

ANÁLISIS FISCOQUÍMICO DE ALEACIONES PREHISPÁNICAS COLOMBIANAS POR TÉCNICAS ANALÍTICAS COMO AAS, OM, XRD Y AFM

PHYSIOCHEMICAL ANALYSIS OF THE COLOMBIAN PREHISPANIC RACIAL MIXES THROUGH ANALYSIS TECHNICHS SUCH AS ASS, OS, XRD AND AFM

ELISEO PÉREZ¹
GERARDO GORDILLO²

RESUMEN

Se caracterizaron muestras metálicas, correspondientes a fragmentos de objetos orfebres de sociedades indígenas prehispánicas colombianas, usando técnicas de análisis fisicoquímico, con el propósito de ampliar el conocimiento sobre la metalurgia, los métodos empleados en su manufactura y los mecanismos de corrosión que están alterando las aleaciones en su interior, como a nivel de superficie. Las aleaciones estudiadas corresponden a sistemas metalúrgicos de oro-plata-cobre (Au-Ag-Cu) procedentes de las regiones Calima y Nariño. La caracterización fisicoquímica consistió en determinar la composición química cuantitativa por AAS (Atomic Absorption Spectroscopy), el estudio metalográfico por OM (Optical Microscopy), el estudio de las características cristalográficas e identificación de fases y productos de corrosión por XRD (X-Ray Diffraction) y adicionalmente el estudio morfológico por AFM (Atomic Force Microscopy).

Palabras claves

Aleaciones precolombinas de oro-plata-cobre (Au-Ag-Cu), AAS, metalografía, XRD, AFM.

Abstract

In this work, we have made of the characterization of typical samples of goldsmith objects fragments product of Colombian prehispanic indian societies, using physicochemistry analysis techniques with the aim to wide the knowledge about metallurgy, process of manufacture and the corrosion deterioration mechanism that al-

tered inside and outside on surface the alloys. The alloys studies are gold-silver-copper metallographic system from the Calima and Nariño area. The characterization consist in determine the quantitative chemistry composition by AAS (Atomic Absorption Spectroscopy), the metallographic study by OM (Optical Microscopy), the crystallography phases and corrosion products studies by XRD (X-Ray Diffraction) – and furthermore the morphological study by AFM (Atomic Force Microscopy).

1 Facultad Tecnológica, Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá. Correo electrónico: eliseopm1@yahoo.com
2 Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Correo electrónico: ggordillo@unal.edu.co

Key words

Precolombian alloys gold-silver-copper (Au-Ag-Cu); AAS, metallographic study, XRD, AFM.

1. INTRODUCCIÓN

Los objetos o colecciones de metal, cuya variedad de manufactura y de metalurgia se remonta a la época prehispánica de importante valor patrimonial y cultural, son todos ellos susceptibles a sufrir cambios en sus materiales constitutivos y microestructura, debido a que la estabilidad de un material metálico que se halla en contacto, mezclado o aleado reacciona frente al medio ambiente. Se altera la composición química y sus propiedades físicas que la hacían apta para cumplir su función original, resalta las dificultades para preservar la evidencia tecnológica original [1] y lograr la reconstrucción de las posibles técnicas de manufactura utilizadas por las diversas sociedades culturales ya desaparecidas.

El Museo del Oro de Bogotá ha venido desarrollando la investigación de sus colecciones para la valoración, conservación y restauración de este importante patrimonio cultural. Las investigaciones se han orientado a la arqueología, a fin de estudiar, describir e interpretar los objetos que han legado las civilizaciones antiguas [2]. El oro de aluvión fue la materia prima más utilizada en la manufactura de objetos prehispánicos en Colombia. Estudios realizados, utilizando técnicas analíticas como EDS (Energy Dispersive Spectrometry), XRF (X-Ray Fluorescence Spectrometry), AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) e ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) se determinaron cuantitativamente elementos químicos mayoritarios y elementos traza. Los análisis indicaron composiciones con alto contenido de plata (5 al 45%) y concentraciones bajas de cobre (0,1 al 5%) [3, 4, 5, 6].

