

¿Hierro meteorítico en el Tesoro de Villena?

Meteoritic iron in the Villena Treasure?

Salvador Rovira-Llorens^a, Martina Renzi^b e Ignacio Montero-Ruiz^c

Recibido: 30-05-2023; aceptado: 29-10-2023; publicado online: 19-01-2024

Resumen: La presencia en el Tesoro de Villena (Alicante) de dos piezas de hierro, una semiesfera hueca y un brazalete o anilla abierta, han generado polémica en torno a su cronología desde su descubrimiento en 1963. Se presentan los datos de nuevos análisis cuyos resultados abogan en favor de que ambas piezas sean de hierro meteorítico, implicando la posibilidad de ubicar su cronología en algún momento del Bronce Tardío anterior al inicio de la producción de hierro terrestre.

Palabras clave: Arqueometalurgia; pXRF; LA-ICP-MS; hierro meteorítico; Bronce Tardío; Alicante.

Abstract: *The presence in the Villena Treasure (Alicante) of two iron artefacts, a hollow hemisphere and a penannular bracelet or ring, have generated controversy around the chronology of this unique find since its discovery in 1963. The new analytical data here presented point to the use of meteoritic iron for the manufacture of both objects. Such a result places the chronology of the Treasure in the Late Bronze Age, before the production of terrestrial iron started.*

Keywords: *Archaeometallurgy; pXRF; LA-ICP-MS; meteoritic iron; Late Bronze Age; Alicante.*

Cómo citar / Citation: Rovira-Llorens, S., Renzi, M. y Montero-Ruiz, I. (2023). “¿Hierro meteorítico en el Tesoro de Villena?”. *Trabajos de Prehistoria*, 80 (2): e19. DOI: <https://doi.org/10.3989/tp.2023.12333>

^a Conservador de museos jubilado. ORCID iD y correo e.: <https://orcid.org/0000-0003-2463-0501> s_rovirallorens@hotmail.com

^b Diriyah Gate Development Authority, Arabia Saudí. ORCID iD y correo e.: <https://orcid.org/0000-0001-6466-9385> martinarenzi@gmail.com

^c Instituto de Historia. Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC. ORCID iD y correo e.: <https://orcid.org/0000-0003-0897-1031> ignacio.montero@cchs.csic.es (autor de correspondencia)

1. INTRODUCCIÓN

El Tesoro de Villena, descubierto por José M.^a Soler a finales de 1963 en la Rambla del Panadero y depositado en el Museo de Villena (Alicante), es uno de los conjuntos de orfebrería de la Edad del Bronce más importantes de la península ibérica y más allá (Soler, 1965) (Fig. 1). De su extraordinario interés da buena cuenta la abultada bibliografía que ha generado hasta la actualidad tratando de contextualizar un hallazgo cerrado y aislado, sin aparente relación física con ninguno de los varios yacimientos arqueológicos de su entorno inmediato.

Uno de los problemas que dicho conjunto planteó desde el principio fue afinar su cronología dentro de la Edad del Bronce. El trabajo de Mederos Martín (1999, pp. 116-120) revisaba meticulosamente la larga lista de propuestas hechas en ese sentido, que oscilan dentro de una horquilla temporal entre el Bronce Pleno post argárico (1500-1300 a. C.) y los últimos compases del Bronce Final (s. VIII a. C.), ya con presencia fenicia en las costas peninsulares. El hallazgo del Tesorillo de Cabezo Redondo (Villena, Alicante), también en 1963, con algunas piezas áureas relacionables con las de Villena (Barciela *et al.*, 2023), sugieren para ambos conjuntos fechas dentro del Bronce Tardío (1400-1200 cal AC). Aunque las dataciones radiocarbónicas de Cabezo Redondo hablan de una ocupación inicial anterior a mediados del II milenio cal AC, fue el Bronce Pleno el periodo de plenitud del poblado, que se abandona a lo largo del siglo XIII cal AC sin que se hayan identificado materiales del Bronce Final (Hernández Pérez, 2005; Hernández Pérez *et al.*, 2014; Barciela *et al.*, 2023).

La manzana de la discordia que forzaba a algunos investigadores a rebajar la cronología hasta bien entrado el Bronce Final es la existencia en el Tesoro de Villena de dos piezas metálicas de hierro: una pequeña semiesfera hueca recubierta con una lámina calada de oro, supuestamente interpretada como remate de un cetro o bastón de mando (Tarradell, 1964, p. 7, lám. VII)



Fig. 1. Localización del Tesoro de Villena (Alicante) en la península ibérica

o como una empuñadura de espada (Lucas Pellicer, 1998), y un brazaletes abierto.

