Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 657-661

DEGRADACIÓN DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS "COLECCIÓN CALIMA" MUSEO DEL ORO

Eliana Campo [1], Enrique Vera[1], Joachin Göllner[2], César A. Ortiz[1] y Roberto Lleras[3]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 657-661

DEGRADACIÓN DE PIEZAS ARQUEOLÓGICAS "COLECCIÓN CALIMA" MUSEO DEL ORO

Eliana Campo [1], Enrique Vera[1], Joachin Göllner[2], César A. Ortiz[1] y Roberto Lleras[3]*

1: Maestría en Metalurgia y Ciencia de Materiales, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Colombia
2: Universidad de Magdeburg. Magdeburgo, Alemania
3: Museo del Oro, Banco de la República. Bogotá, Colombia

** E-mail: neli_uptc@yahoo.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microanálisis por Dispersión de Energías de Rayos X (EDS) y bombardeo con haces de iones (FIB) fueron utilizadas para estudiar las causas de la coloración roja, que se presenta sobre una muestra metálica de origen arqueológico. Luego de los ensayos se encuentra que la muestra se compone de oro y plata, los residuos sobre las zonas de mayor coloración corresponden, principalmente a productos orgánicos de limpieza, partículas de arena y sulfuros (en pequeñas cantidades). Además, gracias al análisis a profundidad hecho mediante FIB la muestra revela una estructura granular compacta, lo cual nos permite plantear que el deterioro de la pieza se da por pérdida de material granulado.

Palabras Claves: *SEM, FIB, degradación, oro arqueológico*

Abstract

Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) and Focused Ion Beam (FIB) were used to study the causes of the red coloration that is seen on an archaeological metallic sample. After testing, it was found that the specimen is composed of gold and silver, the residues on the zones of greater coloration mainly correspond to organic products of cleansing, sand particles and sulfides (small quantities). Furthermore, by means of analysis to depth made by FIB the specimens show a compact granular structure, which all owns allow us to say that the deterioration of the piece is given by the loss of granulate material.

Keywords*: SEM, FIB, Degradation, Archaeological gold*

1. INTRODUCCIÓN

La cultura Calima es una cultura pre-colombina desarrollada en el Valle del Cauca, dentro de la cual se destaca el periodo denominado Yotoco (Siglo II a.c a XI d.c) [1], periodo durante el cual se demarca la elaboración de hermosas piezas de orfebrería, que se caracterizan por una serie de diferentes objetos que aluden interpretaciones de la naturaleza humana y animal; se considera que los orfebres de esta cultura empleaban, para la elaboración de sus piezas el método de la cera perdida y la técnica de martillado. Algunas de estas piezas se encuentran en el Museo del Oro en Bogotá (Colombia), donde se ha generado una inquietud debido a la aparición de una mancha roja en la superficie de las piezas, se han efectuado algunos procesos de limpieza que eliminan la mancha de manera transitoria, pero luego de algún tiempo la coloración retorna. Con el fin de establecer las causas de la aparición de la coloración roja se hace análisis químico y superficial a una de las piezas empleando microscopia electrónica con dispersión de energía de rayos X, SEM/EDX, en complemento con un análisis de profundidad por bombardeo de iones, técnicas no destructivas y que permiten obtener muy buenos resultados en este tipo de análisis (Giumlia y Mair [2]).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para hacer el presente estudio se tomó una muestra, que es una de las placas colgantes de una nariguera Calima hallada en Restrepo, Municipio del Valle del

Cauca, Colombia (Figura 1), se empleó un microscopio electrónico Marca REM; XL30 ESEM-FEG/FEI con una microsonda EDX DSM960 en complemento con la técnica Focused Ion Beam (FIB). Para observar la morfología superficial de la muestra se aplicó microscopia electrónica de barrido, encontrándose diferentes zonas de aglomeración de residuos, para las que se le hizo microanálisis químico con la ayuda de la microsonda EDX.



Figura 1. Muestra de la coloración roja en una nariguera perteneciente a la cultura Calima.

Por último, para determinar las posibles variaciones de la composición química y morfológica en el interior de la muestra, se llevó a cabo un bombardeo de zona selectiva con iones de Galio en complemento con la microscopía electrónica de barrido y la microsonda EDX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al hacer un barrido sobre la muestra se obtiene la imagen de la figura 2, en la que se observa de manera general, que la superficie está conformada por pequeñas áreas de aglomeración, para determinar el tipo de residuos presentes se determina la composición química de la zona de mayor aglomeración en la figura 2, cuyo resultado se muestra en el espectro EDX de la figura 3. Aquí se encuentra que la zona está compuesta por: Carbono, Oxígeno, Sodio, Aluminio, Silicio, Oro, Azufre, Calcio y Hierro, lo cual se relaciona de manera común a residuos químicos de limpieza.