En este trabajo se presenta la caracterización de dos muestras típicas, una de oro y otra de tumbaga, haciendo énfasis en el estudio de fases cristalográficas y productos de corrosión por XRD y morfología por AFM sobre la superficie de las muestras.

2. MUESTRAS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

Se describe y se discuten los resultados de la caracterización fisicoquímica de dos muestras típicas, una de oro nativo de la región Calima y una de tumbaga del área Nariño. En la figura 1 se reportan imágenes de las dos muestras. El fragmento del área Calima identificado como placa colgante y denominada para el estudio como: PlacaColC1 y un fragmento del área Nariño identificado como disco bicolor Nariño y denominado como: DiscoBN2.

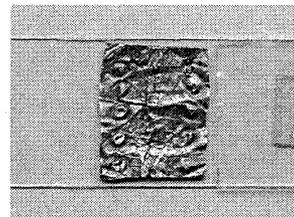


Figura 1a. La muestra PlacaColC1, es un fragmento rectangular de aproximadamente 2,6 cm x 1,9 cm con una masa de 363 mg. Presenta una decoración de posibles repujados en uno de sus lados, demarcado como lado 1 de la muestra.

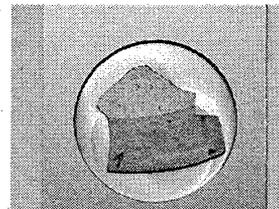


Figura 1b. La muestra DiscoBN2, es un fragmento de Disco Bicolor Nariño de aproximadamente 2,9 cm x 1,8cm con una masa de 576 mg. Presenta una decoración bicolor exterior sobre la superficie dorada en ambos lados de la muestra.

Figura 1. Imágenes de las muestras PlacaColC1 y DiscoBN2.

Para determinar la composición química de elementos, estudiar la microestructura, las propiedades morfológicas en superficie, las fases cristalográficas y los productos de corrosión de las muestras metálicas orfebres se emplearon las siguientes técnicas. En primer lugar, AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) para determinar la composición de elementos mayoritarios de las muestras preparadas mediante dilución. La Espectroscopia de Absorción Atómica es una técnica analítica destructiva y en el análisis se utiliza entre 10 y 15 mg de muestra. [7].

La metalografía de microscopía óptica (OM) con luz polarizada (PLM) para el estudio de la microestructura cristalina, la determinación del tamaño de grano, la frontera de grano y la orientación de los cristales, permite identificar posibles impurezas y del análisis de la microestructura se deducen posibles tratamientos térmicos utilizados para el endurecimiento o templado durante su manufactura. Es un análisis destructivo y se utiliza una sección transversal, cuya muestra es, a su vez, útil para ser analizada por SEM-EDAX (Scanning Electrón Microscopy-Energy Dispersive Spectrometry), en el cual la microsonda y el análisis de la energía dispersiva de los rayos X característicos de la muestra, brinda un análisis semicuantitativo o cuantitativo de elementos químicos presentes en áreas puntuales (micras).

La Microscopía de Fuerza Atómica, AFM (Atomic Force Microscopy) brinda información de la morfología superficial, microestructura topográfica y tamaño de grano para áreas máximas de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ y alturas del orden de nanómetros. Con Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction) se obtiene un análisis no destructivo cualitativo de compuestos químicos y fases cristalográficas en el volumen de la muestra a una profundidad entre 10 y 100 μm . Las mediciones de XRD en ángulos de incidencia bajos y (Haz rasante-LXRD) [8] brinda información de la estructura cristalina de capas más superficiales de la muestra, como

es el caso de muestras doradas o enriquecidas superficialmente en oro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudios realizados a la muestra de la placa ColC1 del área Calima

