



Arqueometría de materiales metálicos prehispánicos del Valle de Aburrá (Medellín, Colombia): Un acercamiento al entendimiento de las técnicas de procesamiento de materiales.

Tesis doctoral de:
JULIO ANDRÉS FABIÁN SALVADOR

Asesor:
Dr. OSCAR L. ARNACHE OLMOS

**INSTITUTO DE FISICA
UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA**

Abril, 2020

MEDELLIN-COLOMBIA

AGRADECIMIENTOS

Gran parte de este trabajo fue apoyado por el proyecto No. 2016-13110 CODI-Universidad de Antioquia, *Empleo de técnicas analíticas no destructivas, en el estudio de materiales metálicos Arqueológicos de la cultura Quimbaya Tardío: Una contribución al entendimiento de la tecnología metalúrgica prehispánica en Colombia*. Mi reconocimiento a la corporación SIPAH, quien es custodio de los objetos estudiados de Teledellín y Amalfi, en especial a su director Juan Pablo Diez. Asimismo, debo agradecer al museo universitario de la universidad de Antioquia - MUUA por habernos dado las facilidades para las mediciones de los objetos que fueron parte de este estudio, en especial deseo reconocer la ayuda desinteresada de Hernán Pimienta, curador del MUUA. Debo agradecer, también a ICANH por autorizar mediciones metalográficas de fragmentos M1 y M2, también al Grupo de Estado Sólido-GES, por haberme permitido realizar el presente trabajo en sus diferentes ambientes y tener el apoyo de los diferentes profesores y estudiantes que forman parte de este gran grupo de investigación. Al profesor Ricardo Aristizabal de la Facultad de ingeniería y, en la misma facultad, a Andrés Santa Cruz quien me ayudó con la preparación de las muestras para los análisis metalográficos. A mi coasesor el profesor César Barrero por sus aportes en el análisis Mössbauer. A Marco Ferretti del CNR-Italia, por haberme enseñado el manejo y uso del Pymca y de esta manera obtener los análisis por EDXRF de manera correcta. Al profesor Germán Ricaute por haberme ayudado y asesorado en los análisis por colorimetría. También deseo agradecer al profesor Jean Marc Greneche del Instituto de Moléculas y Materiales de la universidad de Le Mans (Francia) por haber medido las muestras de las paredes del horno para tratamiento térmico de cuerpos humanos a temperaturas de 300 K y 77 K y por la discusión de resultados; asimismo en la universidad de Sassari (Italia) mi gratitud infinita al profesor Stefano Enzo por su ayuda en la discusión de resultados de difracción de rayos x y su continuos aportes a este trabajo.

A la universidad Nacional Mayor de San Marcos (Lima) por haberme dado la licencia académica respectiva y de esta forma permitido realizar mis estudios doctorales en la universidad de Antioquia, Medellín.

A los compañeros de la universidad de Antioquia, del programa parcero-UdeA, quienes alentaron la culminación de este trabajo a través de su amistad y apoyándome en varios casos con la diagramación de figuras e imágenes (Stanley Álvarez, Valentina Cuenca, Julián Andrés Quiroz y Andrés Gómez)

De manera muy especial debo agradecer a mi asesor: profesor Oscar Arnache Olmos, por haber aceptado dirigir este trabajo y haberme guiado en los diferentes procesos que conllevaron a terminar con éxito la tesis doctoral. Mucho del esfuerzo de este trabajo está reflejado en los trabajos y colaboraciones interdisciplinarias que el profesor ha iniciado con distintas personas de Colombia y el extranjero en el ámbito del patrimonio cultural. La gestión e impulso del profesor Arnache ha marcado un hito entre las ciencias exactas, las ciencias humanas y el arte en la universidad de Antioquia.

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	6
1.2 OBJETIVO GENERAL	8
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	8
1.4 ESTADO DEL ARTE DE LA ARQUEOMETALURGIA EN COLOMBIA	8
1.4.1 El Oro de Antioquia.....	10
1.5 IMPORTANCIA Y BASE JURÍDICA DEL PATRIMONIO ARQUEOLÓGICO COLOMBIANO	11
1.6 CONTEXTO ARQUEOLÓGICO DEL MATERIAL ANALIZADO.....	13
2. MATERIALES ANALIZADOS.....	15
2.1 EL HALLAZGO EN TELEMEDELLÍN	15
2.2 LAS PIEZAS DE LA COLECCIÓN ORFEBRE DEL MUSEO DE LA UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA (MUUA)	19
3. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS	22
3.1 TÉCNICAS DESTRUCTIVAS Y NO DESTRUCTIVAS EN EL ESTUDIO DEL PATRIMONIO CULTURAL.....	22
3.2 USO DE EQUIPOS PORTÁTILES.....	22
3.3 BASE TEÓRICA DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.....	24
3.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (XRF)	24
3.5 INTERACCIÓN DE LOS RAYOS X CON LA MATERIA.	24
3.6 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.....	27
3.7 CUANTIFICACIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE XRF	28
3.8 RELACIÓN GENERAL ENTRE LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN Y LA CONCENTRACIÓN.....	31
3.9 MÉTODOS EXPERIMENTALES Y COMPUTACIONALES PARA ANÁLISIS CUANTITATIVO.....	34
3.10 ANÁLISIS POR COLORIMETRÍA	35
3.10.1 Teoría de los colores complementarios	36
3.10.2 Coordenadas del color L*C*h*	37
3.10.3 Luminosidad o Valor (L*)	39
3.10.4 Tonalidad o Matiz (ángulo h*):	39

3.10.5 Cromaticidad o saturación (C*):.....	39
3.10.6 Software utilizado.....	40
3.11 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	41
3.12 ESPECTROSCOPIA DE MÖSSBAUER.....	43
3.12.1 Aplicaciones importantes de la espectroscopia Mössbauer.....	44
3.13 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDX).....	44
3.14 EL PRINCIPIO DE ARQUÍMEDES PARA DETERMINAR LA DENSIDAD DE SÓLIDOS.....	46
3.15 METALOGRAFÍA.....	47
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	48
4.1 MONTAJE DE LA CADENA DE EDXRF.....	48
4.2 CALIBRACIÓN DE LA CADENA EDXRF.....	50
4.3 EL SOFTWARE PYMCA.....	51
4.3.1 Discretización:.....	51
4.3.2 Obtención del archivo de configuración.....	53
4.4 CONDICIONES NECESARIAS A TOMAR EN CUENTA PARA EL ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO EN ESPECTROSCOPIA DE EDXRF.....	54
4.5 LIMPIEZA DE LOS OBJETOS DE TELEMEDELLÍN Y AMALFI.....	55
4.5.1 Medida de las masas y densidad de las muestras.....	56
4.5.2 Medidas por microscopía electrónica de barrido.....	57
4.5.3 Medidas por EDXRF de los objetos de Telemedellín.....	58
4.5.4 Medidas por difracción de rayos x.....	58
4.5.5 Medidas por metalografía.....	59
4.5.6 Análisis de la estructura para el tratamiento térmico de cuerpos humanos.....	60
4.6 MEDIDAS DE LOS OBJETOS DEL MUUA POR EDXRF.....	62
4.6.1 Medidas por colorimetría.....	62
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	64
5.1 TELEMEDELLÍN Y AMALFI.....	64
5.1.1 Resultados por SEM-EDX.....	64
5.1.2 Resultados por EDXRF.....	65
5.1.3 Resultados por difracción de rayos x.....	67
5.1.4 Resultados por metalografía.....	69
5.1.5 Resultados de las medidas por E. Mössbauer y difracción de rayos x para las muestras de la estructura térmica de cuerpos humanos.....	69

5.2 RESULTADOS DE LOS OBJETOS DEL MUUA.....	73
5.2.1 EDXRF.....	73
5.2.2 Colorimetría	74
5.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS	78
5.3.1 Material orfebre de Teledellín:	78
5.3.2 Material de la estructura para tratamiento térmico de cuerpos humanos de Teledellín.....	82
5.3.3 Objetos del MUUA	84
6. CONCLUSIONES.....	88
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
ANEXOS	94

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Descripción de las piezas de Telemedellín y Amalfi	18
Tabla 2. Descripción de los objetos del MUUA.	21
Tabla 3. Asociación tipológica, temporalidad y procedencia de los objetos del MUUA.....	21
Tabla 4. Valores de masa y densidad de los objetos de Telemedellín y Amalfi	57
Tabla 5. Descripción de los objetos y los valores elementales determinados por EDXRF	66
Tabla 6. Parámetros hiperfinos obtenidos a 300 K y 77K (sombreado de gris)	72
Tabla 7. Parámetros de ajuste para los difractogramas de mp1, mp2 y mp3... ..	72
Tabla 8. Valores elementales obtenidos para los objetos del MUUA	74
Tabla 9. Valores obtenidos para las coordenadas de color en el oro puro.....	75
Tabla 10. Valores obtenidos para el objeto 23 (lado frontal)	76
Tabla 11. Valores obtenidos para el objeto 93	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa de Antioquia, Colombia y Suramérica.	7
Figura 2. Horno usado para la metalurgia del oro [16].	12
Figura 3. Plano de la ubicación del hallazgo arqueológico en Teledellín	16
Figura 4. Fotografía de los restos de la estructura para tratamiento térmico de cuerpos humanos encontrado en Teledellín donde fueron encontrados los objetos orfebres que son analizados en este trabajo.....	17
Figura 5. (a) Cuentas formando un hipotético collar, hallazgo de Teledellín; (b) objetos de Teledellín con los códigos respectivos; (c) objetos pertenecientes al municipio de Amalfi. Las muestras fueron analizadas por EDXRF, SEM y XRD.....	18
Figura 6. Objetos de la colección del MUUA números: 23, 24, 25, 30, 43,93, 98 y 184. En las imágenes están señaladas los puntos medidos por EDXRF y colorimetría.....	20
Figura 7. Objetos de la colección del MUUA números: 70 y 26. En las imágenes están señaladas los puntos medidos por EDXRF y colorimetría.	21
Figura 8. Equipos portátiles (manuables) de EDXRF de dos marcas de equipamiento científico muy conocidas: Bruker y Oxford (ver: https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/s1-titan-series/overview.html - https://innov-xmobilex-5000xrfanalyzer.weebly.com/oxford-instruments.html).	23
Figura 9. Diagrama de los diversos procesos que ocurren cuando incide fotones de rayos X sobre un material [26]	25
Figura 10. Esquema del fotón de rayos x que ingresa y el fotón que se emite [26]......	25
Figura 11. Esquema de las transiciones electrónicas permitidas en un átomo pesado [27].	26
Figura 12. Capa fluorescente para electrones K y L [26]......	27
Figura 13. Diagramas básicos de los sistemas WDXRF y EDXRF [27].	28
Figura 14. Experimento de calibración del espectro del sol. Con resistencias se lograba cambiar la intensidad de las tres luces RGB de forma que se igualara la luz de una determinada longitud de onda del espectro solar (o de una lámpara de luz blanca). El resultado permitió determinar las sensibilidades de cada cono del ojo humano a las diferentes longitudes de onda, y con ello un método universal para describir cualquier color [35]......	36

Figura 15. Experimento de posimágenes. Espacio de color $L^*a^*b^*$ [35].....	36
Figura 16. Construcción del espacio de color $L^*a^*b^*$ a partir del espacio de color XYZ. Las coordenadas $X_nY_nZ_n$ corresponden al color de la luz blanca con que se iluminan [35].	38
Figura 17. Color absoluto. Es la distancia al origen de coordenadas, es decir el negro ($L^*=0$) del espacio de color. Obsérvese que para medir D, basta aplicar el teorema de Pitágoras dos veces y al final resulta que el cuadrado de D es la suma de los cuadrados de cada una de las tres coordenadas [35].....	38
Figura 18. Coordenadas de color. Luminosidad, cromaticidad y tonalidad (matiz). Los colores de diferente matiz o tonalidad se muestran en círculo alrededor del eje neutral siguiendo el orden del arco iris; los colores cada vez más limpios se ubican en la escala de cromaticidad o pureza que es perpendicular al eje y aumenta hacia fuera [35-37].....	40
Figura 19. Software utilizado. (a) % de reflectancia vs longitud de onda (nm). (b) % de reflectancia vs Energía (eV). (c) Cortes del plano a^*b^* y eje de luminosidad L^* (d) Tabla con las coordenadas en el sistema $L^*a^*b^*$ y $L^*C^*h^*$ y cálculo de los 4 parámetros de la curva sigmoidea de ajuste.	41
Figura 20. Esquema del proceso de difracción de rayos x.	42
Figura 21. Esquema de decaimiento del ^{57}Co	43
Figura 22. Montaje donde se puede observar la disposición básica de la cadena de medición de EDXRF. (a) la composición básica de la cadena dispuesto sobre una placa de acrílico; (b) disposición final, con el par de punteros láser que permite la ubicación del haz de rayos x sobre la muestra.....	48
Figura 23. Esquema gráfico del Software elaborado para manipular el tubo de rayos x, se muestran sus principales ventanas características.....	49
Figura 24. Típico espectro de una muestra patrón de Au(76 %) y Ag (24 %).	50
Figura 25. (a) Espectro del tubo de rayos x, con blanco de rodio y (b) espectro corregido del tubo de rayos x.	52
Figura 26. Espectro discretizado del tubo de rayos x.	52
Figura 27. Espectro de la lámina patrón de Au-Ag-Cu, tal como se observa en el software PyMca.	53
Figura 28. (a) los picos suma, los cuales son producidos por la suma de dos picos muy intensos, además de otros picos que salen del tubo de rayos x; (b) una buena resolución del detector permite diferenciar dos picos muy cercanos como se observa en la figura.....	55

Figura 29. Limpieza del objeto M2, se observa el resultado final en la última imagen.....	55
Figura 30. Proceso para determinar la densidad de los objetos.....	56
Figura 31. (a) En la imagen de la izquierda se puede observar cómo se disponen los objetos para su medición. (b) En la imagen derecha se puede ver las características del equipo SEM.	58
Figura 32. (a) fragmentos montados en alambres de latón, (b) resina usada, (c) vista frontal de las muestras con la resina ya endurecida y (d) vista lateral de las muestras en la resina.....	59
Figura 33. Imágenes obtenidas después del ataque con una mezcla de cianuro de potasio y tiosulfato de sodio (KCN/Na ₂ S ₂ O ₃). Se puede observar impurezas sobre la superficie.	60
Figura 34. Restos de la pared que conformaba la estructura para el tratamiento térmico.....	61
Figura 35. Puntos exactos de donde fueron extraídas las muestras.....	61
Figura 36. Arreglo experimental para las medidas de las piezas del MUUA. (a) se puede observar el punto luminoso rojo que es donde incide el haz de rayos X. (b) se puede observar al objeto 93 (mantis) y el filtro dispuesto a la salida del tubo de rayos X; (c) la disposición de la cadena sobre el objeto 23.	62
Figura 37. Diagrama del espectrofotómetro usado.	63
Figura 38. Medidas con el espectrofotómetro sobre los objetos del MUUA.	63
Figura 39. Imágenes superficiales, espectros EDX y valores elementales para las muestras M1 y M2.	64
Figura 40. Relación ternaria para los valores obtenidos por EDX de los objetos de Teledellín.....	65
Figura 41. Espectros de los objetos M2, M3, M7 y M12A (Amalfi). En el espectro M2_p1 se pueden observar los picos L α y L β del oro, la línea K α de la plata y el K α del cobre. Por la gran cantidad de espectros obtenidos y el parecido de las mismas, solo hemos colocado cuatro.	66
Figura 42. (a) Difractogramas de los objetos: M6, M7, M8, M9, M10, M11A, M12 A y M13A. Todos los difractogramas muestran una sola fase correspondiente al Au-Ag. (b) Ajustes de dos difractogramas por el programa Maud.....	68
Figura 43. (a) imágenes limpias del fragmento grueso de M2, se pueden apreciar los diversos granos y las maclas; (b) imágenes limpias del fragmento delgado de M2, también se observan los granos y diversas maclas.	69
Figura 44. Espectros Mossbauer de las muestras medidas a Temperaturas de 300 K y 77 K.	70

Figura 45. Difractogramas de las muestras mp1, mp 2 y mp3. Las muestras fueron depositadas en un portamuestra y se usó el método del polvo para las medidas. Debemos mencionar para evitar confusiones que la línea roja en mp2 corresponde al ajuste respectivo.	71
Figura 46. Algunos espectros EDXRF de los objetos 23, 30, 70 y 93.	73
Figura 47. curvas con las secciones de los espectros que se toman para el ajuste. (a) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (b) los valore de b^* y L^* y (c) imagen de la lámina de Au puro que fue medida.	75
Figura 48. curvas reflectancia para el objeto 23, lado frontal (envés), con las secciones de los espectros que se toman para realizar el ajuste. (i) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (ii) los valore de b^* y L^* . Las curvas continuas son las curvas obtenidas y las líneas negras de puntos corresponden a las curvas de ajuste.	76
Figura 49. Curvas reflectancia para el objeto 93, lado frontal (envés), con las secciones de los espectros que se toman para realizar el ajuste. (i) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (ii) los valore de b^* y L^* . Las curvas continuas son las curvas obtenidas y las líneas negras de puntos corresponden a las curvas de ajuste.	77
Figura 50. Relación lineal entre h^* vs Au y h^* vs Cu.	78
Figura 51. Relación entre los valores de Au vs Ag para los objetos de Teledellín, estos valores fueron determinados por EDXRF.	79
Figura 52. Relación ternaria Au-Ag-Cu para los objetos de Teledellín y Amalfi de los valores obtenidos por EDXRF.	80
	85
Figura 53. Relación entre los valores de Au vs Cu para los objetos del MUUA, estos valores fueron determinados por EDXRF.	85
Figura 54. Mapa con la ubicación de cada objeto para Teledellín y Amalfi y sus respectivos Porcentajes de Au, Ag y Cu.	86
Figura 55. Mapa con la ubicación de cada objeto para los objetos del MUUA y sus respectivos porcentajes de Au, Ag y Cu.	87
Figura 1. Mapa de Antioquia, Colombia y Suramérica.	7
Figura 2. Horno usado para la metalurgia del oro [16].	12
Figura 3. Plano de la ubicación del hallazgo arqueológico en Teledellín..	16
Figura 4. Fotografía de los restos de la estructura para tratamiento térmico de cuerpos humanos encontrado en Teledellín donde fueron	

encontrados los objetos orfebres que son analizados en este trabajo.....	17
Figura 5. (a) Cuentas formando un hipotético collar, hallazgo de Teledellín; (b) objetos de Teledellín con los códigos respectivos; (c) objetos pertenecientes al municipio de Amalfi. Las muestras fueron analizadas por EDXRF, SEM y XRD.....	18
Figura 6. Objetos de la colección del MUUA números: 23, 24, 25, 30, 43,93, 98 y 184. En las imágenes están señaladas los puntos medidos por EDXRF y colorimetría.	20
Figura 7. Objetos de la colección del MUUA números: 70 y 26. En las imágenes están señaladas los puntos medidos por EDXRF y colorimetría.	21
<u>Figura 8. Equipos portátiles (manuables) de EDXRF de dos marcas de equipamiento científico muy conocidas: Bruker y Oxford (ver: https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/s1-titan-series/overview.html - https://innov-xmobilex-5000xrfanalyzer.weebly.com/oxford-instruments.html).</u>	23
Figura 9. Diagrama de los diversos procesos que ocurren cuando incide fotones de rayos X sobre un material [26]	25
Figura 10. Esquema del fotón de rayos x que ingresa y el fotón que se emite [26]......	25
Figura 11. Esquema de las transiciones electrónicas permitidas en un átomo pesado [27]......	26
Figura 12. Capa fluorescente para electrones K y L [26]......	27
Figura 13. Diagramas básicos de los sistemas WDXRF y EDXRF [27].	28
Figura 14. Experimento de calibración del espectro del sol. Con resistencias se lograba cambiar la intensidad de las tres luces RGB de forma que se igualara la luz de una determinada longitud de onda del espectro solar (o de una lámpara de luz blanca). El resultado permitió determinar las sensibilidades de cada cono del ojo humano a las diferentes longitudes de onda, y con ello un método universal para describir cualquier color [35]......	36
Figura 15. Experimento de posimágenes. Espacio de color $L^*a^*b^*$ [35]......	36
Figura 16. Construcción del espacio de color $L^*a^*b^*$ a partir del espacio de color XYZ. Las coordenadas $X_nY_nZ_n$ corresponden al color de la luz blanca con que se iluminan [35].	38
Figura 17. Color absoluto. Es la distancia al origen de coordenadas, es decir el negro ($L^*=0$) del espacio de color. Obsérvese que para medir D, basta aplicar el teorema de Pitágoras dos veces y al final resulta que el cuadrado de D es la suma de los cuadrados de cada una de las tres coordenadas [35]......	38

Figura 18. Coordenadas de color. Luminosidad, cromaticidad y tonalidad (matiz). Los colores de diferente matiz o tonalidad se muestran en círculo alrededor del eje neutral siguiendo el orden del arco iris; los colores cada vez más limpios se ubican en la escala de cromaticidad o pureza que es perpendicular al eje y aumenta hacia fuera [35-37].	40
Figura 19. Software utilizado. (a) % de reflectancia vs longitud de onda (nm). (b) % de reflectancia vs Energía (eV). (c) Cortes del plano a^*b^* y eje de luminosidad L^* (d) Tabla con las coordenadas en el sistema $L^*a^*b^*$ y $L^*C^*h^*$ y cálculo de los 4 parámetros de la curva sigmoidea de ajuste.	41
Figura 20. Esquema del proceso de difracción de rayos x.	42
Figura 21. Esquema de decaimiento del ^{57}Co .	43
Figura 22. Montaje donde se puede observar la disposición básica de la cadena de medición de EDXRF. (a) la composición básica de la cadena dispuesto sobre una placa de acrílico; (b) disposición final, con el par de punteros láser que permite la ubicación del haz de rayos x sobre la muestra.	48
Figura 23. Esquema gráfico del Software elaborado para manipular el tubo de rayos x, se muestran sus principales ventanas características.	49
Figura 24. Típico espectro de una muestra patrón de Au(76 %) y Ag (24 %).	50
Figura 25. (a) Espectro del tubo de rayos x, con blanco de rodio y (b) espectro corregido del tubo de rayos x.	52
Figura 26. Espectro discretizado del tubo de rayos x.	52
Figura 27. Espectro de la lámina patrón de Au-Ag-Cu, tal como se observa en el software PyMca.	53
Figura 28. (a) los picos suma, los cuales son producidos por la suma de dos picos muy intensos, además de otros picos que salen del tubo de rayos x; (b) una buena resolución del detector permite diferenciar dos picos muy cercanos como se observa en la figura.	55
Figura 29. Limpieza del objeto M2, se observa el resultado final en la última imagen.	55
Figura 30. Proceso para determinar la densidad de los objetos.	56
Figura 31. (a) En la imagen de la izquierda se puede observar cómo se disponen los objetos para su medición. (b) En la imagen derecha se puede ver las características del equipo SEM.	58
Figura 32. (a) fragmentos montados en alambres de latón, (b) resina usada, (c) vista frontal de las muestras con la resina ya endurecida y (d) vista lateral de las muestras en la resina.	59

Figura 33. Imágenes obtenidas después del ataque con una mezcla de cianuro de potasio y tiosulfato de sodio (KCN/Na ₂ S ₂ O ₃). Se puede observar impurezas sobre la superficie.	60
Figura 34. Restos de la pared que conformaba la estructura para el tratamiento térmico.	61
Figura 35. Puntos exactos de donde fueron extraídas las muestras.	61
Figura 36. Arreglo experimental para las medidas de las piezas del MUUA. (a) se puede observar el punto luminoso rojo que es donde incide el haz de rayos X. (b) se puede observar al objeto 93 (mantis) y el filtro dispuesto a la salida del tubo de rayos X; (c) la disposición de la cadena sobre el objeto 23.	62
Figura 37. Diagrama del espectrofotómetro usado.	63
Figura 38. Medidas con el espectrofotómetro sobre los objetos del MUUA.	63
Figura 39. Imágenes superficiales, espectros EDX y valores elementales para las muestras M1 y M2.	64
Figura 40. Relación ternaria para los valores obtenidos por EDX de los objetos de Teledellín.	65
Figura 41. Espectros de los objetos M2, M3, M7 y M12A (Amalfi). En el espectro M2_p1 se pueden observar los picos L α y L β del oro, la línea K α de la plata y el K α del cobre. Por la gran cantidad de espectros obtenidos y el parecido de las mismas, solo hemos colocado cuatro.	66
Figura 42. (a) Difractogramas de los objetos: M6, M7, M8, M9, M10, M11A, M12 A y M13A. Todos los difractogramas muestran una sola fase correspondiente al Au-Ag. (b) Ajustes de dos difractogramas por el programa Maud.	68
Figura 43. (a) imágenes limpias del fragmento grueso de M2, se pueden apreciar los diversos granos y las maclas; (b) imágenes limpias del fragmento delgado de M2, también se observan los granos y diversas maclas.	69
Figura 44. Espectros Mossbauer de las muestras medidas a Temperaturas de 300 K y 77 K.	70
Figura 45. Difractogramas de las muestras mp1, mp 2 y mp3. Las muestras fueron depositadas en un portamuestra y se usó el método del polvo para las medidas. Debemos mencionar para evitar confusiones que la línea roja en mp2 corresponde al ajuste respectivo.	71
Figura 46. Algunos espectros EDXRF de los objetos 23, 30, 70 y 93.	73
Figura 47. curvas con las secciones de los espectros que se toman para el ajuste. (a) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (b) los valore de b* y L* y (c) imagen de la lámina de Au puro que fue medida.	75

Figura 48. curvas reflectancia para el objeto 23, lado frontal (envés), con las secciones de los espectros que se toman para realizar el ajuste. (i) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (ii) los valore de b^* y L^* . Las curvas continuas son las curvas obtenidas y las líneas negras de puntos corresponden a las curvas de ajuste.....	76
Figura 49. Curvas reflectancia para el objeto 93, lado frontal (envés), con las secciones de los espectros que se toman para realizar el ajuste. (i) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (ii) los valore de b^* y L^* . Las curvas continuas son las curvas obtenidas y las líneas negras de puntos corresponden a las curvas de ajuste.	77
Figura 50. Relación lineal entre h^* vs Au y h^* vs Cu.	78
Figura 51. Relación entre los valores de Au vs Ag para los objetos de Teledellín, estos valores fueron determinados por EDXRF.	79
Figura 52. Relación ternaria Au-Ag-Cu para los objetos de Teledellín y Amalfi de los valores obtenidos por EDXRF.	80
Figura 53. Relación entre los valores de Au vs Cu para los objetos del MUUA, estos valores fueron determinados por EDXRF.	85
Figura 54. Mapa con la ubicación de cada objeto para Teledellín y Amalfi y sus respectivos Porcentajes de Au, Ag y Cu.	86
Figura 55. Mapa con la ubicación de cada objeto para los objetos del MUUA y sus respectivos porcentajes de Au, Ag y Cu.	87

LISTA DE ANEXOS

A1. PROCEDIMIENTO DE AJUSTE PARA UN ESPECTRO DE EDXRF USANDO EL PYMCA	94
A2. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE	98
A3. ESPECTROS AJUSTADOS	100
A4. ARTÍCULOS PRODUCTOS DE ESTE TRABAJO	103
A5. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS	106

Resumen

El estudio de materiales pertenecientes al patrimonio cultural colombiano ha ido creciendo con denodado esfuerzo. Trabajos recientes desarrollados, sobre todo en Bogotá, alrededor de materiales metálicos, cerámicos, murales y pétreos han sido ejecutados con el empleo de técnicas analíticas sofisticadas y ha permitido dar aportes sobre las antiguas tecnologías de manufactura y elaboración que desarrollaron las antiguas culturas colombianas. Además, esto ha permitido agregar nuevos sistemas de medida y caracterización, sobre todo usando dispositivos portátiles y de carácter no destructivo. En este trabajo hemos caracterizado material orfebre y cerámico perteneciente a un hallazgo ocurrido en el año 2016 en las actuales instalaciones del canal de televisión Telemedellín. Además, se ha analizado objetos orfebres de un conjunto que forma parte de la colección del museo universitario de la universidad de Antioquia (MUUA). Para alcanzar los objetivos trazados se ha implementado una cadena de medición de fluorescencia de rayos x de energía dispersiva (EDXRF). Se ha logrado interactuar de manera directa con especialistas del área de arqueología para elaborar una metodología adecuada y obtener información que pueda ser trascendental para los arqueólogos y demás investigadores en éste campo. Los análisis cualitativos y cuantitativos han permitido dar aportes significativos para la arqueología de esta parte de Colombia. Aquí se ha logrado cuantificar por primera vez objetos orfebres del departamento de Antioquia y obtener porcentajes exactos de oro, plata y cobre. Así mismo, se ha logrado hacer análisis metalográficos para observar la granulometría del oro y plata presentes en una muestra metálica de interés cultural. Es el primer trabajo doctoral de este tipo que se realiza en el departamento de Antioquia y que ha involucrado la elaboración de nuevas metodologías y el empleo de técnicas experimentales sofisticadas para ser aplicadas al análisis de materiales de patrimonio cultural Antioqueño. Es importante destacar que este estudio ha permitido un acercamiento entre disciplinas de diferentes áreas del conocimiento como: Física, ingeniería, arqueología y antropología, con el fin de obtener información de las propiedades físicas de los objetos de estudio, tales como: composición elemental, mineralógico, metalográfico, estructural y de manufactura de piezas orfebres de invaluable valor histórico y cultural.

