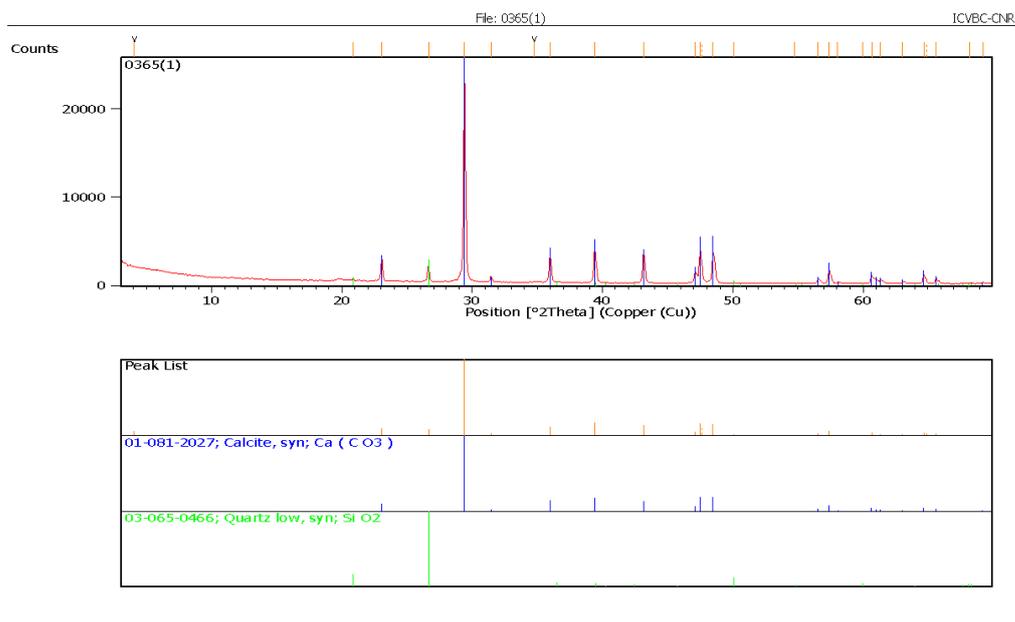
Esta técnica permite una estimación cuantitativa de las fases minerales de las muestras de piedra estudiadas (tabla 3). En las muestras de las esculturas (0365, 0353 y 1368, tanto de la superficie del fragmento como de la zona interior), el contenido promediado de las fases indica que hay un 93.88% de calcita y un 5.64% de cuarzo. Excepcionalmente se observan trazas de feldespatos en un 0.82% en la muestra 0353(2). Estos datos permiten afirmar que se trata del mineral ortoclasa.

La comparación de las fases minerales del material pétreo procedente de la superficie y del interior de la pieza tiene como objetivo la búsqueda de minerales en baja cantidad, principalmente en superficie, ocasionados por la contaminación del terreno, al tratarse de piezas arqueológicas que han estado enterradas durante 2500 años aproximadamente. No se han detectado trazas de otros minerales, pero se observa que la cantidad de los compuestos presentes en superficie es homogénea -a diferencia del interior de la pieza- lo que podría estar causado por un tratamiento de pulido superficial en las esculturas.

Tabla 3. Composición de las fases minerales (%). Muestras de esculturas: 0365, 0353 y 1368. \* Diferente muestreo de la misma pieza: (1) polvo superficial y (2) fragmento. Fases minerales: Cal = calcita; Qtz = cuarzo; Or = ortoclasa.

Muestra	Cal %	Qtz %	Or %
0365(1)*	95,84	4,16	
0353(1)	95,86	4,14	
1365(1)	94,55	5,45	
0365(2)	97,67	2,33	
0353(2)	83,50	13,67	0,82
1368(2)	95,88	4,12	

En el difractograma de la muestra 0365 estudiada (figura 9) se puede comparar las intensidades de los picos de difracción característicos de las fases minerales entre la muestra de superficie del fragmento (1) y la zona interior (2).



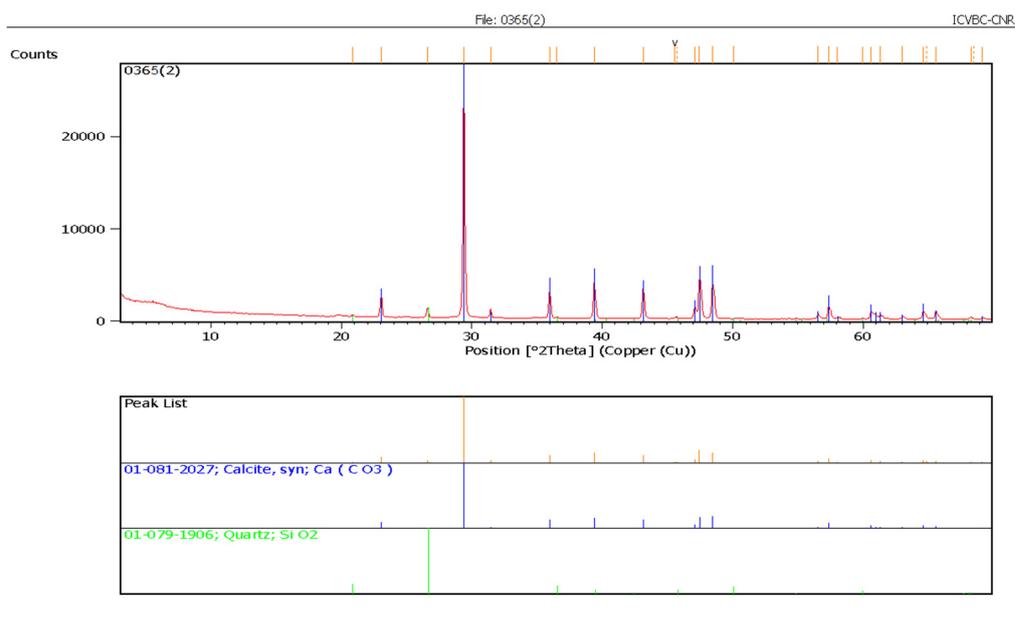


Figura 9. Difractograma de la muestra 0365. A) Superficie (01) y b) zona interior (02). Calcita (línea azul) y cuarzo (línea verde).

## Espectroscopia FTIR

En el espectro IR de las muestras de escultura, tanto de la superficie de las piezas (figura 10) como del interior, se han identificado los mismos compuestos orgánicos e inorgánicos.

Predominan bandas de compuestos minerales: se identifican bandas características de calcita a  $1433\text{ cm}^{-1}$ ,  $875\text{ cm}^{-1}$  y  $713\text{ cm}^{-1}$  y silicatos a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ ; y bandas de baja intensidad de compuestos orgánicos.

Las asignaciones de las bandas asociadas a los compuestos orgánicos se han efectuado de acuerdo con las interpretaciones sugeridas por Morrison (1976). A  $1735\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de C=O de éster; a  $1640\text{ cm}^{-1}$  la banda C-H de amida y a  $1030\text{ cm}^{-1}$  la banda de tensión C-O de polisacáridos.

Los grupos funcionales, asociados a las bandas de compuestos orgánicos de la escultura, podrían indicar la aplicación de un tratamiento protector, de pulido o pictórico sobre la superficie de las esculturas.

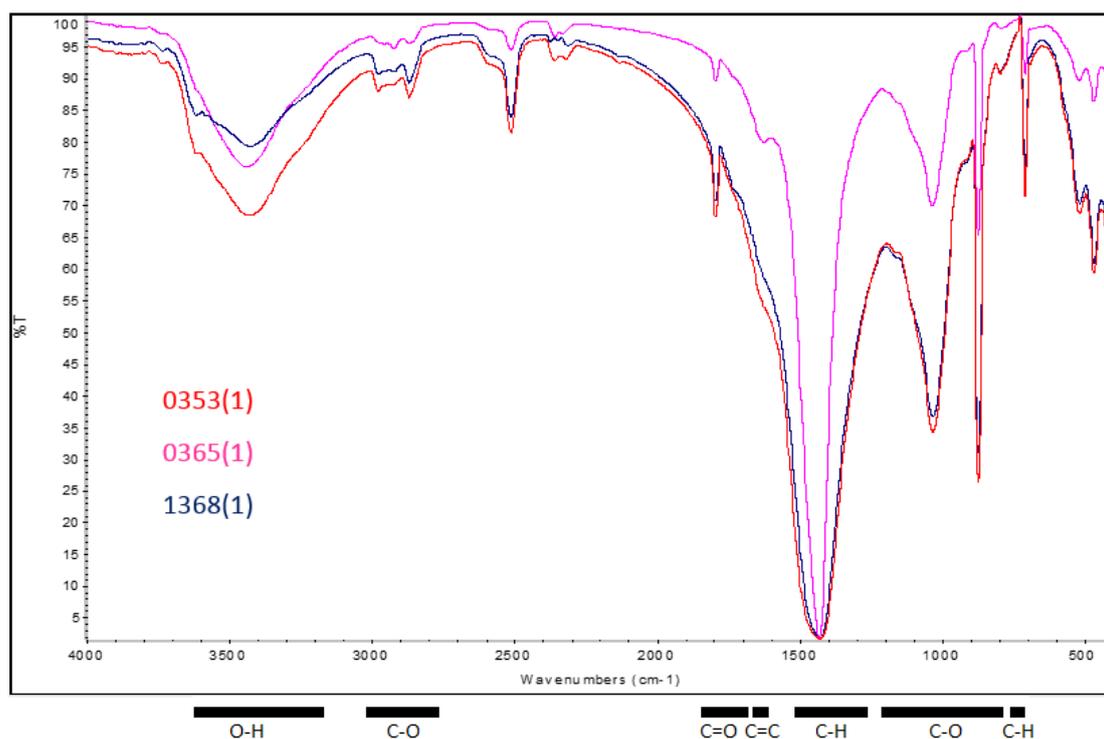


Figura 10. Espectro de absorción infrarroja de la materia inorgánica y orgánica de las muestras 0365(1), 0353(1) y 1368(1).

### Espectrofotometría

Se observa que la diferencia cromática y de luminosidad entre los fragmentos de piedra (1368, 0363 y 0365) es muy baja y no resulta detectable a simple vista (figura 11).

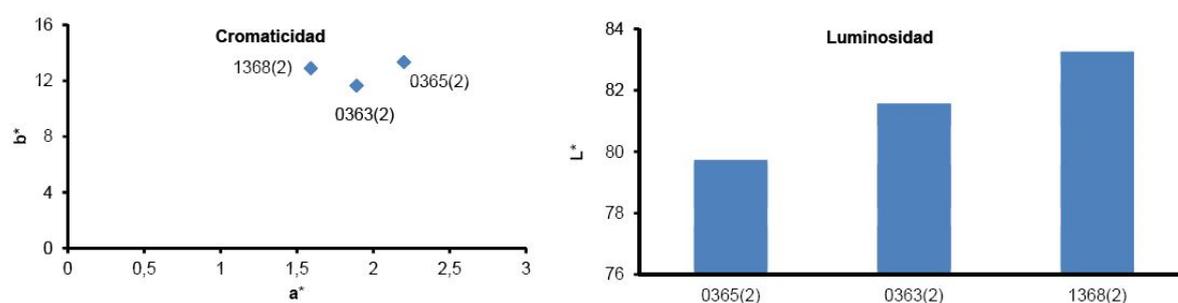


Figura 11. Variación de cromaticidad y luminosidad de los fragmentos de las piezas iberas de Cerrillo Blanco (1368, 0363, 0365).

Este trabajo presenta nuevos datos acerca de la composición mineralógica y petrográfica y datos de color del soporte de las esculturas. La roca puede clasificarse como una caliza bioclástica, compuesta principalmente por un fango de foraminíferos plantónicos y en menor cantidad por foraminíferos bentónicos distribuidos homogéneamente en la matriz carbonatada y en escasa proporción por cuarzo, trazas de filosilicatos y algunos óxidos-hidróxidos de hierro de color marrón-rojizo. Es denominada roca blanca por su color beige claro homogéneo en todas las esculturas.

### 3.2 Policromía

En el momento actual no existen dudas de que la escultura ibérica estaba policromada, aunque hasta la fecha no se hayan documentado las pruebas de manera sistemática (Mielke, 2011). El análisis científico de la policromía en el arte ibérico no está presente prácticamente en ningún estudio, centrándose las investigaciones en el color como símbolo y poniendo de manifiesto que el color en el ámbito cultural y sepulcral no tiene una pretensión realista, sino simbólica.

En el caso de los conjuntos escultóricos de Cerrillo Blanco, la policromía monocromática de color *rojo* eleva las características y atributos de los guerreros y zoomorfos como reafirmación de la posición social de la aristocracia del momento, mientras que las esculturas femeninas, como la Dama de Baza, emplearon una paleta de colores más amplia, policromando sus joyas y ropajes para exhibir su poder social y riqueza.

La documentación encontrada sobre estudios científicos referente a la policromía en el arte íbero se centra principalmente en el estudio de las damas íberas, revelando datos sobre la composición de la capa polícroma. En el caso de la dama de Baza, los análisis confirmaron que la policromía se encontraba sobre una preparación de yeso, identificando los siguientes pigmentos: yeso empleado como pigmento para las carnaciones, tierras rojas compuestas de silicatos ricos en óxido de hierro, rojo bermellón o cinabrio (sulfuro de mercurio), también encontrado en la Dama de Elche, y azul egipcio (silicato de cobre y cobalto), uno de los primeros pigmentos artificiales (Ferrero et al, 2001; Luxan et al, 2005; Gómez et al, 2008 y Gómez y Albar, 2011).

El estudio solicitado por el Museo Arqueológico Nacional a la empresa Ártico se ocupó de realizar una serie de pruebas analíticas que pudieran confirmar la presencia o ausencia de los sospechados restos de policromía (Sánchez y Cifuentes, 2015). Los resultados ratificaron la presencia de policromía roja original aplicada directamente sobre el soporte en la *Dama Oferente*. No obstante, se sospecha que en alguna obra más se pudieran conservar al menos vestigios de la presencia de esta policromía.

En el caso del estudio de las esculturas de Cerrillo Blanco, el Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico (IAPH) realizó un análisis sobre la caracterización de materiales (Espinosa, 1997) en el que no entran a estudiar la policromía a pesar de la evidencia de vestigios de color rojo sobre algunas esculturas.

Hasta la fecha, hay una gran escasez de estudios analíticos referentes a la policromía en las esculturas de Porcuna, y aportar información al respecto ha sido un objetivo clave en esta investigación. En el estudio de policromía se ha seleccionado la escultura nº ref. 6, *Oferente con cápridos* (figura 12) y tres fragmentos depositados en el almacén

0092,0093 y 0097 (figura 13), elegidos por la presencia de policromía observada a simple vista.



*Figura 12. Oferente con cápridos n° ref. 6. Vista del anverso, reverso y detalle de policromía en el reverso respectivamente.*



*Figura 13. Fragmentos con n° ref. 0092, 0093 y 0097 con presencia de restos de policromía.*

### 3.2.1 Metodología

Las muestras se extrajeron con bisturí en zonas en las que se aprecian posibles restos de capa de policromía (figura 14), raspando la superficie de la pieza y obteniendo un microfragmento de la superficie, con el objetivo de determinar la tipología y composición de los posibles estratos que conforman la policromía.

Las muestras se han estudiado por microscopía óptica (MO), microscopía óptica petrográfica (MOP), espectroscopia FTIR y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX) para caracterizar su composición.

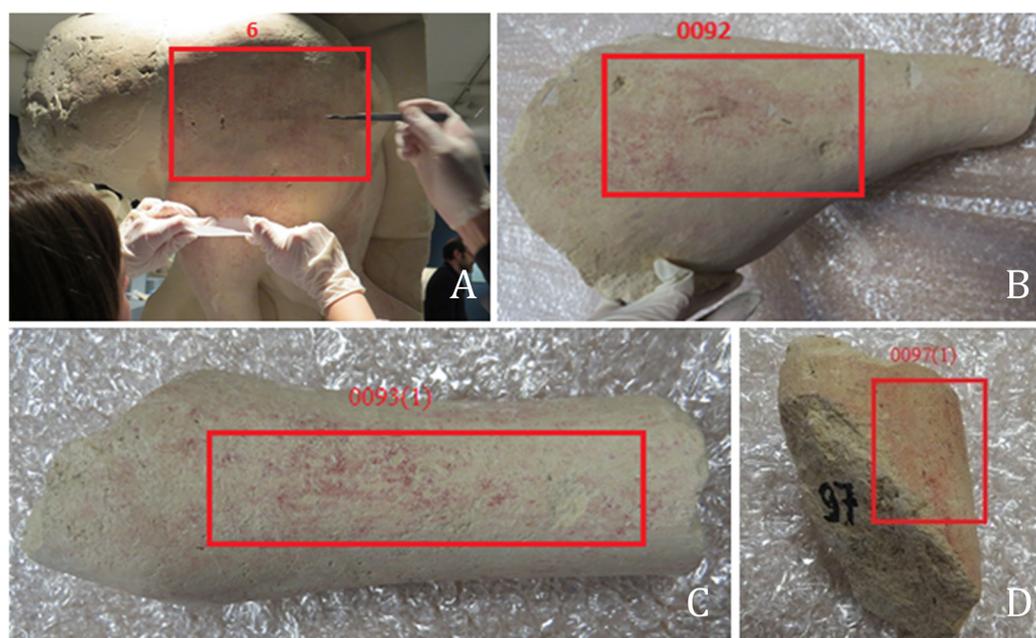


Figura 14. Muestras de policromía de las piezas 6, 0092, 0093, 0097.

### 3.2.2 Resultados y discusión

#### Microscopía óptica

En las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica se observaron partículas de color marrón claro unido al carbonato cálcico del soporte de las esculturas. No se identifica la presencia de una capa intermedia de preparación entre los agregados arcillosos y el soporte (figura 15).

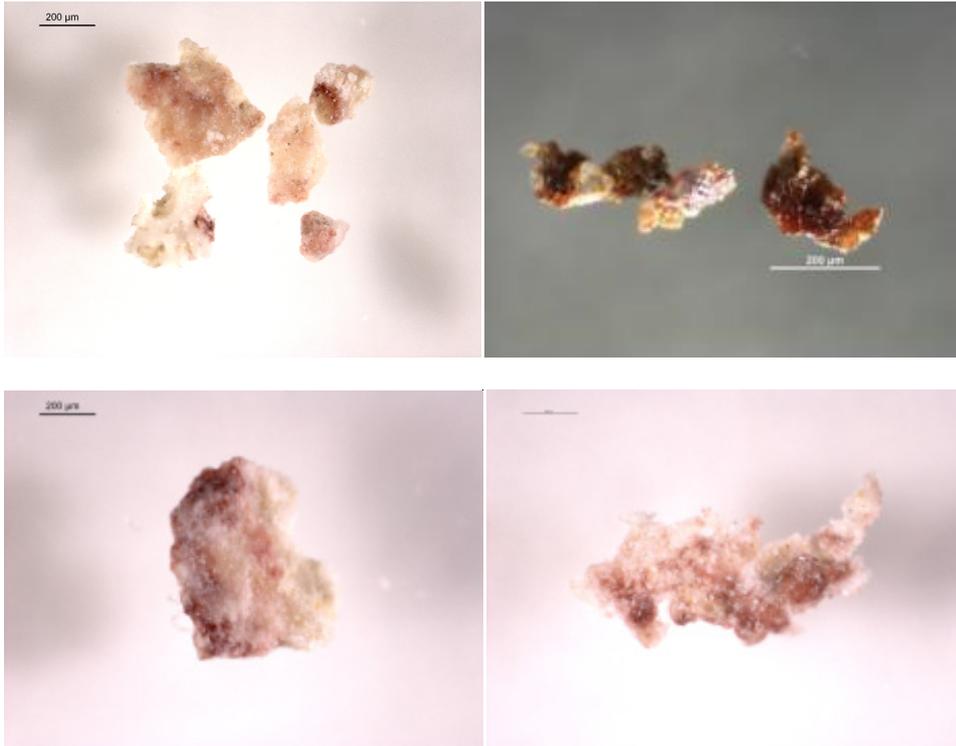


Figura 15. Imágenes obtenidas con microscopio óptico de la capa de policromía de las muestras 6, 0092 0093 y 0097.

### Microscopía óptica polarizada

Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica con luz polarizada y nicols parcialmente cruzados muestran la micromorfología de la policromía roja correspondientes a las muestras (figura 16). Se trata de agregados irregulares microcristalinos de la matriz calcítica de roca biocalcarenita que constituye el soporte pétreo de las esculturas, los cuales se hallan recubiertos en su superficie por el pigmento, una tierra roja, finamente dividida, cuyas partículas, de color rojo oscuro, son opacas y exhiben un alto relieve característico (Helwig, 1993).

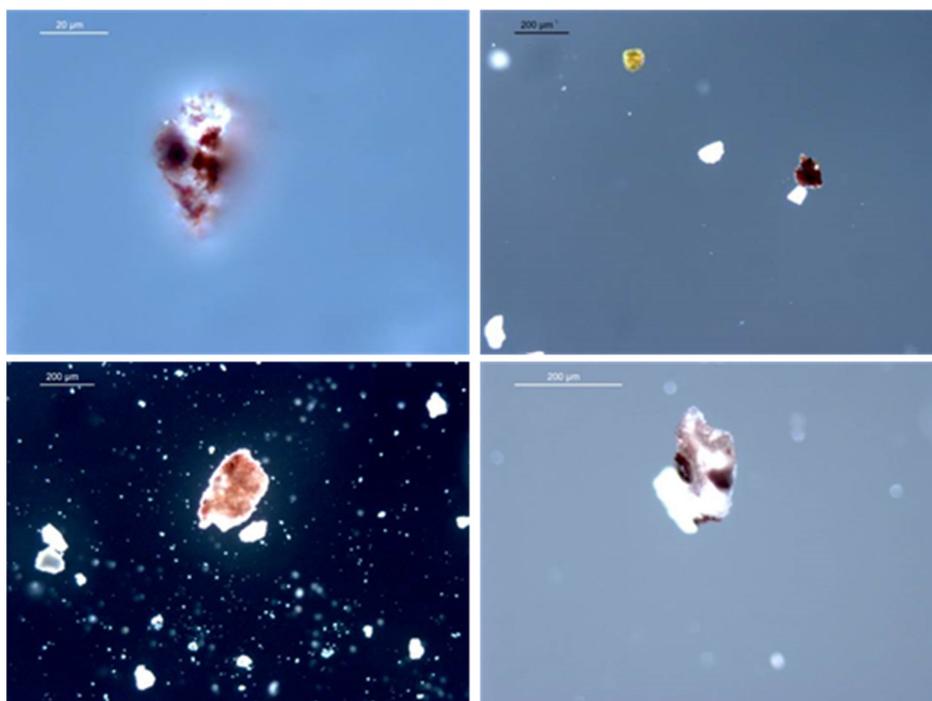


Figura 16. Iluminación diascópica utilizando luz polarizada con nicoles parcialmente cruzados ( $75^\circ$ ) de las muestras 6, 0092, 0093 y a  $80^\circ$  la muestra 0097.

En la muestra 6 se observa que su dimensión máxima es de aproximadamente  $25\ \mu\text{m}$ , mientras que en la muestra 0092 es de  $150\text{-}100\ \mu\text{m}$ , con granos de minerales silíceos de tonalidad amarilla clara con una dimensión máxima aproximada de  $300\ \mu\text{m}$ .

En las imágenes de la muestra 0097 obtenidas mediante iluminación episcópica se aprecia la aplicación de un consolidante orgánico que ha formado una fina película translúcida y brillante en la superficie de la escultura. La imagen mostrando el reverso de la muestra pone de manifiesto el bajo poder de penetración (en torno a unas pocas micras) de dicho producto.

### Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X

Las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios con FESEM (figura 17) muestran estos mismos agregados, principalmente constituidos por la matriz microcristalina del material pétreo de las esculturas, en los que se aprecia con dificultad, dada su pequeña talla, inferior a  $1\ \mu\text{m}$ , el hábito y textura superficial de las partículas que los conforman. No obstante, se identifican cristales de hábito laminar y talla pequeña ( $<1\ \mu\text{m}$ ) que se asocian a minerales arcillosos y/o hematita (Feller, 1986).

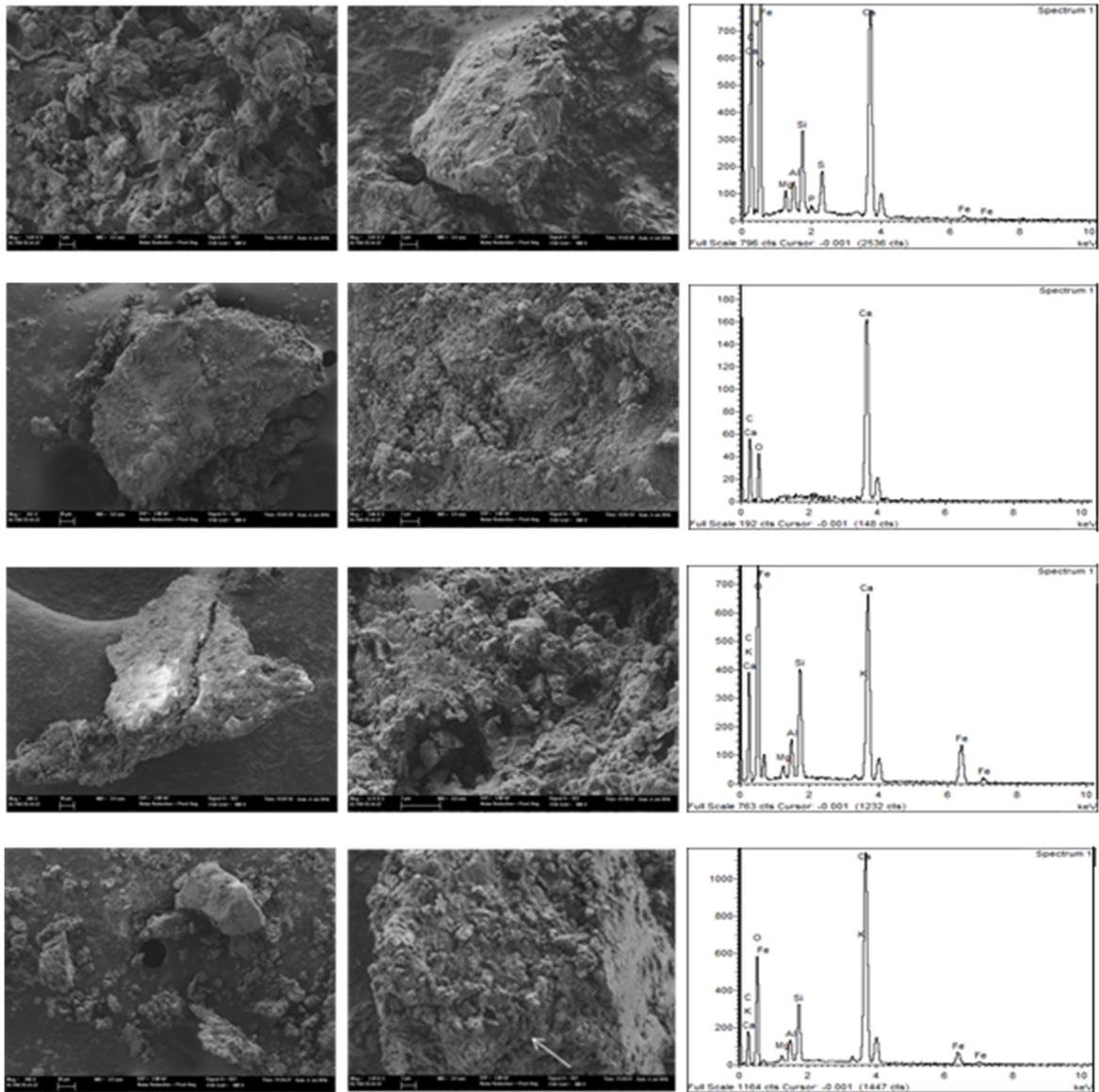


Figura 17. a y b) Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 Kv y c) Espectro de rayos X de la muestra. a) Área de la muestra general y b) área de la muestra puntual. En la muestra 0097 b la flecha indica la localización de restos de microorganismos marinos. Piezas nº 6; 0092; 0093; 0097 respectivamente de izq. a der. y de arriba-abajo.

Se identifican también cristales angulares que se asocian al cuarzo, y minerales silíceos de diámetro superior a 2  $\mu\text{m}$  en la muestra 0092, y en torno a 2-1  $\mu\text{m}$  en la muestra 0093.

En la muestra 0097 se identifican estructuras de naturaleza microbiológica que probablemente son fragmentos de cocolitos, que forman la estructura externa mineralizada (calcita) de algas marinas de tipo cocolitóforo (coccolitophoridae) que también forman parte de la roca de tipo biocalcarenita que conforma las estructuras.

Son algas unicelulares planctónicas microscópicas (con tamaños medios de las cocosferas comprendidos entre 5 - 25  $\mu\text{m}$ ), de **composición** calcárea.

El espectro de rayos X obtenido de estos agregados proporciona la composición elemental promedio de la fina capa de partículas de tierra roja y el material pétreo al cual está adherida (tabla 4).

El elevado contenido en C y O calculado mediante la aplicación del método ZAF se relaciona con el adhesivo de tipo *composite* (grafito+polímero sintético) usado para fijar la muestra al soporte porta muestras, que inevitablemente contribuye con radiación espúrea en el proceso de microanálisis, mientras que el elevado contenido en Ca se asocia a la calcita del soporte pétreo.

Tabla 4. Espectro de rayos X. en la muestra 6 tomado de un área de la muestra de (40x20)  $\mu\text{m}$ . en la muestra 0092 (100x100) $\mu\text{m}$ . en la muestra 0093 (120x120)  $\mu\text{m}$  y en la muestra 0097 dos espectros de rayos X puntual.

Elemento	Composición elemental (% masa)				
	6	0092	0093	0097	0097
C	23,80	36,82	16,73	42,57	26,40
N	-	4,65	-	-	-
O	50,20	45,66	47,46	46,46	40,26
Mg	0,51	0,57	0,59	-	0,54
Al	1,38	0,66	1,56	1,00	2,64
Si	4,49	1,84	4,27	2,86	10,19
P	-	0,15	-	-	-
K	0,28	-	0,41	-	1,23
S	-	1,01	-	0,38	-
Ca	12,45	8,28	25,11	6,72	2,39
Fe	6,91	0,35	3,81	-	16,34
Total	100	100	100	100	100

En la muestra 6 el porcentaje de Fe superior al 6% confirmaría la presencia de hematita y la presencia de minerales arcillosos por la presencia de Si, Al, Mg y K en baja proporción. En las muestras 0092 0093 0097 se obtienen resultados similares identificándose en 0092 y 0097 S y P que se asocian a yeso y apatitos.

### Espectroscopia FTIR

La identificación de un pigmento desconocido se ha llevado a cabo mediante la asignación de las bandas IR a los modos vibracionales de los grupos incluidos en la región de onda media que se extiende desde 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , permitiendo la identificación de los compuestos presentes en las muestras.

En las figuras 18 a 21 se identifican los compuestos minerales de las muestras 6, 0092, 0093 y 0097 (línea negra) y se comparan con el espectro IR obtenido de la muestra del soporte pétreo de las esculturas (línea roja) y del consolidante acrílico comercial Paraloid B72 (línea azul). La figura 22 muestra en detalle la región 900-500  $\text{cm}^{-1}$ .

Según los datos obtenidos, las muestras están compuestas por minerales arcillosos: calcita, hematita y cuarzo. En el caso de la muestra pigmenta 0092 se observa sulfato de calcio y apatito de calcio, y en la 0097 la presencia de un consolidante acrílico.

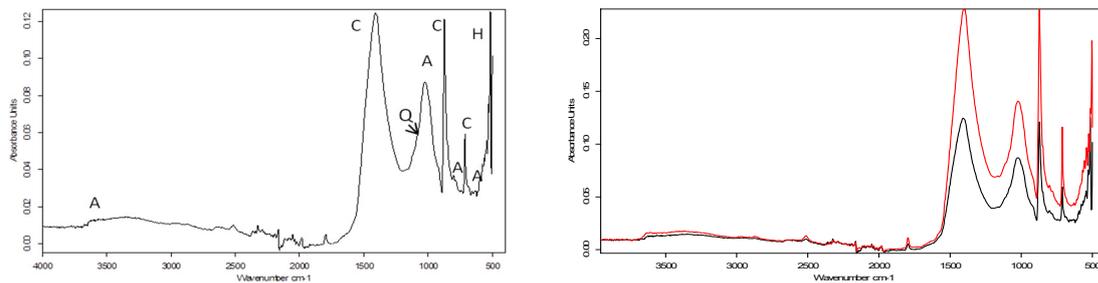


Figura 18. Espectro IR de la muestra 6: A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita. Espectro IR de la muestra 6 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja).

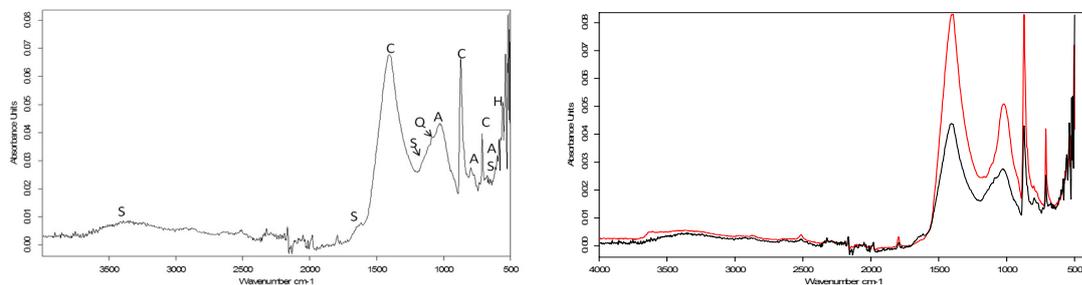


Figura 19. Espectro IR de la muestra 0092: A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, S: sulfato de calcio. Espectro IR de la muestra 0092\_1 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja).

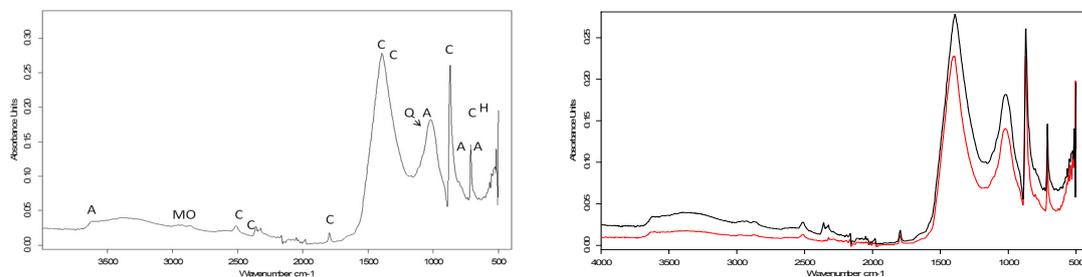


Figura 20. Espectro IR de la muestra 0093: A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, MO: materia orgánica. Espectro IR de la muestra 0093 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja).

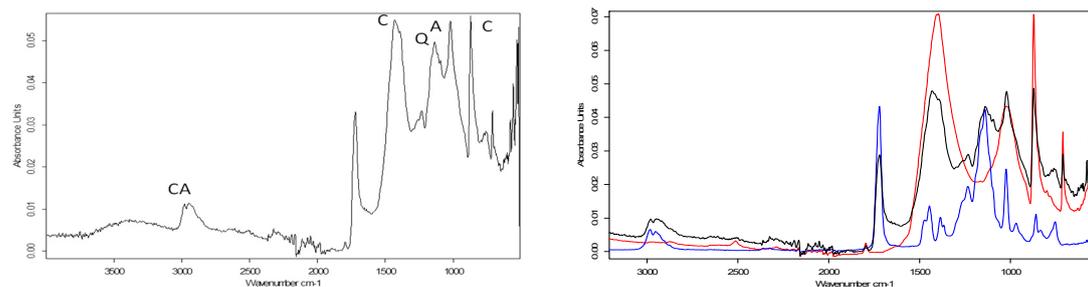


Figura 21. Espectro IR de la muestra 0097: A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, CA: consolidante acrílico. Espectro IR de la muestra 0097 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja), consolidante acrílico (línea azul).

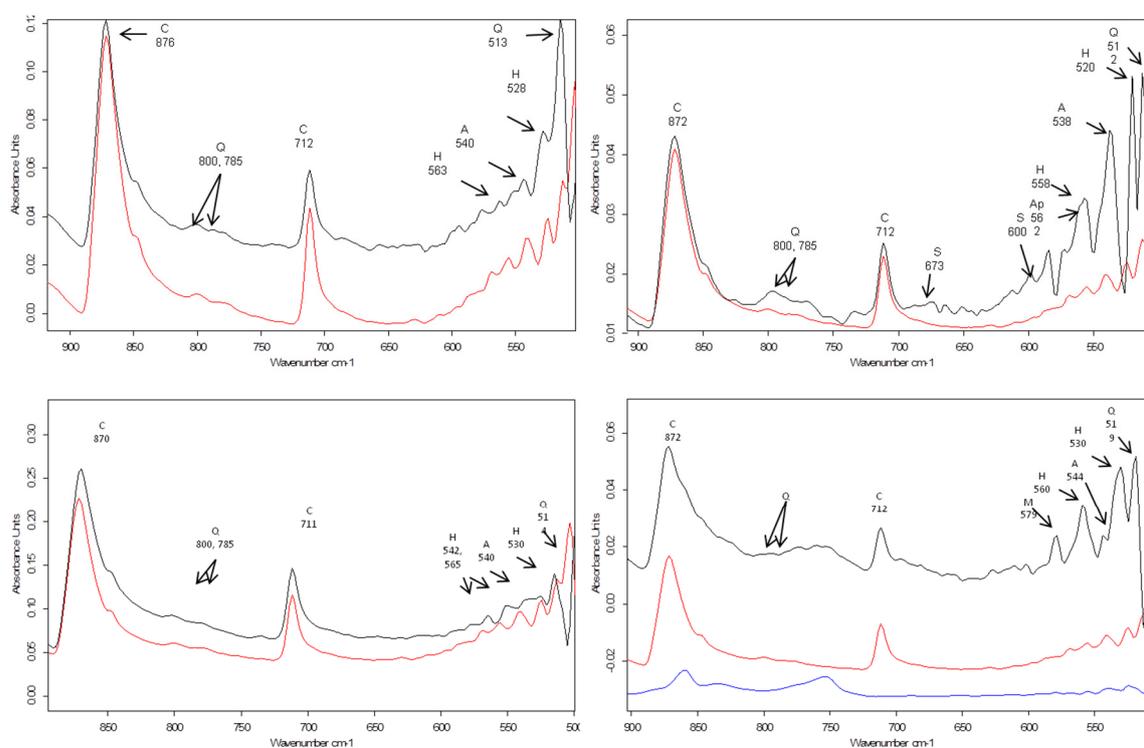


Figura 22. Detalle de los espectros IR de las muestras 6, 0092, 0093, 0097 (línea negra), soporte pétreo (línea roja) y consolidante acrílico (línea azul) en la región 900-500  $\text{cm}^{-1}$ . A: minerales arcillosos, C: calcita, H: hematita, Q: cuarzo, S: sulfato de calcio, Ap: apatito de calcio, M: magnetita y CA: consolidante acrílico.

La tabla 5 resume los intervalos de número de onda asignados a las transiciones entre diferentes estados de energía de vibración y rotación de las moléculas asociados a los minerales identificados. La **calcita** se identifica por la banda  $2873 \text{ cm}^{-1}$  (vibración  $2\nu_3$  grupo carbonato), las bandas a  $2515$  y  $1798 \text{ cm}^{-1}$  (vibración  $2\nu_2+\nu_4$  del grupo carbonato), las bandas  $1408, 1405$  y  $1397 \text{ cm}^{-1}$  (vibración de tensión simétrica del grupo carbonato), las bandas  $872$  y  $870 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ , vibración de flexión fuera del plano del grupo

carbonato) y a las bandas 712 y 711  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a  $\nu_4$ , vibración de flexión en el plano del grupo carbonato (Makreski y Jovanovski, 2003; Gunasekaran, Anbalagan y Pandi, 2006). Los **minerales arcillosos** se identifican por la banda 3674  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a vibración de tensión de grupos hidroxilo en superficie y a las bandas 3626 y 3621  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión de grupos hidroxilo en superficie internos). La banda 3400 y 3397  $\text{cm}^{-1}$  está asociada a vibraciones de tensión de agua, las bandas 1027, 1024, 1022 y 1020  $\text{cm}^{-1}$  a vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos, las bandas 920, 917, 916 y 910  $\text{cm}^{-1}$  a vibración de deformación de hidroxilos internos y las bandas 544 y 538  $\text{cm}^{-1}$  a vibración de flexión de grupos OH (Farmer, 1974; Šucha et al, 2001). El **cuarzo** se identifica en la banda 1084  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a vibración de tensión de los enlaces Si-O de simetría E, las bandas 800, 784, 795 y 775  $\text{cm}^{-1}$  (doblete Otz) y las bandas a 519, 515, 514 y 512  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a la vibración de deformación de enlaces Si-O (Helwig, 1993).

La **hematita** se identifica en las bandas 565, 542  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional, las bandas 570, 569 y 558  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional) y las bandas 530 y 520  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a vibración de tensión de enlaces Fe-O an-isodimensional (Helwig, 1993). El **consolidante acrílico** se identifica en las bandas 2983 y 2872  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas a vibración de tensión asimétrica grupo  $\text{CH}_3$ , la banda 2947  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión simétrica grupo  $\text{CH}_3$ ), la banda 1722 (vibración de tensión grupo C=O éster), la banda 1387  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de flexión simétrica grupo  $-\text{CH}_3$ ), la banda 1235  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión asimétrica grupo C-O-C éster), la banda 1143  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión grupo C-O) y la banda 1024  $\text{cm}^{-1}$  asignada a vibración de tensión grupo  $\text{CH}_3\text{-COO-}$  (Ragauskiene et al, 2006; Spathis et al, 2003), la banda 2986  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a vibración tensión asimétrica  $\text{CH}_3$ , la banda 2958  $\text{cm}^{-1}$  (vibración tensión simétrica  $\text{CH}_3$ ), la banda a 2927  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión asimétrica  $\text{CH}_2$ ) y la banda 2958  $\text{cm}^{-1}$  (vibración tensión simétrica).

El **sulfato de calcio** se identifica en la banda 3400  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a vibración de tensión de grupos hidroxilo, las bandas 1680 y 1620  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de flexión de grupos hidroxilo), la banda 1115  $\text{cm}^{-1}$  (vibración de tensión de grupo sulfato) y las bandas 673 y 600  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a vibración de flexión de grupos sulfato a (Lane, 2007). El **apatito de calcio** se identifica en la banda 562  $\text{cm}^{-1}$  asociada a  $\nu_4\text{PO}_4^{3-}$  apatítico a 562  $\text{cm}^{-1}$  (Doménech et al, 2016) y la **magnetita** se identifica en la banda 579  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a vibración de tensión de enlaces Fe-O (Helwig, 1993).

Tabla 5. *Minerales identificados en las muestras 6, 0092, 0093 y 0097.*

Minerales identificados	Muestra				Bandas IR (cm <sup>-1</sup> )
	6	0092	0093	0097	
Calcita					2873 (vibración 2v <sub>3</sub> grupo carbonato)
					2515 (vibración 2v <sub>2</sub> +v <sub>4</sub> grupo carbonato)
					1798 (vibración 2v <sub>1</sub> +v <sub>4</sub> grupo carbonato)
					1408 (v <sub>3</sub> , vibración de tensión simétrica del grupo carbonato)
					1405 (v <sub>3</sub> , vibración de tensión simétrica del grupo carbonato)
					1397 (v <sub>3</sub> , vibración de tensión simétrica del grupo carbonato)
					872 (v <sub>2</sub> , vibración de flexión fuera del plano del grupo carbonato)
					870 (v <sub>2</sub> , vibración de flexión fuera del plano del grupo carbonato)
					712 (v <sub>4</sub> , vibración de flexión en el plano del grupo carbonato)
					711 (v <sub>4</sub> , vibración de flexión en el plano del grupo carbonato)
Minerales arcillosos					3674 (vibración de tensión de grupos hidroxilo en superficie)
					3626 (vibración de tensión de grupos hidroxilo internos)
					3621 (vibración de tensión de grupos hidroxilo internos)
					3400 (vibraciones de tensión de agua)
					3397 (vibraciones de tensión de agua)
					1027 (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos)
					1024 (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos)
					1022 (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos)
					1020 (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos)
					920 (vibración de deformación de hidroxilos internos)
					917 (vibración de deformación de hidroxilos internos)
					916 (vibración de deformación de hidroxilos internos)
					910 (vibración de deformación de hidroxilos internos)
				544 (vibración de flexión OH)	
				538 (vibración de flexión OH)	
Cuarzo					1084(hombro) (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos simetría E)
					800,784 (doblete Otz)
					795,775 (doblete Otz)
					519 (vibración de deformación de enlaces Si-O)
					515 (vibración de deformación de enlaces Si-O)
					514 (vibración de deformación de enlaces Si-O)
					512 (vibración de deformación de enlaces Si-O)
Hematita					565, 542 (vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional)
					560 (vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional)
					559 (vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional)
					558 (vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional)
					530 (vibración de tensión de enlaces Fe-O an-isodimensional)
					520 (vibración de tensión de enlaces Fe-O an-isodimensional)
Consolidante acrílico					2983 (vibración de tensión asimétrica grupo CH <sub>3</sub> )
					2947 (vibración de tensión simétrica grupo CH <sub>3</sub> )
					2872 (vibración de tensión asimétrica grupo CH <sub>3</sub> )
					1722 (vibración de tensión grupo C=O éster)
					1422 (hombro) (vibración de flexión grupo -CH <sub>3</sub> )
					1387 (hombro) (vibración de flexión simétrica grupo -CH <sub>3</sub> )
					1265 (hombro)
					1235 (vibración de tensión asimétrica grupo C-O-C éster)
					1143 (vibración de tensión grupo C-O)
					1024 (vibración de tensión grupo CH <sub>3</sub> -COO-)
Polímero acrílico, materia orgánica inespecífica					2986 (vibración tensión asimétrica CH <sub>3</sub> )
					2958 (vibración tensión simétrica CH <sub>3</sub> )
					2927 (vibración tensión asimétrica CH <sub>2</sub> )
					2858 (vibración tensión simétrica CH <sub>2</sub> )
Sulfato de calcio					3400 (vibración de tensión de grupos hidroxilo)
					1680, 1620 (vibración de flexión de grupos hidroxilo)
					1115 (vibración de tensión de grupo sulfato)
					673,600 (vibración de flexión de grupos sulfato)
Apatito de calcio					562 v <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> apatítico
Magnetita					579 (vibración de tensión de enlaces Fe-O)

El espectro IR obtenido en esta muestra está dominado por las bandas de absorción características de calcita, minerales arcillosos y cuarzo/sílice amorfa, que se asocian principalmente al soporte pétreo de la escultura, dada la similitud de los espectros IR correspondientes al soporte pétreo y a la muestra conteniendo pigmento.

En la **muestra 6** (figura 18) se identifica hematita con banda predominante a  $530\text{ cm}^{-1}$ , característica de partículas an-isodimensionales (por ejemplo, de hábito laminar) (Helwig, 1993).

La banda a  $513\text{ cm}^{-1}$ , asociada a cuarzo/sílice amorfa en el soporte de roca biocalcarenita pura, aparece en la muestra ligeramente desplazada a  $515\text{ cm}^{-1}$ , lo que podría estar causado por interacciones entre la sílice amorfa de la roca y la hematita del pigmento.

En la **muestra 0092** (figura 19) se identifica hematita, con bandas predominantes a  $520$  y  $558\text{ cm}^{-1}$ , características de partículas an-isodimensionales e isodimensional, respectivamente (por ejemplo, de hábito laminar) (Helwig, 1993).

En esta muestra se identifican también bandas características de sulfato de calcio (banda  $1115\text{ cm}^{-1}$ ) parcialmente hidratado (doblete a  $1680, 1620\text{ cm}^{-1}$ ). La banda a  $562\text{ cm}^{-1}$  se podría asociar a apatito de calcio. Esta asignación estaría en buen acuerdo con la presencia de un 0,2% de P observada mediante FESEM-EDX.

En la **muestra 0093** pigmentada (figura 20) se identifica hematita con bandas predominantes a  $530$  y  $542-65\text{ cm}^{-1}$  características de partículas an-isodimensionales e isodimensional, respectivamente (por ejemplo, de hábito laminar) (Helwig, 1993).

Se identifican también bandas correspondientes a vibraciones de tensión de grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ , que se asocian a polímeros acrílicos usados en una anterior consolidación y a materia orgánica inespecífica que podría provenir de aditivos del consolidante acrílico.

En la **muestra 0097** (figura 21) también se observan con claridad bandas correspondientes a un consolidante de tipo acrílico-metacrílico y también se identifica hematita (bandas  $559$  y  $530\text{ cm}^{-1}$ ), características de partículas isodimensionales y an-isodimensionales (por ejemplo, de hábito laminar), respectivamente (Helwig, 1993) y cabe destacar también la presencia de magnetita, con banda característica a  $579\text{ cm}^{-1}$ .

La banda a  $513\text{ cm}^{-1}$  asociada a cuarzo/sílice amorfa en el soporte de roca biocalcarenita pura aparece en la muestra ligeramente desplazada a  $519\text{ cm}^{-1}$ , lo que podría estar causado por interacciones entre la sílice amorfa de la roca y la hematita del pigmento.

Los análisis acometidos han revelado la presencia de materiales arcillosos con gran contenido en hierro determinando que el pigmento empleado para la policromía sería una arcilla de tipo óxido. No se han encontrado trazas de materia orgánica que pudiera indicar la presencia de un aglutinante orgánico. Este suceso puede deberse a los procesos de envejecimiento y las alteraciones sufridas desde su talla hasta el momento actual, ya que los materiales orgánicos pueden degradarse hasta desaparecer. También es importante considerar el posible enmascaramiento del aglutinante por el uso de resina acrílica como tratamiento de restauración o explicarse simplemente porque no se utilizó un aglutinante orgánico con el pigmento, sino que se aplicó directamente sobre el sustrato o en dispersión acuosa. Esta última posibilidad explicaría la escasez de información bibliográfica sobre la caracterización de temples antiguos. Al no observarse la presencia de ningún aglutinante orgánico, no se han aplicado técnicas de identificación de estos materiales, como la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS).

### 3.3 Materiales metálicos

#### 3.3.1 Manufactura

La talla lítica es descrita según Bordes (1947) como un hecho del progreso humano, no solamente por la técnica, sino principalmente por los utensilios o herramientas empleadas que caracterizan a cada época. En el simple análisis visual de las esculturas se evidencia una talla de gran calidad y se aprecia una posible marca de escultor o de taller de cantería (Chapa et al, 2009), que muestra el conocimiento que los íberos tenían sobre los materiales disponibles en su entorno y sus posibilidades.

En el “taller experimental de escultura” del Museo de Porcuna, se investiga desde 2004 el proceso de elaboración de talla en piedra que emplearon los talleres de Porcuna. Chapa y Vallejo, recogen este proceso y presentan las herramientas del escultor tradicional (Chapa y Vallejo, 2012, pp. 127-128; Vallejo, 2012, pp. 62-76) que podrían ser similares a las empleadas por los escultores íberos (figura 23).



*Figura 23. Herramientas del cantero Antonio Aguileras Ruedas “Gronzón”, autor de La Casa de La Piedra de Porcuna. Foto cedida por L.E. Vallejo Delgado.*

Para regularizar la forma global se empleaban útiles como el puntero grande, cincel plano dentado grande y cincel plano grande, mientras que para definir los volúmenes es característico el uso de cinceles medianos, punteros y trépanos para calar en planos estrechos, cinceles planos y lijas. En esta fase, se realizaban incisiones o marcas de cantero con un estilete muy puntiagudo y finalmente, se procedía al lijado final. El lijado se realizaría con la piedra de asperón que aparece en algunos estratos en Porcuna, adoptando distintos diseños para llegar a todas las superficies.

A través del estudio de la manufactura en la talla lítica de las esculturas se pretende encontrar restos de metales u otros materiales que permitan dilucidar el material constitutivo de las herramientas que se emplearon para su talla.

Para ello se ha seleccionado el fragmento 0435 (figura 17), debido a que en su talla se representa el dibujo del ojo y ceja de un novillo, lo que implica que se ha dedicado especial atención en la incisión para marcar el dibujo, lo que permite esperar que se podrían haber depositado micropartículas de la herramienta empleada para su talla.



Figura 24. Fragmento de cabeza de un animal, apreciándose la talla de la ceja a base de incisiones paralelas. Nº de ref. 0435

### 3.3.1.1 Metodología

Se extrajo una muestra del surco de las incisiones de dibujo que representa la ceja de un novillo toro 0435 (figura 25) raspando la superficie con bisturí. En la figura 25b se observa mediante luz ultravioleta la presencia de un cambio cromático en superficie.

Para caracterizar los posibles restos de materiales metálicos que conforman los utensilios que han originado las esculturas, la muestra se ha estudiado mediante microscopía óptica (MO), microscopía óptica petrográfica (MOP), espectroscopia FTIR y microscopía electrónica de barrido con emisión de campo con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX).

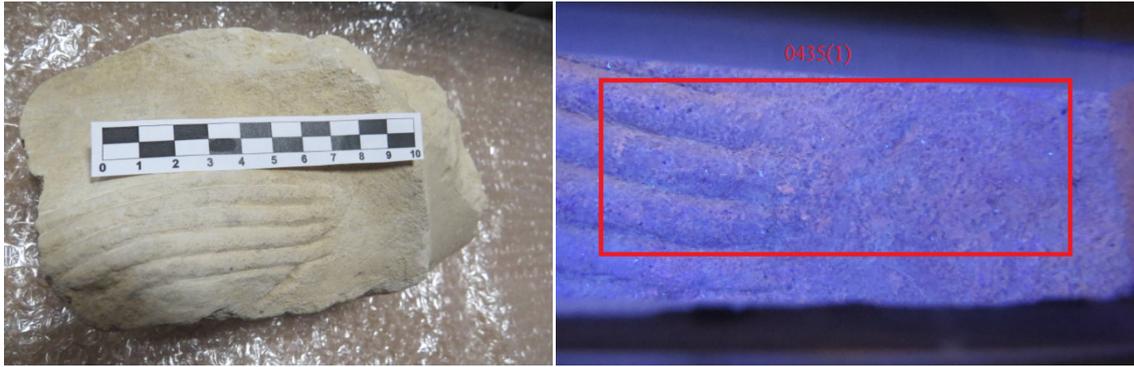


Figura 25. A) Pieza 0435. Escala expresada en cm y b) Imagen tomada in situ con una lámpara de luz ultravioleta portable.

### 3.3.1.2 Resultados y discusión

#### Microscopía óptica

Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica con iluminación episcópica muestran la micromorfología de esta muestra (figura 26). Se trata de fragmentos blanquecinos del material pétreo y agregados cristalinos constituidos principalmente por calcita y minerales silíceos de tonalidad blanquecina, en los que se dispersan partículas de óxidos metálicos (principalmente de hierro) de tonalidad rojiza o pardo-negra de dimensión máxima de unos 100  $\mu\text{m}$ .

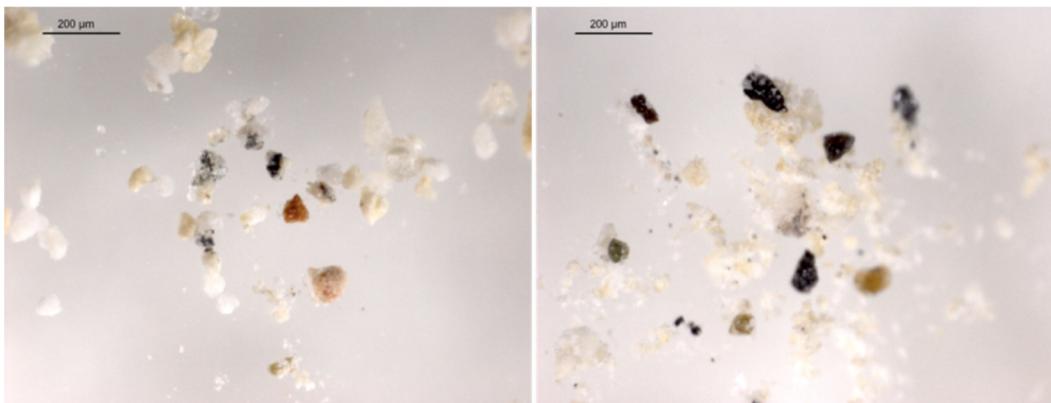


Figura 26. Iluminación episcópica de la muestra 0435 realizada a 63x.

#### Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo

Las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios con FESEM (figura 27) muestran que estos agregados están principalmente constituidos por cristales equidimensionales (imágenes en electrones secundarios A) y tabulares (imagen en

electrones secundarios B). Estos últimos se observan parcialmente reticulados y aparecen infiltradas partículas de tamaño inferior a  $1\ \mu\text{m}$ . Las imágenes C-E y D-F muestran el relieve superficial de los cristales tabulares, con porosidad del orden de decenas de nm.

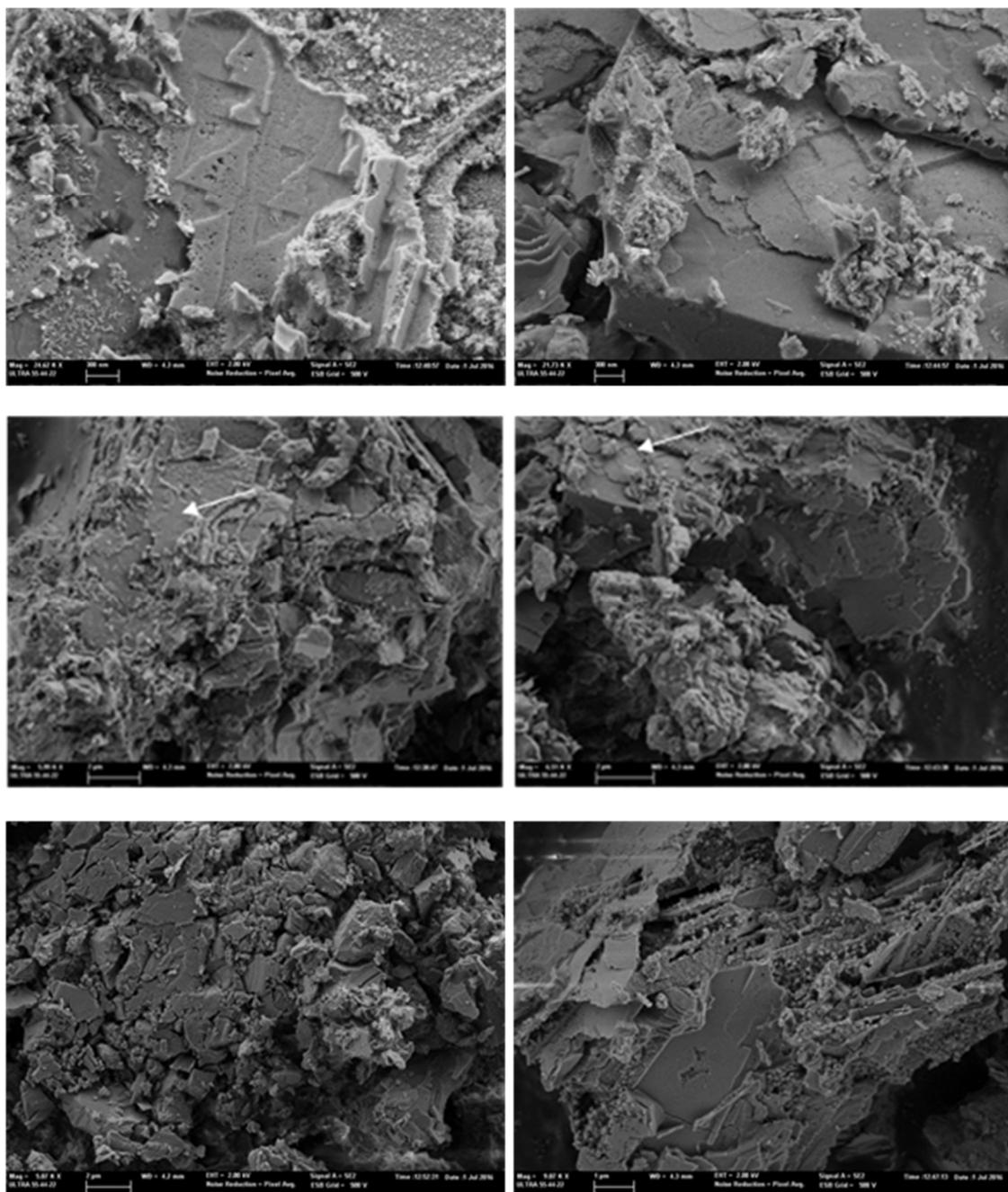


Figura 27. Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 kV. Imágenes C) y D) muestran ampliada la morfología de los agregados mostrados en las imágenes A) y B), respectivamente.

El espectro de rayos X obtenido en estos agregados proporciona su composición elemental promedio (figura 28, tabla 6). El porcentaje en el rango 17-23 % de Fe confirmaría la presencia mayoritaria de óxidos de hierro. La presencia de minerales de tipo aluminosilicato se confirma por la presencia de Si, Al, Mg, K y Ti en baja proporción. El contenido en Ca se asocia a calcita u otros compuestos de calcio y cabe también señalar la presencia minoritaria de Cu (0,63-1,00 %).

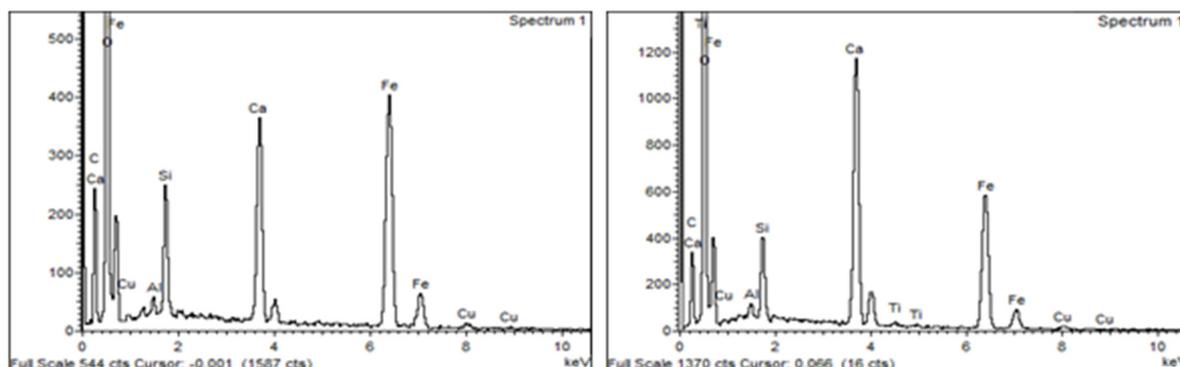


Figura 28. a) Espectro de rayos X obtenido en un área del agregado de esta muestra mostrado en la figura B. Área (5x5)  $\mu\text{m}$  y b) Espectro de rayos X obtenido en un área del agregado de esta muestra mostrado en la figura C. Área (10x10)  $\mu\text{m}$ .

Tabla 6. Composición elemental (expresada como % elementos) obtenida mediante FESEM-EDX de la figura 27 B y C.

Elemento	Composición elemental (% masa)	
	0435-B	0435-C
C	16,57	11,23
O	48,95	55,29
Mg	-	-
Al	0,38	0,39
Si	2,77	2,40
Ca	6,81	11,87
Ti	-	0,22
Fe	23,53	17,93
Cu	1,00	0,67
Total	100	100

### Espectroscopia FTIR

El espectro IR obtenido en esta muestra (figura 29, tabla 7) está dominado por las bandas de absorción características de calcita y minerales arcillosos y cuarzo/sílice amorfa, que se asocian principalmente al soporte pétreo de la escultura, dada la

similitud de los espectros IR correspondientes al soporte pétreo. También se identifica hematita y oxalatos metálicos.

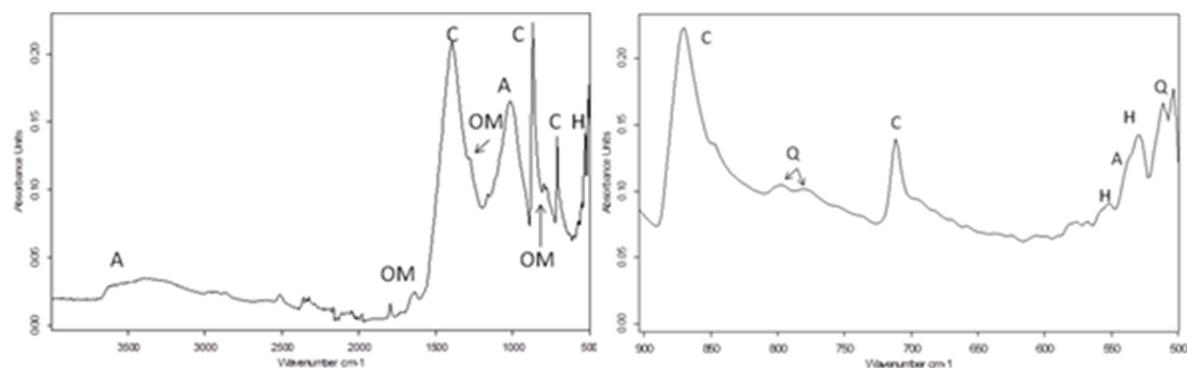


Figura 29. Espectro IR de la muestra 0435: A: arcillas/plagioclasas, C: calcita, H hematita, OM: oxalatos metálicos, Q: cuarzo, H: hematita. B) Detalle del espectro IR de la muestra.

Tabla 7. Relación de la longitud de onda a 1600 cm<sup>-1</sup> de los componentes inorgánicos y orgánicos identificados.

Minerales identificados	Bandas IR (cm <sup>-1</sup> )
Consolidante acrílico	2983 (vibración de tensión asimétrica grupo CH <sub>3</sub> ) 2947 (vibración de tensión simétrica grupo CH <sub>3</sub> ) 2872 (vibración de tensión asimétrica grupo CH <sub>3</sub> ) 1722 (vibración de tensión grupo C=O éster)
Calcita	2873 (vibración 2ν <sub>3</sub> grupo carbonato) 2515 (vibración 2ν <sub>2</sub> +ν <sub>4</sub> grupo carbonato) 1798 (vibración 2ν <sub>1</sub> +ν <sub>4</sub> grupo carbonato) 1397 (ν <sub>3</sub> , vibración de tensión simétrica del grupo carbonato) 871 (ν <sub>2</sub> , vibración de flexión fuera del plano del grupo carbonato) 712 (ν <sub>4</sub> , vibración de flexión en el plano del grupo carbonato)
Oxalatos inespecíficos	3400 (vibración de tensión de grupos hidroxilo) 1640 (vibración de tensión asimétrica grupo COO) 1283 (vibración de tensión simétrica grupo COO)
Minerales arcillosos	3626 (vibración de tensión de grupos hidroxilo internos) 3380 (vibraciones de tensión de agua) 1017 (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos) 919 (vibración de deformación de hidroxilos internos) 538 (vibración de flexión OH)
Cuarzo	1086 (hombro) (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos simetría E) 799,781 (doblete Otz) 511 (vibración de deformación de enlaces Si-O)
Hematita	530 (vibración de tensión de enlaces Fe-O an-isodimensional) 553 (vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional)

Los resultados han ofrecido datos sobre la composición de la roca caliza, así como de la presencia de minerales ferrosos que son característicos de arcilla de color rojo, como se ha descrito en las muestras de policromía. No obstante, no se han observado trazas de elementos metálicos que pudieran dilucidar la presencia de metales característicos de las herramientas empleadas para su talla.

### 3.3.2 Metales ornamentales.

En la civilización íbera era habitual completar las esculturas con elementos accesorios realizados en materiales habitualmente preciosos, especialmente en figuras zoomorfas y humanas, asociadas al prestigio del aristócrata que encargaba el trabajo. Ejemplos de esta práctica son los postizos de cuernos y orejas en bovinos y leones (Morena, 2004), los adornos florares y elementos accesorios en el toro de Porcuna (Chapa y Vallejo, 2012), los elementos ornamentales en la panoplia de los guerreros de Cerrillo Blanco (Negueruela, 1990) o el uso de láminas metálicas de oro y plata cubriendo las joyas talladas en las Damas (Gómez et al, 2008).

En el conjunto de Cerrillo Blanco, los cascos de guerrero presentan en sus laterales un cajeadado estrecho y alargado, rodeado por un refuerzo que realza aún más su función (figura 30). Estas profundas incisiones son testigo del uso de elementos metálicos que completaban las figuras, y que podrían estar encajados directamente en las incisiones o ir provistos de un pasador de sujeción.



Figura 30. A y b) Cajeadado en ambos lados del casco donde se colocarían cuernos metálicos. (A) Guerrero de la doble armadura. Inventario CE/DA01683/E10 y (b) Casco del guerrero nº2. CE/DA01683/0418.

Negueruela (1990, p. 131) apoya la idea de que los adornos podrían tratarse de alas, penachos o animales (figura 31a) y además estarían completados por una cimera central, idea que deriva de los modelos griegos del siglo V a.C. Este autor desestima la idea de que pudieran ser cuernos, ya que estos cajeados suelen presentar una base redonda, como en el caso del toro de Porcuna, el del Cerro de los Molinillos, y otras representaciones de bovinos. Sin embargo, en la fachada exterior de la Sala de exposiciones del Paseo de Jesús (Porcuna, Jaén) se exhiben pinturas murales

idealizadas con grupos escultóricos íberos (figura 31b) en las que los cascos de guerrero se completan con postizos en forma de cuernos que probablemente eran de oro.

Ambas hipótesis son posibles, ya que no se han encontrado testimonios materiales que las corroboren. Si se apoya la hipótesis de cuernos metálicos de oro, plata o bronce, estos elementos podrían tener un carácter funcional, como arma complementaria en combates.

En el caso del Jinete alanceando al enemigo (figura 31b y c), Blanco (1981, p. 44) se refiere a él como “guerrero con careta colgada al vientre que parece haber estado rematando a un enemigo caído a sus pies al que ya ha traspasado con su lanza, cuya punta se asoma por la espalda con una crudeza inaudita”. La mano derecha se cierra sobre sí misma; formando un hueco cilíndrico en el que encajaría una lanza real metálica, larga de hoja estrecha y fuerte nervio, ideal para perforar la coraza.

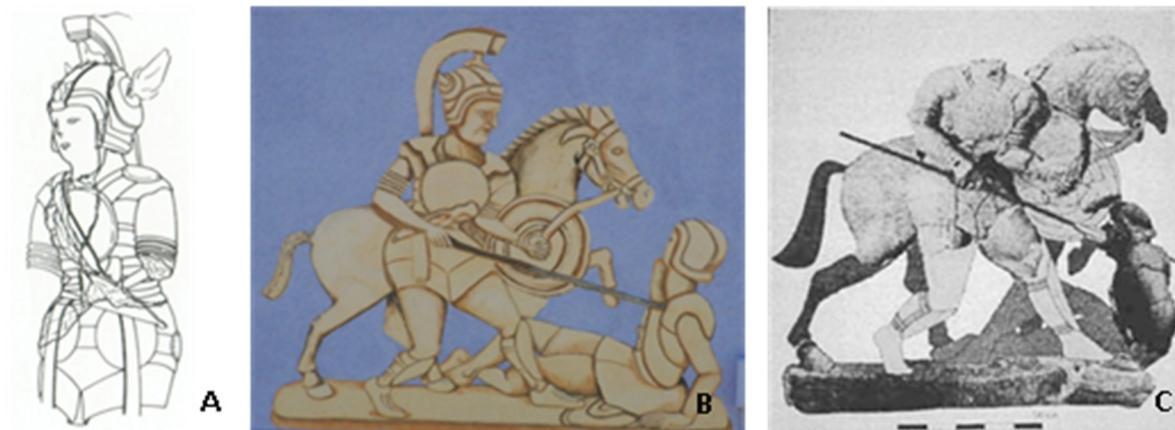


Figura 31. A) Reproducción ideal del casco íbero de Porcuna, completado con alas (Negueruela, 1990), b) el casco de guerrero se completa con una cimera central y cuernos en los laterales (Foto: L. E. Vallejo) y c) reconstrucción infográfica de uno de los grupos del conjunto de Porcuna a partir de datos de Negueruela (Quesada, 1999, 426).

Para analizar la posible presencia de metales asociados a las esculturas se han analizado dos tipos de escenarios:

1. Posibles restos de materiales metálicos extraídos de las cajas para apliques y engastes de las esculturas.
2. Hierro arqueológico perteneciente al bocado de un caballo real o apliques metálicos integrantes de la cabeza de caballo de las esculturas de Cerrillo Blanco.

En el primer caso, se analizaron dos fragmentos conservados en el almacén del museo con nº de referencia 224 y 330, y el casco de guerrero nº 418, que pertenece a su colección estable (figura 32).



Figura 32. Piezas analizadas. A) pieza 224, b) 330 y c) 418.

Para el segundo caso, se estudiaron dos hierros arqueológicos denominados M1 y M2 (figura 33), que fueron descubiertos tras la acción de unos expoliadores furtivos con un detector de metales en 2013, cerca de las zanjas donde estuvieron enterrados los conjuntos escultóricos en el yacimiento de Cerrillo Blanco.

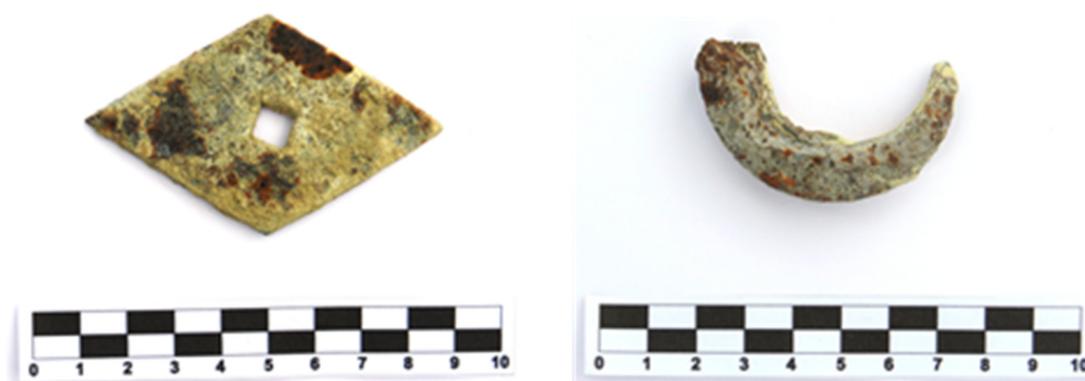


Figura 33. A) M1: aplique-rombo y b) M2: aplique-diente. Escala expresada en cm.

Los utensilios metálicos más abundantes en la cultura íbera se asocian a los équidos, animales abundantes y de gran importancia en dicha sociedad y su economía. Los hierros arqueológicos estudiados muy posiblemente pertenecen al bocado de un caballo real, no a una escultura. Como dice Quesada: (2002-2003) “*Los bocados son aplicados sobre la barra o diastema sensible de la boca del animal, controlados mediante riendas; además, diversos tipos de cabezada metálica y frenteras*” aunque también podrían tratarse de apliques metálicos pertenecientes a la cabeza de caballo de las esculturas de Cerrillo Blanco (figura 34).

Dichos elementos metálicos se encuadran en un amplio período histórico que abarcaría los siglos VII-II a. C. ya que el origen del yacimiento es de época tartésica (siglo VII a. C.) y posteriormente, en el s. V y IV a.C., se reutilizó como lugar de enterramiento de las esculturas. Hasta el s. II a. C. también se empleó como lugar de actividad funeraria incineratoria, correspondiendo a esta época la necrópolis íbera (s. IV-II a. C.).

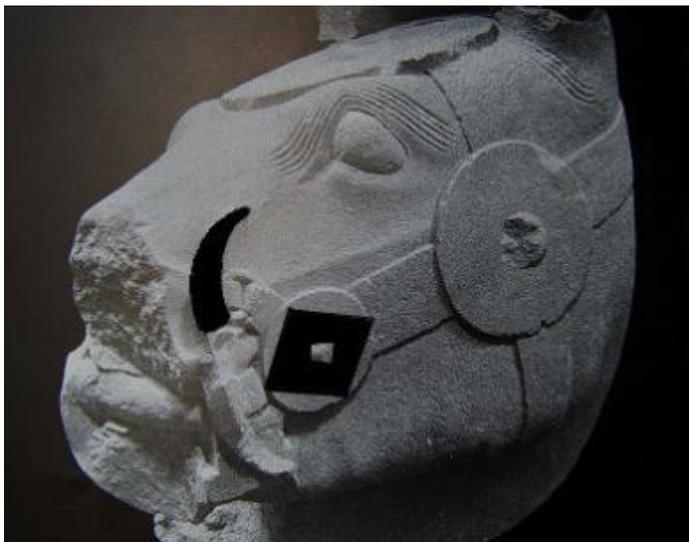


Figura 34. Cabeza de caballo de Cerrillo Blanco. Museo Provincial de Jaén. N° de registro 34. Formado por los fragmentos nº 15 y 425 (Navarrete, 1987) a la que se superpone la ubicación y posición correspondiente a los elementos metálicos en color negro.

### 3.3.2.1 Metodología

La muestra se extrajo del orificio y cavidad donde posiblemente la piedra se encontraba en contacto directo con el metal. Se raspó la superficie con bisturí y se analizó por microscopía óptica (MO), espectroscopia FTIR y por microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X (FSEM-EDX), esperando encontrar elementos metálicos o productos de corrosión asociados a metales.



Figura 35. Toma de muestra en el fragmento nº 330.

Las micromuestras se extrajeron con bisturí, y proceden de la capa de corrosión y la capa de concreciones terrosas de dos piezas arqueológicas de hierro (figura 36): M1 (aplique en forma de rombo) y M2 (aplique en forma de diente).

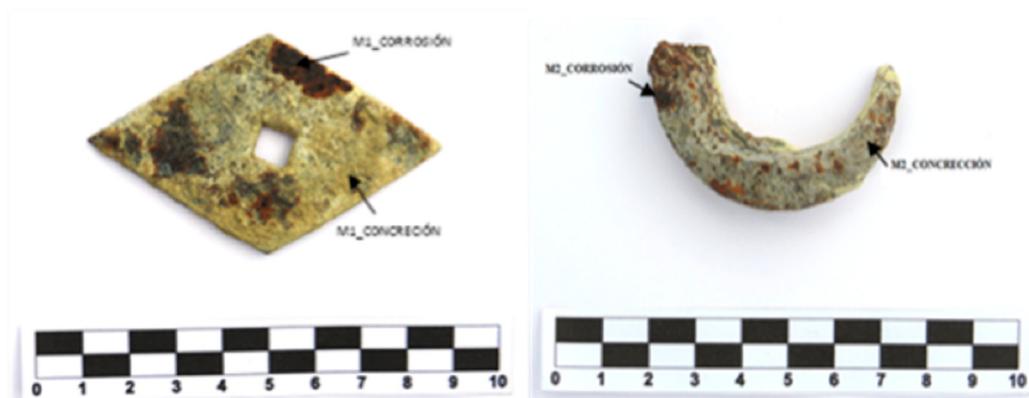


Figura 36. Puntos de muestreo M1 en el aplique-rombo y M2 en el aplique-diente correspondientes a la capa de corrosión metálica y a la capa de concreción terrosa.

Estas muestras se analizaron por microscopía óptica (MO), Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX), espectroscopia FTIR y técnicas electroquímicas: voltamperometría de onda cuadrada (SQWV) y microscopía electroquímica de barrido (SECM) para caracterizar la elemental de los minerales asociados al hierro y su corrosión por cloruros.

### 3.3.2.2 Resultados y discusión: oquedades y cajeados presentes en las esculturas.

#### Microscopía óptica

Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica con iluminación episcópica muestran la micromorfología de esta muestra. Se trata de agregados irregulares microcristalinos de la roca biocalcarenita (dimensión aprox. 200  $\mu\text{m}$ ) con presencia de abundantes partículas de tono pardo-negro y ocre asociadas a minerales arcillosos y óxidos de hierro (figura 37).



Figura 37. Iluminación episcópica muestras 0330.

#### Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM-EDX)

Las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios con FESEM muestran estos mismos agregados, principalmente constituidos por la matriz microcristalina del material pétreo de las esculturas, en los que se aprecia con dificultad, dada su pequeña talla, inferior a 1  $\mu\text{m}$ , el hábito y textura superficial de las partículas que los conforman. Se identifican cristales de hábito laminar de talla muy pequeña ( $<1 \mu\text{m}$ ) que se asocian a minerales arcillosos y/o hematita. Menos frecuentemente se identifican cristales aciculares de talla muy pequeña asociado a minerales arcillosos. Más aisladamente se identifican cristales de hábito columnar con estriado característico de ilmenita (figura 38).

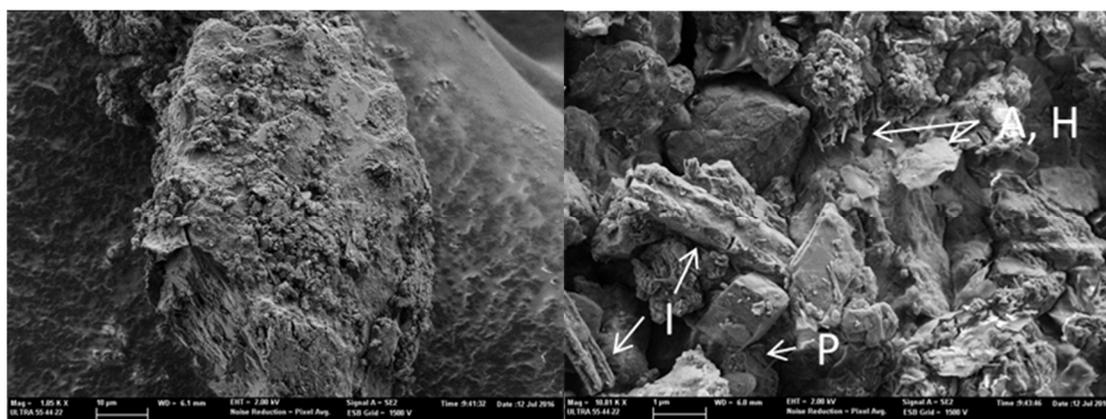


Figura 38. Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 Kv. I: ilemita; P: pirita; A: minerales arcillosos; H: hematita.

El espectro de rayos X de la muestra obtenido en uno de estos agregados proporciona la composición elemental promedio de la muestra. El elevado contenido en C obtenido mediante el método ZAF se asocia al material del soporte portamuestras. El porcentaje superior al 12% de Fe y 14% de Ti indica la presencia de ilmenita de manera abundante en esta muestra. La presencia de minerales arcillosos se confirma por la presencia de Si, Al, Mg y K en baja proporción (figura 39, tabla 8).

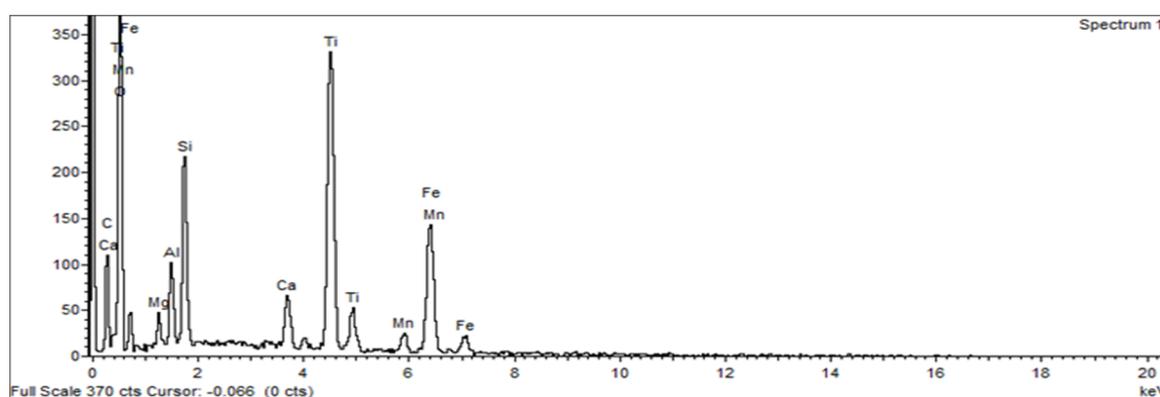


Figura 39. a) Espectro de rayos X obtenido en un área de 35x35µm.

Tabla 8. Composición elemental (expresada como % elementos) obtenida mediante FESEM-EDX.

Elemento	Composición elemental (% masa)
C	11,85
O	52,12
Mg	0,81
Al	1,63
Si	3,89
Ca	1,60
Ti	14,27
Fe	12,33
Mn	1,50
Total	100

## Espectroscopia FTIR

El espectro IR obtenido en esta muestra (figura 40, tabla 9), está dominado por las bandas de absorción características de calcita, minerales arcillosos y cuarzo/sílice amorfa y sulfato de calcio parcialmente hidratado que se asocian principalmente al soporte pétreo de la escultura dada la similitud de los espectros IR correspondientes al soporte pétreo y a la muestra conteniendo pigmento. En la muestra pigmentada se identifica hematita con banda predominante a 530 y 559  $\text{cm}^{-1}$  característica de partículas an-isodimensionales e isodimensionales, respectivamente (Helwig, 1993).

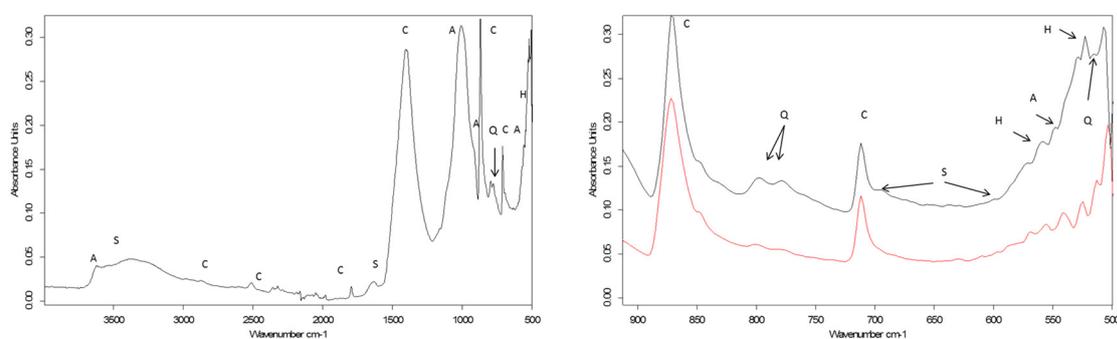


Figura 40. a) Espectro IR de la muestra y b) Detalle del espectro IR de la muestra 0330 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja) en la región 900-500  $\text{cm}^{-1}$ . A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, M: magnetita, Q: cuarzo, S: sulfato de calcio.

Tabla 9. *Minerales identificados en las muestras 0330.*

Minerales identificados	Bandas IR (cm <sup>-1</sup> )
Calcita	2873 (vibración 2 $\nu_3$ grupo carbonato)
	2515 (vibración 2 $\nu_2 + \nu_4$ grupo carbonato)
	1798 (vibración 2 $\nu_1 + \nu_4$ grupo carbonato)
	1409, 1497 ( $\nu_3$ , vibración de tensión simétrica del grupo carbonato)
	873 ( $\nu_2$ , vibración de flexión fuera del plano del grupo carbonato)
	712 ( $\nu_4$ , vibración de flexión en el plano del grupo carbonato)
Minerales arcillosos	3621 (vibración de tensión de grupos hidroxilo internos)
	3380 (vibraciones de tensión de agua)
	1009 (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos)
	919 (vibración de deformación de hidroxilos internos)
	548 (vibración de flexión OH)
Cuarzo	1084 (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos simetría E)
	798,778 (doblete O <sub>2</sub> )
	516 (vibración de deformación de enlaces Si-O)
Hematita	559 (vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional)
Ilmenita	522, 572 (vibración de tensión de enlaces Fe-O, Ti-O)
Sulfato de calcio	3543, 3400 (vibración de tensión de grupos hidroxilo)
	1640 (vibración de flexión de grupos hidroxilo)
	1115 (hombro) (vibración de tensión de grupo sulfato)
	674,600 (vibración de flexión de grupos sulfato)

En la muestra extraída de la zona del orificio que atraviesa de lado a lado el fragmento y de la acanaladura con forma de enganche en relieve se han identificado los minerales característicos de la piedra caliza, así como la presencia de arcillas que hacen alusión a la misma capa de policromía presente en la mayoría de las muestras. No se han detectado restos de partículas metálicas en su composición que indiquen la presencia de metales en contacto con la piedra. La no presencia de metales podría deberse a que las piezas fueron destruidas y enterradas al poco tiempo de ser talladas, por lo que el metal no permaneció demasiado tiempo en contacto con la piedra para depositar restos de partículas detectables, y también al hecho de que las esculturas pudieron haber sido enterradas sin estos añadidos metálicos, por lo que no se pudo producir corrosión de los mismos, que hubiera dejado trazas detectables con las técnicas analíticas empleadas.

### 3.3.2.3 Resultados y discusión: hierro arqueológico

#### Microscopía óptica

Mediante esta técnica se realizó una identificación preliminar de la morfología de las capas de corrosión del hierro arqueológico en las muestras M1 y M2 (figura 41). Se observa que ambas muestras presentan características similares, visualizándose gran abundancia de depósitos microcristalinos de tono blanco-ocre de carbonato cálcico acompañados de minerales arcillosos (*vide infra*), debajo de los cuales aparecen formaciones microcristalinas de tonalidad pardo oscura y anaranjada que se asocian a óxidos de hierro en diferentes estados de hidratación, que conformarían la capa de corrosión.

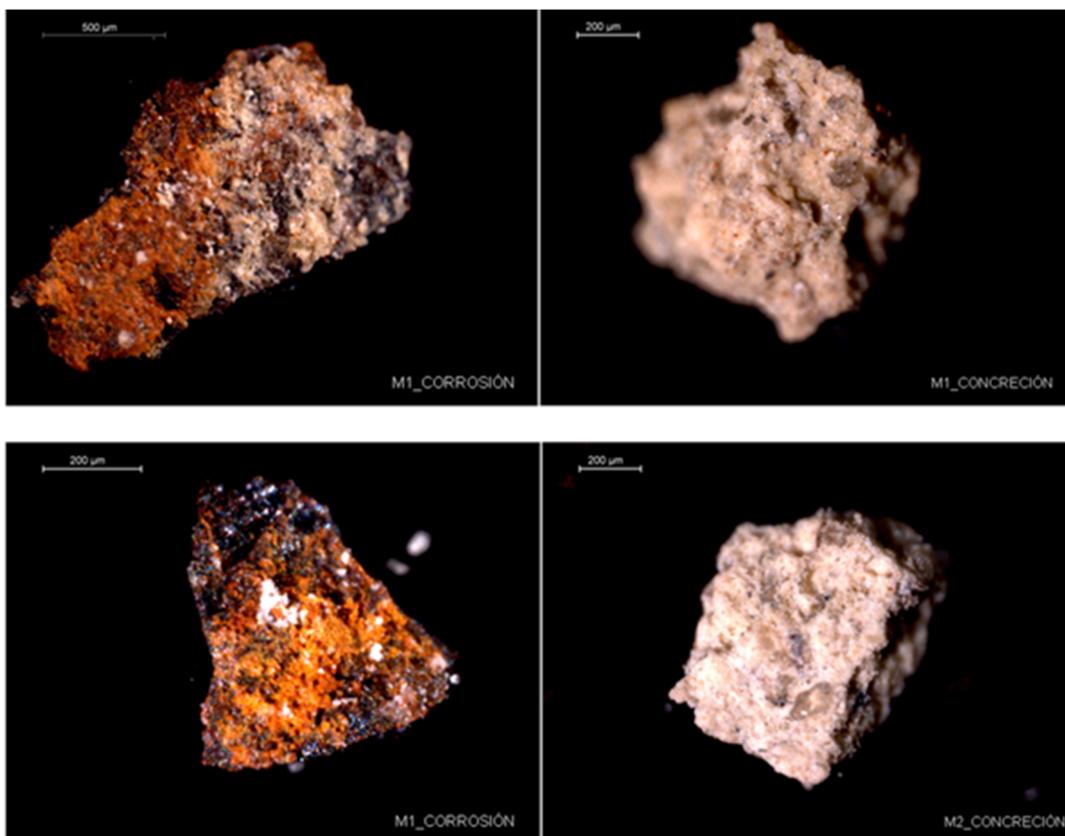


Figura 41. Imágenes obtenidas con microscopio óptico de la capa de corrosión y depósitos terrosos superficiales de las muestras M1 y M2.

#### Microscopio electrónico de barrido-microanálisis de rayos X

La capa de corrosión mostró una composición rica en óxidos de hierro hidratado, que en algunas zonas de la micromuestra exhibían morfologías características de goetita y akaganeita (figura 42).

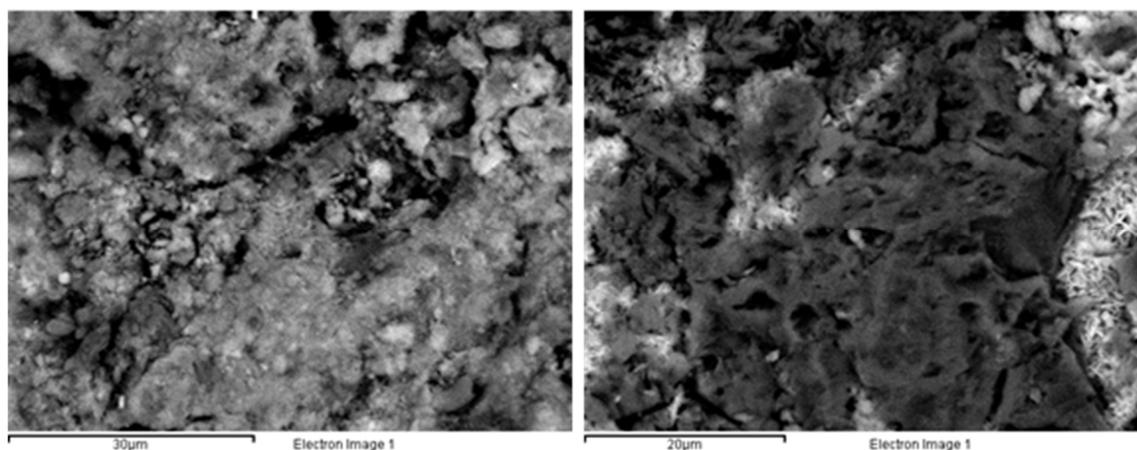


Figura 42. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de la superficie de las muestras M1 y M2. En la imagen de la izquierda (M2) se aprecia (parte derecha) un agregado de microcristales de textura laminar característicos de goetita. En la imagen de la derecha (M1) se aprecian formaciones globulares características de akaganeita.

La tabla 10 muestra la composición promedio de la capa de depósitos superficiales microcristalinos que presentan ambas muestras, expresada como % de óxidos. Los contenidos mayoritarios en óxido de calcio y óxido de silicio, acompañados de menor cantidad de óxido de magnesio, aluminio, potasio y hierro concuerdan con los resultados obtenidos mediante espectroscopia FTIR, y confirman la composición mayoritaria en calcita y minerales arcillosos en dichos depósitos.

Tabla 10. Composición elemental (expresada como % óxidos) obtenida mediante SEM-EDX en las muestras M1 y M2.

Tipo de óxido	Composición	
	M-1	M-2
MgO	4,23	2,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,59	8,51
SiO <sub>2</sub>	25,74	28,45
K <sub>2</sub> O	1,16	1,8
CaO	57,62	51,88
FeO	3,66	6,55
Total	100	100

## Espectroscopia FTIR

Esta técnica se ha empleado para realizar una estimación semicuantitativa de la composición de la capa de concreción terrosa. Tanto en el espectro IR de la muestra M1 como en el de la muestra M2 (figuras 43) se han identificado materiales silíceos y calcita, tal y como se resume en la tabla 11. En figura 44 se muestran las bandas características de la capa de corrosión.

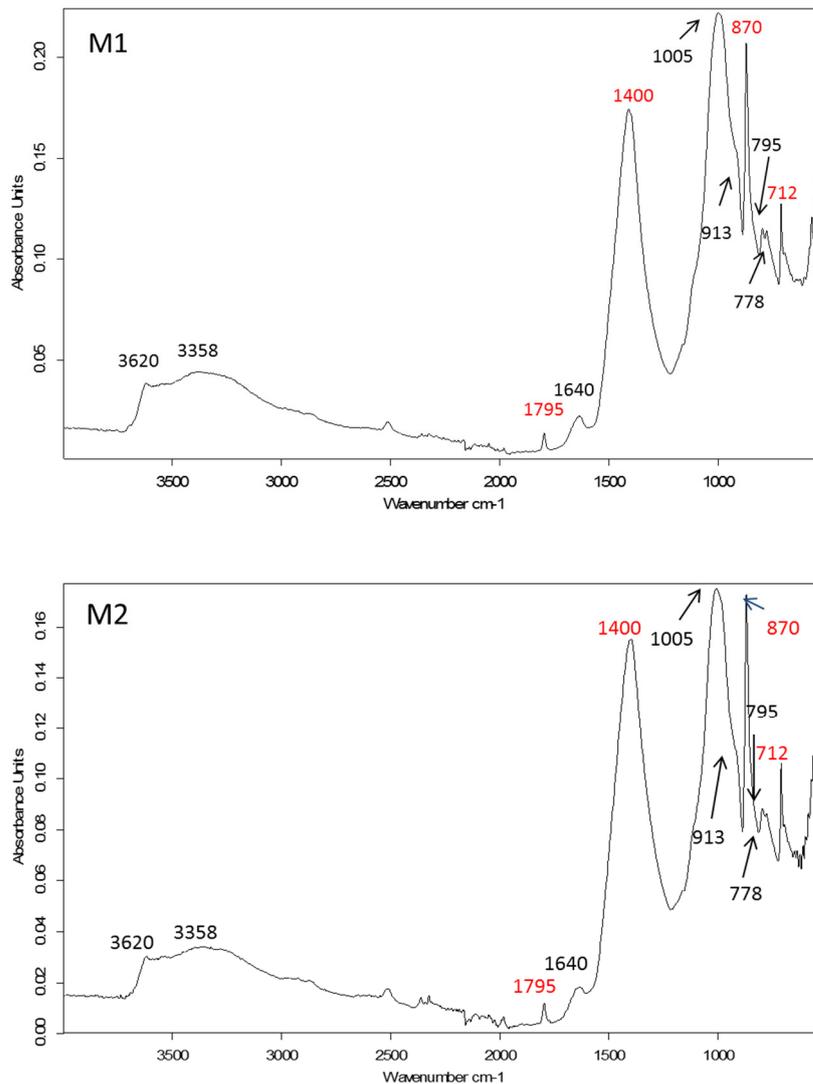


Figura 43. A y B) Espectros de las muestras M1 y M2, respectivamente. En color negro se representan los materiales silíceos y en color rojo la calcita.

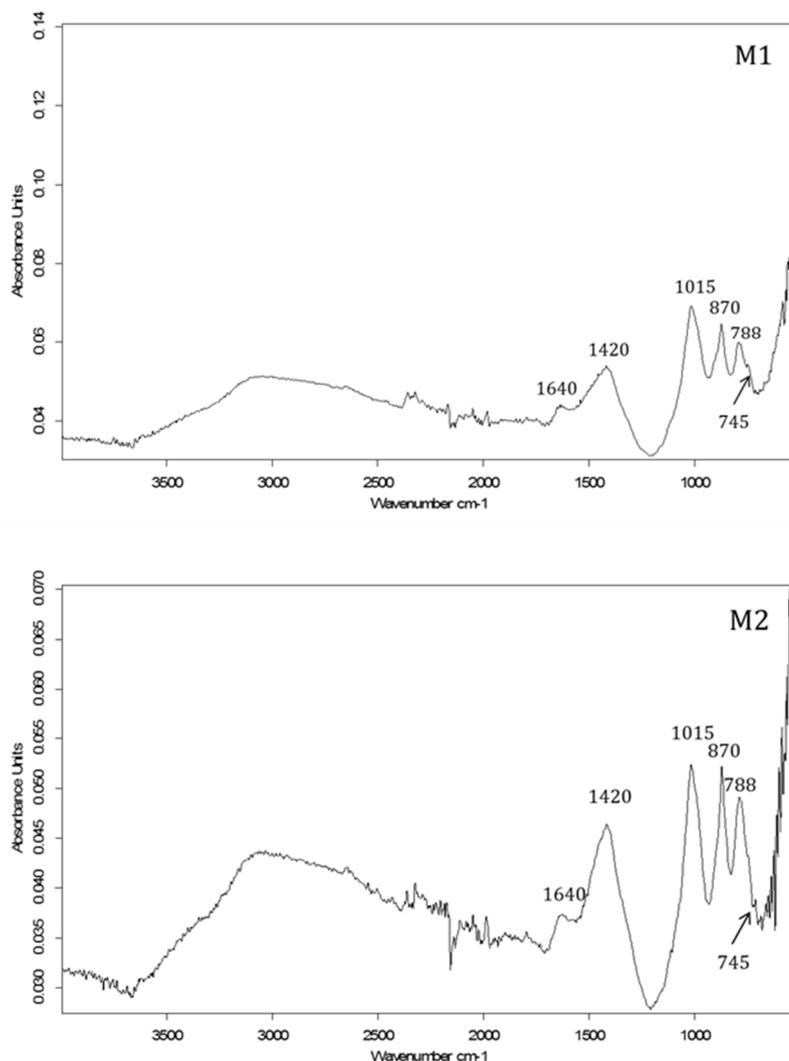


Figura 44. A y B) Espectros de las muestras M1 y M2, respectivamente. Corrosión de la muestra.

Las bandas características de los materiales síliceos se asocian a vibración de tensión de grupos internos OH a  $3621\text{ cm}^{-1}$ , vibración de tensión de los grupos hidroxilos a  $3358\text{ cm}^{-1}$ , vibración de flexión de los grupos OH a  $1640\text{ cm}^{-1}$ , vibración de tensión Si-O a  $1005\text{ cm}^{-1}$ , vibración de deformación de los grupos hidroxilos internos a  $913\text{ cm}^{-1}$  y mezcla de sílice amorfa a  $795$  y  $778\text{ cm}^{-1}$ . Con respecto a la calcita, se ha identificado  $\nu_1+\nu_2$  a  $1795\text{ cm}^{-1}$ , vibración de tensión asimétrico  $\nu_3\text{ CO}_3$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , vibración de deformación asimétrica  $\nu_2\text{ CO}_3$  a  $870\text{ cm}^{-1}$  y vibración de deformación asimétrica  $\nu_4\text{ CO}_3$  a  $712\text{ cm}^{-1}$ . Se observa también que a  $1400\text{ cm}^{-1}$  la banda de carbonato se ha desplazado con respecto al valor teórico para la calcita, lo que se asocia a la presencia de carbonatos en estado amorfo (Gunasekaran et al, 2006).

Tabla 11. Relación de la longitud de onda a 1600 cm<sup>-1</sup> entre materiales silíceos y calcita en M1 y M2.

cm <sup>-1</sup>	Materiales silíceos	Calcita
3621	Vibración de tensión de grupos internos OH	v1+v4
3358	Vibración de tensión de grupos hidroxilos	
1795		
1640	Vibración de flexión de los grupos OH	
1400		Vibración de tensión asimétrico v3 CO <sub>3</sub>
1005	Vibración de tensión Si-O	Vibración de deformación asimétrica v2 CO <sub>3</sub>
913	Vibración de deformación en los grupos hidroxilos internos	
870		Vibración de deformación asimétrica v4 CO <sub>3</sub>
795	Mezcla de sílice amorfa	
778	Mezcla de sílice amorfa	
712		

Se ha calculado también la proporción relativa de materiales silíceos/calcita (+carbonato amorfo) a partir de una curva de calibrado, construida previamente con calcita y caolín de referencia. La figura 45 muestra la curva de calibrado correspondiente a la razón de intensidades de calcita y caolín, frente a la concentración de caolín. Se han insertado sobre la recta los valores correspondientes a las dos muestras analizadas, resultando valores de 65,4% y 57,3% de calcita y 34,5% y 42,7% de materiales silíceos en las muestras M1 y M2, respectivamente.

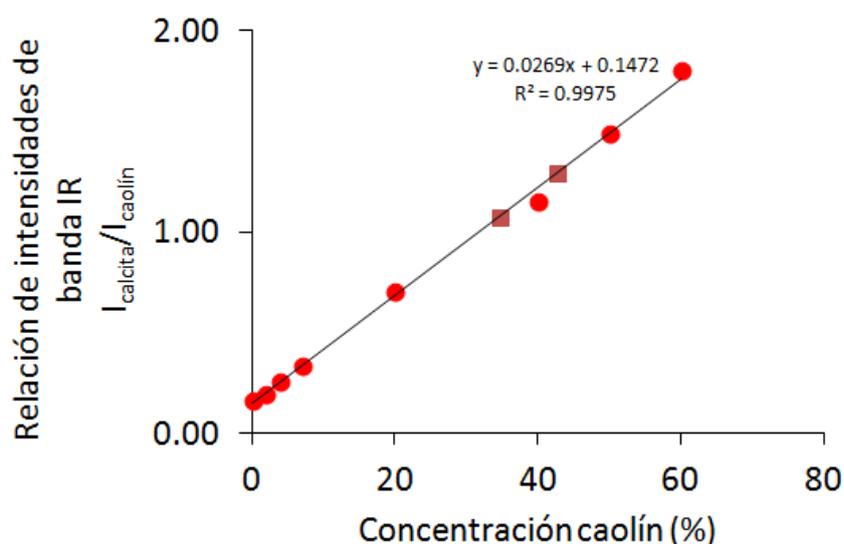


Figura 45. Curva de calibrado correspondiente a la razón de intensidades de calcita y caolín frente a la concentración de caolín. Se han insertado sobre la recta los valores correspondientes a las dos muestras analizadas (cuadrados).

### Técnicas electroquímicas (Voltamperometría de onda cuadrada SQWV) y nanoelectroquímicas (Microscopía electroquímica de barrido SECM)

La figura 46 muestra la respuesta voltamperométrica de onda cuadrada de una muestra procedente del elemento metálico M1, transferida a un electrodo de grafito en contacto con un tampón acuoso de acético/acetato a pH 4,75. El hecho más significativo es la aparición de un pico catódico alrededor de 0,0 V, atribuido a la disolución reductora de los productos de corrosión del hierro (Doménech et al, 2013).

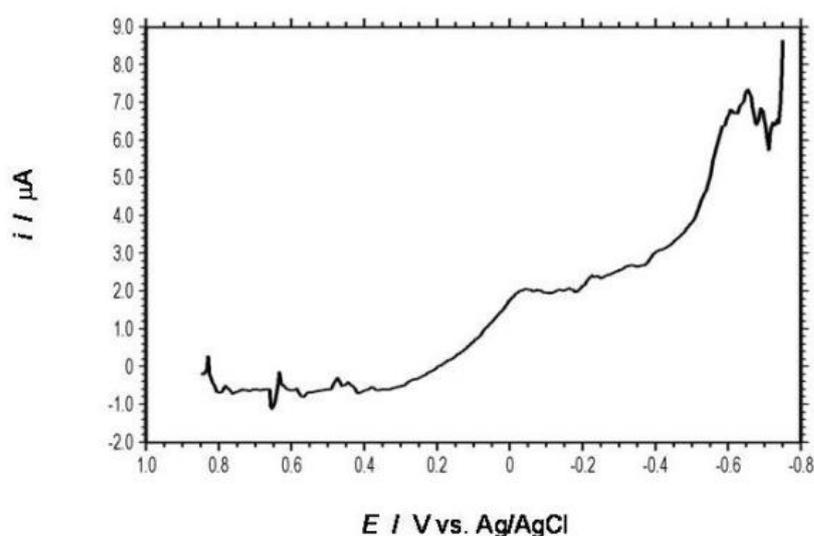


Figura 46. Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada de una muestra procedente la muestra M1 transferida a un electrodo de grafito en contacto con tampón acuoso HAC/NaAc 0,25 a pH 4,75, en presencia de aire. Potencial inicial +0,85 V en dirección negativa; incremento de paso de 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Las imágenes topográficas de SECM de las muestras preparadas como secciones finas e inmersas en una disolución saturada de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{DMSO}$  0,10 M, en presencia de aire, revelaron interesantes diferencias, dependiendo del potencial aplicado al electrodo-punta. Cuando el potencial-punta es lo suficientemente negativo para producir la reducción del oxígeno disuelto (Cofré y Sawyer, 1986), el electrodo-punta refleja las diferencias locales en la conductividad del sustrato y permite evidenciar con gran nitidez zonas del núcleo metálico expuesto rodeadas por las capas de corrosión y regiones mineralizadas, como se representa en la figura 47. Si se establece un potencial suficientemente positivo para promover oxidación electroquímica de los iones cloruro (Aldous et al, 2006), las variaciones en la corriente de la punta pueden ser tomadas

como representativas de la concentración local de iones cloruro en el espacio comprendido entre la muestra y la punta, como resultado de la liberación de los cloruros procedentes de las capas de corrosión. Por consiguiente, el mapa topográfico con pseudocolor muestra las regiones de la superficie de la muestra donde hay concentraciones relativamente grandes de ión cloruro (figura 47). Los datos obtenidos sugieren que los iones cloruro están concentrados en las interfases núcleo/capa de corrosión y la región mineralizada/capa de corrosión. Estos hechos concuerdan con los datos bibliográficos, que muestran que los objetos totalmente mineralizados tienden a tener un bajo contenido en cloruros debido a la difusión de estos iones desde la capa de corrosión hacia el suelo. Éstos podrían desplazarse de las zonas mineralizadas a las zonas con metal, que soportan sitios anódicos con alta concentración de cargas positivas  $Fe^{2+}$ , de tal manera que la concentración de  $Cl^-$  se incrementaría progresivamente en las zonas metálicas (Watkinson et al, 2013).

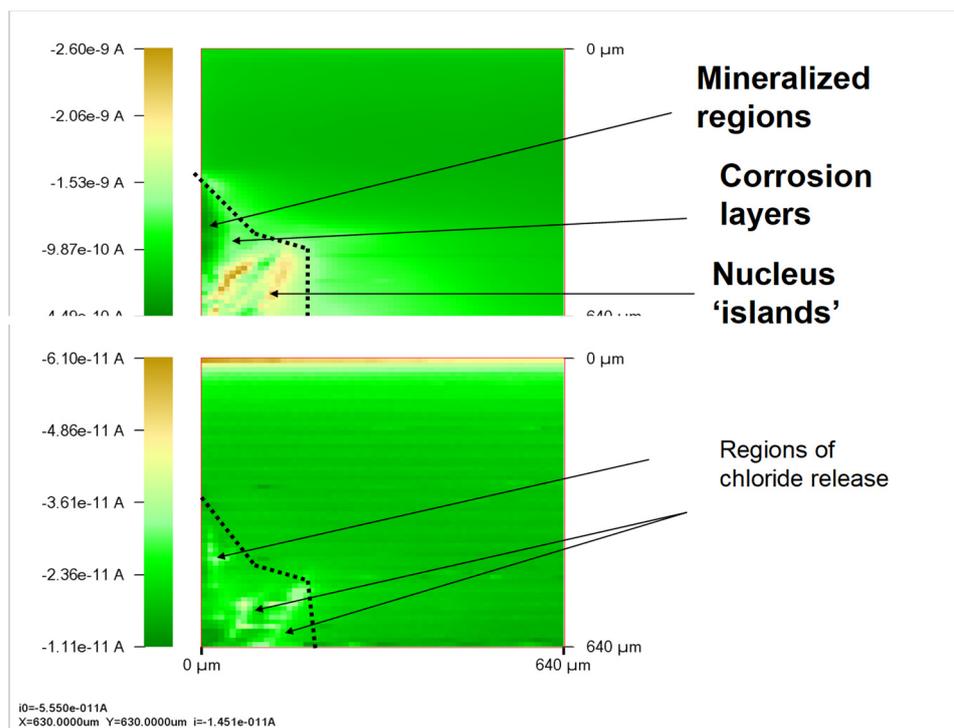


Figura 47. Imágenes topográficas tomadas por SECM de la muestra M1 en contacto con una disolución saturada  $Bu_4NPF_6/DMSO$  0.10 M, en presencia de aire. a)  $E_T = -1.05$  V,  $E_S = 0.00$  V; a)  $E_T = +0.75$  V,  $E_S = 0.00$  V.

La estrategia multitécnica desarrollada en este estudio ha llevado a cabo una caracterización completa de la capa de corrosión y depósitos superficiales microcristalinos de minerales exógenos.

La incorporación de técnicas nanoelectroquímicas, como el análisis mediante SCEM, ha supuesto una interesante innovación, que ha proporcionado datos específicos sobre el proceso de corrosión del hierro arqueológico y, en particular, sobre la distribución de iones cloruro en las diferentes regiones de las capas de corrosión aportando nuevos datos acerca del papel jugado por estos iones en los procesos degradativos del metal arqueológico enterrado.

### **3.4 Identificación de agentes de alteración**

Las posibles causas de deterioro en patrimonio cultural dependen de factores bióticos (macro y microorganismos), abióticos (físicos-químicos, climatológicos, topográficos, hídricos, etc.) y antropogénicos, que pueden alterar la integridad física, estructural, química y estética de los materiales.