A partir del análisis por AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) se identificaron los tres elementos principales Au, Ag y Cu con las siguientes concentraciones Au = 81,0%, Ag = 17,0% y Cu = 0,6%. El estudio de la microestructura se realizó a un corte transversal y la muestra pulida presenta bordes irregulares y un espesor promedio de 100 μm , algunos puntos de posibles inclusiones o corrosión. Para revelar la microestructura se atacó con agua regia (75% HCl, 25% HNO₃) en caliente durante 10 segundos, enjuague con amoníaco durante 3 segundos y lavado en agua destilada. La figura 2 muestra imágenes típicas obtenidas con el microscopio metalográfico a la muestra PlacaColC1, bajo diferentes condiciones de magnificación.

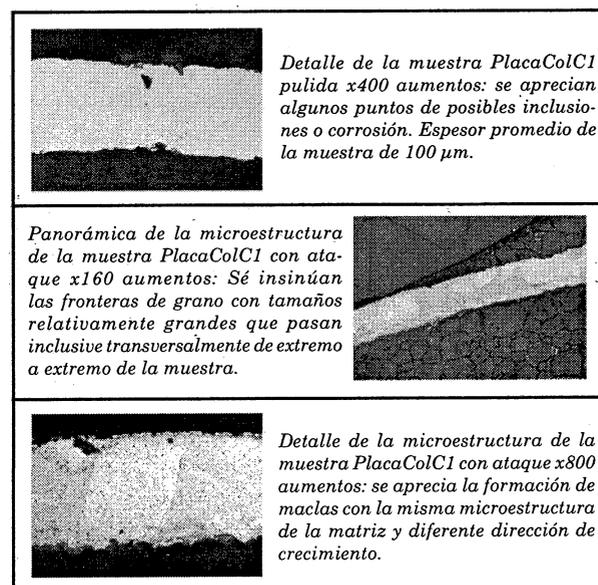


Figura 2. Imágenes que muestran detalles de la microestructura de la PlacaColC1, obtenidas con microscopio metalográfico.

Se determinó con una magnificación a 100x un tamaño de grano ASTM² entre 5 (55µm) y 6 (40µm) para la muestra PlacaColC1. El tamaño y forma de grano indican que el trabajo mecánico y tratamiento térmico realizado a la muestra para su manufactura y laminación se realiza de forma tal que los granos no se encuentran en una única dirección ni presentan forma alargada o deformada. Las propiedades cristalográficas de la muestra PlacaColC1 fueron estudiadas por XRD (X-Ray Diffraction). La carta JCPDS 04-0784 de la base de datos del ICDD indicó que esta muestra de oro presenta una fase cúbica centrada en las caras con grupo espacial Fm3m(225) y parámetro de red, $a = 4,0786 \text{ \AA}$. La figura 3 muestra el difractograma y se observan los nueve planos de reflexión reportados por la carta 04-0784, lo cual corrobora que la muestra es policristalina y los planos principales [111], [200], [220], [311], [222] y [400] se ajustan con un error menor a 0,2° en 2θ. En la tabla 1 se reportan los valores de 2θ, las intensidades relativas y los índices hkl correspondientes a las reflexiones observadas.

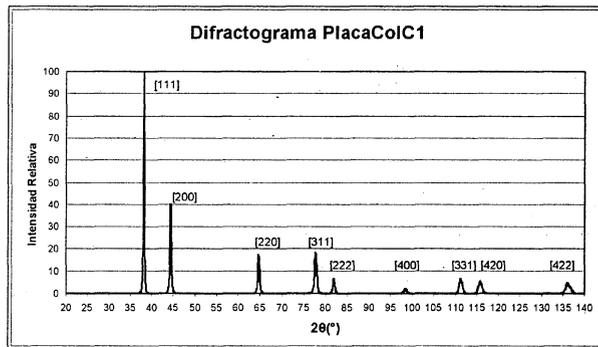


Figura 3. Difractograma de la muestra PlacaColC1.

