

El láser en la restauración de hierros arqueológicos intensamente mineralizados: criterios y protocolo de intervención en el caso de las armas de una necrópolis Vaccea (Valladolid, España)

O laser no restauro de ferro arqueológico intensamente mineralizado: critérios e protocolo de intervenção no caso de armas duma necrópole Vácea (Valladolid, Espanha)

Laser in conservation of intensely mineralized archaeological iron: criteria and intervention protocols in the case of weapons from a Vaccean necropolis (Valladolid, Spain)

JOAQUÍN BARRIO MARTÍN^{1,2*} 
 MARÍA CRUZ MEDINA
 SÁNCHEZ² 
 ANA ISABEL PARDO
 NARANJO¹ 
 IMMACULADA DONATE
 CARRETERO² 
 MARÍA TURÉGANO BOTIJA² 
 CARLOS SANZ MÍNGUEZ³ 

1. Universidad Autónoma de Madrid, Dpto. Prehistoria y Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Avd. Tomás y Valiente 1, módulo X, 28049 Madrid, España

2. Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR) - Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Filosofía y Letras, Avd. Tomás y Valiente 1, módulo X, planta baja, 28049 Madrid, España

3. Departamento de Prehistoria, Arqueología, Antropología Social y Ciencias y Técnicas Historiográficas, Universidad de Valladolid, Plaza del Campus, s/n, 47011 Valladolid, España

*joaquin.barrio@uam.es

Resumen

En este trabajo presentamos la restauración de un conjunto de armas de hierro de la necrópolis Vaccea de las Ruedas de Pintia (Padilla de Duero, Valladolid) fechadas entre el siglo IV AEC. e inicios del II EC. Las condiciones de la cremación y el enterramiento han sido muy perjudiciales para la conservación de las piezas, generando una corrosión muy intensa y su completa mineralización. Esto hizo que las armas se encontraran en un estado muy frágil y quebradizo que dificultaba su restauración, ya que implicaba la eliminación de costras duras y muy adheridas a la superficie y, en ese proceso, las piezas corrían peligro de mayor fragmentación. Nuestra propuesta de intervención es el empleo combinado de técnicas de limpieza abrasiva tradicional junto con la limpieza láser Nd:YAG 1064nm que, además de eliminar productos de corrosión, transforman la superficie en magnetita, un óxido de hierro estable.

Resumo

Neste trabalho apresentamos o restauro de um conjunto de armas de ferro da necrópole Vácea das Ruedas de Pintia (Padilla de Duero, Valladolid) datadas entre o século IV AEC e início do século II EC. As condições de cremação e enterramento foram muito prejudiciais à conservação das peças, originando uma corrosão muito intensa e sua completa mineralização. As armas estavam num estado muito frágil e quebradiço, o que dificultava o seu restauro, pois envolvia a remoção de crostas duras muito aderentes à superfície e, nesse processo, as peças corriam o risco de maior fragmentação. A nossa proposta de intervenção é o uso combinado de técnicas tradicionais de limpeza abrasiva juntamente com a limpeza a laser Nd:YAG 1064nm que, além de remover produtos de corrosão, transforma a superfície em magnetite, um óxido de ferro estável.

Abstract

The aim of this paper is to present the conservation treatment of a set of iron weapons from the Vaccean necropolis of the Ruedas de Pintia (Padilla de Duero, Valladolid) dated between the 4th century BCE and 2nd century CE. The cremation and burial conditions have been very detrimental to their state of conservation, generating an intense corrosion and their complete mineralization. This left the weapons in a very fragile and brittle state that made their restoration difficult, since it implied the removal of hard crusts that were much adhered to the surface and, during this process, the pieces were in danger of further fragmentation. Our proposal is the combined use of traditional abrasive cleaning techniques together with the 1064nm Nd:YAG laser cleaning that, in addition to removing corrosion products, transforms the surface into magnetite, a stable iron oxide.

PALABRAS-CLAVE

Patrimonio arqueológico
 Vacceos
 Hierro
 Limpieza láser
 Conservación
 Magnetita

PALAVRAS-CHAVE

Património arqueológico
 Váceos
 Ferro
 Limpeza a laser
 Conservação
 Magnetite

KEYWORDS

Archeological heritage
 Vaccaei
 Iron
 Laser cleaning
 Conservation
 Magnetite

Introducción

El presente artículo analiza la restauración de un conjunto de armas de hierro procedentes de la necrópolis vaccea de las Ruedas de Pintia (Padilla de Duero, Valladolid) fechadas entre el siglo IV AEC e inicios del II EC. Se trata de seis panoplias de guerrero extraídas en la necrópolis de Las Ruedas, en el yacimiento vacceo de Pintia (Padilla de Duero, Valladolid); un cementerio prerromano con enterramientos en hoyo señalizados por una estela de piedra, cuya cronología abarca desde los siglos IV AEC y II EC (Figura 1). Las panoplias están compuestas por punzones, hojas de cuchillo, puntas de lanza y regatones, puñales y sus vainas, tahalís, cinturones articulados, y los elementos metálicos de las *caetras*: umbos, abrazaderas, tirantes y también arcos de caballo [1-2]. La mayoría de estas piezas están fabricadas de hierro forjado; en ocasiones tienen decoración incisa en el propio hierro, como las abrazaderas de escudo, pueden llevar elementos decorativos nielados incrustados en cobre o bronce, o plaquitas de bronce decoradas cubriendo la chapa de hierro. Los motivos decorativos son geométricos: trenzados y ochos – incisos tanto en el hierro como en las plaquitas de base cobre –, rosetas, granulados, etc., estableciendo juegos de colores dorados y plateados, especialmente en las piezas de la tumba 109.



Figura 1. Vista de un área de la necrópolis vaccea de Las Ruedas de Pintia, con las estelas repuestas indicando la posición de la tumba (foto: CEVFW. U. Valladolid).

Lo que se ha conservado después de la cremación y tras más de dos milenios de enterramiento es la parte originalmente metálica de las armas, pero ahora transformada por la corrosión en un conjunto de compuestos minerales, fundamentalmente de hidróxidos y óxidos de hierro; óxidos, carbonatos y cloruros de cobre de las decoraciones, y todo ello cubierto por depósitos del terreno y amalgamado con la propia corrosión. La caracterización de estos productos fue realizada mediante difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y espectroscopía de plasma inducido por láser, como se detalla en la sección de análisis unas líneas más abajo. La parte orgánica que formaba los enmangues y vástagos de madera, así como los elementos presuntamente de cuero en vainas y escudos, se ha perdido. También hay escasos fragmentos de hueso que han quedado adheridos a algunas piezas, como al tahalí de la tumba 173, o el mango de hueso en la tumba 211, fragmentado pero prácticamente completo, sin rastro de haber estado en la pira funeraria de incineración; en él destaca la decoración incisa geométrica, habitual en piezas similares de industria ósea de la misma cultura vaccea.

Se trata de un conjunto de armas muy interesante desde el punto de vista arqueológico, que requería una restauración urgente y precisa para poder ser estudiado. A la vez, su delicado estado de conservación precisaba de un protocolo ya testado en hierros muy frágiles y el uso de las técnicas avanzadas que no implicaran mayor riesgo para las piezas, en concreto herramientas microabrasivas precisas y tecnología láser, y la posibilidad de comprobar los avances con diferentes estudios analíticos. Esta fue la propuesta de intervención realizada desde el Servicio de Conservación, Restauración y Estudios Científicos del Patrimonio Arqueológico (SECYR) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Materiales

El catálogo completo de piezas restauradas en el presente proyecto lo integran 61 objetos y responde a la distribución por tumbas de la necrópolis vaccea. Para este estudio hemos seleccionado las muestras más representativas de hierro mineralizadas cuya restauración ha sido posible gracias al láser:

- La tumba 107 (SECYR 413-433) contenía la panoplia más abundante, compuesta por 21 piezas muy deterioradas, entre ellas, escudos, umbos (Figura 2a, SECYR 418), abrazaderas o grapas;
- La tumba 109 albergaba la panoplia de cinco piezas (SECYR 434-438) con la decoración más abundante y rica tanto en la empuñadura y en la vaina del puñal (SECYR 436) como también en el tahalí (SECYR 437). Esta decoración estaba cubierta por una dura capa de corrosión de hierro. Las piezas de esta tumba estaban mejor conservadas que la tumba 107. Así, destacaba el estado inicial del umbo de la *caetra* de esta tumba (SECYR 435); conservado prácticamente entero y sin fisuras, salvo por un foco de corrosión donde el núcleo se había perdido. Su estado contrastaba sin duda con el umbo de la tumba 107 (SECYR 418) que había perdido el núcleo metálico, estaba completamente fragmentado y cubierto de ampollas de corrosión (Figura 2b);
- La tumba 133 se componía de una panoplia de cinco piezas (SECYR 439-443) con un estado de conservación mucho mejor que el resto de panoplias, y manteniendo todas ellas la forma inalterada;
- La tumba 173 incluía una panoplia con nueve piezas (SECYR 444-452) en muy mal estado de conservación, muy fragmentadas y con huesos adheridos por la corrosión;
- La tumba 185 mostraba una panoplia formada por un conjunto en bloque (SECYR 303) integrado por cinco piezas: una hoja de puñal de filos curvos, tipo “Villanueva de Teba”, su vaina, el broche de cinturón y la punta de lanza;

- La tumba 211 albergaba también una panoplia abundante compuesta por 16 piezas (SECYR 453-468). En este conjunto destacan otro puñal tipo “Villanueva de Teba”, la lanza, la vaina, un broche de cinturón articulado (Figura 2c, SECYR 457), el colgante de aguja (SECYR 464) y unos fragmentos de vaina y placa de bronce (SECYR 458) que tenían adheridas dos fíbulas de base cobre muy finas y relativamente bien conservadas.



