

CARACTERIZACIÓN DE LOS POSIBLES PROCEDIMIENTOS DE FABRICACIÓN DE PIEZAS DE HIERRO FORJADO E HIERRO DULCE DE LOS SIGLOS XVI A XIX

F.G. Cuevas¹⁾, J.M. Gallardo¹⁾ y E.J. Herrera¹⁾

Resumen

Los procedimientos de fabricación de piezas de hierro han evolucionado a través de los tiempos. Con pequeñas variaciones, no obstante, las estructuras de los hierros forjados son relativamente parecidas. En esta comunicación se señala la utilidad de los estudios microestructurales para evaluar el proceso de fabricación. La aplicación de los principios anteriores se hace en los distintos elementos de hierro, pertenecientes al conjunto de El Giralddillo de la Catedral de Sevilla, que se estudiaron durante la campaña de inspección del año 1996. Además, por comparación, se muestran también las estructuras de piezas de hierro de fabricación anterior y posterior a las de la obra señalada.

Palabras clave: Arqueometalurgia, hierro forjado, acero, Giralddillo.

1. INTRODUCCIÓN HISTÓRICA¹⁾

La fabricación y uso de piezas de hierro ha evolucionado durante multitud de etapas difíciles de conocer, principalmente en sus comienzos, tanto en su situación geográfica como temporal. El hallazgo y estudio de utensilios muestra que, inmersos en la edad de cobre, hacia el 3800 a.C., se usan fluxes de óxido de hierro, probablemente naturales, procedentes del mineral gossan. Posteriormente, hacia el 3000 a.C., aparece el uso del hierro meteorítico o "hierro del cielo" (~ 8% Ni), aunque en lugares y ocasiones muy limitadas.

Es difícil conocer con precisión cuándo se fabrica por primera vez el hierro, si bien, probablemente fuese un hecho fortuito, consecuencia de la existencia de alguna mena

¹⁾ Dpto. Ingeniería Mecánica y de los Materiales, E.S. Ingenieros. Camino de los Descubrimientos s/n. 41092 Sevilla.

¹⁾ Aparte de otras fuentes que se indican expresamente, se han utilizado las monografías de Tylecote [1], Apraiz [2] y Mohen [3] como fuentes recurrentes de este apartado.

de hierro durante la fabricación de cobre, o de la presencia de un fuego junto a alguna roca de mineral de hierro. Los primeros indicios de obtención de hierro a partir de sus menas pueden datarse aproximadamente hacia el 2500-2000 a.C. y probablemente tuvieron lugar en el imperio Hitita (Anatolia), aunque existen importantes diferencias de opinión respecto a esta fecha, adelantándose miles de años por algunos autores [4].

Entre los siglos XV a XIII a.C., se perfeccionan los procedimientos de obtención del hierro forjado en el imperio Hitita, donde es preparado a partir de esponjas de poco peso. Posteriormente este hierro es soldado, cementado gracias al soplado por fuelles (1200 a.C.) y el acero obtenido es endurecido por los egipcios mediante tratamientos de temple y revenido (900 a.C.).

Hacia el año 500 a.C. se obtiene en la India el acero Wootz (1-1,6% de carbono), mediante el calentamiento y fusión de la esponja de hierro y virutas de madera en recipientes de arcilla sellados, procedimiento ya conocido por los egipcios.

Una aplicación del acero obtenido era la obtención de acero damasquinado. La técnica exacta para conseguir la decoración propia de este acero se fue perdiendo progresivamente y no parece que haya llegado hasta nuestros días [4].

Puede indicarse que desde el Imperio Romano hasta el siglo XIV el procedimiento empleado para la fabricación de hierro y acero varió relativamente poco, olvidándose incluso por algunos pueblos los procedimientos de fabricación empleados en la antigüedad.

Por el contrario, entre los siglos XVI y XIX fueron diversos los procedimientos utilizados, inventados o reinventados, para la fabricación de estos materiales. En primer lugar pueden indicarse los procedimientos empleados para la obtención de hierro mediante la reducción directa del mineral, seguida de un martillado, dando lugar a la obtención de hierro forjado. Este procedimiento fue empleado en las forjas catalanas, las herrerías vascas, las *bloomeries* inglesas y los primeros *Stückofen* de Centroeuropa.

