

PRIMEROS RESULTADOS DE
LA RESTAURACIÓN MEDIANTE
TECNOLOGÍA LÁSER DE METALES
ARQUEOLÓGICOS

•*J. Barrio; J. Chamón; A.I. Pardo,
M. Arroyo y E. Catalán*•

RESUMEN

Los objetos que integran el Patrimonio Arqueológico Metálico son un legado fundamental para el estudio de las civilizaciones y culturas del pasado, especialmente de las más antiguas, ya que se constituyen en un claro exponente de su nivel tecnológico, y por ello, del nivel de desarrollo de estas sociedades. Estos metales recuperados en contextos arqueológicos presentan un tipo de corrosión peculiar que es originada por su enterramiento en suelos agresivos. La restauración que con urgencia precisa la mayoría de estas piezas ha sido realizada habitualmente con los métodos de intervención tradicionales, que aún siendo válidos, no han resultado efectivos en muchos casos para preservar las superficies originales.

Por ello, en los últimos años se ha planteado hacer uso de tecnologías de vanguardia como el láser que complementa los procedimientos tradicionales, ofreciendo soluciones a los problemas de conservación de los metales arqueológicos. ¶ El objetivo de este trabajo es presentar los resultados iniciales que se han obtenido por el grupo de trabajo en el SECYR, sobre un conjunto de armas y útiles de hierro. El Laboratorio posee un láser SFR de Nd:YAG que se ha utilizado para intervenir estas piezas. Con una perspectiva multidisciplinar mediante técnicas de Microscopía óptica, SEM con EDX y DRX se han comprobado y validado los resultados. ¶ En definitiva, las técnicas láser, utilizadas con éxito desde hace casi 20 años en la restauración de obras en piedra, pueden ser una alternativa eficaz a estos métodos tradicionales. La experiencia es escasa en metales arqueológicos, por ello estos buenos resultados exigen una mayor investigación para valorar con acierto las posibilidades y beneficios de esta nueva tecnología de la restauración del Patrimonio Arqueológico Metálico.

LA HERRAMIENTA LÁSER Y LAS CONSIDERACIONES PREVIAS PARA SU USO EN LA RESTAURACIÓN DE LOS METALES ARQUEOLÓGICOS

En la restauración de materiales arqueológicos metálicos, un criterio aceptado en la deontología internacional es la eliminación de las tierras del propio contenedor del suelo (S), y de la mezcla de óxidos y tierras que forman el estrato más externo de los productos de alteración (TM), para dejar a la vista la capa más densa (DPL) que integra mayoritariamente una mezcla de óxidos, hidróxidos y carbonatos (ghoetita, magnetita y maghemita en el caso de los hierros) suficientemente densos para evitar la difusión de oxígeno (estabilidad frente a la corrosión) y además conservar en cierta medida la *forma original del objeto*.

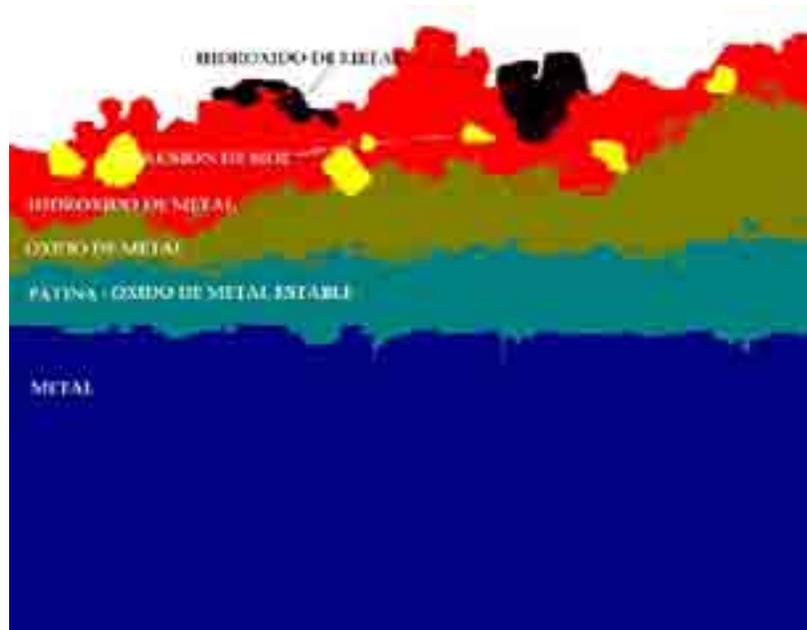


FIGURA 1. Dibujo esquemático de la estructura de la corrosión sobre un metal arqueológico.

Previo una inspección con técnicas no destructivas (radiología, por ejemplo), el método de trabajo más aceptado y extendido es la limpieza mecánica, con ayuda de escalpelos, tornos o microchorros de áridos; todos ellos retiran los productos de alteración exterior con un grado mayor o menor de precisión hasta llegar a esa capa más estable, que por criterio de actuación debe preservarse obligatoriamente. Este método de trabajo funciona bien en muchos objetos, al permitir controlar permanentemente el resultado, pero presenta las siguientes desventajas:

- En objetos frágiles o sin núcleo metálico la presión mecánica puede fracturar el objeto o ayudar a que progrese alguna grieta ya nucleada en el interior del objeto llegando a la rotura del mismo.
- En objetos cuya superficie es crítica (monedas, plomos epigráficos, objetos dorados o plateados, nielados, etcétera), puede dañarla en forma de rayado o deterioro, produciendo un pobre efecto estético e incluso llegando a obstaculizar a los arqueólogos, el estudio del objeto.
- En ciertas ocasiones (como en el uso de microtor-

nos) el perfil que se obtiene en la superficie original de la DPL depende bastante de la pericia, intuición o experiencia del restaurador; ya que es casi inevitable perder parte del contorno de la DPL. Es indudable que puede producirse un *falseamiento* de la superficie original que aún conserva el objeto metálico. Por ello, es razonable valorar el uso de técnicas alternativas cuando los sistemas tradicionales se manifiestan inadecuados o incapaces de resolver por completo la limpieza de los objetos metálicos necesarios en una intervención. Tal decisión está relacionada con los principios que hoy establecen las normas deontológicas internacionales, siempre que se demuestre una eficacia validada por datos científicos y garantizados por la experiencia.

La alternativa es hacer uso de la herramienta láser. La restauración con láser en metales arqueológicos se puede considerar una técnica innovadora en fase de experimentación que presenta algunas ventajas para la solución de ciertos problemas de deterioro, frente a las tradicionales técnicas de limpieza. En este sentido debe considerarse más la complementación que la suplantación de estos métodos mecánicos o

químicos. El láser es capaz de eliminar las concreciones y productos de corrosión, depositados en una pieza de metal tras años de deterioro, y hacerlo de forma selectiva recuperando en cierta manera la forma original que aún quede del objeto, sin intervención manual sobre la pieza.

La ablación es el principal fenómeno por el cual limpia el láser. Ablación láser es un término que designa una serie de procesos físico-químicos que alteran el material y engloban fenómenos de vaporización, desorción, *sputtering* (recubrimientos de una superficie), eyección, *etching* (ataque químico), *spallation* (conversión explosiva de energía térmica en energía cinética), daño, generación de plasma, emisión inducida y *blow-off* (explosiones), dependiendo de la energía de la luz láser. Estos fenómenos no se suelen dar de forma aislada sino que en muchos casos se producen cooperativamente y no es raro que se produzcan varios de ellos simultáneamente, aunque la ablación no implica necesariamente que se den todos en conjunto.

Para simplificar lo que ocurre en la ablación láser hablaremos de tres fenómenos que se darán en fun-

ción de la energía del láser absorbida por el objeto irradiado:

- a) Alta energía: Vaporización rápida e ionización
- b) Media energía: *Spallation*
- c) Baja energía: Tensiones de dilatación y contracción

Si la energía es suficientemente alta, la materia se eliminará en forma de iones. El propio sólido pasará de forma rápida e instantánea a estado gas ionizado (plasma), produciéndose una vaporización de la corrosión a retirar.

Si la energía absorbida está por debajo del umbral de vaporización del sólido irradiado, podemos encontrarnos con el fenómeno de *spallation*. La energía recibida es absorbida por el sólido de forma puntual. Al disipar esta energía recibida por el láser, el sólido se calentará de forma instantánea llegando a formar una pequeña piscina del sólido microfundido. Entonces, la pérdida de material puede pasar por vaporización (equilibrio entre sólido-líquido) de la superficie fundida. Al seguir irradiando la piscina de microfundido, generaremos un exceso de ener-

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

gía dentro del sistema que causará que la piscina de fundido supercalentado sufra fluctuaciones en la densidad del fundido. Para acomodarse a estas fluctuaciones se formarán diminutos defectos en forma de burbujas de vapor en el seno del medio uniforme. Una vez formados podrán crecer rápidamente por coalescencia o bien se colapsará sobre sí misma, debido a la condensación del fundido en el borde del radio de la burbuja. Estas burbujas crecerán rápidamente, forzando la eyección del fundido con bastante energía cinética en partículas expelidas, resultando en una explosión de la fase. Esta conversión de calor en energía cinética es la verdadera responsable de la "eliminación" del material.