Figura 2. Estado inicial de: a) umbo de la *caetra* de la tumba 107 (SECYR 418), cubierto de carbonatos y con una amplia fragmentación; b) umbo de la *caetra* de la tumba 109 (SECYR 435), cuyo excelente estado de conservación contrasta con el umbo de la tumba 107; c) broche de cinturón articulado de la tumba 211 (SECYR 457), afectado por una intensa corrosión.

El estado de conservación de las armas de Pintia

Para comprender el delicado estado de conservación de estas armas, resulta de interés referirse con mayor detalle al proceso de corrosión originado durante su prolongado enterramiento en los suelos agresivos de la necrópolis de Las Ruedas de Pintia, siguiendo un esquema bien conocido en estudios precedentes [3-4]. La corrosión producida durante el enterramiento ha provocado la pérdida del núcleo metálico del hierro y su transformación en minerales ferrosos que mantienen la forma y estructura general de las piezas, pero careciendo de la tenacidad y resistencia del hierro forjado. De ahí la extraordinaria dificultad de su restauración.

Como es habitual, la corrosión no es uniforme ni idéntica en todas las piezas, ni en todas las tumbas, por ello es preciso anotar las condiciones propias del contenedor geológico donde se asienta la necrópolis de las Ruedas, en pagos de Padilla de Duero, en un área inmediata a la margen izquierda de este gran río, que sería el primer factor de alteración de estas piezas. Los pequeños hoyos para alojar cada una de las tumbas con su respectivo ajuar se practicaron en un substrato geológico formado por arenas y gravas, salvo en la proximidad al paleocauce del actual arroyo de la Vega; una corriente de agua que en época de vigencia del cementerio discurrió en su orilla izquierda por el sector Noreste y Este de la citada necrópolis, hasta desembocar en el inmediato río Duero (Figura 3). Este curso antiguo hubo de generar las lógicas inundaciones del área inmediata de la necrópolis, pues en su momento se había construido una escollera seguramente con el objetivo de poder amortiguar o impedir la inundación del espacio funerario sagrado de estas gentes vacceas. Por tanto, la alternancia de ciclos de mayor humedad en el suelo con otros de mayor sequedad, provocados no solo por las precipitaciones sino por las inundaciones del arroyo inmediato, potenciaron la corrosión de los metales en este suelo arqueológico, especialmente de los hierros.

El equipo científico de campo ha confirmado a lo largo de los años de excavación en esta necrópolis vaccea que el grado de alteración de los objetos de hierro del ajuar es muy distinto según fuese la profundidad a que se había practicado el hoyo de enterramiento. Mientras que las tumbas de cronología más reciente (II-I AEC) situadas a mayor profundidad ofrecían una muy mala conservación de los objetos de hierro (por ejemplo, la tumba 185), las de cronología más antigua (IV-III AEC) excavados en los suelos arenosos más someros presentaban las piezas de hierro en un estado de conservación algo mejor.

Otro importante factor de alteración fue el proceso de cremación al que fueron sometidas las armas de la panoplia junto a su propietario. Este efecto térmico a unas elevadas temperaturas generó un impacto muy grave en los metales, acelerando su corrosión [5]. En esta necrópolis hay evidencias de la cremación de las armas y otros elementos metálicos junto con el cadáver en la pira, como se pone de manifiesto en el hallazgo de una fibula de bronce con evidentes signos de deformación por calor en la tumba 9 de este cementerio vacceo de Las Ruedas [6].

Por otro lado, aquellas piezas que tenían decoración de cobre o se encontraban cerca de otras decoradas presentaban también productos de corrosión de cobre, especialmente cloruros. Estos casos en que en las piezas tenían una doble naturaleza metálica evidenciaban claramente la corrosión galvánica, en la que el hierro se había corroído en beneficio del cobre. Un ejemplo de ello sería el broche de cinturón articulado de la tumba 211 (Figura 4, SECYR 457), que incluye dos piezas de hierro con una placa superpuesta de bronce con decoración incisa y varios fragmentos de este mismo tipo de placa de aleación de cobre. En cada caso la corrosión era diferente: mientras la plaquita desprendida del cinturón y aislada del contacto directo con el hierro se había transformado por completo en minerales de cobre, las piezas mixtas en su construcción original cobre-hierro conservaban la plaquita decorativa de base cobre en muy buenas condiciones, con un grosor original considerable, mientras que la placa estructural de hierro estaba totalmente corroída y desnaturalizada.

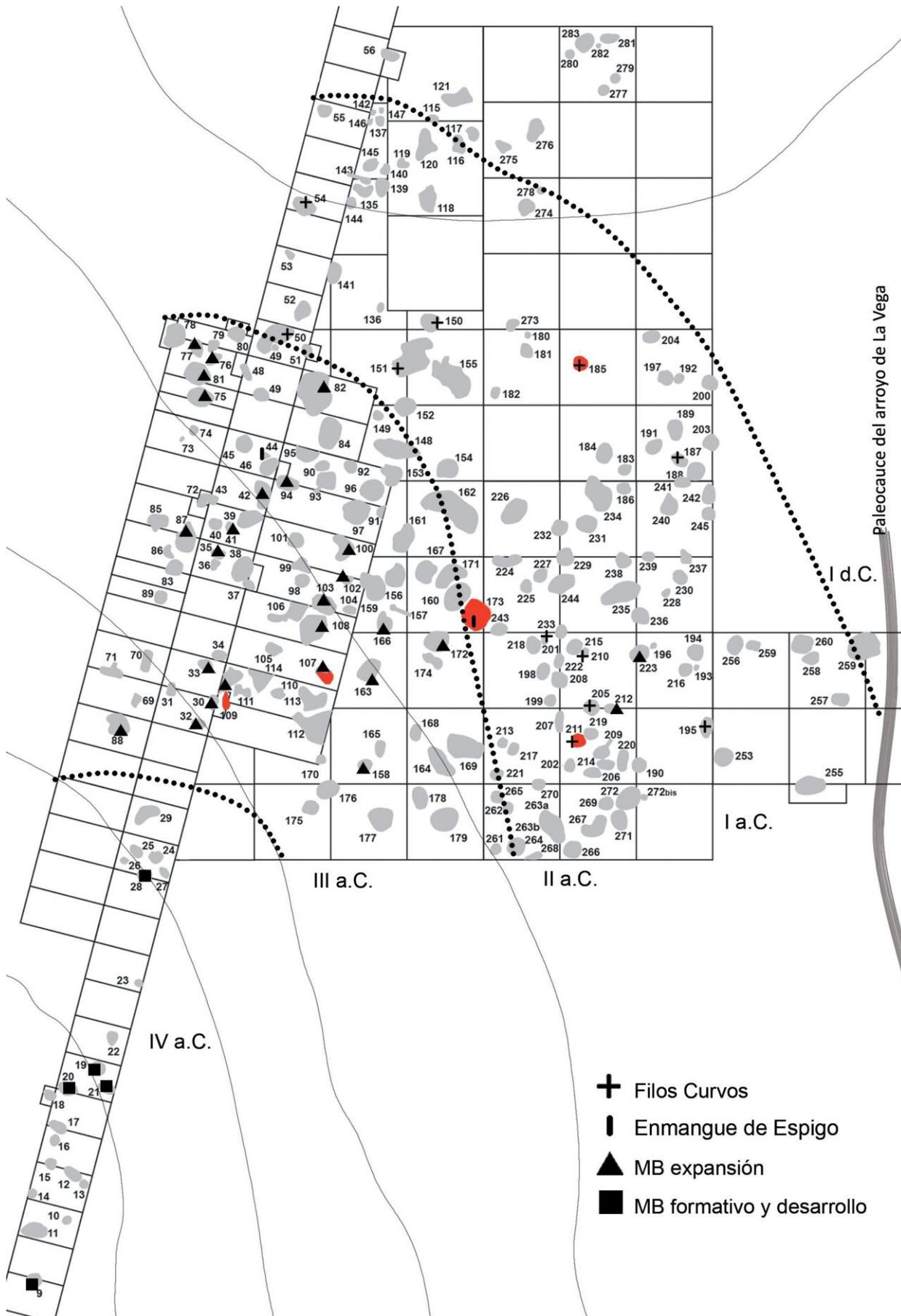


Figura 3. Plano general de las tumbas excavadas en la necrópolis de Pintia con indicación del paleocauce antiguo (CEVFW. U. Valladolid). Los puntos rojos corresponden a las tumbas en las que se han encontrado las armas.