Abstract

The study of materials belonging to the Colombian cultural heritage has been growing with bold effort. Recent works developed, especially in Bogotá, around metallic, ceramic, murals and stone materials have been executed with the use of sophisticated analytical techniques and has allowed us to contribute on the old manufacturing and manufacturing technologies developed by the ancient Colombian cultures. In addition, this has allowed the addition of new measurement and characterization systems, especially using portable and non-destructive devices. In this work we have characterized goldsmith and ceramic material belonging to a finding that occurred in 2016 in the current facilities of the Telemedellín television channel. In addition, goldsmith objects of a set that is part of the collection of the university museum of the University of Antioquia (MUUA) have been analyzed. To achieve the objectives set, a measuring chain of dispersive energy x-ray fluorescence (EDXRF) has been implemented. It has been possible to interact directly with specialists in the area of archeology to develop an appropriate methodology and obtain information that can be transcendental for archaeologists and other researchers in this field. Qualitative and quantitative analyzes have allowed significant contributions to the archeology of this part of Colombia. Here it has been possible to quantify for the first time goldsmith objects of the department of Antioquia and obtain exact percentages of gold, silver and copper. Likewise, it has been possible to perform metallographic analyzes to observe the granulometry of gold and silver present in a metallic sample of cultural interest. It is the first doctoral work of this type that is carried out in the department of Antioquia and that has involved the elaboration of new methodologies and the use of sophisticated experimental techniques to be applied to the analysis of Antioqueño cultural heritage materials. It is important to note that this study has allowed an approach between disciplines of different areas of knowledge such as: Physics, engineering, archeology and anthropology, in order to obtain information on the physical properties of the objects of study, such as: elementary composition, mineralogical , metallographic, structural and manufacturing of goldsmith pieces of invaluable historical and cultural value.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de objetos arqueológicos, obras de arte y todo material que pertenece al patrimonio cultural se ha visto beneficiado con el empleo de técnicas analíticas sofisticadas. Esto ha permitido dar mayor realce y profundidad a los estudios de materiales provenientes del ámbito del patrimonio cultural. Estudiar los objetos y materiales de patrimonio cultural es fascinante, a veces se pueden explicar procedimientos y tecnologías empleadas por antiguas sociedades. En la actualidad, la interdisciplinariedad ha hecho posible que puedan trabajar muy cerca científicos de las ciencias básicas con científicos de las ciencias humanas. Desde hace seis décadas, en eventos internacionales que han convocado expertos de varias disciplinas ha originado puntos y lugares de discusión donde se han compartido conocimientos, metodologías y, además ha permitido el trabajo conjunto de científicos de diversos países [1]. La edición y publicación de revistas especializadas en estudios del patrimonio cultural ha alcanzado mucha rigurosidad. La producción de artículos de gran calidad respecto a la investigación de patrimonio cultural ha ocasionado la aparición de un concepto que es muy usado y ya forma parte del acervo científico, esta es: Arqueometría. Este término está vinculado al nombre de la revista *Archaeometry*, fundada en 1958, su definición ha ido tomando forma con el tiempo en función de los contenidos de la revista. Otras definiciones fueron apareciendo con el paso del tiempo, dado que la arqueometría es un campo de investigación interdisciplinaria y envuelve diferentes tipos de estudios, algunas formas de definir esta área del conocimiento han abarcado criterios muy generales [1].

En el transcurso de los años, con el avance de las tecnologías y de los trabajos de investigación multidisciplinarios la definición de arqueometría ha ido variando y, asimismo, involucrando nuevas áreas del conocimiento con más herramientas y nuevos dispositivos que fueron aplicados a las investigaciones arqueométricas.

Aunque se piensa que la arqueometría es una disciplina que nació en el siglo XX, hay antecedentes que demuestran que el estudio y caracterización de material arqueológico datan de mucho antes. Existe un estudio de Klapproth

fechado en 1795 sobre composición de monedas, otro estudio de pigmentos romanos por Davi fue publicado en 1815, y la orientación de algunos estudios pioneros para resolver problemas arqueológicos como la procedencia del material, siendo el estudio de Gobel fechado en 1842 [1]. Creemos que muchos trabajos que involucraron la participación de científicos de las ciencias básicas no han sido guardados dentro de la memoria escrita por distintas razones, esto es porque no fue hasta fines del siglo XIX que se contaba con la tecnología y los medios de registro adecuados.

Aunque la investigación en humanidades y ciencias naturales tienen distintas metodologías, diferentes herramientas y/o puntos de vista, podemos decir que en la arqueología convergen ambas. También es necesario agregar que la reunión de investigadores de todas las disciplinas en el análisis de material arqueológico, obras de arte y todo lo concerniente al patrimonio cultural coinciden en el campo de los estudios arqueométricos.

Todos los estudios que se han venido haciendo en materiales arqueológicos metálicos colombianos han apuntado siempre a estudiar la tecnología del oro para la fabricación de diversos objetos [2]. Sin embargo, con el auge de nuevas herramientas tecnológicas, ahora los materiales arqueológicos metálicos son estudiados a mayor profundidad con dispositivos con los que antes no se contaba o a los que no se recurría en Colombia, estos resultados obtenidos pueden interpretarse con puntos de vista de investigadores expertos en ciencias físicas y químicas, cuyas áreas de interés estaban alejadas del estudio del patrimonio cultural colombiano.

Debemos dejar en claro que este trabajo intenta aportar una metodología en análisis de piezas metálicas, nunca antes estudiadas en esta parte de Colombia, por tanto, no es una tesis interdisciplinaria en el sentido estricto. Nuestra investigación es en ciencias básicas, como es la física, aplicado al estudio de material arqueológico, esto coincide con una de las definiciones de la arqueometría [1]. Sin embargo, se ha recurrido a la asesoría de diversos especialistas de: antropología, historia, ingeniería de materiales y curadores del patrimonio cultural.

Lo que nos llamó la atención, desde un primer instante, es la falta de estudios sobre material orfebre en el Valle de Aburrá, teniendo en cuenta que se tenía el conocimiento de innumerables objetos de oro en el Museo de la

universidad de Antioquia. Estos objetos nunca habían tenido el aporte de información desde el punto de vista de las ciencias naturales, nunca se había empleado tecnología sofisticada que estaba disponible en la universidad de Antioquia. El punto de inflexión de nuestro interés en aplicar técnicas analíticas a material orfebre fue el hallazgo ocurrido en Telemedellín, ya que era reciente y el material metálico no tenía análisis previos. Lo más importante de este hallazgo era que tenía un contexto y la información se estaba ordenando; aquí debemos mencionar las dudas que se originaron cuando manifestamos, al responsable del hallazgo, nuestro interés por determinar la composición correcta de los materiales, supuestamente de oro, de acuerdo a lo que uno observaba sin ayuda de equipos tecnológicos. Aquí surge nuestro proyecto de implementar un equipo no destructivo ni invasivo para determinar la composición elemental de los materiales y comprobar, como se suponía, si los objetos eran de oro o de algún tipo de aleación metálica. Como se describirá en las siguientes secciones todos los materiales del hallazgo fueron sometidos a análisis por diversas técnicas, sin embargo, aquí debemos precisar que el objeto M5 no era de oro, con los análisis realizados sobre este objeto se determinó que era un fragmento de pirita, por esta razón no entró en nuestro estudio.

Por último, el conjunto seleccionado de objetos del Museo de la universidad de Antioquia (MUUA) se debió a que estos habían sido encontrados dentro del departamento de Antioquia, por su morfología y por la información sobre el contexto arqueológico que el museo tiene sobre estos objetos, corresponden a la cultura Quimbaya. Además, algo muy importante de tomar en cuenta es la forma de los objetos, ya que las técnicas que iban a ser aplicadas sobre estos debían encontrar un área plana, la más grande posible, para obtener información certera y reduciendo al mínimo cualquier error de medida. A todo esto, debemos agregar el interés que tenían los especialistas del MUUA de obtener la verdadera composición de los objetos que ellos nos estaban facilitando. Por último, debimos adecuarnos a la disponibilidad de piezas para su análisis.

1.1 Planteamiento del problema y Justificación.

El territorio colombiano es muy rico en cuanto a patrimonio arqueológico se refiere, diversas culturas se consolidaron aquí. El manejo de técnicas antiguas y complejas para la fabricación de materiales metálicos y cerámicos, fueron sofisticadas y admirables hoy día, sin embargo, el estudio de éste solo ha cobrado importancia desde hace pocas décadas. La cultura del huaqueo ha sido la causante de que mucho material arqueológico que yace en los diversos museos de Colombia pierda el contexto y la trascendencia histórica que merece. Otro aspecto a resaltar es el auge de la industria de la construcción, la cual ha ocasionado una pérdida valiosa de información, ya que en muchos casos el material arqueológico que se encontraban nunca fue reportado ante los organismos responsables del patrimonio nacional colombiano [2, 3]. Gran parte de la colección orfebre del museo del oro de Bogotá es producto de compra a grandes coleccionistas y carecen de contexto arqueológico. Esto mismo pasa con las colecciones de otras partes del país. Por ejemplo, gran parte de las piezas de los museos de la costa norte colombiana carecen de contexto histórico arqueológico.

A mediados del año de 2016, en la ciudad de Medellín, Colombia, se produjo un hallazgo importante para la arqueología colombiana. En el proceso de excavación, llevado a cabo por Juan Pablo Diez [3, 4], para la construcción del actual Canal Telemédellín, en el barrio el Poblado, fueron encontrados varios artefactos prehispánicos. Entre los hallazgos más significativos se encontró los residuos de lo que podría ser una estructura para el tratamiento térmico de cuerpos humanos. Se encontraron restos de lo que al parecer fue un personaje prehispánico importante del valle del Aburrá. Junto a estos restos se encontraron materiales propios de un enterramiento de esa época (vasijas y materiales cerámicos, objetos metálicos que aparentan ser oro, cobre, plata; restos vegetales y óseos). Parte del material orgánico se analizó mediante análisis de Carbono-14. Las dataciones de este hallazgo han indicado que los restos pertenecen al siglo V de nuestra era [3]. Este tipo de yacimiento arqueológico, sin precedentes en la historia del valle del Aburrá, puede contribuir principalmente al entendimiento de las técnicas de orfebrería y procesamiento

de materiales para la elaboración de objetos metálicos prehispánicos. En la figura 1 se puede ver el mapa de Suramérica, Colombia y el departamento de Antioquia, dentro del cual está ubicado el Valle de Aburrá.

Mapa de Suramerica



Figura 1. Mapa de Antioquia, Colombia y Suramérica.

Por otro lado, dada la gran colección orfebre única de esta parte de Colombia, que contiene el museo universitario de la universidad de Antioquia (MUUA), se hizo una selección de un grupo de piezas que tuvieran un contexto arqueológico relacionado con la temporalidad de las piezas antes mencionadas y así realizar una serie de caracterización física, usando técnicas no destructivas ni invasivas. Esta permitiría obtener información valiosa para los investigadores y especialistas del MUUA, en cuanto al análisis elemental y colorimétrico sobre piezas orfebres relacionadas con la cultura Quimbaya.

Por todo lo mencionado era necesario disponer de un sistema de medición portátil que nos diera información confiable sobre la composición elemental del material estudiado. Una gran parte de este trabajo ha consistido en implementar una cadena de medición de fluorescencia de rayos x de energía dispersiva (EDXRF), portátil, ponerla en funcionamiento, calibrarlo y optimizar a punto y

hacerla versátil para que pueda ser utilizado en el estudio de patrimonio cultural de esta parte de Colombia.

1.2 Objetivo general

Caracterizar objetos de oro y restos de una probable estructura de cremación de cuerpos humanos prehispánicos del valle de Aburra, usando técnicas analíticas de carácter no destructivo.

1.3 Objetivos específicos

- Implementar una cadena de medición de EDXRF para estudiar objetos metálicos pertenecientes al patrimonio cultural colombiano.
- Caracterizar y analizar los tipos de aleaciones a las que pertenecen los objetos metálicos y los restos cerámicos de una estructura encontrada en Telemedellín, usando técnicas no destructivas, ni invasivas.
- Analizar muestras metálicas de otros hallazgos prehispánicos pertenecientes al valle de Aburra, cronológicamente similares, y comparar sus resultados.
- Hacer un análisis elemental y colorimétrico de 10 piezas de la colección del Museo Universitario de la Universidad de Antioquia.

1.4 ESTADO DEL ARTE DE LA ARQUEOMETALURGIA EN COLOMBIA

Los estudios arqueométricos en Latinoamérica han tenido un despegue tardío, por decirlo así. Ha sido México el país donde más estudios arqueométricos se han llevado a cabo, en las últimas décadas [5]. Es muy conocido los legados Maya y Azteca con los que cuenta México y de toda la atracción que esto ha originado para investigadores europeos y estadounidenses. Además, el legado artístico y arquitectónico colonial también impulsaron a que investigadores de diversas áreas empezaran a trabajar de manera conjunta. México es el país con mayores investigadores en arqueometría del continente y cuenta con los centros más especializados para la investigación de manera seria del material perteneciente a patrimonio cultural de la Latinoamérica [5].

Otro de los países donde se asentaron grandes culturas prehispánicas fue Perú. En Sudamérica, quizás sea el Perú el país que cuenta con el mayor legado arquitectónico, cerámico y orfebre prehispánico [6,7, 8]. A pesar de esto, los estudios de material arqueológico siempre han sido conducido por arqueólogos.

Los primeros estudios arqueométricos en este país datan de los años 70 del siglo pasado, pero han sido casos muy aislados. Es importante señalar los estudios de Heather Lechtman sobre la metalurgia prehispánica del Perú, ella fue la primera en aplicar técnicas analíticas al estudio de material arqueológico peruano. Sin embargo, la arqueometría tuvo su despegue aquí a inicios del siglo XXI. En febrero del 2007, el profesor Roberto Cesareo llevó a cabo las primeras medidas por fluorescencia de rayos x de energía dispersiva con equipos portátiles, de materiales orfebres en Perú, haciendo énfasis en materiales de la cultura Moche. El trabajo incansable del profesor Cesareo y colaboradores peruanos, brasileños e italianos dieron origen a artículos de investigación sobre la composición elemental de objetos del ajuar del señor de Sipán y del señor de Sicán. Se pudo tener los primeros valores del espesor del dorado en muchos objetos de gran valor histórico y patrimonial del Perú [6, 7].

Por último, se debe mencionar a Brasil que ha dado impulso a los estudios y eventos arqueométricos en los últimos 30 años. Desde 1992, el Laboratorio de Física Nuclear Aplicada de la Universidade Estadual de Londrina comenzó a trabajar con fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF) en el análisis de bronce antiguos. Este país cuenta con los recursos en infraestructura suficiente para hacer estudios arqueométricos, pero lo que ha limitado su fortalecimiento ha sido su escaso legado arqueológico.

Nos enfocaremos en este caso solo a dar un panorama de la arqueometalurgia o los trabajos más trascendentes desarrollados en metalurgia prehispánica en Colombia y que han originado artículos de investigación con el rigor científico necesario. Los primeros estudios en Colombia, en arqueometalurgia, se deben a David Scott, quien auspiciado por el Instituto de Arqueología del *University College of London* realizó diversos análisis de composición química y técnicas de manufactura de piezas principalmente procedentes de Nariño, algunas Tairona y Quimbaya. Posteriormente, durante la década de los noventa se dan los primeros estudios que analizan una gran cantidad de materiales, siendo relevantes dos especialmente, el realizado en el “Tesoro Quimbaya” que se guarda en el Museo de América de Madrid (Róvira, 1994) [13] y el ejecutado en las piezas del río Cauca del Museo Británico (llevados a cabo por Nigel Meeks en 1998) [11].

A partir del año 2005 se empieza a consolidar las investigaciones en Colombia, debido al Museo del Oro (especialmente en área Muisca) y del Grupo de investigación de Materiales y Manufactura vinculado al departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de los Andes, quienes han mostrado su trabajo en numerosas presentaciones en congresos, conferencias y simposios, así como en la generación de una cantidad importante de tesis de grado en los últimos años [14]. La antropóloga María Alicia Uribe, directora del Museo de Oro, en colaboración con Marcos Martín-Torres han realizado diversas publicaciones sobre metalurgia prehispánica colombiana desde la segunda década del presente siglo [15], en estos trabajos se puede ver el uso de microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDXRF.

1.4.1 El Oro de Antioquia

El oro siempre ha representado el metal más simbólico para las antiguas culturas del continente. Sobre todo, en sudamérica y centroamérica los objetos fabricados en base al oro han maravillado siempre por su técnica y elaboración, esto nos lleva a preguntar sobre el origen de la materia prima, las fuentes de oro, con la que se elaboraban tales artefactos [9]. Vicente Restrepo en su *Estudio de las minas de oro y plata de Colombia*, publicado en 1888, en Bogotá, habla con carácter descriptivo y con una variedad de crónicas sobre la ubicación de las minas y lugares de extracción de todo el oro que fue explotado hasta fines del siglo XIX, en la actual Colombia [17].

Es conveniente referirnos aquí sobre el oro del departamento de Antioquia, descrito por V. Restrepo, quien señala menciona los municipios de Zaragoza, Zea, Cruces, Anorí, Campamento, Yarumal, Angostura y Amalfi como lugares de extracción de oro. Debemos señalar que gran cantidad de objetos de oro prehispánicos han tenido diferente fin, no todo lo que está en los museos de Colombia han sido productos de excavaciones arqueológicas, se piensa que un gran porcentaje fue fundido para ser comercializado [16-17]. Las grandes cantidades de oro que abundaban en el siglo XIX en el departamento de Antioquia fue reportado en Europa por M. A. Moule [17].

Por último, es necesario señalar, que no solo el oro está presente en la antigua orfebrería prehispánica colombiana. La plata y el cobre, son elementos que uno encuentra en infinidad de piezas que se pueden encontrar en los

diversos museos colombianos. A pesar de que el oro, la plata y el cobre son los elementos más recurrentes en los objetos orfebres, debemos mencionar que el platino fue muy usado en las culturas del sur colombiano [16-17]. Aunque hasta ahora no se ha encontrado evidencia del contenido de Platino en alguna pieza prehispánica del territorio antioqueño. Por último, los mismos lugares de extracción de oro que fueron señalados por V. Restrepo aún siguen explotándose en Antioquia en el presente siglo [21].

1.5 Importancia y base jurídica del patrimonio arqueológico colombiano

La importancia del patrimonio arqueológico yace en que su valor proviene de que se trata de bienes únicos irrecuperables y testimoniales de la cultura no escrita por las antiguas sociedades colombianas. La interpretación de los modos de vida, de la forma en que se asentaron en su geografía, de la tecnología que emplearon para sus diversos quehaceres, costumbres y ritos solo se puede averiguar o tratar de entender con el estudio del material dejado por ellos. En el legado arqueológico reposan los únicos datos que reinterpretados por la ciencia permiten la ubicación del hombre en tiempo y espacios remotos [22]. Algo importante de señalar en este sentido es el marco jurídico de protección al patrimonio arqueológico colombiano, ya señalado en el apartado 1.1, sobre esto Gonzalo Castellanos explica bien el régimen jurídico del patrimonio arqueológico en Colombia construido en las últimas décadas [22].

Debemos mencionar que mucho del patrimonio cultural colombiano, sobre todo lo referente al material orfebre ha sido traficado desde siglos atrás, por eso se piensa que mucho del legado histórico cultural fue destruido en la época de la colonia, como sucedió con el oro y la plata de todas las antiguas culturas americanas. Además, los comerciantes nunca dejaron de negociar con los bienes patrimoniales colombianos. Uno puede ver diversas piezas de las antiguas culturas por distintos museos y colecciones alrededor del mundo. Aunque las bases jurídicas están para proteger el patrimonio, esto muchas veces no es suficiente, el aumento de zonas urbanísticas y asentamientos humanos en lugares donde hay indicios de antiguas residencias y sociedades colombianas ha hecho que mucho legado se pierda de la manera más burda. El hecho de realizar un estudio arqueométrico serio sobre material arqueológico permite

ampliar las bases del cuidado, protección y trascendencia que envuelve un bien patrimonial cultural colombiano.

En cuanto a la tecnología de fundición y técnicas térmicas utilizadas por los antiguos colombianos, los investigadores han logrado establecer que efectivamente la experiencia los llevó a conocer el efecto de las altas temperaturas en los metales, la posterior maleabilidad y plasticidad del material, al igual que los cambios en sus propiedades al mezclarlos. Algo importante de ver es que hay evidencia arqueológica como etnohistórica de que se usaron hornillas portátiles con conductos o respiraderos en su parte exterior para avivar el fuego; en los que se instalaban toberas de cerámica (cilindros huecos y cónicos) que, a la vez, se acoplaban a largas cañas, por las que el metalurgista soplabla y reforzaba la llama. Sobre las hornillas se instalaban crisoles de arcilla refractaria porosa, con alto contenido de cuarzo, junto a carbón y otros fundentes; una vez fundido el material extraían las impurezas y formaban pequeños lingotes o lajas de oro, o combinaciones de oro, plata y cobre, aleación conocida como tumbaga [16]. En la figura 2 se aprecia un tipo de hornilla descrito líneas arriba.



Figura 2. Horno usado para la metalurgia del oro [16].

Entre las principales técnicas metalmeccánicas empleadas por los antiguos orfebres se destaca el repujado, mediante el cual se resaltan partes y detalles de la lámina al presionarlo con una herramienta de punta roma, para grabar en relieve diversas secuencias como rostros, animales y formas geométricas. Asimismo, con punzones o pequeños troqueles, los maestros artesanos calaron sistemáticamente el interior de las chapas, para recortarlas y lograr creativos diseños en forma de ventanas. La técnica metalurgista más asombrosa de los antiguos orfebres de Hispanoamérica corresponde el dorado de oro y plata. Entonces la aleación ternaria de Au, Ag y Cu se sumergía en agua caliente, quizás con orina humana, una mezcla de sal y plantas ácidas, con mucha probabilidad usaban una especie de trébol: el oxalis pubescens (con alto contenido de ácido oxálico) y después el cobre oxidado era retirado de la superficie [16].

1.6 Contexto arqueológico del material analizado

La localización de las piezas que son analizadas, las que pertenecen a Telemedellín, en este trabajo corresponden a la cultura Quimbaya, y por la datación corresponden al Quimbaya clásico. El periodo Quimbaya clásico o temprano está correspondido entre 500 a.C. a 600 d.C. y el período tardío está comprendido entre 800 a 1600 d.C. [23]. En el caso del conjunto de las piezas del MUUA, todas tienen información del lugar donde fueron encontradas. Dentro del territorio del departamento de Antioquia. La tecnología metalúrgica del oro ha sido compartida por varias culturas prehispánicas asentadas en el territorio colombiano, como señala Clemenzia Plazas y es seguro que haya ocurrido intercambio de conocimientos, pero este intercambio los llevó a la necesidad de diferenciarse entre unos y otros [9].

La orfebrería ha sido el área más estudiada de la cultura Quimbaya y los últimos trabajos han tratado de relacionar sus resultados con la organización social y posibles cambios culturales, la arqueóloga M.A. Uribe ha sido una de las más importantes investigadoras en este contexto [12].

Por otro lado, mucho de los objetos que se encuentra en los grandes museos colombianos han sido producto de compras a coleccionistas y/o recuperación de objetos procedentes de huaquerías, esto es muy común en exquisitas piezas de oro Quimbayas. Esto ha perjudicado a las investigaciones

arqueológicas, al quitarles contextos se pierde muchísima información y las deducciones teóricas se van haciendo débiles.

