

CARACTERIZACIÓN POR XPS DEL EMPAÑAMIENTO PRODUCIDO EN UNA NARIGUERA DE ORO DE LA CULTURA CALIMA

• *Emilio Cano* • *David Martínez* •
Eliana Campo-Montero • *Santiago Fajardo* • *Roberto*
Lleras-Pérez • *Andres G. González* • *F.Javier Belzunce-*
Varela • *José María Bastidas* • *Enrique Vera* •

RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue caracterizar los productos de corrosión que forman el empañamiento de color rojizo producido en una nariguera de aleación de oro de la región Calima, almacenada en el Museo del Oro del Banco de la República de Bogotá (Colombia). A partir de lo cual se trató de identificar el origen del deterioro. ¶ La composición del metal base obtenida por medio de espectroscopía de absorción atómica (AAS) fue 75.7% Au, 22.9% Ag y 1.4% Cu (% en masa). El análisis de la capa de empañamiento se llevó a cabo por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Esta técnica permite la identificación de productos de corrosión en espesores de pocos nanómetros. Los resultados de XPS mostraron que el empañamiento estaba producido por una capa de al menos 250 Å de sulfuros y sulfatos de plata. También mostraron la presencia de cantidades menores de cloruros y sílice, procedentes probablemente de tratamientos previos de la pieza. ¶ La rápida formación de esta capa de empañamiento permite afirmar que la pieza se encontró expuesta a concentraciones elevadas de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y/o sulfuro de carbonilo (COS). Aunque probablemente tengan un origen antropogénico, se desconoce la fuente principal de estos compuestos. El análisis realizado permitió caracterizar el empañamiento e identificar los agentes de degradación causantes del deterioro, como paso previo y necesario, para adoptar las medidas de conservación preventiva adecuadas para evitar que se reproduzca el problema.

El paso fundamental para cualquier acto de conservación preventiva es la identificación de las debilidades de la colección y de las amenazas que representa el entorno. Cuando se trata de hacer frente a un problema de deterioro ya producido resulta fundamental caracterizarlo lo mejor posible y tratar de identificar el agente causante para intentar solucionarlo.

Dentro de este planteamiento, el presente trabajo se realizó para identificar las causas del deterioro de una nariguera Calima, del Museo del Oro del Banco de la República, en Bogotá (Colombia), que presentaba un empañamiento superficial en forma de manchas de color rojizo. Dicha nariguera se encontraba en depósito, dentro de una bóveda de seguridad cuya temperatura oscila entre 19 y 24 grados centígrados con una humedad relativa entre 60 y 72%.

Las piezas se conservan en el interior de anaqueles metálicos, en bandejas de madera y colocadas sobre soportes de polipropileno expandido.

El principal mecanismo de deterioro del patrimonio metálico es la corrosión: la reacción de los metales con el medio ambiente para formar compuestos termodinámicamente más estables. El objetivo del conservador-restaurador es intentar detenerlo, o al menos de ralentizarlo lo más posible.

Aunque el oro puro es un metal noble y, por lo tanto, es resistente a la corrosión en la mayoría de los medios, las aleaciones de oro pueden sufrir empañamientos cuando se exponen a atmósferas con alta humedad relativa contaminadas por sulfuros (Degrigny, et.al., 1996), (Courty, et.al., 1991), produciendo en objetos de valor estético, histórico o artístico un daño estético significativo (Angelini, et.al., 2000), (Kaushik, 1991). Este tipo de deterioros son habituales en piezas pre-colombinas, en las que los altos porcentajes de cobre y plata; y los procesos de enriquecimiento superficial (que crean pares galvánicos entre la superficie noble y el interior menos noble) favorecen los procesos de corrosión (Scott, 1990).

MATERIALES Y METODOLOGÍA

El objeto estudiado es un colgante perteneciente a una nariguera de la región Calima, datada dentro del periodo denominado Yotoco (ss. II A.C.-XI D.C), procedente del Museo del Oro del Banco de la República de Bogotá, Colombia. La pieza completa, mostrada en la Figura 1 que se encontraba identificada con el numero 004520, fue fabricada por martilleado, mide 8.4 x 10.5 cm y pesa 8.8 g. Proviene de excavaciones arqueológicas realizadas en la ciudad de Restrepo, en el Valle de Cauca (Colombia). Se cree que se trata de un ajuar funerario de un personaje importante.