En la imagen de la figura 4 se puede ver la morfología superficial en otra área de la muestra, donde se observa rayado generalizado y unos puntos u orificios que pueden ser asociados con pérdida de material. Uno de esos puntos se ve con mayor detalle en la figura 5. Así, también en la micrografía de la figura 6 se presenta una fractura que se puede asociar con el fenómeno de deterioro conocido como stress corrosión cracking (Jones [3]).

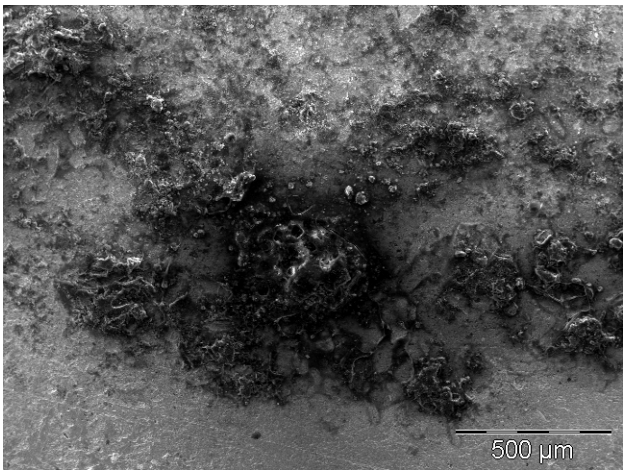


Figura 2. SEM de la muestra mostrando una de las aglomeraciones sobre ella.

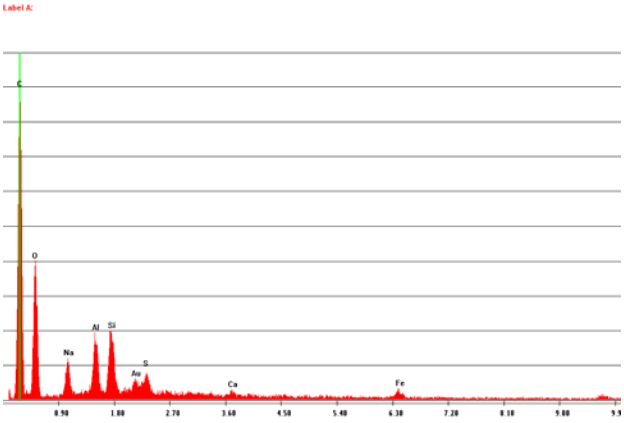


Figura 3. Espectro EDS de la zona de mayor aglomeración mostrada en la imagen de la figura 2.

En la figura 7 se muestra una imagen ampliada correspondiente a la partícula, más grande, que se observa en la figura 6. A esta partícula se le hizo análisis EDS, cuyo resultado se muestra en el espectro de la figura 8. Aquí se encuentran los siguientes componentes: Oxígeno, Aluminio, Silicio, Potasio y el compuesto SiO_2, los cuales corresponden a residuos arenosos resultado del uso de productos abrasivos de limpieza.

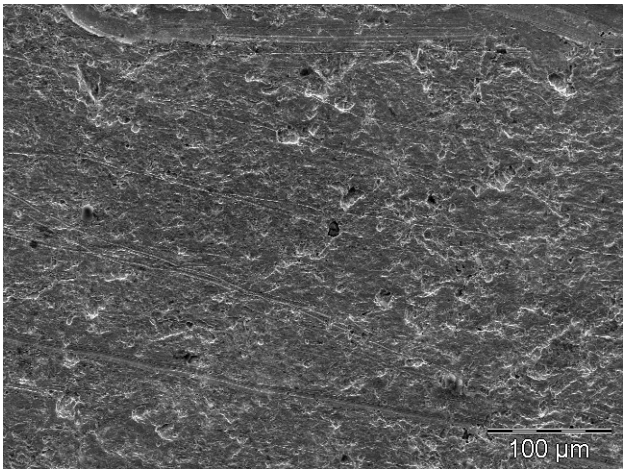


Figura 4. SEM de la muestra mostrando rayados y orificios en ella.



Figura 5. Aumento sobre uno de los orificios, de la imagen de la figura 4.