| Difractograma | | Base de Datos: (Au) JCPDS 04-0784 | | |
|---------------|---------|-----------------------------------|---------|-------|
| 2θ(°) | I(Rel.) | 2θ(°) | I(Rel.) | [hkl] |
| 38,15 | 100 | 38,18 | 100 | 111 |
| 44,37 | 39 | 44,39 | 52 | 200 |
| 64,62 | 18 | 64,58 | 32 | 220 |
| 77,68 | 20 | 77,55 | 36 | 311 |
| 81,86 | 7 | 81,72 | 12 | 222 |
| 98,31 | 2 | 98,13 | 6 | 400 |
| 111,09 | 4 | 110,80 | 23 | 331 |
| 115,31 | 4 | 115,26 | 22 | 420 |
| 135,98 | 5 | 135,42 | 23 | 422 |

Tabla 1. Valores de 2θ, intensidades relativas, índices hkl asociados a los diferentes picos del difractograma, tomado de la muestra PlacaColC1.

El difractograma no muestra planos específicos correspondientes a la plata, porque la aleación binaria AuAg es una solución sólida de sustitución en la cual los átomos de Ag, que representan un 17%, pueden estar aleatoriamente en la red cristalina del Au, que en esta muestra representa un 81% de la aleación. El cobre constituye solamente un 0,6% de la composición de la muestra, que por XRD no es detectable, por lo que los átomos de Cu se pueden localizar en zonas intersticiales de la red cristalina o en las fronteras de grano. Se realizaron imágenes AFM (Atomic Force Microscopy) para determinar características morfológicas como rugosidad y tamaño de grano de la superficie de la muestra. Se seleccionaron dos microzonas, sobre el lado 1 de la muestra PlacaColC1 y se hicieron barridos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ y de $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ en cada una. La primera zona corresponde a una región plana y la segunda a un lugar con repujado. La figura 4 muestra las imágenes AFM tomadas a la muestra PlacaColC1 en las dos microzonas y en la tabla 3 se dan los valores promedio de la rugosidad y del tamaño de grano.