Se analizó una de las piezas colgantes de la nariguera (Figura 2) mediante espectroscopía de absorción atómica con la cual se obtuvo la siguiente composición del metal base (% masa): 75.7% Au, 22.9% Ag y 1.4% Cu. La superficie de la misma se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo Marca REM; XL30 ESEM-FEG/FEI con una microsonda EDX DSM960.

Debido al reducido espesor de la capa de empañamiento, no fue posible su caracterización por

-XPS NARIQUERA CALIMA-



FIGURA 1. Aspecto completo de la nariguera Calima.



FIGURA 2. Detalle de la pieza (colgante) analizada.

medio de técnicas como difracción de rayos X o espectroscopía infrarroja. Por ello, se recurrió a la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). En el XPS se hace incidir sobre la superficie de la muestra un haz de rayos X que arranca electrones por efecto fotoeléctrico. Estos electrones son emitidos con una cierta energía cinética que depende de la energía de la radiación incidente y de la energía con la que el electrón estaba ligado al átomo, según la fórmula

$$E_c = h\nu - E_e \quad (7)$$

donde E_c es la energía cinética con que es emitido el electrón, E_e es la energía de enlace del electrón y $h\nu$ es la energía de la radiación electromagnética incidente, en este caso del fotón de rayos X.

Las energías de enlace de los electrones dependen fundamentalmente del átomo al que pertenecen, con lo cual el XPS permite identificar los elementos presentes en la muestra. Pero además, estas energías de enlace sufren pequeños desplazamientos, por lo general del orden de unos pocos eV, en función del estado de oxidación del elemento y de los átomos que lo rodean; lo que permite la identi-

ET AL.

ficación de compuestos químicos presentes en la muestra. Para ello, se realiza una deconvolución de los picos experimentales, ajustándolos a distintos componentes de picos teóricos.

Aunque los rayos X tienen una gran penetración en los sólidos, el XPS sólo proporciona información de las capas más externas del material metálico; lo que desde un punto de vista cuantitativo, equivale a espesores comprendidos entre 1 y 10 monocapas (los 10 primeros nanómetros) (Moulder et.al., 1992). Esto se debe a que los fotoelectrones extraídos pueden chocar contra los otros átomos que forman el sólido, perdiendo parte o toda su energía. Por lo cual, sólo los electrones extraídos de las capas más externas escapan de la superficie del sólido sin perder su energía original y, por lo tanto, la información sobre el nivel energético del que proceden.

Para la realización de los ensayos se utilizó el equipo VG Microtech, modelo MT 500 con una fuente de rayos X con un ánodo de magnesio $K\alpha_{1,2}$ ($h\nu=1253.6$ eV), operando a un voltaje de 15 kV y una corriente de emisión de 20 mA. Durante el experimento, la

presión de trabajo en la cámara de análisis de ultra alto vacío se mantuvo inferior a 1×10^{-9} Torr. Se realizó un espectro general y espectros de alta resolución correspondientes a los niveles del O 1s, C 1s, Au 4f, Ag 3d, S 2p, Cu 2p, Si 2s, Cl 2p y Na 1s.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se muestra un espectro general de la pieza de oro en estado de recepción, con la identificación de los picos principales. Se observa tanto oro como plata de la aleación base, pero no aparece cobre (pico a 932.5 eV), lo que indica que el cobre no está presente en las capas más superficiales del objeto. Este enriquecimiento superficial de los metales más nobles se explica por una disolución selectiva del cobre en la superficie, probablemente realizada de manera intencional durante la fabricación, con el fin de obtener un mejor aspecto superficial del objeto. Era habitual, en este tipo de aleaciones, realizar una oxidación superficial del cobre por medio de una llama, formándose cuprita que

-XPS NARIQUERA CALIMA-

luego era retirada con ácidos vegetales, dejando una capa enriquecida de los metales nobles (Sáenz, 2000). La ausencia de cobre en este aspecto indica que la capa rojiza no puede ser atribuida a cuprita (Cu_2O), que es de color rojo oscuro, aunque el aspecto visual pudiera sugerirlo.