Figura 4. Comparativa entre el buen el estado de conservación de la decoración de aleación de base cobre unida al hierro a causa de la corrosión galvánica (pieza inferior) y de la plaquita separada del hierro, mucho peor conservada (pieza superior). En ambos casos se muestra el estado tras la restauración de las piezas (SECYR 457).

Además de los productos de corrosión propios de los metales, las piezas mostraban numerosos depósitos del terreno, especialmente cantos de cuarcita de todos los tamaños y granos de sílice, totalmente adheridas a la superficie de los objetos por medio de la corrosión. Todos estos factores han determinado el estado de conservación de las armas, caracterizado por los siguientes rasgos:

- El metal se ha mineralizado por completo, transformándose su interior en hidróxidos de hierro sin consistencia, dejando las piezas extremadamente frágiles (Figura 5a) y, en los peores casos, muy fragmentadas, como es el caso del umbo de la tumba 107 (Figura 2a). Esta situación deriva fundamentalmente por la cremación y el contexto geológico de las tumbas;
- Las armas presentan una costra externa muy resistente y dura formada por cuarcitas, arenas y tierras provenientes del estrato arqueológico, amalgamadas por la corrosión del hierro (Figura 5b);
- Algunas piezas también están cubiertas por un depósito compacto y grueso integrado por carbonatos de calcio y silicatos;
- La superficie de las piezas está laminada y hojaldrada, fruto de la intensa corrosión sobre hierros sometidos a forja;
- En algunos casos concretos, bajo los depósitos y costras de corrosión, la superficie original se ha transformado en una capa de magnetita homogénea y resistente que conserva los detalles incisos de la pieza;
- Las piezas con decoración de cobre tienen una capa muy dura de productos de corrosión de hierro cubriendo esta decoración, a causa de la corrosión galvánica (Figura 5c).

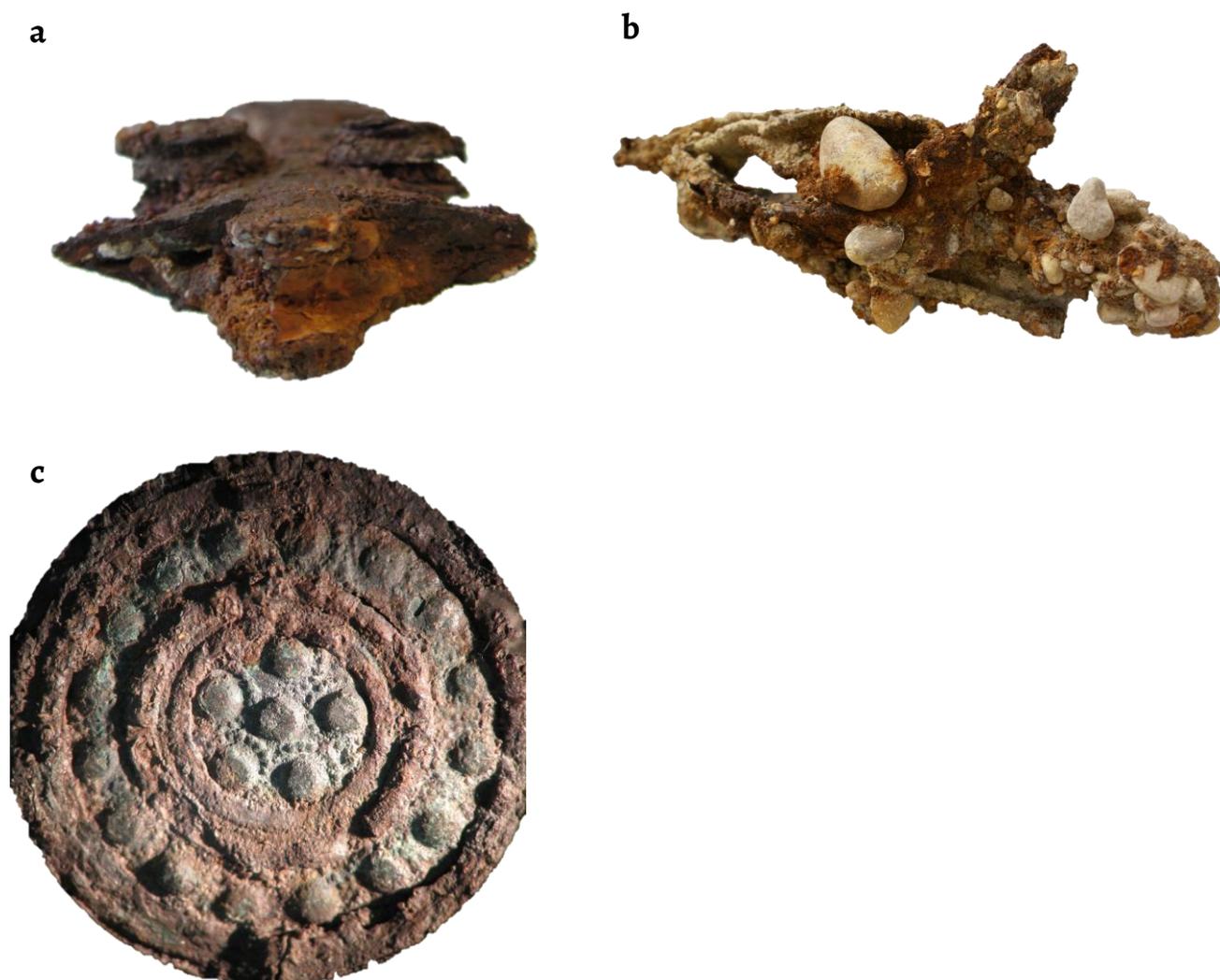


Figura 5. Detalles de: *a*) la completa mineralización de la hoja de puñal de la tumba 109 (SECYR 436) en el interior de la vaina; *b*) la potente costra exterior de productos de alteración de la panoplia de la tumba 185 (SECYR 303); *c*) la restauración iniciada de uno de los nielados de cobre de la vaina del puñal de la tumba 109 (SECYR 436), donde se ha retirado parcialmente la película de óxidos de hierro que cubría la decoración de cobre (ampliación 20×).

Análisis de las piezas

Como viene siendo una norma en el trabajo del laboratorio SECYR-UAM, en paralelo a la restauración de las piezas se desarrolló una investigación arqueométrica encaminada al conocimiento y caracterización de los materiales. Para ello se llevaron a cabo pruebas diagnósticas antes, durante y después del tratamiento, con el fin de identificar la composición de ciertas piezas y los efectos del tratamiento, especialmente de la aplicación del láser. Gracias a la naturaleza tan homogénea de los hierros forjados no fue necesario analizarlos todos, sino una muestra representativa de los mismos. Además, una caracterización más extensa no hubiese tenido un mayor impacto en la elección de un tratamiento de conservación. Por otro lado, el estado de mineralización de estas armas proporcionaba pocas opciones de análisis valiosas aparte de las que presentamos aquí, salvo que hubiésemos optado por seccionar alguna de las piezas; un criterio muy alejado de nuestros principios de conservación, aunque por desgracia habitual en la práctica operatoria de ciertos arqueómetros de la metalurgia antigua. A nuestro modo de ver, no hay deontología científica que justifique el sacrificio del enfermo que se pretende tratar y curar.