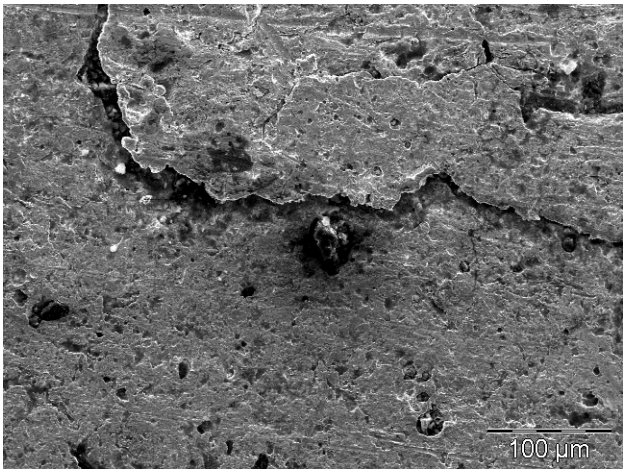


Figura 6. La imagen de microscopía electrónica de barrido nos deja ver deterioro mecánico en la muestra.

Se muestran otras partículas u aglomeraciones en la micrografía de la figura 9, y al hacer EDS sobre algunas de las zonas se encuentra, para cada una de ellas, los elementos que se muestran en la tabla. Como se nota en las zonas 3 y 4 aparece azufre y esto puede asociarse con la formación de algún sulfuro (Frantz y Schorsch [4] - Scott [5]).

Tabla 1. Elementos identificados en las zonas de mayor coloración sobre la superficie de la muestra.

Zonas	*Elementos*									
1	C	O	Na					Au	Ag	
2	C	O	Na		Si					
3	C	O				Cu	S			
4	C	O	Na	Al	Si		S	Au	Ag	Fe

Para el análisis por FIB se deja haciendo sputtering durante una noche y con una programación se seleccionan tres áreas rectangulares arbitrarias y como resultado se puede observar que en el interior queda descubierta la forma de compactación del material, la cual es de carácter granular (figura 10) (Jones [3]), y se observan granos con diferente orientación física.

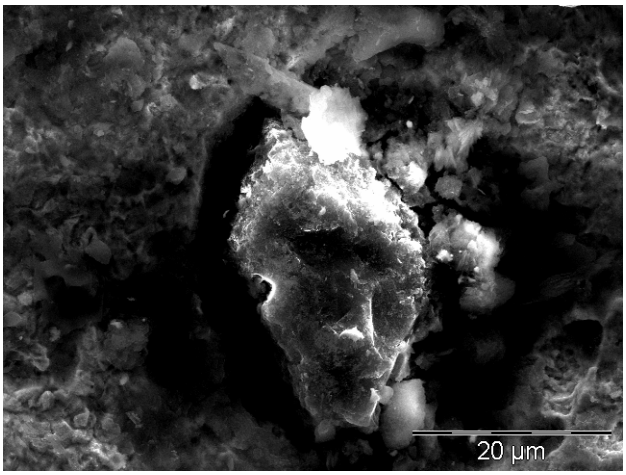


Figura 7. Aumento sobre una de las partículas, de la imagen de la figura 6.

Al interior de la zona bombardeada se llevó a cabo un análisis EDS, dando como resultado el espectro que se muestra en la figura 11. Aquí se encontró que la muestra solo se compone de Oro y plata y no se encontró (en el interior de la muestra) cobre, de esta manera se puede descartar la idea que la coloración se haya presentado a causa de la formación de cuprita, Cu_2O, que tiene un color rojo oscuro (Bastidas *et al*. [6]). El pico de Galio que se observa en el espectro, corresponde a los residuos de los iones que se emplearon para el bombardeo. Además, se encuentra que la concentración de oro es mucho mayor en el interior de la muestra, lo cual nos permite asegurar que los orificios hallados en la

superficie corresponden a huellas de pérdida de material, partículas de oro, debido a las diferencias de concentración de oro entre el interior (65%) y la superficie (60%) de la muestra.

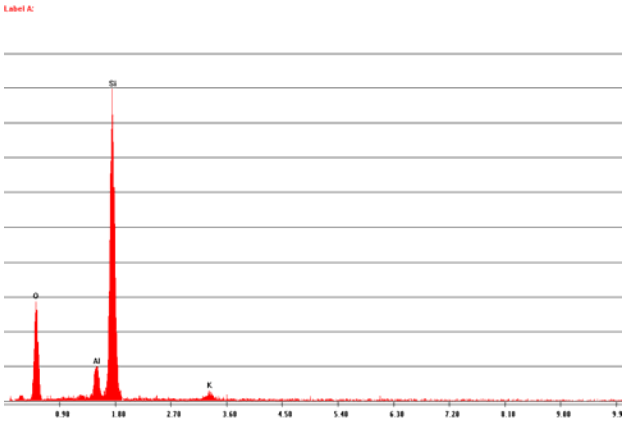


Figura 8. Espectro EDS de la partícula mostrada en la imagen de la figura 7.

