

ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO DE MARAVEDÍS DE FELIPE IV (1660-1664)

CARLA ÁLVAREZ ROMERO¹, ANTONIO DOMÉNECH CARBÓ², MARÍA TERESA DOMÉNECH CARBÓ¹,
TRINIDAD PASÍES OVIEDO³, MILAGROS BUENDÍA ORTUÑO⁴

(1) Instituto Universitario de Restauración del Patrimonio. Universitat Politècnica de València. carla.alvarez.romero@gmail.com, tdomenec@crbc.upv.es

(2) Dpto. de Química Analítica. Universitat de València. Antonio.Domenech@uv.es

(3) Museu de Prehistòria de València. Diputació de València. trini.pasies@dival.es

(4) Museo Nacional de Arqueología Subacuática. milagros.buendia@mecc.es

INTRODUCCIÓN

El reinado de Felipe IV (1621-1665) fue una época convulsa que afectó a la economía y, por tanto, al sistema monetario (Lynch 2005; Gómez Paz 2011: 93-94). El 29 de octubre de 1660 el rey ordenó mediante Pragmática acuñar una nueva serie de vellón ligado con plata con una ley de 20 granos, equivalentes a un 6,94% (de Santiago 2009: 341). Esta serie de maravedís, emitidos entre 1660 y 1664 resulta de particular interés ya que por primera vez aparece el busto del rey en el anverso de todos los valores (Almenara 2009: 108).

Se acuñaron a molino en el Ingenio de Segovia y a martillo en el resto de cecas, pero el 30 de octubre de 1661 una nueva Pragmática prohibió la acuñación a martillo de los maravedís, que incluso se retiraron de la circulación debido a los problemas con las falsificaciones (Rueda y López 2012: 96-97; Sanahuja 2012: 15). Fue en este momento cuando se empezó a acuñar de manera exclusiva a molino, cerrándose algunas cecas y abriendo otras nuevas que contaban con esta nueva tecnología. Después de haber tomado todas estas medidas se consiguió frenar el problema de la falsificación, pero el 14 de

octubre de 1664 el rey ordenó acabar con la acuñación de este tipo de maravedís y que se redujera el valor de toda la serie a la mitad (Sanahuja 2012: 26).

ESTUDIO ARQUEOMÉTRICO

Las técnicas utilizadas comúnmente para arqueometría numismática son la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF) (Hložek y Trojek 2017; Del Hoyo-Menéndez *et al.* 2015) y el Microscopio Electrónico de Barrido con Microanálisis de Rayos X (SEM-EDX) (Álvarez Romero *et al.* 2016; Ingo *et al.* 2017), ambas de carácter no destructivo, escasamente invasivas y que no exigen de toma de muestra. Sus análisis proporcionan resultados compositivos de las monedas correspondientes a una capa superficial con una profundidad de hasta unas pocas centenas de micrómetros que incluye principalmente la capa de corrosión por lo que los valores obtenidos no representan la composición real de su aleación. Como una alternativa presentamos un estudio llevado a cabo mediante dos técnicas que no requieren toma de muestra y son, en ambos casos, nanoinvasivas.





Fig. 1: Algunos de los maravedís usados para el estudio. a) M35: ocho maravedís, Burgos, 1661; b) M38: ocho maravedís, Sevilla, 1661; c) M51: falsificación de época.

VOLTAMPEROMETRÍA DE MICROPARTÍCULAS INMOVILIZADAS (VIMP)

Es una técnica electroquímica. El instrumento utilizado es un dispositivo potencioestático generador de ondas con tres electrodos (referencia, auxiliar y trabajo) en contacto con un electrolito apropiado. Cada elemento metálico de la muestra presenta una respuesta voltamperométrica característica que permite su identificación cualitativamente pero no su proporción. Este método analítico ha sido aplicado previamente a otras colecciones numismáticas y ha sido utilizado para determinar procedencias de materias primas, caracterizar técnicas de fabricación y discriminar entre diferentes series de monedas y/o cecas como se ha descrito en trabajos recientes (Doménech Carbó 2014; Doménech-Carbó *et al.* 2017b; Di Turo *et al.* 2017), incluyendo unos primeros resultados sobre maravedís (Doménech-Carbó *et al.* 2017c).

MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO CON HAZ DE IONES FOCALIZADO Y MICROANÁLISIS DE RAYOS X (FESEM-FIB-EDX)

Esta técnica ha sido aplicada por primera vez en el análisis de colecciones numismáticas y se han obtenido resultados muy satisfactorios. Es mínimamente invasiva, no requiere toma de muestra ya que la moneda

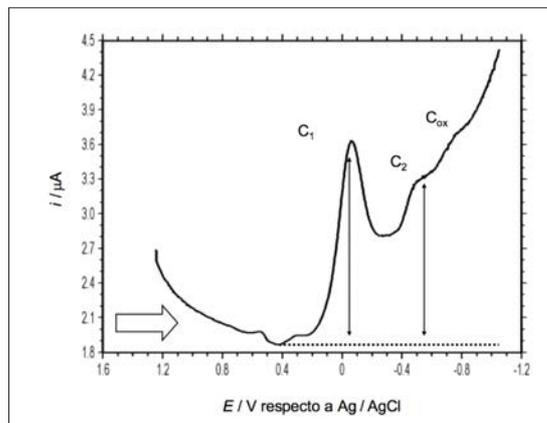


Fig. 2: Voltamperograma de onda cuadrada registrado para una sub-micromuestra tomada de la pátina de la moneda M34 sobre electrodo de grafito que se puso en contacto con disolución acuosa de HAc/NaAc en concentración total 0,25 M y pH 4,75. Barrido de potenciales en sentido negativo (indicado por la flecha horizontal); altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de la onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

debido a su pequeño tamaño puede ser introducida en la cámara portamuestras del microscopio y la alteración que se va a producir en el objeto es de escala nanoscópica. La capacidad de este método analítico queda reflejada en un estudio previamente realizado sobre diferentes series de monedas acuñadas durante la dinastía Qing, la última dinastía de emperadores chinos (Doménech Carbó *et al.* 2017a). Además, esta técnica se ha aplicado en sobre la colección de maravedís acuñados por Felipe IV, y forma parte de la tesis doctoral “Desarrollo de métodos de caracterización y control de tratamientos de conservación de colecciones numismáticas mediante técnicas de microscopía y nanoelectroquímica” que se encuentra en fase de desarrollo. Esta técnica permite efectuar análisis de los perfiles de concentraciones con la profundidad para obtener valores precisos de la composición de la aleación original.

El estudio incluye 30 maravedís del Museu de Prehistòria de València y de una colección privada, acuñados en nueve cecas diferentes (Cuenca, Segovia, Madrid, Granada, Burgos, Sevilla, Valladolid, Córdoba y Trujillo) y dos falsificaciones. Las monedas analizadas tienen valores de 16 maravedís (14 piezas) y ocho maravedís (15 piezas) y una de ellas es incierta debido a su mala conservación.

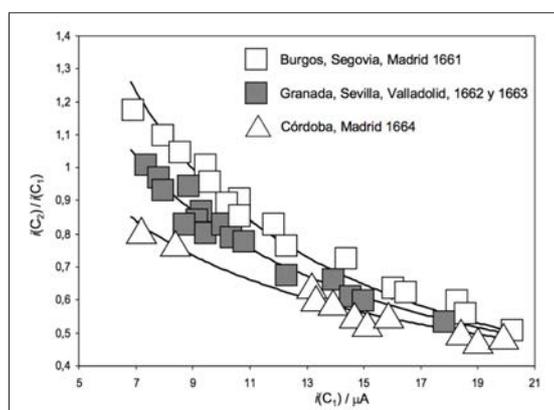


Fig. 3: Variación del cociente $i(C_2)/i(C_1)$ frente a $i(C_1)$ para distintos grupos de maravedís estudiados. Datos voltamperométricos como los ilustrados en la fig. 2. Se representan 2-3 medidas individuales realizadas sobre muestras independientes de cada moneda.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fig. 2 muestra el registro voltamperométrico obtenido para una submicromuestra procedente de la moneda M34 en contacto con tampón acético/acetato a pH 4,75. Pueden observarse dos señales catódicas a $-0,05$ V (C_1) y $-0,55$ V (C_2) que preceden a una señal hacia $-0,80$ V (C_{ox}) que corresponde a la reducción electroquímica del oxígeno disuelto en la disolución electrolítica. El pico C_1 corresponde a la reducción de cuprita y otros productos de corrosión tipo malaquita, brochantita y/o atacamita que eventualmente pudieran acompañarla a cobre metálico, mientras que el pico C_2 corresponde a la reducción de la tenorita igualmente a cobre metálico.