Las técnicas de examen y análisis empleadas

Análisis radiográfico

Realizado en el Instituto de Patrimonio Cultural de España (IPCE). Este es el primer examen de las piezas, antes de comenzar cualquier tratamiento. Las imágenes obtenidas mediante rayos X permiten conocer su estructura interna determinando la presencia y gravedad de las fracturas, fisuras o roturas. También permiten tener constancia de datos de su tecnología como la existencia de ensamblajes, uniones, espigas o remaches. Pero sin duda, en este caso, el resultado más significativo fue la posibilidad de documentar la decoración compuesta por otro metal distinto al hierro, cobre, y que no se veía a simple vista pues estaba subyacente bajo la corrosión de hierro (Figura 6, pieza derecha, SECYR 441). También se comprobó que había decoración incisa de motivos geométricos por cajeadado en los pomos, guardas y vainas de algunos de los puñales. En definitiva, como suele ser habitual cuando se radiografía este tipo de objeto con potentes costras de corrosión, los datos resultan determinantes para abordar su restauración.

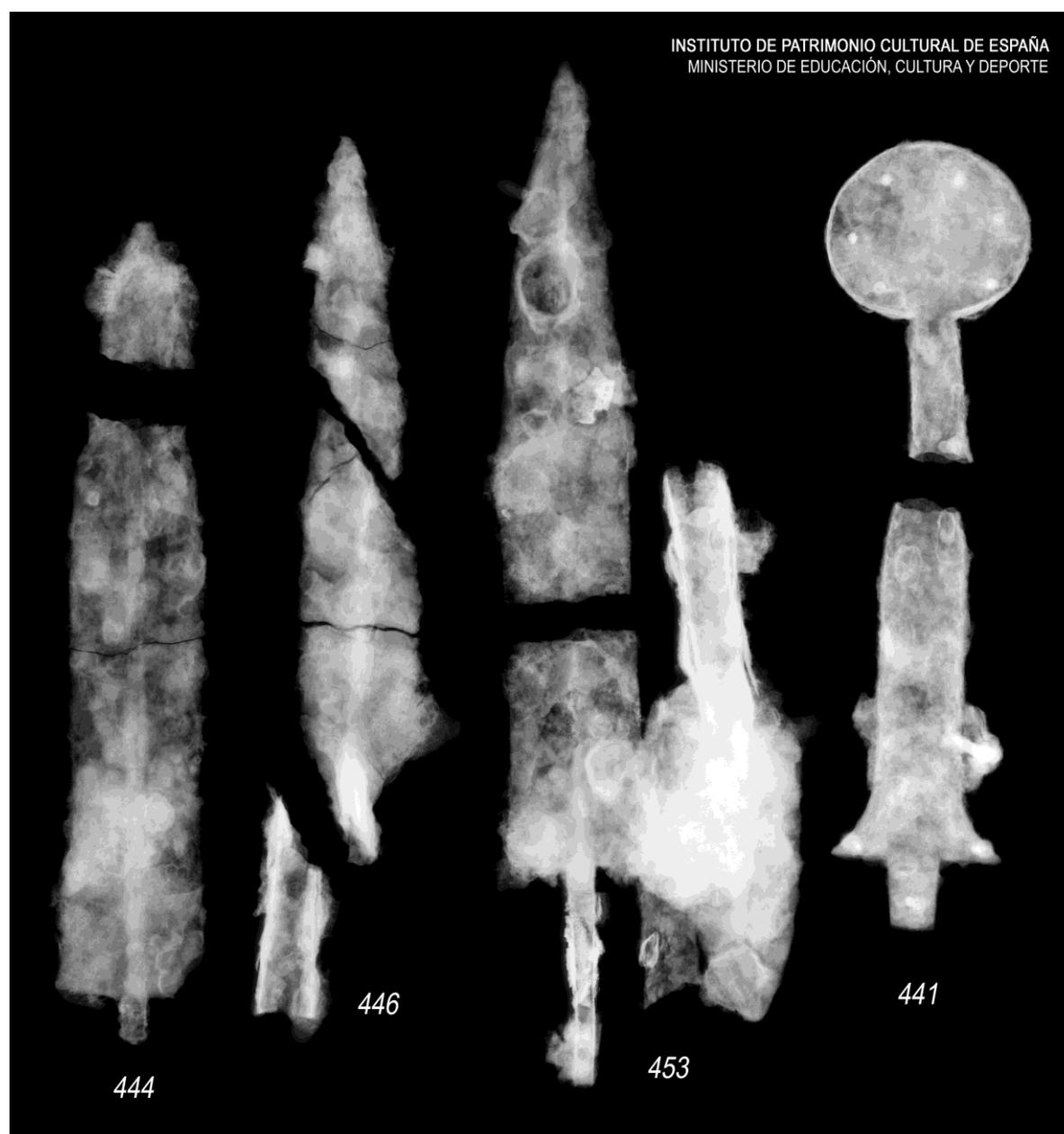


Figura 6. Placa RX de algunas de las armas de la necrópolis de Pintia, donde se reconoce la intensa pérdida de núcleo metálico en todas ellas, especialmente en las piezas SECYR 444, 446 y 443, además de numerosas fracturas, fisuras y ampollas (IPCE, Laboratorio de Análisis Físicos).

Difracción de rayos X (XRD), Fluorescencia de Rayos X (XRF) e Espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS)

Realizadas, la difracción de rayos X (XRD) en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI-UAM), fluorescencia de rayos X (XRF) y espectroscopía de plasma inducido por láser (LIBS) en el SECYR-UAM. Estas tres técnicas analíticas han permitido caracterizar los productos de corrosión del hierro y diferenciarlos de los depósitos de otros minerales sobre la superficie de los objetos, así como de los metales usados en la decoración de las armas, todos ellos de base cobre. Especialmente interesante ha sido el resultado de la analítica realizada sobre la superficie de hierro tratada con láser, que ha revelado que se trata de una pátina de magnetita, un óxido de hierro estable. Las técnicas XRF (Figura 7a) y LIBS (Figura 7b) se emplearon sobre piezas completas, sin toma de muestra, antes, durante o después de la realización del tratamiento. Con XRF se aprecia una composición mayoritaria de cobre con escasos residuos de estaño y posiblemente de arsénico (elemento de habitual aparición en los metales de base cobre de época protohistórica en la Península Ibérica). Los espectros semicuantitativos de LIBS usado para la identificación elemental de dos láminas de la pieza SECYR 457: una corroída y otra dorada, determina que la composición mayoritaria de cobre y trazas de estaño es muy similar a la detectada con XRF, aunque ahora se reconoce los compuestos de óxidos de hierro y carbonatos de cobre en el área corroída, junto a otros productos como sílice, aluminio y magnesio procedentes de las tierras amalgamadas. Con esta técnica no se reconocen las trazas de arsénico.

En el caso de la XRD se ha hecho con incidencia rasante sobre la superficie más plana de la pieza y el resultado también ha puesto de manifiesto cómo, tras la limpieza con láser, hay una mayor señal de los compuestos estables de hierro, como la magnetita (Figura 8).

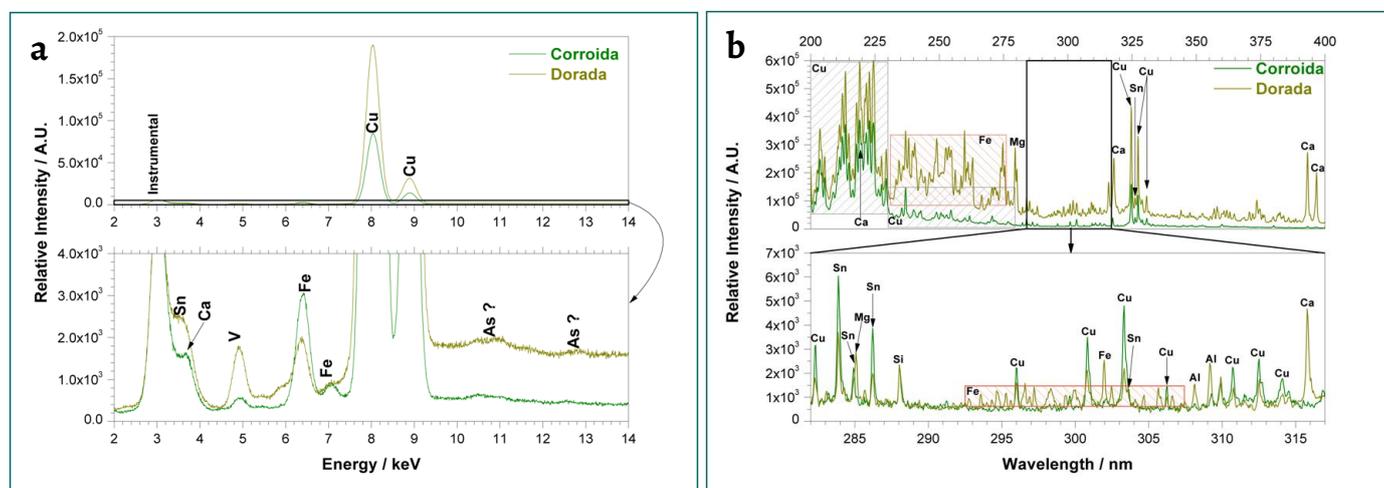


Figura 7. Espectros: a) de XRF de SECYR 457 para la discriminación de dos chapas; b) semicuantitativos de LIBS para la identificación elemental de dos láminas de la pieza SECYR 457: una corroída (verde) y otra dorada (dorada).

