



# EL DETERIORO DE ALEACIONES DE ORO Y ALGUNOS ASPECTOS SOBRE SU CONSERVACION

DAVID A. SCOTT

Traducción: CLARA ISABEL BOTERO C.

## Introducción

El oro en su estado original –ya sea obtenido de depósitos de veta o de aluvión– generalmente contiene cantidades significativas de plata (usualmente de 5% a 45% por peso) y frecuentemente un poco de cobre (alrededor de 0.1%–5%) como las impurezas principales que lo acompañan. Altos porcentajes de plata, a partir de 40% y más constituyen aleaciones naturales de color verde pálido o plateado. Esta aleación también pudo ser elaborada a partir de la adición de plata extraída de la veta, aoros que contuvieran bajos niveles de impureza de plata. El cobre también puede ser añadido para fabricar un rango de aleaciones que van de un oro moderadamente degradado –que contiene de un 5% a 15% de cobre– hasta cobre que contenga pequeñas cantidades de oro (cerca del 0.5%–5%). Se cree que pequeñas cantidades de oro fueron añadidas en algunas aleaciones de cobre para modificar las características de coloración de la superficie, luego de varias formas de tratamiento de ésta (1–3).

Dentro de este amplio espectro de aleaciones de oro, se presenta un rango considerable de composiciones que corresponden a aleaciones de oro y cobre y de oro, plata y cobre utilizadas especialmente en América del Sur.

Las aleaciones de tumbaga y la información sobre su composición, respecto al contenido de cobre, oscila entre el 90% y alrededor del 10%. Ocasionalmente, los artefactos de oro egipcios y de la Era del Bronce en Europa fueron elaborados a partir de aleaciones con oro y cobre (4–5), aunque su utilización en el Viejo Mundo es bastante limitada en comparación con los miles de objetos de tumbaga que se conocen provenientes de América del Sur.

La plata era mucho más abundante en el área peruana y a muchas aleaciones de oro se les añadía deliberadamente plata y cobre (6). Dado que el oro utilizado en la elaboración de aleaciones de tumbaga contenía generalmente algo de plata como impureza natural, estas son realmente

aleaciones ternarias de oro, cobre y plata. Las aleaciones de oro y plata son muy comunes tanto en la producción de monedas como en la elaboración de una variada metalurgia ornamental (7). Los objetos suramericanos elaborados con aleaciones de oro y cobre o de oro, cobre y plata, fueron terminados con frecuencia mediante un proceso de dorado por oxidación (6, 8), por medio del cual se eliminaban los compuestos de la aleación de las superficies externas dejando una capa delgada y porosa de oro que podía ser brillada para crear una superficie dorada. La presencia de estas capas de dorado por oxidación sobre aleaciones de oro degradado, produce con frecuencia corrosión severa que será analizada en detalle a continuación.

### Tipos de deterioro

Se considera con frecuencia que el oro puro no sufre ningún tipo de corrosión cuando se encuentra enterrado, pero esto no es tan cierto; se sabe, por ejemplo, que ciertos procesos biológicos pueden producir pequeñas concentraciones de oro que son acumuladas por ciertas plantas, y ha sido demostrado que los materiales vegetales auríferos en descomposición depositan partículas de oro disueltas si estos están colgando de rocas auríferas (9). Por lo tanto, el oro puede ser llevado a una solución y se considera que tanto los glucósidos cianógenos de las plantas y una variedad de aminoácidos que se encuentran en microorganismos son los responsables de la disolución del oro. Una solución saturada de cloruro de sodio puede también atacar el oro como lo hacen los bromuros que pueden estar presentes cerca de ambientes marinos. No se debe esperar que ocurran desintegraciones severas de objetos de oro antiguos como consecuencia de su exposición a este tipo de agentes corrosivos, aunque es muy posible que se produzca algún ataque superficial a la capa inmediata. Volviendo a las consideraciones sobre las aleaciones de oro, las diferentes formas de deterioro pueden ser clasificadas de la siguiente manera:

- i) Oxidación
- ii) Disolución de los compuestos anódicos
- iii) Fragilización debido a la corrosión por fatiga
- iv) Cambios debidos a transformaciones por orden y desorden

### OXIDACION

Las aleaciones de oro con cobre o plata (o con ambos metales) pueden presentar películas delgadas de corrosión de la superficie, como resultado de la deposición de iones metálicos de una solución (tal como manchas de hierro) o de reacciones de contaminantes que contengan sulfuros, especialmente sulfuro de hidrógeno,  $H_2S$ . Se sabe que los objetos de plata desprotegidos están expuestos a reaccionar con contaminantes gaseosos, con la formación de películas de color gris pardusco de sulfuro de plata,

Ag<sub>2</sub>S. Vernón (10) descubrió que el H<sub>2</sub>S puede producir decoloración aún después de un cuidadoso secado del aire. Por tanto humidades relativas muy bajas, no brindan por sí mismas la protección necesaria si la atmósfera está contaminada.

La humedad relativa más alta promueve procesos de oxidación más severos a pesar de que la presencia de agua condensada en la superficie pueda retardar la reacción. Las mismas reacciones que producen la formación de Ag<sub>2</sub>S en plata pura ocurren en aleaciones de cobre y plata y de oro y plata (11). Weisser (12) ha mencionado un caso de crecimiento de cristales en forma de cabello en joyas de oro de la Galería de Arte Walters en Baltimore. Los cristales eran de sulfuro de plata, lo cual ilustra la reactividad de la plata dentro del sistema de oro y plata, en malas condiciones de almacenamiento, a pesar de que no se reportó la composición de los objetos de oro que fueron atacados. La rata de la oxidación en aleaciones de oro y plata disminuye en la medida que se incrementa el contenido de oro. Algún trabajo experimental, realizado por Tammann (13) fue llevado a cabo usando soluciones de sulfuro de amonio y sulfuro de sodio para determinar los límites de la reacción en solución, es decir, el porcentaje límite de oro por debajo del cual se puede esperar corrosión. Para el sulfuro de amonio con aleaciones de oro y cobre se obtuvo un valor de 51.5% en peso oro mientras que para aleaciones de oro y plata el valor fue de 46.5%. Las soluciones de sulfuro de sodio produjeron resultados similares. German (14) examinó la susceptibilidad de oxidación por sulfuro en un número determinado de aleaciones de oro, plata y cobre de bajo quilataje en piezas fundidas.