Como se ha descrito previamente en detalle (Doménech Carbó *et al.* 2017a; 2017b), la altura relativa de estas dos señales, $i(C_2)/i(C_1)$, puede considerarse representativa de la relación tenorita/cuprita en las capas de corrosión de la moneda. Al comparar los resultados obtenidos tanto de réplicas de una misma moneda como de diferentes monedas se encontró que dicha relación variaba con el valor absoluto de la intensidad de la señal $i(C_1)$ y que dicha variación, que se ilustra en la fig. 3, variaba de forma significativa de unas monedas a otras.

Cabe destacar que los puntos experimentales se agrupan en torno tres tipos básicos de respuestas electroquímicas (fig. 3) que mostraron la regularidad de las acuñaciones. Las monedas de tipo I caracterizadas por un contenido en plata relativamente elevado, correspondían a las monedas acuñadas en 1661 en Burgos, Segovia y

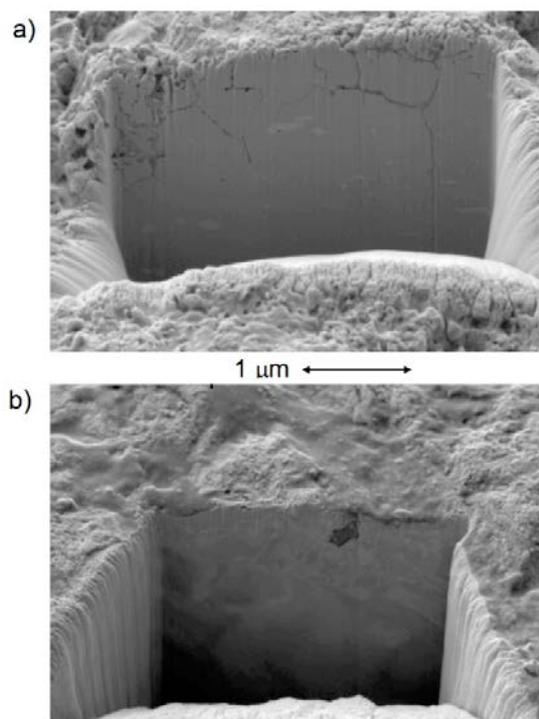
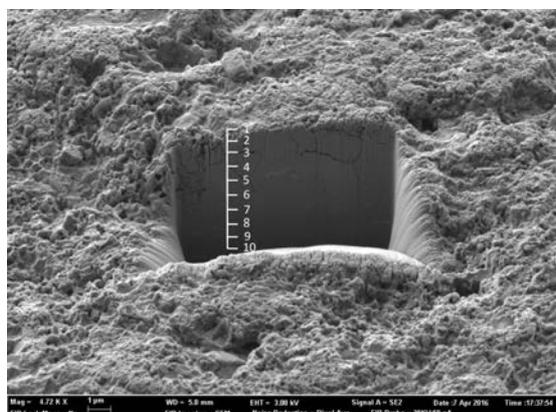


Fig. 4: Imágenes FESEM-FIB de las microtrincheras excavadas en la pátina de las monedas a) M9 y b) M22. Pueden apreciarse las diferencias en la textura de la capa de corrosión (región superior de entre 1 y 2 micras de espesor) y en el facetado del metal en la región interna.

Sevilla y la mayoría de las acuñadas en Madrid en dicho año. El grupo II, cuyo contenido en plata era menor, correspondía a parte de las monedas acuñadas en Madrid en 1661 y las acuñadas en 1662-1663 en casi todas las otras cecas. Finalmente, el grupo III, con un contenido en plata muy escaso o por debajo del límite del sistema de detección EDX, quedaba restringido en el conjunto estudiado a las monedas emitidas por Córdoba y Madrid en 1664.

Para interpretar estos resultados cabe señalar en primer lugar que la respuesta voltamperométrica depende de la profundidad del muestreo realizado al presionar el electrodo de grafito sobre la pátina metálica. Cuanto más superficial sea, menores serán los valores absolutos de las intensidades de los picos pero mayor será la proporción de tenorita respecto a cuprita, dado que cabe esperar un mayor enriquecimiento en tenorita en las capas más superficiales de la pátina. Este efecto, resultado de la mayor oxidación de las capas superiores explicaría la variación observada en el cociente $i(C_2)/i(C_1)$ para diferentes muestras tomadas de la misma moneda.