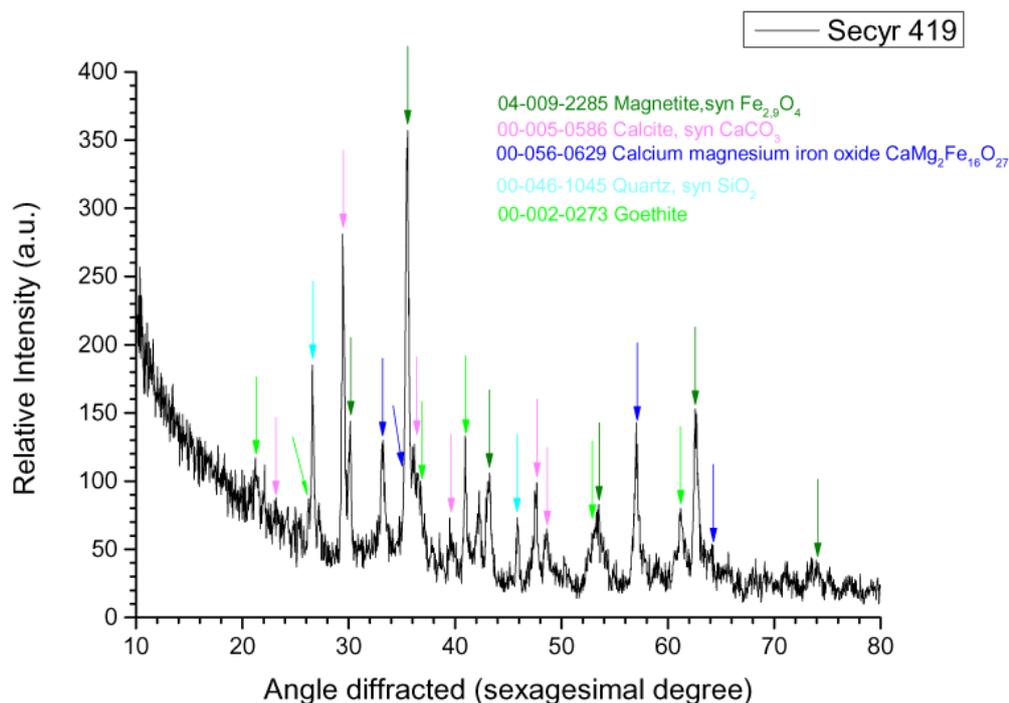


Figura 8. Difractograma en abierto XRD sobre la superficie original de la aleta de escudo de la tumba 107, SECYR 419) después de la aplicación del láser, donde se aprecia la preminencia de la magnetita en la pátina del hierro; lógicamente aún persisten algunos minerales de la corrosión inicial del hierro y de las tierras del contenedor geológico del enterramiento.

El papel del láser como herramienta de restauración del hierro arqueológico

Los métodos habituales de restauración de los hierros de procedencia arqueológica muy mineralizados han sido diversos según la disponibilidad técnica de cada momento histórico y según los criterios de intervención imperantes en esa época, pasando por los electrolíticos y electroquímicos [7-8], los químicos y los mecánicos manuales o bien con el uso de diverso instrumental. Desde los años 80 del siglo XX se ha producido una primacía casi total de los procedimientos mecánicos, que aún hoy en muchos casos sigue vigente según las condiciones de la pieza a intervenir [9]. Sin embargo, aunque estos métodos, especialmente los mecánicos, son eficaces a la hora de tratar hierros arqueológicos, tienen, también, importantes inconvenientes en piezas frágiles como las que nos ocupan. El propio funcionamiento de la limpieza mecánica por microabrasión, ya sea con microtorno o microchorro, supone la aplicación de fuerza o la proyección de un abrasivo para eliminar los productos de corrosión y, en ambos casos, esto puede conllevar la fracturación de las piezas, el rayado de las mismas o la pérdida de la superficie. Un resultado similar se obtendría con el uso de la espátula de ultrasonidos, cuya vibración interna podría derivar en la apertura de fracturas o desintegración de piezas sin cohesión interna, como son las de Pintia. De ahí la importancia de saber hasta dónde se deben emplear estas técnicas y hallar un sistema complementario de limpieza que aborde con éxito las lagunas de los sistemas tradicionales. Desde comienzos del siglo XXI esa nueva herramienta ha sido el láser, empleada con óptimos resultados [10-12], como también hemos recogido en trabajos anteriores [13-17]. Es una técnica excelente que no desbanca a las limpiezas tradicionales, sino que puede combinarse con ellas.

Para entender las ventajas del láser como técnica de limpieza en restauración, conviene recordar sus principales características y rasgos generales [10-11,18-19], comenzando por

destacar que se trata de una radiación luminosa (laser es el acrónimo en inglés de Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation):

- Es un haz de luz monocromática, es decir, tiene una única longitud de onda
- Presenta coherencia temporal y espacial
- Direccionalidad, fácilmente focalizable
- Emisión que permite transportar energía de alta intensidad
- Todo ello combinado es capaz de generar procesos de transformación

Su eficacia en restauración deriva de estas propiedades, especialmente de la última: la ablación o fotoablación es el principal fenómeno por el cual limpia el láser [20]. Durante esa ablación, se generan procesos de (1) vaporización rápida e ionización, (2) espalación, y (3) procesos de contracción y dilatación, tres fenómenos que suelen producirse en conjunto, y que conllevan la eliminación de los productos de corrosión superficial de los hierros arqueológicos muy corroídos y frágiles que, de otro modo, sería prácticamente imposible restaurar. Las ventajas de la limpieza láser pueden resumirse en cinco puntos:

1. al tratarse de una luz focalizada, no se ejerce presión, ni vibración, ni abrasión sobre la superficie; asimismo se evitan los productos químicos que pueden quedar remanentes y ser perjudiciales a futuro. Por ello esta técnica puede ser definida como muy poco invasiva;
2. la diferente absorción del haz láser por parte de los diversos materiales y substratos, en función de distintos factores como la naturaleza y cohesión del material, su color, la reflectancia de la superficie, la intensidad de la luz, etc. Esta diferencia en absorción provoca una eliminación selectiva de los productos de deterioro;
3. gran control durante el proceso, pues la materia que se va retirando con cada pulso es muy escasa, de pocos micrones, y así la limpieza se efectúa de modo progresivo. Este es un rasgo importante para mantener la integridad de las pátinas y la superficie original en los metales;
4. el control y precisión que permite el equipo láser con el que desarrollamos este trabajo, un El.En. EOS 1000 Nd:YAG Short Free Running (SFR) que trabaja en el infrarrojo cercano ($\lambda:1064$ nm y con una duración de pulso entre 60-120 ms). Es un equipo muy versátil en el que se pueden modificar sus parámetros principales, como la energía; el Spot y la frecuencia. La precisión está relacionada con todos estos parámetros y con la salida del haz a través de una fibra óptica y un manípulo muy ligero, con el que se enfoca el láser sobre todo tipo de superficies, adaptándose a las topografías irregulares de los hierros arqueológicos;
5. este sistema de limpieza es seguro para los profesionales que lo manejen, siempre que se establezcan y respeten los protocolos de seguridad, el empleo de equipos de protección individual y colectivo (EPI y EPC).

Con respecto a los inconvenientes que pueden surgir con el láser, al igual que en el resto de tratamientos mecánicos y químicos, este puede implicar riesgos serios para el/la restaurador/a o la pieza por hacer un uso inadecuado de la técnica. Por ello requiere una excelente formación en el manejo del equipo concreto que se vaya a utilizar y con protocolos de trabajo adecuados y adaptados a cada material, fruto de una amplia experimentación. De forma específica en la restauración de metales arqueológicos, hemos detectado la necesidad de tener una precaución específica con el riesgo de provocar microfusiones sobre la superficie de los metales blandos o más conductores. Estas microfusiones surgen por el rápido y excesivo calentamiento y enfriamiento de materiales como el plomo y la plata, pero en nuestra experiencia sobre hierros arqueológicos nunca se ha dado este problema.