Si la energía absorbida es inferior al fenómeno de *spallation* se producen fenómenos fotomecánicos deseables junto con la absorción de la energía por la materia, como pueden ser proyecciones de cascarillas debido a fenómenos mecánicos de dilatación y contracción de regiones irradiadas o próximas, transformaciones químicas de la materia debido a la temperatura alcanzada, pirolisis, carbonización de la materia orgánica u ondas de choque acústico.

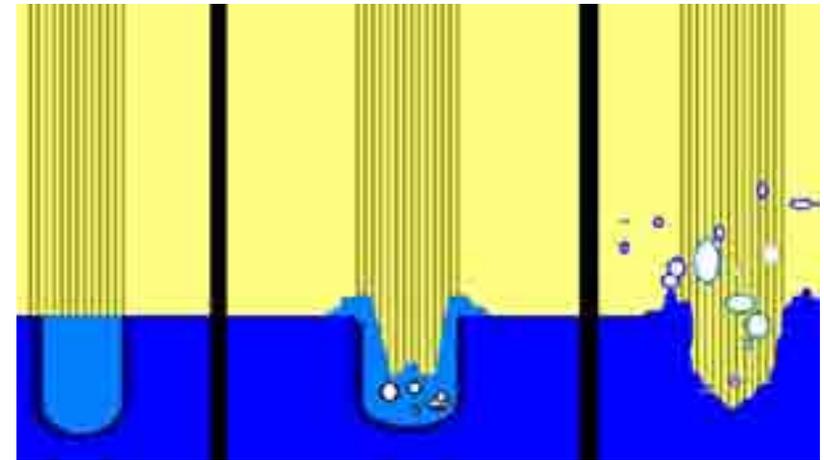


FIGURA 2.- Mecanismo del fenómeno de spallation en la ablación. En la primera etapa se forma una piscina de microfundido; en la segunda se nuclea defectos en forma de vapor. En la tercera la energía térmica se convierte en cinética eyectando el material.

La cantidad de energía absorbida depende en gran medida de la materia irradiada, de su naturaleza, textura y color. Esto da al empleo de la luz láser un grado de selectividad. La textura también es importante y quizá su prueba más palpable es la imposibilidad que tenemos de hacer un agujero en un espejo, ya que su absorción es cercana a 0 y por lo tanto la reflexión de la luz láser es casi de 100%. Respecto al color, es un factor a tener muy en cuenta, ya que a pesar de ser láser, no deja de ser luz. Un ejemplo, muy conocido por todos, de cómo afecta

el color en la absorción de la radiación es la nieve, que al ser de color blanco refleja gran cantidad de energía solar, pudiendo mantenerse varias horas al sol sin llegar a derretirse.

Todo esto hace, en un principio, ideal el uso de esta luz para eliminar suciedad o concreciones selectivamente de piezas arqueológicas que necesiten limpieza, sin introducir tensiones mecánicas externas que podrían llevar a ruptura de objetos frágiles o exfoliaciones de la superficie. Si bien la realidad es que existe gran cantidad de láseres en el mercado y hay que optimizar los parámetros para que se comporten de acuerdo a las necesidades del restaurador; en definitiva es necesaria la comprensión en profundidad de los fenómenos que ocurren en la interacción de luz láser con los metales y sus óxidos, así como la sistematización de los protocolos de utilización para llegar a conseguir que el aparato de ablación de luz láser sea una realidad cotidiana en cualquier taller de restauración.

De una manera sucinta, estos procesos derivados de la aplicación del láser sobre metales arqueológicos, pueden llegar a producir:

- 1) retirada de las concreciones como el óxido de silicio, el cual apenas absorbe luz láser, permaneciendo casi inalterado por la irradiación. Las concreciones que atrapan a la partícula de cuarzo, sí absorben suficiente energía para eliminarse provocando un desprendimiento por eyección de la partícula de cuarzo.
- 2) ionización (volatiliza) de los hidróxidos y cloruros, que absorbe gran cantidad de energía láser.
- 3) descomposición de los carbonatos por calentamiento térmico preservando al mismo tiempo la pátina.

Al tratarse, por tanto, de un método en fase de experimentación sobre piezas reales, la utilización de la tecnología láser sobre metales arqueológicos puede y debe concretarse tomando las consideraciones necesarias sobre los siguientes aspectos:

- a. **El láser como sistema de aplicación.** En el mercado existe gran variedad de láseres (Nd:YAG, CO₂, TEA, además de su segundo y tercer armónico, Er:YAG, excímeros, etcétera), y dispositivos para modificar la forma del pulso láser (Q-Switch, *Short*

free running, Free running, etcétera). Conocer la versatilidad de ellos, la adecuación de cada tipo al trabajo sobre metales arqueológicos, y sus limitaciones en la aplicación sobre estos materiales tan singulares, son aspectos de gran importancia cuando se inicia el trabajo con una nueva técnica o una técnica poco desarrollada en el tratamiento de bienes patrimoniales.

b. La problemática de corrosión a eliminar con el láser. Al tratar de limpiar objetos de origen arqueológico, encontramos que cada objeto metálico presenta cierta singularidad, ya que el metal es muy activo y puede desarrollar diversas formas de corrosión, aún encontrándose en el mismo suelo y con condiciones similares durante cientos o miles de años. Esto lleva a estratigrafías de corrosión muy complejas de óxidos, sulfuros, carbonatos, hidróxidos, inclusiones de tierras, cloruros, que debemos conocer si queremos evaluar la eficiencia del láser sobre estos productos de corrosión. Si bien hay que tener en cuenta, la naturaleza del objeto metálico a tratar, ya que un óxido de cobre poco tiene que ver con un óxido de hierro, aunque am-

bos sean clasificados como óxidos. Luego es necesario un estudio pormenorizado en los metales arqueológicos más comunes como hierro/acero, aleaciones base cobre, plomos, oro, plata y objetos compuestos por varios metales, así como láminas o capas de oro sobre cobre, de plata sobre cobre, estaño sobre cobre, etcétera.

Se puede suponer un esquema de los productos de corrosión de la siguiente forma: una zona de núcleo metálico (M), alrededor del núcleo [*dense product layer* (DPL)] o pátina estable, a continuación la corrosión deformante [*Transformed Medium* (TM)] y rodeando a ésta en la parte más externa compuesta por tierras del suelo [*Soil* (S)].

c. Los mecanismos de ablación (interacción láser-materia) que se pueden originar. De una forma simplista, la acción del láser se puede descomponer en dos: la componente de onda mecánica y la componente térmica. La comprensión y la manipulación de la luz láser para ensalzar o incluso anular estas componentes serían los fundamentos de las bases para poder tener un control en la limpieza. Cada tipo de láser disponible en el mercado,

según la variedad referida más arriba, ofrece variaciones que deben considerarse para su aplicación sobre metales antiguos.

d. Evaluación de la superficie del objeto después del tratamiento. El objeto después de la irradiación láser habrá cambiado su superficie, ya sea por la eliminación de sus productos de corrosión como por la transformación de éstos en otros productos por el efecto térmico del láser. En este punto de interés también tiene cabida la evaluación del grado de éxito de la limpieza, la evaluación del color y textura de la superficie (componente estético); es decir *la pátina*; resulta de gran trascendencia hacerlo cuando se trata de objetos metálicos de Patrimonio, ya que se exhibirán al público en los museos. Asimismo, debemos tener en cuenta la estabilidad química para preservar el objeto de posibles reactivaciones de la corrosión y por supuesto, *evaluar cualquier daño que sufra el objeto y minimizarlo*, incluso anularlo; haciendo limpiezas selectivas según la naturaleza del compuesto a eliminar. Por eso conviene adecuarse a los principios o criterios éticos de trabajo establecidos en la Normativa Internacional.

ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LOS CONOCIMIENTOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS SOBRE APLICACIÓN DEL LÁSER AL PATRIMONIO METÁLICO

El láser ha suscitado innumerables estudios teóricos y aplicados, y por tanto, la bibliografía internacional es enorme, si bien su aplicación en patrimonio metálico no fue más que una curiosidad hasta mediados de los años 90s, momento en el que la tecnología láser estuvo suficientemente desarrollada para dar resultados prometedores en la aplicación en muchos campos, entre ellos, la conservación y restauración. El número de publicaciones ha aumentado en los últimos 10 años y presenta una tendencia creciente, que queda patente en la siguiente gráfica (Insertar Gráfica I) que recoge el tema particular del uso del láser en la limpieza de metales arqueológicos (barras azules), y sobre metales históricos (barras granates). Las publicaciones revelan una utilidad práctica del láser como herramienta y se espera que el número de publicaciones aumente en los próximos años, en una serie de resultados publicados tanto para la comunidad científica, como en el ámbito de talleres y

-NOTAS CORROSIVAS-

laboratorios de conservación y restauración, incluso es posible que pueda llegar a su difusión pública y social. Los primeros trabajos en el campo de la restauración aparecen en los años 70 principalmente centrados en limpiezas pétreas de edificios o conjuntos arquitectónicos. El precursor más conocido de la aplicación, John Asmus limpia la fachada de mármol de la Catedral de San Marcos quien a finales de esta década publica el primer artículo de limpieza con láser sobre metales, probando la eliminación de carbonatos en plomos y bronce (Asmus 1978). Recogemos en bibliografía un repertorio representativo de estas publicaciones.