Evidencias de oxidación con la formación de Ag<sub>2</sub>S en un patrón dendrítico han sido encontradas en una amplia gama de contenidos de oro, desde 41% hasta 81%. Wise (15) afirma que un contenido de oro tan alto como el 95% puede ser necesario para prevenir problemas de oxidación que puedan darse en ambientes contaminados. Esto fue confirmado por estudios dentales realizados por Tuccillo y Nielsen (16) quienes encontraron que el 92% del contenido de oro no era suficiente para prevenir la oxidación.

Un examen de microsonda electrónica mostró la presencia de sulfuro de plata o de sulfuro de cobre en las aleaciones ternarias de oro, plata y cobre. En muchos casos, la presencia de oxidación fue asociada con aspectos específicos microestructurales. Esto también fue observado por el autor durante la exposición de secciones pulidas de algunas aleaciones de oro, cobre y plata a una alta concentración de sulfuro de hidrógeno (2% v/v) a una humedad relativa del 80% durante 70 horas. Algunas de las secciones fueron atacadas por la exposición y mostraron segregación de la fundición y los límites de los granos así como áreas de precipitación en aquellas composiciones que se encuentran en el campo de dos fases del diagrama de fases (ver Mc.Donald y Sistare (17) para obtener más información sobre el diagrama de equilibrio ternario). Los resultados de este examen están brevemente señalados en el Cuadro 1, en el que se puede observar que solamente una aleación con un contenido

de oro del 80% no fue afectada. La Figura 1 muestra, por ejemplo, una aleación antigua de tumbaga colombiana con superficie fuertemente oxidada. A pesar que la aleación contiene alrededor de un 20% de oro, 70% de cobre y 3% de plata, fue terminada por dorado de oxidación y tiene superficies enriquecidas con oro.

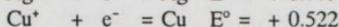
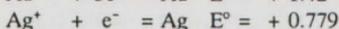
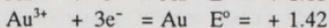
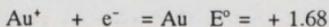
CUADRO 1

Resultados de la exposición de algunas aleaciones de oro a H<sub>2</sub>S a una humedad relativa del 80% durante 70 horas. Todos los compuestos están señalados en peso %.

Número de laboratorio	Condición	Au	Ag	Cu	Observaciones
A1	Fundido	40	5	55	Ataque moderadamente severo.
A2	Fundido	57	25	18	Ataque ligero.
A3	Fundido	70	5	25	Ataque ligero.
A4	Fundido	58	12	30	Ataque ligero.
A5	Fundido	80	-	20	No atacado.
A8	Fundido	49	11	40	Ataque moderadamente severo.
A8	Martillado	49	11	40	Ataque ligero.
A9	Martillado	20	3	77	Ataque severo.

#### DISOLUCION DE COMPUESTOS ANODICOS

Las aleaciones de oro y cobre, de oro y plata y de oro, plata y cobre así como las superficies doradas están expuestas a la corrosión cuando han sido enterradas. Generalmente el proceso es empeorado por la presencia de capas de dorado por oxidación que contienen mucho más oro que la aleación que está por debajo. Una razón que explica la severa corrosión que se presenta con frecuencia es la gran diferencia entre el potencial electroquímico del oro, de la plata y del cobre:



Tammann (18, 19), Graf (20, 21) y Forty (22) han llevado a cabo extensos estudios sobre los procesos de corrosión utilizando un número determinado de aleaciones de oro y cobre y de oro y plata. Los resultados sugieren que por encima de un 50% de átomos de oro, la corrosión es muy limitada. Este nivel del 50% corresponde a una composición de peso porcentual de 75.6% p/p de oro, 24.4% p/p de cobre para aleaciones binarias de oro y cobre y un peso porcentual de 64.6% p/p de oro y 35.4% p/p de plata para aleaciones binarias de oro y plata. La Figura 2 ilustra la secuencia del ataque sufrido por una aleación de oro y cobre

durante su enterramiento. Si la superficie es dorada por oxidación, habrá una combinación desfavorable de una extensa área catódica y una pequeña área anódica, por lo menos inicialmente. La reacción usual del cátodo bajo condiciones normales de entierro será de reducción de oxígeno más que de liberación de hidrógeno y es comúnmente un proceso de cuatro electrones:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

Sin embargo en los casos de parejas de corrosión con contenido de oro, la evidencia sugiere que la reacción puede ser la reducción de dos electrones a peróxido:

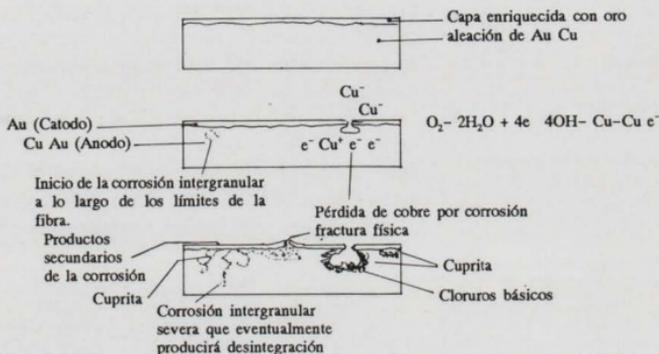
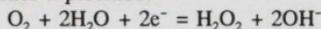
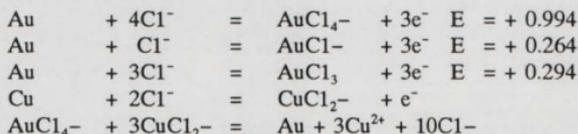


Figura 1

Ejemplo de procesos de corrosión de una aleación de oro y cobre por dorado por oxidación. La secuencia del 1 al 3 ilustra algunas de las características encontradas en el proceso de corrosión. Con un bajo contenido de oro, la capa dorada puede desprenderse de la aleación de base fuertemente mineralizada.