Aunque en este trabajo nos concentraremos en el estudio de material perteneciente a la cultura Quimbaya es necesario mencionar que la repercusión de todo estudio arqueológico va más allá de sí mismo. Aunque los resultados son aún incipientes, tenemos material bibliográfico, que nos permiten diferenciar cuando una pieza orfebre ha sido realizado por técnicas como cera fundida, martillado, laminado y recocido, por citar las más conocidas. En estos últimos años el trabajo más grande y ambicioso sobre piezas colombianas han sido llevados a cabo por Alicia Perea y colaboradores [13].

2. MATERIALES ANALIZADOS

La primera se refiere al material orfebre encontrado en Teledellín, Almalfi (para fines comparativos) y los restos de una estructura para tratamiento térmico de cuerpos humanos. El segundo conjunto se refiere a diez objetos orfebres del museo universitario de la universidad de Antioquia.

2.1 El hallazgo en Teledellín

Es necesario señalar que las piezas, materiales y objetos del presente trabajo han sido productos de una intervención urbanística cuando se llevaban a cabo los trabajos de ampliación del canal de televisión Teledellín. En las leyes colombianas, en aquel entonces ya implementadas, era necesario el monitoreo de gente especializada que certificara la presencia de cualquier evidencia de patrimonio arqueológico. Debido a esto, la intervención adecuada y propicia del equipo de la corporación Sipah logró descubrir y rescatar mucho material cerámico, orfebre y los restos, de lo que pudo haber sido, una estructura para cremar cuerpos humanos. A partir de entonces, la pregunta que se hicieron los responsables de este descubrimiento y rescate es cuánto patrimonio se ha podido perder en toda aquella zona de Medellín donde se han levantado grandes edificios, casas y calles.

Sin embargo, a partir de este pequeño hallazgo alcanzado, la información recolectada y generada está aportando claves y datos para interpretar el avance tecnológico y social que lograron los antiguos habitantes del valle de Aburrá y que corresponden a la cultura Quimbaya clásico [3-4]. Estudiar los materiales de este tipo de hallazgo, el primero en su tipo de esta parte de Colombia, combinando diversas disciplinas y desarrollando análisis profundos nos da un panorama de lo mucho que puede llevarse a cabo con toda la riqueza patrimonial histórica que posee Colombia. En la figura 3 se aprecia el lugar exacto del hallazgo arqueológico dentro de la nueva sede de Teledellín.

La contribución a la arqueología de los resultados de este trabajo es enorme, por un lado, la metodología empleada deja asentada protocolos para futuras investigaciones. La interdisciplinariedad conjugada para analizar e interpretar resultados, el uso de tecnología implementada por primera vez para

investigar patrimonio cultural de esta parte del país deja un precedente para que se pueda seguir investigando materiales únicos y enigmáticos que forman parte

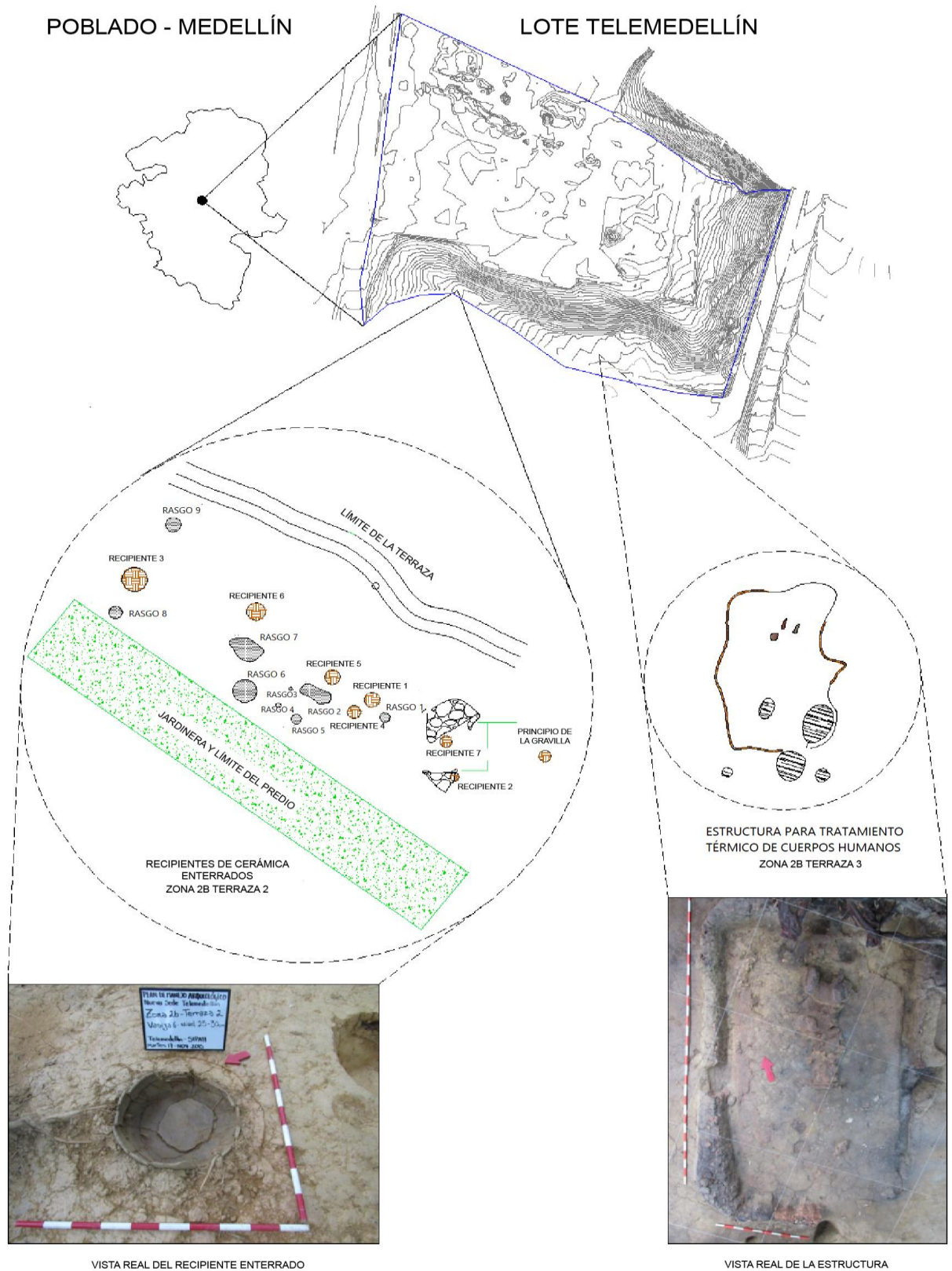


Figura 3. Plano de la ubicación del hallazgo arqueológico en Telemedellín

del legado histórico y cultural colombiano. Algunas de las grandes preguntas generadas en torno a cómo se hicieron los objetos orfebres de este hallazgo han logrado ser respondidas [17-19]. En la figura 4 se observa las dimensiones (3 m de largo por 1.5 m de ancho aproximadamente) y detalles de una probable estructura para tratamiento térmico de cuerpos humanos.



Figura 4. Fotografía de los restos de la estructura para tratamiento térmico de cuerpos humanos encontrado en Teledellín donde fueron encontrados los objetos orfebres que son analizados en este trabajo.

A continuación, se muestran las 12 piezas que fueron estudiadas en este trabajo y que fueron encontradas en la nueva sede de Teledellín y otras tres pertenecen al municipio de Amalfi. La custodia está a cargo de corporación Sipah (ver figura 5). Se han realizado las medidas de Amalfi para fines comparativos ya que está en un municipio cercano al de Medellín.

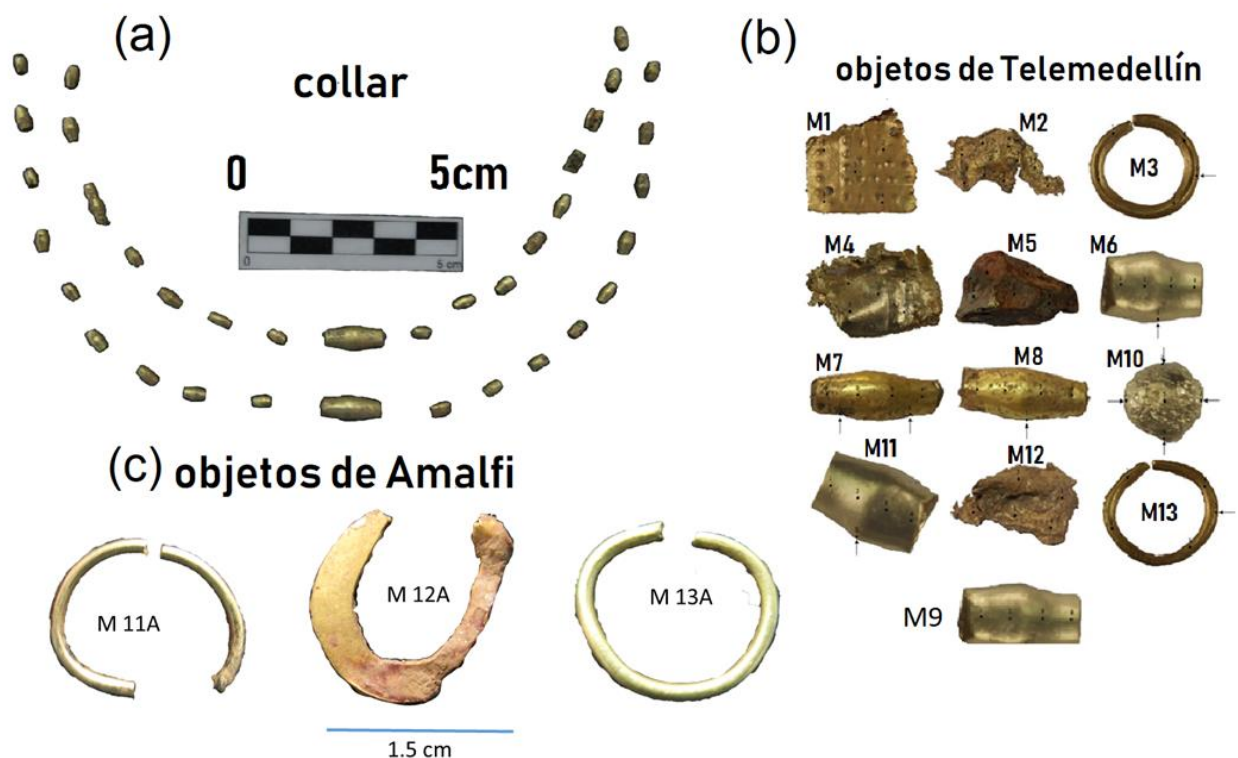


Figura 5. (a) Cuentas formando un hipotético collar, hallazgo de Telemedellín; (b) objetos de Telemedellín con los códigos respectivos; (c) objetos pertenecientes al municipio de Amalfi. Las muestras fueron analizadas por EDXRF, SEM y XRD.

Tabla 1. Descripción de las piezas de Telemedellín y Amalfi

Muestra	Descripción	dimensión máxima (cm)
M1	Fragmento de forma rectangular	~1.5
M2	Fragmento similar a M1, pero con evidencia de deformación debido a las altas temperaturas.	~ 2.0
M3	Nariguera circular con sección transversal sólida	~1.5 cm
M4	Fragmento similar a M1, pero con evidencia de deformación debido a las altas temperaturas.	~1.5 cm
M6	Una probable cuenta de collar	~0.5 cm
M7	Una probable cuenta de collar	~1.2 cm
M8	Una probable cuenta de collar	~1.2 cm
M9	Una probable cuenta de collar	~0.5 cm
M10	Cuerpo esférico solido	~0.4 cm
M11	Una probable cuenta de collar	~0.5 cm
M12	Fragmento similar a M1, pero con evidencia de deformación debido a las altas temperaturas.	~1.4 cm

Tabla 1. Descripción de las piezas de Teledellín y Amalfi. (Continuación)

M13	Nariguera circular con sección transversal sólida	~1.5 cm
M11A	Nariguera circular con sección transversal sólida	~1.5 cm
M12A	Nariguera circular con sección transversal plana	~ 1 cm
M13A	Nariguera circular con sección transversal sólida	~ 1.2 cm

2.2 Las piezas de la colección orfebre del museo de la universidad de Antioquia (MUUA)

La universidad de Antioquia cuenta con una gran colección de piezas orfebres, después del museo del oro de Bogotá es el lugar que almacena la mayor variedad de piezas prehispánicas de Colombia. En este trabajo hemos analizado diez piezas cuya procedencia corresponde a distintos municipios de Antioquia. La mayoría de estas piezas no corresponden a trabajos de excavación arqueológica.

En las siguientes figuras 6 y 7 se aprecian los objetos estudiados en este trabajo, que forman parte de la colección del MUUA y pertenecen al departamento de Antioquia. En las tablas 2 y 3 se describen las piezas y dimensiones, su posible lugar de origen y la asignación cultural dada por los especialistas del MUUA.



Figura 6. Objetos de la colección del MUUA números: 23, 24, 25, 30, 43,93, 98 y 184. En las imágenes están señaladas los puntos medidos por EDXRF y colorimetría.

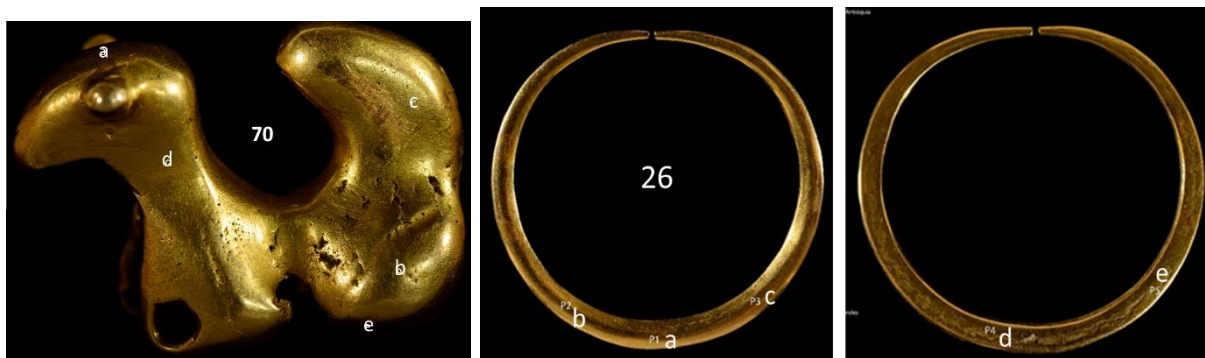


Figura 7. Objetos de la colección del MUUA números: 70 y 26. En las imágenes están señaladas los puntos medidos por EDXRF y colorimetría.

Tabla 2. Descripción de los objetos del MUUA.

Código	Referencia	Forma	Técnica	Peso	Alto	Ancho	Largo
MUUA 023	Aplicación	Circular	Martillado	17.2 g	95 mm	---	
MUUA 024	Anzuleo		Martillado	7.2 g	63 mm	17 mm	
MUUA 025	Nariguera	Semilunar	Fundida a la cera perdida	9.5 g	52 mm	48 mm	
MUUA 026	Nariguera	Anular	Martillado	8.2 g	46 mm	42 mm	
MUUA 030	Nariguera	Ene	Martillado	20.3 g	17 mm	28 mm	1 mm
MUUA 043	Colgante	Zoomorfo	Fundida a la cera perdida	1.8 g	12 mm	14 mm	25 mm
MUUA 070	Colgante	Zoomorfo	Fundida a la cera perdida	8.7 g	19 mm	14 mm	27 mm
MUUA 093	Colgante	Zoomorfo	Fundida a la cera perdida	2.7 g	13 mm	11 mm	34 mm
MUUA 098	Cuello	Troncónica	Fundada a la era perdida	10.8 g	19 mm	33 mm	
MUUA 184	Nariguera	Semilunar	Martillado	1.4 g	12 mm	17 mm	

Tabla 3. Asociación tipológica, temporalidad y procedencia de los objetos del MUUA

Código	Cultura	Periodo	Sitio	Localidad	Municipio	Departamento
MUUA 023	Quimbaya	Tardío		Pueblo Viejo	La Estrella	Antioquia
MUUA 024	Quimbaya	Tardío		Pueblo Viejo	La Estrella	Antioquia
MUUA 025	Quimbaya	Tardío		Pueblo Viejo	La Estrella	Antioquia
MUUA 026	Quimbaya	Tardío		Pueblo Viejo	La Estrella	Antioquia
MUUA 030	Quimbaya	Tardío	Los Trozos	Charcón	Anorí	Antioquia
MUUA 043	Quimbaya	Temprano			El Carmen de Viboral	Antioquia
MUUA 070	Quimbaya	Temprano			El Carmen de Viboral	Antioquia
MUUA 093	Quimbaya	Temprano	T11-E5	Cerro El Volador	Medellín	Antioquia
MUUA 098	Quimbaya	Temprano		La Dorada	San Rafael	Antioquia
MUUA 184	Quimbaya	Tardío			Concordia	Antioquia

3. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPLEADAS

3.1 Técnicas destructivas y no destructivas en el estudio del patrimonio cultural

La mayoría de técnicas en análisis de materiales proporcionan una información determinada y en general el material en estudio requiere ser afectado o manipulado. Esto en la mayoría de casos no es un problema, pero cuando se está realizando investigaciones sobre material perteneciente al patrimonio cultural nos encontramos con una disyuntiva, ya que por lo general el material no puede verse afectado. Pero en ciertas situaciones es necesario pedir permiso ante los entes gubernamentales respectivos para poder llevar a cabo análisis con técnicas destructivas. En este trabajo hemos usado técnicas como:

Difracción de Rayos x, Espectroscopia Mössbauer, Metalografía, Microscopia electrónica (SEM), medida de la densidad por el método de Arquímedes, Colorimetría y Fluorescencia de rayos x de energía dispersiva (EDXRF).

3.2 Uso de equipos portátiles

La fluorescencia de rayos X (FRX) ha sido una de las técnicas más exitosas utilizadas para el análisis elemental de materiales culturales. Los primeros estudios de caso fueron publicados a finales de la década de 1950 y 1960 cuando pequeños objetos de metal, vidrio, el jade y los pigmentos fueron analizados por la llamada XRF de dispersión de longitud de onda, que eran espectrómetros de gran tamaño y los cuales no se podían sacar del laboratorio [24]. Para el estudio de los materiales culturales, la practicidad de la FRX fue muy apreciada. De todos modos, eso solo se podía usar en objetos que fueran lo suficientemente pequeños para caber en la cámara de medición y en las que pudieran traerse al laboratorio. Llevar el equipo de FRX para estudiar un objeto se hizo posible a principios de la década de 1970 cuando los llamados espectrómetros de dispersión de energía, en ese momento equipados con detectores que tenían que ser enfriado por nitrógeno líquido, fueron utilizados. Debido a la arquitectura compacta y abierta de los sistemas de energía dispersiva, los espectrómetros FRX se convirtieron en portátiles y adecuados

para la investigación *in situ*, además fue posible extender su uso al análisis de objetos de cualquier forma y tamaño. Veinte años después, la utilidad *in situ* de los espectrómetros FRX mejoró, aún más, con la introducción de los llamados detectores Si-PIN y Si-Drift. Estos detectores tienen una resolución de energía similar a la que se obtiene con el enfriamiento de nitrógeno líquido, pero no requiere nitrógeno líquido. Junto con los tubos de rayos X de baja potencia se inició la construcción de dispositivos de uso manual. Dichos dispositivos están contruidos en un armazón que se acopla fácilmente, contribuyendo así significativamente en la difusión de sistemas portátiles y, al menos en parte, con la percepción errónea de que la FRX consistía fácilmente en “apuntar y disparar”. Desde principios de los 70, el tamaño del equipo ha disminuido de forma radical, lo que implica que el adjetivo "portátil" que se usó originalmente para un equipo, hoy parece engorroso. En este papel, "Portátil" se refiere a cualquier tipo de espectrómetro que pueda situarse y moverse alrededor del objeto (ver figura 8). Un equipo portátil de FRX de uso científico, en la actualidad, debe ser capaz de realizar medidas de análisis elemental y cuantitativo. Esto último incluye obtener un espectro de buena resolución, controlar el tiempo muerto del detector y direccionar el haz de rayos x de manera eficiente. [24-26].

Además, dado el progreso tecnológico, se han desarrollado equipos portátiles para realizar espectroscopia Raman, difracción de rayos x y espectroscopia Mössbauer. Sin embargo, aún estos equipos no han logrado ser tan eficientes para análisis elemental y mineralógico, se espera que esto mejore con el transcurrir de los años próximos. Aunque en algunos trabajos recientes se han podido ver la utilización de estos dispositivos.



Figura 8. Equipos portátiles (manuables) de EDXRF de dos marcas de equipamiento científico muy conocidas: Bruker y Oxford (ver: <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/handheld-xrf/s1-titan-series/overview.html> - <https://innov-xmobilex-5000xrfanalyzer.weebly.com/oxford-instruments.html>).

3.3 Base teórica de las técnicas empleadas

En este trabajo hemos usado cuatro técnicas analíticas: EDXRF, XRD, espectroscopia Mössbauer, microscopía electrónica de barrido, densidad de sólidos por el método de Arquímedes y Colorimetría. En las siguientes líneas hablaremos a profundidad de la EDXRF, ya que es la técnica que hemos implementado en nuestro laboratorio y que es el primero de este tipo que se ha montado en Medellín, además que es ciento por ciento no destructivo. Las otras técnicas son muy conocidas, no es parte de este trabajo detallar en sus usos, solo señalaremos con brevedad las bases y aplicaciones de algunas de ellas.

3.4 Fluorescencia de rayos x (XRF)

En XRF, los rayos X producidos por una fuente irradian una muestra. En la mayoría de los casos, la fuente es un tubo de rayos X pero, alternativamente, podría ser un material radiactivo. Los elementos presentes en la muestra emitirán radiación de rayos X fluorescentes con energías discretas que son característicos de estos elementos. Una energía diferente es equivalente a un color diferente. Al medir las energías de la radiación emitida por la muestra, es posible determinar qué elementos están presentes. Este paso se llama análisis cualitativo. Midiendo las intensidades de las energías emitidas es posible determinar qué cantidad de cada elemento está presente en la muestra [24-25].

3.5 Interacción de los rayos x con la materia.

Existen tres interacciones principales cuando los rayos X entran en contacto con la materia: la fluorescencia, la dispersión de Compton y la dispersión de Rayleigh (ver figura 9). Si un haz de fotones de rayos X se dirige hacia una placa de material, se transmitirá una fracción, se absorbe una fracción (que produce radiación fluorescente) y una fracción se dispersa hacia atrás. La dispersión puede ocurrir con una pérdida de energía y sin una pérdida de energía. La primera se conoce como dispersión de Compton y la segunda dispersión de Rayleigh. La fluorescencia y la dispersión dependen del grosor, la densidad y la composición del material, y de la energía de los rayos X.

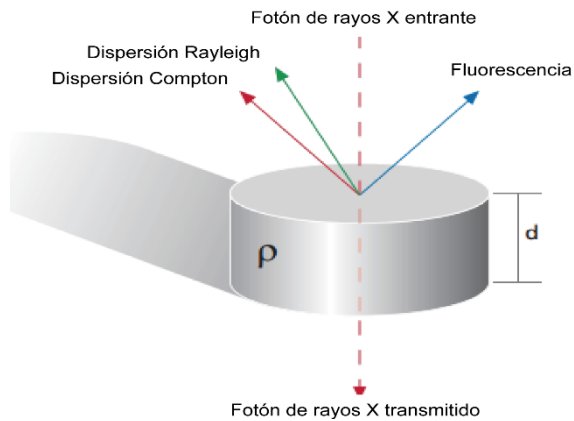


Figura 9. Diagrama de los diversos procesos que ocurren cuando incide fotones de rayos X sobre un material [26]

En el modelo clásico de un átomo la capa más interna se llama capa K, seguida por la capa L, capa M, etc., a medida que uno se mueve hacia afuera. La cubierta L tiene 3 subcapas llamadas LI, LII y LIII. La capa M tiene 5 subcapas MI, MII, MIII, MIV y MV. La capa K puede contener 2 electrones, la capa L tiene 8 electrones y la Capa M, 18. La energía de un electrón depende de la capa que ocupa, y del elemento al que pertenece. Cuando se irradia un átomo, las partículas como los fotones de rayos X y los electrones con suficiente energía pueden expulsar un electrón del átomo. Esto produce un "vacío", en el ejemplo (ver figura 10) se ha producido un orificio en la capa K, colocando el átomo en un estado inestable. El "vacío" en la capa se llama vacante inicial. El átomo desea restaurar su configuración original, y esto se realiza mediante la transferencia de un electrón desde una capa externa, en este caso la capa L, y se cubre el vacío en la capa K. Un electrón de capa L tiene una energía más alta que un electrón de capa K, y cuando un electrón de capa L se transfiere a la capa K, el excedente de energía se disipa con la emisión de un fotón de rayos X. En un espectro, esto se ve como una línea.

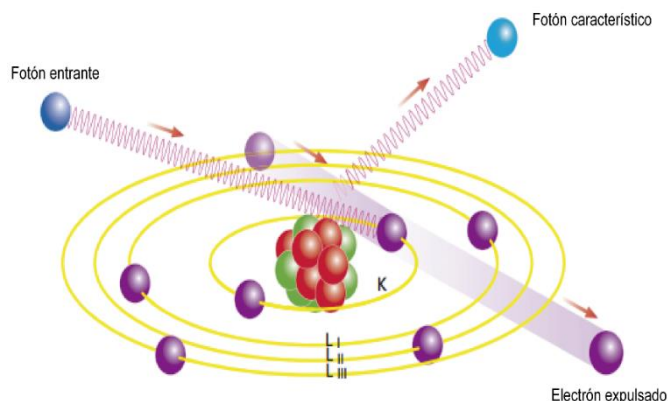


Figura 10. Esquema del fotón de rayos x que ingresa y el fotón que se emite [26].

La energía de los rayos X emitidos depende de la diferencia de energía entre la capa con el orificio inicial y la energía del electrón que llena el agujero (en el ejemplo, la diferencia entre la energía de la capa K y la capa L). Cada átomo tiene sus niveles de energía específicos, por lo que la radiación emitida es característica de ese átomo. Un átomo emite más que una sola energía (o línea) porque se pueden producir diferentes agujeros y diferentes electrones pueden llenarlos. La colección de líneas emitidas es característica del elemento y puede considerarse una huella digital del elemento [25-26]. Todas las transiciones electrónicas son básicamente posibles en un átomo pesado y producen principales líneas o picos dentro de un espectro de rayos x, tal como lo apreciamos en la figura 11.