Puntos/ Espectros	Distance (µm) / Wt%	C	O	Cl	Cu	Ag
1 (55)	0	19,5	8,98	0	71,5	0
2 (56)	0,6785	14,6	9,12	0,96	72,4	2,88
3 (57)	1,3570	11,9	7,47	1,19	74,5	4,91
4 (58)	2,0355	5,82	4,06	1,22	85,1	3,83
5 (59)	2,7140	3,95	2,27	0,59	90	3,21
6 (60)	3,3925	2,9	1,56	0	93,6	1,94
7 (61)	4,0710	2,11	1,38	0	93,4	3,11
8 (62)	4,7495	2,28	1,23	0	92,6	3,85
9 (63)	5,4280	1,94	1,01	0	79,3	17,7
10 (64)	6,1065	0	0,67	0	92,5	6,8

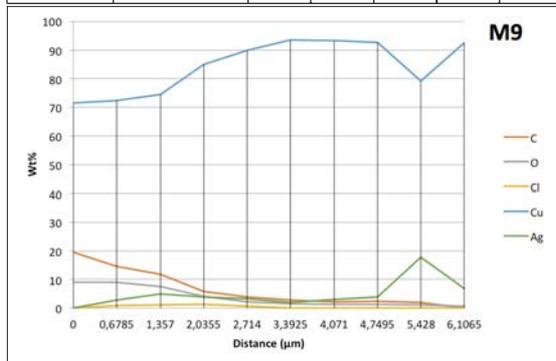


Fig. 5: Moneda M9 (Córdoba, 1664, 16 maravedís): Arriba: Imagen de la sección transversal con los puntos donde ha sido realizado el microanálisis; en el centro: tabla con los porcentajes en peso de la composición de la aleación a diferentes profundidades; Abajo: Gráfico con las variaciones del porcentaje en peso de los elementos identificados a diferentes profundidades.

El agrupamiento de monedas diferentes en torno a líneas de tendencia como las representadas en la fig. 3 respondería a patrones similares de fabricación. La respuesta electroquímica dependerá en general de la composición del metal base, del tratamiento termomecánico experimentado durante el proceso de amonedación y de la ‘historia’ de corrosión de la moneda a partir de su puesta en circulación.

Los datos de FESEM-FIB-EDX sugieren, como muestra la fig. 4, que hay diferencias significativas en el facetado microcristalino del metal base que constituye diferentes monedas, lo que resultaría principalmente de las diferencias en el proceso de amonedación. A su vez, estas diferencias parecen reflejarse en diferencias de textura y espesor de la pátina de corrosión lo que finalmente se traduce en las diferencias observadas en el comportamiento electroquímico. Por tanto, si la ‘historia’ de corrosión de las monedas es semejante, las diferencias de respuesta electroquímica serían características de los diferentes tipos de acuñación utilizados. En la fig. 5 se ofrecen los porcentajes que presenta la aleación a diferentes niveles, con cantidades de plata tan solo relevantes en las capas más profundas.

Los resultados voltamperométricos que conducen al mencionado agrupamiento, sugieren que la producción de maravedís realizó en 1661 siguiendo las prescripciones de la primera Pragmática para, dentro del mismo año 1661, cambiarse seguramente con disminución de la ley. En 1664, al menos en algunas cecas, la producción pudo hacerse empleando una concentración de plata claramente inferior.

CONCLUSIONES

- Aunque la Pragmática de Felipe IV indicaba cual era la liga exacta que debía de llevar no todas las monedas cuentan con la misma cantidad de plata. Se ha podido constatar que en los últimos años (1663-1664) el contenido en plata disminuye de una forma muy notable respecto a los años anteriores. Algunas acuñaciones oficiales ni tan siquiera ofrecen metal precioso.
- También se han podido constatar diferentes respuestas voltamperométricas debido al tipo de manufactura y/o acuñación. En particular, se ha obtenido una discriminación muy satisfactoria entre las monedas acuñadas a martillo y las acuñadas con molino.
- Esta nueva metodología de trabajo que proporciona sinergias entre VIMP y FESEM-FIB-EDX es capaz de aportar abundante información a los investigadores con la ventaja de ser técnicas mínimamente invasivas.