Además de los elementos procedentes del metal base, aparecen cloro, oxígeno, sodio, carbono, azufre y silicio. Se realizaron espectros de XPS de alta resolución, con el fin de obtener una información más detallada sobre el estado químico de dichos elementos.

La Figura 4 muestra el espectro de alta resolución de XPS correspondiente al nivel Ag 3d. El espectro se ajustó con un doblete de pequeña anchura (1.2 eV FWHM), situado a energías de enlace de 368.1 eV para el pico $3d_{5/2}$ y 374.1 eV para el $3d_{3/2}$. Las energías correspondientes a Ag, Ag_2S , Ag_2SO_4 y AgCl son muy similares (368.2, 368.1, 368.0 y 368.3 eV, respectivamente), y no pueden ser resueltas. Sin embargo, los picos de Ag_2O y AgO se sitúan a energías de enlace inferiores (367.9 eV y 367.5 eV), ligeramente inferiores a los picos principales observados experimentalmente. Hay que señalar, sin embargo, que

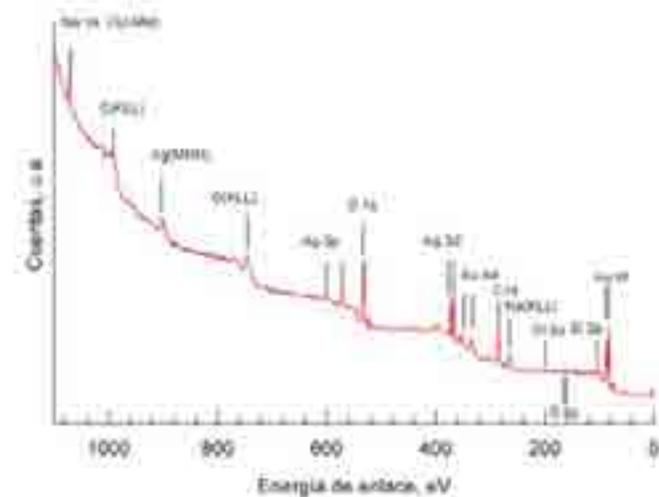


FIGURA 3. Espectro general XPS con identificación de los elementos encontrados.

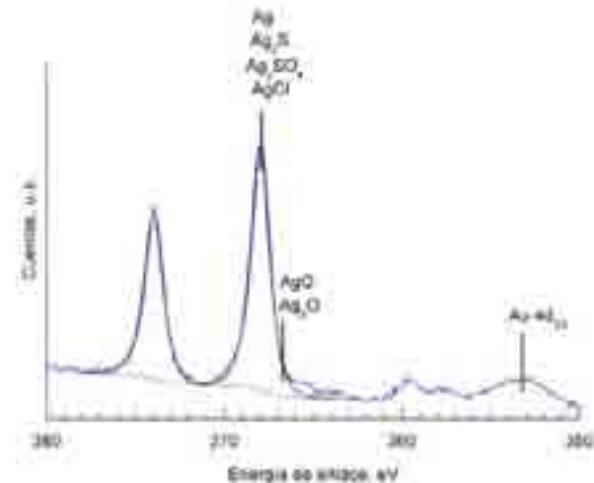


FIGURA 4. Espectro XPS de alta resolución del nivel Ag 3d.

ET AL.

-XPS NARIQUERA CALIMA-

en energías algo inferiores aparecen picos satélites, bastante anchos, de las emisiones $K_{\alpha 3}$ (359.6 y 365.5 eV) y $K_{\alpha 4}$ (363.7 y 357.9 eV) del ánodo de magnesio. Estos picos enmascararían los picos de los óxidos de plata y, por lo tanto, a partir de este espectro no se podría afirmar ni descartar una presencia minoritaria de estos compuestos. Finalmente, la banda ancha presente a 353.1 eV puede ser atribuida a un pico secundario del oro (Au $4d_{3/2}$).