En el caso de los materiales arqueológicos, el suelo es el medio que engloba habitualmente las piezas, y del que suelen depender los principales agentes de deterioro. El suelo es la parte superficial de la corteza terrestre, biológicamente activa, que proviene de la desintegración o alteración física y química de las rocas y de los residuos de las actividades de seres vivos que se asientan sobre él. Está constituido por un conjunto complejo de elementos físicos, químicos y biológicos: minerales, materia orgánica, gas, agua y seres vivos (microorganismos, líquenes, musgos, etc.). El suelo es la mezcla de todos estos elementos entre sí, y con agua y aire intersticiales, y desempeña importantes funciones de alteración y deterioro de los materiales arqueológicos. Cuando se extrae un objeto de su medio y se descontextualiza, su deterioro puede acelerarse, dependiendo de las nuevas condiciones ambientales y su relación con factores bióticos y antrópicos (Porto, 2000).

En la presente investigación se han diferenciado cuatro tipos de alteraciones en las esculturas, que se estudiarán seguidamente:

- Incisiones, roturas y fracturas causadas por factores antrópicos.
- Manchas e inclusiones coloreadas, como consecuencia de factores abióticos.
- Resina acrílica, como material de restauración empleado en intervenciones anteriores.
- Formación de pátinas microbiológicas.

### 3.4.1 Incisiones, fracturas, roturas

En todo el conjunto escultórico de Porcuna se aprecian roturas e incisiones, fruto de acciones violentas y ritos de destrucción de los símbolos asociados a las imágenes. La profundidad de las marcas denota la intencionalidad en la acción de destrucción de las esculturas y está relacionada con los útiles tecnológicos y armas de guerra empleadas en la época (Vallejo, 2012).

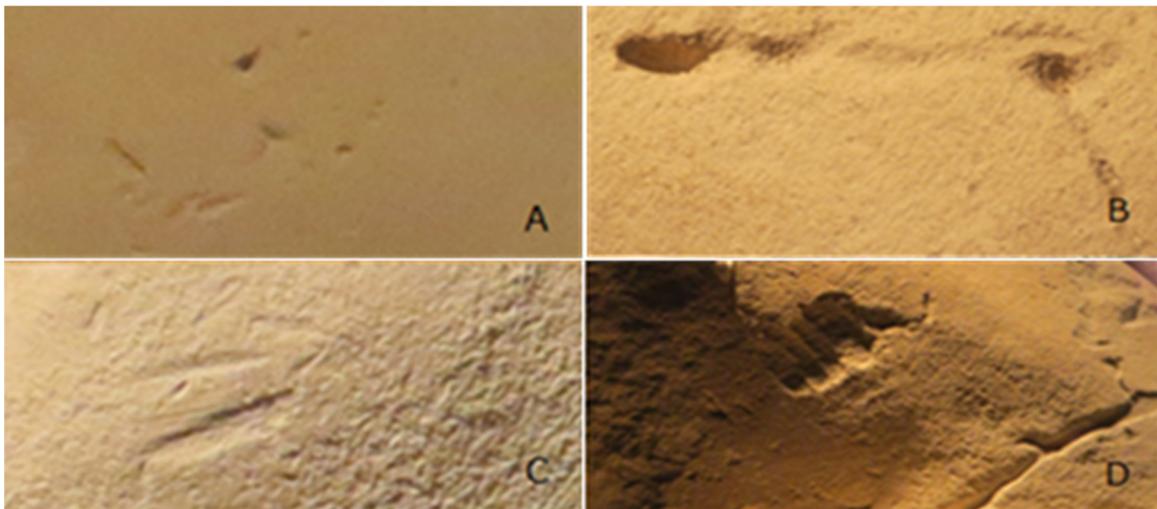
En un principio se pensó que el instrumental empleado en la destrucción de las esculturas podría proceder en su mayoría de la Meseta (Blanco, 1987) y que su aparición en Porcuna se debe a la presencia de mercenarios celtíberos, que ayudarían a controlar las rutas de transporte de la plata extraída en las minas de Sierra Morena (Blázquez y García, 1992, p. 53). Sin embargo, en torno a 1930 apareció un número mucho mayor de objetos de este tipo en la vertiente mediterránea de España, lo que llevó a definir una teoría alternativa, en el sentido de una influencia del mundo ibérico hacia la Meseta y no al revés, ya que en muchos casos los restos son tan antiguos o más que los anteriormente mencionados y derivan de prototipos mediterráneos (Cabré, 1990, pp. 222-223). La panoplia de objetos empleados como armas en el mundo ibero se presenta variable entre regiones y épocas, pero relacionada.

En Porcuna existe una variedad tipológica específica de útiles de guerra y armas, pero con raíces mediterráneas en la mayoría de su producción. La primera fase de producción de estas incisiones en la piedra, denominada “mágica”, se ve representada en grafismos, es decir, marcas en la piedra que parecen relacionados con armas de combate ofensivas y herramientas empleadas en su manufactura (Vallejo, 2012, p. 87). El armamento característico de la “fase antigua” o “panoplia aristocrática”, que comprende desde mediados del s. IV a. C hasta finales del s. V a. C. (Quesada, 2009, pp.116-117), permite asociar tipos de armas con las huellas que éstas han dejado en la superficie de la piedra, siendo los más importantes los que se describen a continuación:

Como arma fundamental aparece la lanza larga de hoja pesada y estrecha de fuerte nervio, aunque también se empleó la lanza ligera con punta más corta, un arma arrojada perforante casi idéntica al pilum ligero romano; así como el soliferreum, o jabalina forjada en una sola pieza de hierro, de unos 2 m de largo, 800 g de peso y punta corta con o sin aletas. Estas armas son especialmente aptas para ser arrojadas a 10 o 15 m de distancia. También se emplearon espadas cortas de hoja ancha de dos tipos: la espada de frontón, de hoja recta y ancha y empuñadura de lengüeta plana y la falcata, de hoja curva, doble filo y pomo rematado en cabeza de animal.

Se podría pensar que en un principio los íberos, en el proceso de destrucción, arrojaron a las esculturas armas perforantes a cierta distancia como las descritas pilum y soliferreum, provocando incisiones puntuales sin arrastre (figura 48A). Seguidamente emplearían armas de corta distancia, como la lanza larga de hoja pesada y estrecha de fuerte nervio, que podrían haber dejado un grafismo lineal de arrastre, que en el extremo final termina en una incisión más profunda y puntiaguda (figura 48B). En otros casos se habrían empleado armas cortas de enfrentamiento directo, como la falcata o espadas, que dejan marcas lineales con una similar profundidad en su extensión (figura 48C).

Se han observado también marcas dentadas (figura 48D) que se repiten en otras figuras de los conjuntos de Porcuna, y que no se han podido asociar a las armas descritas por Quesada. Este grafismo no es excepcional, y ha abierto la hipótesis de que podría tratarse de una herramienta de cantero, es decir, de un cincel plano dentado grande (Vallejo, 2012, p. 74). Por tanto, no se descarta la idea de que las propias herramientas de creación participaran en su destrucción.



*Figura 48. Posibles armas de destrucción a partir de los grafismos en las figuras: Jinete alancean al enemigo caído (A y D) y novillo-toro (B y C).*

Debido a la calidad del material, las incisiones no han resquebrajado la piedra ni alterado sus propiedades mecánicas. Por este motivo, se piensa que han podido quedar depositadas nanopartículas de las armas y herramientas empleadas para su destrucción. El estudio analítico del material depositado sobre las incisiones pretende por tanto encontrar restos de partículas metálicas u otros materiales, para determinar así la composición de las armas o herramientas que se emplearon para la talla y/o

destrucción de las esculturas. En la figura 49 se observa una incisión de destrucción con arrastre de material.



Figura 49. Incisión con arrastre de material en la muestra 0581.

### 3.4.1.1 Metodología

Se han seleccionado piezas que presentan incisiones de arrastre bien definidas y también incisiones puntuales profundas, debido a que la penetración de la incisión en el material pudo depositar restos del útil empleado como motivo de destrucción de las piezas. En la figura 50 se observa en la pieza 0581 una incisión de arrastre que ha sido utilizada como muestra para análisis.

Para caracterizar los posibles restos de materiales metálicos que conforman los utensilios y armas empleadas para la destrucción de las esculturas, la muestra se estudió mediante microscopía óptica (MO), microscopía óptica petrográfica (MOP), espectroscopia FTIR y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX).



Figura 50. Incisión de arrastre en 0581.

### 3.4.1.2 Resultados y discusión

#### Microscopía óptica

La imagen obtenida mediante microscopía óptica con iluminación episcópica (figura 51) muestra la micromorfología de la muestra. Se compone de agregados irregulares microcristalinos de la roca biocalcarenita (dimensión aprox. 200  $\mu\text{m}$ ), con presencia de abundantes partículas de tono pardo-negro y ocre, asociadas a minerales arcillosos y óxidos de hierro.

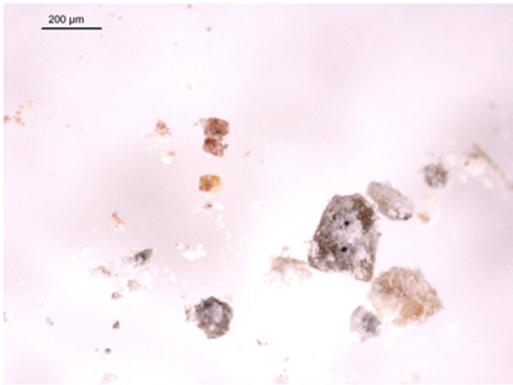


Figura 51. Iluminación episcópica muestra 0581.

#### Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo

Las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios con FESEM (figura 52) muestran estos mismos agregados, principalmente constituidos por la matriz microcristalina del material pétreo de las esculturas, en los que se aprecia con dificultad, dada su pequeña talla, inferior a 1  $\mu\text{m}$ , el hábito y textura superficial de las partículas que los conforman. Se identifican cristales de hábito tabular  $>2 \mu\text{m}$  (Feller, 1986) que se asocian a minerales arcillosos.

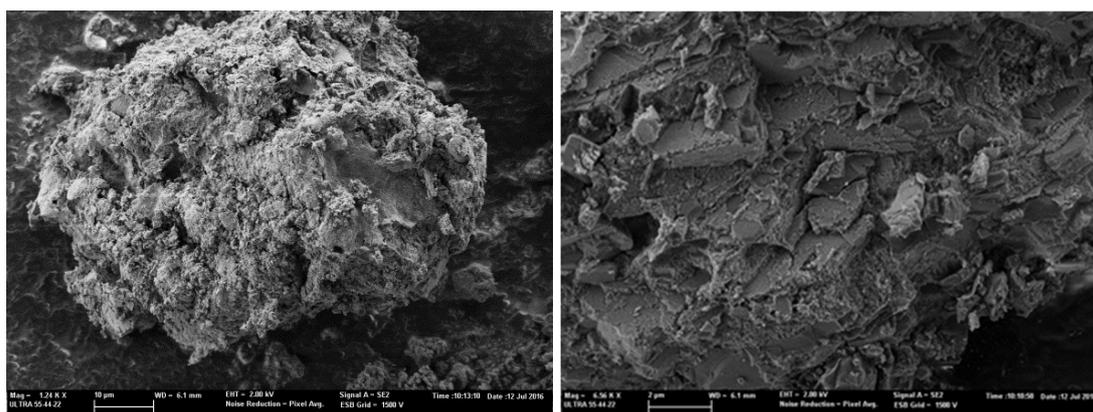


Figura 52. Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 Kv. A y b) de la muestra 0581.

El espectro de rayos X de la muestra obtenido en uno de estos agregados (figura 53, tabla 12) proporciona la composición elemental promedio de la fina capa de partículas de tierra roja y el material pétreo al cual está adherida. El elevado contenido en C y O, calculado mediante la aplicación del método ZAF se asocia, como en otras ocasiones en el estudio, al adhesivo de tipo *composite* (grafito+polímero sintético) usado para fijar la muestra al soporte portamuestras, que inevitablemente contribuye con radiación espúrea en el proceso de microanálisis. El elevado contenido en Ca se asocia a la calcita del soporte pétreo. La presencia de minerales arcillosos se confirma por la presencia de Si, Al, Mg, K y Fe en baja proporción.

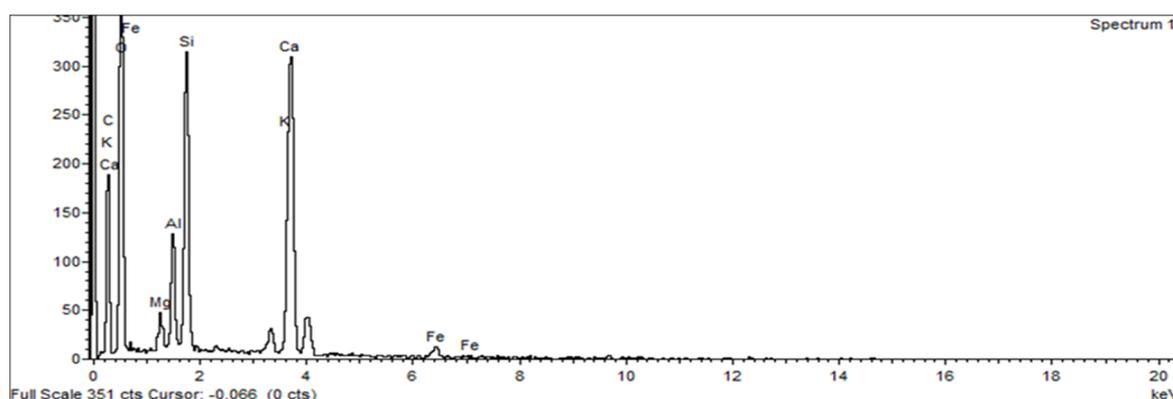


Figura 53. a) Espectro de rayos X obtenido en un área de 30x30 $\mu$ m de la muestra 0581.

Tabla 12. Composición elemental (expresada como % elementos) obtenida mediante FESEM-EDX.

Elemento	Composición elemental (% masa)
C	18,57
O	62,18
Mg	0,54
Al	2,07
Si	5,52
K	0,64
Ca	9,64
Fe	0,84
Total	100

## Espectroscopia FTIR

El espectro IR de la muestra (figura 54) está dominado por las bandas de absorción características de calcita, minerales arcillosos y cuarzo/sílice amorfa, que se asocian principalmente al soporte pétreo de la escultura, dada la similitud de los espectros IR correspondientes al soporte pétreo y a la muestra conteniendo pigmento. En la muestra pigmentada se identifica hematita con banda predominante a 530 y 560  $\text{cm}^{-1}$ , característica de partículas an-isodimensionales e isodimensionales (Helwig, 1993). Se identifica una banda débil a 573  $\text{cm}^{-1}$  que se asocia a magnetita.

La banda a 513  $\text{cm}^{-1}$  asociada a cuarzo/sílice amorfa en el soporte de roca biocalcarenita pura, aparece en la muestra desplazada a 519  $\text{cm}^{-1}$ . Esta modificación podría estar causada por interacciones entre la sílice amorfa de la roca y los óxidos de hierro del pigmento.

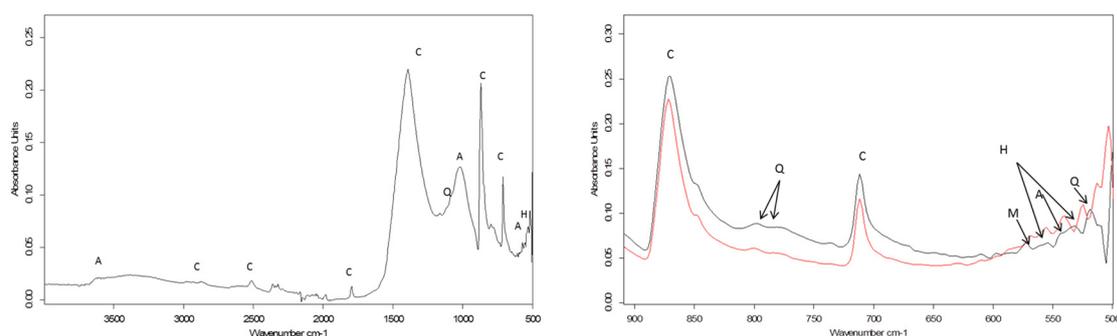


Figura 54. a) Espectro IR de la muestra 0581; b) detalle del espectro IR de la muestra (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja) en la región 900-500  $\text{cm}^{-1}$  A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, M: magnetita, Q: cuarzo, S: sulfato de calcio.

Al igual que en el estudio de materiales metálicos de las herramientas empleadas en la manufactura de las esculturas, no se han hallado partículas metálicas que pudieran determinar la naturaleza de las armas y utensilios que se emplearon para su destrucción. Los resultados han vuelto a presentar la composición del sustrato.

### 3.4.2 Depósitos coloreados

En este apartado se estudia la composición y procedencia de las alteraciones por manchas de óxidos anaranjadas que pueden encontrarse en algunos fragmentos de escultura (figura 55), y que pueden haber sido provocadas por la migración de minerales ferrosos contenidos en la tierra del yacimiento o por sustancias tintóreas causadas por microorganismos.

Los minerales, como cualquier otro compuesto químico, sólo son estables en unas condiciones definidas de temperatura, presión y fluidos, y comienzan a transformarse a medida que se modifica su medio ambiente (Mediavilla, 2014). Los filosilicatos -caolinitas, serpentinas y cloritas-, arcillas fibrosas -sepiolita o paligorskita- y óxidos e hidróxido de hierro y aluminio- presentes en el suelo, son aportados por la disgregación de la roca al destruirse la red cristalina, y son denominados “formadores de suelo” (Juárez et al, 2006). Los óxidos metálicos y los minerales arcillosos son los minerales que se hidratan con más facilidad, generando hidróxidos frecuentemente coloreados.

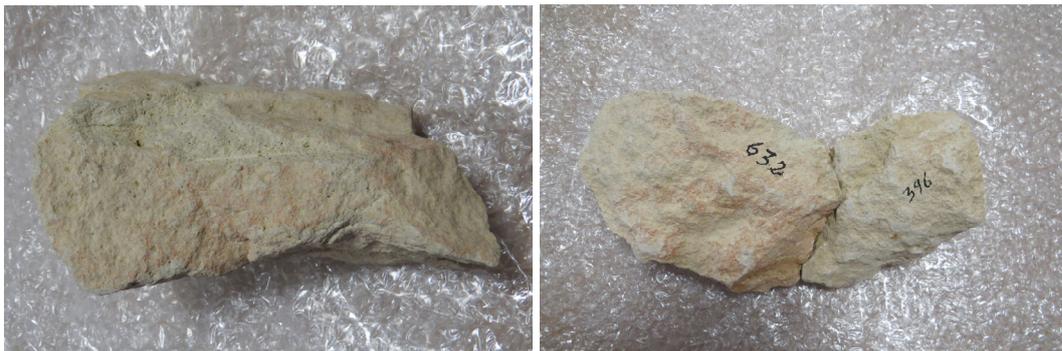


Figura 55. Depósitos de color anaranjado en los fragmentos 0530 y 0632 respectivamente.

#### 3.4.2.1 Metodología

Se han estudiado dos muestras con presencia de manchas anaranjadas sobre la superficie de las piezas observadas en el estudio de campo. En concreto pertenecen a la cara interior de la escultura, es decir, a la superficie fragmentada. Se presentan los resultados de la pieza 0632 (figura 56).

La muestra se obtuvo por raspado en superficie del área coloreada, con la premisa de no eliminar partículas del sustrato para no contaminar la muestra, y se realizó un análisis por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido por emisión de

campo con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX) y espectroscopia FTIR para identificar su morfología y caracterizar su composición elemental.



Figura 56. Depósitos de color anaranjado en las piezas 0353, 0632 y 0353.

### 3.4.2.2 Resultado y discusión

#### Microscopía óptica

Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica con iluminación episcópica (figura 57) muestran la micromorfología de esta muestra. Se trata de agregados irregulares microcristalinos de la roca biocalcarenita (dimensión aprox. 200  $\mu\text{m}$ ) y agregados de tono pardo-negro y ocre asociadas a minerales arcillosos y óxidos de hierro.



Figura 57. Iluminación episcópica muestra 0632.

## Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X

En la imagen obtenida mediante FESEM (figura 58) se identifican cristales de hábito laminar y talla pequeña  $<1 \mu\text{m}$  (Feller, 1986) que se asocian a minerales arcillosos y/o hematita.

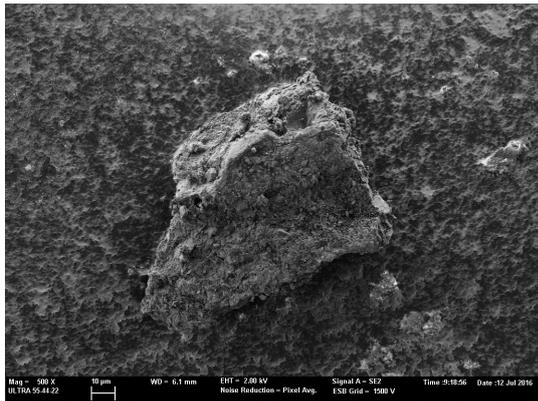


Figura 58. Imagen en electrones secundarios adquirida a 3 Kv. Muestra 0632.

La presencia de minerales arcillosos se confirma por la presencia de Si, Al, Mg y K y la presencia de sulfato de calcio parcialmente hidratado por la señal de S. El porcentaje superior al 28,37% de Fe encontrado en algunos análisis puntuales indica la presencia de hematita.

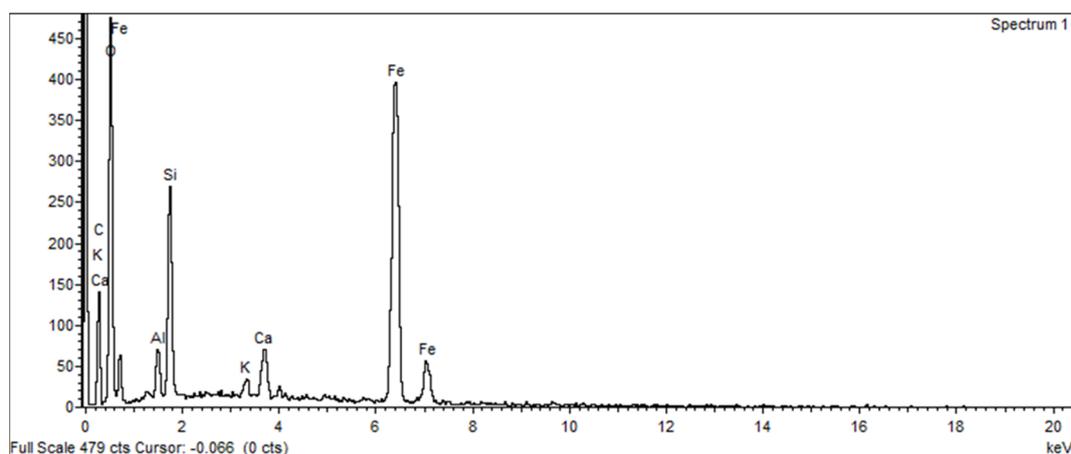


Figura 59. Espectros de rayos x obtenidos de un área de la muestra (100x100).

La presencia de óxidos depositados sobre la superficie interna, fragmentada en distintas piezas (figura 59), descarta la posibilidad de que pertenezcan a una capa de policromía, e implica que los óxidos anaranjados forman parte de la composición del soporte pétreo por contacto con la tierra donde se encontraban depositados debido a la influencia de las condiciones climáticas.

### 3.4.3 Inclusiones coloreadas

La presencia de oxígeno y agua en un medio ambiente es causa suficiente para iniciar el proceso de corrosión de un metal. Otros factores importantes son la presencia de sales, microorganismos, la acción de la luz y otras sustancias oxidantes. El tipo de metal es también determinante en estos procesos, siendo los metales preciosos son mucho menos propensos a la corrosión que las aleaciones. Según España, Montiel, López-segura y Aldaz (1985, p. 186) “La facilidad de oxidación o corrosión de los metales y aleaciones normalmente presentes en objetos arqueológicos aumenta en el orden: oro, platino, plata, cobre, bronce, latón, estaño, hierro y zinc”.



Figura 60. Inclusiones de óxidos en las piezas 0641 y 1273.

En el yacimiento arqueológico se han hallado metales próximos a la zona de enterramiento de las esculturas, por lo que se piensa que las inclusiones de color marrón (figura 60) podrían corresponder al contacto de la superficie de la piedra con un metal como el hierro.

#### 3.4.3.1 Metodología

Solamente se ha observado presencia de inclusiones puntuales de color marrón en dos fragmentos de escultura, 0641 y 1273 (figura 61). Ambas han ofrecido resultados similares, por lo que sólo se presentan los resultados obtenidos en la muestra 1273 (figura 61).

Se ha prestado especial atención en obtener una muestra del depósito marrón sin llegar al sustrato, para no contaminarla con los elementos característicos de la piedra. La muestra se extrajo con bisturí y se han observado al microscopio óptico (MO), al

microscopio electrónico de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X y analizado por espectroscopia FTIR.

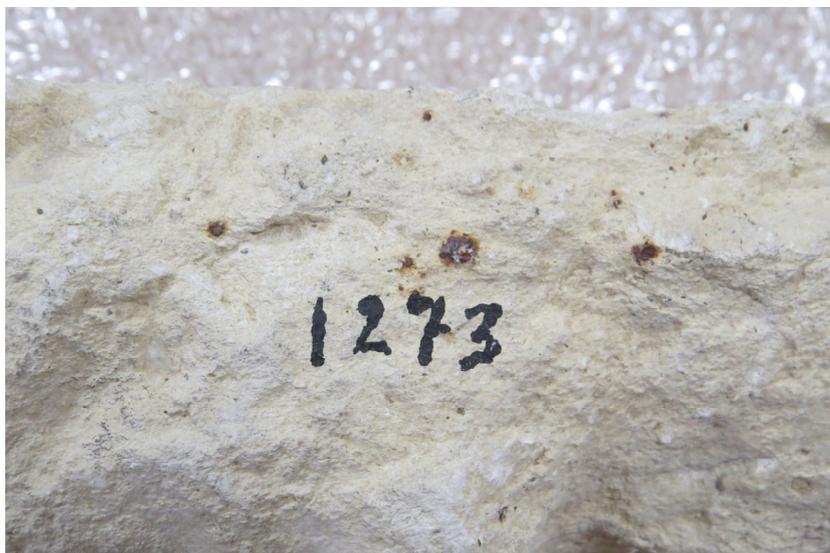


Figura 61. Inclusiones de color marrón en el fragmento 1273.

### 3.4.3.2 Resultados y discusión

#### Microscopía óptica

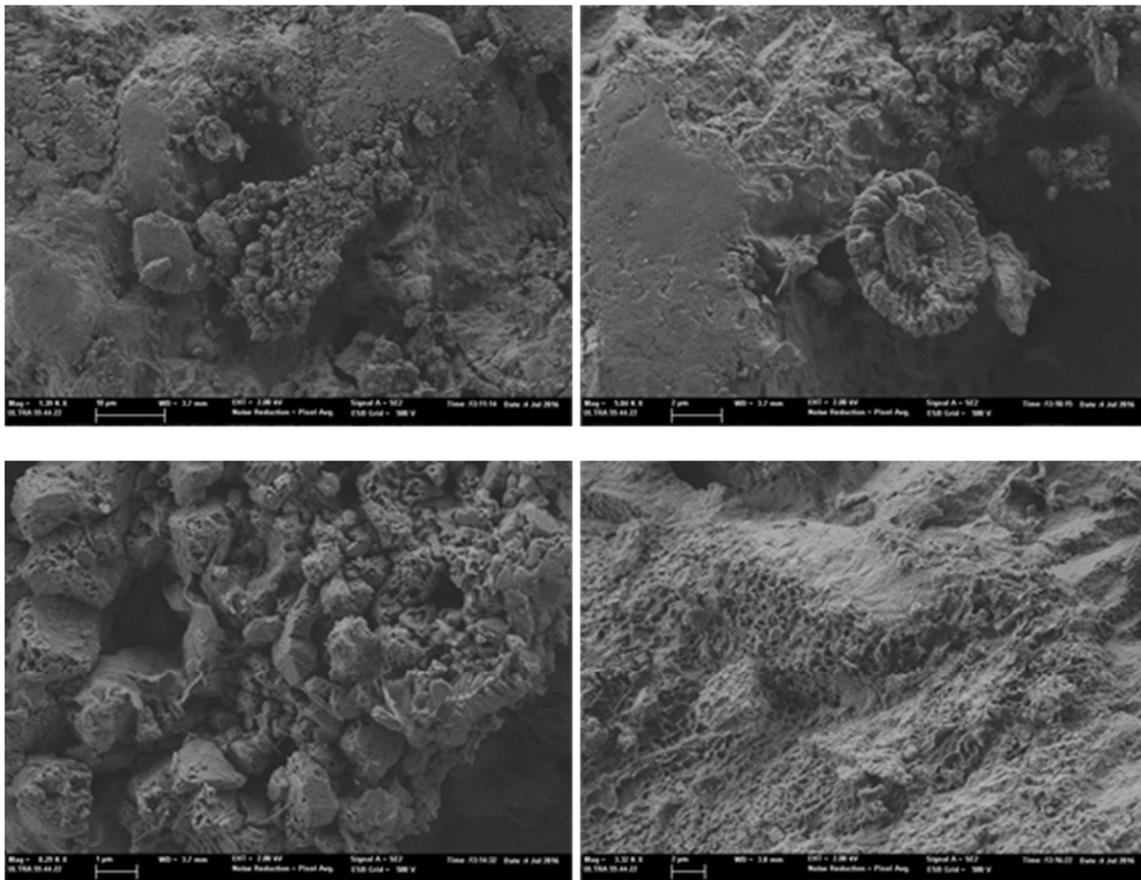
Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica con iluminación episcópica muestran la micromorfología de esta muestra (figura 62). Se trata de agregados irregulares microcristalinos de tonalidad anaranjada (dimensión máxima aprox. 800  $\mu\text{m}$ ).



Figura 62. Iluminación episcópica de la muestra 1273.

## Microscopia electrónica de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X

Las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios con FESEM muestran estos mismos agregados, principalmente constituidos por partículas de tamaño inferior a  $1\ \mu\text{m}$  (figura 63). Se identifican cristales de hábito acicular de longitud en el rango  $200\text{-}400\ \mu\text{m}$  que se asocian a minerales arcillosos y cristales de morfología irregular y laminar asociados a whewellita/weddellita, goethita y hematita.



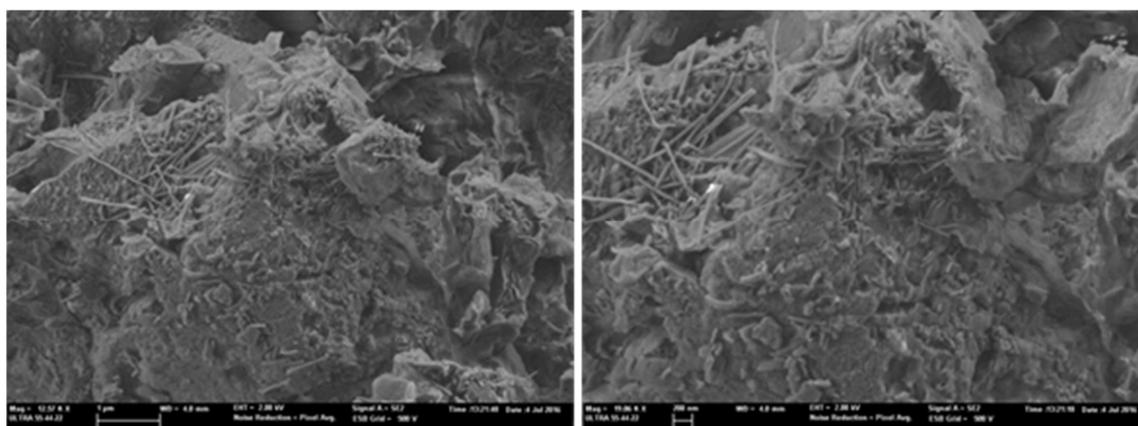


Figura 63. Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 kV. A) Imagen general de la muestra, B) detalle de microorganismo, C) cristales equidimensionales, D) agregados laminares en forma de panal de abeja, E) cristales aciculares de naturaleza arcillosa y F) detalle de los cristales aciculares de naturaleza arcillosa.

En la muestra también se identifican estructuras de naturaleza microbiológica o cocolitos, que forman la estructura externa mineralizada (calcita) o cooesfera de algas marinas de tipo cocolitóforo probablemente *Calcidiscus leptoporus* que también forman parte de la roca biocalcarenita que conforma las estructuras.

El espectro de rayos X obtenido en uno de estos agregados proporciona la composición elemental promedio de la muestra. El porcentaje superior al 25% de Fe en la muestra confirmaría la presencia mayoritaria de óxidos de hierro. La presencia de minerales de tipo aluminosilicato se confirma por la presencia de Si, Al, Mg y K en baja proporción. El contenido en Ca se asocia a calcita o materiales calcáreos (figura 64, tabla 13).

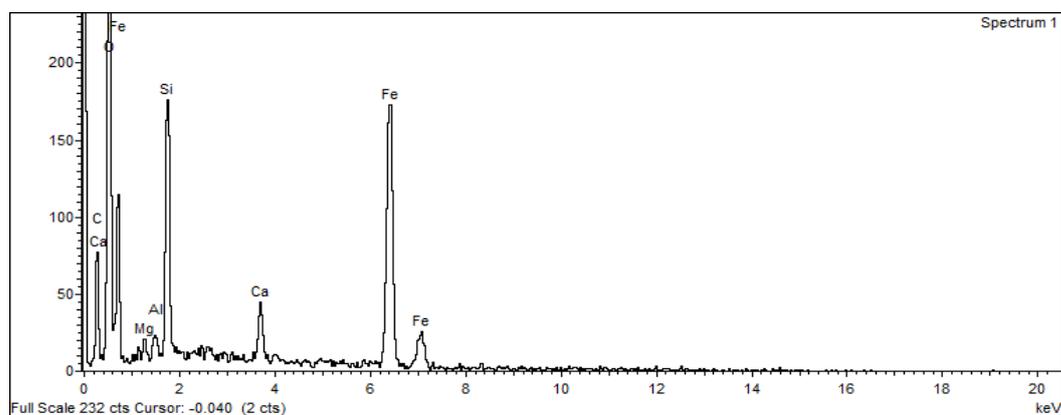


Figura 64. Espectros de rayos x obtenidos de un área de la muestra (100x100). Muestras 0641 y 1273 respectivamente.

Tabla 13. Composición elemental (expresada como % elementos) obtenida mediante FESEM-EDX de la muestra 1273.

Elemento	Composición elemental (% masa)
C	15,88
O	50,14
Mg	0,59
Al	0,41
Si	5,77
Ca	1,73
Fe	25,47
Total	100

### Espectroscopia FTIR

El espectro IR obtenido en la muestra (figura 65) está dominado por las bandas de absorción características de whewellita/weddellita, calcita y minerales de tipo arcilla/plagioclasa y cuarzo/sílice amorfa, que se asocian principalmente al soporte pétreo de la escultura, dada la similitud de los espectros IR correspondientes al mismo. También se identifican goethita y hematita. En la tabla 14 se muestran las bandas características de los minerales identificados.

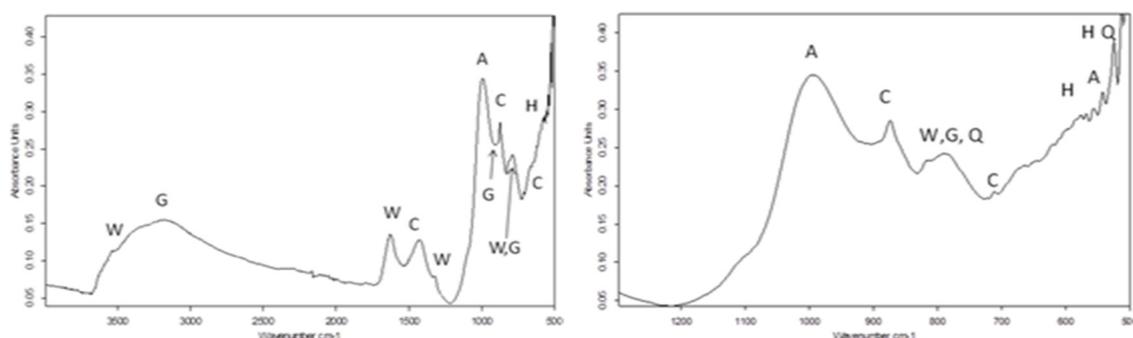


Figura 65. a y c) Espectro IR de la muestra 1273. A: arcillas/ plagioclasa, C: calcita, H hematita, W: whewellita/weddellita, Q: cuarzo, G: goethita y; b y d) Detalle del espectro IR de la muestra en la región 900-500  $\text{cm}^{-1}$ . A: minerales arcillosos. A: arcillas/plagioclasas, C: calcita, H hematita, W: whewellita/weddellita, Q: cuarzo, G: goethita.

Tabla 14. Relación de la longitud de onda a 1600  $\text{cm}^{-1}$  de los minerales identificados en la muestra 0641 y 1273.

Minerales identificados	Bandas IR ( $\text{cm}^{-1}$ )
Calcita	2873 (vibración $2\nu_3$ grupo carbonato) 2515 (vibración $2\nu_2+\nu_4$ grupo carbonato) 1798 (vibración $2\nu_1+\nu_4$ grupo carbonato) 1425, 1397 ( $\nu_3$ , vibración de tensión simétrica del grupo carbonato) 878 ( $\nu_2$ , vibración de flexión fuera del plano del grupo carbonato) 710 ( $\nu_4$ , vibración de flexión en el plano del grupo carbonato)
Whewellita/Weddellita (oxalato de calcio mono- y dihidrato)	3541, 3400 (vibración de tensión de grupos hidroxilo) 1627 (vibración de tensión asimétrica grupo COO) 1324 (vibración de tensión simétrica grupo COO) 789 (vibración grupo -COO)
Minerales arcillosos/plagioclasas	3380 (vibraciones de tensión de agua) 994 (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos) 910 (vibración de deformación de hidroxilos internos) 542 (vibración de flexión OH)
Cuarzo	1089 (hombro) (vibración de tensión de los enlaces Si-O de los silicatos simetría E) 798,778 (doblete Ozt) 512 (vibración de deformación de enlaces Si-O)
Goethita	3185 (vibración de tensión de grupo hidroxilo) 892 (hombro) (vibración de flexión OH) 790 (hombro) (vibración de flexión OH)
Hematita	524 (vibración de tensión de enlaces Fe-O an-isodimensional) 557 (vibración de tensión de enlaces Fe-O isodimensional)

Este tipo de alteraciones se ha manifestado como presencia de inclusiones puntuales de 0.5 a 1 mm de grosor aproximadamente en los fragmentos 0641 y 1273 siendo una forma de alteración excepcional, aunque representativa de su estado general de conservación. La presencia de minerales arcillosos y cristales de morfología irregular y laminar, asociados a whewellita/weddellita, goethita y hematita en contacto con la piedra durante un periodo prolongado de tiempo, explicaría el elevado porcentaje de contenido de este hierro en la muestra. También podría asociarse a algún tipo de arcilla procedente del terreno que ha cristalizado en superficie, ya que el tipo de material arcilloso hallado es comúnmente asociado con el característico soporte pétreo de las esculturas.

#### 3.4.4 Intervenciones de restauración

Las operaciones de consolidación, junto a las de limpieza y restauración, son muy habituales en patrimonio arqueológico y permiten que estos bienes, habitualmente friables y frágiles, puedan ser manipulados, estudiados y observados. En material pétreo, la consolidación se utiliza para mejorar la cohesión de la piedra erosionada cuando existen patrones de desintegración graves y una pérdida de cohesión profunda.

Los tratamientos de consolidación se cuentan entre las acciones de restauración más delicadas, debido a su irreversibilidad y la probabilidad de causar efectos no deseados, como la posible pérdida de la superficie que se suponía que se debía preservar. Este riesgo justifica los numerosos estudios que se han desarrollado sobre consolidantes en piedra, empleando diversas técnicas instrumentales como espectrometría UV-Visible, cromatografía de pirólisis gases y espectrometría de masas (Py-GC-MS), espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), entre otras, (Peris et al, 2009; Osete y Doménech, 2006, Horie et al, 2000; Pinto y Rodrigues, 2008).

Desde mediados del siglo XX, los polímeros sintéticos casi han reemplazado a la aplicación de productos naturales tradicionales en la intervención de objetos arqueológicos, destacando las resinas epoxi, cianocrilatos, poliuretanos, y especialmente los polímeros acrílicos y vinílicos (Zoghiami et al, 2005, Villegas et al, 2003, Elder et al, 1997).

El Paraloid B-72 es posiblemente el consolidante orgánico más empleado en este campo. Es un copolímero de metilacrilato y etilmetacrilato 70/30 (MA-EMA) que se comercializa en pellets y se aplica introduciéndolo en los materiales a tratar empleando un medio líquido, que suele ser acetona, aunque es también soluble en ésteres e hidrocarburos aromáticos. Es una resina termoplástica de dureza media, con el punto de reblandecimiento a 95°C aproximadamente y punto de fusión a 150°C. Cuando el disolvente se evapora, el producto se endurece en el interior de las piezas, actuando como relleno de pequeñas grietas y adhesivo de unas piezas con otras, formando una película transparente. Es hidrorrepelente, convirtiendo al material en poco permeable y reduciendo la absorción de agua en superficie, ya sea en la capa más superficial o en profundidad.

En comparación con otros consolidantes y adhesivos, el Paraloid B-72® muestra ventajas como su estabilidad y la capacidad de formación de películas finas (Shelton y Chaney, 1993). También puede resolubilizarse si así se desea, mientras que los adhesivos acrílicos y vinílicos de base acuosa, o los que secan por reacción química, como los cianocrilatos o las resinas epoxi, son más insolubles a largo plazo.

La estabilidad de este polímero se ha puesto de manifiesto en muchas piezas arqueológicas de todo tipo tratadas desde la segunda mitad del siglo XX y ha sido también testada en pruebas de envejecimiento acelerado, mostrando en general buenos resultados (Ciabach, 1983; Howells et al, 1984; Lazzari y Chiantore, 2000; Bracci y Melo, 2003; Cocca et al, 2004; López, 2012).

No obstante, se debe tener en cuenta que, si la proporción de resina empleada es elevada, modifica las características cromáticas de la parte tratada y si su densidad es elevada dificulta la penetración y favorece al amarilleamiento y craquelado. Asimismo, las condiciones ambientales tales como la luz, las fluctuaciones de temperatura y humedad relativa, la contaminación atmosférica y las actividades humanas favorecen su deterioro, por lo que se requieren estudios adicionales para comprender de forma más completa su comportamiento y mejorar sus prestaciones.

Los informes de restauración de las esculturas de Cerrillo Blanco (IAPH 1997,1998, 2000, 2001, 2002; González, 2000) indican que las zonas más erosionadas de las esculturas se consolidaron con Paraloid B72. Sin embargo, en el estudio de materiales del yacimiento arqueológico, se describe mediante espectroscopia FTIR la presencia de resina acrílica en la mayor parte de las muestras superficiales tomadas de todo el conjunto, no estando su uso focalizado en zonas concretas.

Este tratamiento no parece justificado, debido a que las esculturas de encontraban en un estado óptimo de conservación, tanto en el momento de su descubrimiento como en la actualidad, y su aplicación ha enmascarado los materiales originales, dificultando o impidiendo en muchos casos la obtención de los resultados en los estudios realizados.

En consecuencia, se propone evaluar la estabilidad del Paraloid B72 en tratamientos de consolidación en el conjunto escultórico de Cerrillo Blanco a través de la preparación de probetas de policromías realizadas en dispersión acuosa (agua y agua de cal) que fueron consolidadas empleando disoluciones de este producto en acetona al 5% y 10% respectivamente. Para imitar el deterioro del polímero acrílico, las probetas preparadas fueron sometidas a envejecimiento artificial acelerado mediante exposición a luz ultravioleta y su estabilidad se ha testado mediante ensayo de resistencia a la abrasión, ensayo de absorción de agua y medida de color, así como espectroscopia FTIR, para mostrar la similitud de bandas asociadas al componente acrílico entre las probetas de laboratorio y las esculturas.

### 3.4.4.1 Metodología

#### Elaboración de probetas

Se ha propuesto reproducir las características de la escultura policromada según los resultados obtenidos en la caracterización de materiales de Cerrillo Blanco recogidos en el *capítulo 1* y el estudio de aglutinantes del *capítulo 3*. Para ello, se ha preparado una probeta de roca de la cantera Santiago de Calatrava, cortada con una cortadora de piedra al agua S-SAW400 de motor 2.000 W con 3.000 r.p.m. y una hoja de sierra de diamante de alta calidad Ø 400 mm.

La probeta fue dividida en seis partes y policromada con una *arcilla roja K40520* (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG, Aichstetten, Alemania) con las mismas características mineralógicas que la muestra de policromía de las esculturas. El pigmento se mezcla en unos casos con agua y en otros con agua de cal y se aplica sobre el sustrato por aspersión con brocha. Se dejó secar durante 96h antes de extender una capa delgada y homogénea de Paraloid B72 (CTS, Madrid, España) disuelto en acetona (CTS, Madrid, España) al 5% y 10% sobre las probetas, dejando una muestra de referencia sin tratar (figura 66). Las probetas se dejaron secar durante 30 días y se envejecieron por radiación UV durante 500h.

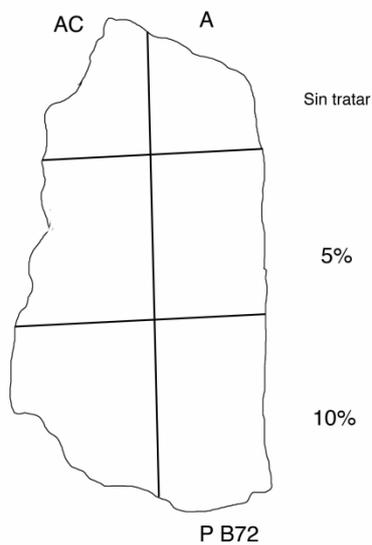


Figura 66. Probetas piedra policromada aglutinada en agua (A) y agua de cal (AC) y consolidada en Paraloid B72 (P B72) al 5% y 10% respectivamente, dejando una muestra de cada tipo sin tratar.

### **Envejecimiento Acelerado por Irradiación Ultravioleta**

Las probetas fueron sometidas a envejecimiento acelerado por irradiación con luz ultravioleta para evaluar la estabilidad y resistencia del consolidante. El ensayo (Berger 1972; Chiantore 2001, Feller 1994) ha consistido en la exposición de las probetas a la luz UV durante 500h en una cámara modelo QUV-Basic, con una temperatura constante de 45°C. La unidad contiene 8 lámparas fluorescentes UV modelo QUVB-315EL (radiance de 0.77W/m/nm), con equivalencia a lámparas fluorescentes de 40 watt. Emisión de radiación máxima de 295 nm. El nivel de irradiación de estas lámparas es aproximadamente 10 veces mayor que el del ambiente natural (Brennan y Fredor, 1987).

### **Ensayo de resistencia a la abrasión**

Para el ensayo de abrasión se ha utilizado un abrasímetro lineal de la casa Taber 5750, *Linear Abraser. Taber Industries*, simulando el desgaste de la policromía envejecida sin tratar o consolidada con paraloid B72. El abrasímetro consta de un brazo horizontal con una barra en perpendicular acoplada. En su extremo se adaptan los distintos tipos de puntas abrasivas. Este brazo se prolonga para escoger el tipo de velocidad, número de ciclos y recorrido, experimentando un movimiento de derecha a izquierda. El movimiento lineal arrastra consigo el brazo, que incide directamente sobre la probeta mediante su punta abrasiva (Santos et al, 2017).

Para la realización del ensayo, se ha seguido en la medida de lo posible, la norma UNE-EN 14157 (2005). Se utilizó una goma blanda CS-10F a una velocidad de 15 ciclos por minuto, en un recorrido de 12,7 mm. Las probetas se sometieron dos veces a la abrasión. La primera a 15 ciclos y la segunda a 35 ciclos. Los resultados se valoraron por inspección visual con luz rasante.

### **Ensayo de absorción de agua. Absorción por gotas.**

La velocidad de absorción de gotas de agua se define como el tiempo que tarda en ser absorbida una cantidad determinada de agua por la superficie de un material. Este ensayo es útil para evaluar el efecto de los tratamientos hidrófugos.

Se parte de una probeta seca que debe tener una superficie plana, horizontal y lo suficientemente grande como para que la distancia mínima entre dos gotas sea superior

a 0,5 cm. En la realización del ensayo se utilizó una pipeta mecánica ultraligera *Eppendorf Research plus* con un volumen total de 1ml, situada a 1 cm de la superficie de la muestra. Se aplicaron gotas de agua destilada de 0,01 ml sobre la superficie del material, con una separación de entre 0,5 – 1 cm. El tiempo de absorción de las gotas por la superficie de la piedra se mide con un cronómetro y mide la eficacia del consolidante según el grado de permeabilidad (figura 67). Este ensayo se realizó tras el envejecimiento UV de las probetas según la norma UNE-EN 22182 (1985).



Figura 67. Pipeta de volumen ajustable.

### **Medida de color**

Se utilizó un espectrofotómetro Konica-Minolta CM-700d siguiendo la normativa UNE-EN 15886 (2011). Con las mismas características y medidas descritas en el apartado de instrumentación en el presente capítulo.

### **Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros de absorción IR se obtuvieron mediante un espectroscopio FTIR modelo Vertex 70 (Bruker Optik GmbH), con las mismas características descrito en el apartado de instrumentación del presente capítulo.

### 3.4.4.2 Resultados y discusión

#### Ensayo de abrasión

Se realizaron 15 ciclos de abrasión en cada mezcla y mediante examen visual se observó que la policromía con mayor resistencia es la probeta de aguacal al 10% seguida de la probeta de policromía disuelta en agua con la misma proporción de consolidante (figura 68a). En la prueba de 35 ciclos la probeta de agua consolidada al 10% comenzó a erosionarse (figura 68b).

En las probetas de policromía sin consolidar, la mezcla con aguacal presenta menor resistencia a la abrasión que la probeta con agua, aunque la diferencia es mínima. En definitiva, a mayor presencia de consolidante en la mezcla, mayor es la resistencia a la abrasión.

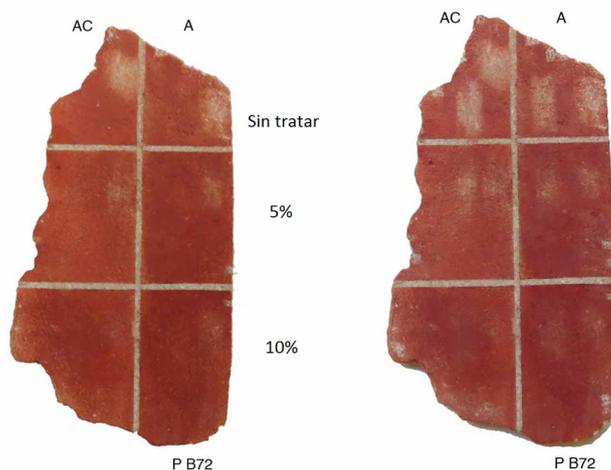


Figura 68. Ensayo de abrasión en consolidantes. a) Primer ensayo de abrasión con 15 ciclos lineales y b) segundo ensayo de abrasión añadiendo un ensayo de abrasión de 35 ciclos.

#### Ensayo de la gota

En el ensayo de absorción de agua (tabla 15) se observa que el agua penetra con mayor rapidez en la roca natural sin tratar que en las probetas de policromía. Al mismo tiempo, penetra con más facilidad en las probetas de policromía sin tratar que en las probetas consolidadas, siendo la probeta de agua consolidada al 5% en paraloid B72 la siguiente muestra más permeable al agua.

Tabla 15. Tiempo de absorción de mezcla agua+aglutinante y aguacal+aglutinante. El tiempo de absorción del agua en el sustrato sin tratar, es el promedio de tres medidas.

Probeta	Materiales	Proporción	Tiempo de absorción (s)
Sustrato		Sin tratar	321
		Sin tratar	370
Paraloid B72	Agua	5%	719
		10%	596
	Aguacal	Sin tratar	560
		5%	791
		10%	930

En la imagen 69 se observa la tensión superficial del agua en las probetas consolidadas. En definitiva, en ambos medios de disolución (agua y aguacal) la muestra con mayor concentración de consolidante presentó mayor resistencia a la permeabilidad del agua, siendo la probeta de aguacal consolidada con resina acrílica la que ha mostrado mayor impermeabilidad al agua.

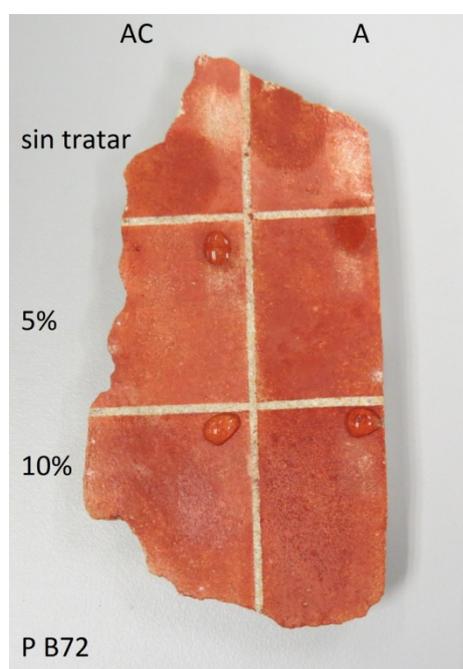


Figura 69. Tensión superficial de la gota de agua sobre las probetas de policromía.

### Medida de color

La tabla 16 ofrece los valores CIELAB  $L^*$  y  $C^*_{ab}$  del ensayo de consolidante acrílico. Las probetas sin consolidar presentan los valores de luminosidad  $L^*$  más altos, siendo la probeta de agua la más luminosa. La luminosidad disminuye con la aplicación del paraloid B72 y su concentración. Las muestras sin tratar envejecidas disminuyen en luminosidad, a diferencia de las muestras consolidadas.

Los valores de cromaticidad se presentan similares en ambas probetas. Al envejecer la muestra se observa una ligera disminución de los valores del croma  $C^*_{ab}$  a excepción de la probeta de aguacal, que presenta un ligero aumento.

Tabla 16. Coordenadas  $L^*$   $a^*$   $b^*$  de las probetas realizadas con aglutinante Paraloid, antes y después del envejecimiento acelerado con luz UV durante 500 horas.

Probeta	Paraloid B72 %	$a^*$		$b^*$		$L^*$	
		Inicial	500h	Inicial	500h	Inicial	500h
Agua	Sin tratar	26,21	25,52	24,45	23,24	52,72	51,57
	5%	26,60	25,93	25,84	24,80	49,41	49,86
	10%	25,77	25,39	23,06	22,43	44,08	45,21
Aguacal	Sin tratar	24,24	24,12	22,90	22,22	50,35	49,41
	5%	26,00	25,06	22,88	21,74	43,47	44,78
	10%	25,41	25,40	22,99	23,03	43,40	44,89

A simple vista, no se observan cambios cromáticos entre las probetas de policromía sin tratar y las probetas consolidadas. Debido a esta causa no se observó durante el trabajo de campo de esta tesis que las esculturas estuviesen en su mayoría consolidadas con resina acrílica, enmascarando en parte los materiales originales.

### Espectroscopia FTIR

Los espectros IR de la probeta de policromía disuelta en agua y aguacal (figura 70 y 71) muestran las bandas características de una roca caliza policromada con arcilla roja. Los principales componentes son: calcita, cuarzo, arcillas y hematites.

Además, las muestras consolidadas exhiben las bandas de resina acrílica a 2934 y 2923  $\text{cm}^{-1}$ , asociada con la modulación de los modos vibratorios del esqueleto hidrocarbonado en la muestra de pigmento disuelta en agua. En la muestra de aguacal se hallaron picos similares de menor intensidad. Las bandas 1754, 1725 y 1637  $\text{cm}^{-1}$  en

la arcilla mezclada con agua y la banda a  $1727\text{ cm}^{-1}$  en la muestra de arcilla en aguacal, se asocian con la modulación vibratoria de la formación del éster.