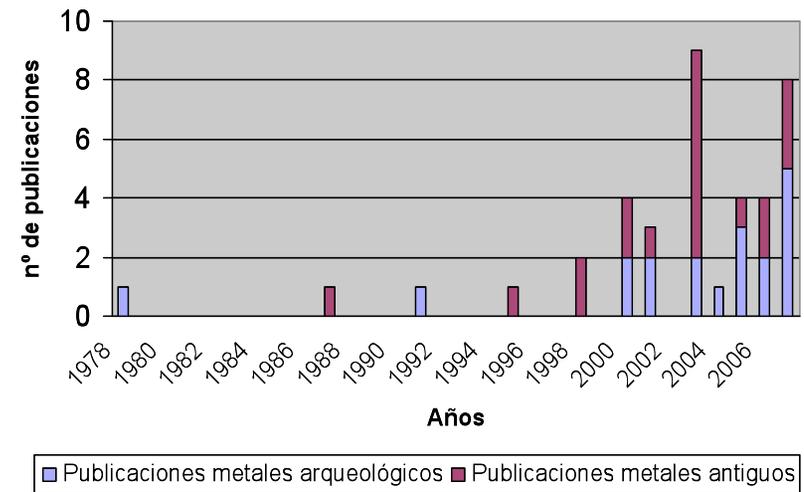
Desde entonces hasta hoy los progresos y el interés por aplicar esta técnica de restauración a los metales han ido in crescendo, aunque las experiencias con objetos reales de metales arqueológicos siguen siendo muy pocas. Como podrá comprobarse en estas referencias, no existe una amplia literatura científica internacional centrada en metales arqueológicos, pero los trabajos publicados desde el año 2000 dan resultados prometedores. Como queda de manifiesto, el número de publicaciones se ha incrementado en

menú

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

los últimos 3 años y una previsión en la tendencia creciente de trabajos, nos indica que es el principio de una temática de interés con aplicación real-práctica en el mundo de la conservación y restauración.

Número publicaciones frente a año



CARACTERÍSTICAS DEL EQUIPO LASER DEL SECYR

El láser utilizado es un Nd:YAG de 1064 nm trabajando en modo *Short Free Running* (SFR). Se ha escrito sobre qué tipo de láser resulta óptimo para la limpieza de metales (Koh 2003) y se indica que es el modo

- JOAQUÍN BALMO- ET AL.

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

Q-Switch con control en la duración de pulso son los más idóneos. A pesar de lo anterior, se ha decidido realizar este trabajo con el láser mencionado arriba pues queremos dar la visión de lo que se puede hacer con un láser que sirva tanto para restauración de piedra como para metal. Creemos que el láser será una herramienta común en la restauración y, que tanto los talleres como los laboratorios, optarán por el láser más versátil y económico.

Esta técnica básicamente consiste en la eliminación de los productos de deterioro del cobre por ablación fotónica al impactar un rayo láser de diferente intensidad. El equipo láser utilizado dentro del SECYR es un láser de Neodimio YAG SFR (short free running), modelo EOS 1000 de Electronical Engineering que tiene los siguientes parámetros técnicos de configuración:

- : 1064 NM
- DURACIÓN DEL PULSO: 60-120 μ S
- ENERGÍA POR PULSO: 50-1000 MJ
- FRECUENCIA: 1-20 HZ
- SPOT: 1.5-6 MMS



FIGURA 3. Fotografía del equipo láser del SECYR (UAM).

Está controlado por un panel que permite seleccionar energías, frecuencias, pulsos, etcétera. La radiación se transmite por fibra óptica y se aplica al objeto a través de un manípulo fácilmente manejable, como si fuese un pequeño pincel. Un requisito imprescindible,

ET AL.

teniendo en cuenta las dimensiones tan pequeñas de muchas de las piezas restauradas hasta el momento, en especial los objetos dorados medievales.

La limpieza por láser con ablación fotónica tiene la característica de ser inocua, si el trabajo se realiza con garantías de las condiciones de protocolo conocidas para el material sobre el que se aplica y ajustadas a cada una de las piezas.

Llamaremos condiciones de alta energía a la siguiente configuración del láser: $E=0.8J$, $S=10mm$, $F=1 J/cm^2$ $f=6Hz$.

Llamaremos condiciones de baja energía a la configuración siguiente del láser:

$E= [0,2-0,4] J$; $S=10mm$, $F=[0.3-0.5]$
 $f=6Hz$.

Para la evaluación, inspección y comprobación de la acción del láser en la limpieza de los objetos metálicos se ha realizado difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM con EDAX) cuando ha sido posible introducir la pieza o la muestra en sección en su contenedor.

En el caso de la DRX o la MicroDRX, tiene una doble función, pues puede ser aplicada antes y después de la restauración del objeto; hemos acudido a ella para valorar con precisión los productos de alteración que cubren las piezas que van a ser restauradas y los compuestos en que se ha transformado la superficie original de los metales después de la acción del láser. De todos modos, es posible que en determinados casos la integridad del objeto y la singularidad de éste no permita la toma de una mínima muestra de polvo. En este caso, si la muestra es policristalina, se puede colocar con precisión la muestra en el ángulo correcto para que el haz de rayos X interactúe correctamente, y se nos ofrezca un difractograma interpretable y asumible en concordancia con los problemas planteados. A esta técnica, que exige una notable pericia del técnico, la denominamos de *muestra continua*, y se debe valorar como una técnica NDT. Bien es verdad que los resultados tienen mayores limitaciones que en los obtenidos mediante la preparación de polvo, cuya fiabilidad es siempre muy alta. Pero sin duda, la utilización de DRX en muestra continua es la técnica ideal para el pro-

ceso de inspección final, pues podemos comprobar la estabilidad química de las especies transformadas sobre la superficie del objeto.

RESTAURACIÓN DE OBJETOS DE HIERRO

El primer material restaurado con láser en el SECYR fue una muestra desprendida de un lote de cascos de hierro, quizás etruscos o romanos republicanos (III-II a.C.), aunque su correcta clasificación depende de las posibilidades de limpieza. Este lote vendría a la Península Ibérica en un barco que transportaría, bien a un destacamento militar y, por lo tanto, formaba parte de la armadura de los soldados; o bien sólo armamento producido en Italia para ser vendido en los florecientes mercados ibéricos del Levante español. Se trata de un hallazgo de gran relevancia, pues se desconoce la dinámica real del comercio de armamento entre los pueblos prerromanos del litoral mediterráneo. Por la información disponible sobre el lugar de localización y sus circunstancias, se trata de un hallazgo fortuito acaecido en el año 1995, realizado por un mariscador en la zona norte del puerto de Benicarló (Castellón),

a una profundidad de unos cuatro metros. Se extrajo del fondo del mar como un bloque único y no parece haber sufrido daños, debido al proceso de extracción o recuperación mediante los aparejos de pesca; sólo el desprendimiento de algunos pequeños fragmentos que han sido muy útiles para realizar todo el trabajo de investigación arqueométrica y las pruebas de restauración con láser.



FIGURA 4. Características del bloque de cascos recuperados en el más Mediterráneo en las inmediaciones de Benicarló (Castellón).

La agresividad del medio marino y el largo periodo de permanencia en él, ha deteriorado la pieza en gran medida. El fragmento del casco presenta dos caras y una curvatura que nos indica cuál es la cara interna del casco y la externa. La parte externa está recubierta por una capa de concreciones calcáreas muy irregular de espesores que varían desde 1.4 cm. a 2.6 cm. en el que se aprecian restos de conchas y organismos marinos incrustados en dicha capa. La cara interna presenta un aspecto bien distinto, bastante liso y de color negro. Además se distinguen los dobleces de forja necesarios para dar la curvatura cónica al casco.



FIGURA 5. Fragmento de casco objeto de la limpieza con láser. Cara exterior formada por una potente capa de concreciones calcáreas de origen marino con fósiles y conchas incrustadas, de estructura muy irregular, cuyo espesor llega hasta los 2,59 cm.

Un examen visual de la sección del casco pone de relieve su estratigrafía, donde se muestra el espesor original de la lámina de hierro de color negro: 0.96 mm.

Consideramos que la propuesta de tratamiento debía plantearse en los términos y bajo los criterios siguientes:

-La recuperación de la materia física en su estado original, desde el punto de vista metálico, ya no es posible. Por lo tanto, los cambios que se produzcan durante la intervención en la estructura mineralizada de los cascos no son cruciales, pues esta ya ha perdido toda su caracterización metalográfica inicial.

-Las técnicas que se apliquen tienen que hacer posible la recuperación de la entidad física y estética de las piezas, en palabras de Brandi, a fin de poder determinar las características formales que hagan posible su estudio cronológico e histórico, pues se trata de piezas únicas en el armamento prerromano importado en los siglos III y II a.C. en la P. Ibérica.

-A la vista de la investigación arqueométrica [Barrio et al. 2005], la realización de una desincrustra-

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

ción por choque térmico, con buenos resultados en la recuperación de otros hallazgos en bloque de metales arqueológicos (Plenderleith 1967; North 1987; Mourey 1987; Scharf y Huesmann 1998), no es posible en este caso pues podría afectar tanto a la costra calcárea como a la lámina mineralizada de hierro, transformada parcialmente en compuestos calcáreos. Costra de cubrición y hierro son prácticamente lo mismo desde el punto de vista mineralógico. Por tanto, esta técnica parece descartarse.