En la Figura 5 se muestra el espectro de alta resolución del nivel S 2p, en que se pueden identificar tres componentes: a 161.3 eV un pico atribuible a sulfuros; a 169.1 eV un pico atribuible a sulfatos; y finalmente, a energías más bajas, 154.3 eV, un pico que puede ser atribuido a la línea Si 2s, que por su energía se encontraría en forma de SiO_2 .

El espectro correspondiente a la región Au 4f se muestra en la Figura 6. En éste, se observa un solo pico estrecho a 84.0 eV, lo que indica que el oro se encuentra sólo en forma metálica y no forma ningún otro compuesto (Cano et.al., 2001).

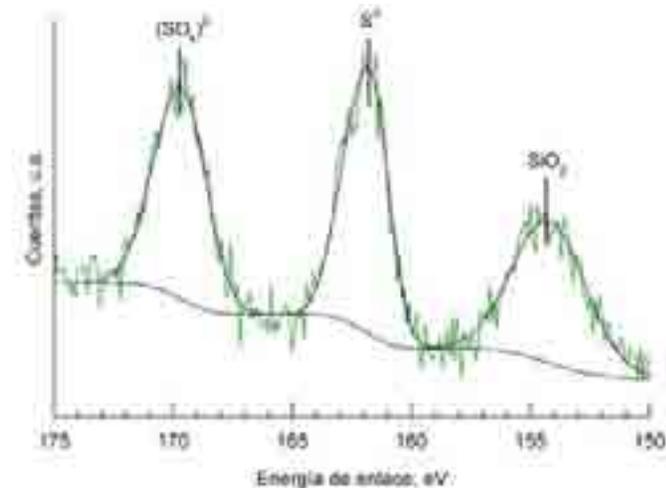


FIGURA 5. Espectro XPS de alta resolución del nivel S 2p.

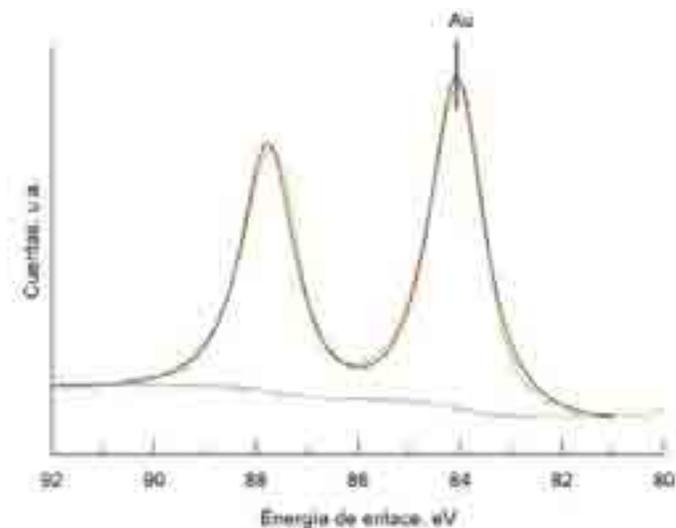


FIGURA 6. Espectro XPS de alta resolución del nivel Au 4f.

ET AL.

-XPS NAVIGUERA CALIMA-

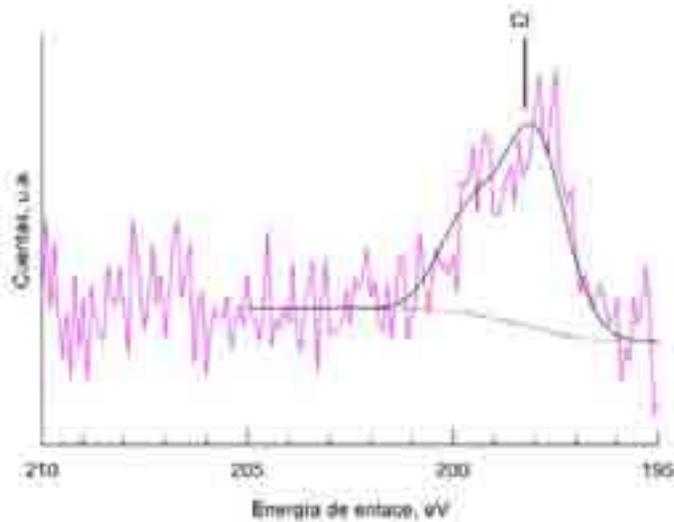


FIGURA 7. Espectro XPS de alta resolución del nivel Cl 2p.