Las forjas catalanas eran hornos de reducción sin tiro, de 0,6 x 0,9 m de sección y 0,6 a 0,8 m de altura [5]. Las primeras forjas puede datarse hacia el año 600 a.C. [6], aunque su verdadero desarrollo tuvo lugar alrededor del año 1680 [2], siguiendo en funcionamiento hasta el siglo XIX. En esta época de esplendor, obtenían hierro en una sola etapa mediante la reducción del óxido de hierro, gracias al soplado producido con la ayuda de una trompa de agua, que a su paso por un estrechamiento arrastraba la suficiente cantidad de aire a través de unos orificios, procedimiento que parece pudo conocerse en esta zona desde el año 1400 [6], si bien, otras fuentes parecen situar su descubrimiento hacia el año 1640 en Italia [2]. Este tipo de soplado resultaba mucho más energético que el producido en aquella época con fuelles, por lo que se podían cargar mayores cantidades de hierro y aumentar la producción, llegando hasta 100 kg por operación. Al final del proceso, tras unas dos horas de trabajo [5], el hierro metálico quedaba en el fondo del horno, extrayéndose para su martillado, gracias al que se eliminaba parte de la escoria existente y se obtenían utensilios con la forma deseada.

En cuanto a las herrerías vascas, pertenecientes a la misma época que las forjas catalanas, el aire era introducido mediante fuelles accionados gracias a la fuerza hidráulica, lo que daba lugar a una instalación más compleja [5]. El método de trabajo era muy similar al de las forjas catalanas, existiendo herrerías mayores y menores. Las primeras necesitaban de mayor cantidad de aire para fundir las masas de hierro y formar barras que posteriormente eran adelgazadas en las herrerías menores [7]. En el año 1550 existían unas 300 herrerías en Vizcaya y Guipúzcoa, reduciéndose su número a 235 en el año 1775 [6], y a 127 en el año 1830 [7].

Un procedimiento considerablemente distinto al descrito con anterioridad, fue el desarrollado en Centroeuropa en los hornos *Stückofen*. En sus comienzos, estos eran hornos de reducción directa del mineral, pero gracias al empleo de la fuerza hidráulica para el soplado, a mediados del siglo XIV, pudo aumentarse la producción al aumentar su tamaño, con hornos de hasta 5 metros de altura. En estos hornos mayores, en algunos casos, se obtenía una sangría metálica líquida que, al solidificarse, se transformaba en trozos metálicos frágiles. El mineral de hierro pasaba a convertirse en fundición (~ 3,5% C) gracias a la temperatura alcanzada (1.300-1.400 °C), suficiente para fundir esta nueva aleación. Aquel nuevo producto recibió en Inglaterra el nombre de *pig iron*, y dada su escasa utilidad era únicamente utilizado como carga para nuevos procesos de obtención de hierro. En efecto, se descubrió que utilizando el *pig iron* como materia prima, se podía obtener un hierro de mayor calidad que el conseguido utilizando mineral de hierro, por lo que desde entonces el proceso de obtención de mineral de hierro comenzó a realizarse en dos etapas. A partir de este momento comienzan a tener importancia los hornos altos, dedicados exclusivamente a obtener fundición, con producciones de entre 300 y 500 kg diarios. Hasta los primeros años del siglo XIX, cuando aumenta considerablemente la demanda, no se abandona el procedimiento directo, posible únicamente en pequeños hornos de escasa producción.

Estos altos hornos llegan a España en el siglo XIX, existiendo ciertas discrepancias sobre la fecha y lugar de instalación de los primeros. En 1817 se funda la Compañía de Minas de El Pedroso (Sevilla), base de los primeros altos hornos españoles [8], aunque estas instalaciones parecen desconocerse en muchos casos, citándose el año 1842 como fecha de instalación del primer alto horno en España, concretamente en Marbella (Málaga) [6 y 7], y el año 1848 [6] o 1849 [7], como el año de comienzo de funcionamiento del primer alto horno de Vizcaya.

La segunda etapa del procedimiento referido anteriormente consistía en el afino oxidante de la fundición, gracias al exceso de aire y la presencia de escorias muy oxidadas, para obtener hierro pastoso en los hornos bajos de afino, donde se conseguía la fusión de la fundición en las zonas del horno de mayor temperatura (~ 1.400 °C). Esta segunda etapa también podía realizarse en hornos de reverbero.