Criterios de restauración

Parece oportuno referirse a los criterios de restauración que hemos seguido en la intervención de las armas de Pintia, y que deben hacer referencia obligada a la implantación de nuevas tecnologías en metales arqueológicos con estas condiciones. A pesar de que las Cartas y Documentos deontológicos de Restauración no se refieren específicamente a la intervención en metales arqueológicos, de su lectura detenida se pueden entresacar algunos principios generales que han guiado nuestra actuación.

El uso de una tecnología innovadora como el láser en un campo tan delicado como el de la conservación y restauración de los metales de procedencia arqueológica debe contar con el sustento de los principios deontológicos más actuales. Al surgir como tal investigación aplicada se ha apoyado en las ciencias analíticas y experimentales, como apuntaba el punto 5º de la Carta de Atenas (1931) [21] y luego recogía explícitamente el artículo 2 de la Carta de Venecia (1964): “La conservación y restauración de monumentos constituye una disciplina que abarca todas las ciencias y todas las técnicas que puedan contribuir al estudio y la salvaguarda del patrimonio monumental” [22]. Con el paso del tiempo este criterio se ha hecho más manifiesto, conduciendo la tarea de conservación y restauración hacia una actividad multidisciplinar. En este sentido, el punto 10 de la Carta de Cracovia (2000) indicaba: “Las técnicas de conservación o protección deben estar estrictamente vinculadas a la investigación pluridisciplinar científica sobre materiales y tecnologías (...) Cualquier material y tecnología nuevos deben ser probados rigurosamente, comparados y adecuados a la necesidad real de la conservación” [23]. Como se pone de manifiesto en este párrafo, el uso de tecnologías de vanguardia como el láser está perfectamente justificado siempre que se apoye en estudios arqueométricos positivos a su aplicabilidad y que certifiquen su aportación en la resolución de los problemas junto a los métodos tradicionales.

Por otra parte, en la restauración de materiales arqueológicos metálicos, la recuperación de la superficie original y el mantenimiento de su pátina es el criterio de mayor trascendencia aceptado en la deontología internacional y, por ello, en el trabajo con láser ha primado en todo momento ese respeto a la autenticidad de las piezas. El concepto de autenticidad viene ya recogido en la introducción a la Carta de Venecia (1964) y se repiten las referencias a su importancia en el resto de las Cartas de Restauo. Sin embargo, es en el punto 6 de la Carta de Cracovia (2000) donde se confiere a este principio un papel destacable, incluyéndose también en el apartado de Definiciones como “la suma de características sustanciales, históricamente determinadas: del original hasta el estado actual, como resultado de las varias transformaciones que han ocurrido en el tiempo” [23]. Debe reconocerse tanto la autenticidad del contenido material como del inmaterial de la pieza (en la materia física constituyente y en el contenido histórico representado). Este rasgo que protege el principio mencionado es imprescindible en los bienes del patrimonio arqueológico metálico, quizás porque la autenticidad es la referencia obligada y necesaria para los elementos pertenecientes a las denominadas culturas antiguas. El respeto a esta identidad auténtica es una de las premisas fundamentales en las actuaciones englobadas en el proceso de conservación/ restauración, también con las nuevas herramientas tecnológicas, aun siendo conscientes de que toda intervención sobre metales arqueológicos, dado su deficiente estado de conservación, lleva aparejada una cierta dosis de pérdida o modificación de esa autenticidad. Según nuestra experiencia, el láser es la técnica que mejor puede preservar estas condiciones de autenticidad en muchos de estos objetos.

El siguiente criterio aplicado es el de mínima intervención, que prima en la conservación arqueológica actual. Este supone que el proceso de intervención debe ser el mínimo exigible conforme a la situación específica de cada pieza y de sus productos de deterioro, que permita la estabilización y garantice la permanencia de estas piezas en el futuro. Quizás siga siendo muy útil la premisa “restauración en función de la conservación”, siempre privilegiando los aspectos preventivos antes que curativos, y ya expresada en su momento con claridad en las teorías brandianas. En el punto 5 de la Carta de Cracovia (2000) se refiere a este criterio general

haciendo una mención expresa al patrimonio arqueológico: “Como en el resto de los casos, los trabajos de conservación de hallazgos arqueológicos deben basarse en el principio de mínima intervención” [23].

No obstante, este criterio de mínima intervención debe ir de la mano del criterio de recuperación de la legibilidad, es decir, la recuperación de la entidad de las piezas mediante el descubrimiento de sus superficies originales que pudieran quedar en los distintos objetos. En el caso de las armas de hierro de Pintia cubiertas por costras de productos de alteración muy espesos y cubrientes, su legibilidad solo era posible si se efectuaba la retirada completa de los productos de deterioro que ocultaban la superficie original del arma de hierro. Siguiendo la denominación de las cuatro zonas de corrosión [3, 24], se trataba de retirar las dos primeras capas de corrosión más externas, formada la primera por tierras y piedras del contenedor del suelo (*soil* [S]) y, la segunda, por la mezcla de óxidos y tierras del estrato más externo de los productos de alteración (*transformed medium*, [TM]). Con su eliminación se dejaba a la vista la capa más densa (*dense product layer*, [DPL]), integrada en este caso por una mezcla de óxidos, hidróxidos y carbonatos (goetita, magnetita y maghemita). Esta capa es suficientemente compacta como para evitar la difusión de oxígeno y, por ello, es la más estable frente a la corrosión, su pátina, que puede conservar las huellas originales del objeto, su forma y su decoración. La cuarta zona definida por estos autores es el núcleo metálico (*metal*, [M]), que no debe salir a la luz, sino quedar protegido bajo la pátina estable.

En definitiva, estos principios sustentan nuestra “ética de restauración” que podemos resumir brevemente en el mantenimiento de la autenticidad, el respeto de la pátina y superficie original, la mínima intervención ajustada a las necesidades de la pieza, la multidisciplinariedad en la investigación exhaustiva de los problemas y causas de deterioro, la conservación preventiva que garantiza la seguridad física de las piezas, y la evaluación constante de las técnicas de vanguardia usadas en restauración.

Protocolo de restauración

El conjunto de armas tenía un estado de conservación relativamente homogéneo por lo que el tratamiento aplicado siguió la misma pauta, adecuando los tiempos y las técnicas a la singularidad de cada pieza.

El objetivo de la primera fase era eliminar las tierras y piedras que cubrían los objetos. El estrato más superficial y menos adherido se retiró sin dificultad con una limpieza manual, y un segundo estrato compuesto por cantos de río de diversa granulometría y fuertemente adheridos con los óxidos de hierro requirió del uso de herramientas de apoyo. Primero, con la espátula de ultrasonidos se separaron las piedras menos cementadas del bloque. Segundo, la aplicación del microchorro y microtorno debilitó la amalgama de óxidos en torno a cada piedra, para posteriormente desprenderlas sin problemas con ayuda mecánica. La extrema fragilidad de algunas panoplias, como las de las tumbas 185 y 211 hizo muy dificultosa, incompleta y lenta esta primera retirada de los productos más resistentes. A pesar del extremo cuidado, no pudieron evitarse algunas fracturas en las zonas de máxima debilidad, que ya se habían identificado gracias al estudio radiográfico inicial.

En la segunda fase el objetivo era rebajar la resistente corrosión intermedia de granos de cuarzo y óxidos de hierro de las zonas más compactas y para ello fue necesario utilizar el microchorro con un abrasivo de óxido de aluminio. Para las ampollas más endurecidas se combinó puntualmente con el microtorno, regulando la rotación para evitar las vibraciones. La aplicación cuidadosa y la alternancia precisa de ambas técnicas dieron un buen resultado para rebajar la corrosión, acercarnos a la superficie original y descubrir paulatinamente la decoración conservada en las empuñaduras, vainas y tahalíes de las armas más ricas, por ejemplo, los nielados o damasquinados con hilos y las placas de cobre.