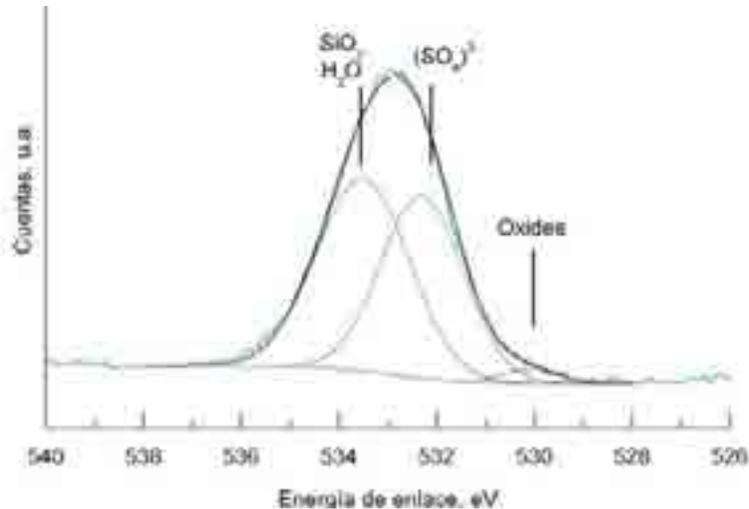


FIGURA 8. Espectro XPS de alta resolución del nivel O 1s.

La Figura 7 muestra el espectro correspondiente al Cl 2p. Se observa un pequeño pico a 198.0 eV, que puede ser asignado a cloruros. De los datos de XPS no es posible deducir el tipo de compuesto que está formando el cloro, aunque es probable que esté en forma de cloruro sódico y/o cloruro de plata. Las energías asignadas en la literatura, tanto al cloruro sódico (entre 198.3 eV y 198.5 eV) como al cloruro de plata (entre 198.6 eV y 200.2 eV), son ligeramente superiores a las encontradas experimentalmente. La presencia del pico Auger Na KLL (en la Fig. 3) nos indica la presencia de sodio, pero no es posible cuantificar la cantidad de NaCl presente, pues el pico de fotoemisión del sodio (1072.2 eV) se solapa con el Auger LMM del cloro. Finalmente, tal y como se ha comentado anteriormente (Fig. 4), tampoco es posible cuantificar el cloruro de plata a través del pico Ag 3d.

La región del espectro XPS del O 1s se muestra en la Figura 8, y en la misma se pueden distinguir contribuciones de agua adsorbida y/o SiO₂ (pico a 533.0 eV), oxígeno en forma de sulfatos y/o hidróxidos (531.8 eV), y una pequeña contribución que correspondería a óxidos metálicos, que en este caso habrían de ser óxidos de plata (529.8 eV).

ET AL.

La Figura 9 muestra una imagen de SEM de la superficie de la pieza en la que se observan restos de partículas. El análisis por microsonda demuestra que dicha partícula es de SiO_2 , cuyos restos ya habían sido identificados por XPS. Se pueden observar también numerosas rayas sobre el metal base, atribuibles al efecto altamente abrasivo de la sílice.