Hacia el año 1600 la producción de hierro exigía grandes cantidades de carbón vegetal, con la consiguiente preocupación derivada de la desaparición progresiva de algunos bosques, lo que condujo a la introducción del carbón mineral en los hornos. Esto no fue posible en los hornos de afino, ya que debido al alto contenido de azufre

en este tipo de carbón, el hierro obtenido resultaba de baja calidad. Hasta el año 1784, en que Henry Cort, en Inglaterra, en un horno de reverbero, separa mediante un pequeño muro el mineral y la carga metálica, no es posible utilizar el carbón mineral en la producción de un hierro de calidad, denominado hierro pudelado. La mejora de la solera en estos hornos, mediante la refrigeración de la misma, hace que a principios del siglo XIX se alcance una producción de 1.500 kg de hierro por horno y día, con unos noventa minutos de duración por cada operación.

Por otra parte, la fabricación de acero vuelve a reinventarse, tras haber sido conocida desde el año 1200 a.C., en el año 1525, en Bélgica. El procedimiento empleado es el de cementación, alternando, en el interior de cajas construidas con piedras silíceas, pletinas de hierro y carbón vegetal, que con cargas de 500-1.000 kg se introducían durante operaciones de hasta veinte días en hornos que alcanzaban temperaturas de 1.000-1.200 °C. En estas operaciones el monóxido de carbono formado entra en contacto con el hierro dando lugar a carbono atómico, que por difusión penetra en el metal formando un acero con contenidos de entre 0,5 y 1,5% de carbono.

Un procedimiento más moderno para la fabricación de aceros es el inventado en 1740 por Benjamin Hunstman en Sheffield (Inglaterra). El mismo consistía en fundir barras de acero cementado en un crisol de arcilla donde se alcanzaban temperaturas de 1.440-1.500 °C, por lo que sólo era posible fundir aceros con contenidos en carbono superior al 0,6%. El acero proveniente de estos hornos de crisol era posteriormente colado en moldes. Este procedimiento alcanzó gran desarrollo durante todo el siglo XIX, con una producción en Sheffield, a mediados de siglo, de unas 60.000 t de acero al año. El principal inconveniente de este método fue el elevado coste y pequeña capacidad de los crisoles.

Hasta el año 1856, en que Henry Bessemer, en Londres, fabrica hierro y acero en un convertidor con revestimiento ácido y soplado con aire, la producción de estos materiales estaba por debajo de la demanda existente. En sus comienzos, el proceso consistió en soplar aire sobre la superficie del baño de un horno de pudelar, acelerando así la oxidación de la fundición. Los resultados no totalmente satisfactorios, llevaron a soplar aire en el interior de un crisol con fundición líquida, con lo que se consiguió una descarburación muy rápida y un aumento de la temperatura de 1.250 a 1.650 °C al oxidarse el silicio, manganeso, hierro y carbono. En consecuencia, pudo eliminarse el calentamiento exterior del crisol y reducirse el tiempo de operación de dos horas en el horno de pudelar a quince minutos en el convertidor Bessemer. Los óxidos formados, de baja densidad, subían a la superficie del baño por lo que no intervenían en las reacciones. Aun así, el proceso no fue por completo satisfactorio hasta eliminar los problemas relacionados con el fósforo, muy abundante en algunos minerales, que daba como resultado materiales muy frágiles a temperatura ambiente, así como los problemas relacionados con los óxidos y sulfuros de hierro, resueltos con la adición de manganeso. Los porcentajes de carbono que podían obtenerse en estos convertidores se encontraban entre el 0,10 y el 0,70%.

Los problemas existentes con los minerales de alto contenido en fósforo fueron estudiados por Sidney Gilchrist Thomas, que en 1879, en Inglaterra, consiguió eliminar el P_2O_5 formado al combinarlo con una escoria calcárea, para lo cual hubo de eliminar los recubrimientos silíceos de los convertidores Bessemer y sustituirlos con dolomía calcinada, de carácter básico. Los convertidores Thomas fueron alcanzando importancia hasta lograr, en la primera década del siglo XX, la misma producción que los convertidores Bessemer, unos 12 millones de toneladas al año. Estos convertidores alcanzaban temperaturas de 1.650 °C y una operación duraba unos cuarenta minutos, diez más que en los Bessemer, con una producción de 30 t por operación, doble que en los Bessemer.