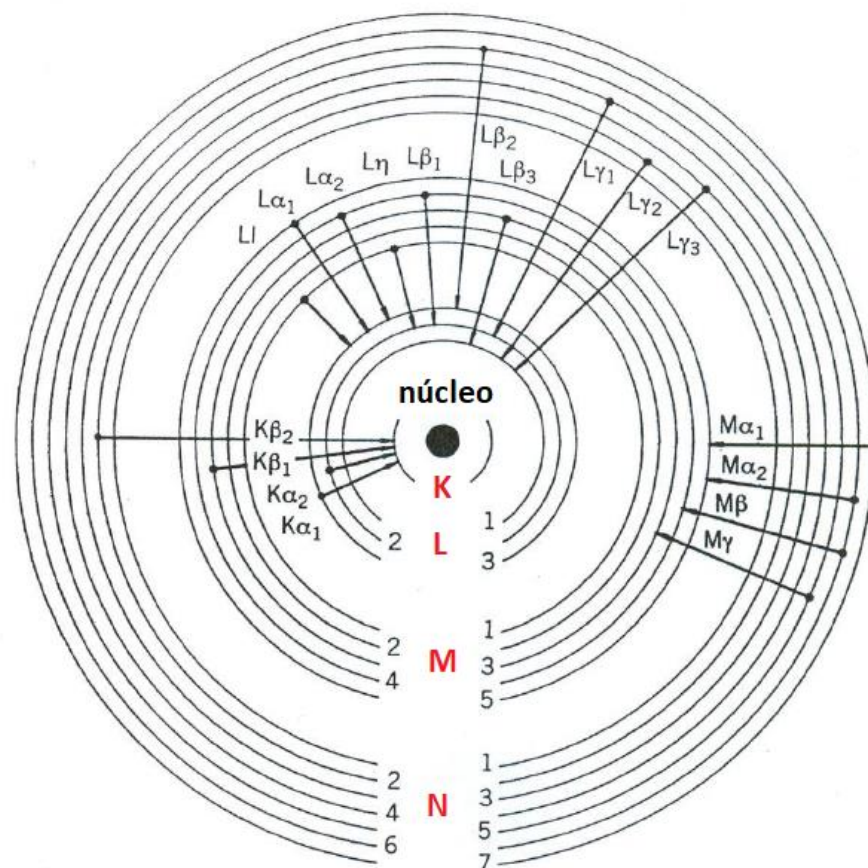


Figura 11. Esquema de las transiciones electrónicas permitidas en un átomo pesado [27].

Para expulsar un electrón de un átomo, los rayos X deben tener un nivel de energía más alto que la energía de enlace del electrón. Si se expulsa un electrón, la radiación entrante se absorbe, y cuanto mayor es la absorción, mayor es la fluorescencia. Por otro lado, si la energía es demasiado alta, muchos fotones "pasarán" al átomo y solo se eliminarán unos pocos electrones. Si la energía de los fotones incidentes es menor y se acerca a la energía de enlace de los electrones de la capa K, se absorbe más y más de la radiación. El mayor rendimiento se alcanza cuando la energía del fotón está justo por encima de la energía de enlace del electrón a ser expulsado

No todas las vacantes iniciales creadas por la radiación entrante producen fotones fluorescentes. La emisión de un electrón Auger es otro proceso que puede tener lugar. El rendimiento de fluorescencia es la relación de los fotones fluorescentes emitidos y el número de vacantes iniciales. La Figura 12 muestra el rendimiento de fluorescencia para las líneas K y L en función del número atómico Z. La figura muestra claramente que el rendimiento es bajo para los elementos muy ligeros, lo que explica por qué es tan complicado medir estos elementos [26].

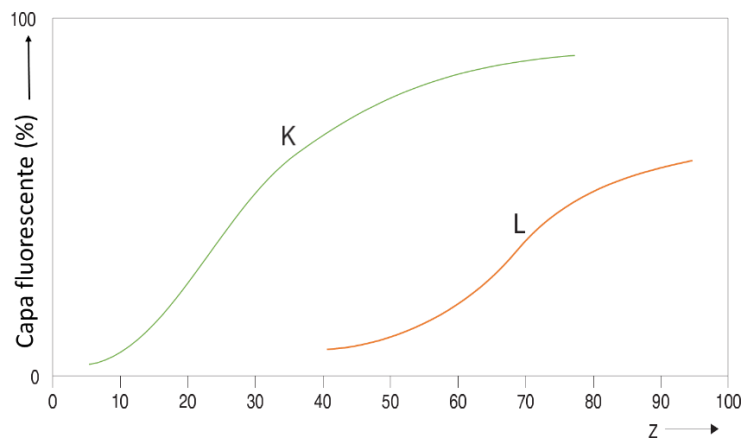


Figura 12. Capa fluorescente para electrones K y L [26].

3.6 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X

Existen dos tipos de sistemas para realizar espectroscopia por fluorescencia de rayos X. uno es denominado fluorescencia de rayos de energía dispersiva (EDXRF) y la otra es fluorescencia de rayos x por dispersión de longitud de onda (WDXRF), en ambos casos usamos siglas en inglés. La diferencia entre ambos

tipos de espectroscopías radica en el sistema de detección. En EDXRF se detecta la energía de los fotones secundarios emitidos por la muestra y en el segundo se detecta la dispersión de longitud de onda, usando un sistema de detección más complejo (colimadores y un sistema acoplado a un goniómetro formado por un cristal analizador y detector). El EDXRF se puede construir en un sistema que consiste, a grosso modo, de una fuente de rayos x y un detector de rayos x, que puede ser transportable y de tamaño apropiado, mientras que en WDXRF el sistema resulta muy difícil de transportar por el complejo sistema de detección, el sistema es demasiado sensible para ser trasladado a un lugar determinado (ver figura 13). Además, el factor del costo del equipo juega un papel importante en el momento del sistema a usar como equipo de medida. Una cadena de medición de WDXRF puede costar entre cinco a siete veces más caro que una cadena de EDXRF. Aunque la resolución y la precisión son mayores en un sistema WDXRF esto se contrapone por su versatilidad y lo fácil que resulta transportarlo [24-25].

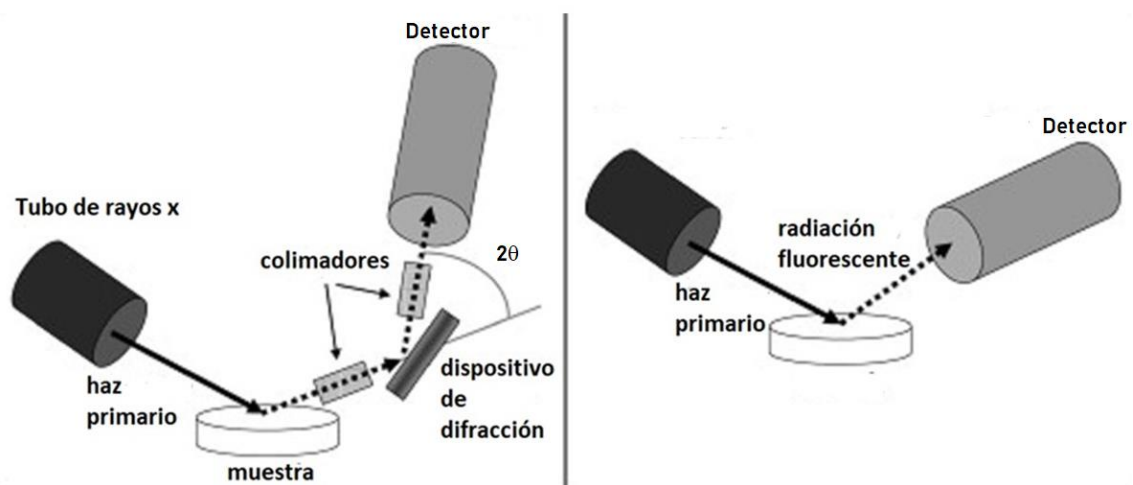


Figura 13. Diagramas básicos de los sistemas WDXRF y EDXRF [27].

En este trabajo nos vamos a concentrar en la fenomenología de la EDXRF, donde explicaremos sus fundamentos cualitativos y cuantitativos.

3.7 Cuantificación por espectrometría de XRF

El análisis cuantitativo de todos los tipos de muestras requiere la aplicación de métodos empíricos o teóricos. En el análisis cuantitativo de XRF, las

intensidades se convierten en la concentración de los analitos. Este problema es más bien complicado porque las intensidades medidas no solo dependen de la concentración de analito, sino también de los elementos adjuntos (matriz), tipo de muestra (muestra sólida, líquida o en polvo, etc.), método de preparación de la muestra, forma y grosor de la muestra analizada y condiciones de medición tales como configuración geométrica del espectrómetro, tamaño irradiado, flujo y la distribución espectral de la radiación excitante y la eficiencia de los sistemas de detección. Aquí haremos un resumen de la parte matemática de la fenomenología de FRX para entender la parte del análisis cuantitativo, este análisis ha sido llevado a cabo por diversos especialistas de la técnica [28-31]. La ecuación más simple que relaciona la intensidad de radiación I_i con la fracción de peso del analito W_i se puede expresar de la siguiente manera:

$$I_i = k_i W_i \quad (1)$$

Donde k_i es una constante. La intensidad de radiación I_i en la ec. (1) se corrige para el fondo, la superposición de líneas, etc. En la práctica, la resta de fondo no se realiza perfectamente. Así, la ecuación (1) se puede expresar en una forma más general:

$$I_i = k_i W_i + b_i \quad (2)$$

Donde b_i es la intensidad de radiación cuando la concentración de analito es igual a cero. La constante k_i se denomina sensibilidad y se expresa en conteos por segundo por unidad de concentración. Las constantes k_i y b_i se determinan por ajuste de mínimos cuadrados sobre la base de muestras de referencia medidas de las siguientes fórmulas [28]:

$$k_i = \frac{n \sum_{j=1}^n W_{ij} I_{ij} - \sum_{i=1}^n W_{ij} \sum_{i=1}^n I_{ij}}{n \sum_{i=1}^n W_{ij}^2 - \left(\sum_{i=1}^n W_{ij} \right)^2}$$

$$b_i = \frac{\sum_{i=1}^n I_{ij} - K_i' \sum_{i=1}^n W_{ij}}{n} \quad (3)$$

Donde n es el número de muestras estándar utilizadas para el analito i , W_{ij} es la fracción de peso del analito i en el estándar j , I_{ij} es la intensidad de radiación del analito i en el estándar j . En la práctica, las concentraciones de las muestras estándar (o patrones) deben cubrir la concentración de las muestras desconocidas. Además, la concentración calculada es más precisa en el centro de la línea de calibración que en los extremos. La ec. (2) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$W_i = K_i I_i + B_i \quad (4)$$

Si la calibración basada en la ecuación (2) o (4) y muestras estándar similares a la muestra desconocida se aplican con cuidado, se incluyen varios parámetros tales como el tipo de muestra, el método de preparación de la muestra, y las condiciones de medición, es decir, la configuración geométrica del espectrómetro, tamaño irradiado, el flujo y la eficiencia de los sistemas de detección en la pendiente K_i y puede omitirse en posteriores etapas de cuantificación. Sin embargo, una simple calibración lineal no es la regla en el análisis XRF. En general, la aplicación de la ecuación lineal (2) o (4) requiere no sólo que todos los patrones sean similares a las muestras desconocidas, sino también, que los conjuntos de estándares con una gama muy limitada de las concentraciones deben ser aplicadas para la calibración. Sólo entonces, los efectos de la matriz en todas las muestras tendrán relaciones similares y lineales entre la intensidad de la radiación y la concentración de analito. Por otro lado, el uso de estándares con un rango muy limitado de concentraciones dará lugar a una curva de calibración con una gran incertidumbre en la pendiente y la intersección. Debido a que los efectos de la matriz desempeñan un papel importante en el análisis de XRF, una ecuación más general se debe aplicar [28]:

$$W_i = K_i I_i M_i + B_i \quad (5)$$

Donde M_i es el término total de los efectos de matriz. El M_i difiere de uno si los efectos de matriz no se pueden despreciar. En los métodos de corrección de matrices, la intensidad de la radiación I_i suele sustituirse por intensidad de

radiación R_i definida como intensidad de radiación fluorescente de analito en binario, ternario o en el espécimen multielemento $I_{especimen,i}$ entre la intensidad de radiación fluorescente de elemento puro o compuesto $I_{elemento\ puro,i}$, por ejemplo, un óxido:

$$R_i = \frac{I_{especimen,i}}{I_{elemento\ puro,i}} \quad (6)$$

Si los efectos de matriz pueden despreciarse, la intensidad relativa de radiación es igual a la fracción en peso de analito:

$$W_i = R_i \quad (7)$$

En la práctica, los efectos de la matriz desempeñan un papel importante en el análisis de XRF. Por lo tanto, la intensidad relativa de radiación tiene que ser corregido como en la siguiente ecuación:

$$W_i = R_i M_1 \quad (8)$$

3.8 Relación general entre la intensidad de la radiación y la concentración

En 1955, Sherman propuso una fórmula matemática para calcular la intensidad de radiación de analito en una muestra de una composición conocida. Más tarde, T. Shiraiwa y N. Fujino corrigen esta parte para mejorar esta fórmula mediante la introducción de un factor $\frac{1}{2}$ [30]. La ecuación general para calcular la intensidad, en fluorescencia de rayos x, I_i emitida por un analito en la muestra de espesor t cuando se irradia con un haz de rayos X policromático se puede expresar como sigue [28-31]:

$$I_i = \frac{d\Omega}{4\pi \sin \phi_1} Q_1 q_1 W_1 \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{borde}} \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) \cdot \frac{1 - \exp[-x(\lambda, \lambda_1)\rho t]}{x(\lambda, \lambda_1)} (1 + \sum_j W_j S_{ij}) d\lambda \quad (9)$$

Donde $d\Omega$ el ángulo sólido diferencial para la radiación característica; i, j son los subíndices para el elemento de analito y de la matriz, respectivamente; Q_i es la sensibilidad del espectrómetro para la radiación característica i del analito; W_i, W_j son fracciones en peso del analito i y el elemento matriz j , respectivamente; λ_{min}

y λ_{borde} son el límite de longitud de onda corta y longitud de onda de borde de absorción del analito, respectivamente; $\tau_i(\lambda)$ es el coeficiente de absorción fotoeléctrica para el analito i y la radiación primaria de longitud de onda λ ; $I_0(\lambda)$ es la intensidad de la radiación primaria, ρ es la densidad de la muestra; t es el espesor de la muestra; q_i es la sensibilidad del analito i [26-29].

$\chi(\lambda, \lambda_i)$ es el coeficiente total de atenuación másico de la muestra debido a la radiación incidente y fluorescente:

$$\chi(\lambda, \lambda_1) = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \phi_2}$$

$$\mu(\lambda) = W_i U_i(\lambda) + \sum_j W_j \mu_j(\lambda) \quad (10)$$

$$\mu(\lambda_i) = W_i U_i(\lambda_i) + \sum_j W_j \mu_j(\lambda_i)$$

Donde $\mu(\lambda)$ y $\mu(\lambda_i)$ son los coeficientes totales de atenuación másico de la muestra para la radiación incidente λ y radiación característico λ_i , respectivamente; ϕ_1 y ϕ_2 son los ángulos de incidencia y salida, respectivamente; $\mu_i(\lambda)$, $\mu_i(\lambda_i)$, $\mu_j(\lambda)$, $\mu_j(\lambda_i)$ son los coeficientes de atenuación másico del analito i y elemento de matriz j presentes en la muestra para la radiación incidente λ y radiación característica λ_i [28-31].

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q_j \tau_j(\lambda) \frac{\tau_i(\lambda_j)}{\tau_i(\lambda)} \frac{\chi(\lambda, \lambda_i)}{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t]} D_{ij}$$

$$D_{IJ} = \int_0^{\pi/2} \tan(\theta) \left[\frac{1 - \exp[-\chi_1(\lambda_i, \lambda_j) \rho t]}{\chi_1(\lambda_i, \lambda_j) \chi_2(\lambda, \lambda_j)} - \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_j) \rho t]}{\chi_1(\lambda, \lambda_j) \chi_2(\lambda, \lambda_j)} \right] d\theta +$$

$$\int_{\pi/2}^{\pi} \tan(\theta) \left[\frac{\exp[-\chi_2(\lambda, \lambda_j) \rho t] - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t]}{\chi_1(\lambda_i, \lambda_j) \chi_2(\lambda, \lambda_j)} - \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i) \chi_2(\lambda, \lambda_j)} \right] d\theta \quad (11)$$

$$\chi_1(\lambda_i, \lambda_j) = \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\cos \theta}$$

$$\chi_2(\lambda, \lambda_j) = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi_1} - \frac{\mu(\lambda_j)}{\cos \theta}$$

Los detalles sobre la derivación de esta ecuación pueden encontrarse en Mantler, 1986; Van Dyck et al, 1986; He y Van Espen, 1991 [31- 33].

Como se deduce de la ecuación (9), la intensidad de la radiación característica es la función compleja de composición de la muestra y espesor de la muestra. La radiación primaria y fluorescente son atenuadas por átomos del analito y por cualesquiera otros átomos presentes en la matriz (véase la Ec.10). Si el elemento de matriz emite una línea característica que tiene suficiente energía para excitar el analito, la intensidad de fluorescencia es mayor de lo esperado que la excitación primaria.

Cabe destacar que el término S_{ij} en la ecuación (9) no puede expresarse como se requiere con una función analítica e integración numérica. Por lo tanto, los métodos de corrección de la matriz requieren un tratamiento matemático complejo. Sin embargo, si el grosor de la muestra es mayor que el llamado espesor de saturación ($t \rightarrow \infty$), la ecuación (9) se simplifica a:

$$I_1 = \frac{d\Omega}{4\pi \sin \phi_1} Q_1 q_1 W_1 \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{borde}} \frac{\tau_i(\lambda) I_0(\lambda)}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \left\{ 1 + \sum_j W_j S_{ij} \right\} d\lambda \quad (12)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q_j r_j(\lambda) \frac{\tau_i(\lambda_j)}{\tau_i(\lambda)} \left[\ln \left(1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu(\lambda_j \sin \phi_1)} \right) \frac{\sin \phi_1}{\mu(\lambda)} \right. \\ \left. + \ln \left(1 + \frac{\mu(\lambda_i)}{\mu(\lambda_j \sin \phi_2)} \right) \frac{\sin \phi_2}{\mu(\lambda_i)} \right]$$

La ecuación (12) es aplicado en el análisis de las muestras de los llamados de espesor infinito. En la práctica, la muestra debe satisfacer la ecuación. (13). Entonces, el error relativo resultante de aplicar la ecuación. (10) en lugar de la ecuación. (7) no excede de 1%.

$$t \geq \frac{4.61}{\chi(\lambda, \lambda_i) \rho} \quad (13)$$

Como se deduce de la ecuación (12), la intensidad de la radiación característica del analito presente en la muestra infinitamente gruesa no sólo depende de la

concentración del analito, sino también sobre la composición de matriz completa. Debido a que el espesor de la muestra es mayor que el espesor de saturación, la intensidad de la radiación característica del analito no depende de espesor de la muestra, lo que simplifica considerablemente el tratamiento matemático.

Si la muestra es infinitamente fina ($t \rightarrow 0$), entonces los efectos de reforzamiento se pueden despreciar ($S_{ij} \rightarrow 0$) y la aproximación $exp(-\chi) \approx 1-x$ se puede aplicar y la ecuación (9) se simplifica a:

$$I_i = \frac{d\Omega}{4\pi \sin \phi_1} Q_i q_i W_i \rho t \cdot \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{borde}}} \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda \quad (14)$$

En la práctica, la muestra no es infinitamente delgada, por lo que debe satisfacer la ecuación (15). Para las muestras delgadas, la intensidad de la radiación característica de analito no depende de la composición de la matriz, entonces los efectos de matriz se pueden despreciar.

$$\rho t \leq \frac{0.1}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \quad (15)$$

En consecuencia, la relación lineal entre la intensidad de radiación y la masa por unidad de área del analito se puede determinar [28].

3.9 Métodos experimentales y computacionales para análisis cuantitativo

Existen varios métodos y softwares en la actualidad para cuantificar elementos por XRF, diversos fabricantes de equipos de cadenas de XRF han desarrollado los más adecuados para cada sistema respectivo. Sin embargo, el método más antiguo y, ya no muy usado en la actualidad, es el de usar materiales patrones. El problema de usar muestras patrones es que se debe usar muchas muestras y partir de allí obtener una ley que permita una relación matemática directa con el elemento que se quiere cuantificar. Además, en este caso el efecto de la matriz juega un rol muy determinante para tener precisión en la cuantificación. El uso de un software implica comprar y pagar por su uso, sin embargo, hay un software que está basado en el método de parámetros elementales y que es de acceso libre, este software ha sido desarrollado por el físico Armando Solé, del grupo de

informática del ESRF (The European Synchrotron Radiation Facility). El software es llamado PyMca y en el capítulo siguiente haremos mayor profundización de él. El PyMca es una colección de herramientas de Python para ayudar en problemas comunes de análisis de datos, su principal énfasis es el análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X (XRF) [34]. Sin embargo, debemos mencionar que el PyMca está basado en el método de parámetros elementales. El método de parámetros fundamentales está basado en la ecuación de Sherman que hemos visto en la parte teórica de cuantificación y éste toma en cuenta la radiación primaria emitida por el tubo de rayos x y la secundaria originada por el fenómeno de fluorescencia. En la práctica, la aplicación del método de parámetros fundamentales consiste de dos pasos: calibración de la cadena de medida y el análisis de la muestra. Por esto es necesario, al menos, tener un par de muestras patrones muy semejantes en composición a la muestra desconocida que se está analizando.

3.10 Análisis por Colorimetría

En 1867 Hemholtz consiguió determinar las regiones de absorción de los tres conos del ojo humano, así consolidó la teoría tricromática (rojo, verde y azul). Sin embargo, para poder entender el sistema de visión a color humano y tener las bases teóricas suficientes para desarrollar un sistema automático que permitiera detectar colores se tuvo que esperar que Thomas Alba Edison inventara la lámpara incandescente (1879). Solo entonces, se pudieron hacer experimentos con intensidad de luz controlada y mezclando luces de colores haciendo uso de filtros (en lugar de superficies pintadas como hacía Maxwell) [35-36]. Así, basándose en una serie de experimentos de este tipo realizados por W. David Wright (1929) y John Guild (1930) pudo establecerse cómo, con sólo tres colores RVA, era posible igualar cualquiera de los colores espectrales (no sólo la luz blanca, como había mostrado Young). Los resultados se muestran en la Figura 14, aquí se puede visualizar que el cono rojo tiene dos picos de sensibilidad, uno alrededor de 600 nm y otro en 450 nm. Debido a esto, aparece la sensación de violeta en las longitudes de onda cortas de la luz visible [35-36].

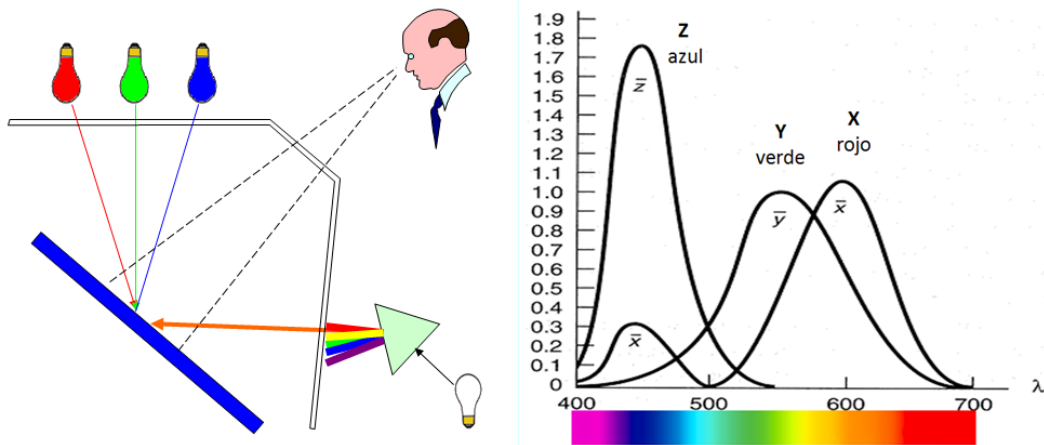


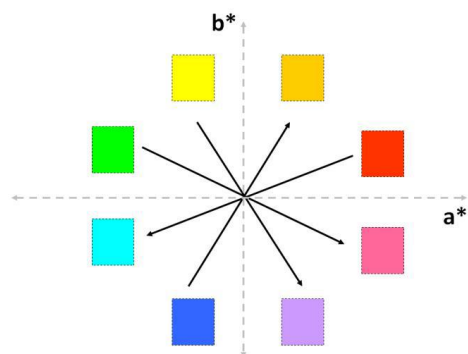
Figura 14. Experimento de calibración del espectro del sol. Con resistencias se lograba cambiar la intensidad de las tres luces RGB de forma que se igualara la luz de una determinada longitud de onda del espectro solar (o de una lámpara de luz blanca). El resultado permitió determinar las sensibilidades de cada cono del ojo humano a las diferentes longitudes de onda, y con ello un método universal para describir cualquier color [35].

La Comisión Internacional de Luminosidad CIE decidió, en 1931, utilizar este resultado para estandarizar un método para describir cuantitativamente el color. Todos los colores que puede detectar el ser humano se pueden describir con tres números correspondientes a la mezcla de tres colores primarios definidos por la gráfica de la Figura 14.

3.10.1 Teoría de los colores complementarios

Ewald Hering (1834-1918) polemizó contra la teoría tricromática de Thomas Young y de Hermann von Helmholtz. Basándose en los experimentos de las posimágenes y reconociendo que no existe un rojo verdoso o un azul amarillento, sostenía que el sistema visual funciona a partir de un proceso de oposición de colores, al igual que un sistema muscular logra controlar diferentes pesos con un juego de músculos agonistas y antagonistas. Sostenía la existencia de seis colores primarios agrupados en tres pares complementarios o canales: rojo-verde, amarillo-azul, blanco-negro.

Figura 15. Experimento de posimágenes. Espacio de color $L^*a^*b^*$ [35].



Desde la norma CIE 1976, se denominan canal a^* , b^* y L^* respectivamente. Cuando el valor de a^* es positivo el color es rojo, si es negativo es verde. Cuando el canal b^* es positivo el color es amarillo y si es negativo es azul. En cambio, el canal L^* siempre es positivo. Si se aproxima a 100 es blanco y si se aproxima a 0 es negro. La síntesis de la teoría de Hering y la de Young-Helmholtz, se logró gracias a la contribución de otros físicos, entre ellos Schrödinger, en la norma CIE-Lab (1976) (ver figura 15). En la Figura 16 se muestra el proceso matemático para convertir el triángulo en un cuadrado [35-36].