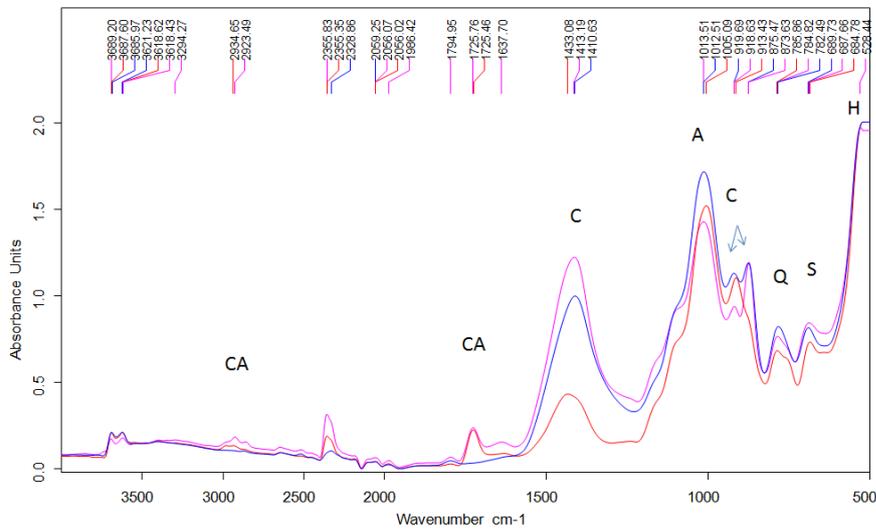


Figura 70. Espectro IR de la muestra de policromía (arcilla disuelta en agua) envejecida 500h. Sin tratar (línea azul), consolidada con paraloid B72 al 5% (línea roja) y consolidada con paraloid B72 al 10% (línea rosa). A: arcilla, C: calcita, Q: cuarzo, H: hematita, S: sulfato de calcio y CA: consolidante acrílico.

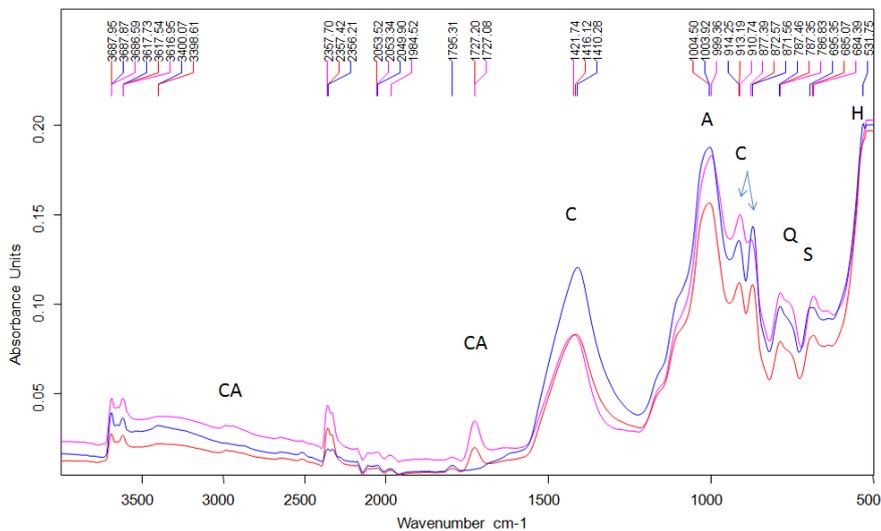


Figura 71. Espectro IR de la muestra de policromía (arcilla disuelta en aguacal) envejecida 500h. Sin tratar (línea azul), consolidada con paraloid B72 al 5% (línea roja) y consolidada con paraloid B72 al 10% (línea rosa). A: arcilla, C: calcita, Q: cuarzo, H: hematita, S: sulfato de calcio y CA: consolidante acrílico.

En las muestras de policromía realizadas con agua y agua de cal, solo hay presencia de bandas características de materiales inorgánicos. En el caso de las probetas consolidadas, las bandas de materia orgánica son características de la resina acrílica.

En los resultados obtenidos por espectroscopia FTIR en las muestras de policromía de las esculturas, el espectro IR presenta similitud con las muestras consolidadas en resina acrílica. Dicha semejanza respalda la hipótesis de que los íberos pudieron aplicar el color directamente sobre la piedra o aplicarse en dispersión acuosa. El agua podría llevar disueltas especies iónicas tales como  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{CO}_3^{2-}$  característicos del soporte calizo, que podrían haber precipitado en cristales de calcita.

La aplicación de Paraloid B72 sobre las esculturas de Cerrillo Blanco no supone a corto plazo un deterioro del original, por la baja concentración de su mezcla, no se observa diferencia cromática relevante entre las muestras sin tratar y las muestras consolidadas, observándose una mayor resistencia de la capa de policromía frente al paso del tiempo, así como mayor resistencia a la absorción de agua. Aun así, se considera un tratamiento innecesario, debido al buen estado de conservación de las piezas desde su hallazgo. Este tratamiento ha supuesto un retroceso en la caracterización científica de los materiales y tecnologías de las esculturas, debido a que el consolidante ha enmascarado o dificultado las analíticas realizadas a la mayoría de las muestras. En el caso de las muestras de policromía original, la fuerte presencia de la resina acrílica ha podido ocultar un posible aglutinante de carácter orgánico.

### 3.4.5 Biodeterioro

El biodeterioro es el daño físico, estructural o químico causado por agentes biológicos como plantas, musgos, hongos, líquenes, bacterias, cianobacterias, insectos, roedores u otro tipo de animales en materiales que pertenecen al patrimonio cultural.

Las alteraciones producidas por agentes biológicos son irreversibles y dan lugar a cambios en las propiedades de un material (Hueck, 1965). En el caso del soporte lapídeo son de tipo físico (pérdida de cohesión del sustrato), mecánico (disgregación) y químico (descomposición y transformación del sustrato debido al metabolismo de los microorganismos, que puede producirse en forma de acidificación, alcalinización, quelación, producción de pigmentos o degradación enzimática) (López, 2011).

Las características de pH, humedad y presencia de materia orgánica o contaminantes, condicionan el desarrollo de los agentes de biodeterioro (Zanardini et al, 2000). En el caso de sustratos de piedra caliza, el agua de lluvia proporciona el medio necesario para que se produzcan reacciones bioquímicas, tanto en superficie como en el interior, así como otros procesos coadyuvantes, como la cristalización de sales y la disolución del material original (Ortega et al, 1994; Pérez et al, 2003).

Según las condiciones ambientales se pueden diferenciar dos tipos de bioalteración en base a la humedad del sustrato pétreo. Cuando la humedad es continua, predominan las cianobacterias, algas y briófitos, mientras que si es ocasional se observa la presencia de líquenes de biotipo crustáceo (Sameño y García, 1999).

Asimismo, una forma frecuente de biodeterioro se manifiesta en forma de daños estéticos que alteran el aspecto externo del soporte pétreo, causados por productos metabólicos o pigmentos procedentes de microorganismos, que originan manchas coloreadas (Bolívar y Sánchez, 1998) que pueden dar lugar a la biomineralización formando acreciones, concreciones e incrustaciones (Bolívar y Sánchez, 1997). Los organismos biodeteriorantes pueden ser superficiales o endolíticos.

Estos últimos resultan frecuentemente más perjudiciales que los superficiales, dado que al proliferar en el interior de la roca son capaces de sobrevivir a condiciones extremas de temperatura, radiación UV y desecación presentes en el exterior (Gaylarde et al, 2012)

El análisis biológico realizado por el IAPH en 1987 solamente identificó en las esculturas *guerrero de la faclacatav* y *guerrero alanceando al enemigo caído* líquenes de la familia *verrucariaceae*, en concreo al género *verrucacia* (Sameño, 1996). A continuación se describen brevemente los organismos causantes del biodeterioro en las esculturas

explicando los mecanismos de los agentes químicos que excretan y las reacciones químicas de estas con el carbonato de calcio como principal componente químico de las rocas calcáreas.

Las **algas** son un grupo diverso de organismos fotoautótrofos, eucarióticos o procariotas, unicelulares o multicelulares, que contienen pigmentos como clorofilia, carotenoides y xantofilas. Los grupos más comunes asociados al biodeterioro de piedra ornamental son las algas verdes (clorofitas), las cianobacterias y las algas bacilariofitas o diatomeas. Las condiciones más importantes para su establecimiento son: humedad, calor, luz, sustratos de naturaleza inorgánica -particularmente de calcio y magnesio- y un pH preferiblemente ácido de la superficie, aunque este no siempre es un factor limitante de su crecimiento. Dependiendo de la relación con el sustrato, las algas pueden ser epifíticas, si crecen en la superficie del sustrato, o endolíticas, las cuales colonizan cavidades o fisuras estructurales ya formadas.

El biodeterioro por algas forma una pátina de variable extensión, grosor, consistencia y color. En lugares expuestos a la intemperie el color suele ser verde, gris o negro, mientras que en lugares poco expuestos tiene una tonalidad variable de colores como azulado, negruzco, verde, amarillo, naranja, violeta y rojo.

Las algas crean de forma directa o indirecta condiciones necesarias para causar deterioro bioquímico. Forman biopelículas que les permiten resistir en condiciones extremas de radiación UV, y les confieren la capacidad de absorber humedad de manera rápida y liberarla de forma muy lenta, lo que le permite vivir en ambientes muy secos. Las biopelículas pueden ser de tipo endolítico, causando presión en fisuras persistentes como resultado de la absorción de humedad, así como precipitación de oxalatos y carbonatos alrededor de sus células, o bien epilíticos, en superficie, creando un microambiente como resultado de los procesos de respiración y fotosíntesis rico en sustancias ácidas, las cuales causan solubilización del material calcáreo, provocando pérdidas de material y eflotescencias. También producen proteínas, las cuales actúan como agentes quelantes que contribuyen a la disolución de la roca, y azúcares que causan la aparición de bacterias heterotróficas epifíticas.

Las **bacterias** son un grupo de organismos colonizantes unicelulares procarióticos de forma esférica, espiral y cilíndrica. Pueden ser móviles o inmóviles e incluyen especies tanto autótrofas como heterótrofas. Sus necesidades nutricionales y ecológicas son poco complejas, por lo que se desarrollan en casi cualquier lugar siempre que se dé un alto contenido de humedad. Las principales evidencias de la presencia de bacterias son las costras negras, pátinas marrones y exfoliación. Los principales tipos de bacterias

causantes de biodeterioro son actinomicetos, bacterias oxidantes de azufre y bacterias nitrificantes.

Los **hongos** son un conjunto de organismos quimioheterótrofos que se caracterizan por poseer hifas filamentosas unicelulares o pluricelulares. La materia orgánica producida por el crecimiento de algas y bacterias, plantas y animales, es la fuente principal de C para los hongos en el sustrato pétreo. El biodeterioro fúngico puede ser mecánico o bioquímico. El deterioro mecánico es producido por la penetración endolítica de las hifas a través de la superficie de la roca, que debilitan la estructura por la aparición de microgrietas y fisuras y hacen el sustrato pétreo más susceptible de alteración por otros factores. El deterioro químico es el más común en las rocas de interés cultural, dado que los hongos son capaces de producir ácidos orgánicos tales como el glucónico, el oxálico y el fumárico, además de otros que se liberan en menor medida como los ácidos málico, succínico e itacónico. También son capaces de producir pigmentos a base de melanina y otras sustancias, lo cual produce coloraciones en la superficie de la roca calcáreas, así como formar sales orgánicas como el oxalato de calcio, produciendo eflorescencias en la superficie del sustrato.

Por último, los **líquenes** son un grupo de organismos compuestos por una relación simbiótica entre organismos como cianobacterias o algas y hongos. Juntos constituyen una estructura macroscópica simple llamada talo, que suele crecer donde las algas y los hongos, por sí solos no podrían sobrevivir. Los líquenes pueden presentar diversas formas dependiendo de los organismos simbióticos que los conforman. Los más comunes son los talos crustáceos, foliosos, fruticulosos y endolíticos (Allsopp et al 2004). Los talos crustáceos se adhieren y penetran fuertemente en la roca mientras, que los talos filamentosos son menos agresivos, adhiriéndose y penetrando en la piedra hasta 0.5 mm a través de estructuras rizoides en forma de ancla, pudiendo ser removidos de manera relativamente sencilla. Por otra parte, los líquenes fruticulosos se adhieren a la roca por estructuras rizoides en forma de botón, presentando gran dificultad para ser removidos. Por último, se describen los talos liquénicos, que son los menos invasivos. Los talos liquénicos endolíticos se dan de forma exclusiva en rocas calcáreas, y son de color blanco. Colonizan completamente la roca y son casi imposibles de distinguir del sustrato lítico.

Cabe resaltar que al tratarse los líquenes de una relación simbiótica, los hongos se establecen después de la colonización previa de algas y cianobacterias, que se agrupan previamente en biopelículas ricas en biomasa y sustratos inorgánicos. Dada su gran resistencia a la desecación, a temperaturas extremas y a su eficacia en la acumulación

de nutrientes, crecen en una diversa variedad de hábitats, incluyendo aquéllos que normalmente serían hostiles para otras formas de vida.

### 3.4.5.1 Metodología

A simple vista se puede determinar que las piezas han sido sometidas a limpieza eliminando la mayor parte de la bioalteración (figura 72), lo que limita el alcance del estudio de factores de biodeterioro en las muestras estudiadas. Los fragmentos de piedra estudiados son representativos del tipo de alteración biológica presente en las esculturas. Se observa una película superior de microalgas verdes, con moteado de colonias negras de cianobacterias y hongos. La zona amarillenta podría indicar la presencia de líquenes crustáceos muy poco desarrollados.



Figura 72. Fragmentos amorfos alterados por la acción biológica. Pieza 0087, 0404, 0552 y 1137.

Se tomó una muestra por cada tipología de alteración biológica en las piezas 0643, 0404, 0552 y 1137, raspando la superficie con bisturí estéril y se depositaron en recipientes estériles adecuados (ependorf) para evitar contaminación. En la figura 73 se describe el punto de extracción de cada muestra.

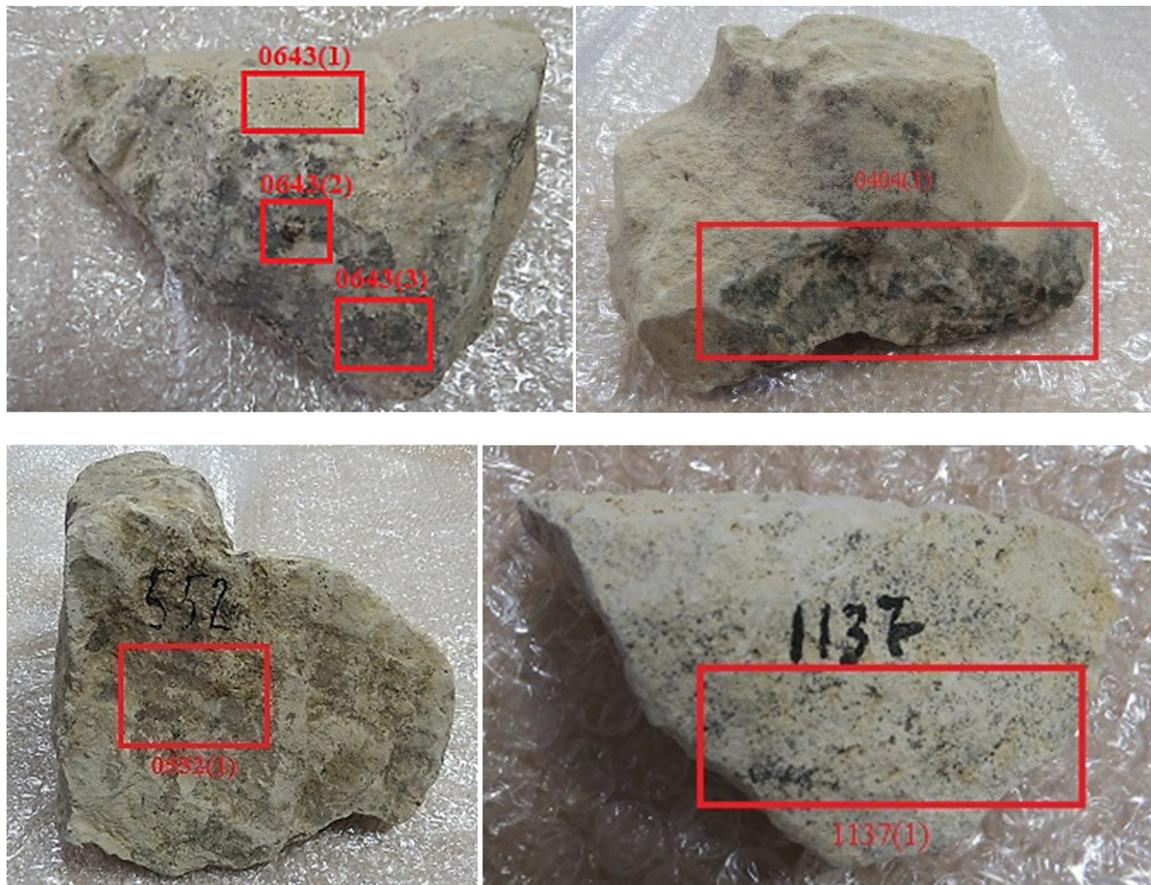


Figura 73. Estación de los distintos agentes biológicos presentes en las siguientes piezas 0643, 0404, 0552 y 1137.

Las muestras microbiológicas se observaron al microscopio estereoscópico para evaluar los parámetros microestructurales. Para la identificación de microorganismos presentes en las muestras se propone un análisis cualitativo de los componentes dominantes, mediante medios de cultivo específicos para cianobacterias (BG11), algas verdes (BG11 modificado y diluido 1:1 en agar) y hongos (PDA Difco).

Se preparó 250 ml de BG11 a una concentración de 0,25 por 1l de agua. Esta misma concentración de BG11 se modificó 1:1 en agar, a una concentración de 42,0 gr de agar por 1l de agua. Ambos se calentaron a 120°C en el agitador magnético durante 15 minutos y seguidamente se introdujeron en autoclave a una temperatura de 35°C alcanzando una temperatura de 120° C en dos horas. Mientras que la concentración de

PDA es de 300 ml de agua por 16,5 gr de PDA, calentado en el agitador magnético durante 15 minutos a 350°C (Cuzman, 2009).

Se emplearon dos tubos para cultivar cianobacterias utilizando 20 ml de inóculo BG11, y tres placas Petri (dos para alga verde y una para hongo) utilizando 20 ml de BG11 modificado y PDA. A continuación, se incubaron las cianobacterias y algas verdes en luz blanca baja continua a 28° C, mientras que los hongos se incubaron en ausencia de luz a 25° C, durante 42 días. La valoración se realizó por inspección visual en diferentes intervalos de tiempo (7, 21 y 42 días).

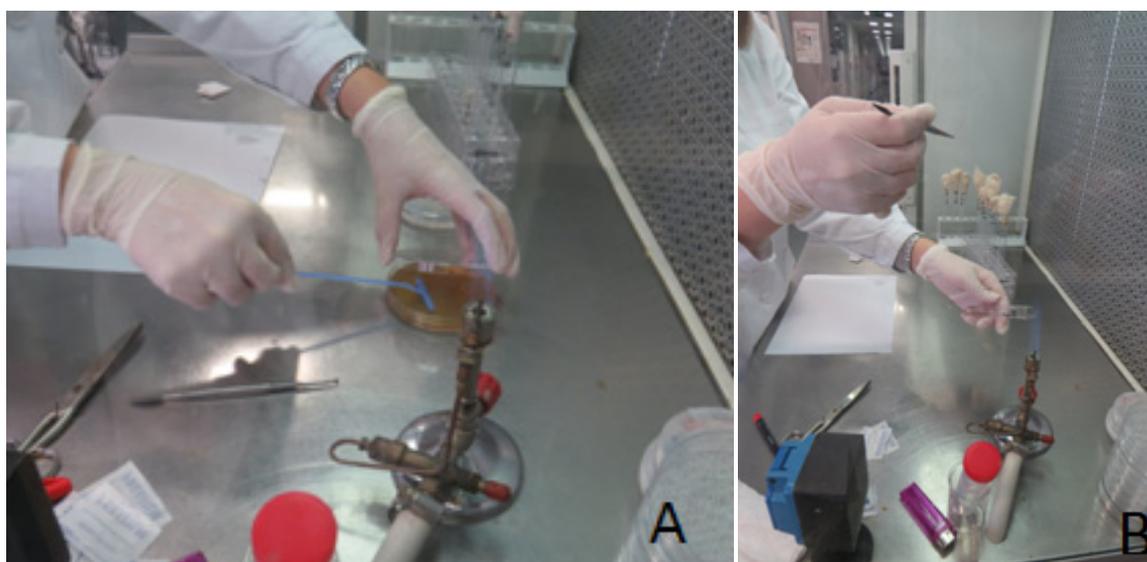


Figura 74. Cultivo específico para microorganismos. A) hongos y b) cianobacterias y algas verdes.

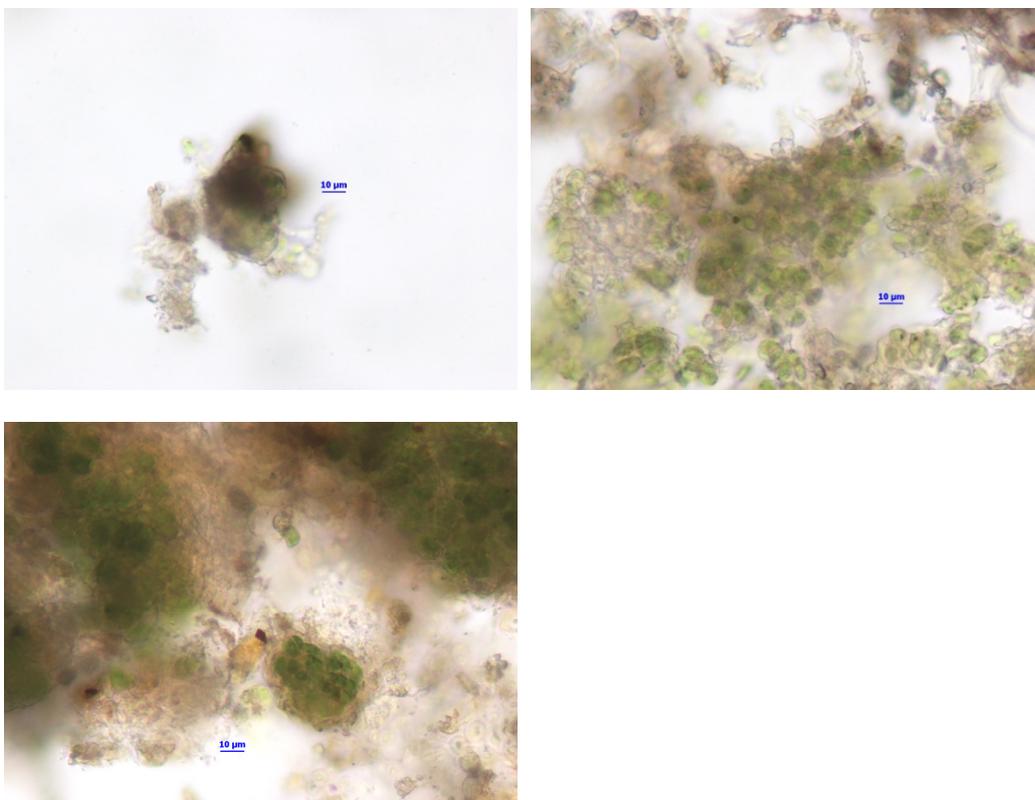
### 3.4.5.2 Resultados y discusión

#### Microscopía óptica

Las imágenes obtenidas al estereomicroscopio con aumentos de 100x y 400X permiten identificar los organismos presentes. En las imágenes obtenidas de la muestra 0404 se ha observado la presencia de hongos, líquenes, cianobacterias vivas y muertas, y algas verdes de color claro presentes en los líquenes. En la muestra 1137 no ha sido posible observar células enteras por encontrarse la superficie muy degradada, si bien aparecen

agregados cristalinos de color ocre y rojo, que posiblemente corresponden a partículas procedentes de una resina acrílica empleada como producto de restauración. En la muestra 0643 se observan esporas de hongos, cianobacterias y líquenes. En la muestra 0552 se observan células de algas muertas en gran cantidad y excepcionalmente células vivas. Además, se han observado partículas amorfas de carácter inorgánico que podrían ser morfológicamente compatibles con algún tipo de resina.

En la muestra 0404a se observan cianobacterias vivas y en la muestra 0404b alga verde de la familia de las clorofitas, presentes en los líquenes y en 0404c capa algal de un líquen (figura 75).



*Figura 75. Imagen microscópica de la muestra 0404. Imagen a, b y c, respectivamente.*

En la muestra 1137a se observan fragmentos minerales y orgánicos. Esto podría indicar la presencia de resina acrílica en la pieza, no distinguible a simple vista. En la 1137b se ha observado una célula algal con una tamaño de 10 µm que no se ha podido identificar (figura 76).

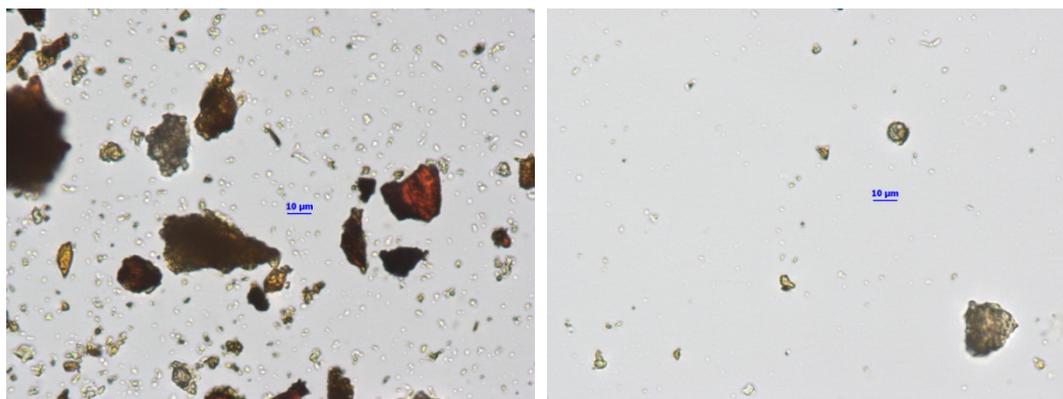


Figura 76. Imagen microscópica 100x - 400x de la muestra 1137. Imagen a y b, respectivamente.

En la muestra 0643a se han observado cianobacterias de la especie *Chroococcidipsis*. El color marrón y amarillo indica presencia de cianobacterias sin vida y el color verde con vida. En la muestra 0643b se ha observado una estructura semejante a la de un líquen, cuyas esporas aparecen en las imágenes c y b (figura 77).

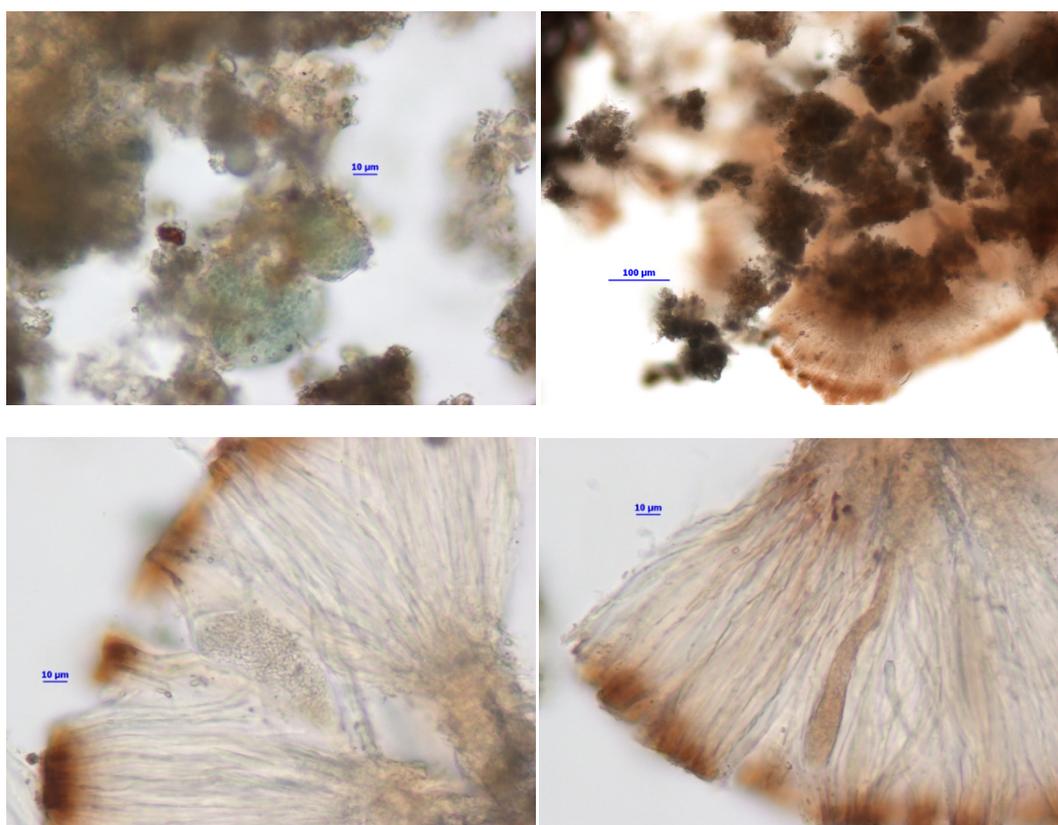


Figura 77. Imagen microscópica de la muestra 0643. Imagen a, b, c y d, respectivamente.

En la muestra 0552a se observa gran cantidad de células de algas de color marrón (muerta), mientras que en la muestra 0552b se observa una célula algal viva, con un tamaño de 5  $\mu\text{m}$  (figura 78).

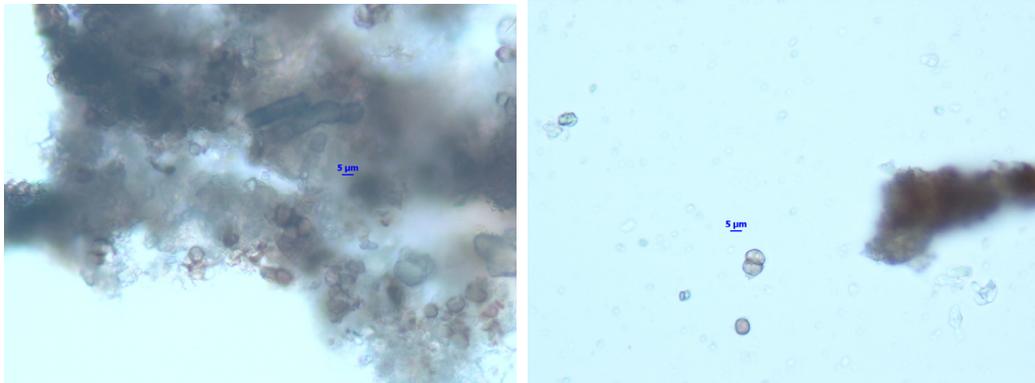


Figura 78. Imagen microscópica de la muestra 0552. Imagen a y b, respectivamente.

Las imágenes observadas al microscopio (figura 79) tras el periodo de cultivo muestran la ausencia casi total de desarrollo de hongos, cianobacterias y algas.

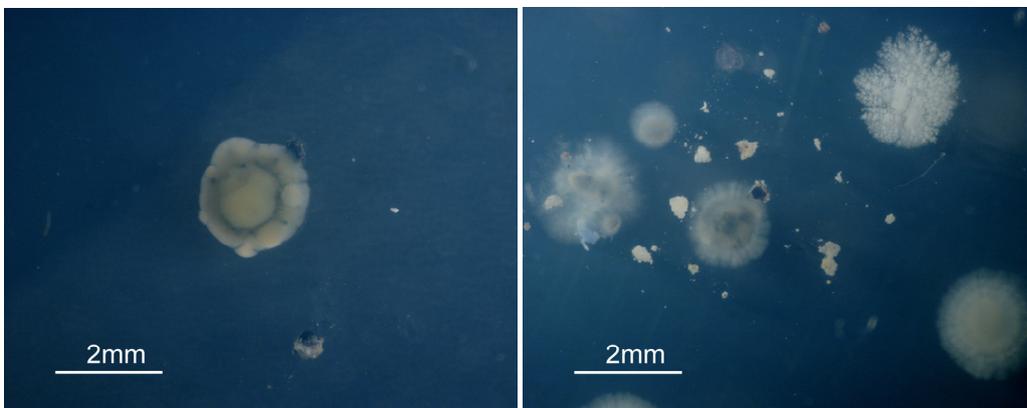


Figura 79. Imagen microscópica. A) Muestra 0552 en cultivo BG11M; B) Muestra 0643 en cultivo BG11M.

El escaso desarrollo de microorganismos se relaciona con el bajo número de células viables presentes en las muestras. Esto puede explicarse por la limpieza realizada en las primeras intervenciones de conservación tras la extracción de las piezas en la década de los años 70 y en la restauración de las mismas a partir de 1997, que eliminaron en gran parte la presencia de agentes biológicos así como a las condiciones adecuadas de conservación de las piezas en el museo, ya que el procedimiento de

cultivo y la manipulación de las muestras durante su obtención y su manipulación en laboratorio han sido correctamente realizados en todo momento.

En este sentido, se propone para futuras investigaciones un nuevo estudio de identificación y detección de organismos biodeteriorantes mediante métodos tradicionales y moleculares en la piedra calcárea aflorante en el yacimiento, es decir, a partir de muestras tomadas en las losas que cubrían las zanjas donde se hallaron las esculturas, por presentar el mismo tipo de roca que el objeto de estudio y el mismo patrón de alteración. Esto permitiría conocer de forma más documentada el tipo de microorganismos que colonizaron las esculturas durante su etapa de enterramiento.

## 4. Conclusiones

En la presente investigación sobre la caracterización de materiales, tecnologías escultóricas y alteraciones de las esculturas de Cerrillo Blanco, hemos obtenido las siguientes conclusiones:

1-El **soporte pétreo** de las esculturas se identifica como una calcarenita casi pura con presencia de bioclastos. Esta roca presenta unas características óptimas de trabajabilidad, por lo que constituye aún hoy un material artístico es muy demandado. Todo el arte íbero en piedra emplea tipos similares de esta roca sedimentaria, abundante en el área geológica del Mediterráneo y cercano a los lugares de asentamiento de esta cultura.

2-En el estudio de **manufactura** se han estudiado micromuestras procedentes de las incisiones características de los elementos de dibujo tallados en las esculturas, con la intención de buscar depósitos de otros materiales que pudieran pertenecer a las herramientas empleadas para su realización. En este estudio sólo se han presentado los resultados de la muestra 0435, debido a que en ninguna de las restantes muestras se han encontrado elementos característicos que pudiesen indicar la presencia de metales. La muestra en cuestión presenta una composición mineralógica y elemental similar a la de las muestras de policromía, lo que indica que la pieza originariamente podría presentar una capa coloreada con pigmentos terrosos de óxidos de hierro.

En futuras investigaciones, será necesario abordar de nuevo estas cuestiones con mayor amplitud, ya que los estudios realizados hasta el momento acerca de las técnicas empleadas por los escultores íberos siguen siendo escasos, y en particular destaca la ausencia de referencias de estudios analíticos centrados en metales y en la caracterización de los componentes elementales, minerales y tecnología en los procesos de fundición en la Antigüedad.

3-El estudio realizado muestra que el conjunto escultórico de Cerrillo Blanco presentaba policromía en gran parte de sus esculturas. El pigmento empleado ha sido una arcilla roja, pero no se han encontrado restos orgánicos característicos de materiales empleados como aglutinantes en la prehistoria. Sin embargo, se han identificado bandas

en el espectro FTIR que indican la presencia de materiales acrílicos, que corresponderían a intervenciones de restauración.

En la toma de muestras se ha prestado especial atención en la obtención de fragmentos microscópicos, útiles para estudiar el empleo de productos abrasivos aplicados sobre la superficie de las esculturas tras su talla para nivelar su porosidad y poder aplicar una capa preparatoria, posiblemente de estucado o aguacal, como base para la aplicación de la capa de policromía. Los resultados obtenidos no muestran la presencia de materiales característicos del pulido en esculturas pétreas, ni tampoco la presencia de una capa de estucado o aguacal.

4-En el estudio de **metales ornamentales** como elementos accesorios que completarían las esculturas, se han analizado micropartículas procedentes de cajeados y orificios originales, donde posiblemente irían insertados metales u otros materiales preciosos. Los resultados no han mostrado la presencia de restos de partículas metálicas por el contacto de los metales con la piedra, sólo se han obtenido datos de la composición del soporte.

En este apartado se han estudiado también dos metales que podrían formar parte del bocado de una de las esculturas de caballo, proporcionando información acerca del proceso de corrosión del hierro arqueológico, y en particular sobre la distribución de iones cloruro en las diferentes regiones de las capas de corrosión, aportando nuevos datos acerca del papel jugado por estos iones en los procesos degradativos del metal arqueológico enterrado.

5-El estudio de alteraciones de carácter antropogénico como **incisiones, fracturas, y roturas**, tiene como propósito caracterizar el material propio de armas y/o herramientas que los íberos pudieron utilizar para la destrucción de las esculturas. Los resultados han mostrado la presencia de abundantes partículas de tono pardo-negro y ocre, asociadas a minerales arcillosos y óxidos de hierro, que podrían ser propias del material constitutivo de las piezas, dada la similitud con los resultados de los espectros IR correspondientes al soporte pétreo.

6-En el estudio de alteración por manchas anaranjadas, denominado **óxidos de alteración procedentes del terreno**, se concluye que han podido ser producidas por procesos de transformación química del sustrato por la acción de metabolitos, o bien por

transferencia de iones (*biotransfer*) que han ocasionado cambios cromáticos en los metales presentes en la roca. Debido a que la biocorrosión se localiza en la cara interior, que no ha sido trabajada en su manufactura, se descarta la opción de que pueda pertenecer a una policromía de color anaranjada.

7-En el estudio de la alteración por **inclusiones de óxidos por contacto con metales**, la presencia de minerales arcillosos y cristales de morfología irregular y laminar, asociados a whewellita/weddellita, goethita y hematita, indica que la alteración ha sido provocada por el contacto de un material sobre la roca con alto contenido en hierro, proceso propio de metales corroídos que han estado en contacto con el agua, como podría ser el caso de las piezas enterradas.

8-En diversas muestras se aprecia la presencia frecuente de **resinas acrílicas**, como resultado de intervenciones de restauración que no parecen justificadas, debido a que las esculturas presentan buen estado de conservación y se mantienen en espacios interiores controlados.

9-Los resultados obtenidos en el estudio **biológico** no han sido los esperados. Al observarse a simple vista grandes manchas de color oscuro en distintas muestras, se esperaba encontrar más información que permitiese identificar los diferentes tipos de microorganismos presentes en las esculturas. Sin embargo, han sido muy escasas las muestras en las que se ha observado materia orgánica, y se ha obtenido muy poca información relevante para el estudio. Por este motivo, no se han podido utilizar técnicas de taxonomía molecular o de identificación tradicional mediante pruebas bioquímicas y taxonómicas, entre otras que estaban propuestas en el proyecto de tesis.

10-En base a los resultados obtenidos, se proponen nuevas hipótesis de trabajo que completen el estudio. La primera, que se abordará en el capítulo 2, sería buscar la procedencia de la cantera de origen del material de las esculturas, así como la posible arcilla empleada para la policromía. La segunda, a la que se dedicará el capítulo 3, consiste en la elaboración de probetas con distintos aglutinantes empleados en la prehistoria, con el propósito de plantear hipótesis acerca de la naturaleza del posible aglutinante empleado en la policromía de las esculturas.

## Conclusioni

Nella presente ricerca sulla caratterizzazione dei materiali, tecnologie scultoree ed alterazioni delle sculture di Cerrillo Blanco, abbiamo ottenuto le seguenti conclusioni:

1- Il **supporto in pietra** delle sculture è identificato come una calcarenite quasi pura con presenza di bioclasti. Questa roccia presenta ottime caratteristiche di lavorabilità, tanto che ancora oggi è un materiale artistico molto richiesto. Tutta l'arte iberica in pietra utilizza tipi di rocce sedimentarie simili a questa, abbondanti nell'area geologica del Mediterraneo e vicine ai luoghi di insediamento di questa cultura.

2-Nello studio della **manifattura** sono stati studiati microcampioni provenienti dalle incisioni caratteristiche degli elementi di disegno scolpiti nelle sculture, con l'intento di cercare depositi di altri materiali che potrebbero appartenere agli strumenti utilizzati per la loro realizzazione. In questo studio si presentano soltanto i risultati del campione 0435, dato che negli campioni rimanenti non si sono trovati elementi che indicherebbero la presenza di metalli. Il campione in questione presenta una composizione mineralogica ed elementare simile a quella dei campioni di policromia, che indica che il pezzo potrebbe presentare in origine uno strato colorato con pigmenti terrosi di ossidi di ferro.

Nelle ricerche future, sarà necessario affrontare nuovamente questi punti in modo più approfondito, poiché gli studi finora condotti sulle tecniche utilizzate dagli scultori iberici sono ancora scarsi e, in particolare, si evidenzia l'assenza di studi analitici focalizzati sui metalli e sulla caratterizzazione dei componenti elementari, dei minerali e della tecnologia nei processi di fonderia nell'antichità.

3-Lo studio effettuato mostra che l'insieme scultoreo di Cerrillo Blanco presentava policromia nella maggior parte delle sue sculture. Il pigmento utilizzato è stato un'argilla rossa, ma non sono stati trovati resti organici caratteristici dei materiali usati come leganti nella Preistoria. Tuttavia, nello spettro FTIR sono state identificate bande che indicano la presenza di materiali acrilici, che corrisponderebbero a interventi di restauro.

Nel prelievo dei campioni, si è posta particolare attenzione all'ottenimento di frammenti microscopici, utili per studiare l'uso di prodotti abrasivi applicati sulla superficie delle sculture dopo la loro lavorazione per livellare la porosità e per poter applicare uno strato preparatorio, possibilmente di stucco o acqua di calce, come base per l'applicazione dello strato policromo. I risultati ottenuti non evidenziano la presenza di materiali

caratteristici della lucidatura delle sculture di pietra, né la presenza di uno strato di stucco o acqua di calce.

4- Nello studio dei **metalli ornamentali** come elementi accessori che avrebbero completato le sculture, si sono analizzate microparticelle di mortasa e orifici originali, dove potrebbero essere stati inseriti metalli o altri materiali preziosi. I risultati non hanno evidenziato la presenza di tracce di particelle metalliche per il contatto dei metalli con la pietra, si sono ottenuti soltanto dati sulla composizione del supporto.

In questa sezione abbiamo anche studiato due metalli che potrebbero far parte del morso di una delle sculture di cavallo, e che fornisce dati sul processo di corrosione del ferro archeologico, e in particolare sulla distribuzione degli ioni cloruro nelle diverse regioni degli strati di corrosione. Questo offre nuove informazioni sul ruolo svolto da questi ioni nei processi di degradazione del metallo archeologico sepolto.

5- Lo studio delle alterazioni antropogeniche come **incisioni, fratture e rotture**, ha lo scopo di caratterizzare il materiale delle armi ed utensili che gli iberici potrebbero aver utilizzato per la distruzione delle sculture. I risultati hanno mostrato la presenza di abbondanti particelle di colore nero-marrone e ocra, associate a minerali argillosi e ossidi di ferro, che potrebbero essere caratteristiche del materiale costitutivo dei pezzi, data la somiglianza con i risultati degli spettri IR corrispondenti al supporto in pietra.

6-Nello studio delle alterazioni da macchie arancioni, chiamate **ossidi di alterazione dal terreno**, si conclude che esse potrebbero essere prodotte da processi di trasformazione chimica del substrato dall'azione dei metaboliti, o dal trasferimento di ioni (biotrasferimento) che hanno causato cambiamenti cromatici nei metalli presenti nella roccia. Poiché la biocorrosione si trova alla faccia interna, che non è stata lavorata nella sua manifattura, viene scartata la possibilità di appartenenza ad una policromia arancione.

7- Nello studio dell'alterazione per **inclusioni di ossidi per contatto con i metalli**, la presenza di minerali argillosi e cristalli di morfologia irregolare e laminare, associati a whewellite/weddellite, goethite ed ematite, indica che l'alterazione è stata provocata dal contatto di un materiale sulla roccia ad alto contenuto di ferro, un processo tipico di

metalli corrosi che sono stati a contatto con l'acqua, come potrebbe essere il caso dei pezzi interrati.

8-In diversi campioni si osserva la frequente presenza di **resine acriliche**, in seguito ad interventi di restauro che non sembrano giustificati, in quanto le sculture presentano un buono stato di conservazione e si tengono in spazi interni controllati.

9-I risultati ottenuti nello studio **biologico** non sono stati come previsto. Date le grandi macchie di colore scuro che si potevano distinguere in diversi campioni, si aspettava di trovare maggiori informazioni per identificare i diversi tipi di microrganismi presenti nelle sculture. Tuttavia, i campioni in cui è stata osservata materia organica sono pochi e sono stati ottenuti pochi dati rilevanti per lo studio. Per questo motivo, non è stato possibile utilizzare tecniche di tassonomia molecolare o di identificazione tradizionale attraverso test biochimici e tassonomici, tra le altre tecniche proposte nel progetto di tesi.

10- In base ai risultati ottenuti, vengono proposte nuove ipotesi di lavoro per completare lo studio. La prima, che si tratterà nel capitolo 2, sarebbe quella di cercare l'origine della cava di provenienza del materiale delle sculture, così come l'eventuale argilla utilizzata per la policromia. La seconda, a cui sarà dedicato il capitolo 3, consiste nell'elaborazione di provette con diversi leganti utilizzati nella Preistoria, con lo scopo di formulare ipotesi sulla natura dell'eventuale legante usato nella policromia delle sculture.

## 5. Bibliografía

- Aldous, L., Silvester, D.S., Villagrán, C., Pitner, W.R., Compton, R.G., Lagunas, M.C. y Hardacre, C. (2006). *Electrochemical studies of gold and chloride in ionic liquids*. doi: <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2006/NJ/B609261F>
- Allsopp, D.; Seal, K. y Gaylarde, C. (2004). *Introduction to biodeterioration*. Cambridge University Press. 1, 3542, 143.
- Andrikopoulos, K. S.; Daniilia, S. X.; Roussel, B.; Janssens, K. (2006). *In vitro validation of a mobile Raman-XRF micro-analytical instrument's capabilities on the diagnosis of Byzantine icons*. doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.907>
- Berger, G.A. (1972). The Testing of Adhesives for the Consolidation of paintings. *Studies in Conservation*, 17(4), 173-174.
- Betancourth, D., Gómez, J. F., Mosquera, J. C. y Mejía, L. T. (2010). Análisis por difracción de rayos x de rocas provenientes de región esmeraldífera. *Scientia et Technica*, 1(44), 409-413. Recuperado de <https://www.redalyc.org/service/redalyc/downloadPdf/849/84917316048/1>
- Blanco, A. (1981). *Historia del arte Hispánico I. La Antigüedad 2*. Ed. Alhambra, Madrid. 44.
- Blanco, A. (1987). *Las esculturas de porcuna I, Estatuas de guerreros. Brah 184/3*, 405-445.
- Blázquez Martínez, J. M. y García Gelabert, M. P. (1992). Relaciones entre la Meseta y Oretania. *Complutum*, 2-3, 45-55.
- Bolívar Galiano, F. C. y Sánchez Castillo, P. (1997). Biomineralización Procesos in the Fountains of the Alhambra, Granada, Spain. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 40 (2-4), 205-215.
- Bolívar Galiano, F. C. y Sánchez Castillo, P. (1998). Biodeterioro del patrimonio artístico por cianobacterias, algas verdes y diatomeas. *Boletín PH*, 24, 52-63.
- Bordes, F. (1947). *Étude comparative des différentes techniques de taille du silex et des roches dure*. L'Anthropologie.
- Bosch, G., Teixell, A., Jolivet, M., Labaume, P., Stockli, D., Domènech, M. y Monié, P. (2016). *Timing of Eocene-Miocene thrust activity in the western Axial Zone and Chaînons Béarnais (west-central Pyrenees) revealed by multi-method thermochronology*. doi: <https://10.1016/j.crite.2016.01.001>.

- Bracci, S., Melo, M.J. (2003). Correlating natural ageing and Xenon irradiation of Paraloid B72 applied on stone. *Polymer Degradation and Stability*, 80 (3), 533e541.
- Brennan, P. y Fredor, C. (1987). Sunlight, Uv, & Acelerated. The technical Bulletin LU-0822. The Q-Panel Company. *Presented at the Society Of Plastics Engineers Automotive RETEC*. Recuperado de <http://q-lab-corporation.ru/doc/Weathering-LU-0822.pdf>
- Brunetti, B., Sgamellotti, A. y Clark, A.J. (2010). Advanced techniques in art conservation. *Accounts of Chemical Research*, (43), 693-694. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar100072f>
- Cardell C., Rodríguez-Simón L., Guerra I. y Sánchez-Navas A. (2009). Analysis of Nasrid polychrome carpentry at the hall of the Mexure palace, Alhambra complex (Granada, Spain) combining microscopic, chromatographic and espectroscopic methods. *Archaeom*, (51), 637-657.
- Cabré de Morán, M.E. (1990). Espadas y puñales de las necrópolis celtibéricas. // *Simposio sobre los celtíberos. Necrópolis celtibéricas, Zaragoza, 205-224*.
- Chapa Brunet, T. y Vallejo, L.E. (2012). El toro orientalizador de Porcuna. *Complutum*, 23(1), 121-143.
- Chapa Brunet, T., Vallejo, I., Belén, B., Martínez-Navarrete, M.I., Ceprián, B., Rodero, A. y Pereira, J. (2009). *El trabajo de los escultores ibéricos: un ejemplo de Porcuna (Jaén)*. doi: <https://doi.org/10.3989/tp.2009.09018>
- Chiantore, O. y Lazzari, M. (2001). *Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers*. doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00327-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00327-X)
- Ciabach, J., 1983. Investigation of the cross-linking of thermoplastic resins effected by ultra-violet radiation. In: Tate, J.O., Tennent, N.H., Townsend, J.H. (Eds.), *Resins in Conservation. Scottish Society for Conservation and Research*, Edinburgh.
- Clark, R. J. H. (2007). Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archaeology. *Journal of Molecular Structure*, 834–836(SI), 74–82. Recuperado de [http://maajournal.com/Issues/2011/Vol11-1/10\\_lordanidis.pdf](http://maajournal.com/Issues/2011/Vol11-1/10_lordanidis.pdf)
- Cofré, P. y Sawyer, D.T. (1986). Electrochemical reduction of dioxygen to perhydroxyl (HO<sub>2</sub>) in aprotic solvents that contain Bronsted acids. *Anal. Chem.* 58(6), 1057-1062.

- Cocca, M., D'Arienzo, L., D'Orazio, L., Gentile, G. y Martuscelli, E. (2004). Polyacryl test for conservation: chemico-physical properties and durability of different comercial products. *Polymer Testing* 23, 333e342.
- Cuzman O.A. (2009). *Biofilms on exposed monumental stones: mechanism of formation and development of new control methods*. (Tesis Doctoral). Universidad de Bolonia, Italia.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. y Costa, V. (2009). *Electrochemical methods applied to archaeometry, conservation and restoration. Monographs in Electrochemistry series*. Berlín: Springer.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T. y Martínez-Lázaro, I. (2010). Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles approach. *Analytica Chimica Acta*, 680, 1-9.
- Doménech-Carbó, A., (2011). Tracing, authentifying and dating archaeological metal using the voltammetry of microparticles, *Analytical Methods*, 3, 2181-2188.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Peiró-Ronda, M.A., Martínez-Lázaro, I. y Barrio-Martín, J. (2012)a. Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 2349-2356.
- Doménech, A., Doménech, M.T., Pasies, T. y Bouzas, M.C. (2012)b. Modeling corrosion of archaeological silver-copper coins using the voltammetry of immobilized particles. *Electroanalysis*, 24, 1945-1955.
- Doménech-Carbó, A., Doménech-Carbó, M.T., Capelo, S., Pasies, T. y Martínez, I., (2014)c. *Dating archaeological copper/bronze artifacts using the voltammetry of microparticles*. doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201404522>
- Doménech-Carbó, A., Labuda, J. y Scholz, F. (2013). Electroanalytical chemistry for the analysis of solids: characterization and classification (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 85(3), 609-631.
- Doménech, A., Lastras, M., Rodriguez, F. y Osete, L. (2013)a. Mapping of Corrosion Products of Highly Altered Archaeological Iron Using Voltammetry of Microparticles. *Microchemical Journal*, 106, 41-50.
- Doménech-Carbó, M.T., Buendia-Ortuño, M., Pasies-Oviedo, T. y Osete-Cortina, L. (2016). Analytical study of waterlogged ivory from the Bajo de la campana site

- (Murcia, Spain), *Microchemical Journal*, 126, 381-405.
- Durán Suárez, J.A., García Beltrán, A. y Rodríguez Gordillo, J. (1995). Colorimetric cataloguing of Stone materials (biocalcarene) and evaluation of the chromatic effects of different restoring agents. *The science of the Total Environment*, 167, 171-180.
- Elder, A., Madsen, S., Brown, G., Herbel, C., Collins, C., Whelan, S., Wenz, C., Alderson, S., Kronthal, L. (1997). Adhesives and consolidants in geological and paleontological conservation. Part One: introduction, guide, health and safety, definitions. *SPNHC Leaflets*, 1 (2), 1e2.
- España Guisophe, T., Montiel, V., López Segura, M. y Aldaz Riera, A. (1985). Limpieza y restauración electroquímica de objetos arqueológicos metálicos. *Lucentum*, IV, 185-190.
- Espinosa Gaitán, J. (1997). Esculturas ibéricas del Museo de Jaén. Caracterización de materiales y evaluación de productos de tratamiento. *Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*. Sevilla (Inédito). Cedido por el IAPH Sevilla.
- Farmer, V.C. (ed) (1974). *The Infrared Spectra of Mineral*. Mineralogical Society, *Monograph 4*, London, UK.
- Feller, R.L. y Bayard (1986). Examination of Pigment Particles with Polarizing Microscope, in: *Artists' Pigment. A Handbook of their History and Characteristics*, 1, Feller R.L. (ed) *National Gallery of Art*, Washington, 285-298.
- Feller, R.L. (1994). Accelerated aging: photochemical and thermal aspects. *Research in Conservation, The Getty Conservation Institute*, (4). Recuperado de [http://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/pdf\\_publications/pdf/aging.pdf](http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/aging.pdf)
- Ferrero, J.L. (2001). Análisis EDXRF de pigmentos de la Dama de Baza (s. IV a. C.). *III Congreso Nacional de Arqueometría*. Sevilla.
- Fraser, B., Murphy, C. y Bunting, F. (2003). *Uso y determinación del color*. Madrid: Anaya Multimedia.
- Gautier G. y Colombini M.P. (2007). *GC-MS identification of proteins in wall painting samples: A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interference*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.008>

- Gaylarde, C.; Gaylarde, P. y Neilan, B. A. (2012). Endolithic phototrophs in built and natural stone. *Current microbiology*, (65), 183-8.
- Gómez, M., Navarro, J. V.; Martín de Hijas, C.; Del Egado, M., Algueró, M., González, E. y Arteaga, Á. (2008). La escultura de baza: materias, pátinas y policromía. La Dama de Baza. Un viaje femenino al más allá (t. *Chapa e I. Izquierdo, coords.*), *actas del encuentro Internacional (museo arqueológico Nacional, 27-28 de noviembre 2007)*. Ministerio de Cultura. Madrid, 103-117.
- Gómez, M., Navarro, J. V. y Albar, A. (2011). El color en la escultura ibérica a la luz de los análisis físico-químicos: los ejemplos de baza y elche. ¿Hombres o dioses? Una nueva mirada a la escultura del mundo ibérico (J. Blázquez Pérez, ed.), *Museo Arqueológico regional*. Madrid, 315-335.
- González López, M.J. (2000). Restauración de las esculturas de Novillo Toro y del Águila perteneciente al conjunto escultórico de Cerrillo Blanco de Porcuna. *Instituto Andaluz del Patrimonio histórico, Sevilla (Inédito)*. Cedido por el IAPH Sevilla.
- González Navarrete, J. (1987). *Escultura Ibérica de Cerrillo Blanco, Porcuna, Jaén*. Diputación Provincial de Jaén, Instituto de Cultura. Recuperado de <https://core.ac.uk/download/pdf/36027174.pdf>
- Gunasekaran S., Anbalagan G. y Pandi S. (2006). *Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure*. doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>
- Helwig, K. (1993). Iron Oxide Pigments: Natural and Synthetic in: *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, 2, Roy A (Ed.), *National Gallery of Art, Washington*, 39-95.
- Horie, C.V. (1987). *Materials for Conservation. Organic Consolidants, Adhesives and Coatings*. Butterworths.
- Howells, R., Burnstock, A., Hedley, G. y Hackney, S. (1984). Polymer dispersions artificially aged. Brommelle, N.S., Pye, E.M., Smith, P., Thomson, G. (Eds.), *Adhesives and Consolidants. The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works*. London, 36-43.
- Hueck, H.J. (1965). The biodeterioration of materials as part of hylobiology. *Mater Org*, 1 (1), 5-34.