El descubridor las describía originalmente como de aspecto ferroso señalando en el texto la necesidad de confirmar por vía analítica la identificación del hierro:

– “Núms. 46-47, en una semiesfera hueca, de metal fundido, color plomizo oscuro, con pátina u óxido de color marrón y aspecto ferroso, la cual se halla recubierta por una fina lámina de oro con calados geométricos y borde rebatido sobre la capa interna. El adorno de la chapa calada (fig. 5) consiste en ocho bandas radiales, surcada cada una por tres líneas incisas. Estas bandas determinan ocho sectores rellenos por series de cuatro tiras paralelas y oblicuas, de dirección alterna en cada sector. El resultado es una estrella de cuatro puntas, con series de paralelas en sus ángulos externos. Por el borde de la pieza corre también una banda de tres líneas incisas. Las excrescencias de la masa fundida han roto la chapa calada en algunos lugares y se le superponen, ocultándola, en muchos otros. Sus dimensiones son de 2 cm de altura, 4,5 de diámetro y espesor de 2,5; peso de 50,5 g” (Soler, 1965, pp. 24 y 63) (Fig. 2).

– “Núm. 67 (Lám. XLIII, 2). Pieza que constituye una excepción dentro del conjunto. Se trata de una anilla abierta, de sección plano-convexa y extremos redondeados y algo aplanados. Está construida con un metal plomizo oscuro, brillante en algunas zonas, y se halla recubierta de un óxido de aspecto ferroso y resquebrajada en su mayor parte. Sólo el análisis podrá determinar la verdadera naturaleza de este metal, que parece hierro y es, por su aspecto, el mismo que se utilizó para fundir la capa interna del broche 46-47. Sus dimensiones son de 1 cm de altura y diámetro de 8,5 cm; peso de 31,86 g” (Soler, 1965, pp. 27 y 65) (Fig. 3).

En 2007 Concepción Blasco Bosqued propuso que analizáramos esos dos objetos para tratar de determinar si son piezas de hierro terrestre, es decir, hierro producido a partir de la reducción de minerales exis-



Fig. 2. Semiesfera hueca de hierro recubierta de láminas de oro. Se puede observar como la corrosión del hierro ha cubierto y deformado algunas láminas de oro. Fotografía Museo de Villena (Alicante). Sin escala, diámetro máximo 4,5 cm.



Fig. 3. Brazalete de hierro. Fotografía Museo de Villena (Alicante). Sin escala, diámetro máximo 8,5 cm.

tentes en el manto del planeta Tierra (en cuyo caso cabría pensar en materiales elaborados en el Bronce Final o la temprana Edad del Hierro) o hierro meteorítico (lo que permitiría añadir esas piezas a la lista de objetos elaborados con hierro extraterrestre en fechas más tempranas dentro del Bronce Tardío). Hechas las preceptivas gestiones, en 2007 fuimos autorizados por la directora del museo Laura Hernández Alcaraz para extraer una pequeña muestra de la superficie oxidada de cada una de las piezas, de manera que no se causara daño apreciable a tan valiosos objetos. Las extracciones se hicieron en presencia del personal técnico del museo.

2. CARACTERÍSTICAS DEL HIERRO METEORÍTICO

El hierro meteorítico se encuentra en cierto tipo de meteoritos que, procedentes del espacio exterior, caen sobre la superficie de la Tierra. Dichos meteoritos están compuestos básicamente por una aleación hierro-níquel (Fe-Ni) con una composición variable de níquel que suele ser superior al 5 % en peso. Contienen además otros elementos químicos minoritarios y trazas, siendo el cobalto (Co) uno de los más importantes (Jambon, 2017, *Online Supplementary Materials*, tabs. 1 y 2).

En el hierro terrestre, obtenido por reducción de los minerales del manto de la corteza, en cambio, las tasas de níquel son en general bajas o muy bajas, frecuentemente no detectables analíticamente. En el estudio realizado por Jambon (2017) sobre minerales de hierro en algunas lateritas (las peridotitas), que son las que pueden contener más níquel, se observa que en su mayoría la composición cae fuera de la región del hierro meteorítico, aunque hay una zona de solapamiento con las analíticas de hierro meteorítico muy oxidado (Jambon, 2017, pp. 50-51). Más adelante trataremos la cuestión de la meteorización del hierro.

Otra particularidad que distingue algunos hierros meteoríticos es su microestructura de Widmanstätten, reconocible mediante la metalografía de una probeta metálica fresca, no alterada por corrosión (Yang y Goldstein, 2005). Esta característica la poseen la mayoría de los meteoritos Fe-Ni estudiados hasta ahora, pero no todos¹.

El método clásico para confirmar si un objeto elaborado con anterioridad al inicio de la producción de hierro terrestre es de hierro meteorítico es el análisis preciso de su composición y posiblemente la observación en el microscopio metalográfico de su microestructura mediante la extracción de una muestra suficiente de metal sano. Desgraciadamente, para obtener los datos necesarios hay que aplicar métodos invasivos, particularmente para el estudio metalográfico. Las modernas técnicas de análisis composicional dan resultados de gran precisión con muestras muy pequeñas del material, del orden de fracciones de miligramo. Hay métodos no invasivos, como los basados en aceleradores de partículas, pero hay que trasladar la pieza al laboratorio, lo cual es siempre una complicación por tratarse de objetos delicados y valiosos. Para el estudio metalográfico no sólo hay limitaciones para poder cortar una probeta. Se añade, además, la incertidumbre de si quedará o no metal sano debajo de la capa de corrosión del hierro de los objetos más antiguos, pregunta que se tendrá que resolver mediante radiografías, tomografías y gammagrafías cuya ejecución exigirá llevar la pieza al laboratorio especializado. En el Tesoro de Villena es impensable un ensayo metalográfico clásico.