-Se desaconseja cualquier intervención química ácida, pues no hay núcleo metálico y los óxidos de hierro que son la única materia física de los cascos originales podrían disolverse con facilidad.

-Teniendo en cuenta todas las circunstancias reseñadas, se ha decidido emplear para la limpieza la técnica láser.

El fragmento de casco se sometió a limpieza en dos fases. La primera consistió en la eliminación de la mayor parte de la capa calcárea utilizando un torno con una muela de abrasión. La segunda fase fue la utilización de láser de neodímio YAG para rebajar la capa calcárea hasta llegar a la superficie original del casco.



FIGURA 6. Detalle del momento de la intervención con láser del fragmento de casco.

Para el análisis de la limpieza del casco se tomaron tres muestras en distintas fases de su limpieza. La primera antes de cualquier intervención, la segunda en una fase intermedia de la limpieza con láser y la tercera al finalizar la limpieza con láser. Las muestras se prepararon para su observación en el microscopio electrónico de barrido (JOEL 9000). Se desbastaron y pulieron de manera convencional, para después hacerlas conductoras recubriéndolas con una

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

fina capa de oro de micras de espesor. También se analizaron por la técnica de energías dispersivas de rayos X (EDAX).

Aunque a priori la limpieza con láser puede parecer ideal, a la hora de llevarla a cabo nos encontramos con varias dificultades en el caso de estos cascos de hierro. La mayor de ellas es que la absorción de la radiación emitida por nuestro láser (1054 nm.) es mucho mayor en el carbonato de hierro que en el carbonato de calcio y los silicatos. Por tanto, el efecto de la radiación es menor justamente en los compuestos que queremos eliminar. El caso es el inverso a la típica limpieza de mármol (sustrato de carbonatos blanquecinos) del que se quieren eliminar concreciones de carbonatos oscuros. Además la capa a eliminar está constituida por una mezcla heterogénea de una matriz de carbonato cálcico con carbonato de hierro, algunos óxidos y sílice embebidos.

Se realizaron los primeros ensayos utilizando energías y frecuencias semejantes a las utilizadas con éxito en la limpieza de hierro arqueológico (Pasquinucci, 2001), caracterizadas por una alta frecuencia (20 Hz) y una energía media (450 mJ). Para mejorar la

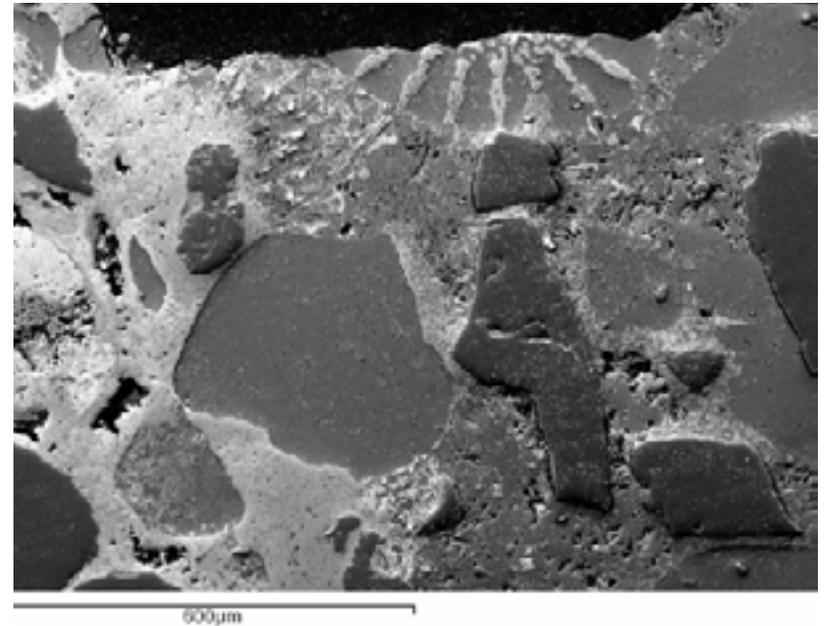


FIGURA 7. Micrografía de electrones retrodispersados de SEM, donde se aprecia que dentro de la siderita (carbonato de hierro) como en la calcita (capa de concreciones marinas) existen partículas de silicio e incluso microfósiles (área superior).

capacidad de absorción de la radiación por parte de los carbonatos de calcio, se procedió a humectar la superficie con agua. Los resultados de limpieza fueron muy pobres, por lo que se procedió a aumentar la energía administrada, manteniendo la frecuencia, sin que se obtuvieran resultados satisfactorios. Sólo cuando decidimos cambiar estos valores por otros

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

utilizados en la limpieza pétreo, con energías altas (a partir de 600 mJ) y frecuencias muy bajas (1 Hz), se consiguió progresar con la tarea (Sabatini, 2001).

El nivel de limpieza obtenido con esta técnica es un nivel muy próximo a la superficie original, con una ausencia casi total de calcita. La superficie recuperada es heterogénea, dado que, por el deterioro que ha sufrido el casco, la sílice ya forma parte de toda la estructura del carbonato de hierro restante del casco original.

MANGO DE PUÑAL BIGLOBULAR ROMANO CON INCRUSTACIONES DE MARFIL Y DE PLATA

Se trata de un mango de una espada corta o puñal con una decoración de nielado en plata, oculta por la corrosión del hierro, procedente el yacimiento hispanorromano de La Bienvenida (Almodóvar del Campo, Ciudad Real). Asimismo permanecía bajo la capa de alteración de productos del hierro, la rica decoración chapada de marfil que cerraba los laterales de la empuñadura del arma.

Este objeto, al llegar al SECYR, ya había sido intervenido mediante métodos mecánicos retirando la capa de tierras (TM) y algunos óxidos e hidróxidos, sin que con ello se hubiese puesto al descubierto ni la película original del hierro ni la rica decoración de éste en plata o marfil; todo permanecía oculto bajo una película de corrosión del hierro de gran resistencia. Mecánicamente se había llegado hasta el límite sin arriesgar la seguridad de la pieza, pero sin obtener los resultados de restauración que se evidenciaban en la radiografía.



FIGURA 8. Imagen visible de la radiografía de la empuñadura de esta arma, donde la diferencia de radiopacidad muestra la extraordinaria decoración de nielado de plata, oculta bajo los productos de oxidación del hierro.

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

La limpieza láser según el método de intervención propuesto abajo, fue capaz de retirar las concreciones que ocultaban la decoración de hilos de plata sin dañarla. En este caso es posible que la capacidad de absorción de luz láser de la plata sea menor que la absorción de las concreciones.

Se comenzó limpiando los frentes de la empuñadura de la pieza, con la guía de la imagen visible de la placa de RX y con microtorno, para acercarnos a la superficie original; próximos a ésta, se continuó la restauración con láser, ya que se trataba de finas y frágiles películas de plata, que en algunos casos estaban semi-desprendidas del objeto. El efecto de la ablación puso al descubierto de manera espléndida el bello nielado con que se habían decorado los frentes de la empuñadura de este arma romana.

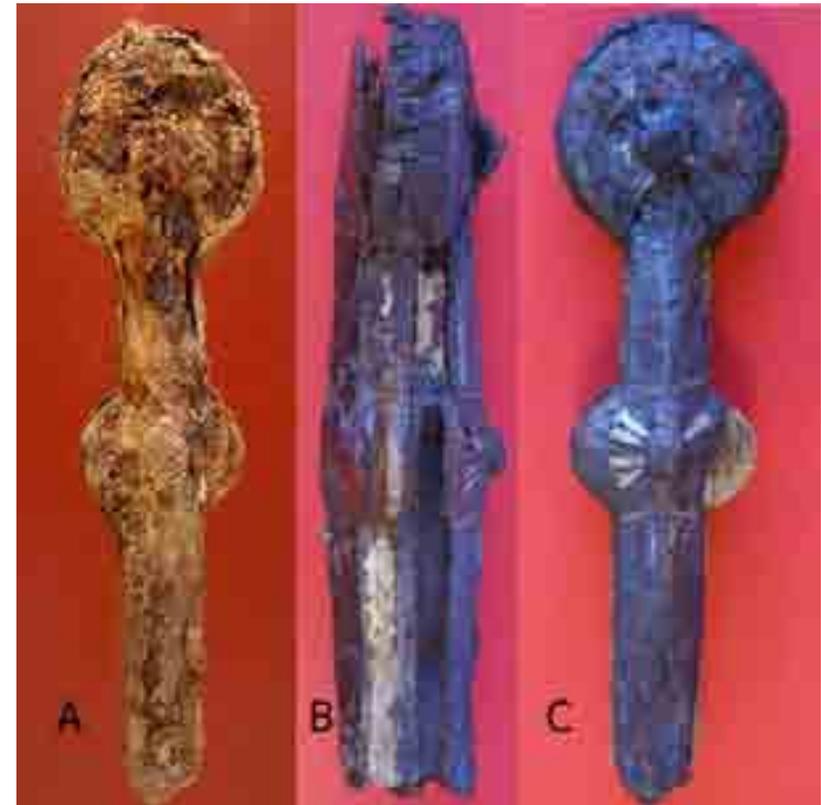


FIGURA 9. Imagen que recoge el estado antes (A) y después (C) de la restauración de la empuñadura; obsérvense los detalles de la decoración chapada en marfil del lateral (B) descubierta en la limpieza láser.