- IAPH (1997). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E01 - Guerrero de la doble armadura, NIM CE/DA01683/E03 - Guerrero de la falcata armadura, NIM CE/DA01683/E04 - Grupo jinete desmontando atravesando con una lanza a un enemigo caído, NIM CE/DA01683/E07 - Guerrero con caetra colgada al hombro, NIM CE/DA01683/E08 - Griphomaquia, NIM CE/DA01683/E09 - Leona y serpiente, NIM CE/DA01683/E10 - Lobo atacando a un cordero, esculturas del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio.* (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.
- IAPH (1998). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E27 - Mujer con niño (o Dama con niño), NIM CE/DA01683/E50 - Ave, NIM CE/DA01683/E34 - Luchadores, NIM CE/DA01683/E35 - Cazador de liebres con mastín, NIM CE/DA01683/E37 - Cazador de perdices, NIM CE/DA01683/E20 - Caballo, NIM CE/DA01683/E13 - Varón con Manipulo, NIM CE/DA01683/E14 - Mujer con serpiente, NIM CE/DA01683/E15 - Cabeza zoomorfa (o de gripho), esculturas del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio.* (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.
- IAPH (1999). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E02 - Guerrero inacabado con casco, NIM CE/DA01683/E06 - Guerrero muerto con ave, esculturas del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio.* (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.
- IAPH (2001). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E30 - Oferente con cápridos, NIM CE/DA01683/E16 - Esfinge, NIM CE/DA01683/E18 - Leontomaquia, NIM CE/DA01683/E17 - Guerrero asido por la muñeca, NIM CE/DA01683/E29 - Sedente. Escultura del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. *Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio.* (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.
- IAPH (2002). Informe de Restauración de las piezas con NIM CE/DA01683/E38 - Cabeza con tocado, NIM CE/DA01683/E45 - Caetra asida por mano, NIM CE/DA01683/E46 - Corvejón con cara incisa e inscripción, NIM CE/DA01683/E418 - Casco de Guerrero, NIM CE/DA01683/E197 - Carnicero mordiendo, NIM CE/DA01683/E434 - Cuerno de novillo, NIM CE/DA01683/E422 - Cuerno de novillo con oreja, NIM CE/DA01683/E105 - Empuñadura, NIM

CE/DA01683/E1445 – Dedos asiendo, NIM CE/DA01683/E36 – Fragmento de pierna con greba, NIM CE/DA01683/E43 – Hocico de caballo, NIM CE/DA01683/E198 – Morro de Carnicero, NIM CE/DA01683/E409 – Nariz, NIM CE/DA01683/E338 – Torso desnudo con tirabuzones, NIM CE/DA01683/E1409 – Fragmento de voluta. Esculturas del Conjunto de Cerrillo Blanco, Porcuna. Restauración realizada por la empresa T.R.P Taller de Restauración del Patrimonio. (Inédito). Cedido por el Museo Provincial de Jaén.

ICOM (1984). *El conservador-restaurador: una definición de la Profesión*. Copenhague.

Recuperado de <https://imagencr.files.wordpress.com/2012/11/el-conservador-restaurador.pdf>

Izquierdo, J., Nagyb, L., Santana, J.J., Nagyb, G. y Souto, R.M. (2011). A novel microelectrochemical strategy for the study of corrosion inhibitors employing the scanning vibrating electrode technique and dual potentiometric/amperometric operation in scanning electrochemical microscopy: Application to the study of the cathodic inhibition by benzotriazole of the galvanic corrosion of copper coupled to iron. *Electrochimica Acta*, (58), 707-716.

Johnson, Jessica S. (1994). Consolidation of Archaeological Bone: A Conservation Perspective. *Journal of Field Archaeology*, 21(2), 221-233.

Juárez Sanz, M., Sánchez Andreu, J. y Sánchez Sánchez, A. (2006). *Química del suelo y medio ambiente*. Publicaciones de la Universidad de Alicante.

Kuznetsov, V., Maljusch, A., Souto, RM., Bandarenka, AS. y Schuhmann, W. (2014). Characterisation of localised corrosion processes using scanning electrochemical impedance microscopy. *Electrochemistry Communications* 44, 38-41.

Lane M.D. (2007). Mid-infrared emission spectroscopy of sulfate and sulfate-bearing minerals. *American Mineralogist*, 92(1), 1-18.

Lazzari, M. y Chiantore, O., (2000). Thermal-age in paraloid acrylic protective polymers. *Polymer* 41, 6447-6455.

Luxán, M.P., Prada, J.L. y Dorrego, F. (2005). La Dama de Elche en el año 2000. Pigmentos, revestimiento de la superficie y piedra de la escultura. *Materials and structures*, 38, 277, 419-424.

López Miras, M.M. (2011). *Identificación y caracterización de comunidades microbianas presentes en pintura sobre lienzo. Estudio de su capacidad como agentes de biodeterioro*. Universidad de Granada.

- Madejová J., Kečkéš J., Pálková H. y Komadel, P. (2002). Identification of components in smectite/kaolinite mixtures. *Clay Minerals*, 37, 377–388.
- Makreski, P., Jovanovski G. (2003). Minerals from Macedonia, IX, Distinction between some rhombohedral carbonates by ft ir spectroscopy. *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia*, 22(1), 25–32.
- Martín Ramos, J.D. (2004). *XPowder: A software package for powder X-ray diffraction analysis*. Lgl. Dep. GR 1001/04, 2004.
- Masschelein-Kleiner. (1992). *Liants, vernis et adhésifs anciens*. Bruxelles: Instit Royal du Patrimoine Artistique, 86-100.
- Mazzeo, R., Roda, A. y Prati, S. (2011). *Analytical chemistry for cultural heritage: a key discipline in conservation research*. doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4672-5>
- Mediavilla Pérez, M.J. (2014). Meteorización química. Enseñanza de las ciencias de la tierra 22.3, 230-238.
- Menguiano Chaparro, V.M., Pérez Castiñeira, J.R. y Sameño Puerto, M. (2013). Estudio de microorganismos causantes de biodeterioro mediante técnicas de biología molecular en el IAPH. *Revista pH Instituto del Patrimonio Histórico*, 84, 174-187. doi: <https://doi.org/10.33349/2013.84.3379>
- Mielke, D.P. (2011). Die Polichromie iberischer Skulpturen. *Madrider Mitteilungen*, 52, 306-332
- Morena López, J.A. (2004). Tres nuevos bovinos ibéricos en piedra procedentes del Valle del Guajadoz (Córdoba). *Romula*, 3, 7-36.
- Moreno Cifuentes, M.A. y García Martínez, E. (2015). Intervenciones en la Gran Dama Oferente del santuario del Cerro de los Santos, Montealegre del Castillo (Albacete). *Boletín del Museo Arqueológico Nacional* 33,100-120.
- Morrison, R.T. y Boyd, R.N. (1976). *Química orgánica*. Bogotá: Fondo Educativo interamericano.
- Navas, N., Romero-Pastor, J., Manzano, E. y Cardell, C. (2010). *Raman spectroscopic discrimination of pigments and tempera paint model samples by principal component analysis on first-derivative spectra*. doi: <https://doi.org/10.1002/jrs.2646>

- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L. y Beranger, G. (2005). *Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterization of the corrosion system*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.029>
- Neff, D., Dillmann, P., Descostes, M. y Beranger, G. (2006). Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations. doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.013>
- Negueruela Martínez, I. (1990). *Los monumentos escultóricos ibéricos del Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén)*. Ministerio de Educación Cultura y Deporte, Área de Cultura.
- Ortega J.J., Ariño X., Stal L.J. y Saiz C. (1994). Cyanobacterial sulfate colonization from black crust of a historical building. *Geomicrobiological Journal*, 12, 15-22.
- Osete-Cortina, L. y Doménech-Carbó, M. T. (2006). *Characterization of acrylic resins used for restoration of artworks by pyrolysis-silylation-gas chromatography/mass spectrometry with hexamethyldisilazane*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.05.081>
- Pérez-Alonso, M., Castro, K., Rodríguez-Laso, M.D. y Madariaga, J.M. (2003). Desarrollo de un tratamiento para la conservación de piedras con alto contenido de carbonatos utilizando la Tecnología de Resinas de Intercambio Iónico. *Arqueología de la arquitectura*, 235-239.
- Peris-Vicente, J., Baumer, U., Stege, H., Lutzenberger, K., y Gimeno Adelantado, J. V. (2009). *Characterization of commercial synthetic resins by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry: application to modern art and conservation*. doi: <https://doi.org/10.1021/ac900149p>
- Pinto, A. F., y Rodrigues, J. D. (2008). *Stone consolidation: the role of treatment procedures*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2007.06.004>
- Quesada Sanz, F. (1999). Porcuna, Cástulo y la cuestión del supuesto carácter meseteño, indoeuropeo o céltico de su panoplia: el "armamento ibérico" como armamento ibérico. En R. De Baldín, y P. Bueno (eds.), *II Congreso de Arqueología península*, 425-434. Zamora: Fundación Rei Afonso Henriques.
- Quesada, F. (2002-2003). Mirando el mundo desde lo alto. Espuelas y otros elementos asociados al caballo en el poblado de La Serreta de Alcoi. *Recerques del Museu d'Alcoi*. 11/12, 85-100.

- Quesada Sanz, F. (2009). La guerra en la cultura ibérica. En Almagro, M. (ed.), *Historia militar de España. Vol. I.*, 111-130. Madrid: Min. Defensa-Eds. Laberinto.
- Ragauskiene D., Niaura G., Matulionis E. y Makuska R. (2006). Long-term accelerated ageing of an acrylic adhesives used as support for museum textiles. *Studies in Conservation*, 51(1), 57-68.
- Reguer, S., Dillmann, P., Mirambet, F. y Bellot-Gurlet, L. (2005). Local and structural characterisation of chlorinated phases formed on ferrous archaeological artefacts by  $\mu$ XRD and  $\mu$ XANES. *Beam Interactions with Materials & Atoms B*, 240, 500-504.
- Reguer, S., Dillmann, P. y Mirambet, F. (2007). Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases. *Corrosion Science*, 49, 2726-2744.
- Reguer, S., Mirambet, F., Dooryhee, E., Hodeau, J.L., Dillmann, P. y Lagarde, P. (2009). Structural evidence for the desalination of akaganeite in the preservation of iron archaeological objects, using synchrotron X-ray powder diffraction and absorption spectroscopy. *Corrosion Science*, 51(12), 2795-2802.
- Sameño Puerto, M. y García Rowe, J. (1999). Biodeterioro. Alteración biológica de monumentos y obras de arte. *Boletín del Instituto Andaluz del Patrimonio Histórico*, 10, 26-27.
- Sánchez Marqués, I. y Moreno Cifuentes, M.A. (2015). Aportaciones derivadas de las intervenciones realizadas en un conjunto de esculturas ibéricas. *Boletín del Museo Arqueológico Nacional*, 33, 119-132.
- Santos Sánchez, K.; Carrascosa Moliner, MB. y Martínez Valle, A. (2017). Evaluación del comportamiento de diferentes tipos de morteros empleados en la restauración de enclaves arqueológicos. *Arché*, (11-12), 27-36. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10251/100930>
- Scholz, F., Schröder, U. y Gulaboski, R. (2005). *Electrochemistry of Immobilized Particles and Droplets*. Berlin: Springer.
- Silva, C.E., Silva, L.P., Edward, H.G.M. y de Oliveira, L.F. (2006). Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal Bioanal Chem*, 368, 2183-2191.
- Shelton, S.Y. y Chaney, D.S. (1993). An evaluation of adhesives and consolidants recommended for fossil vertebrates. In: Leiggi, P., May, P. (Eds.), *Vertebrate Paleontological Techniques*, 1. Cambridge University Press, Cambridge, 35-45.

- Souto, RM., Socasa, B., Izquierdo, J., Santana, JJ. y González, S. (2012). New opportunities for the study of organic films applied on metals for corrosion protection by means of alternating current scanning electrochemical microscopy. *Progress in Organic Coatings* 74, 371-375
- Spathis P., Karagiannidou E. y Magoula A.E. (2003). Influence of titanium dioxide pigments on the photodegradation of paraloid acrylic resin. *Studies in Conservation*, 48(1), 57-64.
- Šucha V., Šrodoň J., Clauer N., Elsass F., Eberl D.D., Kraus I. y Madejová J. (2001). *Weathering of smectite and illite- smectite under temperate climatic conditions*. doi: <https://doi.org/10.1180/000985501750539490>
- UNE-EN 14157. (2005). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la abrasión.
- UNE-EN 15886. (2011). Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies, Madrid: AENOR.
- UNE 22182. (1985). Mármoles y Calizas ornamentales. Absorción y peso específico aparente.
- UNESCO (1987). El conservador-restaurador: una definición de la Profesión. *Museum. La formación del personal*. No 156 vol XXXIX, nº 4, 231-233. Recuperado de [https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000079455\\_spa](https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000079455_spa)
- Vallejo Delgado, L.E. (2012). *Los conjuntos escultóricos de Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén): procesos, técnicas y grafismos. Un ensayo perceptivo y experimental sobre la mirada de los escultores*. Granada: Universidad de Granada.
- Vallejo Delgado, L.E. (2017). *Paisajes de la piedra. Técnicas de la cantería y la escultura íbera porcuna (Jaén)*. Playa de Ákaba.
- Varas Muriel, M.J., (2012). Técnicas de caracterización petrológicas (II): microscopía óptica de fluorescencia (MOF) y microscopía electrónica de barrido (MEB). *La conservación de los geomateriales utilizados en el patrimonio. Programa Geomateriales*, 31-36.
- Villegas Sánchez, R.; Sameño Puerto, M.; Baglioni, R. (2003). Tipología de Materiales para Tratamiento. *Metodología de Diagnóstico y la Evaluación de Tratamiento para la Conservación de los edificios Históricos*, Editorial Comares: Granada, (1), 168-193.

- Walsh, D.A., Li, L.E., Bakare, M.S. y Voisey, K.T. (2009). Visualisation of the local electrochemical activity of thermal sprayed anti-corrosion coatings using scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*, 54, 4647-4654.
- Watkinson, D., Rimmer, M., Kasztovszky, K., Kis, Z., Maróti, B. y Szentmiklósi, L. (2013). *The Use of Neutron Analysis Techniques for Detecting The Concentration And Distribution of Chloride Ions in Archaeological Iron*. doi: <https://doi.org/10.1111/arcm.12058>
- Walsh, D.A., Li, L.E., Bakare, M.S. y Voisey, K.T. (2009). Visualisation of the local electrochemical activity of thermal sprayed anti-corrosion coatings using scanning electrochemical microscopy. *Electrochimica Acta*, 54, 4647-4654.
- Zanardini, E., Abbruscato, P., Ghedini, N., Realini, M. y Sorlini, C. (2000). Influence of atmospheric pollutants on the biodeterioration of stone. *Int. Biodeterior Biodegrad.*, 45, 35-42.
- Zoghalmi, K.; Gómez-Gras, D.; Álvarez, A. y Luxán, M.P. (2005). Evaluación de los tratamientos de consolidación e hidrofugación aplicados a la arenisca miocénica utilizada en el Patrimonio Monumental de Túnez. *Materiales de Construcción*, 55, 277.





**CAPÍTULO 2: LOS MATERIALES DE CERRILLO BLANCO: INVESTIGACIÓN  
DE SU PROCEDENCIA EN EL ÁREA GEOLÓGICA DE JAÉN**



## Capítulo 2

# LOS MATERIALES DE CERRILLO BLANCO: INVESTIGACIÓN DE SU PROCEDENCIA EN EL ÁREA GEOLÓGICA DE JAÉN

Según la hipótesis de que los íberos utilizaron los materiales y recursos disponibles en su hábitat, se ha propuesto realizar estudio de los materiales de canteras y yacimientos minerales procedentes de diversas áreas geológicas de la provincia de Jaén, con el propósito de contribuir a un mejor conocimiento de este importante patrimonio arqueológico íbero a través de sus materiales.

Primeramente, se investigan los aflorantes en canteras como lugar de procedencia del material constitutivo de las esculturas de Cerrillo Blanco a través de una caracterización mineralógica y petrográfica mediante técnicas de análisis como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojos (FTIR), microscopía óptica de luz polarizada (MOP), espectrometría de masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) y espectrofotometría. Asimismo, se estudiarán los yacimientos minerales asociados a la arcilla que podría haber dado color a las esculturas mediante microanálisis de rayos X (EDX), espectroscopia de infrarrojos (FTIR) y espectrofotometría.

## 1. Material estudiado

Desde el descubrimiento de las esculturas íberas del yacimiento de Cerrillo Blanco se ha supuesto, debido a su cercana ubicación, que el origen del soporte pétreo de las mismas procede de la cantera de Santiago de Calatrava (González, 1987; Negueruela, 1990; Blanco, 1987; Quesada, 2003; Zofío y Chapa, 2005, García y Pérez, 2006) a pesar de la ausencia de estudios analíticos que confirmen esta atribución de forma consistente (Chapa et al, 2009). Además de la ausencia de análisis, no se ha tenido en cuenta que el territorio de los túrdulos se extendía en gran parte por la provincia de Córdoba y que la ruta de comercio de Málaga a Cástulo, conocida como *Vía Ibérica* por los romanos, pasaba por Baena y Porcuna. Este dato expande la posibilidad de que la cantera de procedencia podría estar tanto en el término de la actual provincia de Jaén como en la de Córdoba, y esta es una cuestión sobre la que este trabajo de investigación pretende aportar nuevos datos, intentado dilucidar el origen del material empleado por los escultores íberos.

El estudio propuesto pretende también abordar el origen del material empleado en la policromía de las esculturas. Los estudios analíticos indican que el pigmento utilizado es una arcilla, por lo que se ha decidido realizar un estudio de yacimientos minerales en un radio de 70 km desde el lugar en que fueron enterradas las esculturas, argumentando la hipótesis de que los habitantes de Ipolca exploraron y emplearon los recursos materiales del lugar.

### 1.1 Canteras

La elección de las canteras como posible fuente de procedencia del material constitutivo de los conjuntos escultóricos de Cerrillo Blanco en Porcuna se ha basado en el estudio geológico del área de Jaén, a través del catálogo de información geocientífica del Instituto Geológico y Minero de España (IGME).

Se han localizado tres áreas de afloramientos rocosos cuya descripción de los materiales coincide con las características del soporte de las esculturas, cuyo emplazamiento es próximo a la necrópolis íbera, a la zona de asentamiento de los iberos de Ipolca y a la ruta de comercio. En la figura 1 se observa la localización de las canteras estudiadas:



### **1.1.2 Santiago de Calatrava**

En el área de Santiago de Calatrava son características las formaciones del Mioceno medio (Serravall). En la hoja 946 se describe la zona del entorno de Santiago de Calatrava como constituida por facies que forman una alternancia de arenas silíceas, más o menos cementadas, con niveles de margas intercaladas. A veces entre las arenas silíceas hay niveles de areniscas calcáreas bioclásticas (IGME, 1991).

### **1.1.3 Mercadillo**

En el área entre Pegalajar y Cambil afloran formaciones atribuidas al Jurásico inferior y superior (Pliensbachiense). En la hoja 947, en la cantera denominada Mercadillo, se hallan calizas de tonos blancos y beige de 1 a 2 m de grosor y estratificación difusa. En ocasiones se puede encontrar un nivel inferior de aspecto masivo y muy carstificado. En este nivel son muy frecuentes las texturas oolíticas y micríticas con fenestras, así como la presencia de fauna de gasterópodos y lamelibranquios. Existe otro nivel superior de estratificación rítmica y tonos más amarillentos, en el que dominan la textura micrítica (IGME, 1991).

## **1.2 Yacimientos minerales.**

La elección de los yacimientos minerales como posible fuente de procedencia de la arcilla empleada para la elaboración de la policromía en las esculturas se ha basado en el estudio de los yacimientos minerales en un radio de 70 km desde el yacimiento donde se enterraron las piezas, a través del catálogo de información geocientífica del Instituto Geológico y Minero de España (IGME), por imagen visual desde Google Earth y por estudio de campo *in situ*.

Se han localizado yacimientos minerales y terrenos arcillosos cuya descripción visual presenta un color similar al color rojo característico de la policromía monocromática de las esculturas. En la figura 2 se observan las áreas en las que se localiza las arcillas estudiadas. En un radio de 20 km se localizan cinco tipos de arcillas: dos procedentes de Higuera de Calatrava, una en Lopera y dos en Marmolejo; en un radio de 30 km se describen dos tipos de arcilla: una en el área de Ándújar y otra en Alcaudete; en un radio de 50 km un tipo de arcilla en Linares; en un radio de 60km una arcilla en Linares y en un radio de 70 km una arcilla en Carboneros.

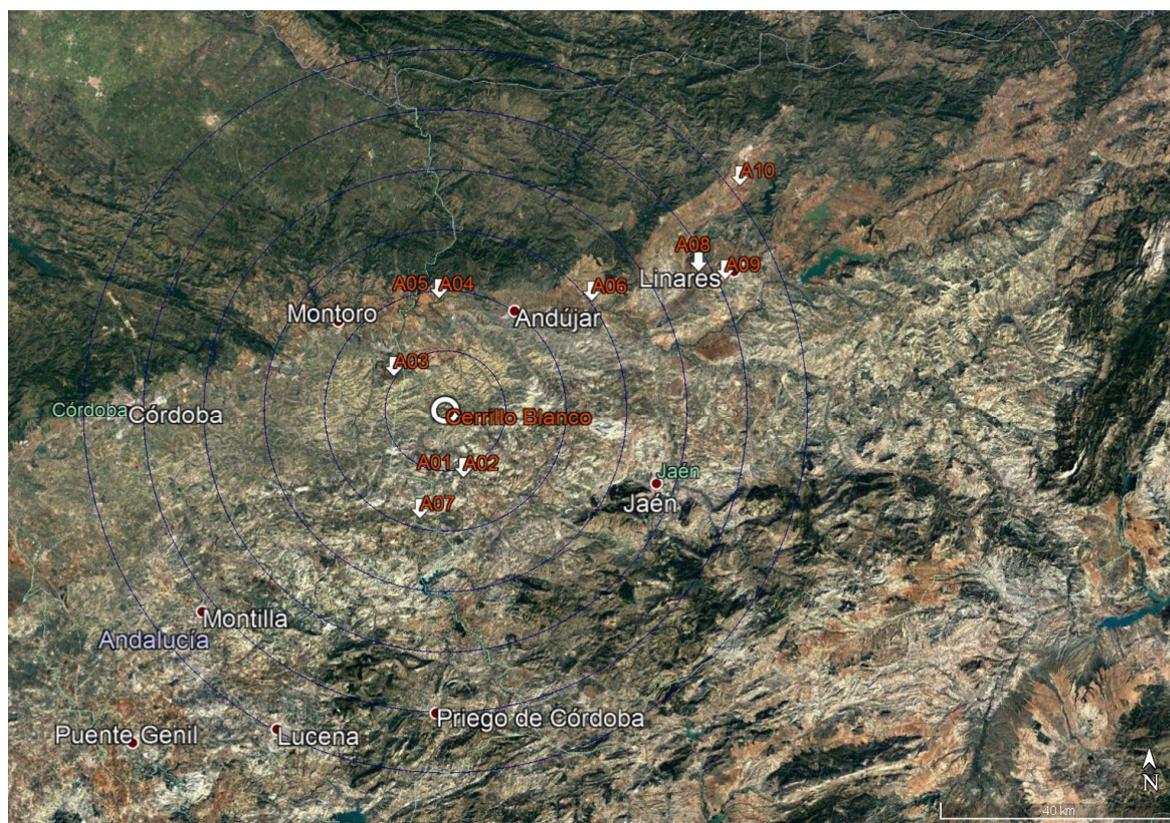


Figura 2. Localización de las arcillas estudiadas. A01: Higuera de Calatrava a 20km, A02: Higuera de Calatrava a 20km; A03: Lopera a 20km; A04 Marmolejo a 20km; A05 Marmolejo a 20 km; A06 Andújar a 30km; A07: Alcaudete a 20km; A08 Linares a 50km; A09 Linares a 60km y A10 Carboneros a 70km.

## 2. Métodos de análisis

Para demostrar científicamente las semejanzas existentes entre las rocas de las canteras propuestas y el material constitutivo de las esculturas de Cerrillo Blanco ha sido necesario un estudio petrográfico mediante una metodología que combina diversas técnicas tradicionalmente empleadas en el estudio de piedra, tales como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), y microscopía óptica de polarización (MOP) con otras técnicas como la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), por ser capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica, así como ensayos de densidad y espectrofotometría.

En el estudio de arcillas se realizará mediante microanálisis de rayos X (EDX), espectroscopia de infrarrojos (FTIR) para determinar la composición mineralógica y espectrofotometría para el estudio de color.

## 2.1 Toma de muestras

### Canteras

Para el estudio de las canteras se muestrearon tres pequeños bloques de roca, el primero del área geográfica de Santiago de Calatrava (SC), de donde se supone que procede el material pétreo de las esculturas íberas de Cerrillo Blanco (figura 3a), el segundo del área geográfica entre Cambil y Pegalajar, en la cantera denominada Mercadillo (M), por su similitud en cuanto a textura y color a simple vista (figura 3b) y el tercero del área geográfica de Porcuna, en la cantera Taller de cantería Aguilera de Dios, S.L. (P), debido a que el núcleo urbano de esta ciudad coincide con la población conocida en época ibérica como *Ipolca* (figura 3c), y que fue muy probablemente el territorio de asentamiento de los íberos autores del conjunto escultórico al que hace referencia este estudio, ya que es conocido que situaban sus necrópolis a las afueras de su lugar de hábitat. El muestreo se realizó in situ, extrayendo bloques pequeños de roca que presentaban fácil extracción por estar cerca de fisuras o fracturas, mediante martillo y cincel de cantero.



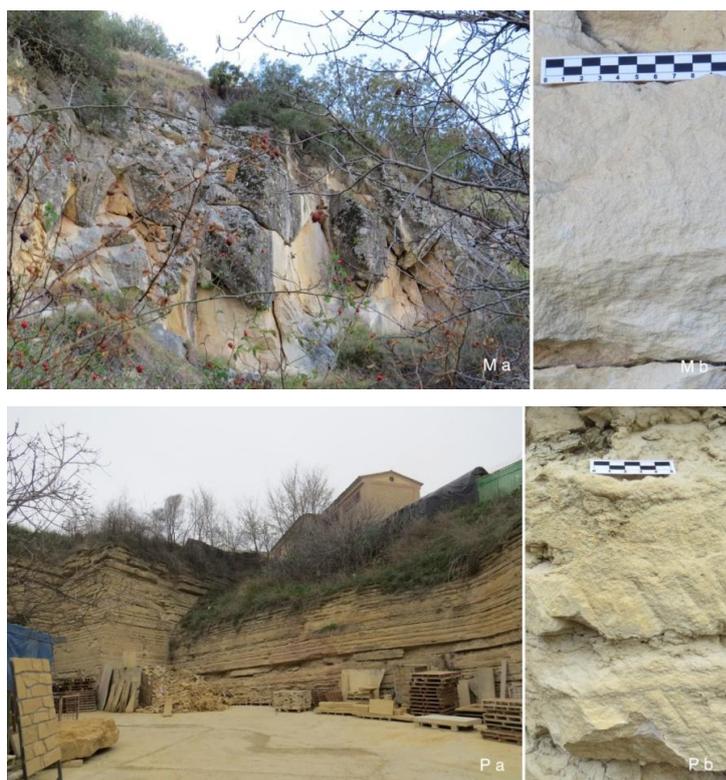


Figura 3. Estudio de canteras: a) cantera de Santiago de Calatrava (SC), b) cantera Mercadillo (M) y c) cantera de Porcuna (P). A) Vista general de la cantera y b) muestreo.

### Yacimientos minerales

El muestreo se realizó de los siguientes yacimientos minerales: A01-A02 en Higuera de Calatrava, A04-A05 en Marmolejo, A08 en Linares y A10 en Carboneros y en terrenos arcillosos con actividad agraria en la actualidad: A03 en Lopera, A06 en Andújar, A07 en Alcaudete y A09 en Linares. En la figura 4 se observa el lugar de procedencia y la arcilla muestreada. Para la toma de muestras se obtuvieron 50 gramos de arcilla, excavada a uno 20-30 cm de profundidad, para evitar en la medida de lo posible contaminación por agentes externos al material.



Figura 4. Procedencia de la toma de muestras de las arcillas.

Para el cálculo de distancias y georreferencia tomamos el sistema de coordenadas universal de mercator (UTM), tomando el elipsoide WGS84 (tabla 1).

Tabla 1. Descripción de la distancia expresada en Km y coordenadas UTM desde el yacimiento de Cerrillo Blanco a cada toma de muestras de arcillas.

Muestra	Radio	Distancia (km)	Coordenadas UTM (WGS84). 30S	
			X (m)	Y (m)
01	10-20 km	11,620	398945	4182884
02	10-20 km	11,746	398952	4182756
03	10-20 km	10,248	387603	4199882
04	10-20 km	18,524	395250	4212655
05	10-20 km	18,562	395315	4212695
06	30-40 km	30,234	420520	4211973
07	10-20 km	18,530	391648	4176162
08	40-50 km	47,781	438251	4216648
09	50-60 km	51,115	442644	4215274
10	60-70km	61,339	445271	4230818

La distancia al yacimiento de Cerrillo blanco está calculada tomando como coordenadas del mismo x: 396098 e y: 4194150 (UTM) y aplicando el teorema de Pitágoras, por lo que la distancia entre dos puntos es igual a la raíz de la diferencia de las componentes horizontales y verticales al cuadrado (figura 5).

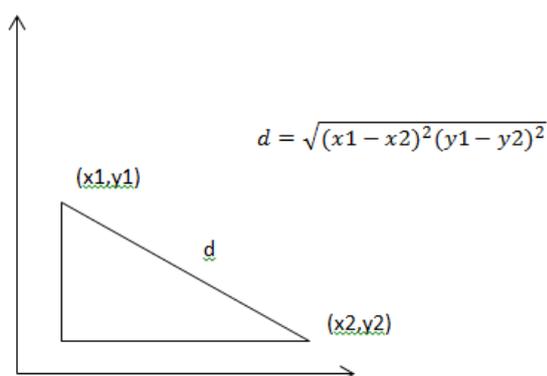


Figura 5. Aplicación del teorema de Pitágoras para calcular la distancia entre el yacimiento de Cerrillo Blanco y los yacimientos minerales.

## 2.2 Preparación de probetas

Para el estudio de arcillas se preparó una probeta de roca caliza procedente de la cantera SC, cortada en forma rectangular con una cortadora de piedra al agua S-SAW400 de motor 2.000 W con 3.000 r.p.m. y una hoja de sierra de diamante de alta calidad Ø 400 mm, y marcada con cinta adhesiva para delimitar espacios de 3 cm x 1cm. Previamente, la arcilla se limpió, eliminando en la mayor medida posible contaminantes ajenos al propio material y se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de tamaño inferior a 0,053 mm. Cada arcilla se mezcló con agua hasta obtener una pasta lo más homogénea posible y se aplicaron por aspersion con brocha en cada rectángulo. En la figura 6 se describe la procedencia de las arcillas.



*Figura 6. Preparación de la probeta. Mezcla homogénea de las distintas arcillas procedentes de un radio de 70 km desde el yacimiento de Cerrillo Blanco, en agua. Los números describen la zona de muestreo: 1) Higuera de Calatrava, radio de 20km; 2) Higuera de Calatrava, radio de 20km; 3) Lopera, radio 20km; 4) Marmolejo, radio de 20km; 5) Marmolejo, radio de 20km; 6) Andújar, radio de 30km; 7) Alcaudete, radio de 20km; 8) Linares, radio 50km; 9) Linares, radio 50km y 10) Carboneros, radio 70km.*

### 2.3 Instrumentación analítica y ensayos de laboratorio

En la tabla 2 se describen las técnicas instrumentales y los ensayos aplicados a cada muestra.

Tabla 2. Relación de técnica analíticas y ensayos aplicado a las muestras.

Análisis y ensayos	Muestra	
	Piedra	Arcilla
<b>DRX</b>	0365(1), 0365(2), 0353(1), 0353(2), 1368(1), 1368(2) SC, M, P	-
<b>FTIR</b>	0365(1), 0365(2), 0353(1), 0353(2), 1368(1), 1368(2) SC, M, P	A1, A2, A3, A4, A5 A6, A7, A8, A9 y A10
<b>MOP</b>	0365(2), 0353(2), 1368(2), SC, M, P	-
<b>ICP-MS</b>	1368(2) SC, M, P	-
<b>EDX</b>	- -	A1, A2, A3, A4, A5 A6, A7, A8, A9 y A10
<b>Espectrofotometría</b>	0365(2), 0353(2), 1368(2) SC, M, P	A1, A2, A3, A4, A5 A6, A7, A8, A9 y A10
<b>Densidad</b>	0365(2), 0353(2), 1368(2) SC, M, P	-

#### 2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis mineralógico del material pétreo de las esculturas se llevó a cabo mediante un difractómetro X'Pert PRO PANalytical con radiación  $\text{CuK}\alpha = 1,545\text{\AA}$ . Las condiciones de trabajo fueron: 40 kV, 30 mA e intervalo  $2\theta$  estudiado  $3^\circ$  a  $70^\circ$ . Los datos adquiridos se interpretaron con el software High Core. Para la identificación de las fases minerales de las muestras de cantera se utilizó un difractómetro X'Pert PRO MPD PANalytical, con cargador automático. Las condiciones de análisis fueron: radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ ), área de exploración  $3\text{-}60^\circ$  a intervalo  $2\theta$ , voltaje 45 kV, intensidad de corriente de 40 mA

y velocidad  $0,01^\circ 2\theta/s$  usando un goniómetro X'Ceerator. La identificación cuantitativa de las fases minerales se realizó utilizando el software de X Powder (Martín, 2004).

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Para el análisis de piedra se extrajo una pequeña cantidad de material de la cara interior del fragmento, para evitar contaminación por un posible tratamiento superficial de las esculturas y el deterioro ambiental en las canteras. En el caso de las esculturas, debido al pequeño tamaño del fragmento, la cara interior se encuentra a una distancia menor de 2 cm con respecto de la cara superficial. La muestra se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de tamaño inferior a 0,053 mm.

### **2.3.2 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)**

Las muestras de piedra se estudiaron mediante un espectroscopio portátil Bruker ALPHA, equipado con reflectancia, diamante ATR y accesorios de transmitancia. El software utilizado fue el Opus con los siguientes parámetros de funcionamiento: resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ , 256 exploraciones, rango de  $7500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y modo de reflectancia en el espejo de oro. Y para las rocas de cantera se utilizó un espectrómetro JASCO 6200 equipado con diamante ATR y accesorios de absorbancia. El software utilizado fue el SPECTRA MANAGER v2 con una resolución de  $2\text{cm}^{-1}$ , 100 exploraciones y rango de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de absorción IR para las muestras de arcilla se obtuvieron mediante un espectroscopio FTIR modelo Vertex 70 (Bruker Optik GmbH), con un detector con temperatura estabilizada por FRDGTS (fast recovery deuterated triglycine sulfate) Bruker Óptica®, con accesorio en modo de reflexión total atenuada ATR modelo MKII Golden Gate. Las condiciones de trabajo fueron: Número de escaneos 32 y con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Los datos fueron procesados con el software OPUS/IR, versión 5.0.

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras de piedra se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de tamaño inferior a 0,053 mm. Se preparó una pastilla de bromuro potásico (KBr) prensada a 10 ton durante 10 s en una prensa hidráulica PerkinElmer. El resto de muestras se analizaron directamente sin tratar.

### 2.3.3 Microscopía óptica petrográfica (MOP)

Las muestras fueron observadas al microscopio óptico de luz polarizada Carl Zeiss Jena Pol-U equipado con una unidad de microfotografía digital Nikon D7000 para una identificación mineralógica y textural.

#### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras de piedra se han estudiado preparadas en láminas delgadas. Para ello, muestras de 2 cm de ancho y 3 cm de longitud se pulimentaron hasta obtener una superficie plana, que fueron adheridas sobre un soporte de vidrio mediante una resina de índice de refracción conocido. Una vez montada la muestra se sometió a diversas fases de rebajado y pulido hasta obtener un espesor de orden de 30  $\mu\text{m}$ . La mitad de las láminas se tiñeron de rojo mediante alizarina para informar sobre la naturaleza del carbonato presente (calcita o dolomita).

### 2.3.4 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS),

Los elementos traza han sido determinados por un espectrómetro modelo Perkin Elmer Sciex, modelo Elan 5000. El error relativo del aparato es  $\pm 2\%$  y  $\pm 5\%$  en relación a una concentración del elemento de 50 ppm y 5 ppm, respectivamente. La precisión de los análisis es de un 2% y un 5% para las concentraciones en torno a los 50 y los 5 ppm respectivamente.

#### Procedimiento de preparación de muestras:

La preparación de muestras se realizó según el procedimiento descrito por Montero y Bea (1998). Se analizaron directamente tras ser molidas.

### 2.3.5 Microanálisis de rayos X (FESEM-EDX)

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300 operando con un sistema de microanálisis de rayos-X Link-Oxford-Isis. La cuantificación se efectuó mediante el método ZAF de corrección de efectos interelementales (promedio de 20 análisis individuales en función de tres factores: número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F)). Estos resultados fueron procesados mediante un *software* Inca (Link-Oxford-Isis).

### Procedimiento de preparación de muestras:

Las muestras se han estudiado sin tratar.

#### **2.3.6 Espectrofotometría**

Esta técnica determina de forma cuantitativa el color, parámetro físico que proporciona resultados rápidos y fiables sobre la variación cromática de un material, imperceptible en un análisis visual. Se utilizó un espectrofotómetro Konica-Minolta CM-700d siguiendo la normativa UNE-EN 15886 (2011). Para el estudio del color se eligió el sistema CieLab, donde  $L^*$  (luminosidad) varía del negro (con un valor de 0) al blanco (con un valor de 100) y los parámetros de cromaticidad varían de -60 a 60, donde  $a^*$  corresponde a rojo ( $+a^*$ ) y verde ( $-a^*$ ) y  $b^*$  a amarillo ( $+b^*$ ) y azul ( $-b^*$ ). Las condiciones de medición fueron las siguientes: área de medida 3 mm, iluminante estándar D65 y observador de  $10^\circ$  con modo SCI y rango de longitud de onda comprendido entre 400 a 700 nm. Se realizaron dos mediciones por muestra.

### Procedimiento de preparación de muestras:

Los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  se obtuvieron sobre corte fresco de las muestras de piedra y canteras, aprovechando la superficie cortada para la preparación de las láminas delgadas, y evitar así posibles contaminaciones por enterramiento de las esculturas. Para las muestras de arcillas se realizó una probeta con cada arcilla en dispersión acuosa y se dejó secar durante 48h.

#### **2.3.7 Sistema poroso. Densidad**

Mediante este ensayo (figura 7) se han comparado las propiedades físicas de densidad y porosidad entre las muestras de las esculturas y las muestras de las canteras estudiadas. La densidad se define como la masa por unidad de volumen y es una propiedad básica de cualquier cuerpo. Para el caso de las rocas, al ser cuerpos porosos, debemos estudiar tanto la densidad aparente como la densidad real. La densidad aparente de un material o un cuerpo es la relación entre el volumen y el peso seco, incluyendo huecos y poros que contenga. A partir de los valores obtenidos podremos calcular el porcentaje de porosidad de cada muestra, definida como el porcentaje entre el volumen de huecos de un material y el volumen total del mismo incluido los poros.



Figura 7. Balanza Hidrostática.

Para ello, en primer lugar, se pesaron las muestras secas ( $masa_{seco}$ ). Seguidamente se sumergieron en un recipiente lleno de agua y se calculó el empuje que experimenta cuando se estabiliza ( $masa_{Hidrostática}$ ). A continuación, se secaron superficialmente las muestras con un paño no absorbente, eliminando la capa de agua que envuelve la muestra, pero no la que se hallaba en los huecos, y se anotó el valor de su peso ( $masa_{saturada}$ ).

La densidad aparente viene dada por la fórmula:

$$\rho_{Aparente} = \frac{masa_{seco}}{masa_{saturado} - masa_{hidrostática}}$$

Y la densidad real:

$$\rho_{Real} = \frac{masa_{seco}}{masa_{seco} - masa_{hidrostática}}$$

Una vez determinados los valores de densidad real y aparente, se calculó la Porosidad, que vendrá dada por la fórmula:

$$\varepsilon (\%) = \frac{\rho_{Aparente} - \rho_{Real}}{\rho_{Real}} \times 100$$

Y de los valores obtenidos se ha calculado la porosidad media. (Tabla 5).

### **3. Resultados y discusión**

#### **3.1 Comparación de las rocas de canteras con el soporte de las esculturas**

##### **Microscopía óptica polarizada (MOP)**

El estudio petrográfico de las muestras de esculturas 0365(2), 0353(2) y 1368(2) coincide tanto en su composición mineralógica como en su textura, tratándose del mismo tipo de piedra. Gran parte del estudio incluido en este epígrafe ya se expuso en el capítulo I de la presente tesis doctoral, pero se ha considerado conveniente volver sobre el tema por cuestiones de claridad en la comparación de materiales de diversa procedencia.

En el fragmento de pieza arqueológica 0365(2) (figura 8) se observa que la materia prima de las esculturas está compuesta principalmente por un fango de foraminíferos plantónicos, y en menor cantidad por foraminíferos bentónicos, distribuidos homogéneamente en la matriz carbonatada, y escaso componente terrígeno. Este último está exclusivamente compuesto por cuarzo de génesis metamórfica y morfología subredondeada. La roca puede clasificarse como una caliza bioclástica.

Se observan algunos óxidos-hidróxidos de hierro de color marrón-rojizo con un solo polarizador (figura 8a) y se identifican plagioclasas con macla de tipo albita y algunos cristales esparíticos de calcita con colores altos de interferencia (figura 8b). La porosidad es predominantemente de tipo intraclástica, aunque ocasionalmente se observan poros con morfología irregular de mayor tamaño (porosidad interclástica).

La matriz es micrítica, y en la parte de muestra teñida mediante alizarina no se ha detectado la presencia de dolomita (figura 8c).

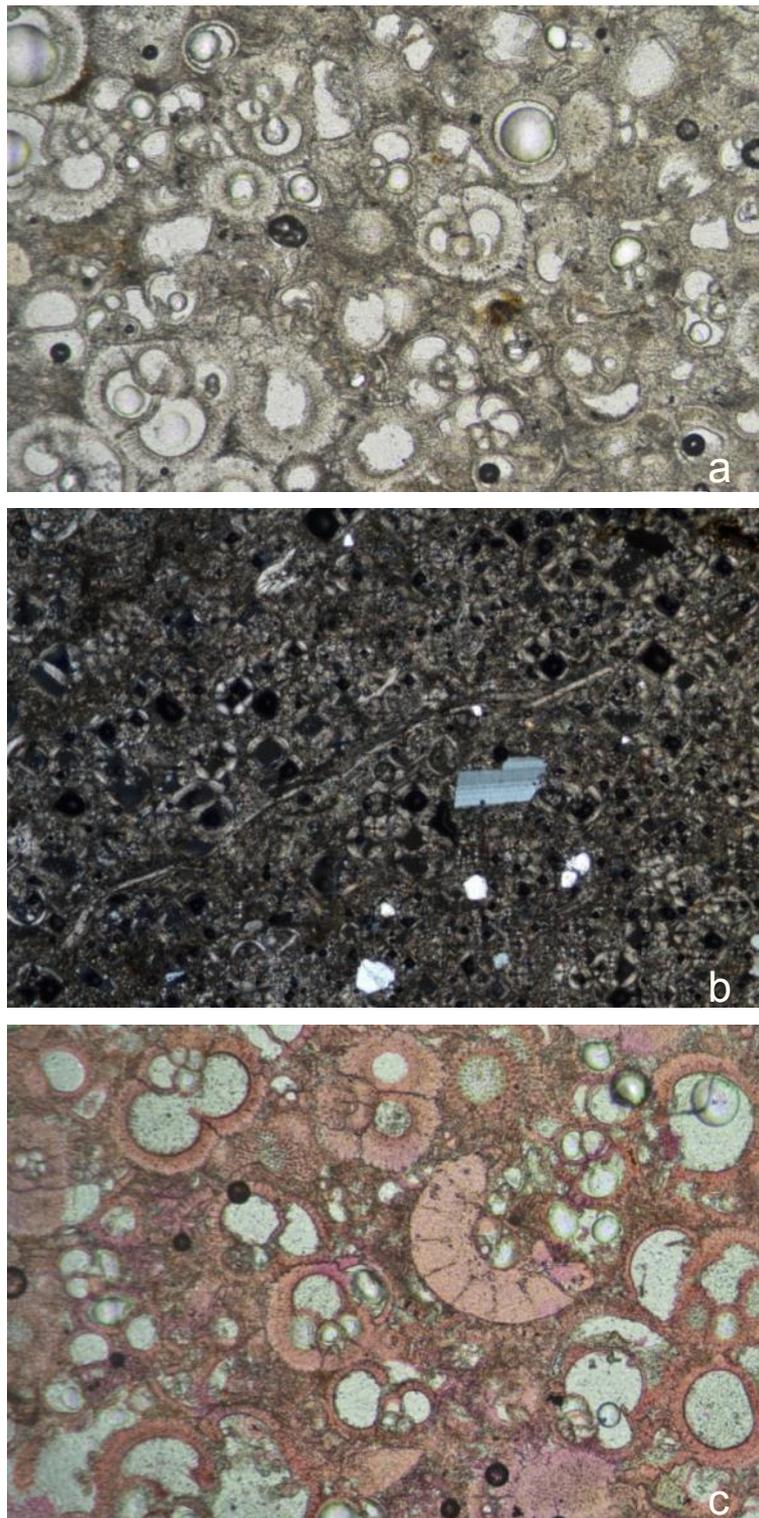


Figura 8. Muestra 0365 Roca calcarenita micrítica constituida por un fango de foraminíferos. a) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm; b) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm; y c) 10x campo  $\approx$  1.45 mm.

La muestra de la cantera SC presenta mayor contenido de fracción terrígena que la pieza arqueológica. También en este caso el mineral terrígeno es el cuarzo de génesis metamórfico, debido a su extinción ondulante, y presenta morfología angular y subredondeada. Los cristales de calcita, cuando son de tipo esparítico, muestran maclas polisintéticas y color de interferencia de orden elevado (figura 9a). Ocasionalmente se observan pequeñas láminas de filosilicatos de tipo moscovita, con colores de interferencia de segundo orden.

La asociación de microfósiles está dominada por foraminíferos bentónicos, entre ellos nummulites, y en menor cantidad plantónicos (figura 9b), y se encuentran mucho más diluidos entre el componente terrígeno que en la muestra arqueológica. La porosidad es intergranular, con poros grandes y con morfología irregular e intragranular en el interior de los microfósiles.

La muestra se tiñe de rojo de alizarina, indicando que la matriz micrítica está compuesta principalmente por calcita (figura 9c) aunque contiene algo de dolomita, como muestra la DRX (tabla 3). También en este caso la roca puede clasificarse como una caliza bioclástica.



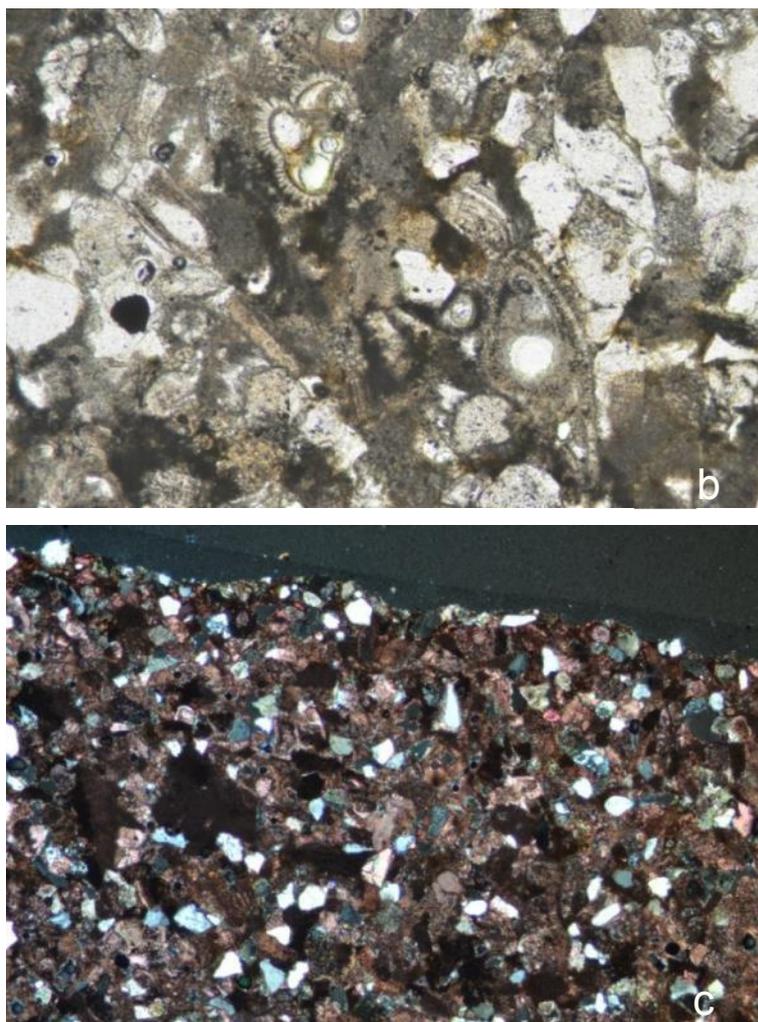


Figura 9. Muestra SC. Roca calcarenita micrítica con presencia de fragmentos de cuarzo. a) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm; b) 10x campo  $\approx$  1.45 mm; y c) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm.

La muestra de la cantera M es muy rica en calcita y microfósiles, distribuidos en una unión perfecta entre la matriz carbonatada y los bioclastos, y contiene mayor fracción terrígena que las esculturas (figura 10a). Esta última está exclusivamente compuesta de cuarzo de génesis metamórfico, debido a su extinción ondulante y morfología subredondeada. Los cristales de calcita son tanto de tipo micritico como esparítico, y muestran maclas polisintéticas y color de interferencia de elevado orden. Al igual que en la muestra de las esculturas, se observa la presencia de óxidos-hidróxidos de hierro de color marrón-rojizo con un solo polarizador (figura 10b).

Al mismo nivel predominan distintos tipos de foraminíferos bentónicos (nummulites, perculina, milionida y rotalica) y placas de crinoides, distribuidos homogéneamente (figura

10c). En menor cantidad se observan microfósiles, como serpulida del género ditrupa, briozoos y fragmentos de bivalvos. La porosidad es intergranular, con tamaño de poros y morfología irregular e intragranular en el interior de los microfósiles. La matriz es micrítica y en la parte de muestra teñida mediante alizarina no se ha detectado la presencia de dolomita (figura 10a). La roca puede clasificarse como una caliza bioclástica.

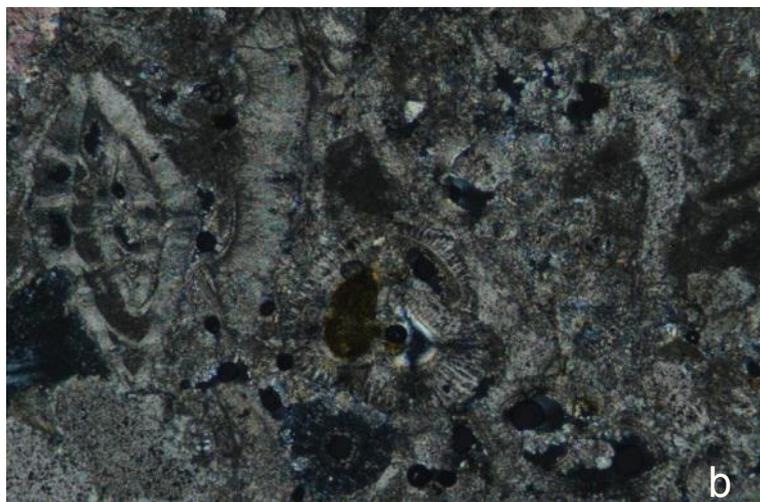
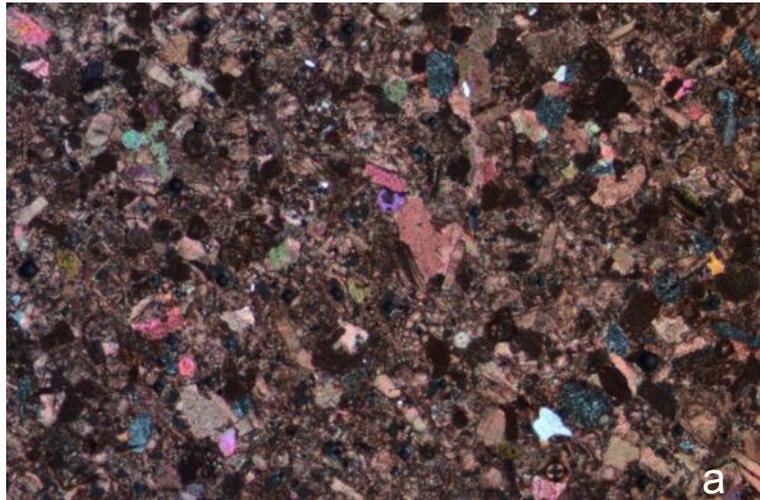




Figura 10. Muestra M. Roca calcarenita micrítica con predominio de microfósiles. a) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm; b) 10x campo  $\approx$  1.45 mm; y c) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm.

El sedimento de la muestra de cantera P es mucho más rico en componente terrígeno, concretamente en un 68,23% (tabla 3), compuesto exclusivamente de cuarzo de génesis metamórfica, hábito angular y morfología subredondeada (figura 11a). El resto de componentes de la muestra lo constituyen los granos carbonatados con mayor contenido de esparita que de micrita (figura 11b), y en muy baja cantidad foraminíferos bentónicos, fragmentos de bivalvos y otros microorganismos (figura 11c). La porosidad es baja e intergranular, y la unión entre granos es dada por la esparita. Se observan filosilicatos de tipo moscovítico, con color de interferencia hasta el azul de segundo orden y hábito laminar alargado, y además presencia de óxidos-hidróxidos de hierro. Se trata de una calcarenita micrítica muy rica en cuarzo.

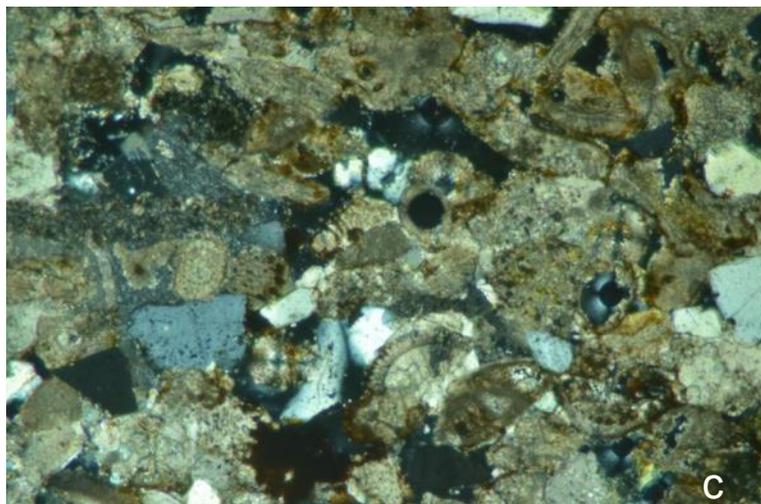


Figura 11. Muestra P. Roca calcarenita micrítica muy rica en cuarzo. a) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm; b) 3.2x campo  $\approx$  4.2 mm.; y c) 10x campo  $\approx$  1.45 mm.

La microfases de la roca de las canteras y de la piedra de las esculturas íberas se caracteriza por un ambiente de plataforma marina. El contenido micropaleontológico de las esculturas no se parece a ninguna de las canteras, por lo que no se puede deducir que ninguna de ellas sea el lugar de procedencia de las piezas íberas de Cerrillo Blanco, aunque habrá que determinar viendo la zona y los materiales que afloran en cada área si las canteras pudieron escavar distintos niveles sedimentarios, porque el ambiente de depósito puede cambiar el sedimento cada 15 o 20 m de profundidad.

### Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Como ya se describió en el capítulo 1, apartado 3.1.2, en el espectro IR de las muestras de las esculturas, tanto de la superficie de las piezas (figura 12) como del interior, se han identificado los mismos compuestos orgánicos e inorgánicos.

Predominan bandas de compuestos minerales, identificándose bandas características de calcita a  $1433\text{ cm}^{-1}$ ,  $875\text{ cm}^{-1}$  y  $713\text{ cm}^{-1}$  y silicatos a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ ; y bandas de baja intensidad de compuestos orgánicos.

Las asignaciones de las bandas asociadas a los compuestos orgánicos se han efectuado de acuerdo con las interpretaciones sugeridas por Morrison (1976). A  $1735\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de C=O de éster; a  $1640\text{ cm}^{-1}$  la banda C-H de amida y a  $1030\text{ cm}^{-1}$  la banda de tensión C-O de polisacáridos.