Por todo ello, en los últimos años se está ensayando la aplicación de metodologías no invasivas que produzcan resultados suficientemente fiables (Jambon, 2017; Hofmann *et al.*, 2023).

3. LA CORROSIÓN DEL HIERRO

La posición intermedia del hierro en la serie de potencial electroquímico hace que sea un metal que se oxida a corto plazo en presencia de oxígeno y agua, formando óxidos e hidróxidos: la característica herrumbre de colores pardos. Otros agentes presentes en los suelos como cloruros, sulfatos, fosfatos y otras sales también reaccionan con el hierro enterrado, colaborando en su degradación. El hierro meteorítico no es ajeno a este fenómeno, de modo que la mayoría de los objetos fabricados con él se encuentran en un estado de conservación muy delicado por su profunda meteorización, hasta el punto de no quedar metal en muchos de ellos (los de pequeño tamaño), estando constituidos en realidad por óxidos y sales de hierro contaminadas con sustancias del entorno. Toda regla tiene su excepción y en este caso se encuentran algunos objetos de

¹ Véase la clasificación estructural en "Iron Meteorite", *Encyclopedia, Science News & Research Reviews*. <https://academic-accelerator.com/encyclopedia/iron-meteorite>.

la tumba de Tutankamón, en particular una daga con empuñadura de oro recientemente reanalizada, cuya hoja apenas muestra signos de oxidación (Comelli *et al.*, 2016, p. 1303, fig. 2). Sin duda el microclima de extrema sequedad de la tumba pudo favorecer su excelente conservación, aunque otros objetos de hierro (16 cinceles en miniatura) de la misma tumba presentaban la superficie corroída (Broschat *et al.*, 2022).

Como es sabido, los productos de corrosión de un metal contienen los elementos químicos del metal original, pero con relaciones ponderales distintas porque en el proceso de meteorización se producen pérdidas por lixiviación y dichas pérdidas están relacionadas con el tiempo que esta ha estado actuando: a mayor antigüedad mayores pérdidas, pudiendo llegar en el caso del hierro meteorítico a quedar desprovisto de níquel (Craddock, 1995, p. 104). Un caso muy ilustrativo de este fenómeno es el estudio realizado en la sección de una cuenta tubular de Gerzeh (Egipto): los óxidos superficiales dieron porcentajes de níquel del 0,8-0,9 % y los del interior 4,7-4,8 % (Johnson *et al.*, 2013, p. 1000, tab. 1). En ese mismo trabajo hay un detallado estudio de los productos de corrosión del hierro meteorítico y su proceso evolutivo (Johnson *et al.*, 2013, p. 1002).

Jambon (2017, p. 52) ha estudiado los efectos de la meteorización en hierro meteorítico y hierro terrestre encontrando buena correlación lineal en las ratios Ni/Fe y Ni/Co en el primero mientras que, en el segundo, aunque se observan ratios Ni/Fe bajos que representados gráficamente ocupan la misma región en ambos tipos de hierro, se separan claramente de la región del hierro meteorítico.

Esta observación es importante porque en los últimos años se está utilizando cada vez más la espectrometría por fluorescencia de rayos-X con equipos portátiles (en adelante pXRF), una técnica analítica no invasiva que no requiere toma de muestras del objeto ni desplazarlo desde su ubicación al laboratorio, con las ventajas que ello supone para su conservación e investigación. Sin embargo, el carácter superficial del análisis queda condicionado por los efectos de la corrosión en el objeto estudiado, y no tiene sensibilidad suficiente para la detección de elementos trazas. Véanse, por ejemplo, los trabajos de Nakai *et al.* (2008) y Comelli *et al.* (2016), además del de Jambon (2017) o el más reciente de Hofmann *et al.* (2023).

4. TOMA DE MUESTRAS

Las dos piezas de hierro muestreadas y las notas tomadas en 2007 en el proceso son las siguientes:

1. N.º Inventario 46-47 del catálogo de Soler García (1965, p. 114, lám. XXXVI). Objeto semiesférico hueco. La oxidación y subsiguiente meteorización han dejado una superficie irregular, escamosa, de la que se pudo separar sin dificultad con el bisturí una pequeña escama de óxido con un peso de fracciones de miligramo, que se recogió en un microtubo de polipropileno transparente.

La muestra se extrajo del interior del casquete, cerca del borde de la base, con una hoja de bisturí nueva.

2. N.º Inventario 67 del catálogo de Soler García (1965, p. 121, lám. XLIII). Brazaete o anilla abierta. Como en la pieza anterior, la superficie muestra signos de severo ataque de la corrosión y meteorización. Extracción de una escama de óxido de la superficie a punta de bisturí de la zona cercana a un extremo, con un peso de fracciones de miligramo, recogida en un microtubo de polipropileno transparente. Se utilizó una hoja de bisturí nueva para evitar contaminación. Posteriormente, en 2013, se extrajo una segunda muestra (la razón se explica en el epígrafe siguiente) con micromotor de disco de acero diamantado, profundizando ligeramente en la zona de extracción anterior.