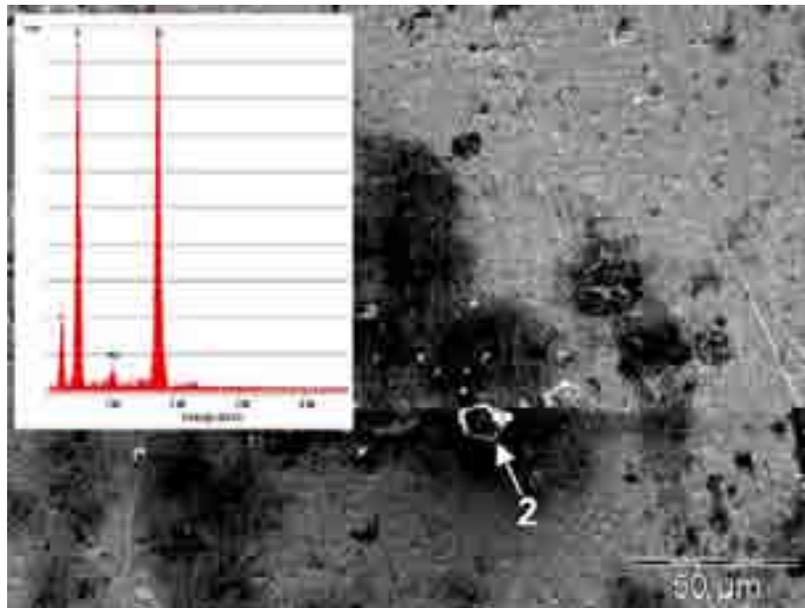


FIGURA. 9. Imagen de SEM de la superficie de la muestra y espectro EDX de una de las partículas.

Utilizando los factores de sensibilidad publicados en la literatura (Wagner, 1978), se ha calculado el porcentaje atómico de cada elemento identificado a partir de las áreas de cada pico (Tabla 1). El carbono es el principal elemento en la superficie, mismo que puede atribuirse a contaminación. Debido a la sensibilidad superficial de la técnica, en los espectros de XPS de materiales que han sido expuestos a la atmósfera, siempre aparece contaminación por carbono (Moulder et.al., 1992). A través del análisis de las proporciones entre los distintos componentes, se puede obtener información adicional sobre la composición de la capa de empañamiento. La proporción oro-plata en la superficie (1.19) es menor que en la aleación base (1.81), indicando que la capa superficial se encuentra enriquecida en plata. La proporción entre oxígeno y azufre en los picos del sulfato (4.14) resulta muy próxima a la estequiométrica de los sulfatos, por lo que el pico a 531.8 eV correspondería casi exclusivamente a sulfatos, no detectándose una contribución significativa de hidróxidos (Moulder et.al., 1992). Por el contrario, el pico a 533 eV muestra un área mayor que la que correspondería solamente al SiO_2 , lo que indica una contribución del agua adsorbida.

TABLA 1. Concentraciones atómicas de los distintos elementos identificados por XPS.

Elemento	S					O				
	Au	Ag	Cl	S ²⁻	(SO ₄) ²⁻	Si	C	SiO ₂ /H ₂ O	(SO ₄) ²⁻	O ²⁻
% at.	4.4	3.7	1.3	3.4	3.6	4.0	48.1	16.6	14.2	0.7

DISCUSIÓN

Cuando el oro se encuentra aleado con plata o cobre es susceptible de presentar problemas de empañamiento. Se han identificado diversos compuestos que señala la literatura, que forman capas de empañamiento en objetos de interés cultural, fabricados en aleaciones de oro: acantita (Ag₂S), uytenbogaardita (Ag₃AuS₂), petrovskaita (AgAuS) y calcosina (Cu₂S) (Selwyn, 2004). En el caso estudiado, el XPS no permite la identificación precisa de una especie mineral, pero se ha demostrado que no hay cobre en la superficie metálica y que el oro se encuentra exclusivamente en forma metálica, por lo que el empañamiento es debido a sulfuros

de plata. El origen de dicha capa es la reacción de la plata de la aleación con sulfuros gaseosos presentes en la atmósfera.