Se han realizado estudios detallados sobre las reacciones de la corrosión en diferentes ambientes (véase Kuhn 23). En soluciones que contienen iones de cloruro, como pueden presentarse en entierros, se ha encontrado evidencia de reacciones de corrosión y de redeposición en las que el oro y el cobre se ionizan y el oro es redepositado posteriormente (24). Se considera que en este caso se da la siguiente reacción, en la cual intervienen tanto Au (I) como Au (III):



La Figura 3 muestra secciones pulidas de algunos fragmentos en la aleación de oro y cobre provenientes de Colombia. Los objetos fueron dorados por oxidación y elaborados con aleaciones cuya composición se señala a continuación:

Número de laboratorio	Area	Oro	Cobre	Plata	Total
3	Tairona	36.6	39.7	3.6	79.9
96	Nariño	34.5	45.8	7.8	88.1
138	Nariño	22.2	64.8	2.2	89.2
149	Nariño	24.9	65.6	4.1	94.6

Todos los análisis fueron realizados por espectrofotometría de absorción atómica y la presencia de metal corroído en la muestra tomada es la razón que explica que los totales analíticos sean tan bajos. El examen de las microestructuras (Figura 2) clarifica las razones por las cuales esto sucede: la corrosión penetró profundamente en todos los fragmentos, que han sufrido no solamente una conversión extensiva a cuprita, sino que también presentan craqueladuras y vacíos en aquellos sitios donde se han perdido grandes cantidades de cobre. La presencia de oro y cobre en toda la aleación significa que se pueden dar áreas de ánodos y cátodos locales, no solamente entre los granos y los límites de éstos, sino dentro de ellos. Por lo tanto, la corrosión que se presenta en

Figura 2

a) Fragmento de una orejera de tumbaga de la Sierra Nevada de Santa Marta (región Tairona). Los taironas, muchas veces produjeron superficies doradas en sus objetos; la capa rica en oro se observa del lado derecho de la microfotografía y aparece blanca en el corte. Esta zona de la superficie rica en oro, esconde el hecho que ha ocurrido una corrosión intercrystalina extensiva, la cual se presenta como un sistema de líneas oscuras que pasa a través del cuerpo de la aleación. La orejera tiene una composición de 39.6% de oro, 34.8% de cobre y 2.5% de plata. La pérdida de cobre por corrosión es la causa de que la sumatoria de los elementos no corresponda al 100%. (Magnificación: x 640).



b) Fragmento de una lámina de tumbaga tairona. El fragmento tiene aproximadamente 0.23 mm de espesor y fue elaborado con una aleación de 28.9% de oro, 51.8% de cobre y 1.7% de plata. La sección ilustrada muestra una superficie dorada en relativo buen estado que permanece sobre una matriz corroída. La aleación subyacente muestra corrosión desigual de color gris que se presenta en parches a través de la lámina. Las áreas más claras, son zonas de la aleación que no están corroídas. La lámina de oro parece sana, pero es mecánicamente débil y se puede quebrar fácilmente si no se maneja con cuidado. (Magnificación: x 320).



aleaciones de este tipo es considerablemente más severa que la observada en cobre puro sometido a las mismas condiciones. Por debajo de la superficie dorada de muchas aleaciones de tumbaga, se encuentra un polvo negro que es la única evidencia de la aleación en sí misma. Este polvo negro contiene partículas de oro entremezcladas con cuprita y algunas veces con cloruro de plata. La información que se presenta en el Cuadro 2 corresponde a los datos obtenidos por Juleff (25) mediante difracción de rayos X sobre un fragmento de tumbaga proveniente de la región de Nariño en Colombia. En cuanto a los compuestos de cobre, los productos derivados de la corrosión son del mismo tipo que los encontrados en bronce corroído. Como resultado estas aleaciones de oro y cobre pueden ser atacadas progresivamente por la formación de trihidroxicluros de cobre tal como sucede con otras aleaciones de cobre. Sin embargo, existen diferencias; por ejemplo, no es común poder observar las capas de los productos de corrosión, la capa de nantoquita con apariencia cerosa (CuCl) que se observa con frecuencia en bronce muy corroído, no se presenta en las aleaciones de oro estudiadas por el autor. La cuprita es el producto más usual bajo la superficie de la capa dorada por oxidación; los carbonatos o trihidroxicluros se presentan en la superficie o se extienden sobre el área dorada.

c) Fragmento de una lámina tairona con superficies doradas. La aleación tiene una composición de aproximadamente 59.6% de oro, 19.4% de cobre y 7.1% de plata, además de un 0.03% de hierro. La sumatoria de los elementos metálicos resulta inferior al 100% a causa de la corrosión. La sección pulida ilustrada revela parches oscuros en la aleación debido a la corrosión selectiva del cobre, y también algunas fracturas en el oro que se presentan como una línea oscura del lado superior derecho de la microfotografía. (Magnificación: x 640).

d) Fragmento de una lámina procedente de Nariño. Fabricada en aleación de oro, su superficie fue dorada por ambas caras y posteriormente bruñida en parte, mientras que en otras zonas se produjo un acabado mate, para elaborar así un diseño bicolor en ambas caras. La lámina tiene aproximadamente 0.38 mm - 0.42 mm de espesor. La sección de esta lámina muestra que el único metal que permanece es el oro de las superficies doradas. La aleación ha sufrido corrosión extensiva y un gran número de filamentos de cuprita (óxido de cobre) cruzan la sección. En esta aleación, compuesta de 53.9% de oro, 24.7% de cobre y 2.5% de plata, el metal subyacente se ha corroído como espacios que se han ido llenando de óxido de cobre, en la medida que continuaba el proceso de corrosión, resultando en los filamentos extraños que atraviesan la lámina. Es de anotar el grosor uniforme logrado en estas piezas tanto en su manufactura inicial como en las capas doradas superficiales. Esta lámina no tiene solidez mecánica y se puede desintegrar como una galleta, a pesar de su apariencia dorada. (Magnificación: x 160).