Un último avance del siglo XIX para la fabricación de hierro y acero, partiendo de chatarras, acero y fundición, fue desarrollado en 1865 por Pierre Martin en Francia, logrando fabricar acero en un horno de solera, gracias a los generadores de calor ideados por Siemens en Inglaterra, con los que se alcanzaban temperaturas de 1.600-1.650 °C. El gran desarrollo de estos hornos tuvo lugar hacia 1880, cuando, tras el descubrimiento de Thomas, comienzan a utilizarse revestimientos básicos. Las operaciones duraban en torno a seis-ocho horas, pero el acero obtenido era de mejor calidad.

2. CARACTERIZACIÓN DE ALGUNAS PIEZAS DE HIERRO FORJADO DE CARÁCTER HISTÓRICO

2.1. ESTRUCTURA DE ALGUNOS HIERROS DEL GIRALDILLO

La estructura portante de El Giraldillo ha experimentado diversas modificaciones y restauraciones desde su instalación por primera vez, en 1568 [9 y 10]. En algunas de estas reparaciones se procedió a la sustitución parcial de la misma, lógicamente con piezas de hierro coetáneas. En concreto, existe constancia documental de que en el siglo XVIII y en el XIX se produce la sustitución de parte del espárrago que le sirve de eje de giro. Es posible que todavía queden algunas piezas originales del siglo XVI.

Los estudios microestructurales se han realizado mediante la técnica de réplica metalográfica, durante los trabajos de inspección de la primavera de 1996. Cuando, a raíz de las intervenciones se podía disponer de algún trozo, la metalografía se ha realizado de forma destructiva sobre el mismo.

El primer tramo estudiado ha sido el del vástago situado en el Cuerpo Redondo. La estructura a lo largo de la barra no es uniforme, pudiendo apreciarse diferente contenido de carbono en las distintas réplicas realizadas. Además, en una zona el tamaño de grano es relativamente grande, de unos 150-200 μm , mientras que otra se puede medir un tamaño de unos 50 μm . En estas réplicas metalográficas es difícil distinguir las inclusiones, aunque aparentemente no existe un elevado número de ellas. Por el estado de corrosión de este tramo y las referencias documentales, es posible que corresponda a un material original del siglo XVI. El proceso de fabricación se llevaría a cabo en una herrería donde, después de haber reducido el mineral, se habría forjado el metal para ayudar a expulsar el exceso de escoria y óxidos.

La estructura del perno de El Giralddillo observada entre las dos crucetas del Cuerpo del Penacho está prácticamente exenta de carbono, es decir, una estructura ferrítica, con un tamaño de grano heterogéneo. En la banda central, coincidiendo con la presencia de inclusiones o carburos, el tamaño de grano es de unos 50 μm . Fuera de la banda se alcanzan tamaños superiores a 300 μm . Esta banda, que está orientada en la dirección longitudinal del perno, tiene probablemente ligeras diferencias de composición respecto al resto del material, lo que ha producido la diferencia microestructural. El perno a que se refiere este párrafo fue colocado posiblemente en el siglo XVIII, como sustitución del anterior deteriorado en el terremoto de Lisboa de 1755. Las diferencias de microestructura del perno en la zona del Cuerpo Redondo y el Cuerpo del Penacho no son significativas. Esto equivale a decir que, en Sevilla, los procesos de fabricación utilizados para estas piezas, en el siglo XVI y en el XVIII, producían aceros con características metalúrgicas similares.

En la misma restauración de 1770, se colocó un nuevo esqueleto interno a El Giralddillo. Se ha podido preparar en laboratorio el extremo anterior de la doble percha que sostiene el bronce a la altura del pecho y los hombros [10]. Se ha estudiado la microestructura en el núcleo y cerca de la superficie, respectivamente. En el núcleo el contenido de carbono es mayor, mientras que la estructura en la superficie es prácticamente ferrítica con abundantes inclusiones. Es muy probable que la pieza se obtuviese mediante soldadura por forja de diversos trozos, cada uno de ellos de características distintas. No se descarta que la pieza sufriese una descarburación durante el proceso de forja a elevada temperatura.