2 Mora F.A. Laboratorio de metales. 3ra Ed (2003). Universidad Nacional de Colombia.

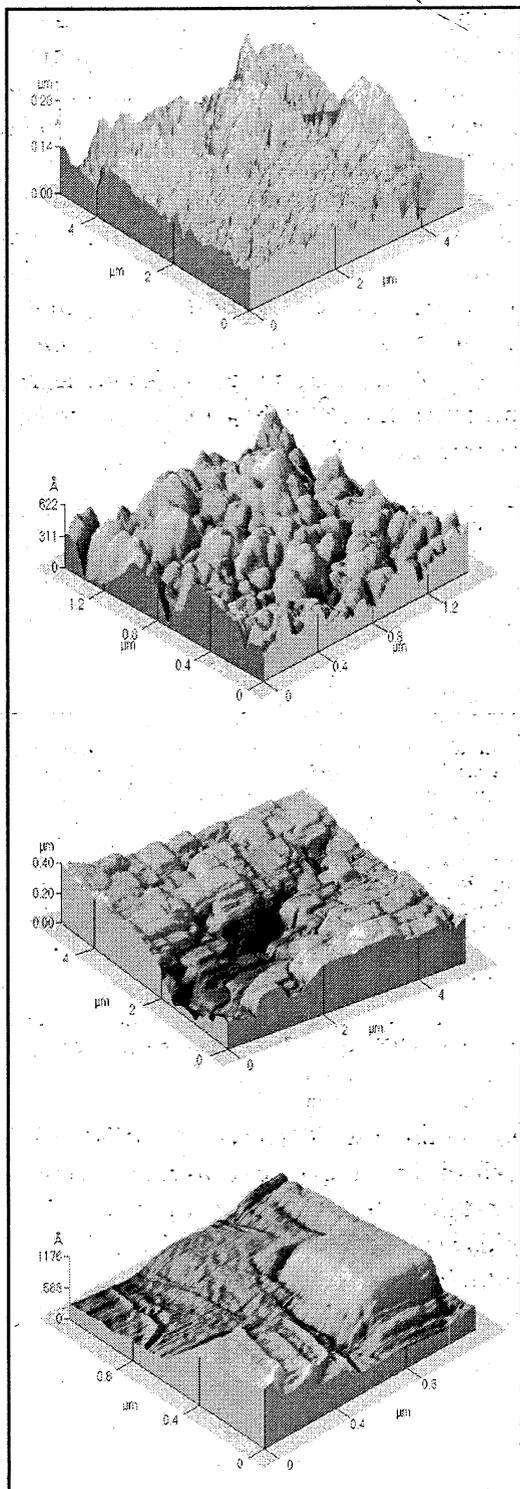


Figura 4. Imágenes AFM tomadas a la muestra PlacaColC1 con barridos de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ y de $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ en las zonas 1 y 2.

| Muestra PlacaColC1 | Rugosidad (Å) | Tamaño de grano (μm) |
|----------------------|---------------|-----------------------------------|
| Zona 1: Región plana | 299 | 0,15 |
| Zona 2: Repujado | 606 | 0,60 |

Tabla 2. Valores promedio de rugosidad y tamaño de grano observado en la superficie mediante análisis estadístico de las imágenes AFM de la muestra PlacaColC1.

Para la zona superficial 1 correspondiente a una región plana de la muestra PlacaColC1, la superficie está conformada por granos redondeados con un tamaño promedio de $0,15 \mu\text{m}$ y se unen formando aglomerados y áreas elevadas, las cuales, en conjunto, pueden medir entre $0,4$ y $2,0 \mu\text{m}$. Para la zona 2, correspondiente a una región de repujado de la muestra PlacaColC1, la superficie está conformada por granos rectangulares con tamaño promedio de $0,6 \mu\text{m}$ que se unen formando áreas escalonadas que, en conjunto, pueden medir entre $0,8$ y $1,2 \mu\text{m}$.

La estructura de grano transversal observada por metalografía sobre la matriz de la muestra, revela estructuras entre $55 \mu\text{m}$ y $40 \mu\text{m}$ para la muestra PlacaColC1. El tamaño y forma de grano indican que el trabajo mecánico y tratamiento térmico realizado a la muestra durante su manufactura y laminación se realiza en forma tal que los granos no se encuentran en una única dirección, ni presentan forma alargada o deformada. Mientras las imágenes de AFM brindan información sobre la morfología de granos o estructuras en la superficie de la muestra, causados por la interacción de los átomos de la aleación de la muestra con el medio ambiente por procesos de quimisorción.

3.2 Estudios realizados a la muestra de DiscoBN2 del área Nariño

Del análisis por AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) de un pequeño fragmento de $14,0 \text{ mg}$ disuelto en agua regia, se identificó la presencia de los tres elementos principales, en proporción para sus elementos químicos de: $\text{Au} = 15,6 \%$,

Ag= 3,1 % y Cu= 79,9 %. El contenido de (Cu) para la muestra Nariño DiscoBN2 es alto (79,9%) comparándolo con el valor de (Cu) encontrado en la muestra típica Calima de oro nativo, Placa-CoIC1 (Cu = 0,6%).

La composición química para los elementos mayoritarios Au, Ag y Cu de la muestra DiscoBN2 están en el rango de las aleaciones típicas de "tumbaga" del área Nariño, que tienen en promedio valores de Au (10-30%), Cu (45-80%) y Ag (0-10%) [6].

El estudio de la microestructura se realiza para el corte transversal de un pequeño fragmento en el microscopio metalográfico y analizador de imagen. La muestra pulida presenta bandas longitudinales y puntos de posible corrosión así como una fractura vertical. Tiene un espesor promedio de 230 μm . Para revelar la microestructura se atacó en frío con peróxido de hidrógeno y amoníaco (2:1) durante 10 segundos y lavado en agua destilada. La figura 5 muestra imágenes obtenidas con microscopio metalográfico a la muestra DiscoBN2, bajo diferentes condiciones de magnificación.