Los grupos funcionales, asociados a las bandas de compuestos orgánicos de la escultura podrían indicar la aplicación de un tratamiento protector, de pulido o pictórico sobre la superficie de los conjuntos escultóricos de Cerrillo Blanco.

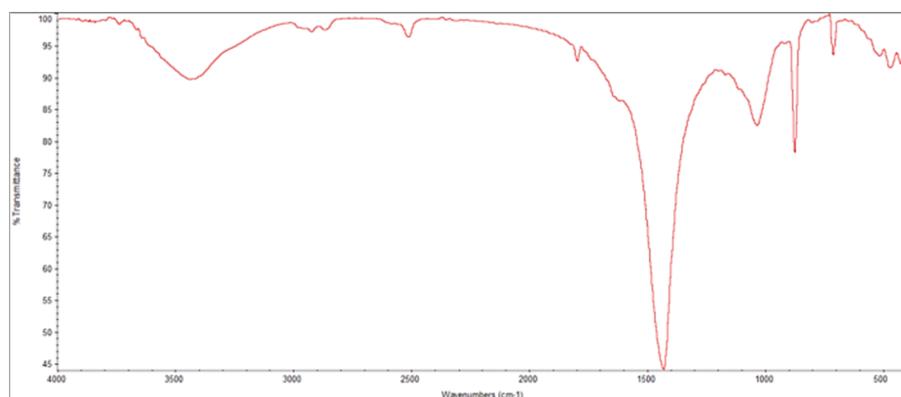


Figura 12. Espectro de absorción infrarroja de la materia inorgánica y orgánica de la muestra 1368(2).

En los espectros IR de las muestras de cantera SC, M y P, se observan compuestos minerales inorgánicos, identificados a partir de la base de datos *Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals* (RRUFF, 2016). Por encima de la banda  $1500\text{ cm}^{-1}$  los compuestos orgánicos que se observan no son relevantes.

En la muestra de cantera SC se identifican bandas características de los carbonatos similares a las halladas en las esculturas: calcita a  $1393\text{ cm}^{-1}$ ,  $798\text{ cm}^{-1}$  y  $711\text{ cm}^{-1}$  y dolomita a  $871\text{ cm}^{-1}$  y  $415\text{ cm}^{-1}$ ; y bandas de menor intensidad características de silicatos a  $1084\text{ cm}^{-1}$ ,  $1035\text{ cm}^{-1}$ ,  $518\text{ cm}^{-1}$  y  $466\text{ cm}^{-1}$  (figura 13).

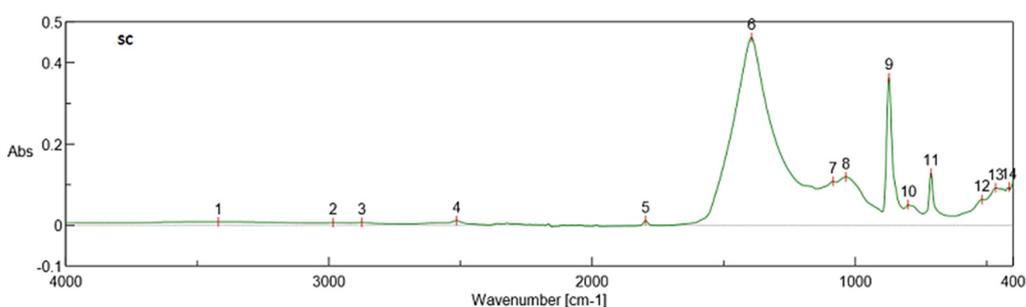


Figura 13. Espectro de absorción infrarroja de los compuestos minerales inorgánicos de la cantera SC. 6 =  $1393\text{ cm}^{-1}$ , 7 =  $1084\text{ cm}^{-1}$ , 8 =  $1035\text{ cm}^{-1}$ , 9 =  $871\text{ cm}^{-1}$ , 10 =  $798\text{ cm}^{-1}$ , 11 =  $711\text{ cm}^{-1}$ , 12 =  $518\text{ cm}^{-1}$ , 13 =  $466\text{ cm}^{-1}$ , 14 =  $415\text{ cm}^{-1}$ .

La muestra de cantera M presenta una composición de compuestos inorgánicos similar. Predominan las bandas características de calcita a  $1391\text{ cm}^{-1}$ ,  $871\text{ cm}^{-1}$ ,  $711$ , y en menor cantidad, las bandas características de silicatos a  $1025\text{ cm}^{-1}$ ,  $801\text{ cm}^{-1}$ ,  $513\text{ cm}^{-1}$ ,  $467\text{ cm}^{-1}$ ,  $488\text{ cm}^{-1}$  y  $415\text{ cm}^{-1}$  (figura 14).

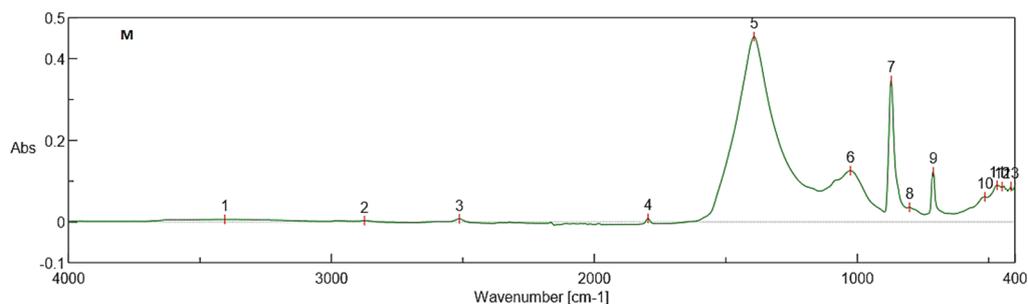


Figura 14. Espectro de absorción infrarroja de los compuestos minerales inorgánicos de la cantera M. 5 =  $1391\text{ cm}^{-1}$ , 6 =  $1025\text{ cm}^{-1}$ , 7 =  $871\text{ cm}^{-1}$ , 8 =  $801\text{ cm}^{-1}$ , 9 =  $711\text{ cm}^{-1}$ , 10 =  $513\text{ cm}^{-1}$ , 11 =  $467\text{ cm}^{-1}$ , 12 =  $488\text{ cm}^{-1}$ , 13 =  $415\text{ cm}^{-1}$ .

La muestra de cantera P muestra un perfil algo diferenciado, en el que predominan las bandas características de silicatos a  $1022\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{ cm}^{-1}$ ,  $779\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}$  y  $419\text{ cm}^{-1}$  y en menor cantidad bandas de calcita a  $1395\text{ cm}^{-1}$ ,  $1164\text{ cm}^{-1}$ ,  $871\text{ cm}^{-1}$ ,  $710\text{ cm}^{-1}$ ,  $460\text{ cm}^{-1}$  y  $419\text{ cm}^{-1}$  (figura 15).

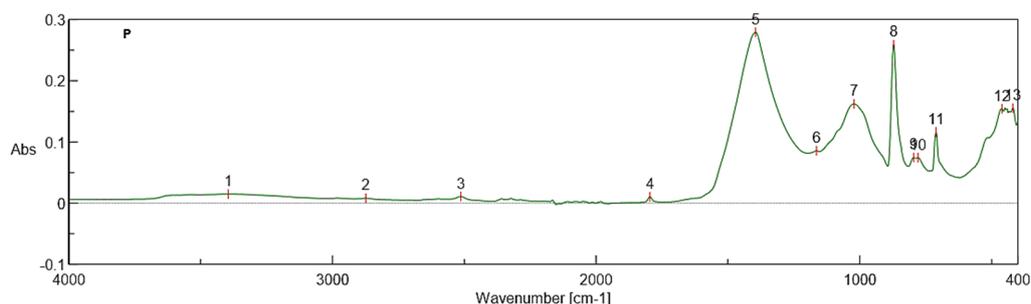


Figura 15. Espectro de absorción infrarroja de los compuestos minerales inorgánicos de la cantera P. Leyenda: 5 =  $1395\text{ cm}^{-1}$ ; 6 =  $1164\text{ cm}^{-1}$ , 7 =  $1022\text{ cm}^{-1}$ , 8 =  $871\text{ cm}^{-1}$ , 9 =  $795\text{ cm}^{-1}$ , 10 =  $779\text{ cm}^{-1}$ , 11 =  $710\text{ cm}^{-1}$ , 12 =  $460\text{ cm}^{-1}$ , 13 =  $419\text{ cm}^{-1}$ .

En general, los datos obtenidos con esta técnica analítica son consecuentes con la composición general de las muestras y no son concluyentes para asignar la procedencia de los materiales de las esculturas a ninguna de las canteras estudiadas.

### Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica permite una estimación cuantitativa de las fases minerales de las muestras de piedra estudiadas (tabla 3). En las muestras de las esculturas: 0365, 0353 y 1368,

tanto de la superficie del fragmento como de la zona interior, el contenido promediado de las fases indica que hay un 93.88% de calcita y un 5.64% de cuarzo. Excepcionalmente se observan trazas de feldespatos en un 0.82% en la muestra 0353(2). Se trata del mineral ortoclasa.

La comparación de las fases minerales del material pétreo procedente de la superficie y del interior de la pieza tiene como objetivo la búsqueda de minerales en baja cantidad, principalmente en superficie, que proceden de la contaminación del terreno, al tratarse de piezas arqueológicas que han estado enterradas durante 2500 años aproximadamente. No se ha detectado trazas de otros minerales, pero se observa que la cantidad de los compuestos presentes en superficie es homogénea, a diferencia del interior de la pieza, y que podría estar causada por un tratamiento de pulido superficial en las esculturas.

*Tabla 3. Composición de las fases minerales (%). Muestras de esculturas: 0365, 0353 y 1368. \* Diferente muestreo de la misma pieza: (1) polvo superficial y (2) fragmento; Muestras de canteras: Santiago de Calatrava (SC), Mercadillo (M), Porcuna (P). Fases minerales: Cal = calcita; Qtz = cuarzo; Or = ortoclasa; Dol = dolomita.*

Muestra	Cal %	Qtz %	Or %	Dol %
0365(1)*	95,84	4,16		
0353(1)	95,86	4,14		
1365(1)	94,55	5,45		
0365(2)*	97,67	2,33		
0353(2)	83,50	13,67	0,82	
1368(2)	95,88	4,12		
SC	62,74	15,94		21,31
M	87,70	12,30		
P	29,07	68,23		2,70

Entre las muestras de cantera, se observa que la composición mineral de la muestra M presenta mayor coincidencia con las esculturas, coincidiendo en su alto contenido de calcita acompañado de escasas cantidades de cuarzo, a diferencia de las muestras SC y P, que se componen de calcita, cuarzo y dolomita en diferentes proporciones.

La muestra de la cantera de Santiago de Calatrava (SC), contiene un 21,3% de dolomita rica en hierro, aunque el porcentaje de calcita siga siendo mayoritario, mientras que la cantera de Porcuna (P) se compone principalmente de cuarzo con un 68,23%, disminuyendo la cantidad de calcita en un 60% aproximadamente con respecto a las esculturas.

En el difractograma de las muestras estudiadas (figura 16) se pueden comparar las intensidades de los picos de difracción característicos de las fases minerales de la muestra 0365(2) y las canteras SC, M y P.

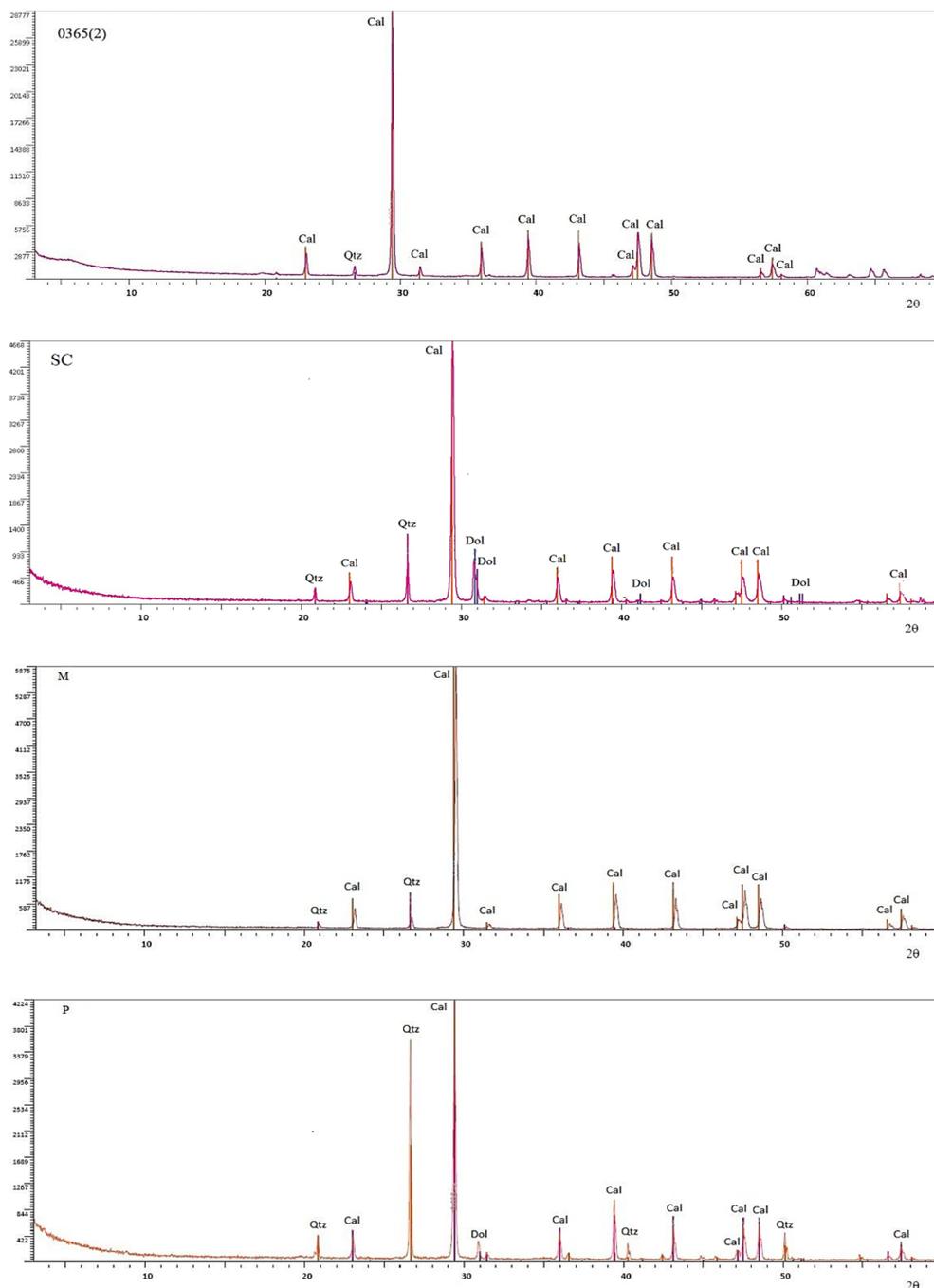


Figura 16. Difractograma de las muestras 0365(2), SC, M y P. Área de exploración 3-70θ en 0365(2) y 3-60θ en SC, M y P. Leyenda: Cal = calcita; Qtz = cuarzo; Dol = dolomita; Or = ortoclasa.

La difracción de rayos X ha permitido determinar que las fases minerales de la cantera Santiago de Calatrava (SC) no coinciden con las fases características de las esculturas de Cerrillo Blanco, por lo que no se puede afirmar que sea la cantera de procedencia de las mismas.

### Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS)

Mediante la técnica de la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) se observa que la composición en elementos pesados de la muestra de la cantera de Porcuna es más próxima a las procedentes de la escultura que la de Santiago de Calatrava y Mercadillo (tabla 4, figura 17). Hay más similitud de composición en elementos poco comunes, presentes en baja cantidad, por lo que su concentración, aunque similar, no es relevante. Sin embargo, en elementos más comunes como el cobre, el cobalto, el zinc, el plomo o el estaño, hay diferencias del -85, -69, -64, -58 y -55 %, por lo que no se puede relacionar tampoco por este método la pertenencia de la piedra de la escultura con las canteras estudiadas. En los análisis se ha descartado la comparativa en Molibdeno por no encontrarse en la muestra de la escultura.

Tabla 4. Elementos identificados en la muestra de escultura y las muestras de canteras. Marcados en color gris los valores más próximos a la muestra de la escultura 1368\_2.

Muestra	Elemento/Unidad (ppm)									
	Li	Rb	Cs	Be	Sr	Ba	Sc	V	Cr	Co
1368_2	6,26	15,38	1,22	0,52	930,45	113,19	4,08	28,49	17,71	10,03
SC	4,87	6,07	0,38	0,21	585,69	53,16	2,31	4,86	15,39	2,26
M	5,07	6,3	0,49	0,3	452,28	18,38	1,99	7,39	6,18	3,71
P	6,73	14,5	0,68	0,51	463,19	93,16	3,37	19,33	11,64	3,11

	Ni	Cu	Zn	Ga	Y	Nb	Ta	Zr	Hf	Mo
1368_2	52,37	21,46	18,58	3,1	13,54	3,4	0	19,47	0,62	0
SC	33,72	3,07	0	1,01	8,42	0,73	0,1	5,97	0,12	0,39
M	40,8	4,64	0,62	1,08	11,62	0,58	0,11	5,34	0,07	0,05
P	30,43	3,2	6,72	2,18	11,49	1,35	0,09	15,07	0,35	0,28

	Sn	Tl	Pb	U	Th	La	Ce	Pr	Nd	Sm
1368_2	0,62	0,09	9,04	0,67	3,12	12,08	21,455	2,59	8,35	2,19
SC	0,19	0,08	1,15	0,87	1,13	6,76	12,26	1,44	6	1,28
M	0,2	0,04	1,94	3,42	0,86	7,58	12,26	1,47	6,34	1,37
P	0,28	0,07	3,78	1,17	1,93	11,17	18,74	2,58	10,49	2,27

	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<b>1368_2</b>	0,54	1,66	0,29	1,87	0,44	1,17	0,17	1,05	0,15
<b>SC</b>	0,35	1,44	0,21	1,21	0,27	0,61	0,08	0,4	0,06
<b>M</b>	0,36	1,56	0,21	1,38	0,31	0,81	0,11	0,62	0,09
<b>P</b>	0,55	2,2	0,33	1,87	0,39	0,96	0,14	0,77	0,12

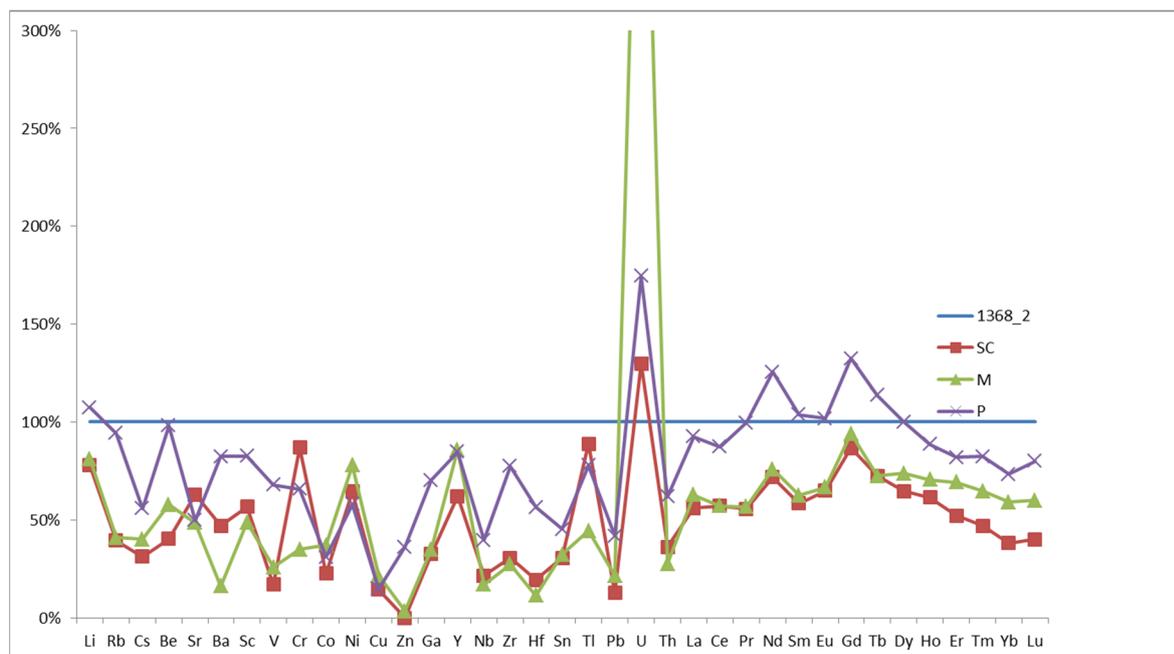


Figura 17. Gráfica que representa los elementos identificados por ICP-MS en la muestra 1368\_2 y las muestras provenientes de las tres canteras estudiadas.

### Sistema poroso. Densidad.

Analizando los resultados obtenidos (Tabla 5) se observa una diferencia apreciable en cuanto a valores de porosidad y densidad entre las muestras de las canteras estudiadas y las muestras provenientes de las esculturas, que de nuevo impide relacionarlas.

Sin embargo, hay que hacer diversas consideraciones para analizar correctamente los resultados. En primer lugar, hay que tener en cuenta que las muestras de las canteras proceden del interior de fragmentos de roca viva, mientras que las de los fragmentos de las esculturas, aunque se ha procurado que sean interiores, han permanecido enterradas hace milenios. Puede incluso que hayan estado expuestas al exterior previamente por un largo periodo de tiempo, sometidas a la erosión de humedad y cambios de temperatura

por lo que en el proceso han podido darse factores de alteración que hayan propiciado cambios respecto a las características originales de la roca de procedencia.

Tabla 5. Valores obtenidos de densidad y porosidad de las muestras.

	Muestras	P.Seco (g)	P.Saturado (g)	P.Hidrostat- tico (g)	Densidad aparente	Densidad real	Porosidad (%)	Porosidad media (%)
Esculturas	0365_2	4,99	5,81	2,78	1,65	2,26	27,06	27,76
	1368_2	5,48	6,54	2,90	1,50	2,12	29,12	
	0353_2	0,78	0,91	0,43	1,63	2,23	27,08	
Canteras	SC_1	13,26	13,74	8,18	2,38	2,61	8,63	12,91
	SC_2	5,08	5,52	3,10	2,10	2,56	18,18	
	SC_3	16,78	17,67	10,20	2,25	2,55	11,91	
	M_1	11,87	12,32	7,23	2,33	2,56	8,84	10,50
	M_2	21,60	22,87	13,15	2,22	2,56	13,07	
	M_3	21,37	22,26	12,98	2,30	2,55	9,59	
	P_1	16,06	17,92	9,74	1,96	2,54	22,74	13,76
	P_2	47,58	49,47	29,09	2,33	2,57	9,27	
	P_3	39,96	44,53	23,71	1,92	2,46	9,27	

## Estudio de color

En la tabla 6 están representados las medidas de color según el sistema CIELab para las muestras de las piezas íberas de Cerrillo Blanco y las canteras.

Tabla 6. Valores de cromaticidad ( $a^*$  y  $b^*$ ) y luminosidad ( $L^*$ ) calculados sobre la superficie cortada de los fragmentos de las muestras de escultura: 0365(2), 0353(2) y 1368(2) y canteras: Santiago de Calatrava (SC), Mercadillo (M) y Porcuna de la superficie de color blanco (P-BL) y de la superficie de color amarillo (P-AM).

Muestras	$a^*$	$b^*$	$L^*$
0365(2)	2,2	13,33	79,74
0363(2)	1,89	11,66	81,57
1368(2)	1,59	12,89	83,26
M	1,72	9,24	80,72
SC	2,44	14,22	78,44
P-BL	4,61	13,16	71,48
P-AM	6,67	21,58	68,48

Se observa cierta diferencia entre la cantera Santiago de Calatrava y Mercadillo y los fragmentos de las piezas íberas de Cerrillo Blanco 0365(2), 0363(2) y 1368(2). La más

parecida es la muestra correspondiente a la cantera de Mercadillo, mientras que la cantera Santiago de Calatrava presenta mayor cromaticidad que las esculturas. En el caso de la cantera de Porcuna (P), se han analizado dos puntos en la muestra debido a la diferencia de color visible a simple vista y se ha podido observar que tanto la muestra P-BL como la muestra P-AM no se asemejan cromáticamente a las esculturas. En el caso de P-BL se debe a que el parámetro cromático que va del color rojo al azul ( $a^*$ ) se distancia, y en la muestra P-AM porque presenta significativamente mayor cromaticidad (figura 18).

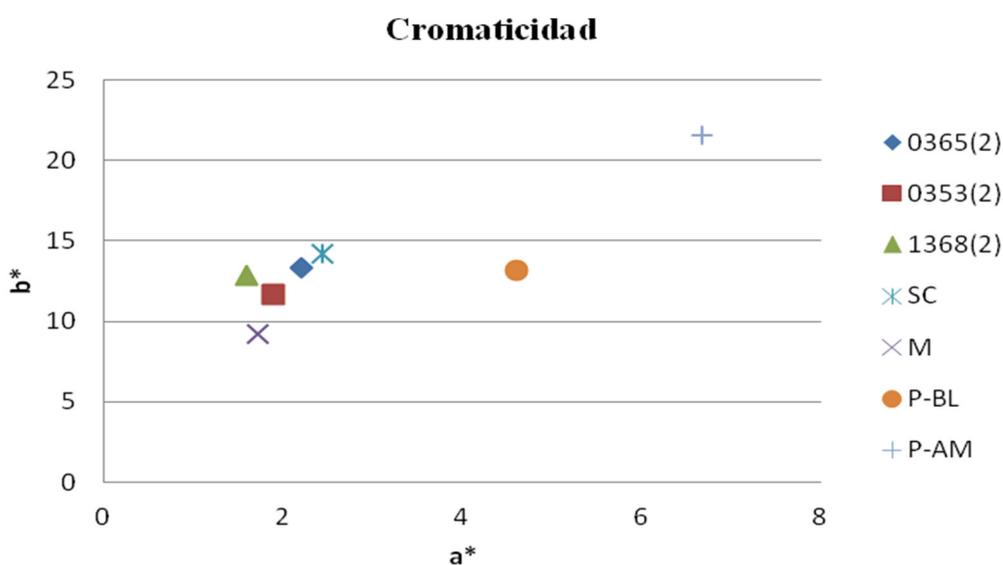


Figura 18. Variación de cromaticidad de los fragmentos de las piezas íberas de Cerrillo Blanco (1368, 0363, 0365) y la piedra de la cantera de Santiago de Calatrava (SC), Mercadillo (M) y Porcuna de la superficie más blanca (P-BL) y de la superficie más amarilla (P-AM).

Analizando la luminosidad (figura 19), la muestra de la cantera M presenta valores semejantes a las esculturas, con una diferencia promediada del 0,8%. La cantera SC presenta valores más bajos de  $L^*$  que las esculturas. La diferencia de  $L^*$  se acentúa con una diferencia del 5,78% si se compara con la pieza 1368(2) y se atenúa con una diferencia del 1,63% en comparación con la muestra 0365(2). En cuanto a la cantera de Porcuna, las muestra P-BL y P-AM destacan por la disminución considerable del valor  $L^*$  con respecto a las esculturas. En la muestra P-BL disminuye en un 10,04% y en la muestra P-AM en un 13,04%.

Por tanto, la cantera M presenta valores de cromaticidad y luminosidad semejantes a las esculturas, mientras que las muestras SC, P-BL y P-AM se caracterizan por una mayor cromaticidad y valores más bajos de luminosidad. En cualquier caso, el promedio de color entre las piezas íberas en comparación con las canteras SC, P y P-BL son relativamente bajos y no detectables a simple vista, excepto en la muestra P-AM.

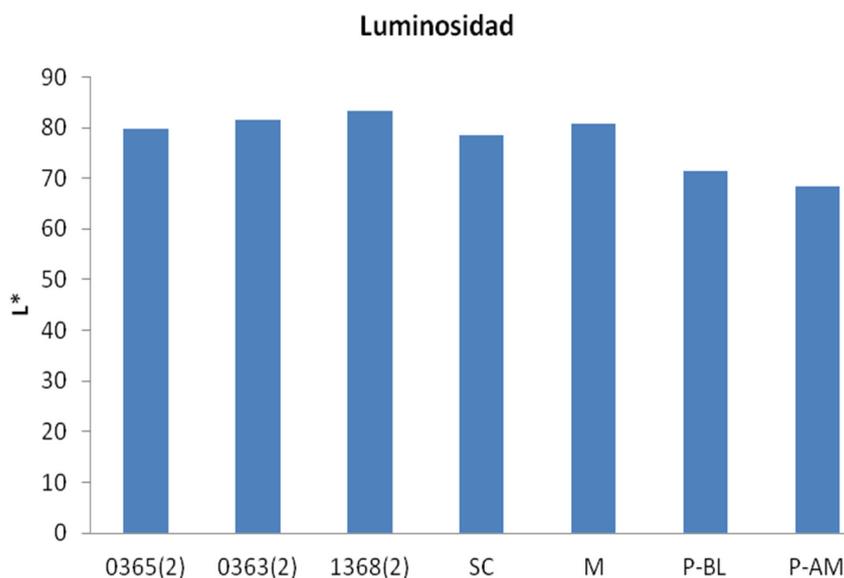


Figura 19. Variación de luminosidad de los fragmentos de las piezas íberas de Cerrillo Blanco (1368, 0363, 0365) y la piedra de cantera de Santiago de Calatrava (SC), Mercadillo (M) y Porcuna (P).

### 3.2 Yacimientos minerales

#### Microanálisis de rayos X (FESEM-EDX)

Los espectros de rayos X (tabla 7) obtenidos de las muestras de arcilla confirman la composición de minerales arcillosos por la presencia de Al, Si, Mg y K. La arcilla A07 presenta mayor contenido en hierro con un 14.58%, lo que confirmaría la presencia de hematita, mientras que el resto de las arcillas contienen un porcentaje de este elemento químico entre el 2,84 % y el 5,12%.

Tabla 7. Composición elemental (%) obtenida mediante FESEM-EDX.DF de las muestras de arcilla.

Elementos	Composición elemental (% masa)									
	A01	A02	A03	A04	A05	A06	A07	A08	A09	A10
Na	-	-	-	-	-	-	0,22	-	-	-
C	38,46	7,93	22,84	39,81	35,45	18,88	-	22,61	25,72	30,22
O	42,39	50,15	46,85	39,73	43,36	47,71	-	45,38	45,57	43,99
Mg	2,18	5,41	0,53	0,33	0,19	0,68	7,99	1,18	0,62	0,66
Al	4,04	10,33	6,87	3,82	6,30	7,09	18,78	6,86	5,18	5,77
Si	7,98	17,13	11,29	10,61	9,22	15,54	41,72	14,93	11,36	12,84
S	-	1,15	-	-	-	-	-	-	-	-
K	1,64	3,08	1,05	1,96	1,08	2,79	10,10	3,26	2,13	2,33
Ca	0,46	1,41	5,45	-	0,28	2,46	5,35	0,72	5,18	0,14
Fe	2,84	3,42	5,12	3,09	3,87	4,41	14,58	4,55	3,99	3,69
Ti	-	-	-	0,66	0,24	0,43	1,27	0,51	0,27	0,37
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

### Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En el espectro IR de las muestras de arcilla se puede identificar y comparar la composición mineralógica de las mismas (figura 20).

Las bandas características de las arcillas se identifican a  $3600\text{ cm}^{-1}$ ,  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1021\text{ cm}^{-1}$ ,  $981\text{ cm}^{-1}$ ,  $798\text{ cm}^{-1}$ ,  $775\text{ cm}^{-1}$ , las bandas características de oxalatos se identifican a  $3200\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$  y  $1320\text{ cm}^{-1}$  y las bandas características de la hematita se identifican a  $560\text{ cm}^{-1}$ ,  $545\text{ cm}^{-1}$ ,  $530\text{ cm}^{-1}$ ,  $520\text{ cm}^{-1}$  y  $512\text{ cm}^{-1}$ . En todas las muestras están presentes estos tres grupos de compuestos.

Las bandas características de la calcita se identifican a  $1425\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1397\text{ cm}^{-1}$ , y están presentes en las arcillas 01,02, 03, 06 y 07. Las bandas características del cuarzo se identifican a  $1085\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $778\text{ cm}^{-1}$  y  $775\text{ cm}^{-1}$ , y están presentes en todas las muestras. Las bandas características del yeso se encuentran a  $3530\text{ cm}^{-1}$ ,  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $1680\text{ cm}^{-1}$ ,  $1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $1110\text{ cm}^{-1}$ ,  $665\text{ cm}^{-1}$  y  $593\text{ cm}^{-1}$ , y están presentes en las arcillas 01, 02, 03, 05, 07 y 10.

De los datos analíticos puede concluirse que la composición mineralógica de las diferentes arcillas es muy similar.

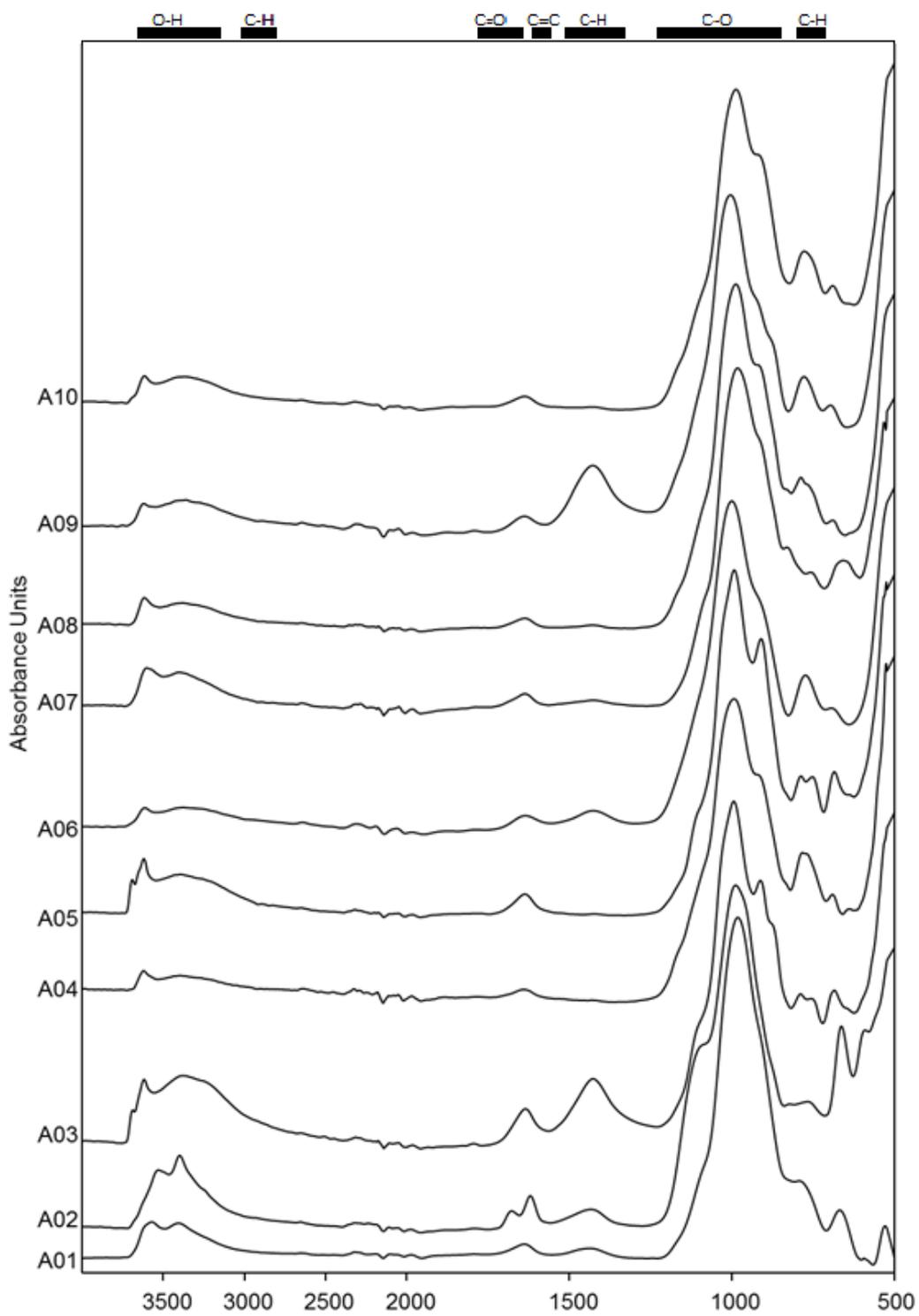


Figura 20. Espectro IR de las 10 muestras de arcillas.

## Espectrofotometría

En la tabla 8 muestran los valores de las medidas de color según el sistema CIELab correspondientes a las probetas preparadas con agua y las arcillas procedentes del área geológica de Jaén, aplicadas sobre la roca de Santiago de Calatrava. La tabla recoge los Valores de cromaticidad ( $a^*$  y  $b^*$ ) y luminosidad ( $L^*$ ).

Tabla 8. Coordenadas  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$  de las probetas realizadas con agua y arcillas, aplicadas sobre una roca Santiago de Calatrava (SC).

Probeta	$a^*$	$b^*$	$L^*$
A01	15,59	16,77	48,26
A02	16,24	16,92	49,57
A03	21,85	25,70	40,23
A04	13,58	13,62	46,46
A05	27,19	31,92	45,59
A06	16,28	22,96	49,94
A07	18,82	18,75	46,10
A08	18,69	21,28	52,33
A09	20,10	24,07	48,29
A10	17,97	19,35	48,48

Dentro del diagrama de cromaticidad de espacio color  $L^*a^*b^*$  la muestra más “roja” es la A05, seguida de la A03 y de la A09. La luminosidad de las muestras de arcilla es similar en todas, a excepción de la A03, que presenta una  $L^*$  más baja, diferenciándose con la anterior en 7 puntos respecto de la media. Se observa que la arcilla A08 presenta mayor luminosidad, aunque la diferencia con el resto no es muy relevante.

Con respecto a la cromaticidad, los valores mayores en  $a^*$  se encuentran en la muestra A05 y el valor menor en la muestra A04, habiendo una diferencia entre ellas de 14,39.

## 4. Conclusiones

En la presente investigación sobre la procedencia de los materiales constitutivos de las esculturas de Cerrillo Blanco hemos obtenido las siguientes conclusiones:

1-Este trabajo presenta nuevos datos acerca de la composición mineralógica y petrográfica del material aflorante en las canteras circundantes del área de Jaén: Santiago de Calatrava, Mercadillo y Porcuna y de las piezas íberas de Cerrillo Blanco.

2-No es posible afirmar que el lugar de procedencia del material constitutivo de las esculturas de Cerrillo Blanco sea ninguna de estas canteras. Aunque en todos los casos se trata de rocas calcarenitas bioclásticas, difieren en la concentración y tipología de bioclastos, en la morfología de los granos de cuarzo, en el color de las piezas y en su densidad. Para determinar con mayor precisión el origen del material pétreo se propone en futuras investigaciones realizar un estudio complementario de la zona que abarque los distintos niveles sedimentarios en las canteras.

3-El estudio de los yacimientos minerales ha revelado que todas las arcillas procedentes de un área geológica a 70 km desde el yacimiento arqueológico analizadas en esta investigación presentan características similares en color y composición y podrían ser aptas como material colorante. Cabe destacar que la pieza 0097 presenta un porcentaje superior al 14% en hierro, lo que confirmaría la presencia de hematita, al igual que la muestra de arcilla A07, que observada a simple vista presenta el tono de rojo más parecido al de las esculturas.

## Conclusioni

Nella presente ricerca sulla provenienza dei materiali costitutivi delle sculture di Cerrillo Blanco sono state ottenute le seguenti conclusioni:

1- Il presente lavoro presenta nuovi dati sulla composizione mineralogica e petrografica del materiale affiorante nelle cave circostanti della zona di Jaén: Santiago de Calatrava, Mercadillo e Porcuna e dei pezzi iberici di Cerrillo Blanco.

2- Non è possibile affermare che l'origine del materiale costitutivo delle sculture di Cerrillo Blanco sia una di queste cave. Pur essendo in tutti i casi rocce calcarenite bioclastiche, differiscono nella concentrazione e la tipologia dei bioclasti, nella morfologia dei granelli di quarzo, nel colore dei pezzi e nella loro densità. Al fine di determinare con maggiore precisione l'origine del materiale lapideo, si suggerisce, per future ricerche, di effettuare uno studio complementare dell'area che copre i diversi livelli sedimentari nelle cave.

3-Lo studio dei giacimenti minerali ha rivelato che tutte le argille provenienti da un'area geologica a 70 km dal sito archeologico analizzate in questa ricerca hanno caratteristiche simili di colore e composizione e potrebbero essere adatte come materiale colorante. Occorre sottolineare che il pezzo 0097 presenta una percentuale di ferro superiore al 14%, che confermerebbe la presenza di ematite, così come il campione di argilla A07, che osservato ad occhio nudo presenta il tono di rosso più simile a quello delle sculture.

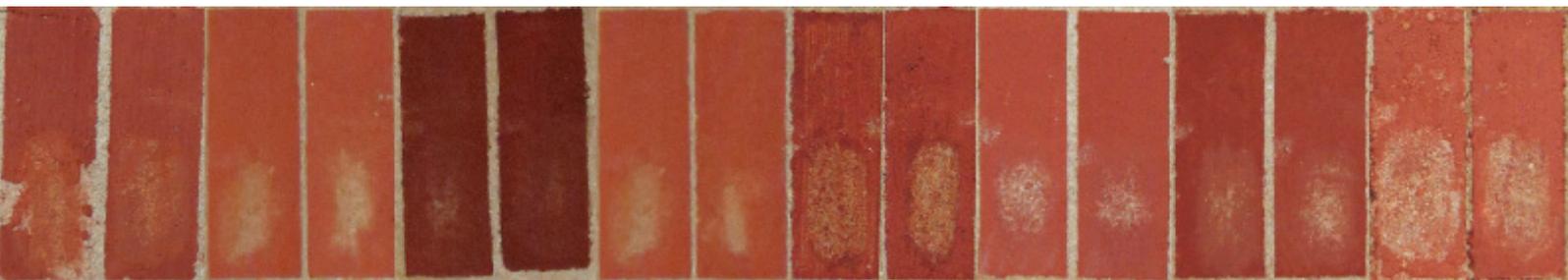
## 5. Bibliografía

- Alfaro, P., Molina, J.M., Moretti, M. y Soria, J.M. (1996). Estructuras sedimentaras de deformación originadas por licuefacción en depósitos de tormentas (Mioceno de la Cuenca del Guadalquivir, provincia de Jaén). *Geogaceta*, 20(2), 311-314.
- Blanco Freijeiro, A. (1987). Las esculturas de Porcuna. I. Estatuas de guerreros. *Boletín de la Real Academia de la Historia*. CLXXXIV, 184-3.
- Chapa Brunet, T., Vallejo, I., Belén, B., Martínez-Navarrete, M.I., Ceprián, B., Rodero, A. y Pereira, J. (2009). *El trabajo de los escultores ibéricos: un ejemplo de Porcuna (Jaén)*. doi: <https://doi.org/10.3989/tp.2009.09018>
- García Martínez, H. y Pérez-Guerra Salgado, J.J. (2006). Restauración de las esculturas ibéricas de Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén). *Sautuola XII. 2006*, 421-432.
- González Navarrete, J. (1987). *Escultura Ibérica de Cerrillo Blanco, Porcuna, Jaén*. Diputación Provincial de Jaén, Instituto de Cultura. Recuperado de <https://core.ac.uk/download/pdf/36027174.pdf>
- IGME. (1975) Mapa geológico de España 1:50.000. Bujalance. *Ministerio de Industria*.
- IGME. (1991) Mapa geológico de España 1:50.000. Jaén. *Ministerio de Industria*.
- IGME. (1991) *Mapa geológico de España 1:50.000. Martos. Ministerio de Industria*.
- Martín Ramos, J.D. (2004). *XPowder: A software package for powder X-ray diffraction analysis*. Lgl. Dep. GR 1001/04, 2004.
- Morrison, R.T. y Boyd, R.N. (1976). *Química orgánica*. Bogotá: Fondo Educativo interamericano.
- Negueruela Martínez, I. (1990). Los monumentos escultóricos ibéricos del Cerrillo Blanco de Porcuna (Jaén). *Ministerio de Educación Cultura y Deporte, Área de Cultura*.
- Quesada Sanz, F. (2003). ¿Espejos de piedra? las imágenes de armas de las estatuas de los guerreros llamados galaicos. *Madrider Mitteilungen*, 44, 87-112.
- Rruff.info. (2016). *Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of minerals*. Recuperado de <http://rruff.info/>

UNE-EN 15886. (2011). Conservación del patrimonio cultural. Métodos de ensayo. Medición del color de superficies, Madrid: AENOR.

Zofío Fernández, S. y Chapa Brunet, T. (2005). Enterrar el pasado: la destrucción de conjunto escultórico del Cerrillo Blanco del Porcuna (Jaén). *Verdolay*, 9, 95-120.





**CAPÍTULO 3: ESTUDIO DE DIFERENTES TIPOS DE RECREACIONES DE  
POLICROMÍAS EMPLEADAS EN LA ANTIGÜEDAD**



## Capítulo 3

# ESTUDIO DE DIFERENTES TIPOS DE RECREACIONES DE POLICROMÍAS EMPLEADAS EN LA ANTIGÜEDAD

Con el fin de estudiar el porqué de la ausencia de aglutinante en la policromía de las esculturas íberas de Cerrillo Blanco, se han elaborado probetas con materiales afines y tradicionales usados desde la prehistoria. Como pigmento se ha empleado arcilla roja natural y nueve tipos de aglutinantes: agua, agua de cal, sangre, huevo, cola de conejo, caseína, grasa animal, goma vegetal y resina de pino. Estos materiales fueron aplicados sobre roca caliza de dos modos: pigmento en seco sobre el soporte previamente impregnado de aglutinante y por dispersión del pigmento en aglutinante a distintas proporciones. Las probetas han sido sometidas a ensayos para evaluar el comportamiento del color en las distintas policromías según el sistema CieLab, así como la resistencia al desgaste de las superficies policromadas mediante las pruebas de cinta Scotch y de abrasión. Los resultados han permitido contrastar la variación de color dependiendo del tipo de aglutinante y el modo de aplicación y evaluar la capacidad de adhesión de las policromías al soporte.

## 1. Introducción

Desde los tiempos más remotos, el ser humano ha tenido la necesidad de dejar constancia de su existencia en cada contexto histórico mediante manifestaciones artísticas, optimizando los recursos materiales disponibles en su entorno. La piedra ha sido uno de los materiales más utilizados dada su disponibilidad, estabilidad y durabilidad como expresión de prestigio social y religioso de las clases dominantes.

En el caso de la civilización íbera, el uso de policromía en sus esculturas no se ha cuestionado desde el descubrimiento de la Dama de Elche en 1897. No obstante, se cuenta con pocos datos documentales y bibliográficos acerca de lo que aconteció a nivel de la praxis de esta técnica artística como efecto de los escasos vestigios de policromía original que han llegado a nuestros días, centrando el discurso sobre el color en estudios de carácter simbólico.

El análisis de policromía realizado en las esculturas de Cerrillo Blanco en esta tesis doctoral mediante espectroscopia FTIR y FESEM-EDX (capítulo 1, apartado 3.3) no ha detectado presencia de aglutinante orgánico o inorgánico en su mezcla. Lo mismo ha ocurrido en otros casos, como la Gran Dama Oferente del Cerro de los Santos, donde se determina que el pigmento es aplicado directamente sobre el soporte (Moreno y García, 2015) o en el análisis de materiales realizado a la Dama de Baza, en el que se identifica una preparación de yeso y no se menciona la presencia o ausencia de aglutinante en la policromía (Gómez et al, 2008).

En consecuencia, este estudio propone valorar si la ausencia de aglutinante en las esculturas de Cerrillo Blanco podría deberse a que los pigmentos se aplicaron directamente sobre la piedra o bien en dispersión con los aglutinantes, y éstos hubieran podido ser degradados hasta su descomposición debido a las características intrínsecas de los materiales empleados y su envejecimiento natural, o bien a causa del método de aplicación o por las condiciones de exposición y alteraciones originadas durante su etapa de enterramiento.

Para abordar estas cuestiones, hemos propuesto una metodología que permite evaluar la resistencia al desgaste de la capa superficial en recreaciones de policromía, que repiten técnicas y combinaciones de materiales más o menos estandarizados desde la Prehistoria. Se ha realizado un estudio colorimétrico que refleja la variación de valores en luminosidad y cromaticidad en función de la naturaleza del aglutinante y modo de

aplicación. Asimismo, el tratamiento de resistencia al desgaste de la superficie del material se ha basado en un examen organoléptico de la resistencia a la abrasión de la policromía, mediante fricción de la superficie con un abrasímetro Taber 5750 (Taber Industries, USA) y una evaluación cuantificada del despegue de la superficie al sustrato por la prueba de Scotch Tape.

Dichos tratamientos han sido ampliamente utilizados en la industria y en el ámbito de la conservación del patrimonio. La durabilidad de una roca se mide por su resistencia a daños físicos como abrasión, frote, rasguño, rayado y raspado, entre otros. Este estudio tiene gran influencia en el estudio de piedra natural en ingeniería y obra civil, con más de 15 métodos de ensayos para evaluar la abrasividad de las rocas (Sánchez et al, 2016). En el campo de la conservación, es frecuente el uso de pruebas de abrasión para medir el desgaste de adhesivos en soporte lúneo (Flores et al, 2017) y en pinturas murales (Soriano y Bosch, 2008) o el comportamiento de morteros como material empleado en la restauración (Medina et al, 2015; Santos et al, 2017)

El método de prueba Scotch Tape, o prueba de pelado “peeling”, se define como un ensayo que evalúa cuantitativamente la adherencia de una superficie o capa cercana a la superficie de un sustrato. Consiste en aplicar una cinta sensible a la presión en el área investigada y medir la cantidad de material desprendido de la superficie después de despegar la cinta. Probablemente, este método fue introducido en el campo de la conservación por Mora y Torraca (1965) para probar las cualidades de cohesión de materiales históricos en piedra y enlucidos.

Existen pocas referencias bibliográficas sobre la metodología de aplicación de pruebas de pelado “peeling” en conservación de patrimonio. En el pasado no se establecieron protocolos o reglas estándar para estos estudios, a pesar de haber sido ampliamente utilizados. Por tanto, el método no era reproducible y podía llevar a resultados y evaluaciones no comparables. Drdácý, Lesák, Rescic, Slížková, Tiano y Valach (2012) proponen un estudio centrado en establecer límites para su aplicación, procedimientos confiables y un protocolo estándar para probar las características de cohesión de los materiales frágiles y casi frágiles, principalmente mortero y piedras naturales y artificiales, aplicando la norma ASTM D 4214-07, *Métodos de prueba estándar para evaluar el grado de rotura de las películas de pintura en exteriores*, que se ha tomado como modelo en el presente estudio. Su principal aplicación en la conservación consiste en evaluar la descohesión de la superficie o los efectos de consolidación de intervenciones de restauración en piedra degradada.

El método ha sido utilizado una amplia casuística: en conservación del Patrimonio en estudios de cohesión de pinturas murales tratadas con nanocales (Zhu et al, 2018), en estudios de estabilidad de la capa de preparación de las pinturas al fresco en la Iglesia de Probota (Rumanía) sujetas a intervenciones de restauración (Sandu et al, 2003) así como en la evaluación de la pérdida de policromía sobre piedra tras tratamiento de consolidación en los medallones del Edificio de Artes e Industrias de la Smithsonian Institution, Washington DC, EE.UU (Grissom et al, 2016).

## **2. Materiales y métodos**

### **2.1 Elaboración de probetas**

Llevado a cabo el estudio documental y analítico de las muestras de policromía de las esculturas de Cerrillo Blanco, se procedió a la selección de materiales y técnicas más representativos de la época prehistórica, que posiblemente podrían haber sido utilizados por los íberos, para la elaboración de probetas de ensayo que pudieran reproducir lo más fielmente posible la policromía original.

Como material de soporte se ha utilizado roca caliza procedente de la cantera de Santiago de Calatrava y para la policromía se ha seleccionado una arcilla roja natural con una composición mineral similar al pigmento original y nueve aglutinantes (agua, agua de cal, caseína, huevo, sangre, grasa animal, cola de conejo, goma arábiga y resina de pino) en diferentes proporciones y métodos de aplicación. Estas probetas se han realizado siguiendo en la medida de lo posible, la normativa UNE referente a probetas de ensayo ISO 1513 (2006) e ISO 1514 (2006).

#### **2.1.1 Pigmento**

Los colores minerales naturales, debido a su facilidad de obtención, han sido muy utilizados en la pintura desde tiempos muy remotos. Los íberos, como otros pueblos de la Antigüedad, utilizaron los pigmentos disponibles en el medio cercano, los llamados colores tierra (minerales limonita y hematita, ocre rojo, ocre amarillo y sombra), carbón vegetal del fuego (negro de carbón), huesos quemados (negro hueso) y blanco de calcita molida. Posteriormente se fueron incorporando colores azules (egipcio, índigo y azurita), rojos (minio, bermellón), colores verdosos (malaquita y verdigris) y amarillo oropimente.

El pigmento utilizado para el ensayo se denomina *arcilla roja K40520* de la marca Kremer Pigments (NYC, USA). Para la elección del pigmento se compararon espectros IR de varias arcillas naturales comerciales con la muestra de policromía de las esculturas, eligiendo la que presentaba una composición mineral semejante. La arcilla roja está constituida por silicatos de aluminio hidratados con un contenido variable de óxidos y óxidos e hidróxidos de hierro que influyen en la determinación del color. Para la elaboración de probetas la arcilla se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo de tamaño inferior a 0,053mm.

### 2.1.2 Aglutinantes

Los aglutinantes son sustancias de origen natural que tienen la capacidad de formar películas uniformes y flexibles, que al mezclarse con pigmentos o materias colorantes dan lugar a la pintura. Sus propiedades físicas, químicas y ópticas condicionan la apariencia de las policromías y su conservación. Matteini y Moles (2008) describen sus propiedades, y afirman que deben presentar un adecuado carácter filmógeno para favorecer la adhesión y cohesión de los pigmentos y facilitar su aplicación, así como ser compatibles con ellos para no provocar alteraciones indeseadas. En cuanto a las propiedades ópticas, la transparencia, índice de refracción y ausencia de color evitan alteraciones óptico-cromáticas y proporcionan a cada técnica pictórica su especial carácter y aspecto visual.

Como consecuencia de la escasez de estudios analíticos sobre la composición del color en manifestaciones artística en época íbera, se han seleccionado diversas sustancias orgánicas e inorgánicas tradicionales usadas como aglutinantes desde la prehistoria, que han sido las siguientes (Tabla 1): Agua de cal, agua, proteínas (sangre, huevo, cola de conejo y caseína), lípidos (grasa animal), polisacáridos (goma arábiga) y resinas terpénicas (resina de pino).

El agua puede desempeñar un papel relevante en la fijación del pigmento al soporte, especialmente en un contexto geológico de tipo calizo enriquecido en  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{-2}$  que podría precipitar en forma de cristales de calcita que fijarían las partículas del pigmento, como propuso Ballet, Bocquet y Bouchel (1979) para explicar la composición de las pinturas rupestres de la cueva de Lascaux (Dordogne, Francia).

La sangre no es un aglutinante habitualmente empleado en el arte, pero se ha detectado su presencia en pinturas rupestres como en la cueva de Rose Cottage en el sur de África (Williamson, 2002).

La pintura al temple de huevo, mantenida en ambientes protegidos contra la humedad, ha demostrado gran resistencia (Matteini y Moles, 2008), manteniéndose en muchos casos en perfecto estado de conservación hasta nuestros días pinturas tan antiguas como las halladas en el yacimiento de Domus de Janas (Sardinia, Italia) (Rapazzi et al 2007).

La cola animal ha sido ampliamente utilizada por los egipcios, como puede observarse en los relieves arquitectónicos policromados del Palacio Apries en Menfis (Brøns et al, 2018). La caseína es otro material empleado como aglutinante desde la más remota Antigüedad, habiéndose encontrado restos de policromía ocre mezclada con caseína de 49.000 años de antigüedad en Sibudu, refugio rocoso al norte de Durbán, en Sudáfrica (Villa et al, 2015).

El uso de materiales lípidos del tipo grasa animal era habitual en pinturas rupestres como en el caso de la Cueva de Tito Bustillo (Navarro y Gómez, 2003). La goma arábiga es el aglutinante de las acuarelas, del gouache y se ha empleado en pintura mural. Se han identificado aglutinantes polisacáridicos en la tumba de Nefertari (Criado et al, 2011) y en las pinturas de Qusayr'Amra, Jordania (Medina y García, 2002). El uso de resinas terpénicas se asocia a una película de protección más que a un aglutinante. En la cueva de Niah en Sarawak, Borneo se identifican diversos componentes de resinas terpénicas (Pyatt et al, 2005).