CUADRO 2

Información obtenida por difracción de rayos X de una aleación de tumbaga en el Período Piaral (siglos XI-XIII d.C.). El fragmento es un pedazo de una lámina con superficies doradas por oxidación proveniente del municipio de Pupiales, departamento de Nariño. La composición (en peso %) es: oro, 3.8; plata, 3.13 y cobre 64.74.

Espacio de línea (D en Å)	Intensidad	Identidad probable
5.43	25	Cu <sub>2</sub> (OH) 3CL
5.01	20	Cu <sub>2</sub> (OH) 3CL
4.21	8	
2.85	14	Cu <sub>2</sub> (OH) 3CL
2.77	15	Cu <sub>2</sub> (OH) 3CL
2.74	15	Cu <sub>2</sub> (OH) 3CL
2.73	14	Cu <sub>2</sub> (OH) 3CL
2.64	8	
2.535	10	
2.46	12	Cu <sub>2</sub> O
2.34	35	Au/Ag
2.255	25	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CL
2.11	100	Au
2.09	8	Cu
2.03	15	Au/Ag
1.96	6	
1.825	80	Au
1.715	6	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CL
1.502	6	
1.431	6	Au/Ag
1.291	70	Au

Nota: Tanto la atacamita como la paraatacamita están presentes. La información de DRX sobre atacamita produjo líneas mayores en 5.49, 2.77, 2.27 y líneas menores en 2.75, 2.84, 5.04, 1.83, 1.72. La información sobre paraatacamita incluye líneas mayores en 5.44, 2.77, 2.78 y líneas menores en 2.76, 2.74, 2.72, 2.89.

## CORROSION POR FATIGA, RESQUEBRAJAMIENTO Y FRAGILIZACION

Dependiendo de las condiciones del entierro, del uso o de los tratamientos posteriores de conservación, una amplia gama de aleaciones utilizadas en la antigüedad puede sufrir la forma de corrosión conocida como corrosión por fatiga y resquebrajamiento. Este es el caso de las aleaciones de oro con cobre o plata. Aún, ciertas aleaciones de oro y cobre aparentemente sólidas, pueden ser extremadamente débiles mecánicamente y pueden resquebrajarse o quebrarse si son mal manejadas. La presencia de corrosión por fatiga intergranular en ese tipo de objetos puede ser evidente sin que sean visibles los productos de corrosión en la superficie del objeto o en el cuerpo mismo de éste. Las aleaciones de oro

con plata y cobre son vulnerables a este tipo de corrosión. Hay un número considerable de factores que pueden incidir en la presencia de corrosión por fatiga interna tanto en objetos fundidos como martillados.

Por ejemplo, Wise (26) señala que los procesos de bruñido pueden crear suficiente fatiga interna como para inducir corrosión y el grado de fatiga en estos casos será menor en comparación con el que se produce en aleaciones de oro y cobre martilladas en frío. Aún en la ausencia de fatiga, se ha encontrado que las aleaciones de oro y cobre que son susceptibles a resquebrajarse debido a corrosión por fatiga pueden ser también quebradizas por corrosión intercrystalina. Esto es muy importante ya que no es posible determinar exactamente qué grado de fatiga interna existía en una aleación antigua de oro en el momento de su elaboración a pesar de que un examen metalográfico permite evaluar la estructura de los granos, los resquebrajamientos intercrystalinos o transcrystalinos, el alcance de la deformación y las relaciones de fase.

Se han realizado muchos trabajos sobre la corrosión por fatiga de aleaciones de oro y cobre y de oro y plata, especialmente los llevados a cabo por Graf (27), Pickering (28) y Forty (29). El comportamiento de las aleaciones ha sido estudiado en soluciones acuosas de amoníaco, 2% de cloruro férrico, agua regia, ácido nítrico, mercurio, 10% de cianuro de potasio y otros reactivos. Aún con la adición de un pequeño porcentaje de plata u oro, las aleaciones se vuelven susceptibles al resquebrajamiento debido a corrosión por fatiga. Por otro lado, se encontró que al añadir pequeñas cantidades de plata o cobre no se presentó corrosión por fatiga (27). Con adiciones posteriores de oro al cobre, la posibilidad de que se produzca esta corrosión se incrementa hasta un máximo, el cual depende de la naturaleza del entorno acuoso.

En general, las aleaciones con porcentajes atómicos que van de 10 a 30 son altamente vulnerables. (Corresponden a un peso de alrededor de 25% p/p a 60% p/p de oro para aleaciones de oro y cobre). La severidad del resquebrajamiento debido a corrosión por fatiga disminuye cuando el contenido de oro aumenta y debe cesar en su totalidad una vez el contenido de oro supere porcentajes atómicos de 40%. Esto corresponde a un peso porcentual de alrededor de 70% p/p de oro para aleaciones de oro y cobre. Sin embargo, existe una amplia gama de composiciones en las cuales aleaciones antiguas de oro y cobre o de oro y plata pueden sufrir resquebrajamientos debidos a corrosión por fatiga.

Con el propósito de probar la reacción de aleaciones de oro y cobre en soluciones acuosas de cloruro férrico en ausencia de fatiga, Graf (2) examinó el comportamiento de cobre recocido y cobre con un contenido del 10% de átomos de oro (un peso de alrededor de 25% p/p). Luego de su inmersión en una solución al 2% de cloruro férrico, se probó la tensión de las muestras. Las de cobre puro mostraron bajos decrecimientos en la resistencia a la tensión y permitieron su estiramiento antes de fracturarse. Las muestras de aleaciones de oro y cobre, por el contrario, presentaron una pérdida considerablemente mayor de la

resistencia a la tensión entre más tiempo fueron expuestas a la solución. Además, las fracturas de la muestra en áreas adyacentes a la superficie se tornaron intercrystalinas en la medida que el tiempo de exposición se incrementó. La disolución anódica severa, a la que pudieron estar expuestas las aleaciones de oro y cobre, pudo además crear la posibilidad de resquebrajamiento debido a corrosión por fatiga. La microestructura presentada en la Figura 3 señala, por ejemplo, un resquebrajamiento severo de la aleación así como una disolución anódica general.