El objetivo de la tercera fase era perfeccionar la limpieza de la pátina original compuesta fundamentalmente por hidróxidos u oxihidróxidos de hierro, como la goetita, y estabilizar la superficie transformando estos compuestos inestables en óxidos, en concreto en magnetita

tipo espinela. Este procedimiento se realizó enteramente con láser, con el equipo descrito en líneas anteriores, que iba transformando y estabilizando poco a poco la superficie irradiada. Visualmente, esta nueva capa se identifica fácilmente porque el color se oscurece y la capa se va compactando a medida que se aplica láser. Si tratamos de repetir, enfocando el láser sobre la zona ya tratada, comprobamos que esta nueva superficie tiene menor capacidad de absorción del láser y su efectividad también baja enormemente. Por ello, para seguir limpiando y alcanzar una mayor estabilidad de la zona, combinamos cada pasada del láser con una suave limpieza mecánica de la superficie mediante cepillado. Así, retirados los depósitos menos adheridos de la zona irradiada, permanecen las áreas transformadas más compactas y se puede aplicar una segunda pasada de láser. Este procedimiento se repite hasta que el/la restaurador/a comprueba que el cepillado ya no elimina partículas y valora que la zona ha quedado consistente y dura.

Esta es una de las aportaciones más interesantes del láser, que además de vaporizar una parte de los productos de corrosión, transforma otra, mejorando el comportamiento de la capa frente a la futura corrosión, pues los compuestos tipo espinela son poco permeables al oxígeno, y por ende muy estables (Figura 9). Además, el aspecto estético es inmejorable, pues se trata del mismo compuesto que la pátina original del hierro: la magnetita. Para establecer los mejores parámetros de limpieza nos basamos en las experiencias positivas del laboratorio de los últimos años en la restauración de piezas metálicas de naturaleza y estado de conservación similar [25], y en las propias pruebas realizadas sobre las armas de Pintia (Tabla 1).

La cuarta fase del tratamiento consistió en la integración de fragmentos, y la reintegración matérica y cromática. Los fragmentos desprendidos durante la limpieza se fueron adhiriendo con resinas epoxídicas (Araldít) cargadas con pigmentos naturales, consiguiendo que la pieza mantuviese siempre cierta solidez (Figura 10a). También fue preciso colocar refuerzos de fibra de vidrio en el interior de vainas y grapas de escudo adheridos con resina acrílica Paraloid B72. El objetivo de la reintegración matérica era aportar consistencia estructural al objeto, por ejemplo, en fracturas antiguas que ya no casaban correctamente, rellenando pequeñas lagunas también con una resina epoxídica (Balsite) cargada con pigmentos naturales para darle un tono de base similar a la pátina del hierro de las piezas. Esta resina resulta apropiada porque es fácil de manipular, es estable y ha ofrecido resultados muy positivos en otros casos de restauración de elementos metálicos arqueológicos con estados de conservación similares a los recogidos en nuestro trabajo [26]. La reintegración cromática se realizó al final del tratamiento (tras la primera capa de protección) con pigmentos naturales aglutinados con Paraloid B-72.



Figura 9. Acabado obtenido con el láser de la panoplia de la tumba 211 (SECYR 453); se observa la capa de magnetita que cubre superficie original de la pieza.

Tabla 1. Parámetros medios de láser utilizados con el equipo EOS 1000 Nd:YAG 1064nm SFR sobre las capas de corrosión formadas sobre el hierro original.

Láser EOS 1000 Nd:YAG 1064 nm Short Free Running	Energía (mJ)	Spot (mm)	Frecuencia (Hz)	Fluencia J/cm ²
Hidróxidos	100	5	2-6	0,5
Acabado	200	10	4-6	0,3



Figura 10. Estado final, después de la restauración, del: a) umbo de la tumba 107 (SECYR 418); b) umbo de la tumba 109 (SECYR 435); c) broche de cinturón articulado de la tumba 211 (SECYR 457).

En la quinta fase del tratamiento se planteó un tratamiento inhibitor de las piezas, con el objetivo de evitar su corrosión futura. Como hemos visto, en conjunto, las armas de Pinta presentaban poco núcleo metálico, por lo que la inhibición se limitó a las piezas mixtas con decoración de base cobre que sí eran susceptibles de corroerse en el futuro, y a aquellas que mostraban más núcleo metálico (como por ejemplo el umbo de la tumba 109, [Figura 10b](#)). Además, los inhibidores como en nuestro caso el Benzotriazol (BTA) [27] al 3 % en alcohol, son productos tóxicos cuyo uso debe reducirse a lo imprescindible, ya que afecta en el momento de aplicar el producto, y la pieza inhibida sigue emitiendo vapores durante mucho tiempo (a pesar de la doble capa de protección que se aplica a continuación).

La última fase de la restauración de las piezas de Pintia fue la protección final, que aportaba una mayor solidez a las armas tratadas. Para ello se aplicaron dos capas, siguiendo un protocolo habitual en piezas de estas características; una primera impregnación de resina acrílica (Paraloid B-72) al 3 % en acetona:xileno y, una vez evaporada, al menos 48 horas tras esta primera aplicación, una segunda capa de cera microcristalina (Cosmolloid H-80) al 10 % en eter de petróleo (White Spirit) [28].

La conservación preventiva es otra fase imprescindible del tratamiento de las piezas, y su mejor garantía de conservación futura. Consiste en asegurar unas condiciones medioambientales adecuadas, siempre muy estables, en especial una humedad relativa baja, que no supere el 40 %, tanto en el embalaje temporal como en las vitrinas en que van a ser expuestos los objetos, o en el depósito final [29]. Asimismo, aunque las piezas de Pintia se encuentran en un estado más estable y resistente tras la restauración, se recomienda moverlas y manipularlas lo menos posible y siempre de forma cuidadosa; por ejemplo, el puñal Villanueva de Teba de la tumba 211 (SECYR 453) nunca debe agarrarse de los extremos sino de la zona intermedia para evitar posibles fracturas.

Conclusiones

La restauración de las panoplias de la necrópolis vaccea de Pintia afectadas por una intensa corrosión del hierro ha resultado muy positiva, y en ello ha sido determinante la elección del protocolo basado en la combinación eficaz y la complementariedad acertada de técnicas tradicionales junto a otra de vanguardia como el láser. Hay que destacar el papel del microchorro con presión regulable de abrasivo de óxido de aluminio, empleado en la fase inicial e intermedia de limpieza, que ha permitido una remoción muy eficaz de la capa más dura de corrosión externa de las piezas que aglomeraba las piedras del terreno. Por su parte, el uso del láser SFR Nd:YAG de 1064nm ha mejorado notablemente la sola acción de los procedimientos de limpieza mecánica y abrasiva, a la hora de descubrir y restaurar con riesgos mínimos la riqueza extraordinaria de estas piezas de armamento, y ha permitido la recuperación de la pátina de magnetita. Tanto la valoración visual, como la inspección microscópica y, sobre todo, los datos objetivos de los análisis LIBS y XRD realizados en estas piezas antes y después de la restauración, validan claramente los buenos resultados obtenidos con los protocolos de limpieza descritos.

Tras esta experiencia de restauración, podemos concluir que la principal ventaja del láser aplicado a hierros muy mineralizados es la capacidad de reducir la corrosión de la forma más inocua posible para la pieza, sin ejercer presión sobre la superficie, sin rayarla y sin fracturarla, a la vez que la estabiliza, transformando los hidróxidos y oxihidróxidos de hierro en una pátina de magnetita, tipo espinela. Esta nueva capa formada por compuestos poco permeables al oxígeno es más resistente ante la posibilidad de una futura corrosión. En definitiva, estas piezas tratadas con láser tendrán un comportamiento más estable en el futuro (por supuesto, siempre que se mantengan unas condiciones de conservación preventiva).

Además, la obtención de esta capa de magnetita es muy deseable desde los principios estéticos porque no altera el color de la pátina y respeta la superficie original del objeto, ofreciendo una lectura más fiel que si se utilizara un microtorno, ya que con el láser se evita el riesgo de erosionar la pátina y “dibujar” o “reinventar” esta película original (Figura 10c).

Agradecimientos

Este trabajo se ha desarrollado dentro del Proyecto ARQUEOLÁSER “El Láser como técnica de innovación en la conservación-restauración del Patrimonio Arqueológico” (CEMU 003. UAM 2012-2014). La investigación analítica ha sido financiada por el Proyecto de i+D+i (2011-2013) “Cosmovisión y simbología vacceas. Nuevas perspectivas de análisis” (HAR2010-21745-CO3-01) del MINECO. Nuestro agradecimiento al Director de la Investigaciones Arqueológicas en Pintia, Prof. Dr. Carlos Sanz Mínguez, Universidad de Valladolid. Nuestro agradecimiento a L. Gutiérrez por su participación en la restauración de alguna de las piezas, y a J. P. Cid por la realización en el SECYR de los análisis de FRX y LIBS. Las Radiografías han sido realizadas por el Laboratorio de Análisis Físicos del IPCE, dentro

de la colaboración en el referido Proyecto i+D. Nuestro agradecimiento a los técnicos Tomás Antelo, y Miriam Bueso. El Laboratorio SECYR de la UAM es el único Laboratorio universitario en España que cuenta con certificación nacional y europea (ISO-9001-ER-0090/2010/02/01- validity date 2022/02/01) para la realización de trabajos de conservación y restauración de bienes culturales arqueológicos.