Es conocido que el sulfuro de hidrógeno (H₂S) produce un rápido ennegrecimiento de la plata y el cobre, incluso en concentraciones por debajo del límite de detección por el olfato (1-10 µg/m³). Aunque habitualmente se le ha prestado menos atención, el sulfuro de carbonilo (COS) es otro compuesto susceptible de causar ennegrecimiento de la plata y el cobre. La reacción de ambos contaminantes con la plata se produce por mecanismos similares o idénticos y a una velocidad similar (Franey et.al., 1985), (Graedel et.al., 1985), por lo que en un ambiente con presencia de ambos contaminantes la velocidad de corrosión será la suma de las contribuciones de ambas reacciones. No se dispone de mediciones de contaminantes en el almacenamiento, pero podemos tomar como referencia aproximada las condiciones ambientales de una sala y una vitrina del Museo del Oro que se muestran en la Tabla 2. Habitualmente no se miden las concentraciones de COS, pero Ankersmith y Tennent demostraron que en un

ambiente típico de museo, la concentración de COS puede ser el doble que la de H₂S, siendo por lo tanto el causante del doble de deterioro (Ankersmith et.al., 2005). Otros contaminantes, como el NO₂, pueden favorecer la reacción de corrosión entre el metal y los sulfuros del medio ambiente (Kim, 2003).

Una capa de 250 Å de sulfuro de plata produce un amarilleamiento visible a simple vista. Dicho espesor se puede producir por exposición de la plata a concentraciones de 3.9 µg/m³ durante un año (Ankersmith et.al., 2005). Si se tiene en cuenta que en nuestro caso el empañamiento apareció tras sólo 10 meses, y se considera que el empañamiento producido es más que un simple amarilleamiento, se puede estimar que las piezas han estado expuestas a concentraciones superiores a 5 µg/m³ (3.55 ppb) de H₂O o concentraciones equivalentes de COS, lo que concuerda con los datos de la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones medioambientales del Museo del Oro, Banco de la República, Bogotá, Colombia.

CONDICIONES	VITRINA	SALA
TEMPERATURA, °C	24.97	23.80
HUMEDAD RELATIVA %	41.07	43.2
COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (VOC), PPM	0.11	0.12
MONÓXIDO DE CARBONO (CO), PPM	2.90	3.60
DIÓXIDO DE CARBONO (NO ₂), PPM	0.08	0.03
DIÓXIDO DE AZUFRE (SO ₂), PPM	0.005	0.01
SULFURO DE HIDRÓGENO (H ₂ S), PPM	0.01	0.02
ILUMINACIÓN, LX	240 Horiz. 99 Vert.	404 Horiz. 177 Vert.
PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN, MG/M ³	0.14	0.17

Con el fin de tomar las medidas de conservación preventiva adecuadas, resulta importante identificar la fuente de la contaminación por sulfuros, la cual puede estar en el contenedor de almacenamiento o vitrinas, en la sala o proceder del exterior del edificio.

Los datos de la Tabla 2 muestran que la concentración de sulfuros es mayor en la sala que en la vitrina, lo que nos indica que la fuente no está en el interior de esta última. Aunque no disponemos de datos de

concentración en el exterior del museo, las concentraciones medidas en el interior están por encima de los niveles típicos de zonas urbanas (Ankersmith et.al., 2005), por lo cual es probable que la fuente de contaminación esté en el propio museo.

Habitualmente, se considera que la lana y otros materiales que contienen queratina (como pelos, plumas, cuernos o pezuñas) pueden ser una fuente importante de sulfuros por la degradación de proteínas que contienen cisteína (Hatchfield, 2002). Sin embargo, hay estudios que han mostrado que la lana no produce empañamiento de la plata, excepto si se acelera su degradación exponiéndola a altas temperaturas o iluminación fuerte; ninguna de estas circunstancias se presentan en nuestro caso (Selwyn, 2004).

En la mayoría de los casos, las emisiones humanas son la principal fuente de contaminación en interiores. Las emisiones de H_2S de una sola persona se han cuantificado en alrededor de $100 \mu g/h$ [16]. Por lo tanto, la afluencia de visitantes contribuye a aumentar la concentración de sulfuros de manera significativa. Se ha calculado que 10 visitantes que permanezcan

en una sala de tamaño medio ($1000 m^3$) durante tan sólo 5 minutos aumentan la concentración de H_2S en 0.1 ppb (Ankersmith et.al., 2005).