3.10.2 Coordenadas del color $L^*C^*h^*$

El sistema $L^*a^* b^*$ corresponde a un espacio tridimensional cartesiano. En el sistema $L^*C^*h^*$ la posición de color se determina en coordenadas cilíndricas, es decir, ya no se utiliza el sistema de calle y carrera, sino el de distancia (radio) y ángulo de dirección. Si el ángulo es $h=0^\circ$ es la dirección del rojo, si es $h=90^\circ$ es amarillo, si el ángulo es $h=180^\circ$ es verde y si es $h=270^\circ$ es azul. La distancia al centro del sistema coordenado se determina por Pitágoras con la fórmula $C^{*2}=a^{*2}+b^{*2}$ (Ver al Figura 16).

Las tres coordenadas cilíndricas, eje z , radio r y ángulo axial θ , se denominan luminosidad, cromaticidad y tonalidad respectivamente y pueden tomar cualquier valor de manera independiente de forma tal que todos los colores pueden ser ubicados en un espacio tridimensional, de acuerdo con estos tres atributos, de manera similar cuando un objeto es ubicado según las tres coordenadas espaciales. Para una descripción completa del color veamos la interpretación de cada coordenada

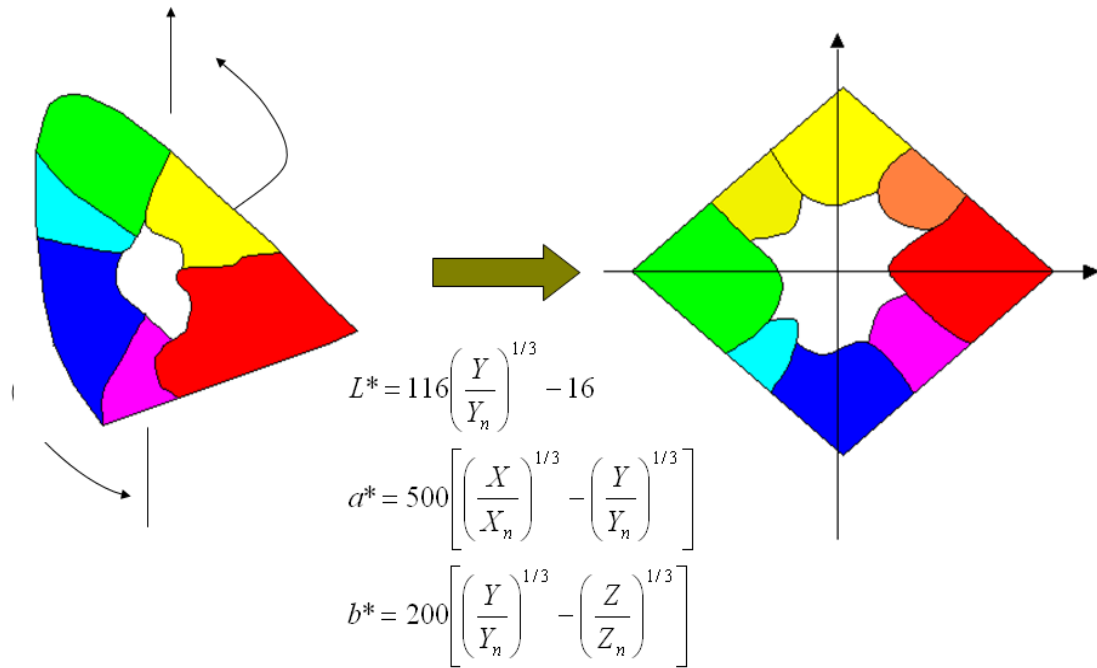


Figura 16. Construcción del espacio de color $L^*a^*b^*$ a partir del espacio de color XYZ. Las coordenadas $X_n Y_n Z_n$ corresponden al color de la luz blanca con que se iluminan [35].

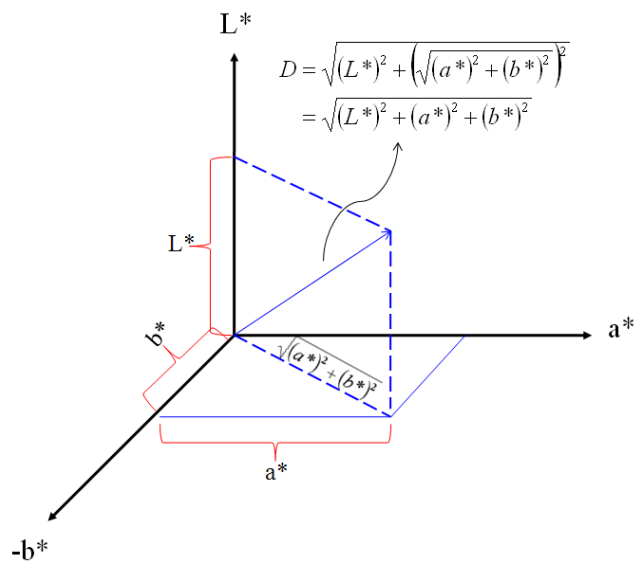


Figura 17. Color absoluto. Es la distancia al origen de coordenadas, es decir el negro ($L^*=0$) del espacio de color. Obsérvese que para medir D , basta aplicar el teorema de Pitágoras dos veces y al final resulta que el cuadrado de D es la suma de los cuadrados de cada una de las tres coordenadas [35].

3.10.3 Luminosidad o Valor (L^*)

Indica la claridad u oscuridad de un color. La escala varía entre 0 (negro puro) y 100 en el sistema $L^*a^*b^*$ (o entre 0 y 10 en el Sistema Munsell), pasando por todos los niveles de gris. La luminosidad corresponde al eje z en coordenadas cilíndricas, y también se denomina eje blanco-negro, o eje-acromático. El blanco, el gris y negro se denominan también colores acromáticos o colores neutros, pues son los que se perciben cuando se neutralizan dos colores complementarios (Ver la Figura 17) [35-36].

3.10.4 Tonalidad o Matiz (ángulo h^*):

Es la sensación que se produce cuando la luz que incide sobre el ojo tiene una distribución que no es homogénea en el intervalo entre 380 y 760 nm. Por ejemplo, luz con longitudes de onda dominantes entre 380 y 450 nm origina la sensación de violeta, entre 450 y 475, sensación de azul, y así consecutivamente, luz con longitudes de onda en el intervalo entre 620 y 760 nm produce la sensación de rojo. El ángulo h^* sigue el orden natural de los colores que asociamos con el arco iris: rojo, naranja, amarillo, verde, cian, azul y violeta. Sin embargo, el concepto de tonalidad sobrepasa el concepto de longitud de onda dominante. Es posible, por ejemplo, producir la sensación de amarillo aun cuando la luz no contenga fotones en el rango del amarillo del arco iris (por ejemplo, con una mezcla homogénea de luz roja y verde). Además, hay colores que percibe el ojo que no son posibles de producir con luz monocromática, como toda la escala de colores entre el rojo y el violeta, la cual incluye el magenta y el púrpura y que son las sensaciones que permiten cerrar el círculo cromático [35-36].

3.10.5 Cromaticidad o saturación (C^*):

Es el grado de mezcla de longitudes de onda de un color. Si se compone de más longitudes de onda se ubicará más hacia el centro del diagrama $L^*C^*h^*$, aquí se dice que el color es más neutro, o “sucio”. El nivel más “sucio”, $C^*=0$, corresponde a los colores de toda la escala de grises, el blanco y el negro. Si el color se compone de muy pocas longitudes de onda, se dice que el color es más puro, o “limpio”. El nivel más limpio está representado por los colores del arco iris, cuya banda de frecuencias es muy estrecha. Estos colores estarán

dispuestos en el espacio de color en la región más alejada del eje de luminosidad L^* [35-37].

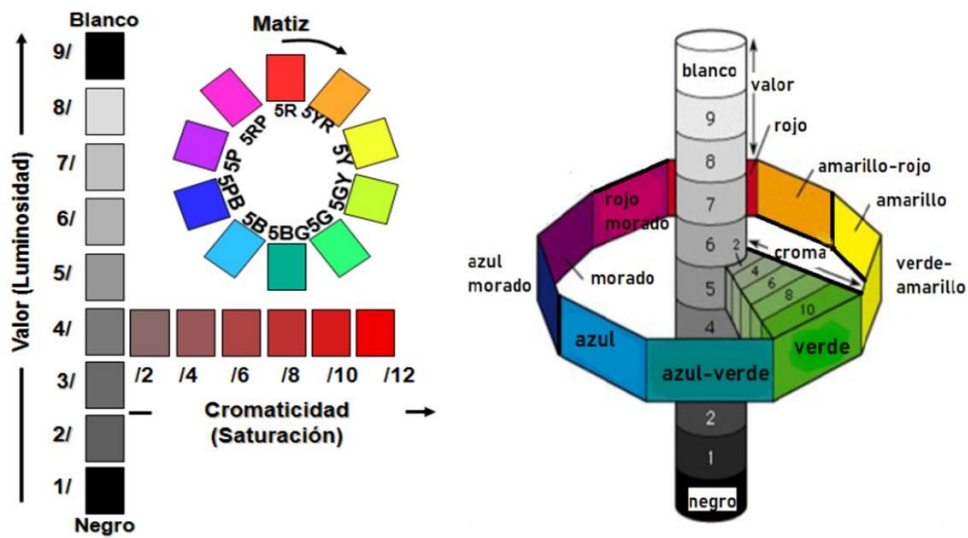


Figura 18. Coordenadas de color. Luminosidad, cromaticidad y tonalidad (matiz). Los colores de diferente matiz o tonalidad se muestran en círculo alrededor del eje neutral siguiendo el orden del arco iris; los colores cada vez más limpios se ubican en la escala de cromaticidad o pureza que es perpendicular al eje y aumenta hacia fuera [35-37].

3.10.6 Software utilizado

En este trabajo se utiliza el siguiente software desarrollado en MatLab por el Dr. German Ricaurte, profesor del Instituto de Física de la Universidad de Antioquia, que toma los espectros de 2045 sensores CCD del espectrofotómetro de fibra óptica Avantes, presenta sus espectros en función de la longitud de onda y en función de la energía en eV [37-39]. También ajusta las curvas sigmoideas a los espectros típicos del oro. En la figura 19 se muestran tres espectros de una misma lámina de oro puro en tres diferentes partes con rugosidades diferentes.

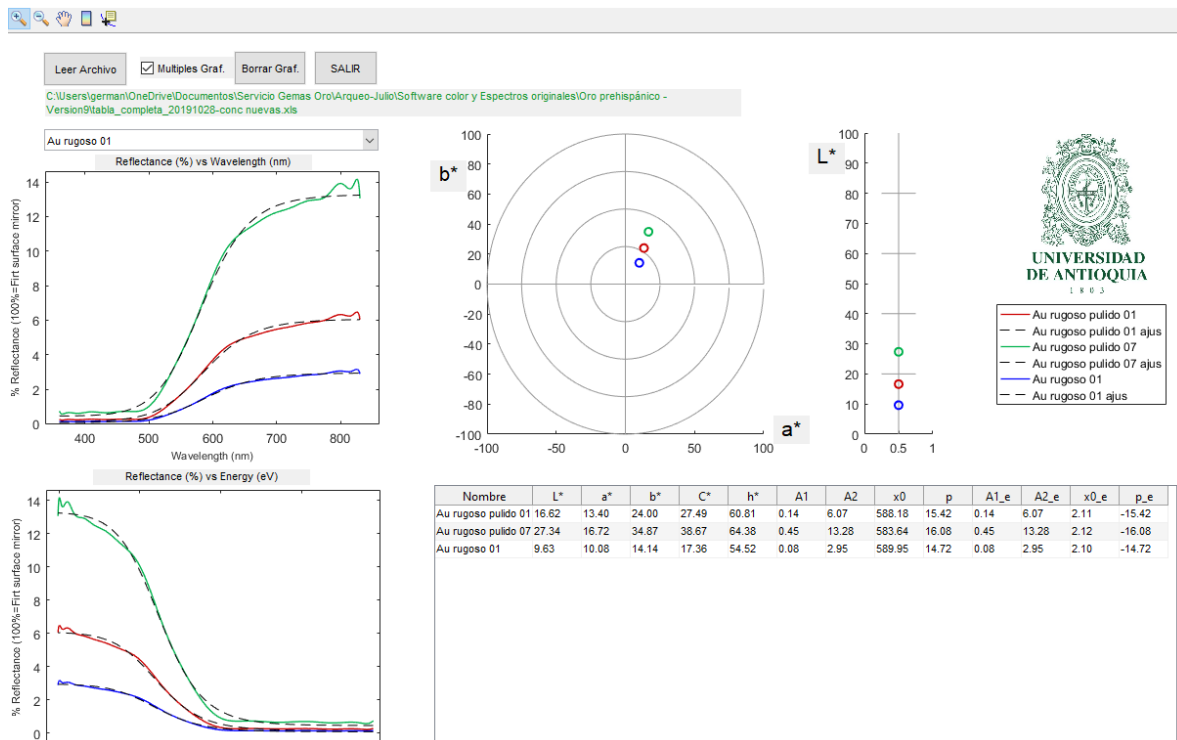


Figura 19. Software utilizado. (a) % de reflectancia vs longitud de onda (nm). (b) % de reflectancia vs Energía (eV). (c) Cortes del plano a*b* y eje de luminosidad L* (d) Tabla con las coordenadas en el sistema L*a*b* y L*C*h* y cálculo de los 4 parámetros de la curva sigmoidea de ajuste.

3.11 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica analítica rápida que se utiliza principalmente para la identificación de fases de un material cristalino y puede proporcionar información sobre las dimensiones de las células unitarias. Si la muestra es cerámica o roca, el material debe ser finamente molido, homogenizado y dispuesto dentro de un portamuestras adecuado. Si la muestra es una lámina metálica, ésta puede ser medida de forma directa teniendo en cuenta las dimensiones de la lámina y que esta pueda ser adaptada dentro del compartimento del difractómetro.

La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos x son generadas por un tubo de rayos catódicos, filtradas para producir radiación monocromática, colimadas para concentrarse y dirigidas hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y un rayo difractado) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ($n\lambda=2d \sin \theta$). Esta

ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciado de celosía en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados se detectan, procesan y cuentan, al escanear la muestra en un rango de ángulo 2θ , se deben alcanzar todas las posibles direcciones de difracción debido a la orientación aleatoria del material. La conversión de los picos de difracción en espaciamientos d permite la identificación del mineral porque cada mineral tiene un conjunto de espaciados d únicos. Normalmente, esto se logra mediante la comparación de espaciados d con patrones de referencia estándar. Los difractómetros de rayos X constan de tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un portamuestras y un detector de rayos X. Los rayos X se generan en un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones, acelerando los electrones hacia un objetivo aplicando una tensión y bombardeando el material objetivo con electrones.

El filtrado, por láminas o monocromadores de cristal, es necesario para producir rayos X monocromáticos necesarios para la difracción. El $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ está lo suficientemente cerca en longitud de onda de tal manera que se utiliza un promedio ponderado de los dos. El cobre es el material objetivo más común para la difracción de un solo cristal, radiación $Cu_{K\alpha} = 1.5418$. Estos rayos x son colimados e inciden en la muestra. A medida que la muestra y el detector se giran, se registra la intensidad de los rayos X reflejados. Cuando la geometría de los rayos X incidentes que afectan a la muestra satisface la ecuación de Bragg, se produce una interferencia constructiva y se produce un pico de intensidad. Un detector registra y procesa esta señal de rayos X y convierte la señal a una tasa de conteo el cual se envía a un dispositivo como una impresora o un monitor de computadora [40].

La geometría del fenómeno de difracción de rayos X puede observarse en la figura 20.

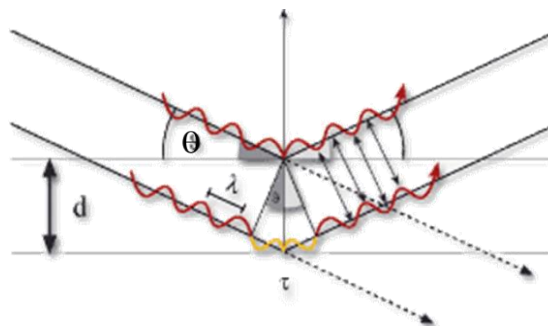


Figura 20. Esquema del proceso de difracción de rayos x.

Cuando se obtiene un difractograma, lo que se hace a continuación es determinar las fases mineralógicas presente a través de una base de datos o un software. También se pueden cuantificar estas fases presentes usando métodos computacionales. El método más usado es el Rietveld y hoy existen diversos softwares que hacen uso de este método para hacer refinamiento y poder cuantificar las fases presentes [41].

3.12 Espectroscopia de Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer está basado en el efecto Mössbauer o resonancia gamma nuclear y se puede explicar de manera concreta si vemos como se produce este fenómeno en el isótopo del ^{57}Fe , el cual es inestable, que es un producto de descomposición de ^{57}Co . El ^{57}Fe se descompone al desprenderse de un rayo gamma, junto con otros tipos de energía. La Figura 21 muestra el esquema de desintegración nuclear para el ^{57}Co a ^{57}Fe y varios procesos de retro dispersión para ^{57}Fe que pueden seguir la absorción resonante de un fotón gamma incidente [42-43].

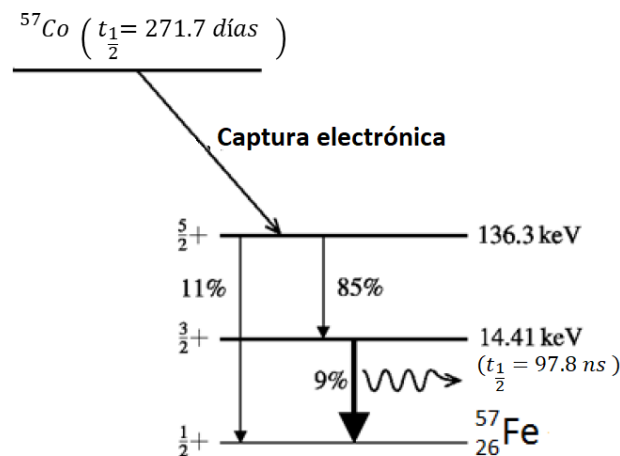


Figura 21. Esquema de decaimiento del ^{57}Co .

Si un núcleo emite radiación o cualquier otra forma de energía (en este caso, en forma de un rayo), el núcleo debe retroceder (o moverse) con un impulso igual y opuesto para preservar su energía (E), de la misma manera que un arma (por analogía, el núcleo) retrocede cuando se dispara una bala fuera de ella.

Describamos este caso general en términos de energía diciendo que:

$$E_{emisión-rayos\ \gamma} = E_{transición} - ER$$

donde:

$E_{emisión-rayos\ \gamma}$: La energía del rayo γ

$E_{transición}$: La energía de la transición nuclear

ER : La energía de retroceso.

3.12.1 Aplicaciones importantes de la espectroscopia Mössbauer

Para el caso del hierro tenemos: reconocimiento de minerales que contienen hierro, determinación del estado de valencia de hierro, estructura y unión química, propiedades magnéticas de compuestos y aleaciones, detección y determinación del campo magnético interno en ferroimanes. Muchas ramas de la ciencia, incluyendo química, bioquímica y geología, aprovechan la espectroscopia de Mössbauer [42,43].

Hay tres interacciones principales que se observan en los espectros Mössbauer:

- 1- corrimiento isomérico: debido a la densidad de electrones en un núcleo; proporciona información sobre el estado de oxidación, estado de espín, covalencia y electronegatividad. Cambia una resonancia en la escala de velocidad sin dividirla.
- 2- La interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente del campo eléctrico en el núcleo: depende de la oxidación y el estado de giro y de la simetría del sitio. Divide una línea de resonancia en dos.
- 3- Interacción Zeeman, entre el spin nuclear y el campo magnético: monitorea propiedades magnéticas como el ferromagnetismo. Hace que aparezcan seis resonancias Mössbauer.

3.13 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

Un microscopio electrónico de barrido (SEM) hace incidir un haz de electrones enfocado sobre una superficie para crear una imagen. Los electrones del haz interactúan con la muestra, produciendo varias señales que pueden usarse para obtener información sobre la topografía y composición de la superficie. Las

partículas ligeras (electrones, etc) experimentan colisiones elásticas, inelásticas y radiativas, en un grado de importancia no despreciable y que depende, entre otros factores, de la energía. Por ejemplo: un haz de electrones puede producir radiación x característica de un elemento y, también, puede producir radiación Bremsstrahlung, que es radiación de frenado.

Un SEM proporciona imágenes con aumentos de hasta ~ X50,000, lo que permite ver características a escala submicrométrica. Lo más importante de un equipo SEM es que proporciona la siguiente información:

Imágenes rápidas de alta resolución con identificación de elementos presentes, análisis cuantitativo EDX resuelto espacialmente de áreas definidas por el usuario en la superficie de la muestra, caracterización de partículas y defectos, examen de la estructura del grano y los efectos de segregación y medición del espesor del revestimiento mediante imágenes de sección transversal de secciones pulidas [44].

Las principales componentes de un equipo SEM incluyen: una fuente de electrones, una columna en la que viajan los electrones a través de lentes electromagnéticas, detector de electrones, una cámara para colocar la muestra, una interfase y una pantalla para ver las imágenes. En un SEM los electrones se producen en la parte superior de la columna, se aceleran hacia abajo y pasan a través de una combinación de lentes y aberturas para producir un haz de electrones enfocado que golpea la superficie de la muestra. La muestra se monta en un portamuestras que es ingresada a la cámara y, a menos que el microscopio esté diseñado para funcionar a bajos vacíos, tanto a la columna como a la cámara se le hacen vacío mediante una combinación de bombas. El nivel del vacío dependerá del diseño del microscopio. A medida que los electrones interactúan con la muestra, producen electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X característicos. Los detectores recopilan estas señales para formar imágenes que luego se muestran en la pantalla de la computadora. Cuando el haz de electrones golpea la superficie de la muestra, penetra la muestra a una profundidad de unas pocas micras, dependiendo del voltaje de aceleración y la densidad de la muestra. Muchas señales, como electrones secundarios y rayos X, se producen como resultado de esta interacción dentro de la muestra [44].

En general, todos los equipos SEM tienen acoplado un dispositivo para hacer análisis elemental. Hay tres formas posibles de detectar los elementos en una muestra: i) espectroscopía dispersiva de longitud de onda (WDS); ii) espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS); y iii) espectroscopía de dispersión de energía (EDS), más comúnmente conocida como microanálisis de rayos X por sonda electrónica (EDX). El microanálisis EDX es una técnica de análisis elemental que se basa en la generación de rayos X característicos en los átomos de la muestra por el incidente haz de electrones. Luego del impacto con los átomos, ocurren dos eventos físicos fundamentales: dispersión elástica y dispersión inelástica. La dispersión elástica es un cambio en la dirección del electrón sin pérdida de energía notable, generalmente causada por interacciones con el núcleo que comprende los materiales, mientras que la dispersión inelástica es la pérdida de energía sin un cambio notable en la dirección, generalmente generada por la interacción con tanto los electrones unidos como el núcleo en los átomos. Después del impacto del haz de electrones sobre la muestra, los átomos están ionizados y cuando vuelven a su estado fundamental, emitirán rayos X característicos y la energía del fotón de rayos X es la energía potencial resultante de la diferencia entre los dos orbitales involucrados en la transición, que es, característico del elemento. La emisión de rayos X puede medirse mediante un detector sensible a la energía fotónica.

3.14 El principio de Arquímedes para determinar la densidad de sólidos

Cuando un cuerpo sólido es sumergido en un líquido, el cuerpo experimenta una fuerza hacia arriba, esta fuerza es denominada empuje (E). La determinación de la densidad de sólidos por el principio de Arquímedes consiste en determinar el empuje, el cual se halla realizando la diferencia entre el peso del sólido en el aire (w_{aire}) y el peso aparente del sólido sumergido en el líquido (w_{liq}). El volumen del líquido desalojado corresponde al volumen del sólido sumergido. El empuje es definido como: $E = w_{\text{des}} = w_{\text{aire}} - w_{\text{liq}} = V d_{\text{liq}}$. Donde w_{des} es el peso de líquido desalojado, V el volumen del sólido y d_{liq} es la densidad del líquido.

Para la determinación de la densidad pueden emplearse balanzas electrónicas, analíticas y los aerómetros y luego realizar unos cálculos sencillos.

Hoy en día se venden equipos electrónicos basados en el principio de Arquímedes que proporcionan valores muy precisos de densidad para cuerpos muy pequeños. En nuestro caso, la balanza tenía una opción que determinaba de manera directa la densidad y la figura 30 muestra cómo se coloca la muestra en el equipo. Hay que tener presente que este método puede ser usado para muestras pequeñas, de pocos centímetros. Las ventajas de usar este método es que las muestras no sufren contacto con el líquido, la desventaja es que no puede aplicarse a muestras grandes y que puedan sufrir proceso de degradación o alteración de su estructura si es que hacen contacto con el líquido.

3.15 Metalografía

La metalografía es la técnica basada en la obtención de imágenes de los granos que componen una muestra metálica. Para esto es necesario obtener un fragmento de la muestra, sumergirla dentro de una resina y, después, del secado es atacado con diversos agentes químicos dependiendo del tipo de metal o aleación metálica [48]. El ataque químico permitirá observar la forma de los granos y sus dimensiones, a través del uso de un microscopio metálico. Sin embargo, es necesario pulir la muestra varias veces hasta que pueda obtenerse las imágenes más nítidas y correctas. La desventaja de esta técnica es que la muestra a ser preparada ya no vuelve a su condición inicial.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 Montaje de la cadena de EDXRF

En este trabajo hemos usado diversas técnicas analíticas que forman parte del equipamiento científico con que cuenta la universidad de Antioquia. Como se mencionó, en uno de los objetivos de esta investigación, gran parte del trabajo experimental fue implementar y poner a punto una cadena de medición de EDXRF. En las líneas siguientes vamos a describir la cadena de medición y el software que se ha desarrollado para que este sistema pueda ser aplicado en análisis cualitativo y cuantitativo de objetos orfebres antiguos de Colombia.

La cadena de medición está constituida por un tubo de rayos X, de Oxford instruments, que trabaja con un voltaje máximo de 40 kV y una corriente máxima de 100 microamperios. La otra componente la constituye el detector de rayos x, modelo X123, de Amptek, tal como se observa en la figura 22a. Ambos instrumentos están conectados a una pc (labtop), a través de conexiones de cables USB (ver figura 22b). El detector tiene una resolución de: 139 a 260 eV con un FWHM (Full width at half maximum) a 5.9 keV.

Caja de fuente de poder de los punteros láser y el ventilador, y conexiones USB del sistema de control del tubo de rayos x.