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...



FIGURA 10. Macrofotografía de detalle de la limpieza y recuperación de la superficie original de la empuñadura, con los nielados de plata intactos en su constitución metálica, frente al hierro que se ha transformado en compuestos minerales estables (magnetita).

Del mismo modo, la eliminación de la costra de corrosión de hierro de los laterales de la empuñadura, puso al descubierto una excepcional decoración de chapado de marfil. Y además se hizo sin causar ningún daño térmico ni rayado a este material orgánico, cuya recuperación resulta tan difícil, cuando se encuentra oculto por productos de la corrosión metálica amalgamados con los silicatos del contenedor geológico del suelo (S).

En definitiva, esta experiencia positiva en la restauración de objetos de hierro que llevan embutidos metales preciosos o chapados de materia orgánica (hueso, marfil, asta, etcétera), nos permite recomendar la limpieza con láser para objetos de similares características; ya que por medios tradicionales, resulta imposible descubrir la riqueza extraordinaria del trabajo metalúrgico efectuado en estas piezas, especialmente en el armamento.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La limpieza de objetos de hierro con láser en condiciones de alta energía produce una desaparición (remove) de los sulfuros y carbonatos. Este tipo de especies químicas sufren una ablación total, eliminándose sin problemas; sin embargo los silicatos (arena y cuarzo embebidos en la TM) absorben muy poca radiación a 1064nm y no llega a darse el fenómeno de fotoablación (spallation, ionización). Para retirar estas partículas eliminaremos las concreciones que atrapan el grano de arena para que éste se desprenda por tensiones mecánicas o eyección, producidas por distinto coeficiente de dilatación entre los distintos materiales irradiados.

En condiciones de alta y baja energía se produce la ablación de los compuestos de corrosión y tierras en forma de una pluma de plasma, de modo que la superficie irradiada alcanza temperaturas realmente altas en tiempos del orden de los microsegundos y sufre un enfriamiento de velocidades del mismo orden. Además de los efectos de ablación queda una superficie de aspecto gris con evidencias de micro-

fundidos. La difracción de rayos X sobre las superficies limpiadas con láser muestran la aparición de óxidos de hierro tipo espinelas. Es de esperar la presencia de magnetita (ya sea por la deshidratación de hidróxidos de hierro o por ser el óxido más estable a altas temperaturas), pero encontramos además magnetoferrita, cuproespinelas y jacobita magnésiana, todas estas estructuras poseen en común la simetría $Fd\bar{3}m$ y son *Multiple Oxides* $(A^+ B^{++})_2 X_4$ *Spinel group*. La temperatura alcanzada en la superficie de la magnetita es suficientemente alta para provocar intercambio de cationes metálicos Fe^{+++} con otros cationes metálicos procedentes de la zona TM o S, como puede ser Mg, Al. En muchas de las espinelas encontradas se puede ver la presencia de Mg, lo que nos indica una mayor facilidad de intercambio del catión Mg frente a cationes como el Al o Cu.

La limpieza de un objeto con láser empieza al irradiar su superficie (S y TM), produciendo la eliminación de los carbonatos y sulfuros por fotoablación; y de las partículas de silicio y concreciones por choque térmico. Pero a medida que bajamos en la limpieza y llegamos a zonas ricas en óxido-hidróxidos de hie-

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN
MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

ro del TM, se produce la formación de películas de óxidos tipo espinela inducidas por el láser y de unas pocas micras de espesor. La capacidad de absorción de la luz láser de estas especies es baja y el grado de efectividad de la limpieza disminuye enormemente. Es mandatorio, llegado a este punto, el uso de las tradicionales herramientas de limpieza mecánica para retirar esta fina capa de espinelas. En muchos casos un simple cepillado con un cepillo de pelo corto es suficiente para retirarla, pero también da buen resultado el uso de bisturí, que además puede rebajar la zona de TM reduciendo el tiempo de limpieza. Si la DPL está formada principalmente por goethita, el tratamiento láser la transformará en una capa de unas micras de espesor de magnetita/espinela de hierro; lo cual mejorará su comportamiento frente a la corrosión en el futuro, pues los compuestos tipo espinela son poco permeables al oxígeno. Este efecto en la superficie original combinado con consolidantes y capas de protección promete dar resultados excelentes de conservación preventiva en objetos de hierro.

En la Tabla 1 a continuación, se recogen los resultados de los análisis de MicroDRX de un conjunto de piezas de hierro intervenidas con láser en el SECYR.

Pieza	Corrosión	Láser	Espinelas encontradas después del láser
Cuchillo romano Villa Pañuelo	Calcita Goetita Silicato de magnesio y aluminio	Magnetita Wustita Macaulayita (silicato de hierro)	Fe ₃ O ₄
Clavos romanos	Calcita Cuarzo Goetita Magnetita	Magnetita Wustita	Fe ₃ O ₄
Mango cuchillo CV	Calcita Sulfuro de cobre Cobre	Cuprita Magnetita	Fe ₃ O ₄
Hoja Cuchillo CV	Fosfato de hierro Jarosita (sulfato de hierro)	Magnesoferrita Hematita Carburo de silicio	MgFe ₂ O ₄
Soliferrum	Goetita	Goetita Jacobsita	(Mg,Mn,Fe)MgFeO ₄

LA RESTAURACIÓN DE BRONCES

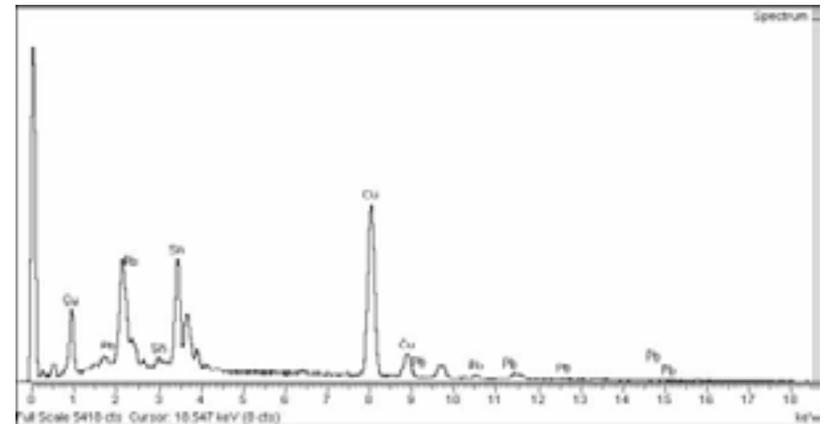
El objeto es una mano de bronce de escala 1:1, aparecida en 2002 en el foro romano del

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

yacimiento arqueológico de Valeria (Cuenca). El lugar del hallazgo está contextualizado en el siglo I de nuestra era. Se trata de la mano izquierda que porta un cilindro que bien pudiera ser una rienda; la pieza está unida a la mano por un tosco bloque de plomo. En su dedo anular lleva un anillo o sello, con la inscripción de una "S", lo cual nos da a entender que se trataba de la estatua de una personalidad o de un aristócrata de la época. El resto de la estatua no se ha recuperado, posiblemente saqueada o destruida en las guerras civiles romanas que tanto impacto tuvieron en las ciudades romanas de Hispania.. Sin embargo, este fragmento es de especial interés ya que es una de las escasas estatuas de bronce rescatadas en Valeria y además, presenta una buena calidad de manufactura y excelente estado de conservación.

Los estudios analíticos por IBA y los metalográficos de una pequeña rebaba de la mano mediante SEM-EDAX (Gráfica II), revelaron una estructura típica de bronce de colada, lo que corrobora los datos extraídos de la radiografía y además indica que durante el abandono, el objeto no ha sufrido los

efectos de un incendio. En metalografía se aprecian claramente las microsegregaciones de plomo y estaño debido a la baja solubilidad de estos metales en el cobre durante la solidificación.



El objeto no tuvo ningún tratamiento previo antes de la intervención en el laboratorio. La mano presentaba un núcleo metálico muy bien conservado. En su superficie encontramos la corrosión típica de objetos de bronce arqueológico, consistente en una gruesa capa de productos de alteración y concreciones del suelo; bajo esta se halló una pátina continua y homogénea de óxidos de cobre. En algunos puntos localizados se apreciaban ampollas de corrosión y cloruros.

Por otro lado, el plomo estaba profundamente afectado por la corrosión, con una degradación formada de carbonatos. Se realizó un difractograma DRX de las concreciones desprendidas durante la limpieza, tanto de la mano como del plomo que rodeaba la rienda. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2:

Zona	Fórmula	Componente
Corrosión superficial de la mano	SiO_2	Quarzo
	PbCO_3	Cerusita
	$(\text{Mg}_{0.03} \text{Ca}_{0.97})\text{CO}_3$	Calcita
	$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Si}_{0.04}$	Monticellita
Corrosión superficial del plomo	PbCO_3	Cerusita
	SiO_2	Quarzo
	$\text{Pb}_2(\text{Mn}, \text{Mg})\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	Lindqvistite
	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	Actinolita

Nuestro criterio de restauración para la mano de bronce tuvo dos objetivos principales: el primero fue recuperar la superficie original revelando todos los detalles de la mano, como arrugas, uñas, anillo, etcétera; y el segundo, conseguir una buena estabilidad del núcleo metálico para asegurar una buena integridad del objeto en el futuro.