En contraste con su alta reactividad con compuestos de azufre reducido, la formación de sulfatos en la plata por reacción con el SO_2 es bastante lenta, tanto en ambientes secos como húmedos, por lo que los sulfatos de plata se producen sólo tras largos tiempos de exposición (Franey et.al., 1985), (Graedel et.al., 1985). Este contaminante no resulta, por lo tanto, especialmente preocupante para la conservación de objetos de aleación de plata.

Por último, la presencia de SiO_2 y de cloruros puede ser atribuible a procesos de limpieza o manipulación incorrecta de la pieza. Las piezas que fueron objeto de análisis habían sido periódicamente (alrededor de una vez por año) limpiadas con bicarbonato sódico y agua. Últimamente se había implementado un sistema de limpieza con productos limpiametales comerciales. Los resultados de XPS y SEM demuestran que dichas limpiezas han producido un rayado de la superficie y han dejado residuos importantes de sílice, por lo que no se recomienda su utilización.

CONCLUSIONES

El estudio por XPS ha permitido identificar que el empañamiento de la nariguera se ha producido por reacción de la plata con sulfuros presentes en el ambiente del museo (H_2S y/o COS) en concentraciones superiores a 5 ppb. A pesar del aspecto rojizo de la pieza, no hay evidencia de compuestos (óxidos o sulfuros) de cobre. El origen de dichos sulfuros no es seguro, aunque probablemente esté relacionado con emisiones humanas. Aparecen también restos de SiO_2 y cloruros atribuibles a restos de limpiezas anteriores o manipulaciones.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento al Museo del Oro del Banco de la República, Bogotá (Colombia). D. M. Bastidas agradece al CSIC su contrato dentro del programa "I3P", cofinanciado por la Unión Europea.

BIBLIOGRAFÍA

ANGELINI, E., ET.AL.

2000 *Surf. Interface Anal.* 30: 50.

ANKERSMITH, H.A., N.H. TENNENT, S.F. WATTS

2005 *Atmos. Environ.* 39: 695.

CANO, E., J. SIMANCAS, J.M. BASTIDAS

2001 *Plat. Surf. Finish.*

COURTY, C., H.J. MATHIEU, D. LANDOLT

Werkst. Korros. VOL 42.

DEGRIGNY, C., M. WÉRY, V. VESCOLI, J.M. BLENGINO

1996 *Stuies in Conservation* Vol 41.

FRANEY, J.P., G.W. KAMMLOTT, T.E. GRAEDEL

1985 *Corrosion Science* vol. 25.

GRAEDEL, T.E., J.P. FRANEY, G.J. GUALTIERI, G.W. KAMMLOTT, D.L. MALM

1985 *Corrosion Science* vol. 25.

HATCHFIELD, P.B.

2002 *Pollutants in the Museum Environment* Archetype Publications Ltd, London.

ET AL.

KAUSHIK, V.K.

1991 *Electron Spectroscopy*. Related. Phenomenom.

KIM, H.

2003 *Mater. Corros.* 54: 243.

MOULDER, J.F., W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D.

1992 "Bombem", *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* J. Chastain (Ed.) Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota.

SAENZ OBREGÓN, J.

2000 Bol. Museo del Oro, 47. Documento electrónico disponible en <http://www.banrep.org/museo/esp/boletin/47/saenzo.htm>, consultado el 21 de julio de 2009.

SELWYN, L.

2004 *Metals and Corrosion A Handbook for the Conservation Professional* The Canadian Conservation Institute, Ottawa.

SCOTT, D.A.

1990 Bol. Museo del Oro 28: 54. Documento electrónico disponible en <http://www.lablaa.org/blaavirtual/publicacionesbanrep/bolmuseo/1990/jlsp28/jlsp04a.htm>, consultado el 21 de julio de 2009.

TETREAU, J.

2003 *Airborne Pollutants in Museums, Galleries, and Archives: Risk Assessment, Control Strategies and Preservation Management*, The Canadian Conservation Institute, Ottawa.

WAGNER, C.D.

1978 *J. Vac. Sci. Technol.*