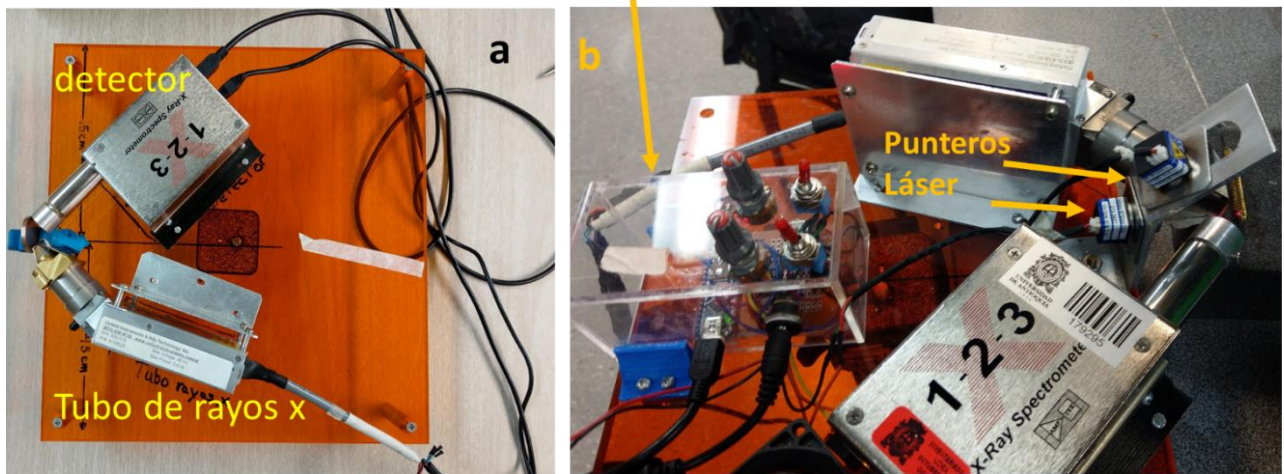


Figura 22. Montaje donde se puede observar la disposición básica de la cadena de medición de EDXRF. (a) la composición básica de la cadena dispuesto sobre una placa de acrílico; (b) disposición final, con el par de punteros láser que permite la ubicación del haz de rayos x sobre la muestra.

El detector y el tubo de rayos x son aparatos muy sensibles, ambos tienen ventanas que pueden dañarse sino se tiene el cuidado adecuado. Asimismo, el detector y el tubo de rayos x cuentan con un colimador adecuado para su funcionamiento, de lo contrario, en el caso del detector, se podría saturar el equipo y la detección sería imposible debido al ingreso elevado de fotones x.

Es muy importante el uso de un colimador a la salida del haz de rayos x, esto permite que el haz de rayos X salga limpio, es decir sin otro tipo de radiación que produzca radiación espuria y que ocasione un alto background. En nuestro caso hemos usado un colimador de plomo. Tanto el tubo como el detector funcionan con 6 voltios, por eso ambos tienen transformadores de 110 a 6 voltios. Para manejar el tubo de rayos x y empezar la adquisición de un espectro se deben instalar los softwares respectivos. El software para manejar el voltaje y corriente del tubo de rayos x fue desarrollado a través del Labview y elaborado por el MSc. Luis Felipe Ramírez, del grupo de Instrumentación y Microelectrónica del instituto de Física de la UdeA. Como se muestra en la figura 23 se puede apreciar diversas ventanas para el manejo del tubo de rayos x. Para proporcionar los valores con los que se va a operar el tubo primero se colocan los valores y después se presiona el botón On/Off para iniciar la operación.



Figura 23. Esquema gráfico del Software elaborado para manipular el tubo de rayos x, se muestran sus principales ventanas características.

En cuanto a la manejo del detector Amptek, este se opera con el software llamado Amptek DppMCA. Para iniciar una medida debemos estar seguros de que el detector esté conectado a la cadena de medición, esto se verifica mirando el botón de conexión-desconexión. La toma de un espectro puede iniciarse presionando el botón de adquisición (en la figura del semáforo), cuando el detector esté funcionando correctamente se debe ver la luz roja encendida. Para terminar la toma de datos se debe presionar el mismo botón y entonces la luz cambiará a verde. El tiempo de medición se debe elegir en la ventana MCA, aquí uno puede presionar la opción “acquisition setup” y colocar el valor del tiempo de medida deseado en segundos.

4.2 Calibración de la cadena EDXRF

Para iniciar la toma de cualquier espectro el equipo debe ser calibrado para cambiar la toma de datos de canales a energía. La calibración de la cadena de medición se hace con una lámina patrón. Por ejemplo, si se usa una lámina de oro-plata, uno puede determinar las posiciones en canales de los dos picos principales de oro (L-alfa y L-beta) y el pico principal de la plata (K alfa). Como se aprecia en la figura 24.

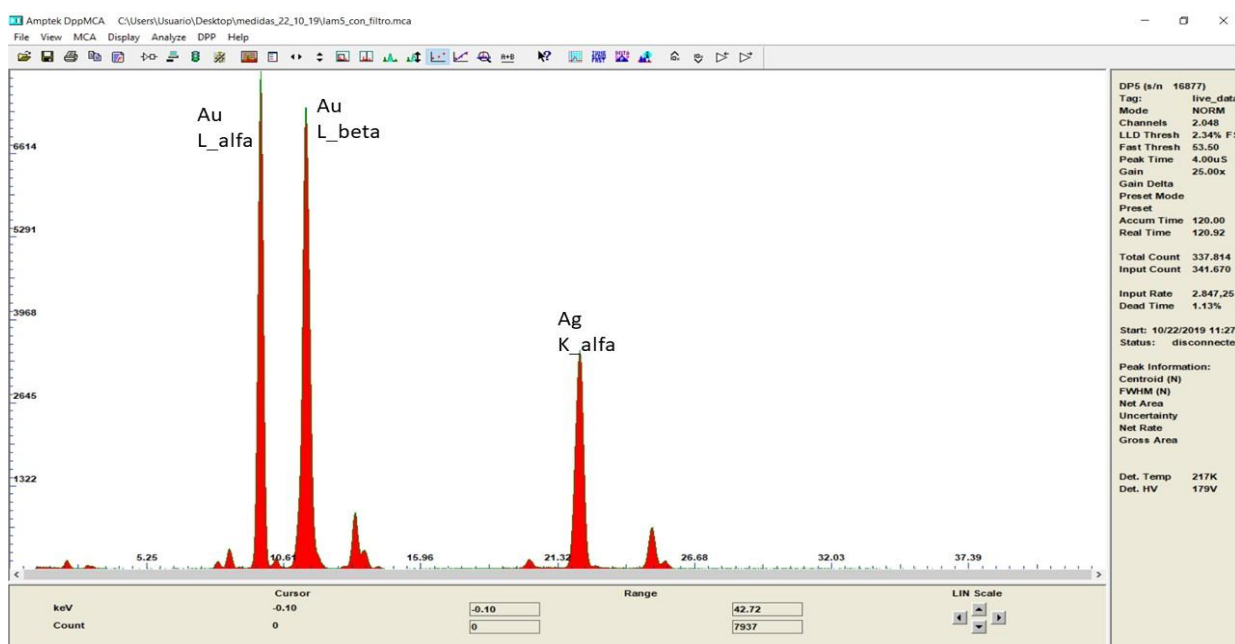


Figura 24. Típico espectro de una muestra patrón de Au(76 %) y Ag (24 %).

Una vez lista la calibración se puede empezar la adquisición del espectro. Teniendo en cuenta varios factores: el arreglo experimental debe ser el mismo a lo largo de todas las medidas que se llevaran a cabo. Las distancias fuente de rayos x-muestra-detector no deben cambiar.

Para el análisis cuantitativo hicimos uso del software PyMca, que en la actualidad es el más usado por los expertos de la técnica de EDXRF.

4.3 El software PyMca

El software de cuantificación PyMca ha sido desarrollado desde la plataforma Python, como hemos mencionado con anterioridad, por la sección de informática del ESRF (sección 2.9). Este programa requiere de un alto conocimiento de la técnica de EDXRF. A continuación, explicamos cómo se procede a cuantificar con este programa.

4.3.1 Discretización:

- a) se debe tomar el espectro del tubo de rayos x, con el voltaje y corriente adecuados para ver todo el espectro continuo del tubo, que en nuestro caso lleva un ánodo de rodio (Rh). Para tomar el espectro del tubo se coloca frente a frente, el tubo y el detector, los dos deben estar alineados, la distancia entre ambas fue de 30 cm aproximadamente. En nuestro caso usamos una corriente de 59 μ A.

- b) El siguiente paso es discretizar el espectro del tubo, tal como se detalla a continuación:

Para discretizar un espectro de rayos x del tubo usado en la cadena de medición se procede a usar el programa de discretización creado por Marco Ferretti: DiscreTubo 1.0 o se puede construir uno en cualquier lenguaje de programación.

- c) Una vez dentro del programa se abre el archivo correspondiente al tubo. Por ejemplo: tubo_40kV.mca, tal como se observa en la figura siguiente se debe abrir el espectro del tubo.

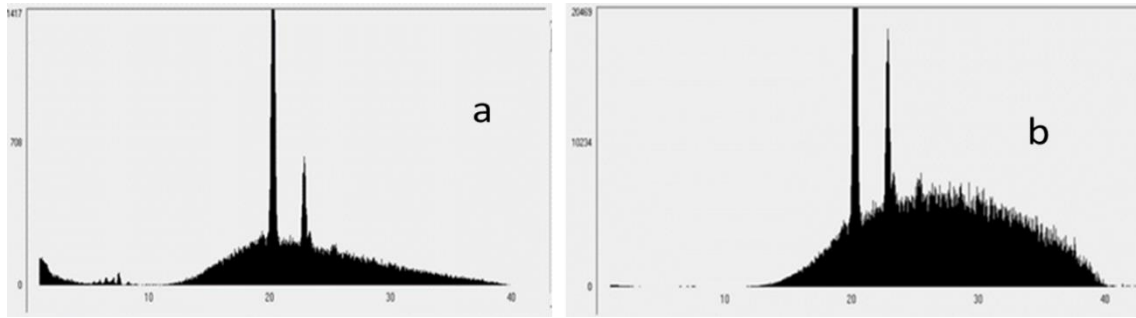


Figura 25. (a) Espectro del tubo de rayos x, con blanco de rodio y (b) espectro corregido del tubo de rayos x.

- d) La forma del espectro debe corregirse. Todos los valores de las cuentas se corregirán en el programa por un factor que depende del coeficiente de absorción y la densidad del silicio. Además, se coloca el espesor del detector, que en nuestro caso es 0.05 cm. Ahora la nueva forma del espectro será como se puede visualizar en la figura 25 b.

A continuación, se selecciona el rango en energía de la sección que se va a discretizar, se coloca el número con el que se va a discretizar el espectro. Y se discretiza el espectro. El espectro aparecerá en forma de histograma, como en la siguiente figura 26.

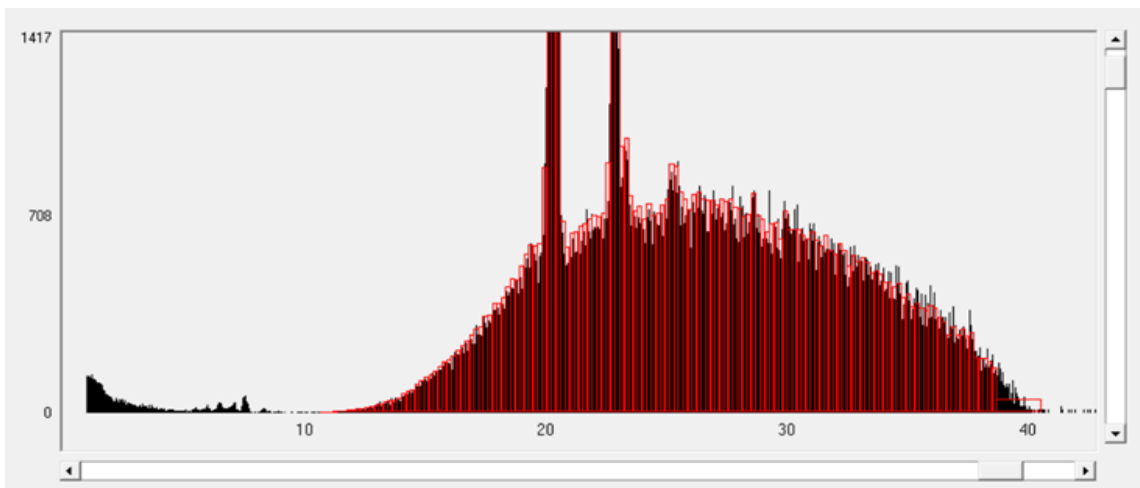


Figura 26. Espectro discretizado del tubo de rayos x.

En nuestro caso se ha generado una tabla de valores de energía que serán usados por el programa PyMca. Para esto se exporta estos valores obtenidos. Este archivo exportado se puede visualizar cuando se abre el programa PyMca con el nombre proporcionado.

4.3.2 Obtención del archivo de configuración

Para lograr una cuantificación elemental se debe tener un archivo de configuración que se obtiene al tomar un espectro de una muestra patrón y sobre el cual se trabaja usando parámetros fundamentales que el software PyMca necesita y los cuales se consiguen de las características de fabricación del tubo de rayos x y del detector. Además, se requiere conocer las condiciones de trabajo y la geometría empleada con la cadena de medición.

A continuación, se señala los pasos usados:

- 1- Se abre el archivo de la muestra que servirá como configuración. Por ejemplo, si abrimos el archivo que corresponde a un espectro patrón de Au-Ag-Cu (en este caso compuesto de 57 % Au, 41 % Ag y 2 % Cu) como se muestra en la siguiente figura 27:

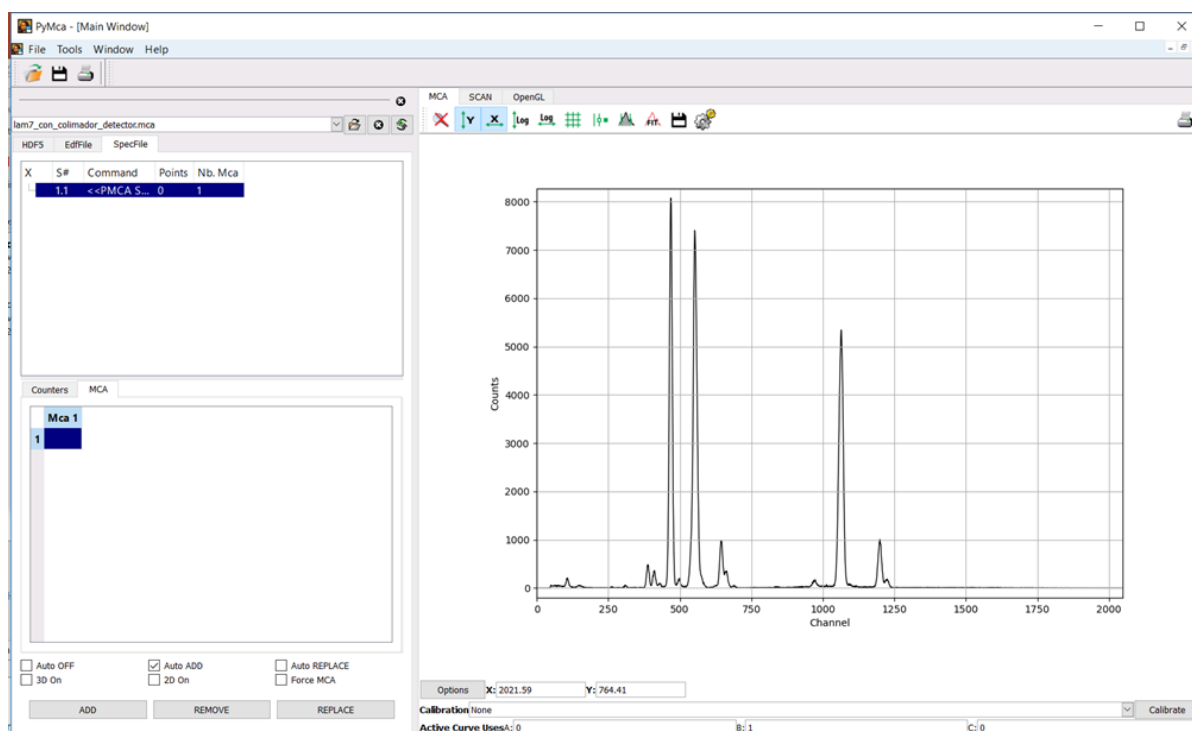


Figura 27. Espectro de la lámina patrón de Au-Ag-Cu, tal como se observa en el software PyMca.

- 2- Si después de un ajuste los valores de cuantificación no corresponden a la muestra patrón, entonces se deben variar distintos parámetros hasta conseguir los valores correctos, esto puede ser un largo proceso (estos parámetros pueden ser: número de iteraciones en la ventana “configuration”, los valores “strip background use anchors” de la

ventana “Fit” y los valores de la ganancia de la ventana “detector”). Después se obtiene un archivo de configuración que será usado para futuros procesos de cuantificación de muestras de Au-Ag-Cu ya que en nuestro caso se trata de material arqueológico orfebre. Dependiendo de los elementos presentes en una muestra se debe tener una lámina patrón que contenga los elementos que se quiere cuantificar.

Los diferentes pasos para obtener el ajuste de un espectro, de una muestra desconocida, y obtener los porcentajes elementales se describen en el anexo A1.

4.4 Condiciones necesarias a tomar en cuenta para el análisis cualitativo y cuantitativo en espectroscopia de EDXRF

El análisis cualitativo de un espectro de EDXRF se realiza usando los valores de energía que corresponden a cada elemento, para esto se debe tener una tabla muy detallada para las distintas líneas que se emiten. En la actualidad también hay softwares que permiten identificar los elementos presentes en una muestra. Las recolecciones de los espectros deben ser tomados con la estadística necesaria, en nuestro caso para cada medida de un espectro hemos usado un tiempo de 120 segundos. El tiempo muerto debe ser lo más bajo posible, menor a 5 % en el peor de los casos. El tiempo muerto está asociado con la eficiencia del detector, si queremos definirlo de manera breve diríamos que es el tiempo que tarda el detector en procesar la información de un fotón y transformarla en señal digital que será procesada en el software de adquisición de datos. Otro factor importante tiene que ver con la resolución de energía de los picos, esto permite diferenciar dos picos muy cercanos, como se puede ver en la figura 28.

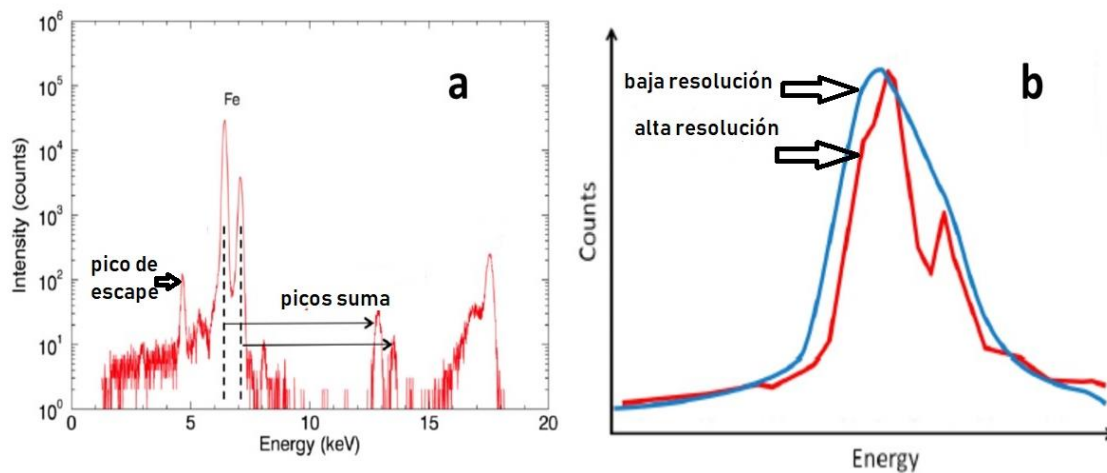


Figura 28. (a) los picos suma, los cuales son producidos por la suma de dos picos muy intensos, además de otros picos que salen del tubo de rayos x; (b) una buena resolución del detector permite diferenciar dos picos muy cercanos como se observa en la figura.

Además, en la parte de cuantificación juega un papel importante el lugar donde incide el haz de rayos x, este haz debe ser adecuado, en nuestro caso el spot tiene un diámetro aproximado de 5 mm. La geometría usada y las distancias entre el haz de rayos x, muestra y entrada del detector deben ser siempre las mismas, cualquier alteración de la geometría dará lugar a adquisición de espectros distintos lo que significará errores en la cuantificación.

4.5 Limpieza de los objetos de Telemedellín y Amalfi

Los 15 objetos del conjunto fueron limpiados con agua destilada ya que estos tenían rastros de tierra adheridos a su superficie. Para esto se utilizó un equipo de ultrasonido marca Fisher (ver figura 29).



Figura 29. Limpieza del objeto M2, se observa el resultado final en la última imagen.

Después de la limpieza de cada muestra, éstas fueron secadas con gas inerte de argón evitando así que permanezcan rastros de agua sobre las muestras. A continuación, se midió la masa y densidad de las muestras.

4.5.1 Medida de las masas y densidad de las muestras

Las medidas de las masas de los objetos fueron llevadas a cabo usando una balanza electrónica y después se midió la densidad de los objetos usando el método de Arquímedes, para esto se utilizó un equipo Adam, de la serie Nimbus. El proceso se puede apreciar en la figura 30. Los valores de densidad y masa se aprecian en la tabla 4.



Figura 30. Proceso para determinar la densidad de los objetos.

Tabla 4. Valores de masa y densidad de los objetos de Telemedellín y Amalfi

Muestra	Densidad (g/cc) (± 0.001)	Masa (g) (± 0.0001)
M1	16.843	0.5046
M2	12.720	0.3287
M3	14.753	2.4118
M4	10.642	2.1749
M6	12.800	0.1036
M7	16.544	0.3114
M8	12.313	0.3133
M9	8.674	0.224
M10	14.831	0.2988
M11	12.724	0.1864
M12	12.222	1.2574
M13	15.540	3.0378
M11A	12.093	0.3589 (grande) 0.2558 (pequeño)
M12A	16.382	0.7794
M13A	16.524	1.1409

4.5.2 Medidas por microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue la primera técnica analítica que se empleó para evaluar la composición elemental de las piezas. El equipo SEM utilizado fue un JEOL JSM 6490 LV. Las muestras se fijaron en una cinta de grafito y luego se analizaron en el microscopio electrónico de barrido a alto vacío para obtener imágenes de alta resolución. Se utilizó un detector de electrones secundarios para evaluar la morfología y la topografía de las muestras. El análisis elemental se realizó por medio de una micro sonda de rayos X (INCA PentaFETx3 Oxford Instruments). A continuación, se muestra las imágenes obtenidas de algunas piezas, sus espectros y resultados elementales. En las figuras 31a y 31b se pueden apreciar la disposición de los objetos y el equipo SEM empleado.

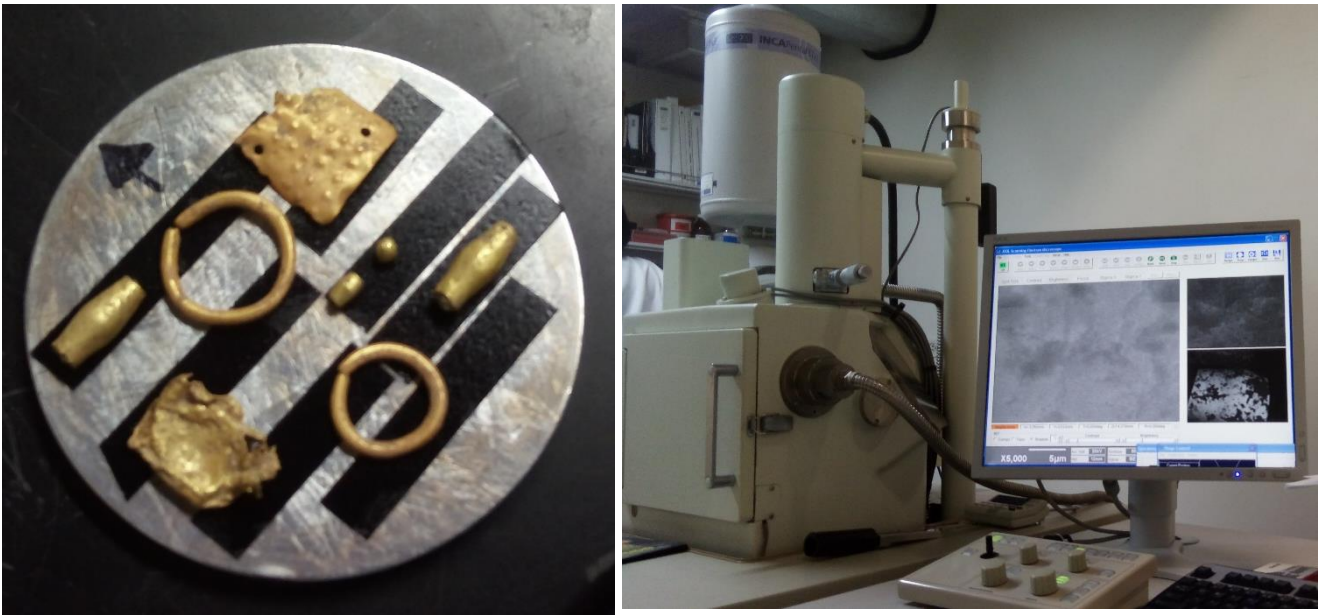


Figura 31. (a) En la imagen de la izquierda se puede observar cómo se disponen los objetos para su medición. (b) En la imagen derecha se puede ver las características del equipo SEM.

Se hicieron varias medidas para cada objeto, las dimensiones de los objetos permitían lograr esto.

4.5.3 Medidas por EDXRF de los objetos de Telemedellín

Para realizar las medidas por EDXRF se empleó la cadena que fue descrita en la sección 3. Lo primero que tuvimos que hacer fue calibrar el equipo con distintos estándares que fueron adquiridos al profesor Roberto Cesareo, investigador italiano y uno de los mayores especialistas en el mundo de la técnica. Se hizo funcionar el tubo de rayos x con un voltaje de 40 kV y una corriente de 59 micro amperios. El tiempo de medida fue de 120 segundos para cada caso, se hicieron cuatro medidas sobre la superficie de las muestras de Telemedellín y Amalfi.