Inicialmente, la mejor opción para la limpieza fue utilizar una espátula de ultrasonido, debido al excelente estado de conservación del núcleo metálico del objeto y por la naturaleza de las concreciones constituidas principalmente por carbonatos bastante duros. Además, las radiografías no mostraron ninguna zona susceptible de rotura o propagación de grietas debido a las vibraciones. La espátula ultrasónica resultaba ser el método más rápido y eficaz.

La técnica de limpieza con espátula ultrasónica realmente no es muy utilizada en España para la restauración de bronce, ya sea por costumbre o inercia, pero en muchos casos es muy recomendable. Eso sí, necesitamos que la espátula este conectada a un compresor de aire, ya que estas espátulas están diseñadas para el trabajo de dentista con agua. Utilizamos aire en vez de agua para refrigerar la espátula, evitando que se rompa por el excesivo calentamiento, la presión y las vibraciones. Trabajando así se consiguió que la capa, principalmente de carbonatos, se rompiera dejando la pátina de superficie original. El uso del bisturí y el láser fue utilizado puntualmente en las últimas etapas de la limpieza.

La espátula de ultrasonido funcionó bien en la limpieza de la superficie de la mano, pero no se podía acceder bien en los detalles como las uñas o las arrugas de los dedos y además, con el bisturí era fácil rayar la pátina con facilidad. La solución fue utilizar el láser para retirar la corrosión depositada en las fisuras o ángulos de los detalles (Barrio J. et al. 2006).

Hay que señalar, que lo que quedaba por eliminar en estas zonas eran pequeños restos de productos de corrosión y tierras. En estas condiciones, el láser se mostraba como una buena opción ya que afecta a pequeñas regiones del material, limitado por el spot o "zona de alumbramiento" de 1-10 mm de diámetro y afectando a una profundidad del orden de micras. Esto hecho ralentiza las limpiezas de objetos con grandes superficies y espesores de concreciones gruesos, pero por otro lado nos permite un gran control en la limpieza.

Cuando se aplica el láser se genera una pluma de plasma, que deslumbra al restaurador y, en este caso, impedía ver con precisión la evolución del trabajo. Este efecto molesto fue solucionado ensamblando una videocámara al binocular y conectándolo a un

ordenador personal. Así, el proceso de limpieza se realizó mirando la pantalla (todavía con las gafas de protección) y por lo tanto, se eliminó el problema del deslumbramiento y se consiguió mayor control en la limpieza

La frecuencia utilizada fue de 5.6 J/cm² y 3 hercios para retirar las inclusiones de tierras; 0.4 J/cm² y 10 Hz para retirar los focos de cloruros. Finalmente los parámetros para limpiar el carbonato de plomo fueron de 3 J/cm² y 6 Hz.

En la rienda, la limpieza mecánica con espátula ultrasónica no funcionaba igual de bien que en la mano, pues no deslizaba de la misma manera. Es posible, que la diferencia de eficacia esté relacionada con la ausencia de plomo en la rienda, pero no tenemos un mecanismo para este hecho.

Nuevamente los resultados de la ablación láser fueron efectivos en la limpieza utilizando unos parámetros de 5.6 J/cm² y 3Hz.

Después del proceso de limpieza de la mano se llevó a cabo un proceso de inhibición y decloruración del objeto. Se preparó una solución de 2, 3, 5-amino-

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...



FIGURA 11. Detalle del momento de la restauración con láser de la mano de la estatua romana de Valeria.



FIGURA 12. Proceso de limpieza de acabado con láser de la rienda de bronce.

mercaptodiazol (AMT) en agua destilada y se trató el objeto durante 48 horas por inmersión. El exceso de AMT cristalizado sobre el objeto dejó la superficie con un aspecto verde extraño. Para redisolverlo se aplicó una solución de ácido cítrico al 2% durante 2 horas, después se lavó con agua destilada y una solución de tensoactivo de pH neutro. Por último se secó en la estufa a 100°C durante 8 horas. Este efecto de tinción verde fue más acusado en la cerusita del plomo dada su porosidad y el tratamiento de ácido cítrico resultó ineficaz para retirar los depósitos. Una vez más la utilización del láser para eliminar la capa de carbonato con residuos fue la técnica utilizada. El láser pudo acceder a los poros y cavernas de la superficie de la cerusita que serían inaccesibles con tratamientos mecánicos.

En conclusión, la aplicación del láser en la restauración de la mano de bronce fue efectiva en el acabado, retoque o limpieza final. El protocolo de limpieza elegido no ha dañado la superficie original ni tampoco los delicados detalles de su manufactura, consistiendo en la combinación del aparato ultrasónico para limpiar la superficie, y el láser para

limpiar los detalles como las uñas, arrugas, rienda o zonas de difícil acceso, así como algún pequeño foco de cloruros .



FIGURA 13. Vista de los dedos de la mano durante el proceso de restauración, donde se observa el estado inicial con la potente corrosión en la parte izquierda y el excelente acabado en la parte derecha.

LA RESTAURACIÓN DE METALES DORADOS

Se trata de un conjunto amplio de pequeños objetos dorados (botones, apliques estrellados, placas de cinturón, hebillas, etcétera), sobre alma de base de cobre casi puro, procedentes de la ciudad analusí de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja, Ciudad Real), cuya fecha se extiende desde el siglo XII al XIV. Han sido realizados en la misma ciudad por artesanos locales mediante una técnica de dorado al fuego con amalgama de mercurio, que responden a la gran base tecnológica de tradición islámica llegada a la Península Ibérica (Al-Ándalus) desde comienzos de la conquista. La problemática de corrosión de estos objetos es muy compleja, como se ha podido detallar con precisión mediante numerosos estudios arqueométricos con técnicas de SEM, RX, DRX e IBA (Barrio et al 2004; Barrio et al. 2005; Chamón et al. 2007).

Aunque era escasa la experiencia de las técnicas láser para la limpieza de metales, y menos aún en dorados de procedencia arqueológica, sí se habían realizado algunos trabajos sobre dorados históricos con resultados interesantes, por ejemplo los lleva-

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

dos a cabo por Siano en *Porta del Paraiso de Ghiberti*, en Florencia (Siano et al. 2003). Acogimos esta opción como una posibilidad que podía resolver problemas de restauración en nuestras piezas, que la limpieza manual o con espátula no solventaba. Los objetivos fueron: eliminar la corrosión desarrollada sobre la película sin dañarla, facilitar la limpieza de las zonas de difícil acceso con el bisturí y conseguir la eyección de la capa de corrosión completa.

Acomodar los parámetros a las necesidades concretas del objeto es un requisito imprescindible para trabajar con láser, dada la heterogeneidad que manifiestan en su estado de conservación las capas de dorado. Incluso dentro de la misma pieza, los productos de deterioro y el dorado subyacente pueden ser distintos de unas áreas a otras de la superficie. Una vez más, el estado de conservación de la pieza ha sido determinante en el uso de esta técnica de limpieza; un buen núcleo metálico, regularidad en el espesor de la capa de oro, poca presencia de sales y una buena técnica de fabricación, son factores que apoyan el éxito de la limpieza con láser, como también, sin duda, el de otras técnicas.

Conocidos estos presupuestos, siempre que se ha aplicado el láser, se ha realizado una prueba en un área mínima y se han estudiado los resultados mediante microscopía óptica y excepcionalmente electrónica. Si éstos no han sido positivos habiendo variado los parámetros a posiciones mínimas, se abandona el uso de esta técnica en ese objeto dorado. Siempre se ha realizado esta limpieza aplicando bajas energías y pulsando una sola vez en cada área tratada (no más de un 1 Hz).



FIGURA 14.-Imagen durante la intervención con láser de un objeto dorado de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja, Ciudad Real).

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...



FIGURA 15. Fotografía de detalle después de acabada la limpieza láser de la pieza anterior.

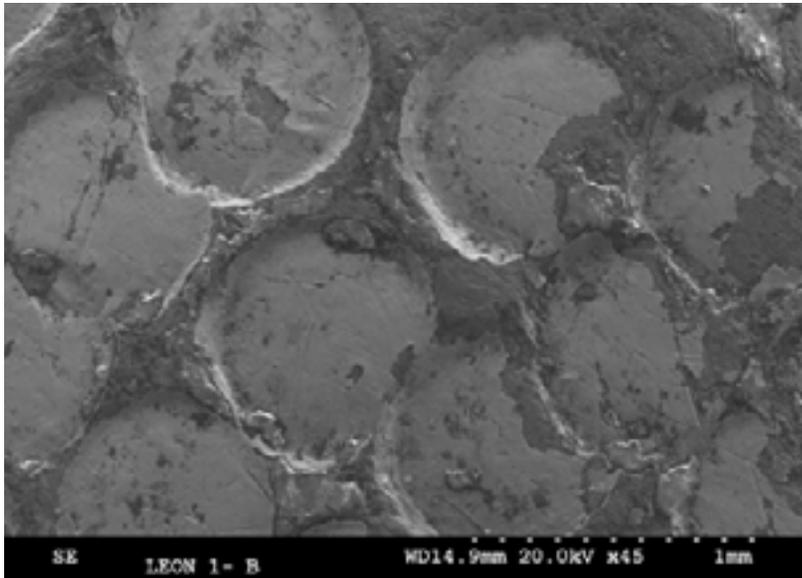


FIGURA 16. Micrografía de electrones retrodispersados de SEM donde se aprecia el perfecto acabado, sin arañazos ni rayaduras, de la superficie dorada de la plaza de león recogida en la figura 18, procedente del mismo yacimiento de Qalat Rabah.