AGRADECIMIENTOS

La presente investigación está financiada con el proyecto I+D: “Aplicación de las técnicas nanoelectroquímicas y biotecnologías en el estudio y conservación del patrimonio en metal” Referencia:

CTQ2014-53736-C3 cofinanciado con fondos FEDER adscrito al Programa estatal de fomento de la investigación científica y técnica de excelencia, subprograma estatal de generación del conocimiento, MINECO (2015-2017). Los autores agradecen la colaboración de Dr. José Luis Moya y Manuel Planes, técnicos responsables del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València y a Manuel Gozalbes, conservador del Museu de Prehistòria de València

BIBLIOGRAFÍA

- ALMENARA, A. (2009): Una ceca para Extremadura. Trujillo (1641-1681), *Numisma* 253, 101-115.
- ÁLVAREZ ROMERO, C.; DOMÉNECH CARBÓ, M. T., MARTÍNEZ BAZÁN, M. L.; PASÍES OVIEDO, T.; BUENDÍA ORTUÑO, M.; DOMÉNECH CARBÓ, A. (2016): Aportación de las técnicas de microscopía electrónica y nanoelectroquímicas al estudio histórico de una colección numismática, *Emerge 2016. Jornadas de Investigación Emergente en Conservación y Restauración de Patrimonio*, 157-164.
- DEL HOYO-MENÉNDEZ, J.; SWIT, P.; MATOSZ, M.; WOZNIAK, M.; KLISINSKA-KOPACZ, A.; BRATASZ, L. (2015): Micro-XRF analysis of silver coins from medieval Poland, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 349, 6-16.
- DI TURO, F.; MONTROYA, N.; PIQUERO-CILLA, J.; DE VITO, C.; COLETTI, F.; FAVERO, G.; DOMÉNECH-CARBÓ, A. (2017): Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* 955, 36-47.
- DE SANTIAGO, J. (2009): Monedas de vellón circulantes en Castilla durante el reinado de Carlos II (1665-1700), *Revue Numismatique* 165, 339-356
- DOMÉNECH CARBÓ, A. (2014): Aportaciones recientes de la voltamperometría de micropartículas a la conservación y restauración de bienes culturales, *Second European Conference on Electrochemical Methods Applied to the Conservation of Artworks*, Universitat Politècnica de València, 57-62.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DEL HOYO-MENÉNDEZ, J.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; PIQUERO-CILLA, J. (2017a): Electrochemical analysis of the first Polish coins using voltammetry of immobilized particles, *Microchemical Journal* 130, 47-55.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; MONTAGNA, E.; ÁLVAREZ-ROMERO, C.; LEE, Y. (2017b): Electrochemical discrimination of mints: The last Chinese emperors Kuang Hsü and Hsüan T'ung monetary unification, *Talanta* 169, 50-56.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; ÁLVAREZ-ROMERO, C.; MONTROYA, N.; PASÍES-OVIEDO, T.; BUENDÍA-ORTUÑO, M. (2017c): Electrochemical characterization of coinage techniques the 17th century: The maravedís case, *Electroanalysis* 29, 2008-2018.
- GÓMEZ PAZ, A. (2011): La moneda de vellón castellana en el reinado de Felipe IV, *Ab Initio*, Núm. Extra, 93-123.
- HLOZEK, M.; TROJEK, T. (2017): Silver and tin plating as medieval techniques of producing counterfeit coins and their identification by means of micro-XRF, *Radiation Physics and Chemistry*, 137, 234-237.
- INGO, G. M.; RICCUCCI, C.; PASCUCCI, M.; MESSINA, E.; FIERRO, G.; DI CARLO, G. (2017): Roman sophisticated Surface modification methods to manufacture silver counterfeit coins, *Applied Surface Science* 421, 109-119.
- LYNCH, J. (2005): *Historia de España. Edad Moderna. Crisis y recuperación, 1598-1808*, Barcelona.
- RUEDA, P.; LÓPEZ, R. (2012): Presentación de una nueva variante tipológica de ocho maravedís de Felipe IV de ceca Coruña, *Omni* 5, 96-99.
- SANAHUJA, X. (2012): "Las grandes falsificaciones del vellón castellano en los siglos XVI y XVII", *Gaceta Numismática* 184, 15-29.