4.5.4 Medidas por difracción de rayos x

El equipo utilizado para el análisis de difracción de rayos X fue un equipo de análisis Panalytical, barriendo en un rango de ángulos de 2 theta de 20° a 100°, con un tamaño de paso de 0.0263° y un tiempo de permanencia de 50 segundos. El tubo de rayos X corresponde a uno con ánodo de Cu. Debido a la geometría

de las muestras, solo se pudieron colocar unos pocos objetos en el soporte de la muestra, asegurándose de que las muestras permanecieran inmóviles en todo momento durante las mediciones. Las fases cristalográficas se identificaron con el programa Xpert Highscore y los porcentajes de las fases mineralógicas se determinaron utilizando el software Maud (utilizando el método de refinamiento Rietveld). Para el análisis mineralógico, se obtuvieron difractogramas de rayos X para los objetos, donde se pudieron determinar las fases presentes en cada difractograma.

4.5.5 Medidas por metalografía

Para los análisis por metalografía se obtuvieron dos fragmentos de algunos milímetros del objeto M2. Las muestras fueron colocadas en un recipiente apoyados en alambres de latón para ser sumergidas en resina y luego sean acondicionadas para su posterior observación utilizando un microscopio óptico marca Nikon referencia ECLIPSE MA100. Todas las imágenes fueron tomadas mediante el analizador de imágenes Nikon Digital Sight DS-L3. En las imágenes de la figura 32 se puede ver la preparación concerniente al montaje de las piezas en la resina.

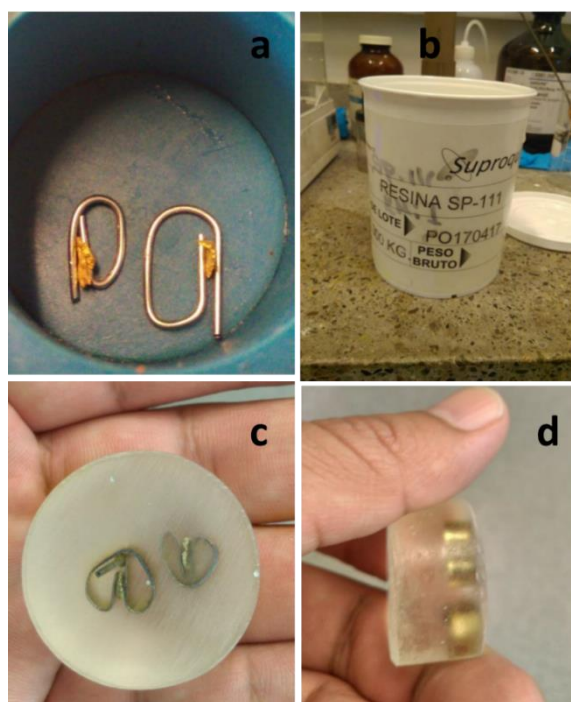


Figura 32. (a) fragmentos montados en alambres de latón, (b) resina usada, (c) vista frontal de las muestras con la resina ya endurecida y (d) vista lateral de las muestras en la resina.

Una vez que la resina con las muestras se ha endurecido lo suficiente se procede al pulido. Para esto se hace uso de una máquina pulidora, se inicia el pulido con una hoja abrasiva de grano 120 durante 3 minutos. El mismo procedimiento se hizo usando lijas de grano 180, 240, 320, 400, 600 800 y 1200. El acabado final se realizó mediante la utilización de un paño marca LECO Ref. 810-471 y alumina de 1 y 0.3 μm . Se usó el cianuro de potasio, la solución estaba compuesta por 10 gramos de cianuro de potasio más 10 g de tiosulfato de sodio, esto se llevó a un volumen de 100 ml de agua desionizada. La muestra en este caso fue dejada por hora y media.

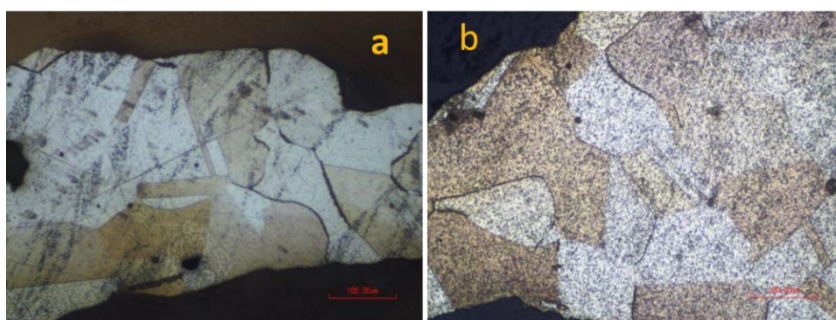


Figura 33. Imágenes obtenidas después del ataque con una mezcla de cianuro de potasio y tiosulfato de sodio ($\text{KCN}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Se puede observar impurezas sobre la superficie.

Para la limpieza de las impurezas luego del ataque químico se utilizó 50 ml de tiosulfato de sodio mezclado con 1 g de metadisulfito de potasio (Klemin). Se sumergió la muestra dentro de la solución por un espacio de 20 minutos y luego se secó con un secador de cabello por unos 10 s.

4.5.6 Análisis de la estructura para el tratamiento térmico de cuerpos humanos

Como hemos mencionado en la parte introductoria de este trabajo, las muestras metálicas fueron halladas junto a residuos de lo que al parecer era un dispositivo rudimentario formado por bloques o ladrillos cerámicos y que al parecer fue usado para el tratamiento térmico de cuerpos humanos. De los restos que se encontraron en el momento del hallazgo de Telemedellín, los arqueólogos lograron recolectar algunos fragmentos y con una parte de estos se ha procedido a caracterizar tres muestras: mp1(zona central de la estructura); mp2 (pared oriental) y mp3 (pared occidental).



Figura 34. Restos de la pared que conformaba la estructura para el tratamiento térmico.

Para las muestras mp1, mp2 y mp3 se realizaron medidas de difracción de rayos x y espectroscopia Mössbauer. Las muestras fueron pulverizadas en un mortero. Los difractogramas fueron obtenidos con el mismo equipo que se utilizó para las medidas de los objetos orfebres, pero en este caso se usó un tubo de rayos x con blanco de Cobalto. Las medidas Mössbauer se llevaron a cabo en el Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM), gracias a la colaboración del profesor Jean Marc Greneche. Se llevaron a cabo medidas a temperatura de ambiente (330 K) y 77 kelvin. En la figura 34 se observan el color y la textura de una sección de las paredes y en la figura 35 se observa los puntos de extracción de las muestras analizadas.



Figura 35. Puntos exactos de donde fueron extraídas las muestras.

4.6 Medidas de los objetos del MUUA por EDXRF

Diez objetos de la colección del MUUA fueron analizados por EDXRF y colorimetría. Los códigos están señalados en la tabla 2. En este caso se trasladó la cadena de medición EDXRF a las instalaciones del museo y el tubo trabajó con un voltaje de 40 kV y una corriente de 59 uA (ver figura 36). Es bueno reiterar que el spot de rayos x siempre se ubicó sobre una parte plana del objeto, por esta razón se realizan varias medidas hasta obtener el espectro adecuado.

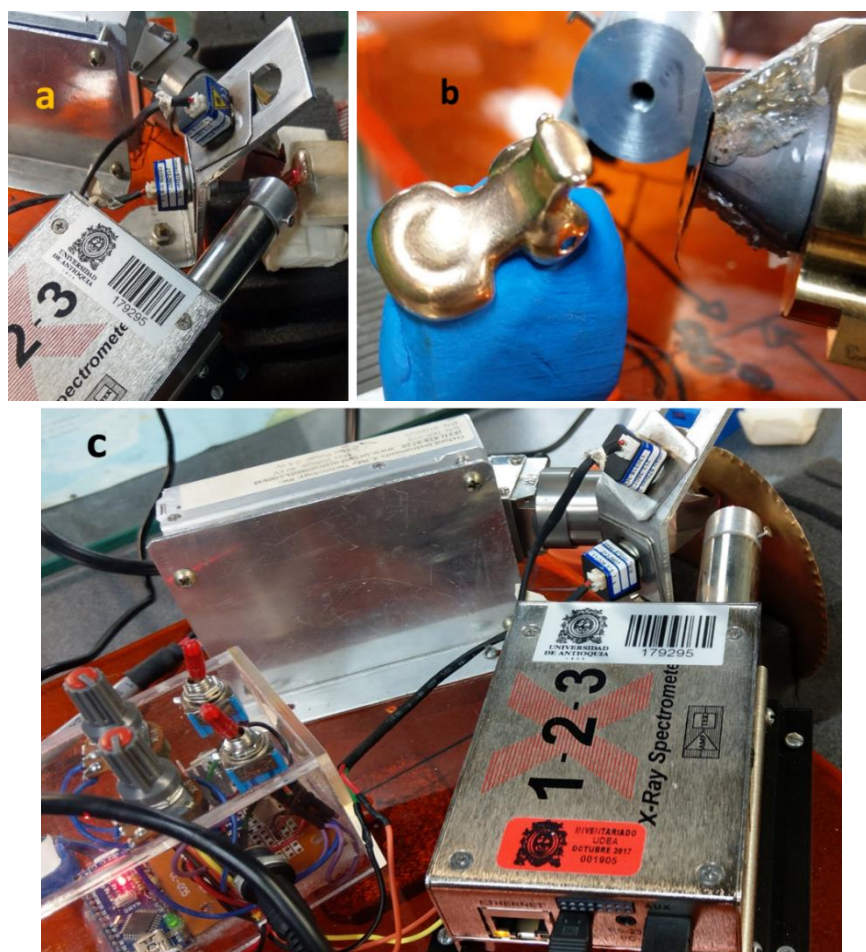


Figura 36. Arreglo experimental para las medidas de las piezas del MUUA. (a) se puede observar el punto luminoso rojo que es donde incide el haz de rayos X. (b) se puede observar al objeto 93 (mantis) y el filtro dispuesto a la salida del tubo de rayos X; (c) la disposición de la cadena sobre el objeto 23.

4.6.1 Medidas por colorimetría

En este caso se usó un espectrómetro cuyas características pueden verse en la siguiente figura 37. Se llevó a cabo cinco medidas para todas las piezas, a

excepción del objeto 023 que por sus características dieron lugar a realizar cinco medidas por cada cara (ver figura 38).

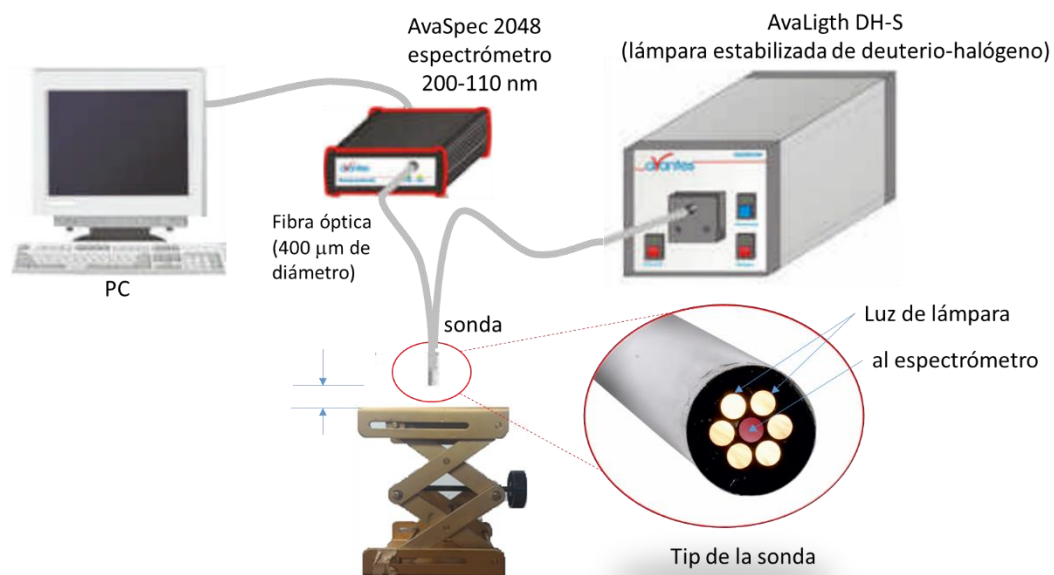


Figura 37. Diagrama del espectrofotómetro usado.

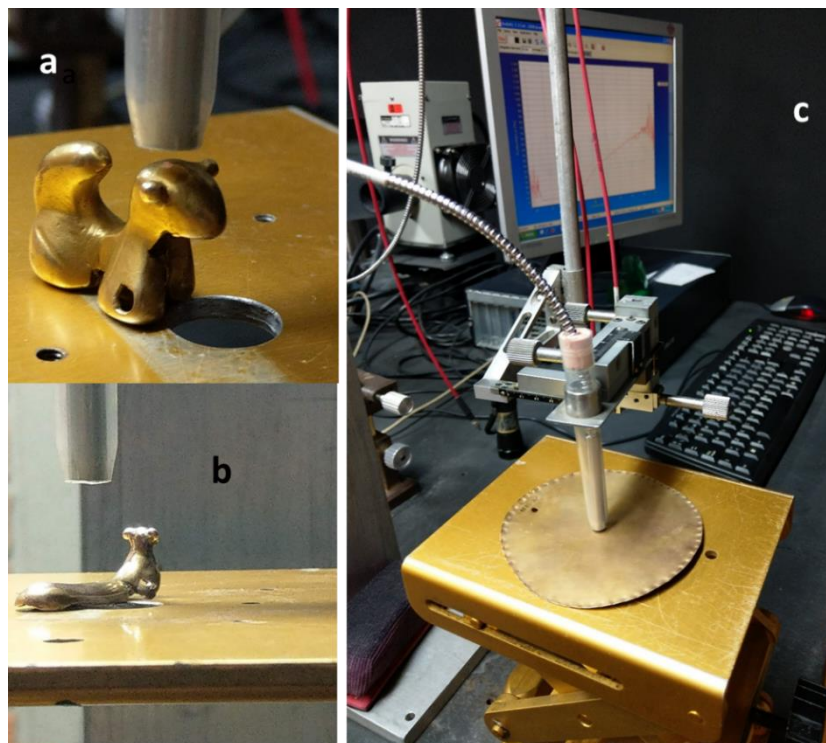


Figura 38. Medidas con el espectrofotómetro sobre los objetos del MUUA.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Telemedellín y Amalfi

5.1.1 Resultados por SEM-EDX

Todo el conjunto de muestras de Telemedellín fueron medidas por el SEM-EDX y se obtuvo los primeros valores elementales de las piezas (ver figura 39). Se obtuvo algunas imágenes de su superficie, se lograron observar superficies porosas en la mayoría de objetos. Sin embargo, se requirió un análisis metalográfico para saber la forma de los granos, esto fue posible llevando a cabo análisis metalográfico, tal como se muestran en la sección correspondiente.

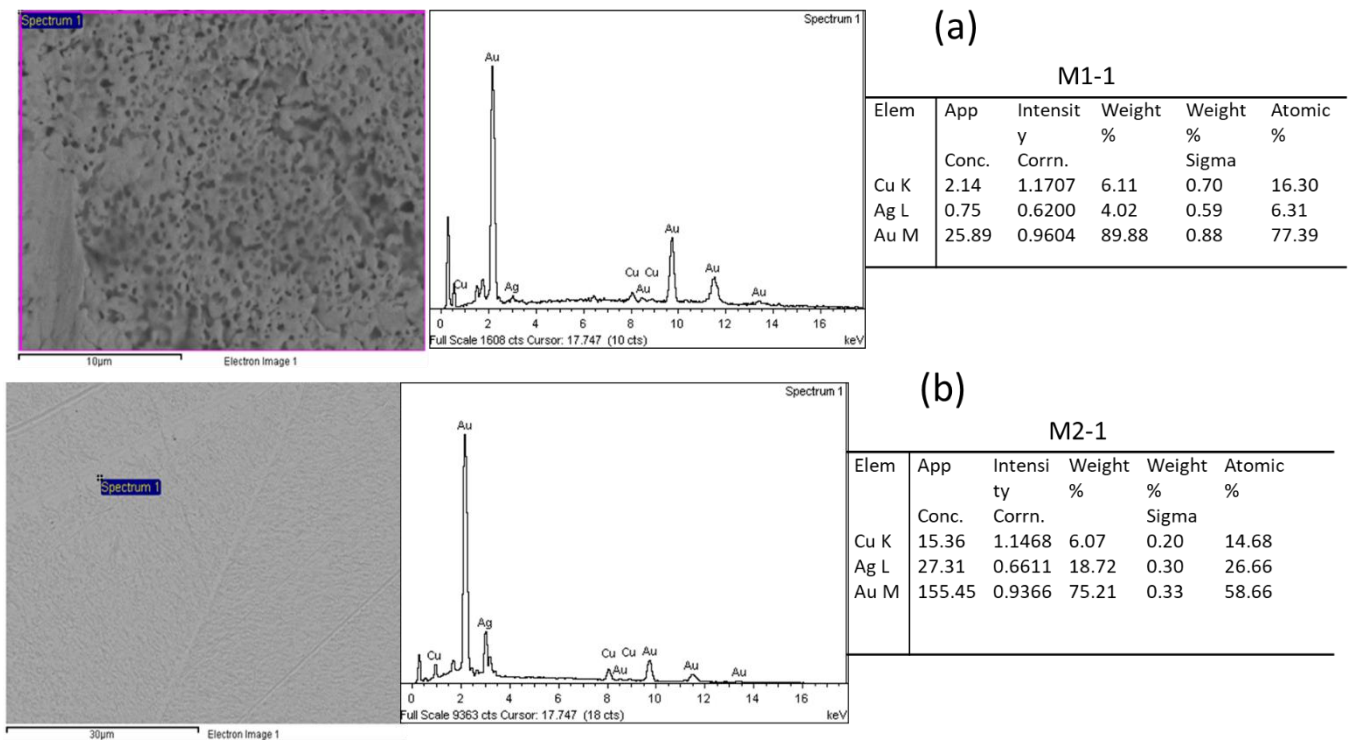


Figura 39. Imágenes superficiales, espectros EDX y valores elementales para las muestras M1 y M2.

Después de hacer las medidas pudimos notar una relación entre los valores elementales obtenidos para el Au, Ag y Cu en los objetos (ver figura 40). Los objetos de Amalfi no fueron analizados por SEM-EDX. Algo muy importante a tener en cuenta es las dimensiones barridas por el haz de electrones que incide en la superficie elegida y sobre el cual se obtienen los valores elementales. El área analizada por EDX varía entre 0.003 a 0.0006 mm², áreas muy ínfimas comparadas con los que se miden por EDXRF.

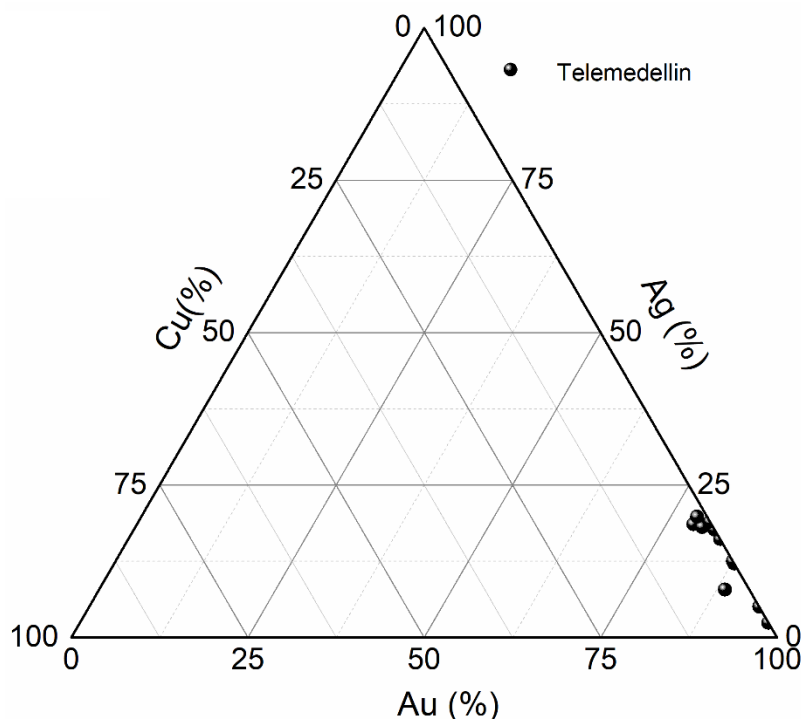


Figura 40. Relación ternaria para los valores obtenidos por EDX de los objetos de Teledellín.

5.1.2 Resultados por EDXRF

Como nuestro tubo solo tiene un voltaje máximo de 40 kV solo es posible observar las líneas L del oro, las cuales corresponden a $L\alpha=9.71\text{keV}$ y $L\beta= 11.44\text{keV}$. Debemos notar que la altura y la cantidad de cuentas acumuladas depende, en muchos casos, de la superficie donde incide el haz de rayos x. Para realizar el análisis cualitativo se emplea una tabla de energías. Para tomar los espectros adecuados se debe tomar en cuenta las siguientes condiciones de medida: el tiempo muerto, la estabilidad del equipo y la temperatura. En la tabla 5 se aprecian los porcentajes elementales y la descripción de cada pieza. El método usado para calcular las incertidumbres de los valores elementales se detalla en el anexo A2. Los porcentajes elementales se determinaron empleando el software PyMca. El diámetro del haz tiene un aproximado de 5 mm, si hacemos un cálculo de área obtenemos que el área analizada por EDXRF tiene un aproximado de 76 mm^2 . En la figura 41 se observan algunos espectros obtenidos. La forma de los espectros de cada uno de los objetos puede observarse en el anexo A3.

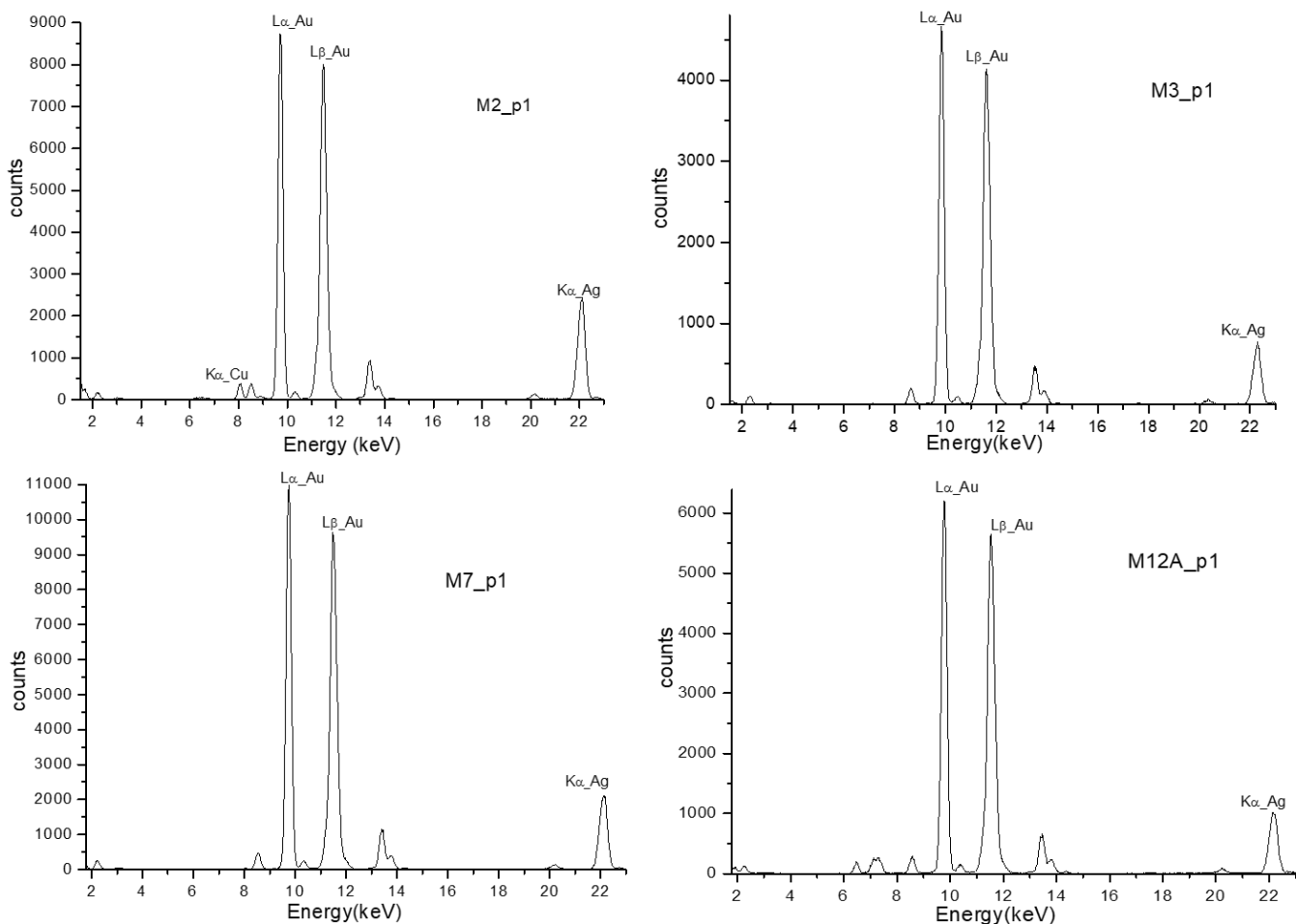


Figura 41. Espectros de los objetos M2, M3, M7 y M12A (Amalfi). En el espectro M2_p1 se pueden observar los picos $L\alpha$ y $L\beta$ del oro, la línea $K\alpha$ de la plata y el $K\alpha$ del cobre. Por la gran cantidad de espectros obtenidos y el parecido de las mismas, solo hemos colocado cuatro.

Tabla 5. Descripción de los objetos y los valores elementales determinados por EDXRF

Muestra	Descripción	% Au	% Ag	% Cu
M1	Fragmento de forma rectangular	70.93 \pm 0.05	23.16 \pm 0.16	5.47 \pm 0.43
M2	Fragmento similar a M1, pero con evidencia de deformación debido a las altas temperaturas.	74.33 \pm 0.05	23.16 \pm 0.16	2.51 \pm 0.20
M3	Nariguera circular con sección transversal sólida	86.90 \pm 0.06	13.10 \pm 0.09	
M4	Fragmento similar a M1, pero con evidencia de deformación debido a las altas temperaturas.	76.26 \pm 0.05	19.55 \pm 0.14	4.19 \pm 0.33
M6	Una probable cuenta de collar	85.07 \pm 0.05	14.93 \pm 0.11	
M7	Una probable cuenta de collar	83.40 \pm 0.05	16.60 \pm 0.11	

Tabla 5. Descripción de los objetos y los valores elementales determinados por EDXRF
(Continuación)

M8	Una probable cuenta de collar	80.50± 0.06	19.50±0.14	
M9	Una probable cuenta de collar	77.26± 0.05	22.74±0.16	
M10	Cuerpo esférico solido	84.33± 0.06	14.40±0.10	
M11	Una probable cuenta de collar	85.60± 0.06	13.75± 0.10	
M12	Fragmento similar a M1, pero con evidencia de deformación debido a las altas temperaturas.	73.13± 0.05	23.21±0.16	3.66 ±0.29
M13	Nariguera circular con sección transversal sólida	85.90± 0.06	14.10±0.10	
M11A	Nariguera circular con sección transversal sólida	76.39± 0.05	17.19± 0.12	6.42 ±0.51
M12A	Nariguera circular con sección transversal plana	86.34± 0.06	13.66± 0.10	
M13A	Nariguera circular con sección transversal sólida	81.93± 0.5	18.07± 0.13	

Un elemento puede tener líneas que coincidan con las líneas de otros elementos, por eso es necesario saber el tipo y origen de las muestras. Algunas veces aparecen picos que uno no puede determinar usando tablas ya que estos podrían ser originados por diversos factores, tales como picos suma y ruido electrónico; en estas circunstancias el operador del equipo debe darse cuenta si se está produciendo algún fenómeno que origine la producción de picos extraños y que no pertenecen a la muestra.