5. ESTUDIO ANALÍTICO

Los primeros análisis los realizamos a modo de ensayo con las dos primeras muestras en el espectrómetro Metorex X-MET 420 MP (pXRF) del laboratorio del Museo Arqueológico Nacional (véanse las características del instrumento en Rovira Llorens y Montero Ruiz, 2018, p. 225). Los espectros de ambas piezas indicaban claramente la presencia de hierro y níquel, con picos bien visibles de Fe(K α y K β) y Ni(K α y K β) sugiriendo porcentajes relativamente elevados de este último elemento químico. El pico de cobalto resultaba más dudoso porque la línea Co(K α) radia muy cerca de la línea Fe(K β), enmascarándola cuando la concentración de cobalto es pequeña comparada con la de hierro, como es el caso.

Había indicios suficientes en los espectros de los hierros, especialmente del casquete, que proporcionaba una mayor intensidad en los picos del níquel, para pensar que pudiera tratarse de hierro meteorítico. Pero, el pequeño tamaño de las muestras y las condiciones del análisis no permitían obtener una cuantificación fiable.

Tiempo más tarde surgió la posibilidad de proseguir la investigación enviando estas dos muestras al *Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie* (CEZA, Mannheim, Alemania). Los análisis fueron realizados por la técnica de espectrometría de masas (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, en adelante LA-ICP-MS²). Esta técnica es más sensible

² Los análisis se efectuaron en condiciones húmedas utilizando un láser de estado sólido Nd:YAG operando a 213 nm (*Microprobe II Laser Ablation System* con LUV213 Laser, *New Wave Research*, USA integrado posteriormente) y acoplado con un ICP-MS XSeriesII quadrupole (*Thermo Electron Corporation*) con tecnología de celda de colisión (*Collision Cell Technology*, CCT). Por el estado de corrosión de la muestra, se ha efectuado solamente la línea de ablación y ha sido necesario realizar también una pre-ablación bastante fuerte debido a la porosidad de la superficie de la muestra. Hierro y manganeso han sido medidos en modo de alta resolución para evitar señales demasiado elevadas. Los cálculos se han efectuado utilizando el software *Plasmalab* (*Thermo*) del equipo, empleando corrección de deriva externa, bloques de calibración múltiple y 169Tm como estándar interno. Los resultados *Plasmalab* obtenidos han sido exportados a Microsoft Excel, normalizados al 100 % y se ha corregido el error relativo de los elementos presentes en los estándares NBS 1262b y NBS 152a.

| | Ti | Cr | Fe | Co | Ni | Cu | Ga | Ge | As | Ru | Os | Ir | |
|----------------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----------------------|
| | ppm | ppm | % | ppm | % | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | ppm | |
| NBS 65d (n=3) | 14 | 518 | 99,0 | 58 | 0,06 | 517 | 11 | 70 | 76 | 1 | | | |
| NBS Zertifikat | - | 497 | - | 56 | 0,06 | 510 | - | - | 79 | - | - | - | |
| FG-002055 | 1 | 11 | 92,4 | 5500 | 7,0 | 130 | 67 | 239 | 30 | 6,5 | 0,32 | 0,65 | Meteorito Mundrabilla |
| MA-100982 | 21 | 1,3 | 97,3 | 5510 | 2,8 | 12 | 58 | 405 | 32 | 2,3 | d.l. | d.l. | Pulsera/Anilla |
| MA-100983 | 18 | 0,9 | 92,6 | 6040 | 5,5 | 250 | 54 | 434 | 87 | 5,5 | 0,04 | 0,04 | Semiesfera hueca |

Tab. 1. Análisis por espectrometría de masas (LA-ICP-MS) realizados en el *Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie (CEZA, Mannheim, Alemania)*. Patrones de referencia, resultados de las piezas de Villena y composición del meteorito de Mundrabilla (Australia) como elemento de comparación.

| Análisis | Objeto | Fe (%) | Co (%) | Ni (%) |
|-----------|-----------|--------|--------|--------|
| MA-141182 | Brazalete | 93,8 | 0,77 | 5,33 |

Tab. 2. Análisis por fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (ED-XRF) realizado en el *Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie (CEZA, Mannheim, Alemania)*.

que los análisis XRF para detectar cantidades muy pequeñas (partes por millón o ppm) de un gran número de elementos, alcanzando en algunos de ellos hasta partes por billón (ppb). La detección de elementos a nivel de traza es necesaria para clasificar la muestra en los distintos grupos de meteoritos existentes (Scott y Wasson, 1975; Pernicka y Wasson, 1987).

Ernst Pernicka, reputado especialista y director del *CEZA*, envió los resultados (Tab. 1) y un breve comentario sobre los mismos en noviembre de 2010.