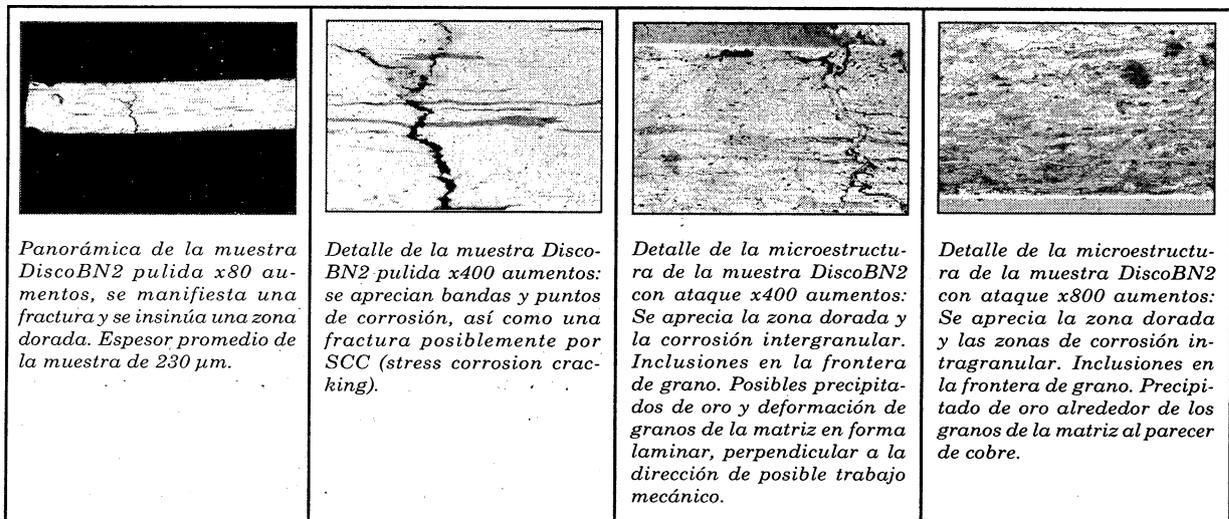


Figura 5. Imágenes que muestran detalles de la microestructura de la muestra DiscoBN2, obtenidas con microscopio metalográfico.

Se determina a una magnificación de 100x en la muestra DiscoBN2 un tamaño de grano ASTM entre 9 (15 μm) y 10 (5 μm). La forma alargada de grano indica que el material fue muy probablemente trabajado mecánicamente (forja) de manera perpendicular a la dirección de laminación final. El tamaño de grano para una aleación con alto contenido de cobre (Cu) indica que el enfriamiento fue lento.

La muestra presenta típicamente una zona superficial dorada, causada por enriquecimiento superficial con Au. Esta zona dorada fue anali-

zada con microsonda electrónica (SEM-EDAX) y se utilizó el mismo corte transversal preparado para metalografía. La figura 6 muestra imágenes obtenidas con microscopio electrónico de barrido y resultados de la composición química obtenida mediante análisis semicuantitativo de la zona dorada.