El láser al impactar produce un efecto térmico y mecánico sobre la capa de corrosión. Al variar los parámetros de energía y repetición de pulso podemos enfatizar este carácter; en nuestro caso, este carácter estaba en potenciar el efecto mecánico para que eyecte la costra y no se funda sobre la película dorada. También con el pulso láser conseguimos una microfusión de la corrosión, lo que se traduce en un ablandamiento de la capa a eliminar y facilita la limpieza mecánico-manual mediante cepillado.

Cuando la acción del láser sobre la superficie es efectiva en la eliminación de la costra resistente y deja libre el dorado, la calidad de la limpieza es mejor que con ninguna otra técnica, pues no se produce el rayado típico de la acción mecánica. Debe ser seguido de un suave cepillado para retirar los desechos si éstos no han saltado por efecto del choque.

En alguna ocasión durante la fase de prueba en cata, los parámetros para el objeto fueron demasiado severos y la absorción de la luz láser por la corrosión y el dorado, llevaron a alcanzar temperaturas muy altas en orden de los microsegundos, pero suficiente para que la superficie pasara a estado líquido (este

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

tipo de efecto es una faceta de la ablación de carácter térmico que lleva al material a estar durante pequeños lapsos de tiempo en estado líquido para producir eyección del material semipastoso por la nucleación de burbujas de aire en su seno, spallation). También se perderá material por evaporación (paso del líquido al gas) y formación de una pluma de plasma.

Realmente este tipo de limpieza térmica sería deseable en objetos dorados cuando eliminamos las capas de corrosión más exteriores, pero cuando llegamos a la zona de la interfase corrosión-lámina dorada corremos el riesgo de que la limpieza térmica ocasione daño en el punto del dorado. Las figuras presentadas muestran una imagen de SEM con la suficiente resolución para ver la textura de la superficie. La lámina dorada (color blanco) presenta unas amplias zonas donde la limpieza ha sido exitosa, pero hay otras donde la lámina ha desaparecido por completo. El borde del dorado se encuentra fundido con formas suaves que recuerdan a un líquido y en la zona del sustrato (color oscuro) se aprecian pequeñas esferas de oro de distinto ta-

maño. Así mismo, en el sustrato se ven en algunas zonas pequeños levantamientos o ampollas con un poro en su parte superior.

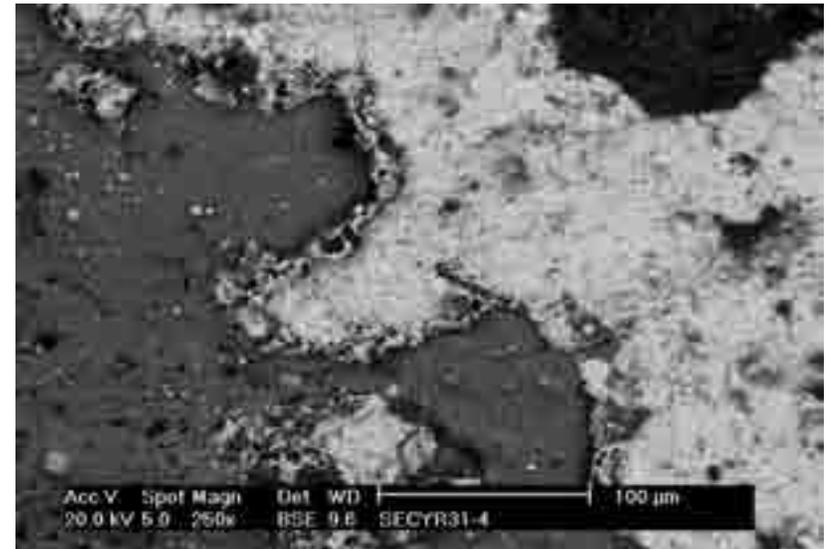


FIGURA 17. Micrografía de electrones retrodispersados de SEM donde se aprecia el daño producido en la capa dorada por la microfusión, en la etapa previa de ajuste de parámetros del láser.

PRIMEROS RESULTADOS DE LA RESTAURACIÓN
MEDIANTE TECNOLOGÍA LASER ...

Este efecto de daño sobre la superficie dorada es difícil de prever por la heterogeneidad de la corrosión y, por tanto, por la respuesta del material a la absorción láser. Incluso dentro de una misma zona puntual irradiada (spot) se producen zonas calientes, es decir, zonas donde la intensidad del láser es mayor y se maximizan los efectos térmicos y el consecuente daño, mientras que en general, en el área del spot se produce el efecto mecánico dejando perfectamente limpia y sin dañar la zona.

En estas condiciones fue posible eliminar selectivamente las concreciones sobre el dorado, sin alterar a capa de oro ni la corrosión subyacente que mantiene su coherencia, alcanzando unos resultados excelentes en piezas como la que se muestra en seguida.

En definitiva, en los casos intervenidos con técnica láser, hemos visto que en ciertas piezas, el material respondía con daños en el dorado, por lo cual se abandonó esta técnica de limpieza, mientras que en otras, en las que se comprobó que el efecto era positivo sin que se dañara el dorado, se siguió adelante con este procedimiento de trabajo.



FIGURA 18. Imágenes que detallan las etapas de restauración por láser de una placa dorada de león de Qalat Rabah; la recuperación del dorado ha sido muy bueno, sin pérdida ni daños en la superficie blanda de la capa dorada.

También conocemos el buen resultado que ofrece la limpieza láser sobre los focos de cloruros activos, eliminándolos fácilmente, como por ejemplo en una hebilla de cinturón con decoración de cruz patada del mismo yacimiento de Calatrava la Vieja (Barrio et al, 2009:226-231). A qué razones se debe esta efectividad, y en qué productos quedan transformados los cloruros de cobre por el efecto de la ablación, o cuál es la estabilidad de estos nuevos compuestos, son aspectos que estamos investigando en un Proyecto i+D recién comenzado (HAR2008-05175/HIST).

Deberemos asimismo investigar más concienzudamente en este nuevo proyecto por qué razones la acción del láser difiere tanto de unos dorados a otros: espesor de la capa de oro; % de remanente de mercurio en la capa dorada; tipo de costra de corrosión; capa de cloruros y óxidos subyacentes bajo el dorado, adherencia de la capa dorada al núcleo metálico, estado de conservación del núcleo metálico, etcétera.

CONCLUSIONES

Como se ha puesto de relieve en estas páginas, el grupo de trabajo e investigación del SECYR de la UAM ha obtenido resultados positivos en la limpieza y restauración de metales arqueológicos, en complementación con otras técnicas de trabajo habituales en restauración: espátula ultrasónica, mecánica-manual, química suave, etcétera. La articulación de cada una de estas técnicas con el láser requiere la acción atenta y experimentada de un restaurador, para comprobar en cada momento la prioridad de uno de los sistemas frente a otros, adecuando las restauraciones a los criterios deontológicos internacionales.

Por otro lado, los resultados sobre cada tipo de metal son bastante distintos. El equipo láser SFR Nd:YAG funciona mejor en hierro que en bronce; en hierros posee una componente térmica que elimina los carbonatos y óxidos de hierro por deshidratación sin producir fracturas ni falsear la forma de la película original, creando una capa de magnetita muy fina y estable, con un componente estético muy positivo para objetos patrimoniales.

El láser SFR Nd:YAG en bronce también elimina, aunque con lentitud, los carbonatos, óxidos y cloruros, aunque tiene muchas dificultades con las corrosiones muy deformantes, llegando a un punto donde no absorbe más cantidad de láser. También posee una componente térmica que induce la formación de tenorita, (el óxido de cobre con menor cantidad de oxígeno y por ello más estable), pero el color final del objeto no es el acostumbrado de la limpieza de las pátinas de bronce por medios mecánicos (efecto pulido); ello genera algunas reservas en consonancia con los criterios de restauración de bronce imperantes a nivel internacional.

El láser SFR Nd:YAG en dorados sobre base cobre también llega a eliminar las capas resistentes de silicatos, carbonatos de calcio y cloruros de cobre; sin embargo, es menos efectivo con las potentes de cuprita depositadas directamente sobre la película de dorado. El control de los parámetros debe ser muy exhaustivo, objeto a objeto, para evitar las microfusiones del oro y con ello la pérdida de la película original de estas piezas.