Pernicka consideraba que el casquete era posiblemente de hierro meteorítico, con una proporción de níquel del 5,5 % (análisis MA-100983 en Tab. 1), presentando como referencia comparativa la composición global del meteorito Mundrabilla (Australia) analizada años antes en el laboratorio de Friburgo³. La pulsera, con solo 2,8 % Ni (análisis MA-100982 en Tab. 1), contiene poco níquel para ser hierro meteorítico. En todo caso, proponía que, si era posible, se realizasen nuevos análisis con muestras de mayor tamaño en las que se podría analizar también los isótopos de osmio⁴ (Os) y probetas para metalografía (método clásico). La idea de realizar metalografías no era asumible, pero sí la posibilidad de obtener otra muestra de la pulsera, profundizando un

poco más en la capa de corrosión, y es lo que hicimos en 2013, tras conseguir la autorización pertinente.

Desafortunadamente el análisis de los isótopos de osmio resultó fallido, pero la nueva muestra había sido previamente analizada por XRF ofreciendo un resultado más elevado de níquel (Tab. 2) que la primera, cumpliéndose en este caso la observación de Johnson *et al.* (2013, p. 1000) de que la proporción de níquel aumenta hacia el interior de la capa de corrosión del hierro meteorítico.

Con independencia de que en un futuro se puedan realizar nuevos análisis a los objetos de hierro del Tesoro de Villena, podemos utilizar ahora los resultados obtenidos por el laboratorio de Mannheim e insertarlos en el conjunto de datos presentados por Jambon (2017).

6. DISCUSIÓN

La metodología de Jambon (2017) se basa en representar las ratios Ni/Fe y Ni/Co de los análisis de meteoritos Fe-Ni y de piezas de hierro utilizando para calcular la composición la espectrometría por fluorescencia de rayos-X mediante un equipo portátil (pXRF) convenientemente calibrado. Por tratarse de un método no invasivo se pueden efectuar varios análisis sobre la superficie de la pieza, que generalmente está constituida por óxidos e hidróxidos de hierro con distintos grados de meteorización. En un reciente trabajo de Ibbi *et al.* (2022) se utilizó un analizador pXRF para determinar la composición de tres dagas de cronología incierta encontradas en Marruecos, dos de las cuales resultaron ser de hierro meteorítico.

Los efectos de la corrosión-meteorización se traducen en pérdidas de hierro, cobalto y níquel (Craddock,

³ El meteorito de Mundrabilla recuperado en Australia es uno de los más grandes conocidos y diversos fragmentos han sido analizados por distintos laboratorios. Por ejemplo, Xu *et al.* (2008) ofrecen unos valores de 8,12 % Ni y 0,50 % Co en el análisis realizado por ICP-AES (Ni, Co, and P) y ICP-MS (resto de elementos traza) y lo comparan con el obtenido inicialmente por Weinke (1997) con valores de 7,88 % Ni y 0,52 % Co. Para la comparación del resto de elementos ver las publicaciones originales.

⁴ Los isótopos de osmio se utilizan para datar la antigüedad de la formación del hierro y permiten investigar sobre la procedencia en los hierros terrestres (Brauns *et al.*, 2020).

1995; Johnson *et al.*, 2013). Se ha comprobado, sin embargo, que las ratios Ni/Fe y Ni/Co en los análisis de una misma pieza mantienen una correlación lineal buena. Es el caso, por ejemplo, del hacha de Ugarit (Siria, 1400 a. C.), de hierro meteorítico, en la que se obtienen ratios que caen en la zona del hierro meteorítico y otras fuera, pero alineadas con las primeras (Jambon, 2017, pp. 47-48, figs. 2 y 3), lo que permitiría “extender” la región del hierro meteorítico más allá de la que ocupan sus análisis, siempre que exista coherencia interna entre las ratios del objeto.

De la composición de las piezas del Tesoro de Villena se obtienen las siguientes ratios: 1) brazalete: Ni/Fe 0,057 - Ni/Co 6,92; 2); semiesfera hueca: Ni/Fe 0,059 - Ni/Co 9,1. Representadas en un gráfico junto con los datos obtenidos por Jambon (2017, *Online Supplementary Materials*, tab. A4), ambas se sitúan en la zona de distribución de los meteoritos y de las piezas fabricadas con hierro meteorítico (Fig. 4).

Teniendo en cuenta que las muestras analizadas corresponden a porciones superficiales de óxidos de hierro meteorizado, es seguro que en ambas se haya producido depleción de los elementos químicos constituyentes del hierro original, imposible de valorar en términos cuantitativos. Este mismo fenómeno se produce en meteoritos oxidados (Hofmann *et al.*, 2023, tab. 2, fig. 4) y en piezas de hierro meteorítico cu-

yos contenidos en níquel es a veces muy inferior al 5 % (véase lo dicho más arriba y Rehren *et al.*, 2013, p. 4789, tab. I). No obstante, las ratios de una misma pieza caen todas o algunas en la zona de los hierros meteoríticos (ver cuentas de collar de Gerzeh y hacha de Ugarit en la Fig. 4). Serían precisos más análisis, no necesariamente invasivos, como los realizados en la punta de flecha de Mörigen (Suiza) (Hofmann *et al.*, 2023) o en la cuenta de Gerzeh (Johnson *et al.*, 2013) para comprobar el comportamiento de los óxidos en la superficie de los hierros de Villena, pero a tenor de los resultados de los dos análisis de la pulsera, parece cumplirse que el porcentaje de níquel aumenta hacia el interior del objeto.