En la estructura portante de El Giralddillo también se encuentran piezas colocadas en el siglo pasado, concretamente en 1886 por Fernández Casanova. Se trata del tramo inferior del vástago, que se encuentra en el Cuerpo del Pozo. No fue posible preparar una réplica metalográfica de este tramo por las premuras que hubo en terminar los trabajos en la primavera de 1996. Sin embargo, la simple eliminación superficial de la pintura protectora ya ponía de manifiesto a simple vista la presencia de grandes formaciones alargadas de inclusiones y escorias, bien distintas de las que se han observado en las piezas hasta aquí descritas. Cabe conjeturar que esta parte del espárrago esté formada por hierro pudelado, propio del siglo XIX, como ha quedado descrito en la introducción. En el apartado 2.3. se describirán estructuras de hierro pudelado similares a las que debe tener esta pieza.

2.2. ARMAS DE LA BATALLA DE LAS NAVAS DE TOLOSA

El estudio de las armas de la batalla de las Navas de Tolosa, entre musulmanes y cristianos [11], permite conocer el estado del arte de la fabricación de hierro en el sur de la península en el siglo XIII. Como se ha descrito en la introducción, los métodos de fabricación no distaban mucho de los utilizados en los siglos siguientes, por lo que no deben esperarse grandes diferencias microestructurales.

Las estructuras observadas son equivalentes a las comentadas con anterioridad, es decir hierros forjados con distinto contenido de carbono e inclusiones. Aparentemente,

a falta de un estudio más exhaustivo, es más usual encontrar piezas con carbono entre las armas musulmanas que entre las cristianas, lo que supondría un conocimiento básico del carácter endurecedor del mencionado elemento. También se observan diferencias entre las escorias e inclusiones visibles en ambas piezas. En general las escorias asociadas a la ferrita, o hierro "puro", tiende a estar constituida por varias fases. La escoria de las piezas conteniendo carbono, es decir, aceros, suelen estar formadas por una sola fase.

2.3. LOS HIERROS A FINALES DEL SIGLO XIX

El tercer ejemplo escogido para ilustrar la tecnología de fabricación del hierro es posterior a El Giralddillo. Se trata de la construcción del muelle-embarcadero de mineral de la compañía Río Tinto Mines en Huelva [12 y 13]. El muelle se construyó con material traído expresamente de Inglaterra entre los años 1885 y 1889. Es por tanto coetáneo de la restauración del tramo inferior del espárrago de El Giralddillo.

Las vigas, remaches y tornillos usados para la construcción del puente habrían sido fabricados con dos materiales diferentes: hierro pudelado y un acero fundido muy primitivo.

La gran mayoría de las vigas y aproximadamente un cincuenta por ciento de los tornillos y remaches muestran la estructura típica de un hierro pudelado. La microestructura consiste en granos equiaxiales de ferrita, con numerosas inclusiones no metálicas alargadas.

De otro lado, la mitad de los remaches y tornillería mostraban una estructura de un acero primitivo, con signos de un forjado final por medio de un proceso de conformado poco evolucionado. La cantidad de inclusiones, aunque mucho mayor que en los aceros de nuestros días, es pequeña en comparación con el hierro pudelado. Algunas de las piezas mostraban un contenido de carbono ligeramente superior, apareciendo una estructura de Widmanstätten. Estos aceros eran producidos en Inglaterra mediante un proceso de obtención del hierro en estado líquido, prácticamente por primera vez en la historia en cantidades industriales, gracias al uso del convertidor Bessemer cuyo desarrollo era muy activo en esa época.

3. COMENTARIOS FINALES

Se han expuesto los procedimientos principales de fabricación de hierros y aceros, poniendo especial atención a los métodos usados entre el siglo XVI y el XIX.

El estudio de las fases metálicas de los materiales féreos fabricados en dicho período permite conocer aproximadamente el contenido de carbono del material, por ejemplo, si ha sido deliberadamente cementado para endurecerlo. También permite conocer si la pieza ha sido obtenida por soldadura mediante forja de más de un trozo de metal, o si se llevó a cabo un trabajo en frío más o menos intenso para obtener endurecimiento por deformación. Los materiales fabricados a lo largo del siglo XIX por

el método de pudelado o en la segunda mitad del mismo siglo mediante los métodos Bessemer, Thomas o Martin-Siemens pueden distinguirse del hierro forjado anterior. No hemos estudiado hasta el momento ninguna pieza obtenida por el método indirecto, es decir, por intermedio de arrabio obtenido en un horno alto.

Sin embargo, la metalografía de las fases metálicas no permite identificar con seguridad la época de fabricación de la pieza en el período contemplado en esta comunicación.