*Tabla 1. Sustancias orgánicas e inorgánicas empleadas como aglutinantes en las recreaciones de policromías.*

<b>Naturaleza</b>	<b>Composición química</b>	<b>Agglutinantes</b>	<b>Sigla</b>	
Sustancias inorgánicas	Ca(OH) <sub>2</sub>	Agua de cal	AC	
	-	H <sub>2</sub> O	A	
Sustancias orgánicas	Origen animal	Proteínas	Sangre	S
			Huevo	H
			Cola de conejo	CC
			Caseína	C
			Lípidos	Grasa animal
	Origen vegetal	Polisacáridos	Goma arábiga	GA
	Resinas terpénicas	Resina de pino	RP	

A continuación, se describen los tipos de aglutinantes evaluados en el estudio y su método de preparación.

### **Agua**

El agua no puede ser considerada un aglutinante, ya que no tiene propiedades filmógenas, sino más bien un disolvente o diluyente que permite buenos resultados de aplicación con algunos pigmentos minerales (Palet, 2002, p. 51). Para los ensayos propuestos se utilizó agua destilada.

### **Agua de cal**

El agua de cal es una solución acuosa saturada de hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$  que queda como sobrenadante después de que la cal de la lechada se haya depositado en el fondo (Doerner, 1998, p.232). Para la elaboración de probetas, la cal apagada se diluyó en agua hasta conseguir una disolución en torno a 1,7 g/l. Al mezclarse con el agua, se vuelve pastosa y moldeable y solidifica más o menos rápidamente y adquiere una gran rigidez (Matteini y Moles, 2008). El cambio a nivel químico se explica porque el hidróxido cálcico se carbonata por contacto con el aire hasta carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) - cristalográficamente calcita- (Palet, 2002) y actúa a modo de “aglutinante” inorgánico. Para la elaboración de probetas la pasta de cal se mezcló con el pigmento en distintas proporciones.

### **Sangre**

Es un tipo de tejido fluido complejo compuesto por una parte líquida, enzimas, proteínas, glucosa, componentes celulares y sustancias orgánicas e inorgánicas (Lee, 2015, p. 122). La fase sólida comprende los glóbulos rojos, los glóbulos blancos y las plaquetas, y la fase líquida es representada por el plasma sanguíneo. Para la confección de probetas se ha utilizado sangre porcina, sin separación del suero (David, 2008) mezclada con el pigmento en distintas proporciones.

## **Huevo**

El huevo es un aglutinante de base lipídico-proteica utilizado en casi todas las culturas, desde la Antigüedad a la época actual. Se puede emplear el huevo entero o sólo la yema, siendo posible también la adicción de otros componentes, como barnices o aceites secantes.

El huevo de gallina está compuesto de agua, proteínas, lípidos, ácidos grasos y carbohidratos en distintas proporciones (Mills y White, 1994). La yema es una emulsión, una mezcla estable de sustancias líquidas magras y grasas. Tiene proteínas (15%), grasas (entre el 17 y el 38%), agua (50%) y como estabilizador lecitina (2%). La clara es una dispersión coloidal de proteínas, principalmente albúmina, y también contiene pequeñas cantidades de grasas y sales minerales. Para la elaboración de probetas se ha utilizado el huevo entero de gallina mezclado con el pigmento en distintas proporciones.

## **Grasa animal**

Para este estudio se ha utilizado grasa de cerdo de origen comercial. Su composición química es definida como una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres (Mills y White, 1994). La grasa animal no presenta las propiedades filmógenas de los aceites vegetales, ricos en ácidos grasos poliinsaturados, como el de linaza, cuyo contenido en dobles enlaces permite la concurrencia de reacciones de oxidación y polimerización que llevan al secado de la pintura. Las grasas animales contienen solamente ácidos grasos saturados, como el palmítico y el esteárico, y no secan, comportándose como aglutinantes de tipo graso de eficacia muy limitada. Para la elaboración de las probetas fue utilizado el producto puro en frío, mezclado con el pigmento hasta obtener un estado cremoso.

## **Cola de conejo**

Este producto se obtiene a partir del procesamiento de proteínas de origen animal procedentes de colágeno de liebres y otros animales (pieles, huesos o espinas) que se someten a un proceso de calentamiento y purificación. El colágeno es una proteína rica en prolina, glicina e hidroxiprolina, y presenta una estructura en triple hélice muy característica. Tiene un alto poder adhesivo y ha sido utilizado en las artes y la industria desde el antiguo Egipto como aglutinante, adhesivo y consolidante. En dispersión acuosa se comporta como un coloide con propiedades tixotrópicas. A temperaturas superiores a

30°C y mediante agitación se disuelve en agua dando una dispersión coloidal, mientras que por enfriamiento pasa por un estado intermedio de viscosidad creciente y elevado poder adhesivo, y por último gelifica. El proceso es reversible, lo que confiere a esta sustancia propiedades muy interesantes en restauración, por ser un adhesivo removible por agua y calor. Algunos autores consideran que las colas de baja coloración tienen mayor pureza, y por tanto son ideales como aglutinante pictórico porque no alteran el color de los pigmentos (Bailach et al, 2011, p. 20). Para la elaboración de probetas, se mezcló con el pigmento la cola de conejo (CTS, Madrid, España) en caliente al Baño María en las proporciones habitualmente usadas en restauración: 70 gr de cola por litro de agua.

### **Caseína**

La caseína es una fosfoproteína que está presente en la leche de los mamíferos en forma de una sal cálcica en dispersión coloidal (Matteini y Moles, 2008) y se obtiene a partir del precipitado ácido de la leche descremada. Se caracteriza por su rápido secado, por la formación de una película mate e insoluble en agua, y capacidad de tracción, que se manifiesta en su tendencia a producir grietas o cuartear la capa pictórica (Mayer, 1988).

Para la elaboración de probetas, 100 gramos de caseína láctica (CTS, Madrid, España), se diluyeron en 1l de agua destilada (Mayer, 1988, p.449) calentada al Baño María y se añadieron 2 ml de amoníaco al 30% (CTS, Madrid, España), que proporciona un pH alcalino necesario para conseguir la disolución de la caseína. Esta dispersión coloidal de caseína fue mezclada con el pigmento para obtener pintura a la caseína.

### **Goma arábica**

La goma arábica es una goma vegetal. Es un material amorfo, segregado o extraído de algunas especies de acacias propias de regiones tropicales áridas, entre las cuales la mejor es la de Senegal. Químicamente se trata de un heteropolisacárido con cantidades variables de D-galactosa, L-arabinosa, L-ramnosa y algunos ácidos derivados como el ácido D-glucorónico o el 4-O-metil-D-ácido glucorónico.

Es una sustancia de color amarillento a pardo, inflamable, aunque con un elevado punto de inflamación (>250 °C). Su aspecto es muy similar al de una resina terpénica, pero las gomas son perfectamente solubles en agua debido a su alta polaridad, incluso en agua

fría, siendo insolubles en los disolventes orgánicos, alcoholes incluidos (Matteini y Moles, 2008). Su viscosidad es muy alta incluso en pequeñas concentraciones.

La goma arábiga utilizada para este estudio se adquirió en la Droguería Blesa, en Valencia, y probablemente proceda de una especie *Acacia senegal*. Para la elaboración de las probetas, la goma arábiga empleada como aglutinante se disolvieron en agua destilada 50 gr de goma arábiga (CTS, Madrid, España) en 150 cc de agua caliente (Doerner, 1998, p. 201) y posteriormente se mezcló con el pigmento.

### **Resina de pino**

La colofonia es la resina obtenida de algunas especies de pinos (familia *Pinaceae*, *Pinus* spp) ampliamente distribuidas por todo el hemisferio norte: Europa, Asia y América (Mills y White 1994). Es el producto diterpénico más utilizado, con múltiples aplicaciones en la industria que van desde la fabricación de jabones, pegamentos y barnices hasta soldaduras electrónicas de estaño, resina sólida para arcos de violín o fármacos

La colofonia es una sustancia frágil, de aspecto vítreo y color de amarillo claro a pardo. Presenta carácter ácido y es soluble en alcoholes, ésteres, cetonas, hidrocarburos aromáticos y aceites. Los componentes principales de la resina (aproximadamente el 90% del total) son diterpenos tricíclicos de tipo abietano y pimarano (Figura 1), siendo la cantidad relativa de estos últimos bastante menor (Romero et al, 2008).

Los abietanos de la resina fresca tienden a formar por oxidación un producto común, el ácido dehidroabiético (ácido 1,2,3,4, 4a,9,10, 10a-octahidro-1, 4a-dimetil-7-(1-metiletil)-1-fenantrenocarboxílico), que presenta aromaticidad en el anillo C y es el componente principal de la colofonia no envejecida. Aparte de la fracción terpénica, la resina presenta una pequeña cantidad de productos grasos y neutros insaponificables (Mills y White 1994).

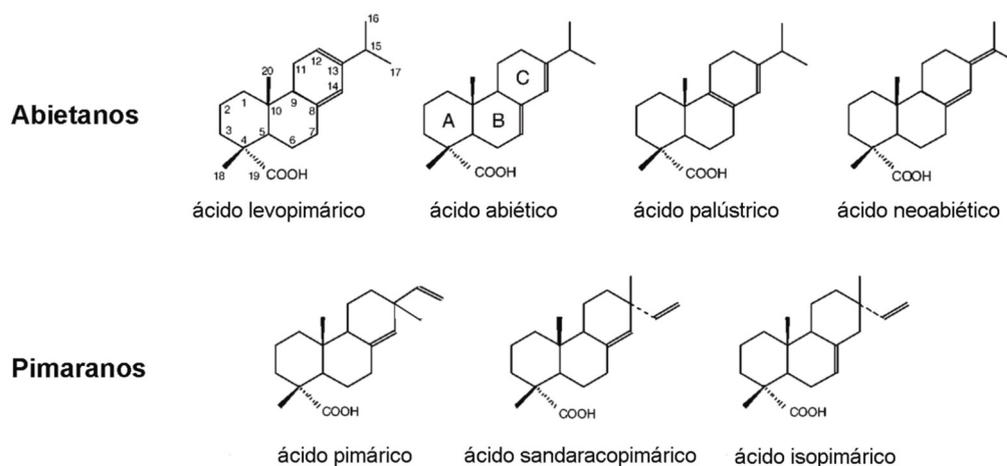


Figura 1. Principales diterpenos tricíclicos en las resinas de colofonia y trementina veneciana.

La resina de pino utilizada para este estudio se obtuvo probablemente de la especie *Pinus pinaster* y es procedente de España. Para la elaboración de las probetas, la resina empleada como aglutinante se disolvió en acetona (10 gr de resina en 100 ml de acetona).

### 2.1.3 Preparación de probetas

Atendiendo al método empleado por el artista prehistórico, el pigmento puede ser aplicado sobre el soporte pétreo, generalmente del siguiente modo: por fricción en la superficie a policromar aprovechando la microrugosidad de la superficie o bien en dispersión o suspensión en aglutinantes, facilitando su aplicación por la inclusión del pigmento en una fase hidrófila o lipófila (Doménech-Carbó, 2010).

En este estudio se propone otro modo de aplicación que no se ha encontrado descrito en estudios sobre policromía en piedra, pero que se ha considerado conveniente incluir en el estudio por su lógica elemental, consistente en la aplicación directa del pigmento sobre un soporte pétreo previamente impregnado con aglutinante.

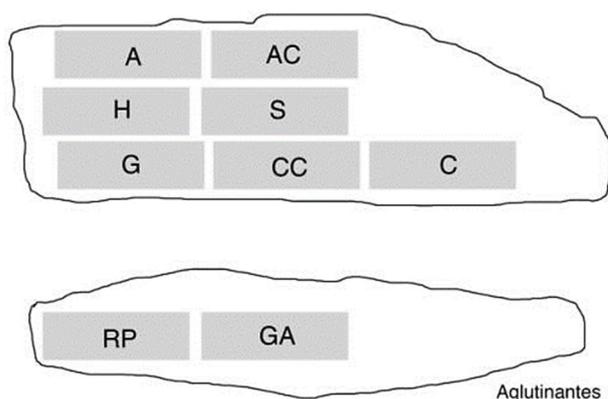
El soporte de roca caliza fue cortado en láminas con una cortadora de piedra al agua S-SAW400 de motor 2.000 W con 3.000 r.p.m. y una hoja de sierra de diamante de alta

calidad Ø 400 mm. Las probetas presentan dimensiones irregulares características del bloque extraído y fueron marcadas con cinta adhesiva para delimitar espacios de 30 mm x 10mm.

Para facilitar la discusión de los resultados, así como su comparación, las probetas se clasifican en dos tipos, según posibles técnicas de aplicación del pigmento y aglutinante sobre el soporte pétreo que podrían haber utilizado los íberos. A su vez, el segundo tipo se divide en tres grupos según la naturaleza del aglutinante.

### **Tipo 1. Probetas con aplicación directa del pigmento en seco sobre el soporte pétreo impregnado de aglutinante.**

Las probetas se dividieron en nueve rectángulos, uno por cada tipo de aglutinante estudiado (figura 2). Primero se aplicó cada tipo de aglutinante con pincel y antes de secar, se aplicó el pigmento molido en seco mediante presión con el dedo. Este método facilita la penetración del aglutinante en el soporte proporcionando mayor cohesión de la superficie y generando una película intermedia entre el soporte y el pigmento quedando parte de las partículas de la arcilla adheridas en suspensión al aglutinante y parte descohesionadas en superficie.



*Figura 2. Preparación de probetas tipo 1. El aglutinante se ha aplicado sobre la piedra, y antes de secar se ha aplicado el pigmento en seco. Aglutinantes: Agua (A), agua de cal (AC), Huevo (H), Sangre (S), Grasa Animal (G), Cola de Conejo (CC), Caseína (C), Resina de Pino (RP) y Goma Arábica (GA).*

**Tipo 2. Probetas con fase dispersante acuosa, hidrófila o lipófila.**

En este caso se empleó el pigmento mezclado con distintos aglutinantes a distintas proporciones (figura 3). Cada probeta incluye distinto número de rectángulos, dependiendo de los distintos tipos de porcentajes en peso de pigmento y aglutinante aplicado.

En cada probeta se referencia -abajo a la derecha- la sigla utilizada para la marcación del aglutinante y cada rectángulo indica la proporción pigmento-aglutinante. El primer número hace referencia al pigmento y el segundo al aglutinante.

**Tipo 2. Grupo 1.** Probetas realizadas en dispersión acuosa. Agua (A) y agua de cal (AC).

**Tipo 2. Grupo 2.** Probetas realizadas con aglutinante de origen animal: Huevo (H), Sangre (S), Grasa Animal (G), Cola de Conejo (CC) y Caseína (C).

**Tipo 2. Grupo 3:** Probetas realizadas con aglutinante de origen vegetal: Resina de Pino (RP) y Goma Arábica (GA).

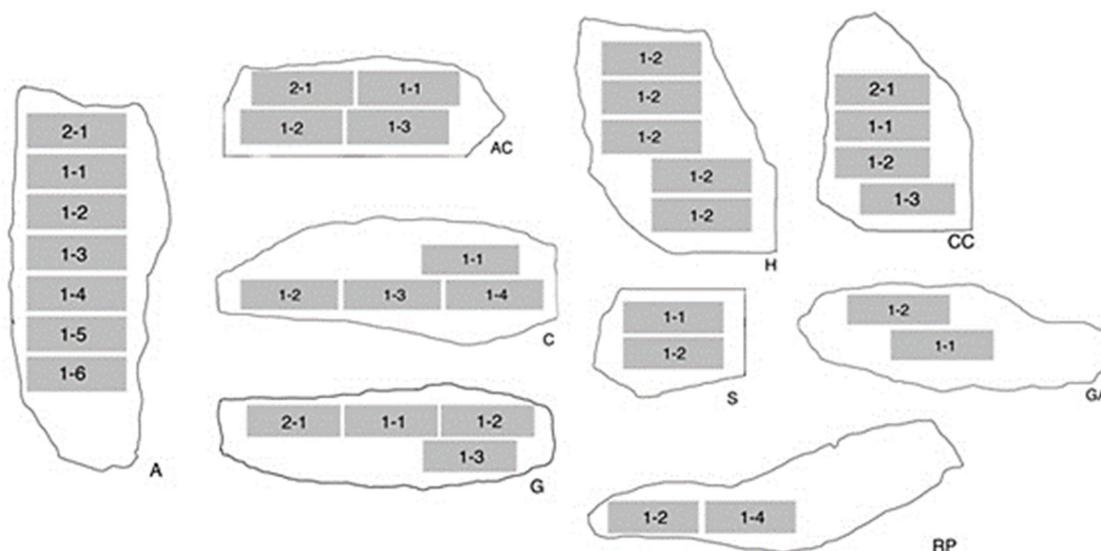


Figura 3. Preparación de probetas tipo 2. Mezcla homogénea de pigmento con los diversos aglutinantes en distintas proporciones. Aglutinantes: Agua (A), agua de cal (AC), Huevo (H), Sangre (S), Grasa Animal (G), Cola de Conejo (CC), Caseína (C), Resina de Pino (RP) y Goma Arábica (GA). La numeración de cada rectángulo indica la proporción pigmento-aglutinante. Se interpreta de arriba abajo y de izquierda a derecha, excepto el aglutinante GA que se interpreta de abajo a arriba.

El tipo de proporción pigmento-aglutinante y el número de pruebas en cada tipo de probeta se determinaron a partir de un examen organoléptico en un ensayo previo de policromía, donde se mezclaron distintas proporciones de pigmento y aglutinantes sobre papel de acuarela de 190 gr/m<sup>2</sup> de la marca Fabriano. Se eligieron las proporciones que presentaban mejor cohesión entre el pigmento y el aglutinante. En ningún caso se ha utilizado una proporción mayor del doble en pigmento que en aglutinante, debido a que no era posible obtener una mezcla homogénea.

Respecto a la probeta de temple al huevo, se observa la misma proporción en los cinco rectángulos, lo que se debe a la mayor complejidad de la mezcla. Interpretando la probeta de arriba a abajo, la *mezcla 1* se compone de una parte de pigmento amasado en agua hasta obtener una mezcla homogénea por dos partes de huevo puro. La *mezcla 2* se compone de una parte de pigmento en seco y dos partes de huevo mezclados con agua en proporción 1-1, la *mezcla 3* se compone de una parte de pigmento amasado en agua y dos partes de huevo mezcladas con agua en proporción 1-1. La *mezcla 4* se preparó con una parte de pigmento amasado en agua y dos partes de huevo mezcladas en agua en proporción 1-2, y la *mezcla 5* con una parte de pigmento amasado en agua y dos partes de huevo mezcladas con agua en proporción 1-3. La figura 4 muestra materiales y herramientas empleados para la elaboración de probetas empleando en este caso el huevo como aglutinante.



Figura 4. Preparación de probetas de policromía. Temple al huevo.

La tabla 2 describe las probetas realizadas, indicando los tipos de aglutinantes empleados, así como la técnica de aplicación, las siglas utilizadas para la marcación de probetas y el número de ensayos en cada una.

Tabla 2. Descripción de los tipos de probetas y siglas utilizadas en la marcación de las probetas.

Material	Probetas	Sigla	Nº ensayos	
Tipo 1. Aglutinantes con pigmento en seco	Agua, agua de cal, huevo, sangre, grasa animal, cola de conejo, caseína, resina de pino y goma arábica + pigmento	A, AC, H, GA, CC, C, RP, GA	9	
Tipo 2. Dispersión de pigmento en aglutinante	Pigmentos aplicados en Dispersión Acuosa	Pigmento + Agua	A	7
		Pigmento + Agua de cal	AC	4
	Pigmento con Aglutinantes Animales	Pigmento + Caseína	C	4
		Pigmento + Huevo	H	5
		Pigmento + Sangre	S	2
		Pigmento + Grasa animal	GA	4
	Pigmento con Aglutinantes Vegetales	Pigmento + Cola de conejo	CC	4
		Pigmento + Goma arábica	GA	2
	Pigmento + Resina de pino	RP	2	

Las probetas se dejaron secar al natural, y tras un periodo de 90 días fueron sometidas a las pruebas analíticas. Es importante un periodo de secado prolongado, ya que la policromía fresca modificaría los valores de luminosidad y cromaticidad en el estudio de color y podría favorecer o dificultar la eliminación de policromía en los ensayos de resistencia a la abrasión y al despegue según las características de los aglutinantes.

#### 2.1.4 Ensayos de materiales y análisis instrumental

##### Envejecimiento acelerado por radiación UV

Las probetas fueron sometidas a envejecimiento acelerado por irradiación con luz ultravioleta para evaluar la estabilidad y resistencia del consolidante. El ensayo (Berger 1972; Chiantore y Lazzari, 2001; Feller 1994) ha consistido en la exposición de las probetas a la luz UV durante 500h en una cámara modelo QUV-Basic, con una

temperatura constante de 45°C. La unidad contiene 8 lámparas fluorescentes UV modelo QUVB-315EL (radiance de 0.77W/m/nm), con equivalencia a lámparas fluorescentes de 40 watt. Emisión de radiación máxima de 295 nm. El nivel de irradiación de estas lámparas es aproximadamente 10 veces mayor que el del ambiente natural (Brennan y Fredor, 1987).

### **Medida de color**

Se utilizó un espectrofotómetro Konica-Minolta CM-700d siguiendo la normativa UNE-EN 15886 (2011). Para evaluar el color, se eligió el sistema CieLab, donde  $L^*$  (luminosidad) varía del negro, con un valor de 0, al blanco, con un valor de 100, y los parámetros de cromaticidad varían de -60 a 60, donde  $a^*$  corresponde a rojo ( $+a^*$ ) y verde ( $-a^*$ ) y  $b^*$  a amarillo ( $+b^*$ ) y azul ( $-b^*$ ). Las condiciones de medición fueron las siguientes: área de medida 3 mm, iluminante estándar D65 y observador de 10° con modo SCI y rango de longitud de onda comprendido entre 400 a 700 nm. Los datos son el resultado del promedio de 3 mediciones por muestra.

### **Ensayo de resistencia a la abrasión**

Para el ensayo de abrasión se ha utilizado un abrasímetro lineal de la casa Taber 5750, *Linear Abrase* (Taber Industries, USA), simulando el desgaste de la policromía con el paso del tiempo. El abrasímetro consta de un brazo horizontal con una barra en perpendicular acoplada en cuyo extremo se adaptan los distintos tipos de puntas abrasivas. Este brazo se prolonga para escoger el tipo de velocidad, número de ciclos y recorrido, experimentando un movimiento de derecha a izquierda. El movimiento lineal arrastra consigo el brazo que incide directamente sobre la probeta mediante su punta abrasiva (Santos et al, 2017). En la figura 5 se observa el abrasímetro y el procedimiento del ensayo.

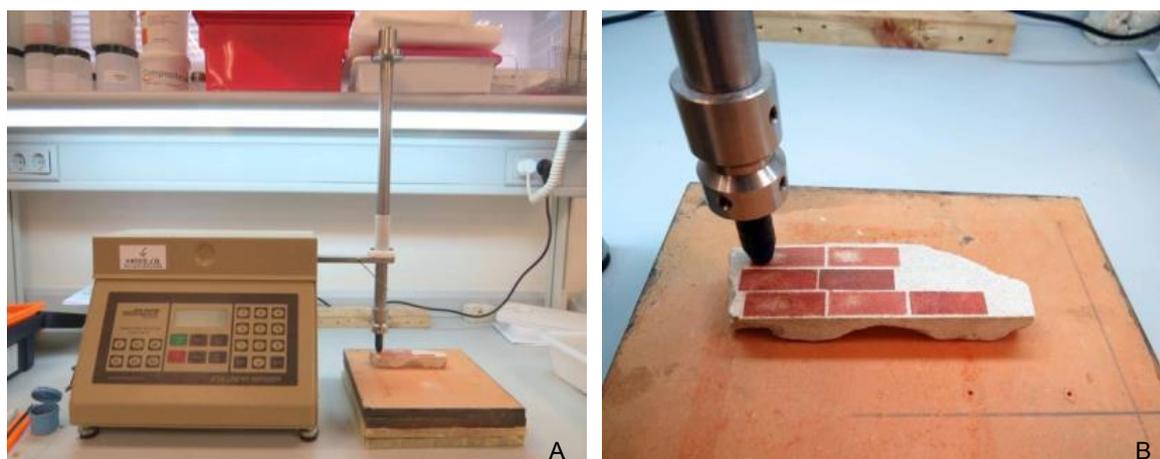


Figura 5. A) Imagen general del abrasímetro. B) Imagen de detalle de la abrasión sobre la probeta de aglutinantes tipo 1.

Para la realización del ensayo, se ha seguido en la medida de lo posible la norma UNE-EN 14157 (2005). Se utilizó una goma blanda CS-10F a una velocidad de 15 ciclos por minuto, en un recorrido de 12,7 mm. Las probetas de policromía se sometieron en primer lugar a 10 ciclos, pero ante la escasa pérdida de policromía en la mayoría de las probetas se realizó una segunda ronda con distinto número de ciclos, dependiendo del tipo de aglutinante. Los resultados se valoraron por inspección visual con luz rasante.

### Ensayo de resistencia al pelado

Para testar la resistencia al despegue de las policromías las probetas se sometieron a un ensayo de pelado “*peeling*”, también llamado prueba Scotch Tape. Se ha aplicado en la medida de lo posible la norma ASTM D 4214-07 y las recomendaciones descritas por Drdäcký, Lesák, Rescic, Slížková, Tiano y Valach (2012).

El ensayo se realizó con una cinta adhesiva translúcida 3M® de una cara, de 12 mm de ancho, es decir, un poco más del ancho de la muestra analizada. Antes de comenzar se retiraron dos vueltas completas del rollo de cinta y se desecharon, junto con la retirada de una longitud adicional de cinta a una velocidad constante, es decir, sin sacudidas. Seguidamente se corta una tira de cinta de 12 mm de ancho y 16 mm aprox. de longitud y se adhirió a la probeta en una superficie de 1 cm<sup>2</sup>. Se alisó frotando diez veces con el borrador del extremo de un lápiz envuelto en cinta de celofán a una presión moderada para eliminar las burbujas y evitar que se raye. Después de 90 ± 30 s de la aplicación, se

retiró la cinta sujetando el extremo libre y tirando del mismo rápidamente hacia atrás, sin sacudidas, tan cerca del ángulo de 180° como sea posible (figura 6).

El ensayo de pelado ha facilitado información sobre las características de disgregación de las partículas de color diluidas o emulsionadas en los diferentes aglutinantes, valorando la cantidad en peso de policromía eliminada.

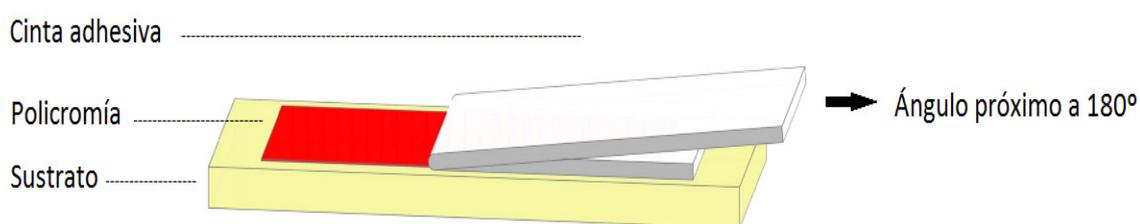


Figura 6. Vista esquemática de la prueba de pelado.

La cinta extraída se pesó en una balanza con una sensibilidad de 0.0001 g. El material desprendido se determinó como la diferencia entre el peso de la cinta después de retirarla de la superficie y el peso de la cinta antes de la aplicación.

### 3. Resultados y discusión

#### Análisis colorimétrico

Este estudio muestra los resultados de las mediciones de color previas al envejecimiento acelerado de la policromía por medios físicos. La tabla 3 ofrece los valores CIELAB  $L^*$   $C^*_{ab}$  de los ensayos de policromía.

Tabla 3. Probetas clasificadas por modo de aplicación de la policromía. La proporción de pigmento-aglutinante se referencia con números consecutivos \*n° = Cada rectángulo hace referencia a un número correlativo según su posición. Se enumeran de arriba abajo y de izquierda a derecha, a excepción de la goma arábica, cuyo orden se interpreta de abajo a arriba (figura 3).

Probetas				a*	b*	L*	
Tipo	Aglutinante	Proporción	*n°				
Tipo 1. Aglutinantes/pigmento seco	Agua (A)	-	1	21,82	21,58	53,63	
	Agua de cal (AC)	-	2	22,65	23,02	54,12	
	Huevo (H)	-	3	24,07	22,54	49,49	
	Sangre (S)	-	4	20,04	18,10	46,01	
	Grasa animal (G)	-	5	23,72	21,70	43,64	
	Cola de conejo (CC)	-	6	24,57	23,03	49,79	
	Caseína (C)	-	7	24,37	20,95	47,17	
	Resina de pino (RP)	-	8	19,87	21,95	54,38	
	Goma arábica (GA)	-	9	24,69	22,26	44,34	
Tipo 2. Dispersión de pigmento en aglutinante	Grupo 1. Fase dispersante acuosa	Pigmento/ agua	2-1	1	24,59	20,89	46,85
			1-1	2	24,62	21,33	47,52
			1-2	3	25,14	21,67	49,58
			1-3	4	24,74	21,85	50,32
			1-4	5	25,25	22,27	50,59
			1-5	6	25,31	22,17	50,91
			1-6	7	24,98	22,62	52,19
	Pigmento/ agua de cal	2-1	1	24,83	21,63	50,58	
		1-1	2	24,92	21,93	52,52	
		1-2	3	24,16	21,18	54,11	
		1-3	4	22,51	19,74	57,67	
	Grupo 2. Aglutinante de origen animal	Pigmento/ sangre	1-1	1	20,5	16,6	37,3
			1-2	2	21,6	17,4	36,6
		Pigmento/ cola de conejo	2-1	1	23,4	18,1	37,8
			1-1	2	25,0	20,9	40,8
			1-2	3	25,3	21,7	44,6
		Pigmento/ huevo entero	1-3	4	25,8	22,1	46,5
			1-2	1	25,2	23,4	49,7
			1-2	2	25,1	20,9	42,2
			1-2	3	24,2	19,5	40,4
			1-2	4	24,4	19,7	40,4
		Pigmento/ caseína	1-2	5	25,1	22,5	43,4
			1-1	1	25,4	21,9	48,6
			1-2	2	25,6	21,9	48,2
1-3			3	25,3	21,7	47,2	
Pigmento/ caseína		1-4	4	25,4	22,6	47,9	

		Pigmento/ grasa animal	2-1	<b>1</b>	25,6	20,8	40,2
			1-1	<b>2</b>	25,9	22,9	47,2
			1-2	<b>3</b>	23,9	23,7	53,5
			1-3	<b>4</b>	23,7	25,1	53,2
	Grupo 3. Aglutinante de origen vegetal	Pigmento/ goma arábiga	1-1	<b>1</b>	26,8	23,0	41,9
			1-2	<b>2</b>	25,2	19,7	39,1
		Pigmento/ resina de pino	1-2	<b>1</b>	24,0	18,1	38,4
			1-4	<b>2</b>	24,3	19,9	40,8

En las probetas de **tipo 1**, donde el pigmento se aplicó en seco sobre la roca impregnada de aglutinante, se observa que la sangre y la resina de pino presentan los valores de cromaticidad  $C^*_{ab}$  más bajos, reflejando mayor valor en la cola de conejo. Las muestras de agua, aguacal y resina de pino presentan valores de luminosidad  $L^*$  por encima de 50, siendo la medida menor 44,3 atribuida a la goma arábica.

En las probetas de **tipo 2**, donde el pigmento se aplicó mezclado con el aglutinante, se observa que según la proporción de ambos el color se modifica gradualmente. En las probetas de **tipo 2, grupo 1**, realizadas con agua y agua de cal, se observa que, a mayor porcentaje de aglutinante, mayor es la luminosidad de la policromía. De igual modo ocurre con la cromaticidad en la policromía aglutinada con agua, aunque la diferencia de aumento es menor. Sin embargo, en la policromía aglutinada con agua de cal los valores de cromaticidad disminuyen a mayor proporción de aglutinante, lo que puede explicarse por el carácter inorgánico de este tipo de pintura, que no puede considerarse propiamente un material filmógeno a la manera de los aglutinantes orgánicos. Asimismo, presentan luminosidad más alta y valores de cromaticidad menores con respecto a las probetas de origen animal (grupo 2) y de origen vegetal (grupo 3).

Las recreaciones de policromía realizadas con aglutinante de origen animal (**tipo 2, grupo 2**) presentan valores de cromaticidad más elevados en los aglutinantes a base de cola de conejo (CC), huevo (H), caseína (C) y grasa animal (G), siendo la sangre (S) la muestra con valores más bajos. En cuanto a la luminosidad, la sangre presenta valores más bajos, aunque se asemeja a la cola de conejo cuando la proporción de pigmento es mayor que la de aglutinante.

Las probetas realizadas con aglutinante de origen vegetal (**tipo 2, grupo 3**) difieren significativamente entre ellas, siendo la resina de pino la probeta con la cromaticidad más baja y la luminosidad más alta.

En general, las probetas revelan un ligero aumento de luminosidad  $L^*$  cuando el pigmento es aplicado sobre el soporte previamente impregnado de aglutinante, a excepción de la grasa animal que se encuentra en el valor medio.

### Determinación de la resistencia a la abrasión

Entendemos que los aglutinantes con mayor resistencia a la abrasión serían los que mejor se conservarían a largo plazo.

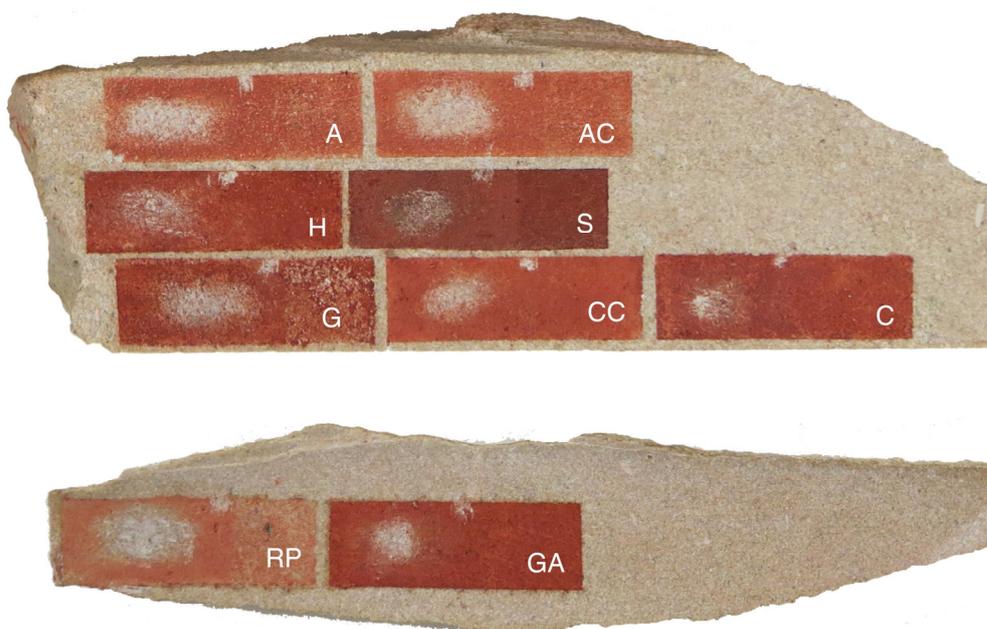
Para estudiar esta cuestión (Tabla 4), se realizaron 10 ciclos de abrasión en cada mezcla y mediante examen visual se observó que los aglutinantes con mayor resistencia a la abrasión son la sangre, la caseína, la cola de conejo y la goma arábica. En ningún caso, quedó el sustrato visible. En consecuencia, estos aglutinantes se sometieron a una segunda ronda de abrasión de 15 ciclos, sumando un total de 25 ciclos.

Tabla 4. Parámetros de velocidad y ciclos aplicados a las probetas. \*nº = Cada rectángulo hace referencia a un número correlativo según su posición. Se enumeran de arriba abajo y de izquierda a derecha a excepción de la goma arábica cuyo orden se interpreta de abajo a arriba (figura 3).

Probetas				velocidad	Ciclos		
Tipo	Aglutinante	Proporción	*nº		1º	2º	
Tipo 1. Aglutinantes/pigmento seco	Agua (A)	-	1	15	10	-	
	Agua de cal (AC)	-	2			-	
	Huevo (H)	-	3			-	
	Sangre (S)	-	4			15	
	Grasa animal (G)	-	5			-	
	Cola de conejo (CC)	-	6			15	
	Caseína (C)	-	7			15	
	Resina de pino (RP)	-	8			-	
	Goma arábica (GA)	-	9			15	
Tipo 2. Dispersión de pigmento en aglutinante	Grupo1. Fase dispersante acuosa	Pigmento /agua	2-1	1	15	10	-
			1-1	2			
			1-2	3			
			1-3	4			
			1-4	5			
			1-5	6			
			1-6	7			

		Pigmento /agua de cal	2-1	1	15	10	-
			1-1	2			
			1-2	3			
			1-3	4			
	Grupo 2. Aglutinante de origen animal	Pigmento /sangre	1-1	1	15	10	15
			1-2	2			
		Pigmento /cola de conejo	2-1	1	15	10	15
			1-1	2			
			1-2	3			
			1-3	4			
		Pigmento /huevo entero	1-2	1	15	10	-
			1-2	2			
			1-2	3			
			1-2	4			
			1-2	5			
		Pigmento /caseína	1-1	1	15	10	15
			1-2	2			
			1-3	3			
			1-4	4			
		Pigmento /grasa animal	2-1	1	15	10	-
	1-1		2				
	1-2		3				
	1-3		4				
	Grupo 3. Aglutinante de origen vegetal	Pigmento /goma arábica	1-1	1	15	10	15
1-2			2				
Pigmento / resina de pino		1-2	1	15	10	-	
		1-4	2				

El ensayo de abrasión ha mostrado que la probeta de **tipo 1** (figura 7) presenta distinto comportamiento dependiendo del aglutinante empleado. Por orden se describen los aglutinantes que han presentado mayor resistencia a la abrasión: sangre, caseína, cola de conejo, goma arábica, huevo, agua de cal, resina de pino y agua. Además, se observa que en la policromía aglutinada con resina de pino la probeta ha quedado muy limpia a diferencia de las probetas aglutinadas con agua y agua de cal, en las que el pigmento por medio de fricción ha penetrado en el poro de la piedra.



## Aglutinantes

Figura 7. Ensayo de abrasión en las probetas de tipo 1. Aglutinantes (agua, agua de cal, huevo, sangre, grasa animal, cola de conejo, caseína, resina de pino y goma arábiga) más pigmento en seco.

En las probetas de **tipo 2** se observa que en la policromía aglutinada con agua la resistencia a la abrasión disminuye cuando aumenta la proporción de agua. En el caso de la primera muestra (2-1) se ha observado que el pigmento se encuentra pulverulento y se ha ido removiendo sobre la superficie (figura 8).

En la policromía aglutinada con agua de cal (figura 9) la proporción (1-2) presenta una pérdida limpia de la policromía, mientras que las proporciones (2-1 y 1-1) el pigmento queda pulverulento en superficie y es arrastrado por la fricción del ensayo, siendo en la muestra 1-3 donde se ha observado una mejor persistencia de la policromía.

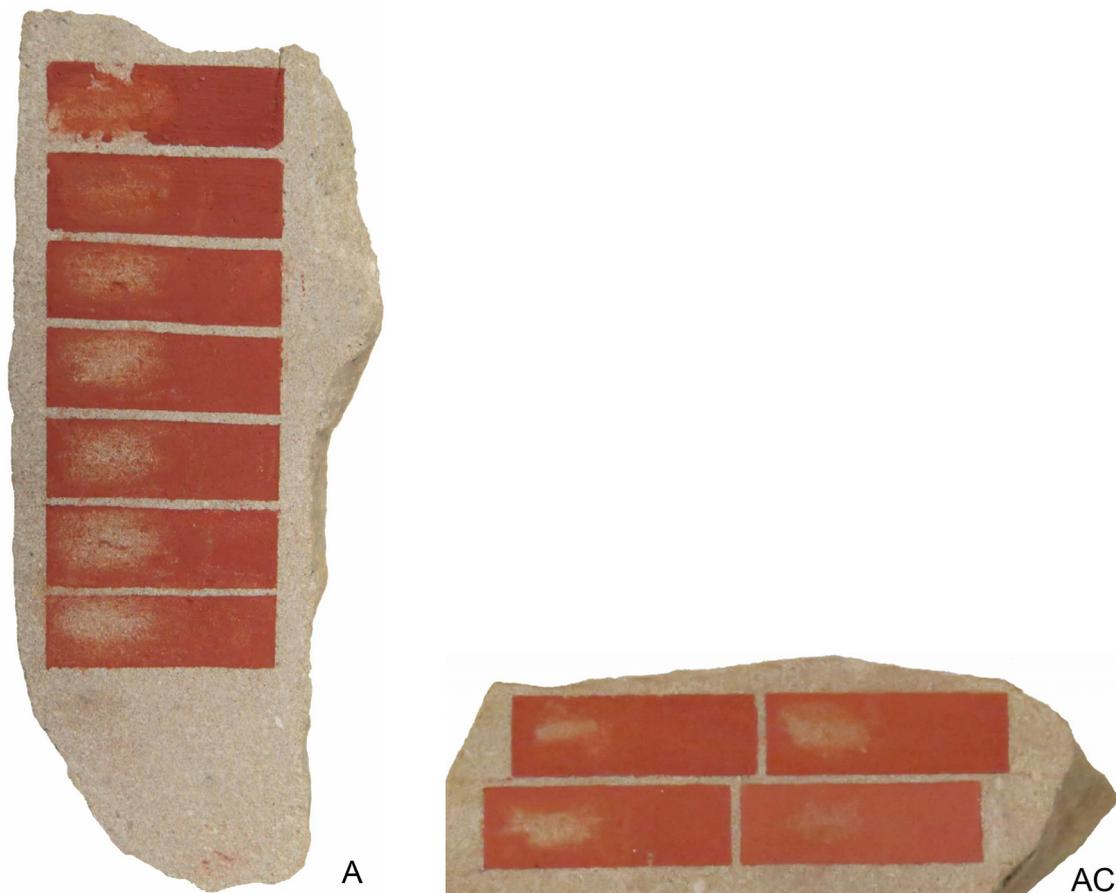


Figura 8. Ensayo de abrasión en las probetas de tipo 2, grupo 1. A) Pigmento mezclado con agua y b) pigmento mezclado con agua de cal.

Entre las muestras aglutinadas con sangre, la 1-2 es la que mejor ha resistido la abrasión, y tras ésta la muestra con grasa animal 2-1 y la 1-1. Cuando aumenta la proporción de grasa cambia el comportamiento, siendo más fácil retirar el pigmento (figura 9).

Entre las muestras preparadas con huevo (figura 9), las más resistente ha resultado la probeta (1-1) preparada con una parte de pigmento amasado y una parte de huevo sin agua, siendo las demás fácilmente erosionadas.

En las muestras preparadas con cola de conejo (figura, 9), a pesar de oponerse en poca medida a la abrasión cabe destacar que la proporción más resistente ha sido la 1-2.

Las muestras preparadas con caseína (figura 9) no presentan resistencia a la abrasión. En el caso de la mezcla con mayor porcentaje de aglutinante (1-4), la superficie se observa más limpia.

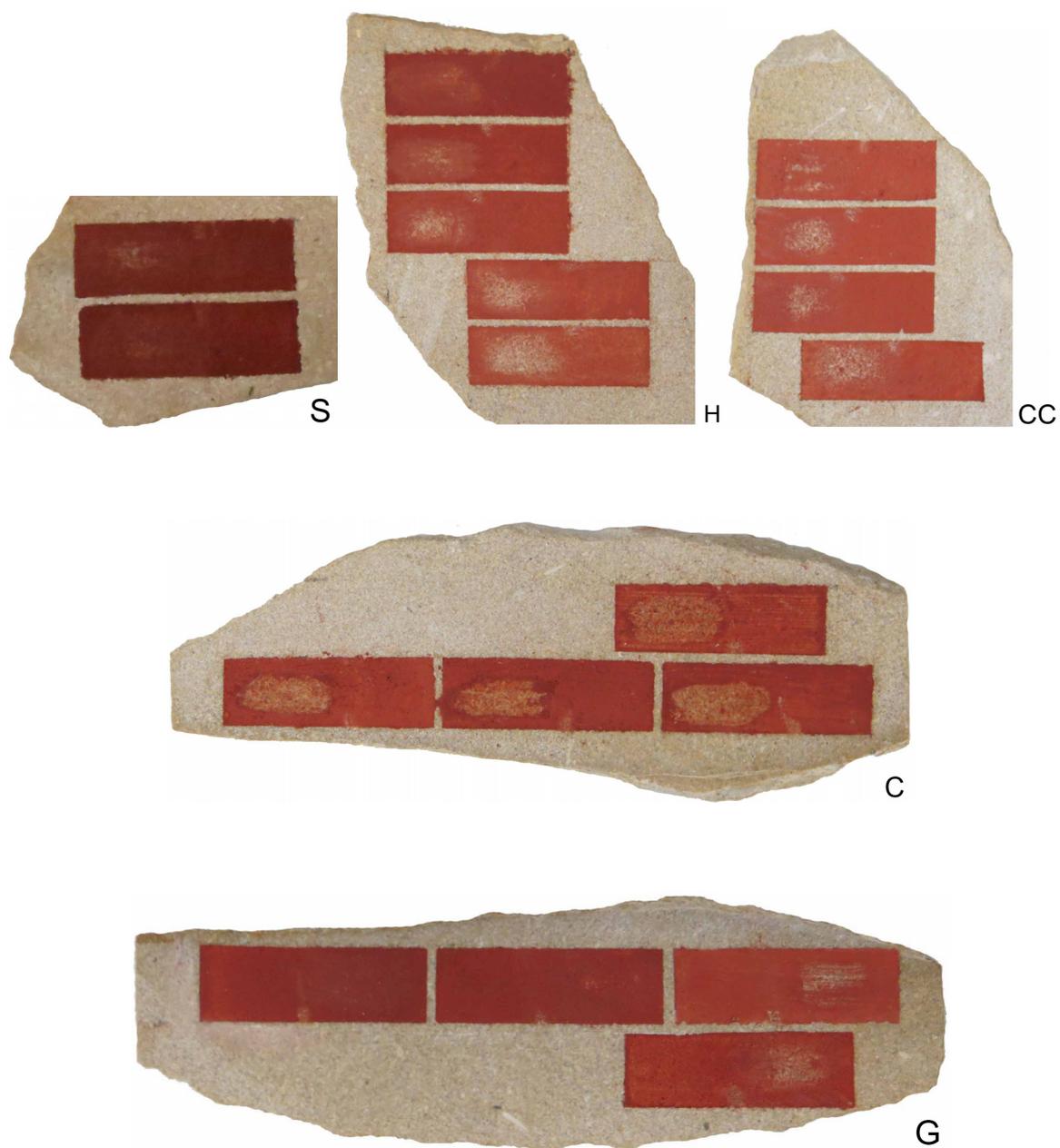


Figura 9. Ensayo de abrasión en las probetas de tipo 2, grupo 2. A) Pigmento mezclado con sangre, b) pigmento mezclado con huevo, c) pigmento mezclado con cola de conejo, d) pigmento mezclado con grasa animal y e) pigmento mezclado con caseína.

En cuanto a las muestras preparadas con aglutinante de tipo resina vegetal (figura 10), la correspondiente a la resina de pino ha sido abrasada y pulverizada fácilmente, mientras

que la probeta de goma arábica en proporción 1-1 ha resultado resistente, sólo menor que la de pigmento+sangre en proporción 1-2.

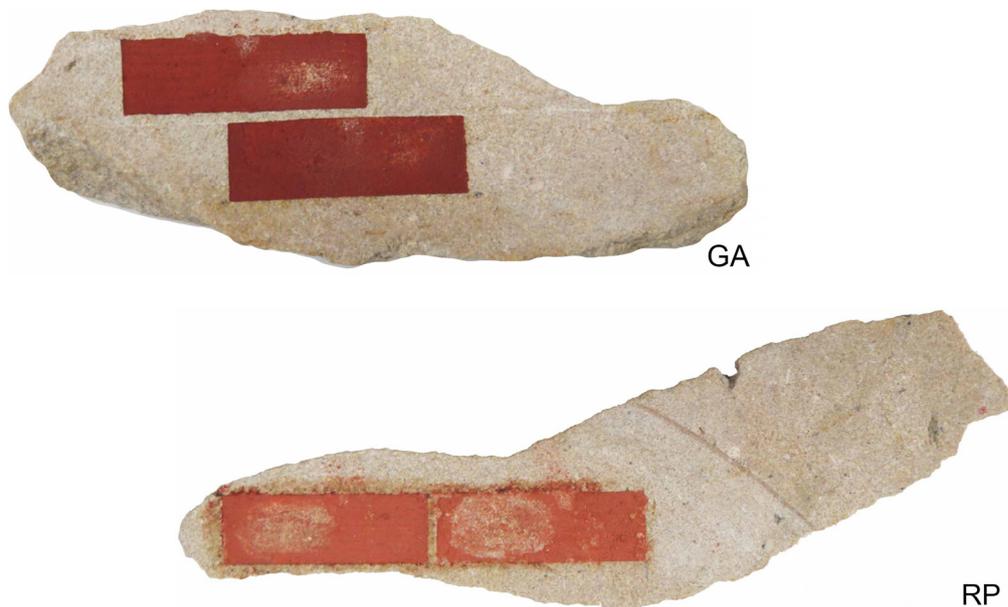


Figura 10. Ensayo de abrasión en las probetas de tipo 2, grupo 3. A) Pigmento mezclado con goma arábica y b) Pigmento mezclado con resina de pino.

### **Determinación de la resistencia al pelado**

Mediante este ensayo se pretende comprobar qué tipo de mezcla pigmento+aglutinante resulta menos resistente al levantamiento superficial, mediante el pegado de una lámina adhesiva comercial a cada probeta en 1 cm<sup>2</sup> de superficie.

La tabla 5 ofrece el resultado cuantitativo de la cantidad de policromía desprendida en las probetas de tipo 1, y la figura 11 muestra el aspecto de la probeta tras el ensayo junto a la cinta adhesiva con el material liberado, colocada en la misma posición que los aglutinantes en las probetas.

Tabla 5. Ensayo de pelado de la probeta tipo 1. Aglutinante más pigmento en seco. Se expresa el peso de policromía liberada en g.

Probetas			Ensayo de pelado (g)
Tipo	Aglutinantes	Nº	
Tipo 1. Aplicación directa de pigmento en seco sobre soporte impregnado de aglutinante	Agua	1	0,0001
	Agua cal	2	0,0001
	Huevo	3	0,0005
	Sangre	4	0,0002
	Grasa animal	5	<b>0,0010</b>
	Cola conejo	6	0,0001
	Caseína	7	0,0001
	Resina de pino	8	0,0004
	Goma arábica	9	<b>0,0000</b>

La policromía aglutinada con grasa animal ha opuesto menor resistencia al pelado, liberando 0,0010 g de policromía. Los siguientes aglutinantes en resistencia son el huevo y la resina de pino con 0,0005 g y 0,0004 g, respectivamente. El grupo mayoritario de aglutinantes sangre, agua, aguacal, cola de conejo y caseína presentan una pérdida mínima de policromía. Solamente la goma arábica se ha resistido al despegue.

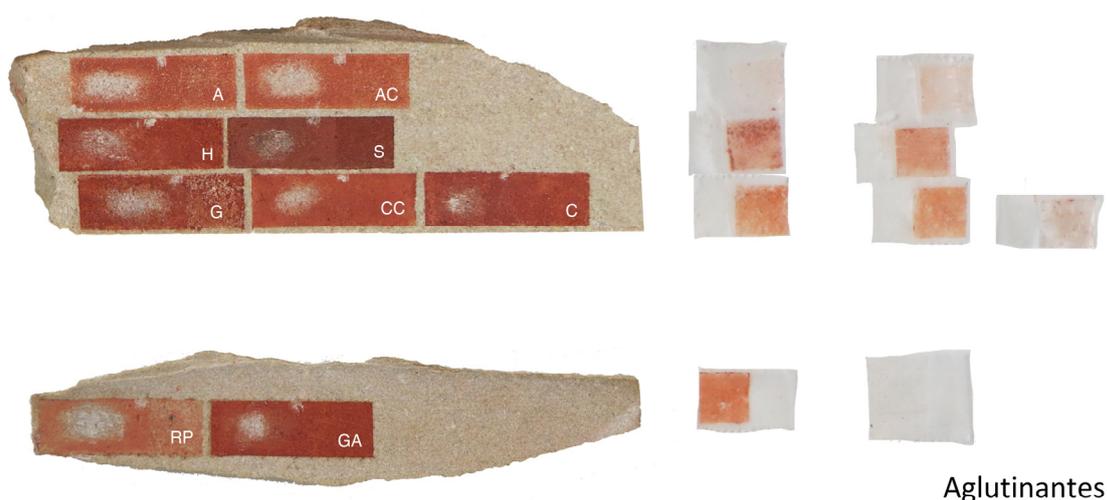


Figura 11. Ensayo de pelado en las probetas de tipo 1. Aplicación directa de pigmento en seco sobre soporte impregnado de aglutinante. La superficie de estudio se sitúa a la derecha del rectángulo en un área de 1 cm<sup>2</sup>.

En el ensayo de pelado en las probetas tipo 2, el pigmento se mezcló con el aglutinante a distintas proporciones. La tabla 6 muestra el peso en g de la policromía extraída. Se observa la mayor cantidad de policromía liberada en los aglutinantes en fase dispersante acuosa (agua y aguacal).

Tabla 6. Ensayo de pelado de la probeta tipo 2, dispersión de pigmento en aglutinante. Se expresa el peso de policromía liberada en g. \*nº = Cada rectángulo hace referencia a un número correlativo según su posición. Se enumeran de arriba abajo y de izquierda a derecha a excepción de la goma arábica cuyo orden se interpreta de abajo a arriba (figura 3).

Probetas				Ensayo de pelado (g)		
Tipo	Aglutinantes	*nº	Proporcion			
Tipo 2. Dispersión de pigmento en aglutinante	Grupo 1. Fase dispersante acuosa	Pigmento/ agua	1	2-1	0,0038	
			2	1-1	0,0028	
			3	1-2	0,0020	
			4	1-3	0,0031	
			5	1-4	0,0010	
			6	1-5	0,0015	
			7	1-6	0,0012	
		Pigmento/ agua de cal	1	2-1	0,0040	
			2	1-1	0,0014	
			3	1-2	0,0012	
			4	1-3	0,0010	
			Pigmento/ sangre	1	1-1	0,0013
				2	1-2	0,0007
			Grupo 2. Aglutinante de origen animal	Pigmento/ cola de conejo	1	2-1
	2	1-1			0,0001	
	3	1-2			0,0001	
	4	1-3			0,0001	
	Pigmento /huevo entero	1		1-2	0,0019	
		2		1-2	0,0011	
		3		1-2	0,0014	
		4		1-2	0,0014	
		5	1-2	0,0006		
	Pigmento/ caseína	1	1-1	0,0003		
		2	1-2	00,002		
		3	1-3	0,0001		
		4	1-4	0,0010		
	Pigmento/ grasa animal	1	2-1	0,0020		
		2	1-1	0,0016		
3		1-2	0,0013			
4		1-3	0,0014			
Pigmento/ Goma arábica	1	1-1	0,0003			
	2	1-2	0,0001			
Pigmento/ resina de pino	1	1-2	0,0031			
	2	1-4	0,0012			

En la policromía aglutinada con agua (tabla 6), la proporción 2-1 fue la que liberó mayor cantidad de policromía. Visualmente no se aprecia (figura 12), debido a que la muestra se compone de mayor cantidad de pigmento que de aglutinante, pero probablemente hay mayor cantidad de partículas descohesionadas en superficie, facilitando su adhesión a la cinta hasta cubrir la superficie adhesiva, e impidiendo la fijación de partículas más próximas al sustrato. También se observan lagunas puntuales de policromía donde se aprecia el sustrato limpio. Probablemente, el agua evaporó antes de que el pigmento pudiera penetrar en el sustrato.

En la proporción 1-3 se despegó mayor cantidad de policromía que en la proporción 1-1 y 1-2, y lo mismo sucede en la proporción 1-5 respecto a la 1-4. Lo normal hubiese sido una extracción de policromía gradual descendente cuando la proporción del aglutinante aumenta con respecto a la del pigmento. Este suceso podría estar influenciado por la aplicación del ensayo.

En la probeta de aguacal (figura 12) se observa que a menor cantidad de agua en la mezcla con respecto a la misma proporción pigmento, la policromía es más resistente al despegue.