Ambas piezas de Villena presentan unos valores similares en los elementos minoritarios y trazas obtenidos por LA-ICP-MS (Tab. 1), especialmente de Ga, Ge y Ru, lo que podría sugerir un probable origen similar. Siguiendo la información recopilada en la figura 7 de Hofmann *et al.* (2023, p. 8), los valores altos de Ge (> 400 ppm) detectados en los hierros de Villena y las proporciones de níquel, encajarían en la distribución que corresponde al complejo IAB de sideritos o meteoritos metálicos. Los datos disponibles en la península ibérica (Renzi *et al.*, 2013; Araque González *et al.*, 2023; Jambon *et al.*, 2023) indican que los objetos de hierro que tenemos analizados de los contextos del

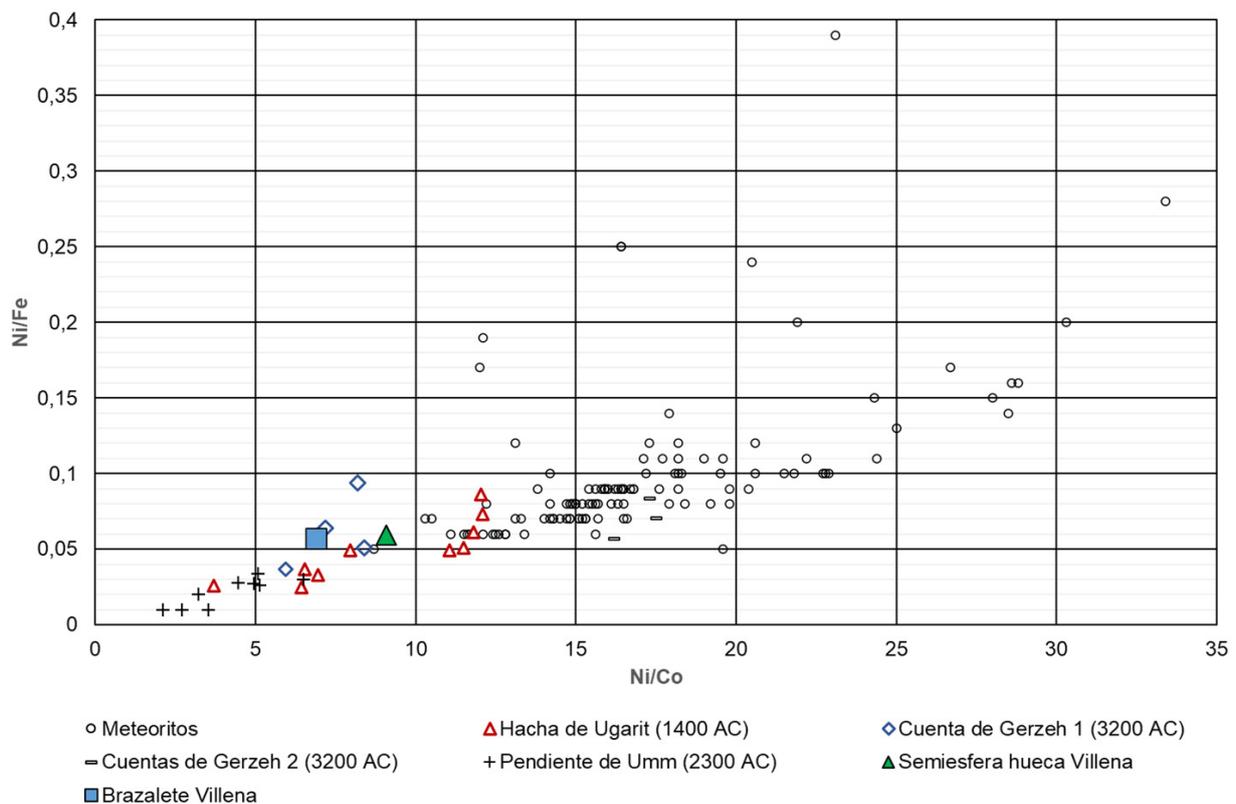


Fig. 4. Ni/Fe vs. Ni/Co en meteoritos de hierro y en objetos prehistóricos incluyendo los del Tesoro de Villena. Datos en Jambon (2017), Rehren *et al.* (2013) y en este texto.

Bronce Final (finales del II milenio y primer tercio del I milenio cal AC) no incluyen níquel en su composición, salvo un fragmento (F41734-1) de La Fonteta (Guardamar del Segura, Alicante). Este destaca por su alto contenido en níquel (19,1 %), cobalto (2,17 %) y también arsénico (1,75 %), detectándose algo de cobre (0,15 %) según el análisis LA-ICP-MS realizado en el CEZA⁵ (Renzi, 2012, tab. 10.24). La presencia de arsénico no es consistente con el hierro meteorítico, ya que en estos no suele superar las 100 ppm, y sugiere un origen para esta pieza en minerales complejos de hierro, ricos principalmente en níquel y arsénico (Renzi, 2012, pp. 526-536). Este fragmento necesita de una investigación más intensiva para determinar su correcta naturaleza.