Por otra parte, la pieza quimbaya ilustrada en la Figura 3 muestra un resquebrajamiento en el hombro debido a quebramiento sin la presencia de una disolución anódica general.

Estos resquebrajamientos pueden estar presentes en la aleación sin que necesariamente sean visibles sobre la superficie; algunas veces la fragilización de la aleación solamente se aprecia al tomar una muestra para ser analizada. Este es el caso de un cincel elaborado en aleación de oro proveniente de Colombia (30) que desarrolló un resquebrajamiento transversal cuando fue cortado con una cuchilla de diamante refrigerada con aceite, a una ligera carga de 50 gramos.



Figura 3

Figura antropomorfa quimbaya elaborada en aleación de oro, cobre y plata, fundida a la cera perdida con la utilización de un núcleo y terminada mediante el dorado por oxidación. La fisura observada en el hombro de la figura, es típico resultado de la fragilización que ocurre en estas aleaciones. MO 382. (Alto: 24 cm).

## CAMBIOS DEBIDOS A TRANSFORMACIONES DE ORDEN Y DESORDEN

Los cambios que pueden ocurrir en la estructura de aleaciones de oro, cobre y plata pueden ser clasificados de la siguiente manera:

- a) Ordenamiento
- b) Endurecimiento por el paso del tiempo
- c) Descomposición cuspidal

Las reacciones mejor conocidas son aquellas que dan lugar a fases ordenadas. Algunas de estas fases (tales como AuCu) son muy difíciles de trabajar y se deben tomar medidas especiales para prevenir la formación de estos componentes superreticulados. Al calentar el objeto y sumergirlo inmediatamente en agua para enfriarlo (recocido), por ejemplo, se suprime el proceso de ordenamiento, y es interesante anotar al respecto la práctica sobre trabajo metalúrgico descrita en un documento español de 1555, proveniente de Tamalameque (31), en las tierras bajas de Colombia, utilizado para el tratamiento de aleaciones de oro durante el proceso de fabricación:

*"...e de esta manera, metiéndolo (el brazalete) en la dicha candela e secándolo y echándolo en el agua y dándole golpes en la dicha bigornia (yunque) con las dichas piedras, lo hicieron hasta que lo alargaron muchas, muchas veces..."*

Esta técnica del recocido facilita el martillado si la composición de la aleación es tal que el ordenamiento pueda tener lugar. Cuando se presentan fases de ordenamiento, o si ellas se forman durante largos períodos de tiempo, la estructura de la aleación podrá mostrarse menos dúctil y será más dura que las estructuras eventualmente centradas en las caras. Se han publicado muchos trabajos acerca de la formación de estas estructuras ordenadas, pero hasta la fecha los estudios concernientes a aleaciones antiguas de oro no se han concentrado en este aspecto de la estructura cristalina (25). Las fases ordenadas son: CuAu (I), CuAu (II), Cu<sub>3</sub>Au (I), Cu<sub>3</sub>Au (II) y CuAu<sub>3</sub>. La adición de plata a las aleaciones de oro y cobre estrecha el rango de las composiciones sobre las que podría ocurrir el proceso de ordenación (32), pero algunos estudios recientes (33) han mostrado un panorama complejo en el sistema ternario de oro, cobre y plata. Las fases también se forman cuando ocurre difusión al calentar un objeto que tiene películas de oro sobre sustratos de cobre (34). En este caso se forman tanto Cu<sub>3</sub>Au como CuAu y la ductibilidad

limitada de estas fases significa que las superficies enriquecidas con oro están más expuestas a fracturas. La fase CuAu llega a una composición ideal de aproximadamente 75% p/p de oro, mientras que Cu<sub>3</sub>Au ocurre a un 50% p/p de oro. Muchas aleaciones de tumbaga tienen composiciones que corresponden a estos contenidos de oro. Por lo tanto, hay un papel potencial que pueden cumplir estas estructuras ordenadas en la fragilización y la corrosión general de las aleaciones de oro.

El segundo tipo de cambio estructural puede tener lugar durante largos períodos de tiempo debido a que es controlado por procesos de difusión dentro del sólido. Este es el proceso de endurecimiento por el paso del tiempo. Si la aleación en equilibrio es de dos fases, diferentes tratamientos térmicos pueden ser utilizados para eliminar la precipitación y así permitir que el envejecimiento ocurra a rangos específicos de temperatura (17). Cuando la precipitación es discontinua en los límites de los granos, la aleación puede volverse quebradiza. Una amplia gama de aleaciones de oro, cobre y plata tiene dos fases, lo cual significa que la posibilidad de endurecimiento por el paso del tiempo no está restringida a ciertas composiciones limitadas como sucede en el caso de reacciones de ordenamiento.

El tercer tipo de estructura es el de la descomposición cuspidal, que ha sido observado por Yamauchi (33). La estructura modulada también puede conducir a valores de endurecimiento mayores que pueden contribuir a un deterioro posterior. La fina escala de las diferencias en la composición también puede producir una disolución anódica mayor si la aleación ha sido penetrada por agentes corrosivos, tales como soluciones salinas, durante el entierro.

Los efectos precisos de estos tipos de cambio estructural en procesos de corrosión a largo plazo sobre aleaciones de oro no han sido investigados hasta el presente, por lo cual, es difícil decir qué tan serios pueden ser.