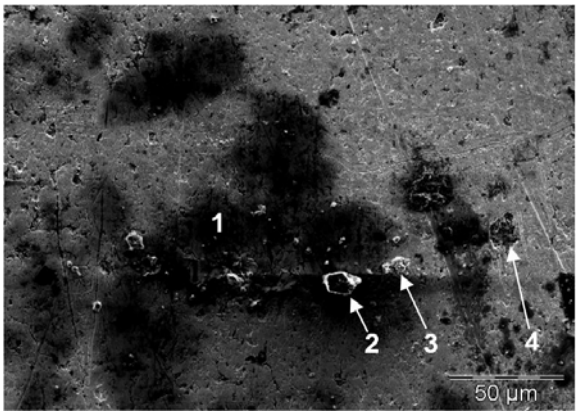


Figura 9. SEM sobre las impurezas depositadas sobre la probeta.

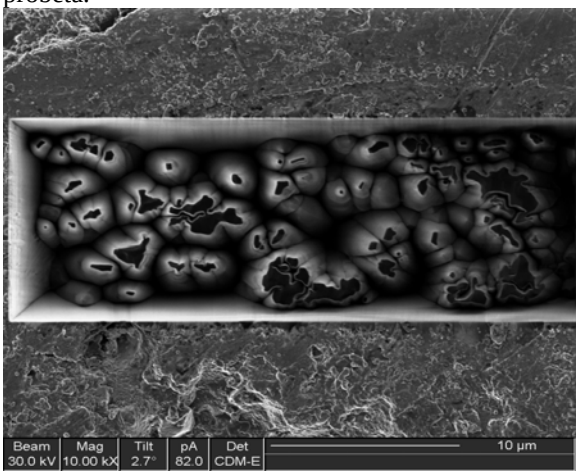


Figura 10. Micrografía a 10.00 kX usando SEM de una zona bombardeada por haces de iones.

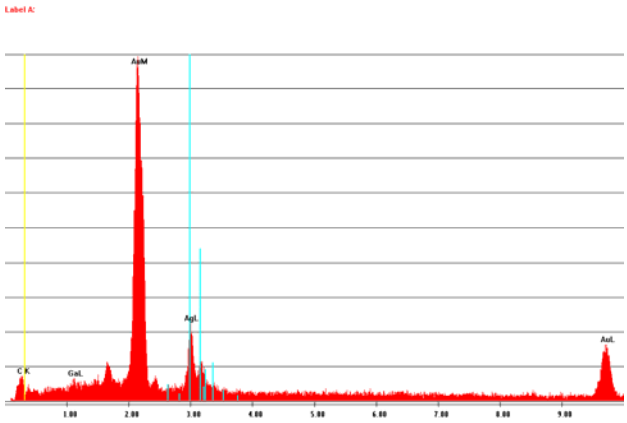


Figura 11. Espectro EDS de la zona ampliada en la imagen de la figura 10.

4. CONCLUSIONES

La muestra analizada es una aleación de oro plata, dentro de los compuestos encontrados, en su superficie, se destaca la formación de un sulfuro, producido tal vez, por el contacto de la muestra con un compuesto de azufre en el ambiente, particularmente H_2S, ya que este compuesto se ha detectado en los análisis de composición en el ambiente realizados tanto en la sala de exhibición como en el interior de la vitrinas, en el Museo.

Gracias al sputtering con bombardeo de haces de iones de Galio se pudo ver la estructura del material, que corresponde a compactación de granos microscópicos y se convalida la hipótesis de que el proceso de degradación en las piezas es a causa de la pérdida de material en forma de gránulos.

En toda la superficie de la muestra se observan rayados profundos, los cuales se pueden asociar con procesos de limpieza. La fractura observada en el material puede ser relacionada con stress corrosión cracking generado por la posible penetración de hidrógeno en la estructura del material.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Museo del oro por facilitarnos las muestras para los análisis.

REFERENCIAS

[1] MUSEO DEL ORO. Calima: Expresiones de desigualdad social durante el periodo Yotoco-Malagana [en línea]. Bogotá. [citado 10-ene-

2008]. Disponible en internet: <http://www.banrep.org/museo/esp/s.calima03.htm>

[2] Giumlia – Mair A. On surface analysis and archeaometallurgy. Corros.Sci.B: Nuclear Instruments and Methods in Physics research. 2005; 239: 35-43

[3] Jones R. Stress Corrosion Cracking: Materials Performance and evaluation. EE.UU: ASM International the materials information Society; 1992, p. 363-436

[4] Frantz J, Schorsch D. Egyptian Red Gold. Archeaomaterials. 1990; 4: 133-152.

[5] Scott D. El deterioro de aleaciones de oro y algunos aspectos sobre su conservación. **28**.1990. Bogotá (Colombia): MUSEO DEL ORO, p. 55-74

[6] Bastidas D et al. An XPS study of tarnishing of a gold mask from a pre-Columbian culture, Corrosion Science. 2008; 50: 1758 – 1788.