7. CONCLUSIONES

Los resultados de los análisis efectuados a las piezas de hierro del Tesoro de Villena aquí presentados indican con gran probabilidad que son objetos elaborados con hierro meteorítico. Para mejorar el grado de certeza serían necesarias otras pruebas que requerirían trasladarlas a laboratorios con equipamiento para análisis no invasivos de precisión (Espectrometría Gamma, Emisión de rayos X inducida por protones, tomografía computarizada, radiografía con muones, etc.), todas ellas de mayor coste económico.

Una segunda vía más económica es aplicar estrictamente la metodología de Jambon con pXRF, que se muestra fiable para hierros muy antiguos, pudiéndose efectuar *in situ* cuantos análisis fueran necesarios de los productos corrosión, teniendo ya, como referencia, los aquí publicados.

Los datos disponibles apuntan a que el casquete y la pulsera del Tesoro de Villena serían de momento las dos primeras piezas atribuibles a hierro meteorítico en la península ibérica, lo que es compatible con una cronología del Bronce Tardío, anterior al inicio de la producción generalizada de hierro terrestre. La cronología de abandono de Cabezo Redondo se sitúa en un momento anterior a 1200 cal AC (Hernández Pérez *et al.*, 2014, p. 606; Barciela *et al.*, 2023), y las relaciones establecidas entre el Tesoro de Villena y el Tesorillo de Cabezo Redondo parecen ser los mejores argumentos para fijar su cronología (Barciela *et al.*, 2023). El uso de hierro meteorítico se ha detectado también en Europa en algunas piezas de cronologías más avanzadas dentro ya del I milenio

cal AC, como la reciente identificación de una punta de flecha en Möriegen (Suiza) que se data entre el 900-800 cal AC (Hofmann *et al.*, 2023), o algunos objetos de Polonia fechados en el Hallstatt C (800-600 cal AC) (Jambon, 2017).

DECLARACIÓN DE CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran que no tienen intereses económicos ni relaciones personales que pudieran haber influido en el trabajo presentado en este artículo.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Ernst Pernicka y Michael Brauns los análisis realizados en el CEZA, los detalles sobre las técnicas y métodos de análisis empleados, así como las aclaraciones y revisión de los datos que han sido necesarios para esta publicación. A los evaluadores por las sugerencias y comentarios para mejorar el nivel informativo del texto original.

BIBLIOGRAFÍA

- Araque González, R., Bastian, A., Baptista, P., Mataloto, R., Paniego Díaz, P., Rammelkammer, V. ... y Ferreira Mählmann, R. (2023). "Stone-working and the earliest steel in Iberia: Scientific analyses and experimental replications of final bronze age stelae and tools". *Journal of Archaeological Science*, 152, 105742. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2023.105742>
- Barciela González, V., García Atiénzar G., Martín de la Sierra Pareja, P. y Hernández Pérez, M. S. (2023). "Los adornos personales en la orfebrería de Cabezo Redondo (Villena, Alicante) y su contexto histórico". *Complutum*, 34 (Especial), pp. 109-127. DOI: <https://doi.org/10.5209/cmpl.85236>
- Brauns, M., Yahalom-Mack, N., Stepanov, I., Sauder, L., Keen, J. y Eliyahu-Behar, A. (2020). "Osmium isotope analysis as an innovative tool for provenancing ancient iron: A systematic approach". *PLoS ONE*, 15 (3), e0229623. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0229623>
- Broschat, K., Ströbele, F., Koeberl, Ch., Eckmann, Ch. y Mertah, E. (2022). *Iron from Tutankhamun's tomb*. Translated by Schutz, Manon. Cairo: American University in Cairo Press.
- Comelli, D., D'Orazio, M., Folco, L., El-Halwagy, M., Frizzi, T., Alberti, R. ... y Valentini, G. (2016). "The meteoritic origin of Tutankhamen's iron dagger blade". *Meteoritics & Planetary Science*, 51 (7), pp. 1301-1309. DOI: <https://doi.org/10.1111/maps.12664>
- Craddock, P. T. (1995). *Early Metal Mining and Production*. Edinburgh: Edinburgh University Press.
- Hernández Pérez, M. (2005). "El Tesoro de Villena y el Cabezo Redondo". En: Soler, J. A. (Coord.). *El Tesoro de Villena. Un descubrimiento de José María Soler*. Alicante: Fundación MARQ, Diputación de Alicante y Ayuntamiento de Villena, pp. 108-125.
- Hernández Pérez, M., García Atiénzar, G. y Barciela González, V. (2014). "The Treasures of Villena and Cabezo Redondo (Alicante, Spain)". En: Meller, H., Risch, R. y Pernicka, E. (Eds.). *Metals of Power – Early Gold and Silver*. Halle: Tagungen des Landesmuseums für Vorgeschichte Halle, Band 11/II, pp. 593-611.
- Hofmann, B. A., Bolliger Schreyer, S., Biswas, S., Gerchow, L., Wiebe, D., Schumann, M. ... y Amato, A. (2023). "An arrowhead made of meteoritic iron from the late Bronze Age settlement of Möriegen, Switzerland and its possible source". *Journal of Archaeological Science*, 157, 105827. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2023.105827>

⁵ El análisis de esta pieza de La Fonteta se realizó inicialmente en la línea del micro-haz externo del Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) de la Universidad Autónoma de Madrid con la técnica PIXE y posteriormente en el laboratorio alemán *Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie (CEZA)* mediante LA-ICP-MS, al igual que las piezas del tesoro de Villena. El análisis PIXE (Renzi, 2012, tab. 10.23) también detectaba cantidades elevadas de níquel y arsénico, pero variables según las diferentes zonas de oxidación de la pieza, oscilando entre el 12,2 y 1,63 % Ni y 1,06 y 0,02 % As.