REFERENCIAS

1. Sanz Mínguez, C., 'El armamento vacceo', in *De la región vaccea a la arqueología vaccea*, eds. F. Romero y C. Sanz, Vaccea Monografías 4, Valladolid (2010) 319-361.
2. Sanz Mínguez, C.; Carrascal Arranz, J. M. (eds.), 'Metalistería vaccea. I. Armamento', *Vaccea Anuario* 6 (2013) 32-40, <file:///C:/Users/CHAM/Downloads/092.pdf> (acceso en 2024-05-27).
3. Chitty, W. J.; Dillmann, P.; L'Hostis, V.; Lombard, C., 'Long-term corrosion resistance of metallic reinforcements in concrete. A study of corrosion mechanisms based on archaeological artefacts', *Corrosion Science* 47(6) (2005) 1555-1581, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.032>.
4. Bertholon, R. 'The original surface of corroded metallic archaeological objects characterization and location', *La Revue De Métallurgie* 98(9) (2001) 817-823, <https://doi.org/10.1051/metal:2001128>.
5. García Huerta, R., *De la muerte a la eternidad la necrópolis ibérica de Alarcos (Ciudad Real)*, Síntesis, Madrid (2018).
6. Sanz Mínguez, C., 'Elementos viáticos y simbólicos para el más allá vacceo, a la luz del registro funerario de las Ruedas de Pintia', in *Los vacceos ante la muerte. Creencias, ritos y prácticas de un pueblo prerromano*, ed. C. Sanz Mínguez, Editorial Centro de Estudios Vacceos Federico Wattenberg – Universidad de Valladolid, Valladolid (2020) 44-45.
7. Nieto, G.; Escalera, A., 'Estudio y tratamiento de una falcata de Almedinilla', *Informes y trabajos del Instituto de Restauración y Conservación* 10 (1970) 5-30.
8. Barrio Martín, J.; Chamón Fernández, J.; Pardo Naranjo, A. I.; Arroyo Macarro, M., 'Electrochemical techniques applied to the conservation of archaeological metals from Spain: a historical review', *Journal Solid State Electrochemical* 13 (2009) 1767-1776, <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0876-4>.
9. Heinz, G.; Lehnert, U., 'Conservation of an iron lamellar helmet and creating a copy using 3-D scanning and 3-D printing', in *Metal 2013 proceedings*, eds. E. Hyslop, V. Gonzalez, L. Troalen y L. Wilson, ICOM-CC, Edinburgh (2013) 49-52.
10. Siano, S., 'Principles of laser cleaning in conservation' in *Handbook on the use of lasers in conservation and conservation science*, eds. M. Schreiner y M. Strli COST G7, Bruxelles (2008) 1-27.
11. Cooper, M., *Laser cleaning in conservation, an introduction*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1998).
12. Dickmann, K.; Hildenhagen, J.; Studer, J.; Müsch, E., 'Archaeological ironwork: removal of corrosion layers by Nd:YAG-laser', in *Lasers in the conservation of artworks. Springer Proceedings in Physics*, eds. K. Dickmann, C. Fotakis y J. F. Asmus, vol 100, Springer, Berlin, Heidelberg (2005) 71-77, https://doi.org/10.1007/3-540-27176-7_9.
13. Barrio Martín, J.; Arroyo Macarro, M.; Chamón Fernández, J.; Pardo Naranjo, A. I.; Criado Portal, A. J., 'Laser cleaning of archaeological metal objects', in *Proceedings of the international heritage, weathering and conservation conference*, eds. R. Fort, M. Alvarez de Buergo, M. Gomez-Heras y C. Vazquez-Calvo, CRC Press, London (2006) 699-707.
14. Chamón Fernández, J.; Barrio Martín, J.; Arroyo Macarro, M.; Pardo Naranjo, A. I.; Catalán Mezquíriz, E., 'Nd:YAG laser cleaning of heavily corroded archaeological iron objects and evaluation of its effects', in *Lasers in the conservation of artworks, LACONA VII.*, eds. M. Castillejo, P. Moreno, M. Oujja, R. Rădvan y J. Ruiz, CRC Press, Madrid (2007) 297-302.
15. Barrio Martín, J.; Medina Sánchez, M. C.; Cid Velasco, J. P.; Pardo Naranjo, A. I.; Turégano Botija, M., 'Possibilities of LASER conservation of metal objects from archaeological context', in *Technoheritage: international congress science and technology for the conservation of cultural heritage*, eds. M. A. Rogerio-Candeleira, M. Lazzari y E. Cano, CRC Press, London (2013) 363-366.
16. Barrio Martín, J.; Medina Sánchez, M. C.; Cid Velasco, J. P.; Pardo Naranjo, A. I.; Escudero, C.; Catalán Mezquíriz, E., 'Últimas aportaciones de los láseres para la restauración de metales arqueológicos', in *La ciencia y el arte IV: ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid (2013) 114-135.
17. Barrio Martín, J.; Medina Sánchez, M. C.; Cabello Briones, C.; Pardo Naranjo, A. I.; Donate Carretero, I.; Serrano Moreno, J., *Guía de conservación y restauración de materiales metálicos*, Editorial Síntesis, Madrid (2021).
18. Asmus, J. F., 'Light cleaning: laser technology for surface preparation in the arts', *Technological conservation* 3 (1978) 14-18.
19. Silfvast, W. T., *Laser fundamentals*, Cambridge University Press, Cambridge (2004).
20. Chamón J.; Barrio, J.; Criado, A., 'El láser de ablación como herramienta de limpieza en el Patrimonio Arqueológico', *Anales de la Real Sociedad Española de Química* 4 (2008) 265-269.
21. *Carta de Atenas*, Conservación de los Monumentos de Arte e Historia. I Conferencia Internacional de Arquitectos y Técnicos de Monumentos Históricos, Atenas (1931).
22. *Carta de Venecia*, Carta Internacional sobre la Conservación y la Restauración de Monumentos y Sitios. II Congreso Internacional de Arquitectos y Técnicos de Monumentos Históricos, Venezia (1964).
23. *Carta de Cracovia*, Principios para la Conservación y Restauración del Patrimonio Construido. Conferencia Internacional sobre Conservación, Krakow (2000).

24. Dillmann, P.; Béranger, G.; Piccardo, P.; Matthiessen, H., *Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*, Woodhead Publishing, Cambridge (2007).
25. Barrio Martín, J.; Medina Sánchez, M. C.; Pardo Naranjo, A. I.; Gutiérrez Neira, P. C.; Cid Velasco, J. P.; Escudero Ramirez, C., 'Conservation of archaeological metal' in *APLAR 4 Applicazioni laser nel restauro*, Il Prato, Vicenza (2013) 327-339.
26. Prats, C., 'La conservación y restauración de material arqueológico metálico en el laboratorio de arqueología de la Universidad de Lleida', in *Actas de MetalEspaña'08: Congreso de conservación y restauración del patrimonio metálico*, coord. J. Barrio y E. Cano, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2009)119-126.
27. Argyropoulos, V.; Giakoumaki, M.; Michalakakos, G. P.; Siatou, A., 'A survey of the types of corrosion inhibitors and protective coatings used for the conservation of metal objects from museum collections in the Mediterranean basin', in *Strategies for saving our cultural heritage, 1st International conference on conservation strategies for saving indoor metallic collections*, eds. V. Argyropoulos, A. Hein, A. y M. Harith, Technological Educational Institute of Athens, Athens (2007) 166-170.
28. Puyol, P.; Martínez, L.; Ferrazza, L.; Pérez, J., 'Estudios científicos y restauración de la escultura renacentista realizada en latón "San Martín y el pobre" (s. XV)', in *Actas de MetalEspaña'08: Congreso de conservación y restauración del patrimonio metálico*, coord. J. Barrio y E. Cano, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid (2009) 41-45.
29. Díaz Martínez, S.; García Alonso, E., *Técnicas metodológicas aplicadas a conservación-restauración del patrimonio metálico*, Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación, Madrid (2011).

RECIBIDO: 2022.6.1

REVISTO: 2022.10.24

ACEPTADO: 2024.5.26

ONLINE: 2024.7.3



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons

AtribuciónNoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional.

Para ver una copia de esta licencia, visite

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>