Figura 12. Ensayo de pelado en las probetas de tipo 2, grupo 1. Pigmento mezclado con agua y agua de cal.

En las muestras aglutinadas con sangre (figura 13), la 1-2 es la que mejor ha resistido al pelado, y tras esta la muestra de caseína 1-2 y 1-3. Se ha observado que, al aumentar la proporción de caseína, la policromía se ha levantado con mayor facilidad, un resultado ilógico, ya que la caseína es un aglutinante muy resistente. La película de policromía 1-4 presenta mayor grosor que el resto, cuestión que ha podido condicionar la extracción de mayor cantidad de policromía.

Las muestras aglutinadas con grasa animal (figura 13) muestran facilidad al despegue, oponiendo mayor resistencia la muestra cuando presentan la misma proporción de pigmento que de aglutinante.

Generalmente, las muestras preparadas con cola de conejo presentan una resistencia homogénea al despegue. Se observa que en las muestras con igual o mayor proporción de aglutinante el sustrato queda cubierto tras el levantamiento de policromía (figura 13).

En las muestras preparadas con huevo, la 2-1 presenta lagunas de policromía significativa, causada probablemente por la emulsión del pigmento en el huevo. La muestra 1-2 (5), mezcla una parte de pigmento amasado en agua por dos partes de

huevo mezclado con agua. En la preparada en proporción 1-3 se observa mayor resistencia al despegue y una superficie homogénea (figura, 13).

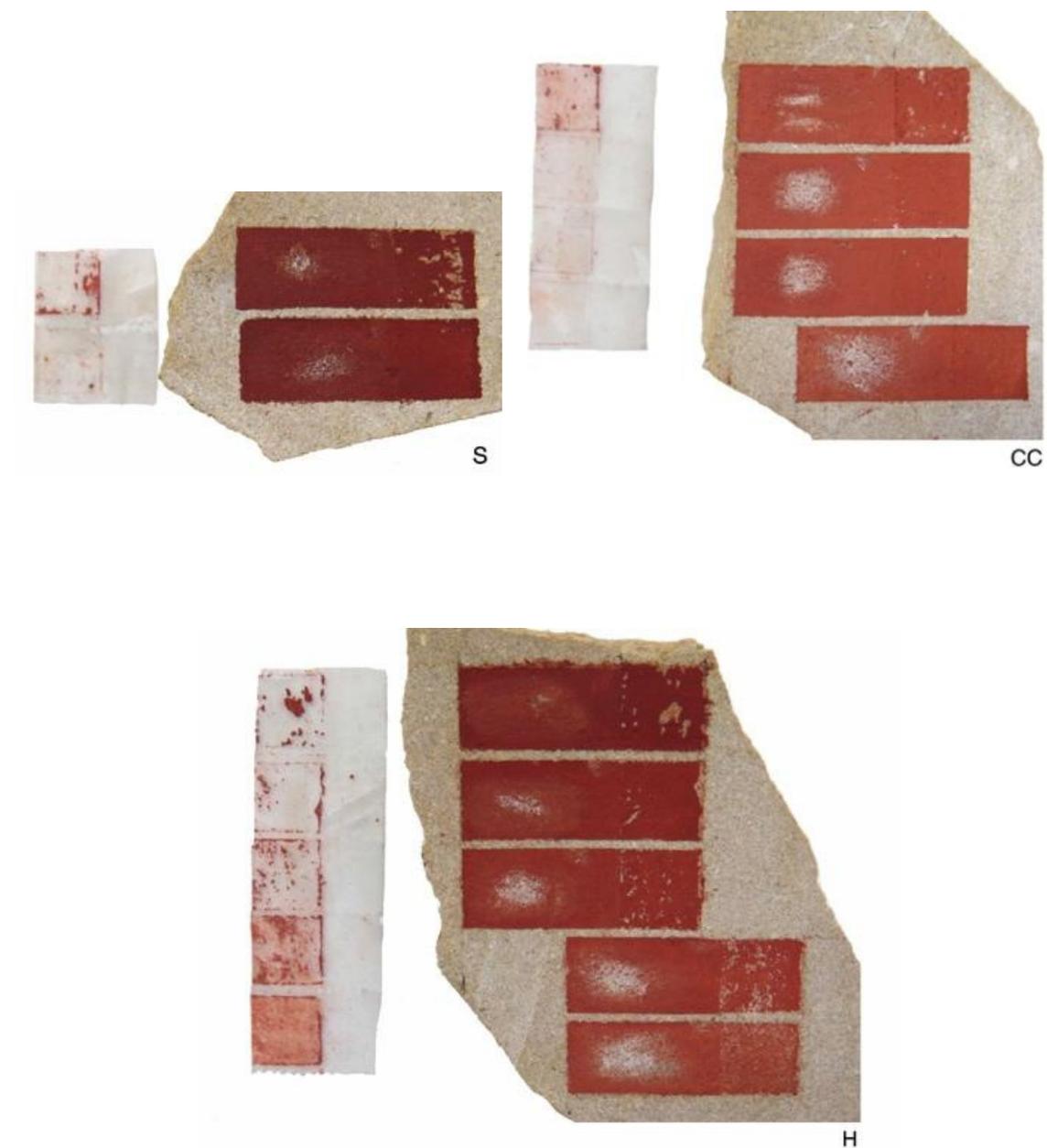




Figura 13. Ensayo de pelado en las probetas de tipo 2. Pigmento mezclado con aglutinante animal.

Las muestras con goma arábica presentan una resistencia al despegue casi absoluta a diferencia de la resina de pino (figura 14).



Figura 14. Ensayo de pelado en las probetas de tipo 2. Pigmento mezclado con aglutinante vegetal.

En la figura 15 aparecen los datos relativos a las proporciones de mezcla pigmento+aglutinante para facilitar la interpretación del conjunto de pruebas.

Como se puede ver, las mezclas de cola de conejo y la de goma arábica quedan muy por encima en cuanto a resistencia al pelado de las demás probetas. El siguiente grupo en resistencia está constituido por la caseína 1-1, sangre y huevo, quedando el grupo menos resistente, formado, en orden decreciente, por agua 1-1, agua 1-3, resina de pino 1-2, agua 2-1 y por último la que menos resistencia presentó fue la probeta a base de aguacal 1-4.

En general se ha observado también que las probetas basadas en la aplicación directa del pigmento en seco sobre el soporte pétreo impregnado de aglutinante (tipo 1) presentan mayor resistencia al pelado que las probetas en las que el pigmento se mezcla con el aglutinante (tipo 2).

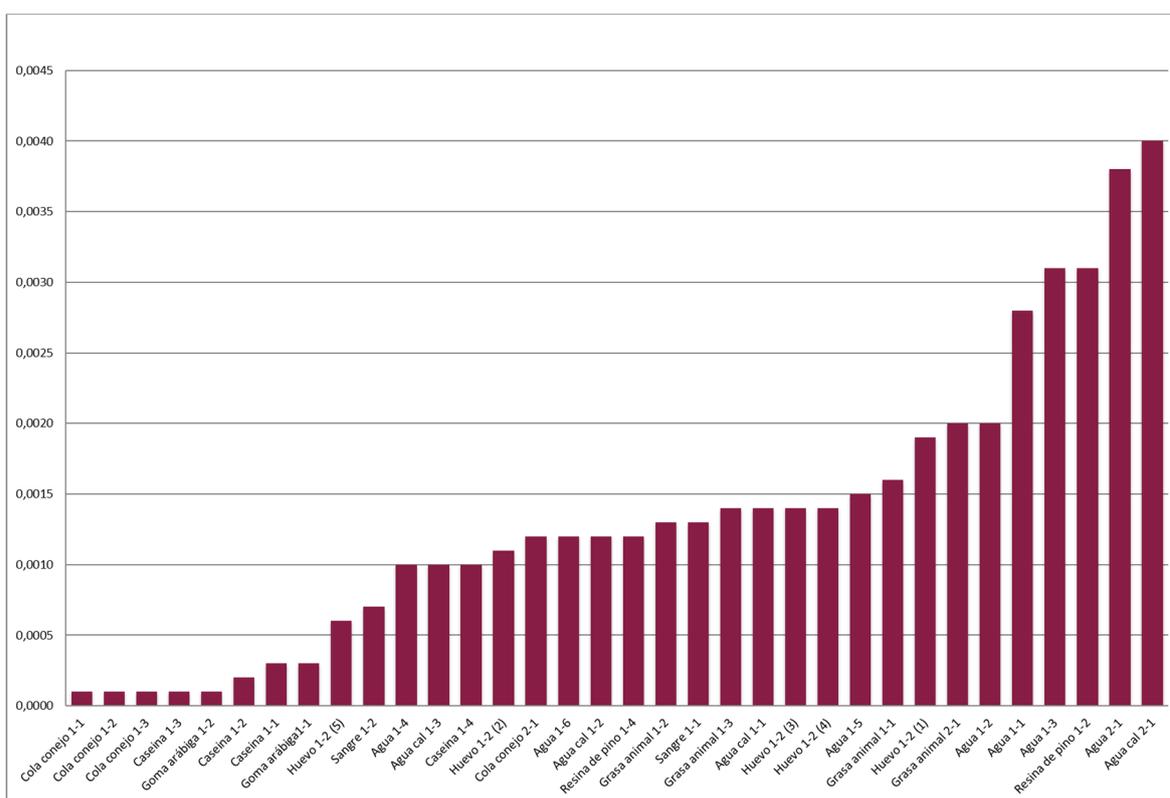


Figura 15. Comparativa de ensayo de pelado entre las diferentes probetas de tipo 2. Las referencias de muestras expresadas en la barra del diagrama se nombran de izquierda a derecha con la sigla del aglutinante seguido de la proporción, marcados en negrita de forma alterna para facilitar su lectura. En el temple al huevo se expresa el nº de la probeta entre paréntesis. **CC 1-1**, **CC 1-2**, **CC 1-3**, **C 1-3**, **GA 1-2**, **C 1-2**, **C 1-1**, **GA 1-1**, **H 1-2 (5)**, **S 1-2**, **A 1-4**, **AC 1-3**, **C 1-4**, **H 1-2 (2)**, **CC 2-1**, **A 1-6**, **AC 1-2**, **RP 1-4**, **GA 1-2**, **S 1-1**, **GA 1-3**, **AC 1-1**, **H 1-2 (3)**, **H 1-2(4)**, **A 1-5**, **GA 1-1**, **H 1-2(1)**, **GA 2-1**, **A 1-2**, **A 1-1**, **A 1-3**, **RP 1-2**, **A 2-1**, **AC 2-1**.

## 4. Conclusiones

Las conclusiones más importantes del estudio son las siguientes:

1-En la policromía original de las esculturas no se ha observado la presencia de aglutinantes orgánicos en FTIR y FESEM-EDX. Si las policromías hubieran estado realizadas empleando resinas terpénicas, grasas, proteínas u otros materiales similares se podría esperar que se hubieran conservado restos o trazas de los mismos, como ha ocurrido en pinturas rupestres y otras manifestaciones artísticas de la Antigüedad.

Cabe argumentar por tanto que el medio dispersante de las mismas podría haber sido agua o agua de cal, ya que los agregados cristalinos de color rojo que demuestran la presencia de policromía se encuentran depositados entre los poros característicos de la calcarenita.

2-Las policromías aglutinadas con agua y resina de pino son las que presentan mayor desgaste por abrasión y pelado, seguidas de las preparadas con agua de cal, lo que podría explicar la escasez de restos de policromía original revelada en la parte analítica.

## Conclusioni

Le conclusioni più importanti dello studio sono le seguenti:

1-Nella policromia originale delle sculture non è stata osservata la presenza di leganti organici in FTIR e FESEM-EDX. Se le policromie fossero state realizzate con resine terpeniche, grassi, proteine o altri materiali simili, si aspetterebbe la conservazione di residui o tracce degli stessi, come è accaduto nelle pitture rupestri e altre manifestazioni artistiche dell'antichità.

Si può quindi sostenere che il loro mezzo di dispersione potrebbe essere l'acqua o l'acqua di calce, poiché gli aggregati cristallini di colore rosso che provano la presenza di policromia si depositano tra i pori caratteristici della calcarenite.

2-Le policromie agglutinate con acqua e resina di pino sono quelle che presentano una maggiore usura per abrasione e peeling, seguite da quelle preparate con acqua di calce. Questo potrebbe spiegare la scarsità di resti policromi originali che si è rivelata nella parte analitica.

## 5. Bibliografía

- ASTM D4214-07. Standard Test Methods for Evaluating the Degree of Chalking of Exterior Paint Films.
- Bailach, C., Fuster L., Yusa, D.J., Talens, P. y Vicente, S. (2011). Gelatinas y colas para el uso en tratamientos de restauración. Estado de la cuestión, *Arché*, 6, 17-22. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10251/33041>
- Berger, G.A. (1972). The Testing of Adhesives for the Consolidation of paintings. *Studies in Conservation*, 17(4), 173-174.
- Brennan, P. y Fredor, C. (1987). Sunlight, Uv, & Acelerated. Thechinal Bulletin LU-0822. The Q-Panel Company. *Presented at the Society Of Plastics Engineers Automotive RETEC*. Recuperado de <http://q-lab-corporation.ru/doc/Weathering-LU-0822.pdf>
- Brøns, C., Rasmussen, K. L., Di Crescenzo, M. M., Stacey, R., y Lluveras-Tenorio, A. (2018). *Painting the Palace of Apries I: ancient binding media and coatings of the reliefs from the Palace of Apries, Lower Egypt*. doi: <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0170-9>
- Chiantore, O. y Lazzari, M. (2001). *Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers*. doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00327-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00327-X)
- Criado, A.J., García, L., Chamón, J., Criado, A. Javier, Dietz, C., Martínez, J.A. y Penco, F. (2011). Estudio arqueométrico comparativo de muestras de pinturas con azul egipcio, procedentes de la tumba de Nefertari siglo XIII a.C. y del Balneum, termas romanas, siglos I a.C., I d.C. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50(3), 161-168. Recuperado de [https://www.researchgate.net/publication/288653906\\_Estudio\\_arqueometrico\\_comparativo\\_de\\_muestras\\_de\\_pinturas\\_con\\_azul\\_egipcio\\_procedentes\\_de\\_la\\_tumba\\_de\\_Nefertari\\_siglo\\_XIII\\_aC\\_y\\_del\\_Balneum\\_termas\\_romanasy\\_siglos\\_I\\_aC\\_y\\_I\\_dC](https://www.researchgate.net/publication/288653906_Estudio_arqueometrico_comparativo_de_muestras_de_pinturas_con_azul_egipcio_procedentes_de_la_tumba_de_Nefertari_siglo_XIII_aC_y_del_Balneum_termas_romanasy_siglos_I_aC_y_I_dC)
- David, H. (2008). Contribución del arte rupestre prehistórico. (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/3789>

- Doerner, M. (1998). *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*. Editorial Reverté. S.A.
- Doménech Carbó, M.T. (2010). Caracterización de aglutinantes orgánicos de las pinturas rupestres y problemas asociados a su conservación. En VV.AA. *Ponencias de los seminarios de arte prehistórico desde 2003 – 2009. Serie Arqueológica*, 23, 47 – 67.
- Drdácký, M., Lesák, J., Rescic, S., Slížková, Z., Tiano, P. y Valach, J. (2012). Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Materials and structures*, 45(4), 505-520. Recuperado de <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-011-9778-x>
- Feller, R.L. (1994). Accelerated aging: photochemical and thermal aspects. *Research in Conservation, The Getty Conservation Institute*, (4). Recuperado de [http://www.getty.edu/conservation/publications\\_resources/pdf\\_publications/pdf/aging.pdf](http://www.getty.edu/conservation/publications_resources/pdf_publications/pdf/aging.pdf)
- Flores López, L., Cortés, S., y Grafiá Sales, J. V. (2017). Estudio del comportamiento de adhesivos sintéticos y de sus propiedades físico-mecánicas aplicados sobre soporte lígneo. *Arché*, (11-12), 111-118. Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/1012333>
- Gómez, M.J., Navarro, J. V., Martín de Hijas, C., Del Egado, M., Algueró, M., González, E.; Arteaga, A. y Juárez, D. (2008). Revisión y actualización de los análisis de la policromía de la Dama de Baza. Comparación con la Dama de Elche. *Bienes Culturales. Revista del Instituto del Patrimonio Cultural de España*, 8, 211–221. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=27858300>
- Grissom, C. A., Aloiz, E., Vicenzi, E. P., Little, N. C., y Charola, A. E. (2016). Characterization and Test Treatments of Cast-Stone Medallions at the Smithsonian. *Science and Art: A Future for Stone: Proceedings of the 13th International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone*, 1. Recuperado de [https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/31718/Grissom%20etal.%20Arts & Industries%20Building.%202013th%20Stone,%202016.pdf](https://repository.si.edu/bitstream/handle/10088/31718/Grissom%20etal.%20Arts%20&Industries%20Building.%202013th%20Stone,%202016.pdf)
- International Organization for Standardization (ISO). *Pinturas y barnices. Examen y preparación de las muestras para ensayo*. ISO 1513:2006.

- International Organization for Standardization (ISO). Pinturas y barnices. Probetas normalizadas para ensayo. UNE-EN ISO 1514:2006.
- Lee, Y. (2015). *La Técnica de la Policromía en los Artesonados de los Templos Budistas en Taiwán. Caracterización Científica y Estudio de la Aplicabilidad De Consolidantes Biocompatibles Para Su Conservación*. (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/59465>
- Mayer R. (1998). *Materiales y técnicas del arte*. Tursen Hermann Blume Ediciones.
- Matteini, M y Moles, A. (Ed.) (2008). *La química en la restauración. Los materiales del arte pictórico*. Nerea, 95-137.
- Medina Flórez, V.J. y García Bueno, A. (2002) Metodología en la intervención de las pinturas de Qusayr 'Amra, Jordania. *PH Boletín*, 39, 59-68. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=256798&orden=0&info=link>
- Medina Lorente, OM.; Carrascosa Moliner, MB.; Domenech Carbo, MT. (2015). Estudio de la influencia de aditivos naturales obtenidos de plantas crasas en las propiedades de morteros de adobe. *Arché*, (10),170-178. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10251/85216>.
- Mills, J.S. y White, R. (1994). *The organic of musem objects*. Butherworth, 165. Oxford, UK.
- Mora P. and Torraca G. (1965). Fissativi per dipinti murali. *Bollettino dell' Instituto Centrale del Restauro*. Rome, 109-132.
- Moreno Cifuentes, M.A. y García Martínez, E. (2015). Intervenciones en la Gran Dama Oferente del santuario del Cerro de los Santos, Montealegre del Castillo (Albacete). *Boletín del Museo Arqueológico Nacional*, 33,100-120.
- Navarro Gascón, J.V. y Gómez González, M<sup>a</sup>. L. (2003). Resultados analíticos obtenidos en el estudio de pigmentos y posibles materiales colorantes de las pinturas de la Cueva de Tito Bustillo". En Balbín Behrmann, R. y Bueno Ramírez, P., *Primer Symposium Internacional de Arte Prehistórico de Ribadesella. El Arte Prehistórico desde los inicios del siglo XXI*. Ribadesella, 161 – 172.

- Palet, A. (2002). *Color, pigmentos y ensayo*. Universidad de Barcelona. Recuperado de [https://books.google.es/books?id=sybA8tNocUoC&pg=PA57&lpg=PA57&dq=tratado+de+pintura+al+fresco&source=bl&ots=AJMtnxltll&sig=Q2po26QnWxFurfl967pJthprkkmk&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiLmq\\_4r3NAhUINhoKHYnMAE4Q6AEIHjAA#v=onepage&q=aglutinantes&f=false](https://books.google.es/books?id=sybA8tNocUoC&pg=PA57&lpg=PA57&dq=tratado+de+pintura+al+fresco&source=bl&ots=AJMtnxltll&sig=Q2po26QnWxFurfl967pJthprkkmk&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiLmq_4r3NAhUINhoKHYnMAE4Q6AEIHjAA#v=onepage&q=aglutinantes&f=false)
- Pyatt, F.B., B. Wilson and G.W. y Barker (2005). The chemistry of tree resins and ancient rock paintings in the Niah Caves, Sarawak (Borneo): Some evidence of rain forest management by early human populations. *Archaeological Science*, 32, 897–901.
- Romero-Noguera, J., Bolívar-Galiano, F., JM Ramos-López, JM., Fernández-Vivas, MA. y Martín Sánchez, I. (2008). *Study of biodeterioration of diterpenic varnishes used in art painting: colophony and venetian turpentine*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.03.0144>
- Sánchez-Delgado, N., Calleja, L., Rodríguez-Rey, A., Setién, A. y Ruíz de Argandoña, V. G. (2016). Revisión crítica de los ensayos de abrasividad en las rocas y de la influencia de las características petrográficas. *Trabajos de geología*, 36, 347-366. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=67275577>
- Sandu, I., Dima, A., Sandu, I. G., Luca, C., Sandu, A., y Crina, I. (2003). Monitoring the behavior of the restoration interventions of the probota monastery's indoor frescoes under the influence of the environment factors. ii. modifications of the physical-structural and chemical characteristics. *Environmental Engineering & Management Journal*, 2(4).v Recuperado de <http://web.a.ebscohost.com/ehost/pdfviewer/pdfviewer?vid=0&sid=d5a06cb0c3d4-4dd6-b8a3-f57f3590bc5f%40sessionmgr40088>
- Santos Sánchez, K.; Carrascosa Moliner, MB.; Martínez Valle, A. (2017). Evaluación del comportamiento de diferentes tipos de morteros empleados en la restauración de enclaves arqueológicos. *Arché*, (11-12), 27-36. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10251/1009300>
- Soriano Sancho, M. P., y Bosch Roig, M. D. P. (2008). Análisis mediante abrasímetro lineal de la resistencia de pinturas murales al seco arrancadas y consolidadas por el reverso con resinas epoxi. *Arché*, (3), 25-32. Recuperado de <http://hdl.handle.net/10251/31392>

UNE-EN 14157 (2005). Métodos de ensayo para piedra natural. Determinación de la resistencia a la abrasión.

UNE-EN 15886 (2011). Conservación del Patrimonio Cultural. Métodos de ensayo. Medición del color en superficie.

Villa, P., Pollarolo, L., Degano, I., Birolo, L., Pasero, M., Biagioni, C. y Wadley, L. (2015). *A milk and ochre paint mixture used 49,000 years ago at Sibudu, South Africa*. doi: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0131273>

Williamson, B.S. (2002). *Direct testing of rock painting pigments for traces of haemoglobin at Rose Cottage Cave, South Africa*. doi: <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0489>

Zhu, J., Li, X., Zhang, Y., Wang, J. y Wei, B. (2018). *Graphene-Enhanced Nanomaterials for Wall Painting Protection*. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201803872>



## CONCLUSIONES

La hipótesis de investigación y los resultados obtenidos han supuesto la realización de una investigación original en el patrimonio arqueológico íbero de Cerrillo Blanco, cuyo objetivo principal ha sido profundizar en el conocimiento de este legado a través de la caracterización de sus materiales, procesos de deterioro y las intervenciones de restauración acometidas.

Las conclusiones generales del estudio son las siguientes:

1-Se ha descrito analíticamente de forma pormenorizada el **soporte pétreo** de las esculturas y se ha realizado un estudio de presencia de materiales metálicos, que indica que las piezas originariamente podrían presentar una capa coloreada con pigmentos terrosos de tipo arcilloso. No se han encontrado restos de metales ornamentales.

2-Esta tesis ha refutado la afirmación de investigadores teóricos de la procedencia de la roca de las esculturas, atribuida a la cantera de Santiago de Calatrava. Los análisis revelan diferencias en la tipología de bioclastos, morfología de minerales, densidad y color en ésta y otras dos canteras estudiadas respecto al material original.

3-El estudio de policromía ha corroborado su existencia, aunque no se han encontrado restos de sustancias orgánicas empleadas como aglutinantes en la prehistoria. Las recreaciones de policromías apuntan que el aglutinante podría ser agua o agua de cal, y el pigmento una arcilla natural del área geológica de su hábitat, como en el caso de otras policromías de la Antigüedad. Los ensayos de desgaste y abrasión muestran que la exposición a los ciclos naturales del medio modifican los materiales.

4-Se han propuesto diversas hipótesis de trabajo para el futuro, que indican lo mucho que queda por conocer acerca de este importantísimo yacimiento, y muestran la importancia de una metodología de estudio precisa sobre los materiales y agentes de alteración en el momento de hallazgo del material arqueológico. Su no realización ha implicado una pérdida irreparable de información que podría haber contribuido a una mayor comprensión sobre materiales y tecnologías empleados por los iberos de *Ipolca*, así como para la civilización íbera en general.

## CONCLUSIONI

Le ipotesi di ricerca e i risultati ottenuti hanno comportato la realizzazione di una ricerca originale sul patrimonio archeologico iberico di Cerrillo Blanco, il cui obiettivo principale è stato quello di approfondire la conoscenza di questa eredità attraverso la caratterizzazione dei suoi materiali, processi di deterioramento ed interventi di restauro intrapresi.

Le conclusioni generali dello studio sono le seguenti:

1-Il supporto in pietra delle sculture è stato analiticamente descritto in dettaglio e si è effettuato uno studio della presenza di materiali metallici che indica che i pezzi potevano presentare in origine uno strato colorato con pigmenti terrosi di tipo argilloso. Non sono state trovate tracce di metalli ornamentali.

2- Questa tesi ha confutato l'affermazione dei ricercatori teorici sull'origine della roccia delle sculture, attribuita alla cava di Santiago de Calatrava. Le analisi rivelano differenze rispetto al materiale originale nella tipologia dei bioclasti, morfologia dei minerali, densità e colore in questa e altre due cave studiate rispetto al materiale originale.

3- Lo studio della policromia ha confermato l'esistenza della stessa, anche se non sono state trovate tracce di sostanze organiche usate come leganti nella Preistoria. Le ricreazioni di policromie suggeriscono che il legante potrebbe essere acqua o acqua di calce e il pigmento un'argilla naturale della zona geologica del suo habitat, come nel caso di altre policromie dell'antichità. I test di usura e di abrasione mostrano che l'esposizione ai cicli naturali dell'ambiente modifica i materiali.

4. Sono state proposte diverse ipotesi di lavoro per il futuro, che indicano quanto resta da sapere su questo importante sito, e mostrano l'importanza di una accurata metodologia di studio dei materiali e degli agenti di alterazione al momento della scoperta del materiale archeologico. La sua mancata esecuzione ha comportato una perdita irreparabile di informazioni che avrebbe potuto contribuire ad una maggiore comprensione dei materiali e delle tecnologie utilizzate dagli iberici di Ipolca, così come dalla civiltà iberica in generale.

## ÍNDICE DE TABLAS

### BLOQUE II: EXPERIMENTAL

#### Capítulo 1

Tabla 1. Relación de materiales analizados del yacimiento arqueológico de Cerrillo Blanco.....	56
Tabla 2. Técnicas de análisis aplicadas a los distintos materiales arqueológicos. Microscopio óptico estereoscópico (MO), microscopio óptico petrográfico (MOP), microscopio electrónico de barrido por emisión de campo con microanálisis de rayos X (FESEM-EDX), voltamperometría de partículas de onda cuadrada (SQWV), microscopía electroquímica de barrido (SCEM), espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR-ATR), difracción de rayos X (DRX) y espectrofotometría.....	59
Tabla 3. Composición de las fases minerales (%). Muestras de esculturas: 0365, 0353 y 1368. * Diferente muestreo de la misma pieza: (1) polvo superficial y (2) fragmento. Fases minerales: Cal = calcita; Qtz = cuarzo; Or = ortoclasa. ....	69
Tabla 4. Espectro de rayos X. en la muestra 6 tomado de un área de la muestra de (40x20) $\mu\text{m}$ . en la muestra 0092 (100x100) $\mu\text{m}$ . en la muestra 0093 (120x120) $\mu\text{m}$ y en la muestra 0097 dos espectros de rayos X puntual.....	79
Tabla 5. Minerales identificados en las muestras 6, 0092, 0093 y 0097. ....	83
Tabla 6. Composición elemental (expresada como % elementos) obtenida mediante FESEM-EDX de la figura 20 B y C.....	90
Tabla 7. Relación de la longitud de onda a 1600 $\text{cm}^{-1}$ de los componentes inorgánicos y orgánicos. identificados.....	91
Tabla 8. Composición elemental (expresada como % elementos) obtenida mediante FESEM-EDX.....	100
Tabla 9. Minerales identificados en las muestras 0330.....	101
Tabla 10. Composición elemental (expresada como % óxidos) obtenida mediante SEM-EDX en las muestras M1 y M2.....	103
Tabla 11. Relación de la longitud de onda a 1600 $\text{cm}^{-1}$ entre materiales silíceos y calcita en M1 y M2.....	106
Tabla 12. Composición elemental (expresada como % elementos) obtenida mediante FESEM-EDX.....	116
Tabla 13. Composición elemental (expresada como % elementos) obtenida mediante FESEM-EDX de la muestra 1273.....	126
Tabla 14. Relación de la longitud de onda a 1600 $\text{cm}^{-1}$ de los minerales identificados en la muestra 0641 y 1273. ....	127
Tabla 15. Tiempo de absorción de mezcla agua+aglutinante y aguacal+aglutinante. El tiempo de absorción del agua en el sustrato sin tratar, es el promedio de tres medidas.....	134
Tabla 16. Coordenadas $L^*$ $a^*$ $b^*$ de las probetas realizadas con aglutinante Paraloid, antes y después del envejecimiento acelerado con luz UV durante 500 horas.....	135

## Capítulo 2

Tabla 1. Descripción de la distancia expresada en Km y coordenadas UTM desde el yacimiento de Cerrillo Blanco a cada toma de muestras de arcillas. ....	177
Tabla 2. Relación de técnica analíticas y ensayos aplicado a las muestras. ....	179
Tabla 3. Composición de las fases minerales (%). Muestras de esculturas: 0365, 0353 y 1368. * Diferente muestreo de la misma pieza: (1) polvo superficial y (2) fragmento; Muestras de canteras: Santiago de Calatrava (SC), Mercadillo (M), Porcuna (P). Fases minerales: Cal = calcita; Qtz = cuarzo; Or = ortoclasa; Dol = dolomita. ....	194
Tabla 4. Elementos identificados en la muestra de escultura y las muestras de canteras. Marcados en color gris los valores más próximos a la muestra de la escultura 1368_2. ....	196
Tabla 5. Valores obtenidos de densidad y porosidad de las muestras. ....	198
Tabla 6. Valores de cromaticidad (a* y b*) y luminosidad (L*) calculados sobre la superficie cortada de los fragmentos de las muestras de escultura: 0365(2), 0353(2) y 1368(2) y canteras: Santiago de Calatrava (SC), Mercadillo (M) y Porcuna de la superficie de color blanco (P-BL) y de la superficie de color amarillo (P-AM). ....	198
Tabla 7. Composición elemental (%) obtenida mediante FESEM-EDX.DF de las muestras de arcilla. ....	201
Tabla 8. Coordenadas a*, b*, L* de las probetas realizadas con agua y arcillas, aplicadas sobre una roca Santiago de Calatrava (SC). ....	203

## Capítulo 3

Tabla 1. Sustancias orgánicas e inorgánicas empleadas como aglutinantes en las recreaciones de policromías. ....	216
Tabla 2. Descripción de los tipos de probetas y siglas utilizadas en la marcación de las probetas. ....	225
Tabla 3. Probetas clasificadas por modo de aplicación de la policromía. La proporción de pigmento-aglutinante se referencia con números consecutivos *nº = Cada rectángulo hace referencia a un número correlativo según su posición. Se enumeran de arriba abajo y de izquierda a derecha, a excepción de la goma arábica, cuyo orden se interpreta de abajo a arriba (figura 3). ....	229
Tabla 4. Parámetros de velocidad y ciclos aplicados a las probetas. ....	231
Tabla 5. Ensayo de pelado de la probeta tipo 1. Aglutinante más pigmento en seco. Se expresa el peso de policromía liberada en g. ....	237
Tabla 6. Ensayo de pelado de la probeta tipo 2, dispersión de pigmento en aglutinante. Se expresa el peso de policromía liberada en g. *nº = Cada rectángulo hace referencia a un número correlativo según su posición. Se enumeran de arriba abajo y de izquierda a derecha a excepción de la goma arábica cuyo orden se interpreta de abajo a arriba (figura 3). ....	238

## ÍNDICE DE FIGURAS

### BLOQUE I: ASPECTOS GENERALES

Figura 1. Estado de conservación del yacimiento, previo a las actuaciones de 1998. Foto: (Vallejo et al, 2011). .....	24
Figura 2. Musealización del yacimiento arqueológico. A: entrada del yacimiento. B: ubicación de sepulturas de la necrópolis de inhumación s. VII a. C. C: vista suroeste de las zanjas donde se hallaron las esculturas y D: vista noroeste de la continuación del recorrido de las zanjas.....	25
Figura 3. Localización del yacimiento arqueológico en relación al municipio de Porcuna en la provincia de Jaén. La imagen de localización de Porcuna en la provincia de Jaén es obtenida de la Web oficial del Ayuntamiento de Porcuna. ....	26
Figura 4. Mapa de temperatura media anual de Andalucía período 1961-1990.....	27
Figura 5. Mapa de precipitaciones medias anuales de Andalucía período 1961-1990.....	27
Figura 6. A) Imagen frontal de la sala del Museo provincial de Jaén, en la que se exhibe el Conjunto escultórico de Cerrillo Blanco y b) vista desde el lateral derecho de la sala. ....	29
Figura 7. Esculturas pertenecientes al conjunto de Cerrillo Blanco. A) Grifomaquia, b) novillo, c) guerrero con caetra colgada al hombro, d) guerrero de doble armadura, e) águila, f) esfinge, g) luchadores, escena de palestra, h) oferente con cápridos, i) casco de guerrero y j) cazador de perdices.....	31
Figura 8. a) Disgregación del soporte de la escultura cabeza de grifo, b) alteración biológica en el fragmento 0643 y c) presencia de restos de color rojo en el fragmento 1005. ....	36
Figura 9. a) restos de adhesivo en el reverso de la pieza Cabeza de grifo; b) uniones de fragmentos de distintas esculturas como en el caso de Novillo toro; c) guerrero de la doble armadura sobre soporte expositivo. ....	39
Figura 10. a) Jinete desmontado atravesando con su lanza al enemigo caído, imagen realizada in situ. b) Propuesta gráfica de reconstrucción material del conjunto escultórico por Negueruela (1990) y c) Restauración virtual del conjunto por el Centro andaluz de Arqueología Íbera, 2015. ....	40

### BLOQUE II: EXPERIMENTAL

#### Capítulo 1

Figura 1. Importancia de la multidisciplinariedad para la preservación de los bienes culturales. ....	54
Figura 2. Microscopio estereoscópico ZEISS Axioscope A1. ....	60
Figura 3. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6300. ....	61
Figura 4. Preparación de la pastilla KBr para su análisis en el espectroscopio portátil Bruker ALPHA.....	63
Figura 5. Análisis de piedra por DRX. Difractómetro X'Pert PRO PANalytical. ....	64
Figura 6. Fragmentos de piedra con nº ref. 0353, 0365 y 1368 para el estudio del soporte.....	66
Figura 7. Piezas estudiadas del conjunto escultórico de Cerrillo Blanco. a) 0365, b) 0353 y c) 1368. Muestreo: (1) polvo superficial y (2) fragmento. Escala expresada en cm. ....	67

Figura 8. Muestra 0365 Roca calcarenita micrítica con predominio de microfósiles. a) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm; b) detalle a 10x campo $\approx$ 1.45 mm, c) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm; y d) 10x campo $\approx$ 1.45 mm. ....	68
Figura 9. Difractograma de la muestra 0365. A) Superficie (01) y b) zona interior (02). Calcita (línea azul) y cuarzo (línea verde). ....	70
Figura 10. Espectro de absorción infrarroja de la materia inorgánica y orgánica de las muestras 0365(1), 0353(1) y 1368(1). ....	71
Figura 11. Variación de cromaticidad y luminosidad de los fragmentos de las piezas íberas de Cerrillo Blanco (1368, 0363, 0365). ....	71
Figura 12. Oferente con cápridos nº ref. 6. Vista del anverso, reverso y detalle de policromía en el reverso respectivamente. ....	74
Figura 13. Fragmentos con nº ref. 0092, 0093 y 0097 con presencia de restos de policromía. ....	74
Figura 14. Muestras de policromía de las piezas 6, 0092, 0093, 0097. ....	75
Figura 15. Imágenes obtenidas con microscopio óptico de la capa de policromía de las muestras 6, 0092 0093 y 0097. ....	76
Figura 16. Iluminación diascópica utilizando luz polarizada con nicoles parcialmente cruzados ( $75^\circ$ ) de las muestras 6, 0092,0093 y a $80^\circ$ la muestra 0097. ....	77
Figura 17. a y b) Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 Kv y c) Espectro de rayos X de la muestra. a) Área de la muestra general y b) área de la muestra puntual. En la muestra 0097 b la flecha indica la localización de restos de microorganismos marinos. Piezas nº 6; 0092; 0093; 0097 respectivamente de izq. a der. y de arriba-abajo. ....	78
Figura 18. Espectro IR de la muestra 6: A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita. Espectro IR de la muestra 6 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja). ....	80
Figura 19. Figura 30. Espectro IR de la muestra 0092: A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, S: sulfato de calcio. Espectro IR de la muestra 0092_1 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja). ....	80
Figura 20. Espectro IR de la muestra 0093: A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, MO: materia orgánica. Espectro IR de la muestra 0093 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja). ....	80
Figura 21. Espectro IR de la muestra 0097: A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, CA: consolidante acrílico. Espectro IR de la muestra 0097 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja), consolidante acrílico (línea azul). ....	81
Figura 22. Detalle de los espectros IR de las muestras 6, 0092, 0093, 0097 (línea negra), soporte pétreo (línea roja) y consolidante acrílico (línea azul) en la región $900-500\text{ cm}^{-1}$ . A: minerales arcillosos, C: calcita, H: hematita, Q: cuarzo, S: sulfato de calcio, Ap: apatito de calcio, M: magnetita y CA: consolidante acrílico. ....	81
Figura 23. Herramientas del cantero Antonio Aguileras Ruedas "Gronzón", autor de La Casa de La Piedra de Porcuna. Foto cedida por L.E. Vallejo Delgado. ....	86
Figura 24. Fragmento de cabeza de un animal, apreciándose la talla de la ceja a base de incisiones paralelas. Nº de ref. 0435. ....	87
Figura 25. A) Pieza 0435. Escala expresada en cm y b) Imagen tomada in situ con una lámpara de luz ultravioleta portable. ....	88
Figura 26. Iluminación episcópica de la muestra 0435 realizada a 63x. ....	88
Figura 27. Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 kV. Imágenes C) y D) muestran ampliada la morfología de los agregados mostrados en las imágenes A) y B), respectivamente. ....	89

Figura 28. a) a) Espectro de rayos X obtenido en un área del agregado de esta muestra mostrado en la figura B. Área (5x5) $\mu\text{m}$ y b) Espectro de rayos X obtenido en un área del agregado de esta muestra mostrado en la figura C. Área (10x10) $\mu\text{m}$ .	90
Figura 29. Espectro IR de la muestra 0435: A: arcillas/plagioclasas, C: calcita, H hematita, OM: oxalatos metálicos, Q: cuarzo, H: hematita. B) Detalle del espectro IR de la muestra.	91
Figura 30. A y b) Cajeadado en ambos lados del casco donde se colocarían cuernos metálicos. (A) Guerrero de la doble armadura. Inventario CE/DA01683/E10 y (b) Casco del guerrero nº2. CE/DA01683/0418.	93
Figura 31. A) Reproducción ideal del casco íbero de Porcuna, completado con alas (Negueruela, 1990), b) el casco de guerrero se completa con una cimera central y cuernos en los laterales (Foto: L. E. Vallejo) y c) reconstrucción infográfica de uno de los grupos del conjunto de Porcuna a partir de datos de Negueruela (Quesada, 1999, 426).	94
Figura 32. Piezas analizadas. A) pieza 224, b) 330 y c) 418.	95
Figura 33. A) M1: aplique-rombo y b) M2: aplique-diente. Escala expresada en cm.	95
Figura 34. Cabeza de caballo de Cerrillo Blanco. Museo Provincial de Jaén. Nº de registro34. Formado por los fragmentos nº 15 y 425 (Navarrete, 1987) a la que se superpone la ubicación y posición correspondiente a los elementos metálicos en color negro.	96
Figura 35. Toma de muestra en el fragmento nº 330.	97
Figura 36. Puntos de muestreo M1 en el aplique-rombo y M2 en el aplique-diente correspondientes a la capa de corrosión metálica y a la capa de concreción terrosa.	97
Figura 37. Iluminación episcópica muestras 0330.	98
Figura 38. Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 Kv. I: ilemita; P: pirita; A: minerales arcillosos; H: hematita.	99
Figura 39. a) Espectro de rayos X obtenido en un área de 35x35 $\mu\text{m}$ .	99
Figura 40. a) Espectro IR de la muestra y b) Detalle del espectro IR de la muestra 0330 (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja) en la región 900-500 $\text{cm}^{-1}$ . A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, M: magnetita, Q: cuarzo, S: sulfato de calcio.	100
Figura 41. Imágenes obtenidas con microscopio óptico de la capa de corrosión y depósitos terrosos superficiales de las muestras M1 y M2.	102
Figura 42. Imagen obtenida mediante electrones retrodispersados de la superficie de las muestras M1 y M2. En la imagen de la izquierda (M2) se aprecia (parte derecha) un agregado de microcristales de textura laminar característicos de goetita. En la imagen de la derecha (M1) se aprecian formaciones globulares características de akaganeita.	103
Figura 43. A y B) Espectros de las muestras M1 y M2, respectivamente. En color negro se representan los materiales silíceos y en color rojo la calcita.	104
Figura 44. A y B) Espectros de las muestras M1 y M2, respectivamente. Corrosión de la muestra.	105
Figura 45. Curva de calibrado correspondiente a la razón de intensidades de calcita y caolín frente a la concentración de caolín. Se han insertado sobre la recta los valores correspondientes a las dos muestras analizadas (cuadrados).	106
Figura 46. Respuesta voltamperométrica de onda cuadrada de una muestra procedente la muestra M1 transferida a un electrodo de grafito en contacto con tampón acuoso HAc/NaAc 0,25 a pH 4,75, en presencia de aire. Potencial inicial +0,85 V en dirección negativa; incremento de paso de 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.	107

Figura 47. Imágenes topográficas tomadas por SECM de la muestra M1 en contacto con una disolución saturada $Bu_4NPF_6/DMSO$ 0.10 M, en presencia de aire. a) $E_T = -1.05$ V, $E_S = 0.00$ V; a) $E_T = +0.75$ V, $E_S = 0.00$ V. ....	108
Figura 48. Posibles armas de destrucción a partir de los grafismos en las figuras: Jinete alancean al enemigo caído (A y D) y novillo-toro (B y C).....	112
Figura 49. Incisión con arrastre de material en la muestra 0581. ....	113
Figura 50. Incisión de arrastre en 0581. ....	113
Figura 51. Iluminación episcópica muestra 0581. ....	114
Figura 52. Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 Kv. A y b) de la muestra 0581. ....	115
Figura 53. a) Espectro de rayos X obtenido en un área de $30 \times 30 \mu m$ de la muestra 0581. ....	115
Figura 54. a) Espectro IR de la muestra 0581; b) detalle del espectro IR de la muestra (línea negra) y del soporte pétreo (línea roja) en la región $900-500 \text{ cm}^{-1}$ A: minerales arcillosos, C: calcita, H hematita, M: magnetita, Q: cuarzo, S: sulfato de calcio. ....	116
Figura 55. Depósitos de color anaranjado en los fragmentos 0530 y 0632 respectivamente. ....	118
Figura 56. Depósitos de color anaranjado en las piezas 0353, 0632 y 0353. ....	119
Figura 57. Iluminación episcópica muestra 0632. ....	119
Figura 58. Imágene en electrones secundarios adquirida a 3 Kv. Muestra 0632. ....	120
Figura 59. Espectros de rayos x obtenidos de un área de la muestra ( $100 \times 100$ ). ....	120
Figura 60. Inclusiones de óxidos en las piezas 0641 y 1273. ....	122
Figura 61. Inclusiones de color marrón en el fragmento 1273. ....	123
Figura 62. Iluminación episcópica de la muestra 1273. ....	123
Figura 63. Imágenes en electrones secundarios adquiridas a 3 kV. A) Imagen general de la muestra, B) detalle de microorganismo, C) cristales equidimensionales, D) agregados laminares en forma de panal de abeja, E) cristales aciculares de naturaleza arcillosa y F) detalle de los cristales aciculares de naturaleza arcillosa. ....	125
Figura 64. Espectros de rayos x obtenidos de un área de la muestra ( $100 \times 100$ ). Muestras 0641 y 1273 respectivamente. ....	125
Figura 65. a y c) Espectro IR de la muestra 1273. A: arcillas/ plagioclasa, C: calcita, H hematita, W: whewellita/weddellita, Q: cuarzo, G: goethita y; b y d) Detalle del espectro IR de la muestra en la región $900-500 \text{ cm}^{-1}$ . A: minerales arcillosos. A: arcillas/plagioclasas, C: calcita, H hematita, W: whewellita/weddellita, Q: cuarzo, G: goethita. ....	126
Figura 66. Probetas piedra policromada aglutinada en agua (A) y agua de cal (AC) y consolidada en Paraloid B72 (P B72) al 5% y 10% respectivamente, dejando una muestra de cada tipo sin tratar. ....	130
Figura 67. Pipeta de volumen ajustable. ....	132
Figura 68. Ensayo de abrasión en consolidantes. a) Primer ensayo de abrasión con 15 ciclos lineales y b) segundo ensayo de abrasión añadiendo un ensayo de abrasión de 35 ciclos. ....	133
Figura 69. Tensión superficial de la gota de agua sobre las probetas de policromía. ....	134
Figura 70. Espectro IR de la muestra de policromía (arcilla disuelta en agua) envejecida 500h. Sin tratar (línea azul), consolidada con paraloid B72 al 5% (línea roja) y consolidada con paraloid B72 al 10% (línea rosa). A: arcilla, C: calcita, Q: cuarzo, H: hematita, S: sulfato de calcio y CA: consolidante acrílico. ....	136

Figura 71. Espectro IR de la muestra de policromía (arcilla disuelta en aguacal) envejecida 500h. Sin tratar (línea azul), consolidada con paraloid B72 al 5% (línea roja) y consolidada con paraloid B72 al 10% (línea rosa). A: arcilla, C: calcita, Q: cuarzo, H: hematita, S: sulfato de calcio y CA: consolidante acrílico. ....	136
Figura 72. Fragmentos amorfos alterados por la acción biológica. Pieza 0087, 0404, 0552 y 0643. ....	141
Figura 73. Estación de los distintos agentes biológicos presentes en las siguientes piezas 0643, 0404, 0552 y 1137. ....	142
Figura 74. Cultivo específico para microorganismos. A) hongos y b) cianobacterias y algas verdes. ....	143
Figura 75. Imagen microscópica de la muestra 0404. Imagen a, b y c, respectivamente. ....	144
Figura 76. Imagen microscópica 100x - 400x de la muestra 1137. Imagen a y b, respectivamente. ....	145
Figura 77. Imagen microscópica de la muestra 0643. Imagen a, b, c y d, respectivamente. ....	145
Figura 78. Imagen microscópica de la muestra 0552. Imagen a y b, respectivamente. ....	146
Figura 79. Imagen microscópica. A) Muestra 0552 en cultivo BG11M; B) Muestra 0643 en cultivo BG11M. ....	146

## Capítulo 2

Figura 1. Ubicación de la ciudad íbera de Ipolca con respecto del yacimiento arqueológico de Cerrillo Blanco y las canteras estudiadas: Porcuna (P), Santiago de Calatrava (SC) y Mercadillo (M). ....	171
Figura 2. Localización de las arcillas estudiadas. A01: Higuera de Calatrava a 20km, A02: Higuera de Calatrava a 20km; A03: Lopera a 20km; A04 Marmolejo a 20km; A05 Marmolejo a 20 km; A06 Andújar a 30km; A07: Alcaudete a 20km; A08 Linares a 50km; A09 Linares a 60km y A10 Carboneros a 70km. ....	173
Figura 3. Estudio de canteras: Cantera de Santiago de Calatrava (SC), Cantera Mercadillo (M) y Cantera de Porcuna (P). A) Vista general de la cantera y b) muestreo. ....	175
Figura 4. Procedencia de la toma de muestras de las arcillas. ....	176
Figura 5. Aplicación del teorema de Pitágoras para calcular la distancia entre el yacimiento de Cerrillo Blanco y los yacimientos minerales. ....	177
Figura 6. Preparación de la probeta. Mezcla homogénea de las distintas arcillas procedentes de un radio de 70 km desde el yacimiento de Cerrillo Blanco, en agua. Los números describen la zona de muestreo: 1) Higuera de Calatrava, radio de 20km; 2) Higuera de Calatrava, radio de 20km; 3) Lopera, radio 20km; 4) Marmolejo, radio de 20km; 5) Marmolejo, radio de 20km; 6) Andújar, radio de 30km; 7) Alcaudete, radio de 20km; 8) Linares, radio 50km; 9) Linares, radio 50km y 10) Carboneros, radio 70km. ....	178
Figura 7. Balanza Hidrostática. ....	183
Figura 8. Muestra 0365 Roca calcarenita micrítica constituida por un fango de foraminíferos. a) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm; b) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm; y c) 10x campo $\approx$ 1.45 mm. ....	185
Figura 9. Muestra SC. Roca calcarenita micrítica con presencia de fragmentos de cuarzo. a) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm; b) 10x campo $\approx$ 1.45 mm; y c) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm. ....	187
Figura 10. Muestra SC. Roca calcarenita micrítica con predominio de microfósiles. a) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm; b) 10x campo $\approx$ 1.45 mm; y c) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm. ....	189
Figura 11. Muestra SC. Roca calcarenita micrítica muy rica en cuarzo. a) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm; b) 3.2x campo $\approx$ 4.2 mm.; y c) 10x campo $\approx$ 1.45 mm. ....	190
Figura 12. Espectro de absorción infrarroja de la materia inorgánica y orgánica de la muestra 1368(2). ....	191

Figura 13. Espectro de absorción infrarroja de los compuestos minerales inorgánicos. 6 = 1393 cm <sup>-1</sup> , 7 = 1084 cm <sup>-1</sup> , 8 = 1035 cm <sup>-1</sup> , 9 = 871 cm <sup>-1</sup> , 10 = 798 cm <sup>-1</sup> , 11 = 711 cm <sup>-1</sup> , 12 = 518 cm <sup>-1</sup> , 13 = 466 cm <sup>-1</sup> , 14 = 415 cm <sup>-1</sup> . .....	192
Figura 14. Espectro de absorción infrarroja de los compuestos minerales inorgánicos. 5 = 1391 cm <sup>-1</sup> , 6 = 1025 cm <sup>-1</sup> , 7 = 871 cm <sup>-1</sup> , 8 = 801 cm <sup>-1</sup> , 9 = 711 cm <sup>-1</sup> , 10 = 513 cm <sup>-1</sup> , 11 = 467 cm <sup>-1</sup> , 12 = 488 cm <sup>-1</sup> , 13 = 415 cm <sup>-1</sup> . .....	193
Figura 15. Espectro de absorción infrarroja de los compuestos minerales inorgánicos. Leyenda: 5 = 1395 cm <sup>-1</sup> ; 6 = 1164 cm <sup>-1</sup> , 7 = 1022 cm <sup>-1</sup> , 8 = 871 cm <sup>-1</sup> , 9 = 795 cm <sup>-1</sup> , 10 = 779 cm <sup>-1</sup> , 11 = 710 cm <sup>-1</sup> , 12 = 460 cm <sup>-1</sup> , 13 = 419 cm <sup>-1</sup> . .....	193
Figura 16. Difractograma de las muestras 0365(2), SC, M y P. Área de exploración 3-70o en 0365(2) y 3-60o en SC, M y P. Leyenda: Cal = calcita; Qtz = cuarzo; Dol = dolomita; Or = ortoclasa. .....	195
Figura 17. Gráfica que representa los elementos identificados por ICP-MS en la muestra 1368_2 y las muestras provenientes de las tres canteras estudiadas. .....	197
Figura 18. Variación de cromaticidad de los fragmentos de las piezas íberas de Cerrillo Blanco (1368, 0363, 0365) y la piedra de la cantera de Santiago de Calatrava (SC), Mercadillo (M) y Porcuna de la superficie más blanca (P-BL) y de la superficie más amarilla (P-AM). .....	199
Figura 19. Variación de luminosidad de los fragmentos de las piezas íberas de Cerrillo Blanco (1368, 0363, 0365) y la piedra de cantera de Santiago de Calatrava (SC). .....	200
Figura 20. Espectro IR de las 10 muestras de arcillas. .....	202

### Capítulo 3

Figura 1. Principales diterpenos tricíclicos en las resinas de colofonia y trementina veneciana. .....	221
Figura 2. Preparación de probetas tipo 1. El aglutinante se ha aplicado sobre la piedra, y antes de secar se ha aplicado el pigmento en seco. Aglutinantes: Agua (A), agua de cal (AC), Huevo (H), Sangre (S), Grasa Animal (G), Cola de Conejo (CC), Caseína (C), Resina de Pino (RP) y Goma Arábica (GA). .....	222
Figura 3. Preparación de probetas tipo 2. Mezcla homogénea de pigmento con los diversos aglutinantes en distintas proporciones. Aglutinantes: Agua (A), agua de cal (AC), Huevo (H), Sangre (S), Grasa Animal (G), Cola de Conejo (CC), Caseína (C), Resina de Pino (RP) y Goma Arábica (GA). La numeración de cada rectángulo indica la proporción pigmento-aglutinante. Se interpreta de arriba abajo y de izquierda a derecha, excepto el aglutinante GA que se interpreta de abajo a arriba. .....	223
Figura 4. Preparación de probetas de policromía. Temple al huevo. .....	224
Figura 5. A) Imagen general del abrasímetro. B) Imagen de detalle de la abrasión sobre la probeta de aglutinantes tipo 1. .....	227
Figura 6. Vista esquemática de la prueba de pelado. .....	228
Figura 7. Ensayo de abrasión en las probetas de tipo 1. Aglutinantes (agua, agua de cal, huevo, sangre, grasa animal, cola de conejo, caseína, resina de pino y goma arábica) más pigmento en seco. .....	233
Figura 8. Ensayo de abrasión en las probetas de tipo 2, grupo 1. A) Pigmento mezclado con agua y b) pigmento mezclado con agua de cal. .....	234
Figura 9. Ensayo de abrasión en las probetas de tipo 2, grupo 2. A) Pigmento mezclado con sangre, b) pigmento mezclado con huevo, c) pigmento mezclado con cola de conejo, d) pigmento mezclado con grasa animal y e) pigmento mezclado con caseína. .....	235

Figura 10. Ensayo de abrasión en las probetas de tipo 2, grupo 3. A) Pigmento mezclado con goma arábica y b) Pigmento mezclado con resina de pino.....	236
Figura 11. Ensayo de pelado en las probetas de tipo 1. Aplicación directa de pigmento en seco sobre soporte impregnado de aglutinante. La superficie de estudio se sitúa a la derecha del rectángulo en un área de 1 cm <sup>2</sup> . .....	237
Figura 12. Ensayo de pelado en las probetas de tipo 2, grupo 1. Pigmento mezclado con agua y agua de cal. .....	240
Figura 13. Ensayo de pelado en las probetas de tipo 2. Pigmento mezclado con aglutinante animal.....	242
Figura 14. Ensayo de pelado en las probetas de tipo 2. Pigmento mezclado con aglutinante vegetal.....	243
Figura 15. Comparativa de ensayo de pelado entre las diferentes probetas de tipo 2. Las referencias de muestras expresadas en la barra del diagrama se nombran de izquierda a derecha con la sigla del aglutinante seguido de la proporción, marcados en negrita de forma alterna para facilitar su lectura. En el temple al huevo se expresa el nº de la probeta entre paréntesis. <b>CC 1-1</b> , CC 1-2, <b>CC 1-3</b> , C 1-3, <b>GA 1-2</b> , C 1-2, <b>C 1-1</b> , GA 1-1, <b>H 1-2 (5)</b> , S 1-2, <b>A 1-4</b> , AC 1-3, <b>C 1-4</b> , H 1-2 (2), <b>CC 2-1</b> , A 1-6, <b>AC 1-2</b> , RP 1-4, <b>GA 1-2</b> , S 1-1, <b>GA 1-3</b> , AC 1-1, <b>H 1-2 (3)</b> , H 1-2(4), <b>A 1-5</b> , GA 1-1, <b>H 1-2(1)</b> , GA 2-1, <b>A 1-2</b> , A 1-1, <b>A 1-3</b> , RP 1-2, <b>A 2-1</b> , AC 2-1.....	244