- Ibhi, A., Ouknine, L., Khiri, F., Ait Touchnt, A., Nachit, H., De Pascale, O. y Senesi, G. S. (2022). "The meteoritic origin of Morocco iron dagger blades". *Heritage*, 5, pp. 1395-1400.
DOI: <https://doi.org/10.3390/heritage5030072>
- Jambon, A. (2017). "Bronze Age iron. Meteoritic or not? A chemical strategy". *Journal of Archaeological Science*, 88, pp. 47-53.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.09.008>
- Jambon, A., Vilaça, R., Catarino, L. y Barrat, J.-A. (2023). "Portuguese irons of the Late Bronze. A geochemical view". *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 23 (2), pp. 109-125.
- Johnson, D., Tyldesley, J., Lowe, T., Withers, Ph. J. y Grady, M. M. (2013). "Analysis of a prehistoric Egyptian bead with implications for the use and perception of meteorite iron in ancient Egypt". *Meteoritics & Planetary Science*, 48 (6), pp. 997-1006.
DOI: <https://doi.org/10.1111/maps.12120>
- Lucas Pellicer, M. R. (1998). "Algo más sobre el Tesoro de Villena. Reconstrucción parcial de tres empuñaduras". *Cuadernos de Arqueología y Prehistoria de la UAM*, 25, pp. 115-136.
DOI: <https://doi.org/10.15366/cupauam1999.25.1.007>
- Mederos Marín, A. (1999). "La metamorfosis de Villena. Comercio de oro, estaño y sal durante el Bronce Final I entre el Atlántico y el Mediterráneo (1625-1300 AC)". *Trabajos de Prehistoria*, 56 (2), pp. 115-136. DOI: <https://doi.org/10.3989/tp.1999.v56.i2.278>
- Nakai, I., Abe, Y., Tantrakarn, K., Omura, S. y Erkut, S. (2008). "Preliminary report on the analysis of an Early Bronze Age iron dagger excavated from Alacahöyük". *Anatolian Archaeological Studies*, 17, pp. 321-324.
- Pernicka, E. y Wasson, J. T. (1987). "Ru, Re, Os, Pt and Au in iron meteorites". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, pp. 1717-1726.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90350-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90350-4)
- Rehren, Th., Belgya, T., Jambon, A., Káli, G., Kasztovsky, Z., Kis, Z.... y Szókefalvi-Nagy, Z. (2013). "5,000 years old Egyptian iron beads made from hammered meteoritic iron". *Journal of Archaeological Science*, 40, pp. 4785-4792.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.06.002>
- Renzi, M. (2012). *La Fonteta (Guardamar del Segura, Alicante) y la metalurgia fenicia de época arcaica en la Península Ibérica*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Accesible en: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/20078/>
- Renzi, M., Rovira, S., Rovira Hortalá, M. C. y Montero Ruiz, I. (2013). "Questioning research on early iron in the Mediterranean". En: Humphris, J. y Rehren, Th. (Eds.). *The World of Iron*. London: Archetype Publications, pp. 178-187.
- Rovira Llorens, S. y Montero Ruiz, I. (2018). "Proyecto 'Arqueometalurgia de la Península Ibérica' (1982-2017)". *Trabajos de Prehistoria*, 75 (2), pp. 223-247. DOI: <https://doi.org/10.3989/tp.2018.12213>
- Scott, E. R. D. y Wasson, J. T. (1975). "Classification and Properties of Iron Meteorites". *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 13 (4), pp. 527-546. DOI: <https://doi.org/10.1029/rg013i004p00527>
- Soler García, J. M.^a (1965). *El Tesoro de Villena*. Excavaciones Arqueológicas en España n.º 36. Madrid: Ministerio de Educación Nacional.
- Tarradell Mateu, M. (1964). "Sobre el tesoro real de Villena". *Saitabi*, 14, pp. 3-12.
- Yang, J. y Goldstein, J. I. (2005). "The formation of the Widmanstätten structure in meteorites". *Meteoritics & Planetary Science*, 40 (2), pp. 239-253. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00378.x>
- Weinke H. H. (1977). "Chemical and mineralogical investigation of a Mundrabilla specimen". *Meteoritics*, 12, pp. 384-386.
- Xu, L., Miao, B., Lin, Y. y Ouyang, Z. (2008). "Ulasitai: A new iron meteorite likely paired with Armanty (IIIIE)". *Meteoritics & Planetary Science*, 43 (8), pp. 1263-1273.
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2008.tb00696.x>