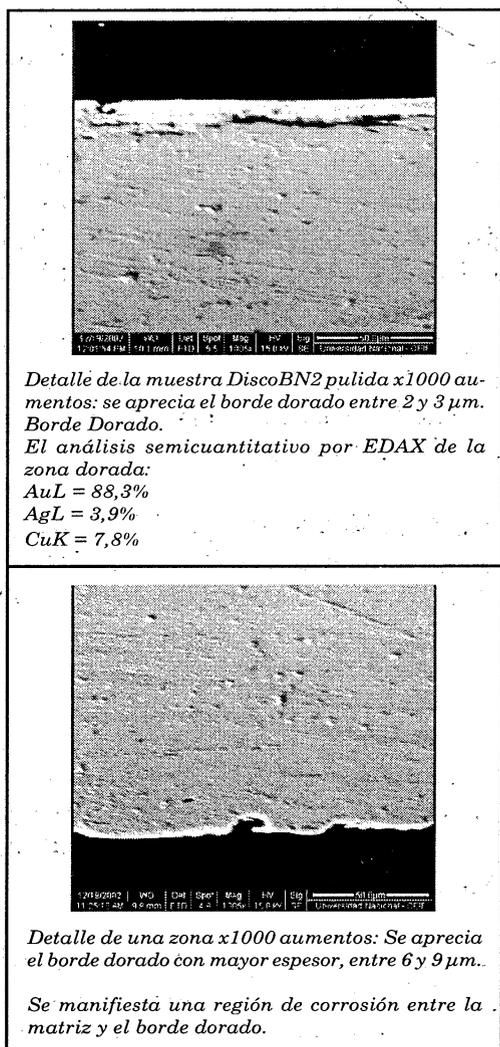


Figura 6. Microfotografías de la muestra Nariño DiscoBN2 tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y datos del espesor y de la composición química de la zona dorada.

Los estudios iniciales para la determinación de las fases cristalinas de la muestra DiscoBN2 se realizó a través de XRD (X-Ray Diffraction) directamente sobre la muestra. En la figura 7 se muestra el difractograma correspondiente, en el que se aprecian reflexiones asociadas a fases de las posibles estructuras para los elementos Au y Cu que provienen tanto de la superficie dorada como de la matriz.

Si se parte de la complejidad de la muestra al presentar una matriz de cobre y un borde dorado entre 6 y 9 μm , al realizar una primera comparación directa con la base de datos, no es posible identificar claramente la presencia de la fase Au o la Au_3Cu . Adicionalmente, se observan reflexiones al parecer correspondientes a otra fase AuCu y otras enmascaradas imposibles de extraer. Por lo tanto, para identificar las reflexiones provenientes de la superficie dorada de la muestra DiscoBN2, se utilizó el método de haz rasante aclarando la identificación de la estructura cristalina del borde dorado. En la figura 8 se muestra el difractograma tomado en dos ángulos rasantes ($1,5^\circ$ y $3,0^\circ$) y la satisfactoria identificación de la fase más probable formada en la superficie dorada, correspondiente a la Au_3Cu (JPDS 34-1302) de sistema cristalino cúbico simple cP con parámetro de red $a = 4,087\text{\AA}$.

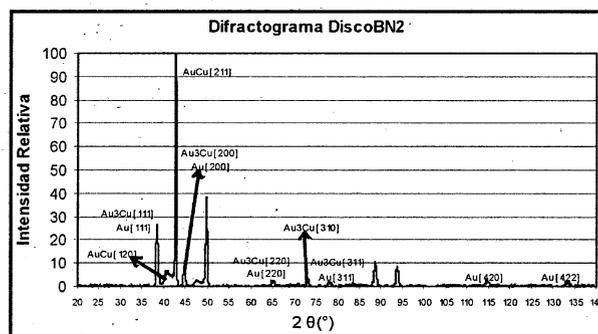


Figura 7. Difractograma complejo de la muestra DiscoBN2 en el que no se pueden identificar con confiabilidad la presencia de reflexiones asociadas a las fases Au, Au_3Cu y AuCu Alcanse.