No obstante, en base a los antecedentes y resultados previos en el campo de la restauración con técnicas láser, se han elaborado una serie de problemas específicos que es necesario abordar para alcanzar las cuatro finalidades planteadas en nuestro proyecto. El conocimiento acumulativo permitirá comprender la limpieza láser y por tanto tener un control real sobre la herramienta de trabajo. Estos objetivos específicos se nombran a continuación: (i) eficacia de la limpieza; (ii) umbrales de daño sobre el objeto; (iii) mecanismos de ablación (térmico vs. ondas de choque); (iv) transformación de los productos de corrosión (deshidratación, transformación de fase, reorganización atómica, fenómenos de difusión, redeposiciones atómicas del plasmón; (v) variación en el color y textura del objeto; (vi) estabilidad de la nueva pátina; (vii) diferencias entre la limpieza de objetos con un buen estado de conservación y de aquellos profundamente afectadas por corrosión; (viii) evaluación de la posible descomposición/transformación de los cloruros y otros óxidos que afectan al objeto; y, (ix) optimización de los parámetros del láser utilizados para diferentes tipos de materiales y corrosiones.

NOTA:

*Las investigaciones que han dado lugar a este trabajo se están llevando a cabo dentro del Proyecto i+D "Aplicación de Tecnologías Láser para la conservación y restauración de los metales arqueológicos" (HAR2008-5175/HIST) financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España. Investigador Principal: Prof. Joaquín Barrio Martín. UAM

BIBLIOGRAFÍA

ABRAHAM, M. H. GRIME, G. W. MARSH, M. A. NORTHOVER, J. P.

- 2001 "The study of thick corrosion layer on archaeological metals using controlled laser ablation in conjunction with an external beam microprobe" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 181: 688-692.

ASMUS, J. F.

- 1978 "Light cleaning: Laser technology for surface preparation in the Arts" *Technol Conservation*, 3: 14-18.

BARRIO, J. CLIMENT, A. ENGUITA, O. PARDO, A. I. ARROYO, M. MIGLIORI, A. FERRETTI, M.

- 2005 "Aplicación de la técnica de haces de iones (IBA) en la investigación para la conservación de los dorados medievales islámicos de Qalat Rabah (Calatrava la Vieja, Ciudad Real)". *II Congreso del GEIC*. 21-32.

BARRIO, J., L. CAMPANELLA, M. FERRETTI, A. PARDO, M. RETUERCE

- 2004 "Objects from the ancient site of Qalat Rabah (Calatrava la Vieja): a case study on the characterization and conservation of Islamic gilded bronzes from Spain", *Proceedings of Metal 2004*, ICOM-CC, National Museum of Australia, Octubre, 173-184

BARRIO, J. ARROYO, M. CHAMÓN, J. A. I. PARDO, A. I. CRIADO, A.

- 2006 "Laser cleaning of archaeological metal objects" en *Heritage, Weathering and Conservation*. Ed. Taylor & Francis Group, London, Vol II, 699-707.

BARRIO, J. A. I. PARDO, M. ARROYO, J. CHAMÓN

- 2005 "Arqueometría del deterioro de objetos de hierro de procedencia subacuática y propuesta de aplicación de nuevas tecnologías para su restauración." *Proceedings IV Congreso de Arqueometría Ibérica*. Girona.

BARRIO, J. ET. AL.

- 2009 "Restuaración de una hebilla dorada procedente de la ciudad de Qalat Rabah (Ciudad Real)", en J.Barrio y E. Cano (eds.) *Actas del Congreso de Conservación y Restauración del Patrimonio Metálico MetalEspaña08*, Serie: Tecnología y Conservación del patrimonio Arqueológico III, Ed. UAM/CSIC, Madrid, pp. 226-231.

CHAMÓN, J. BARRIO, J. ARROYO, M. PARDO, A. I. CATALÁN, E

- 2007 "Nd:YAG laser cleaning of heavily corroded archaeological iron objects and evaluation of its effects" *LACONA VII*. Madrid.

COOPER, M.

- 1998 *Laser cleaning in conservation, an introduction*. Oxford, Butterworth-Heinemann.

DAVIS, M.

- 2007 "Laser cleaning the Abergavenny Hoard: Silver Coins from the Time of William the Conqueror" in *Laser in the conservation of Artwork*, Proceedings in physics, pp. 45-51.

DEBLIN, J. YI, L. MIN, G.

- 1991 "Research with pulse laser to remove the rust on bronze" *Proceedings of the EEC China workshop on preservation of cultural heritage*, China, Xian Shaanxi, pp. 102-109.

DIAZ, S. NAVARRO, J. V. LOZANO, R.

- 2007 "Laser cleaning process on an islamic gold necklace evaluation" *LACONA VII*.

DICKMANN, K., HILDENHAGEN, J. & STUDER, J.

- 2001 "Laser removal of corroded layers from archaeological ironwork". In *LACONA IV*: 71-74. Paris: ICOMOS- France.

DICKMANN, K. HILDENHAGEN, J. STUDER, J. MUSH E.

- 2005 "Archeological ironwork: removal corrosion layers by Nd:YAG laser" in *LACONA V*.

DRAKAKI, E. ET.AL.

- 2004 "Laser cleaning on Roman coins" *Applied physics A* 79, pp. 1111-1115.

INNOCENTI, C. PIERI, G. YANAGISHITA, M. PINI, R. SIANO, S. ZANINI, A.

- 2003 "Application of laser welding to the restoration of the ostensory of the martyr St. Ignatius from Palermo" *Journal of Culture Heritage* 4: 362-366.

KEARS, A. FISHCER, C. WATKINS, K. G. GLASMACHER, M. STEEN, WM. KEYRANDISH, H. BROWN, A.

- 1997 "Removal of copper oxide from copper surgaces using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064nm, 532nm, 266nm", *Proceedings of Europto 97*, SPIEE 3097: 45.

KEARS, A. FISCHER, C. WATKINS, K. G. ET AL.

- 1998 "Laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm 532 nm 266 nm" *Applied surface science*, Vol 127-129: 773-780

KOH, Y. SÁRADY, I.

- 2003 "Cleaning of corroded iron artefacts using pulsed TEA CO2 and Nd:YAG-laser", *Journal of Cultural Heritage* 4, pp. 129-133.

KOH, Y. S.

- 2006 *Laser cleaning as a conservation technique for corroded metal artefacts*, Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, Lulea.

KORENBERG, C. Y BALDWIN, A.

- 2006 "Laser cleaning tests on archaeological copper alloys using an Nd:YAG laser," *Laser Chemistry*.

KORENBERG, C. BALDWIN, A. POULI, P.

- 2007 "Investigating the laser cleaning of archaeological copper-alloys using different laser systems" *LACONA VII*.

NORTH Y MACLEOD.

- 1987 "Corrosion of metals", en Pearson, C. (ed.), *Conservation of Marine Archeological Objects*, London, ed. Butterworths, pp. 68-98.

MATTEINI, M. LALLI, C. TOSINI, I. GUISTI, A. SIANO, S.

- 2003 "Laser and chemical cleaning tests for conservation of the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti" *Journal of Cultural Heritage* 4: 147-151.

MOUREY, W.

- 1987 *La conservation des antiquités métalliques. De la fouille au musée*, L.C.R.R.A, Draguignan.

PASQUINUCCI, M. ET AL.

- 2001 "Studi sui manufatti metallici di provenienza archeologica", *Tecniche e sistemi laser per il restauro dei beni culturali*, Firenze, ed. Nardini, pp. 71-104

PINI, R. SIANO, S. SALIMBENI, R. PASQUINUCCI, M. MICCIO, M

- 2000 "Tests of laser cleaning on archaeological metal artefacts" *Journal of Cultural Heritage*, 1: 129-137.

PLENDERLEITH, H. J.

- 1967 *La conservación de antigüedades y obras de arte*, Madrid, ICCR.

SALIMBENI, R. PINI, R. SIANO, S. MARGHERI, P. M. MODI, S. CHECCI, C.

- 2001 "Progetto e realizzazione di un sistema laser per il restauro" *Tecniche e sistemi laser per il restauro dei beni culturali*, pp. 105-116.

SALIMBENI, R. PINI, R. SIANO, S.

- 2003 "A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation"
Journal of Cultural Heritage, 4:72-76.

SIANO, S. SALIMBENI, R. PINI, R. GIUSTI, A. MATTEINI, M.

- 2003 "Laser cleaning methodology for the preservation of
the Porta del Paradiso by Lorenzo Ghiberti", *Journal of
Cultural Heritage*, 4: 140-146.

**SIANO, S. CASCIANI, A. GIUSTI, A. MATTEINI, M. PINI, R.
PORCINAI, S. SALIMBERI, R.**

- 2003 I "The Santi Quattro Coronati by Nanni di Banco:
cleaning of gilded decorations" *Journal of Cultural
Heritage*, 4:123-128.

**YNSA, M. D. CLIMENT-FORT, A. ESCUDERO,
C. BARRERA, M.**

- 2007 "Application of ion beam analytical (IBA) techniques
for the assessment of laser cleaning on gilded copper
(XIVth century cross)" *LACONA VII*.

SCHARFF/ HUESMANN

- 1998 Conservation of archeological metal artefacts. Thermal
treatment methods for iron objects and temporary
consolidation of fragile corrosion products with volatile
binders, en Mourey/ Robbiola (Eds.) *Proceedings of
the International Conference on Metals Conservation,
Metal 98*, Draguignan, May. James & James /Science
Publishers, pp. 155-161.