## ASPECTOS DE CONSERVACION

La conservación de objetos fabricados en aleaciones de oro y cobre que presentan corrosión, suscita varios problemas relacionados tanto con la preservación de la evidencia tecnológica como con la estabilidad del objeto en sí mismo.

Dado que estas aleaciones son frecuentemente utilizadas con propósitos decorativos, puede haber rastros de pintura, impresiones textiles, otros materiales orgánicos asociados o incrustaciones de minerales o piedras semipreciosas. Además, la existencia de una gran variedad de técnicas de dorado utilizadas en el Viejo y Nuevo Mundo significa que no es siempre posible distinguirlas solamente por observación visual. En el caso de los materiales suramericanos, un examen

metalográfico es un requisito esencial para obtener una interpretación correcta de la información tecnológica. Este puede ser el caso si un tratamiento de conservación particular debe ser aplicado a un objeto. Si los objetos conservados son examinados tecnológicamente, es necesario tener todos los documentos referentes a la conservación. Por supuesto este es un problema general, pero en este caso particular cobra mayor importancia.

Cuando existe material asociado a una pieza tal como impresiones textiles que permanecen dentro de los productos de la corrosión del cobre, se debe tomar una decisión sobre si es necesario destapar la superficie dorada del objeto o preservar la evidencia del material asociado *in situ*. Esto generalmente no puede decidirse sin la consulta al dueño de la pieza o al grupo de curadores, a pesar de que en un contexto arqueológico se debe tratar de conservar la mayor parte de información posible, lo cual significa generalmente que es necesario mantener la evidencia preservada en productos de corrosión.

La apariencia visual sobre el estado de un objeto particular, aún cuando éste haya sido examinado con un microscopio binocular, puede ser engañosa. Un ejemplo de este caso es ilustrado en la Figura 4. El dibujo corresponde a un pendiente de estilo Coclé, procedente de Panamá, compuesto de un núcleo de arcilla y carbón cubierto por una lámina delgada de oro que se está desprendiendo de la superficie. En una o dos áreas en donde se ha perdido el oro, el núcleo muestra un patrón dendrítico borroso.

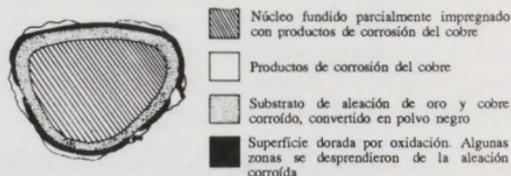
Los exámenes subsecuentes mostraron que este pendiente había sido fundido a la cera perdida sobre un núcleo que está todavía *in situ*. Después de haber establecido esto, parecía aún como si la aleación utilizada para elaborar la pieza fuera muy delgada y hojuelas de oro se estuvieran desprendiendo del núcleo negro. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, las aleaciones de tumbaga muy corroídas tienen el color y la consistencia de un polvillo negro.

Los materiales del núcleo (arcilla y carbón) utilizado en la elaboración de fundiciones a la cera perdida, son también frecuentemente negros. Por tanto, se presenta un problema en la decisión sobre qué parte corresponde a material del núcleo y cuál es el metal corroído que permanece debajo.

Los análisis muestran que la aleación de oro no fue fundida en una capa delgada, sino en una capa gruesa de aleación de oro y cobre, y terminada por la técnica de dorado por oxidación. El límite entre la

Figura 4

Diagrama de una sección transversal de un pendiente elaborado en aleación (58.2% de oro, 35.1% de cobre y 4.3% de plata). Coclé, Panamá.



aleación corroída y el material del núcleo es visible en las partes rotas, pero es muy fácil confundirlas con el núcleo propiamente dicho. Los productos de corrosión del cobre han sido parcialmente absorbidos por el núcleo y han desfigurado en alto grado la superficie dorada por oxidación. La limpieza de la superficie de piezas como éstas puede ser llevada a cabo con detergentes no iónicos en agua destilada, aplicados cuidadosamente con compresas para eliminar la suciedad incrustada; algunos de los productos de corrosión del cobre pueden ser atacados con reactivos tales como ácido fórmico diluido. Se debe tener cuidado al evaluar los daños producidos por reactivos químicos que se introducen bajo la superficie de estos objetos siendo así absorbidos por el núcleo. Las superficies de aleaciones de oro oscurecidas por capas de cuprita son difíciles de ser tratadas ya que la mayoría de los reactivos que pueden ser utilizados sin dañar la pieza, tal como el ácido fórmico, sólo atacarán a la cuprita muy lentamente. Los agentes complejos más fuertes, como el amoníaco o la sal disódica de EDTA, pueden atacar rápidamente el cobre que se encuentre bajo la superficie, por lo cual no se deben utilizar en aleaciones que presenten corrosión de este tipo.

Existe otra dificultad relacionada con la limpieza de estas aleaciones de oro; es el daño que se puede ocasionar sobre las hojuelas de la superficie o sobre las hojuelas del dorado por oxidación que se estén desprendiendo. Esto puede ser un problema para el conservador, ya sea que éste utilice limpiadores químicos o limpieza mecánica muy cuidadosa con un escalpelo bajo un microscopio binocular o aún cuando utilice la combinación de los dos procesos, lo cual frecuentemente produce buenos resultados. En este caso, se presentan dos problemas: uno es mantener la aleación en una condición estable para prevenir el deterioro de material o la pérdida de pequeños trozos de los bordes y el otro es lograr mantener las áreas doradas intactas.

En el primer caso, se debe utilizar un consolidante tal como "Paraloid B72" (un copolímero etil-metacrilato) en acetona para impregnar la aleación corroída; la impregnación al vacío es preferible. Hay inconvenientes que se presentan en este proceso si el oro ha sido fundido sobre un núcleo que se encuentra todavía *in situ*, debido a que éste puede ser consolidado, lo cual puede interferir con los fechamientos posteriores de los núcleos de carbón o puede invalidar investigaciones analíticas que se realicen en el futuro.