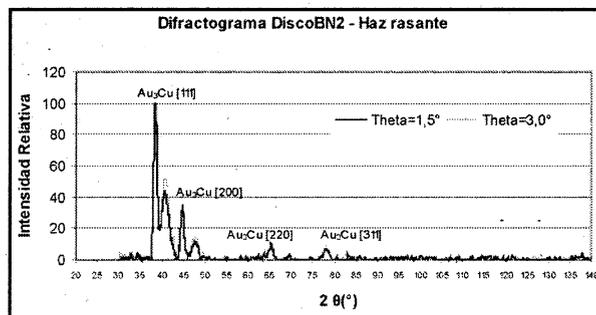


Figura 8. Difractograma de la muestra DiscoBN2 tomada en el modo de haz rasante (fijando θ y barriendo en 2θ), en el que se identifican claramente las reflexiones correspondientes a la superficie dorada.

4. CONCLUSIONES

La muestra PlacaColC1 de la región Calima presenta en la microestructura de granos formaciones de glóbulos de posibles precipitados de plata y cobre, así como la formación de maclas en su microestructura. Registra nueve reflexiones de difracción correspondientes a sus planos cristalinos que la caracterizan como policristalina. La muestra PlacaColC1 tiene una composición química, para sus elementos mayoritarios, de Au 81,0%, Ag 17,0% y Cu 0,6% y la estructura cristalina de esta muestra de oro corresponde a una fase aleatoria cúbica centrada en las caras (cF) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225) y parámetro de red $a=4,0786\text{Å}$. El ajuste con la carta JCPDS 04-0784 del ICDD fue mejor a $0,2^\circ$ en 2θ . Por AFM se determina muy bien las diferencias en micromorfología y tamaño de grano superficial en zonas con y sin trabajo mecánico de repujado.

La muestra de tumbaga DiscoBN2 presenta superficie dorada entre 2 y $9\mu\text{m}$ y una microestructura caracterizada por la corrosión en la matriz y en lugares localizados entre la matriz y la zona dorada. La muestra de tumbaga es vulnerable a sufrir corrosión intra e intergranular en su microestructura cristalina y a la formación de precipitados de oro en forma intergranular. Se logran identificar las reflexiones correspondientes a la zona dorada y a la matriz de las muestras de tumbaga combinando la técnica de Difracción de Rayos X ($\theta - 2\theta$) con la de haz rasante, lo que brinda la posibilidad de identificar como fase de la zona dorada la (Au_3Cu) (JPDS 34-1302) de sistema cristalino cúbico simple cP con parámetro de red $a = 4,087\text{Å}$.

REFERENCIAS

- [1] Scott, D.A. (1983). "The Deterioration of Gold Alloys and some Aspects of their Conservation". *Studies in conservation* Vol. 28 (194).
- [2] Plazas, C. (1998). "Cronología de la metalurgia colombiana". *Boletín Museo del Oro* Vol. 44-45 (3).
- [3] Alfonso, A.E.; Hernández, C.; Jiménez, A.O.; Bustamante, N. y Garzón, B.L. (1998). "Análisis metalúrgico de algunas piezas fechadas". *Boletín Museo del Oro*, Vol. 44-45 (20).
- [4] Meeks, N. (1998). "Pre-Hispanic Goldwork in the British Museum's Collections: Some Recent Technological Studies". *Boletín Museo del Oro*, Vol. 44-45 (107).
- [5] La Niece, S. "Metallurgical Case from the British Museum's Collections of the Pre-Hispanic Gold". *Boletín Museo del Oro* Vol. 44-45 (139).
- [6] Scott, D.A. (1982). *Pre-Hispanic Colombian Metallurgy: Studies of some Gold and Platinum Alloys*. Thesis Ph.D. Department of Archaeological, Conservation and Materials Science. University of London, Institute of Archaeology.
- [7] Ferreti, M. (1993). *Scientific Investigations of Works of Art*. ICCROM (International Center for the Study of the Preservation and the Restoration of Cultural Property).
- [8] Chladek, M.; Dorner, C.; Bucal, A.; Valvoda, V. and Hoffmann, H. (1996). "Quantitative in Situ X-Ray Diffraction Analysis of Magnetic Multilayers during Annealing". *Journal of Applied Physics* Vol. 80 (3), 1437.