Por ello, la información que se obtiene con esta técnica está siendo completada en los últimos años mediante el estudio de las fases no metálicas, es decir las escorias y óxidos embebidos en la matriz metálica. En algunos casos, esta técnica se ha mostrado útil para determinar el proceso de fabricación o la procedencia de las piezas fabricadas por un mismo procedimiento [14 y 15].

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Maestro Mayor de la Catedral, D. Alfonso Jiménez por las facilidades dadas en la los estudios relativos al Giraldillo. Parte de los trabajos de preparación de esta comunicación han sido financiados por el Instituto Andaluz de Patrimonio Histórico.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tylecote, R.F., 1992, *A History of Metallurgy*, 2ª. Ed., The Institute of Materials, London.
- [2] Apraiz Barreiro, J., 1978, *Fabricación de Hierro, Aceros y Fundiciones*, vols. 1 y 2, Urmo, S.A., Bilbao.
- [3] Mohen, J.P., 1992, *Metalurgia Prehistórica*, Masson, S.A., Barcelona.
- [4] Oleg D. Sherby, Jeffrey Wadsworth y Óscar A. Ruano, 1998, Ancient blacksmiths, the Iron Age and modern metallurgy, en *Propiedades Mecánicas de Sólidos* (eds. Pajares, A., Cumbreira, F. y Guiberteau, F.), 35-45, Universidad de Extremadura, Badajoz.
- [5] Fraile Villamañán, J.L., 1991, Los análisis de laboratorio como ayuda al entendimiento de los trabajos metalúrgicos en la antigüedad, *Deformación Metálica* **180**, 31-40.
- [6] Morral, F.R. y Pérez N.M., Mini-historia de la siderurgia en la Península ibérica, *Deformación Metálica* **182**, 33-40.
- [7] Artiñano, P.M., 1919, Introducción al estudio del trabajo del hierro en España, en *Exposición de Hierros Antiguos Españoles*, 69-103, Sociedad Española de Amigos del Arte, Madrid.
- [8] Salas, N., 1997, *El Pedroso: Historia Ignorada del Primer Centro Minero-Metalúrgico de Andalucía y Extremadura*, 2ª ed., Sociedad para el Desarrollo Local de El Pedroso, El Pedroso, Sevilla.
- [9] Cabeza, J.M. y Jiménez Martín, A., 1988, *Tvrris Fortissima. Documentos sobre la construcción, acrecentamiento y restauración de la Giralda*, Colegio Oficial de Aparejadores y Arquitectos Técnicos de Sevilla, Sevilla.

- [10] Acebes, J.M. y Gallardo, J.M., 1998, La estructura portante del Giraldillo de la Catedral de Sevilla, *Cercha* **43**, 66-70.
- [11] Cuevas, F.G., Gallardo, J.M., López Payer, M.G., Rosado Llamas, M.D., Soria Lerma, M. y Villegas, R., 1999, Metalografía de puntas de base hierro de los ejércitos musulmán y cristiano en la batalla de las Navas de Tolosa, en *III Congreso Nacional de Arqueometría*, Publicaciones de la Universidad de Sevilla, 543-551, Sevilla.
- [12] Herrera, E.J., Gallardo, J.M. y Soria, L., 1993, Corrosion on Riotinto Pier at Huelva, *British Corrosion Journal* **28** (4), 253-258.
- [13] Gómez-Tubío, B.M., Barranco, F., Gallardo, J.M., Herrera, E.J. y Respaldiza, M.A., 1993, Steel characterization for the restoration of an old pier by combination of nuclear and metallographic techniques, en *Nuclear Techniques for Analytical and Industrial Applications* (eds. G. Vourvopoulos and T. Paradellis), 63-68, Western Kentucky University.
- [14] Buchwald, V.F. y Wivel, H., 1998, Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects, *Materials Characterization* **40**, 73-96.
- [15] Ingo, G.M., Scoppio, L., Mazzoni, S., Mattogno, G. y Scandurra, A., 1992, Application of surface and bulk analytical techniques for the study of iron metallurgy slags at Tell Afis (N-W Syria), en *Materials Issues in Art and Archaeology III* (eds. Vandiver, P.B., Druzik, J.R., Wheeler, G.S. and Freestone, I.C.), 285-290, Materials Research Society, Pittsburgh, P.A.