En el segundo caso, en el que trozos de la superficie se hayan desprendido, cada uno de ellos puede ser ubicado en su posición inicial con un adhesivo apropiado. Es también posible añadir el adhesivo a la solución y permitir que la acción capilar extienda el adhesivo sobre los trozos parcialmente desprendidos. Se debe llevar a cabo una limpieza cuidadosa de la superficie sin correr el riesgo de perder partes de ésta.

El conocimiento de los diferentes tipos de deterioro a que están sometidas las aleaciones de oro es un factor importante para cualquier tipo de tratamiento propuesto de conservación. Por ejemplo, la oxidación superficial que presentan objetos de plata con corrosión es generalmente eliminada utilizando un abrasivo suave y luego desengrasando la pieza para posteriormente lacarla. Esto puede funcionar bien en objetos ligeramente corroídos, pero puede no ser tan conveniente para aleaciones de oro y cobre u oro y plata si éstas son algo frágiles. En estos casos un reactivo complejizante tal como un trisulfato de amonio en agua destilada al 5%, puede ser cuidadosamente aplicado en compresas. El trisulfato originará un complejo con el sulfuro de plata, formando así argento/iosulfatos del tipo  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_1]^{3-}$  y  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ . En aleaciones que presenten mucha corrosión la solución limpiadora puede ser absorbida por el objeto y el resultado puede ser que pequeños trozos tiendan a desprenderse. Es más seguro, en estos casos, no tratar de eliminar la oxidación superficial por medios químicos. El método tiene muy buenos resultados en aleaciones con alto contenido de oro que no son permeables a soluciones acuosas.

Otro problema surge al intentar unir fragmentos de tumbaga. Ya que éstos con frecuencia han sido enriquecidos con oro y no presentan productos de corrosión, es fácil creer que pueden ser pegados sin ninguna dificultad. Sin embargo, aún utilizando materiales como adhesivos reversibles basados en celulosa y nitratos se puede obtener una unión más fuerte que la aleación de oro en sí misma y la pieza puede así quebrarse por otra parte con resultados desastrosos. Situaciones de este tipo pueden ser el resultado de corrosión generalizada o de resquebrajamiento en los

límites entre granos; ese tipo de objetos deben ser cuidadosamente sostenidos tanto durante los procesos de conservación y almacenamiento como en su exhibición.

En cuanto al montaje museográfico, se debe evitar que las piezas elaboradas con aleaciones de oro y cobre sean suspendidas de ganchos o de alambres, tanto aquellos que han sido reparados como las piezas completas con el propósito de garantizar su futura estabilidad ya que pueden deteriorarse y mancharse debido a este tipo de tratamiento.

Las piezas muy frágiles pueden ser consolidadas con una resina apropiada que puede ayudar a fortalecer el metal mineralizado, teniendo en cuenta los problemas potenciales de este tipo de tratamientos como la fijación de la corrosión activa y la dificultad de eliminarla más adelante. Ya que algunas de las aleaciones de oro y cobre sufren los mismos procesos de corrosión que ocurren en la mayoría de las aleaciones de cobre como el bronce, puede ser posible lograr cierto grado de estabilidad con el uso de un inhibidor como el benzotriazol y posteriormente laca.

Algunas piezas de tumbaga expuestas en museos, parecen estar sufriendo procesos de corrosión de la misma manera que otras aleaciones de cobre. Es necesario realizar investigaciones sobre este aspecto con el objeto de establecer hasta qué punto la estabilidad de las aleaciones de oro y cobre con bajo contenido de oro puede ser lograda con el uso de benzotriazol.

El almacenamiento y empaque de piezas de tumbaga, también debe ser cuidadosamente analizado debido a su fragilidad. Se deben utilizar láminas de polimetilmetacrilato (Perspex y Plexiglas) en la elaboración de bases o materiales de montaje para estos objetos. Los empaques elaborados con espuma de polietileno inerte son también útiles y deben ser utilizados para albergar objetos importantes o frágiles, ya que muchas piezas elaboradas con aleaciones de oro pueden romperse debido a su propio peso. Soportes modelados en resina epóxica, tal como los descritos por Eilertsen (35) pueden ser aconsejables cuando se trate de montajes para exposición.

## CONCLUSIONES

Un gran número de problemas se presentan en la conservación de piezas elaboradas con aleaciones de oro y cobre que estén afectadas por procesos de corrosión. El propósito de este artículo ha sido citar algunos ejemplos de los tipos de deterioro y analizar los procesos de corrosión. Es importante que tanto el conservador como el museólogo sepan que las aleaciones de oro pueden sufrir procesos de corrosión, especialmente en el caso de colecciones que contienen un número significativo de piezas de este tipo.

La información tecnológica preservada gracias a los productos de corrosión, debe ser protegida tanto como sea posible y el conservador debe ser cuidadoso en la aplicación de tratamientos químicos al eliminar los productos de corrosión ya que en ese momento se puede destruir parte de la información sobre la elaboración de la pieza.

## REFERENCIAS

1. GOWLAND, W. *The Metallurgy of Non-Ferrous Metals*. 3rd. ed., C. Griffin, London (1921).
2. NEEDHAM, J. *Science and Civilization in China*, vol. 5, Cambridge University Press (1974), págs. 245-257.
3. CRADDOCK, P. T. Gold in Antique Copper Alloys. En: *Gold Bulletin* 15 (1982), págs. 69-72.
4. TYLECOTE, R. R. A History of Metallurgy. The Metals Society, London (1976), págs. 37-38.
5. CLARKE, R. R. The early iron age treasure from Snettisham, Norfolk. En: *Proceedings of the Prehistoric Society* 20 (1954), págs. 27-86.
6. LECHTMAN, H. N. The gilding of metals in pre-Columbian Perú. En: *Application of Science in Examination of Works of Art*. Ed. W. J. YOUNG, Museum of Fine Arts, Boston (1973), págs. 38-52.
7. DAS, H. A. y ZONDERHUIS, J. The analysis of electrum coins. En: *Archaeometry*, 7. (1964), págs. 90-97.
8. SCOTT, D. A. Depletion gilding and surface treatment of gold alloys from the Nariño area of ancient Colombia. En: *Journal of the Historical Metallurgy Society*. (En proceso de publicación).
9. RAPSON, W. S. Effects of biological systems on gold. En: *Gold Bulletin*, 15 (1982) págs. 19-20.
10. VERNON, W. H. J. Tarnishing of silver and silver alloys. Section IV of first experimental report to the atmospheric corrosion research committee. En: *Transactions of the Faraday Society*, 19 (1923), págs. 882-886.
11. VINAL, G. W. and SCHRAMM, G. N. The tarnishing and detarnishing of silver. En: *Metal Industry*, 22 (1924), págs. 1, 15, 100, 151, 231.
12. WEISSER, T. Structured questions section. En: *Corrosion and Metal Artifacts*. Ed. B. F. BROWN et al., NBS Special Publication 479, US National Bureau of Standards, Washington D.C. (1977), pág. 228.
13. TAMMANN, G., y BRAUNS, E. Das Verhalten von Gold und Legierungen mit Silber und Kupfer gegen Salpetersäure und Schwefelsäure. En: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 200 (1931), págs. 209-231.
14. GERMAN, R. M. The role of microstructure in the tarnish of low gold alloys. En: *Metallography*, 14 (1981), págs. 253-266.
15. WISE, E. M. Gold and gold alloys. En: *The Corrosion Handbook*. Ed. H. H. UHLIG, J. Wiley & Sons, New York (1984), págs. 112-119.
16. TUCCILLO, J. J. y NIELSEN, J. P. Observations of onset of sulphide tarnish on gold-based alloys. En: *Journal of Prosthetic Dentistry*, 25 (1971), pág. 629.
17. McDONALD, A. y SISTARE, G. II. The metallurgy of some carat gold jewellery alloys: Part I - coloured gold alloys. En: *Gold Bulletin* 11, (1978), págs. 66-73.
18. TAMMANN, G. Die Chemischen und galvanischen Eigenschaften von Mischkristalleinreihen und ihre Atomverteilung. En: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 107 (1919) págs. 1-240.

19. TAMMANN, G. y WILSON C. Die Änderung des galvanischen Potentials der Metalle usw. En: *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 173 (1928), págs. 156-263.
20. GRAF, L. y ATA, H. D. K. Untersuchung der Spannungskorrosions-empfindlichkeit von Einund Vielkristallen aus Messing und Kupfer-Gold-Legierungen. En: *Zeitschrift für Metallkunde*, 64 (1973), págs. 366-371.
21. GRAF, L. The causes and the mechanism of stress corrosion cracking of homogeneous non-supersaturated alloys as derived from experimental work with alloys containing noble metal components. En: *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys - The Proceeding of a Research Evaluation Conference*. Ed. J. C., SCULLY, NATO Scientific Affair Division, Brussels (1971), págs. 399-417.
22. FORTY, A. J. Micromorphological studies of the corrosion of gold alloys. En: *Gold Bulletin*, 14 (1981), págs. 25-35.
23. KUHN, A. T. Anodic dissolution, oxygen reduction and corrosion of gold alloys. En: *Surface Technology*, 31 (1981), págs. 17-31.
24. TISSOT, P., LUTHY, H., y MONNIER, D. Comportement anodique d'alliages or-cuivre en solution aqueuse de NaCl. En: *Chimia*, 27 (1973), págs. 15-18.
25. JULEFF J. X-Ray diffraction studies of gold. *BSc Dissertation*, University of London, Institute of Archaeology, 1981 (Sin publicar).
26. WISE, E. M. (Ed). *Gold: Recovery, Properties and Applications*. Van Nostrand, New Jersey (1964).
27. GRAF, L., BUDKE, J. Zum problem der Spannungskorrosion homogener Mischkristalle III: Abhängigkeit der Spannungskorrosions-empfindlichkeit von Kupfer-Gold und Silber-Gold Mischkristallen von Goldgehalt und Zusammenhang mit dem "Mischkristallen -Effect". En: *Zeitschrift für Metallkunde*, 46 (1955), págs. 378-385.
28. PICKERING, H. W. y WAGNER, C. Electrolytic dissolution of binary alloys containing a noble metal. En: *Journal of the Electrochemical Society*, 114 (1967), págs. 698-706.
29. FORTY, A. J. y ROWLANDS. G. A possible model for corrosion pitting and tunneling in noble metal alloys. En: *Philosophical Magazine*, 43 (1981), págs. 171-188.
30. SCOTT, D. A. y SEELEY, N. J. The examination of a gold alloy chisel from ancient Colombia. En: *Journal of Archaeological Science*. (En proceso de publicación).
31. Archivo General de Indias. Averiguaciones en Tamalameque sobre los Manyllas que mandó hacer Juan de Azpeleta a los Yndios de su encomienda de Anpihuegas (1555). Justicia, legajo 610-612, folios 25-20-25 manuscrito. Archivo General de Indias Sevilla (traducción que reposa en el archivo del Museo del Oro de Bogotá).
32. HULTGREN, R. y TARNAPOL, L. Effect of silver on gold copper superlattice Au - Cu. En: *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 133 (1939), págs. 228-237.
33. YAMAUCHI, H. YOSHIMATSU, A.R. FORDUIII, A., y DEFONTAINE, D. Phase reactions in copper-silver-gold ternary alloys. En: *Precious Metals, Proceedings of the Fourth International Precious Metals Institute Conference*, Pergamon Press, Toronto (1981), págs. 214-249.
34. PINNELL, M.R. y BENNETT, J. E. On the formation of the ordered phases CuAu and Cu<sub>3</sub>Au at a copper/gold planar interface. En: *Metallurgical Transactions A 1 A* (1979), págs. 741-747.
35. EILERTSEN, K. A. Mounting technique for fragile metal objects. En: *Studies in Conservation*, 26 (1981), págs. 77-79.