5.1.3 Resultados por difracción de rayos x

Primer es necesario señalar que solo se ha llevado a cabo medidas por difracción de rayos X de las muestras: M6, M7, M8, M9, M10, M13, M11A y M12A. Como se puede ver en los resultados obtenidos, por EDXRF, los objetos M3, M6, M7, M8, M9, M10, M11, M13, M12A y M13A solo tienen oro y plata, mientras que los otros objetos (M1, M2, M4, M12 y M11A) tienen oro, plata y cobre. Debido al bajo porcentaje de cobre, sugerimos que esos objetos no pasaron por ningún proceso de aleación metalúrgica. En la figura 42 se puede apreciar los difractogramas y los ajustes de dos de estos.

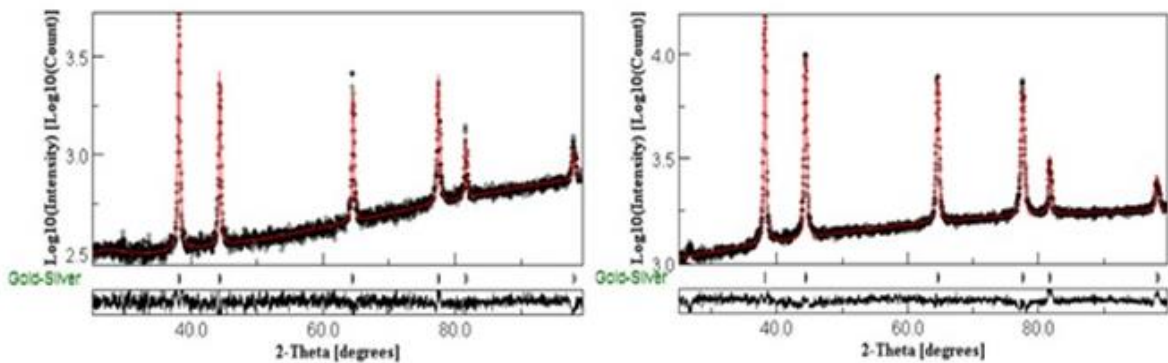
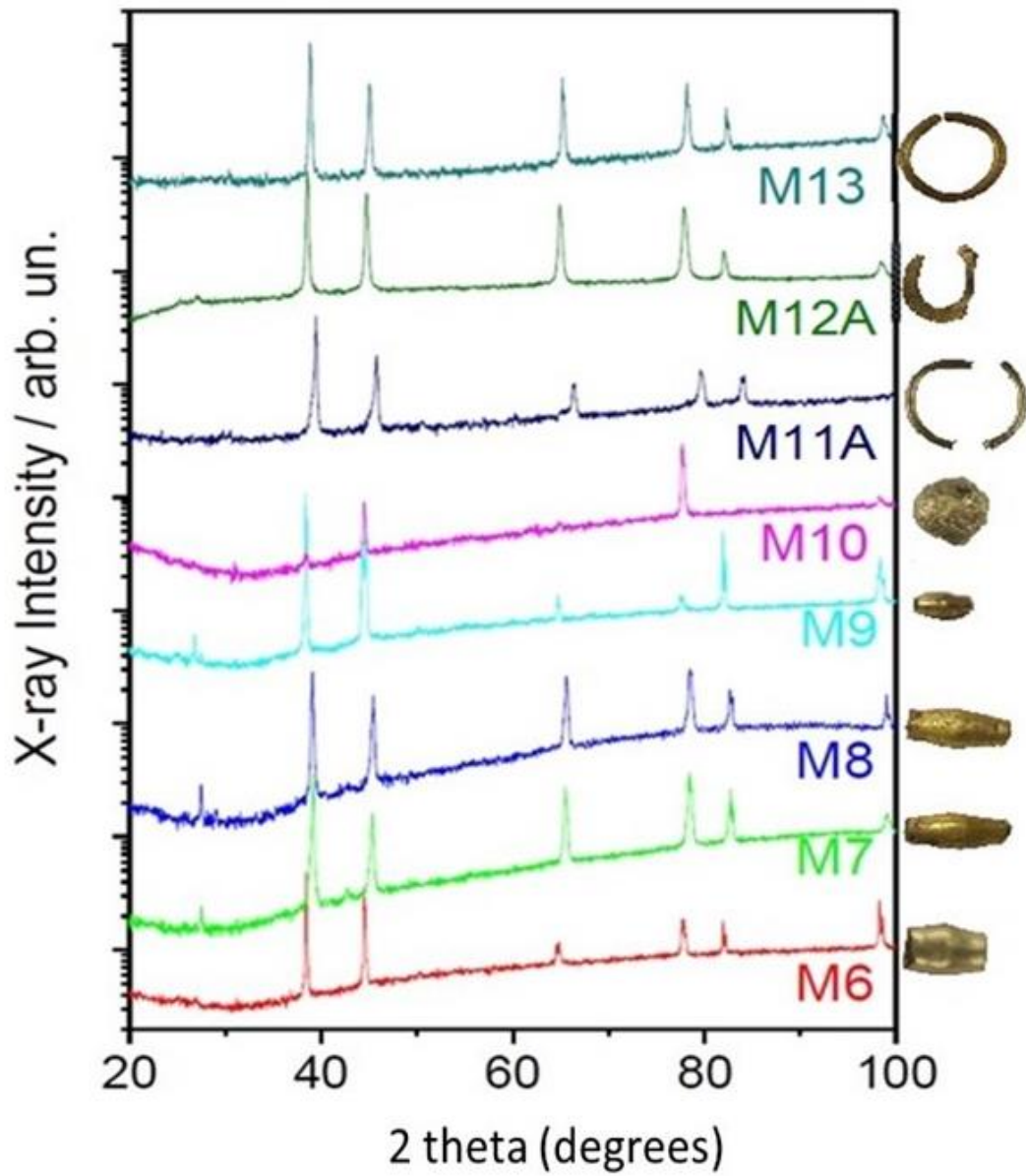


Figura 42. (a) Difractogramas de los objetos: M6, M7, M8, M9, M10, M11A, M12 A y M13A. Todos los difractogramas muestran una sola fase correspondiente al Au-Ag. (b) Ajustes de dos difractogramas por el programa Maud.

5.1.4 Resultados por metalografía

Las imágenes se obtuvieron con un microscopio óptico marca Nikon, referencia ECLIPSE MA100. Además, las imágenes fueron procesadas mediante el analizador de imágenes Nikon Digital Sight DS-L3. Las imágenes se aprecian en la figura 43. Las asombrosas formas geométricas revelan detalles micrométricos de cómo estaba constituida el objeto M2. El tamaño de grano se determinó en las imágenes metalográficas obtenidas a través del programa Imagej. Para esto, se dibujaron líneas rectas en diferentes direcciones en 17 imágenes. Después de esto, se obtuvo el tamaño de grano para cada imagen, y luego se obtuvo un grano promedio. El tamaño promedio fue de 120.00 ± 0.03 micrómetros.

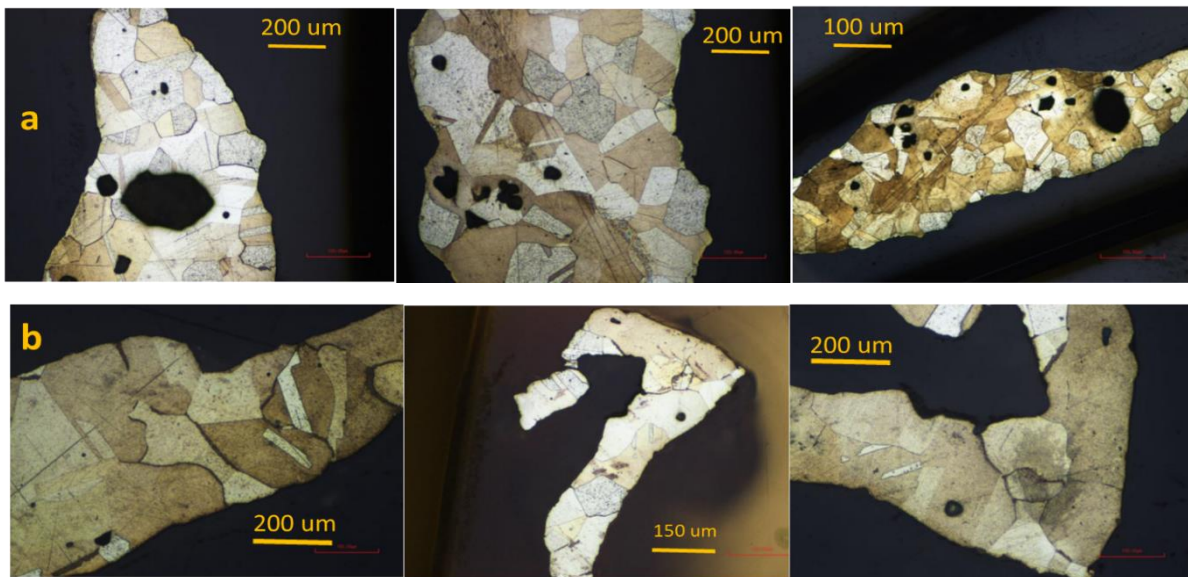


Figura 43. (a) imágenes limpias del fragmento grueso de M2, se pueden apreciar los diversos granos y las maclas; (b) imágenes limpias del fragmento delgado de M2, también se observan los granos y diversas maclas.

5.1.5 Resultados de las medidas por E. Mössbauer y difracción de rayos x para las muestras de la estructura térmica de cuerpos humanos

Los espectros Mössbauer obtenidos a temperatura de ambiente (300 K aproximado) y 77 K se aprecian en la figura 44.

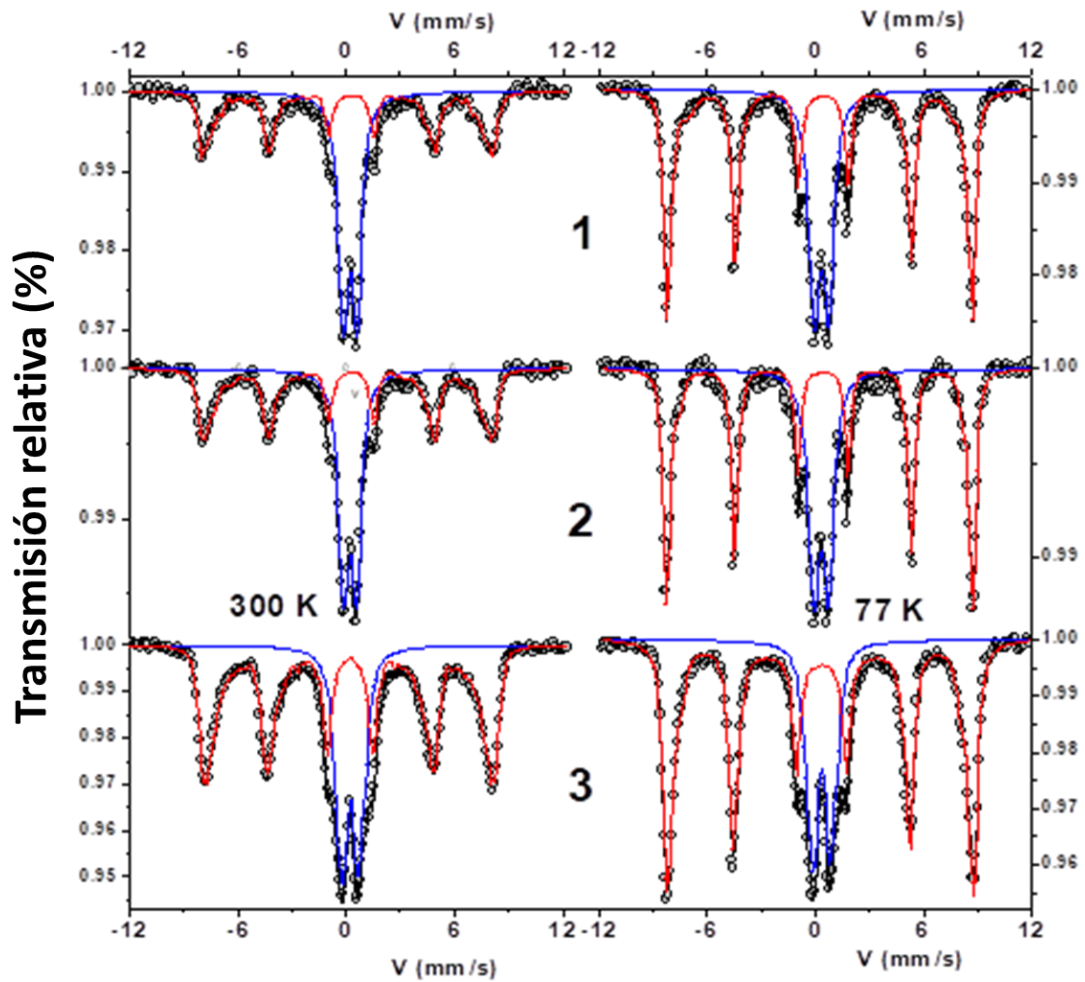


Figura 44. Espectros Mossbauer de las muestras medidas a Temperaturas de 300 K y 77 K.

Los tres difractogramas obtenidos se aprecian en la figura 45, después de las medidas se llevó a cabo el análisis cualitativo para encontrar las fases presentes y, a continuación, el análisis cuantitativo usando el software Maud.

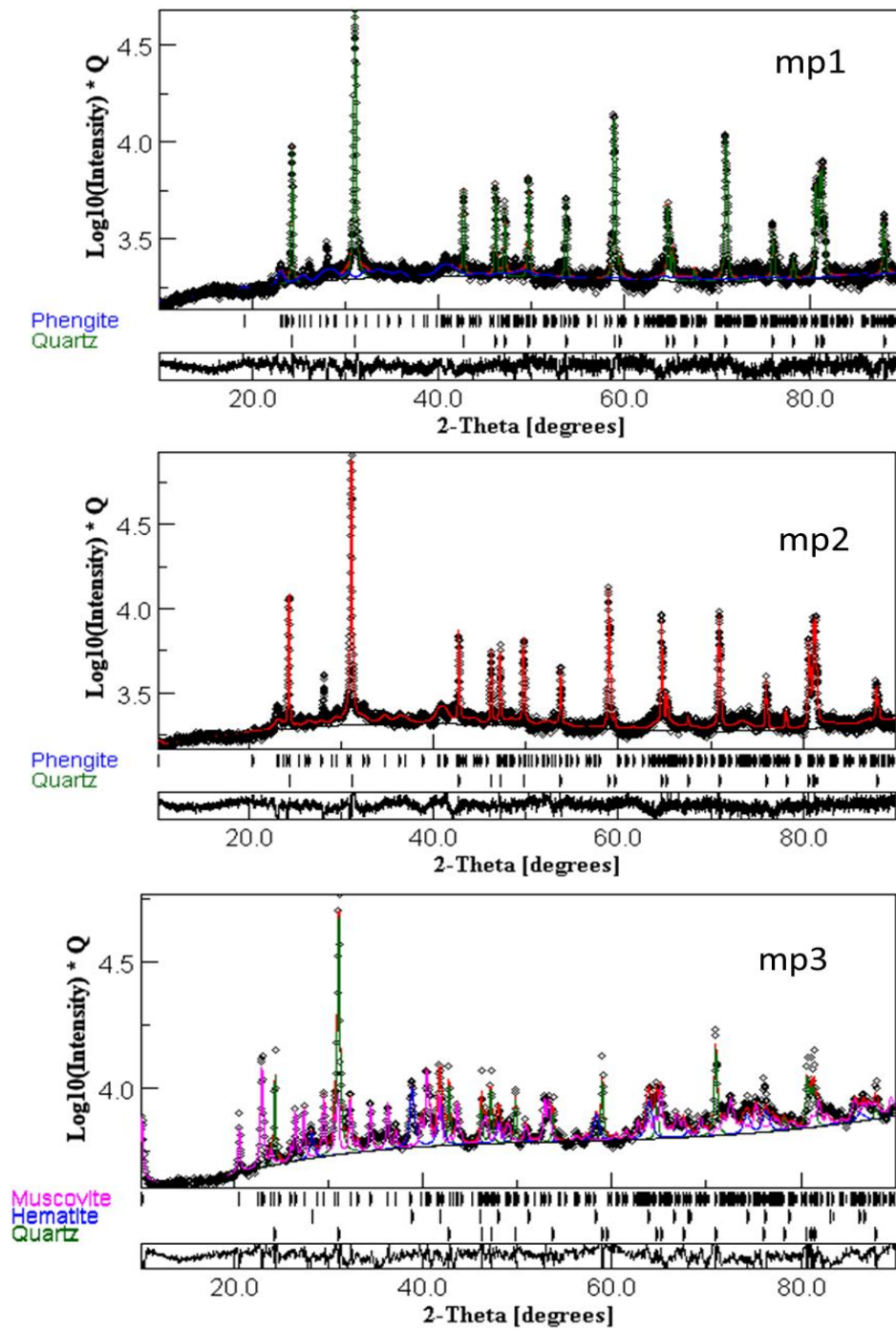


Figura 45. Difractogramas de las muestras mp1, mp 2 y mp3. Las muestras fueron depositadas en un portamuestra y se usó el método del polvo para las medidas. Debemos mencionar para evitar confusiones que la línea roja en mp2 corresponde al ajuste respectivo.

Se usó el programa Mosfit para ajustar y obtener los parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer. En la tabla 6 se muestran los distintos parámetros:

Tabla 6. Parámetros hiperfinos obtenidos a 300 K y 77K (sombreado de gris)

	IS (mm/s) ±0.01	QS/2ε (mm/s) ±0.01	B _{hf} (T) ±1	RA % ±2	IS (mm/s) ±0.01	QS/2ε (mm/s) ±0.01	B _{hf} (T) ±1	RA % ±2
mp1	0.36 <0.32>	0.69 <-0.22>	<45.5>	52 48	0.46 <0.49>	0.75 <-0.19>	<51.0>	34 66
mp2	0.355 <0.35>	0.66 <- 0.21>	<45.5>	46 54	0.45 <0.49>	0.76 <-0.17>	<51.9>	37 63
mp3	0.36 <0.34>	0.90 <-0.05>	<43.1>	33 67	0.48 <0.46>	1.00 <-0.04>	<41.9>	26 74

Los diversos parámetros obtenidos de los ajustes de los difractogramas usando el método Rietveld, a través del programa Maud, se detallan a continuación, ver tabla 7.

Tabla 7. Parámetros de ajuste para los difractogramas de mp1, mp2 y mp3

Muestra mp1			
fase (%)	Grupo espacial	Parámetros	Tamaño de cristalito
cuarzo = 95.0 %	P3211 (n.154)	a = 4.917 Å; c = 5.410 Å;	<D> = 1600 Å
Pengita = 5.0 %	C2/c (n. 15);	a = 5.214 Å; b = 9.105 Å; c = 20.35 Å; β = 96.18°;	<D> = 1400 Å
Muestra mp2			
fase (%)	Grupo espacial	Parámetros	Tamaño de cristalito
cuarzo = 94.0 %	P3211 (n. 154)	a = 4.913 Å; c = 5.410 Å β = 95.81°	<D> = 1600 Å
Pengita/ muscovita = 6.0 %	C2/c (n.15)	a = 5.195 Å; b = 9.105 Å; c = 20.12 Å; β = 95.81°	<D> = 950 Å
Muestra mp3			
fase (%)	Grupo espacial	Parámetros	Tamaño de cristalito
Pengita 53.0 %	C2/c (n.15)	a = 5.216 Å; b = 9.175 Å; c = 20.22 Å; β = 95.91°	<D> = 650 Å
Cuarzo 27.0 %	P3211(n.154)	a = 4.913 Å; c = 5.410 Å;	<D> = 1600 Å
Hematita 17.0 %	R-3c (n.167)	a = b = 5.020 Å; c = 13.732 Å	<D> = 300 Å

5.2 Resultados de los objetos del MUUA

5.2.1 EDXRF

Teniendo la experiencia de los análisis llevados a cabo para los objetos de Teledellín se realizó las medidas para los objetos del MUUA. En la figura 46 se puede apreciar las líneas de Au, Ag y Cu de cada objeto. Sobre cada objeto se hizo cinco medidas, a excepción de la muestra 23 donde se realizaron cinco medidas por ambas caras, en ese caso se tomó diez espectros. El análisis cuantitativo se desarrolló con el PyMca.

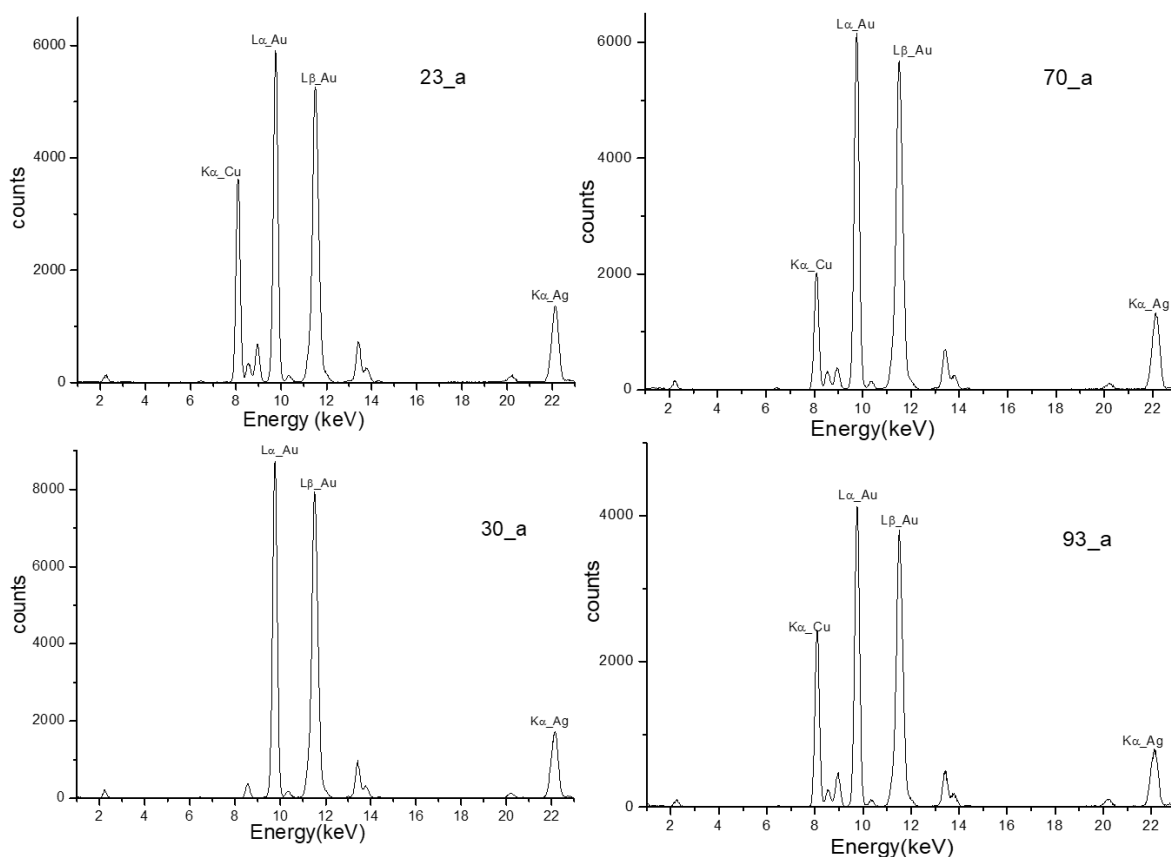


Figura 46. Algunos espectros EDXRF de los objetos 23, 30, 70 y 93.

En la siguiente tabla 8 se puede apreciar los valores promedios obtenidos para cada objeto. Las incertidumbres son las mismas que los señalados en la tabla 5.

Tabla 8. Valores elementales obtenidos para los objetos del MUUA

objeto	porcentajes		
	% Au	% Ag	% Cu
MUUA 23	56,08 ±0.03	12,65 ±0.09	31,27 ±2.48
23 (revés)	63,54 ±0.04	13,23 ±0.09	23,24 ±1.85
MUUA 24	87,36 ±0.06	12,64 ±0.09	
MUUA 25	46,92 ±0.03	13,12 ±0.09	40,19 ±3.20
MUUA 26	64,19 ±0.04	14,46 ±0.10	21,35 ±1.70
MUUA 30	83,06 ±0.06	16,94 ±0.12	
MUUA 43	54,24 ±0.04	10,04 ±0.07	35,72 ±2.84
MUUA 70	69,59 ±0.05	12,87 ±0.09	17,54 ±1.40
MUUA 93	62,08 ±0.04	10,09 ±0.07	27,82 ±2.21
MUUA 98	56,80 ±0.03	13,28 ±0.09	29,93 ±2.47
MUUA 184	82,59 ±0.06	17,41 ±0.12	

5.2.2 Colorimetría

Hemos realizado, al igual que en EDXRF, cinco medidas de reflectancia por cada objeto. El modelo matemático para la forma espectral de las curvas de reflectancia ha sido logrado después de un análisis riguroso de las características de cada curva. Hemos obtenido, antes de iniciar las medidas sobre los objetos, medidas sobre láminas de oro, plata y cobre pura para poder obtener valores de calibración y tener una idea de los resultados que podríamos obtener. La ecuación 16 es la que mejor se adecuó a las curvas que queríamos ajustar.

$$Y = \frac{(A1-A2)}{1+(\frac{X}{X0})^p} \quad (16)$$

En la figura 47 se aprecia las curvas de reflectancia obtenidas para el oro puro y las distintas curvas obtenidas para los distintos puntos señalados.

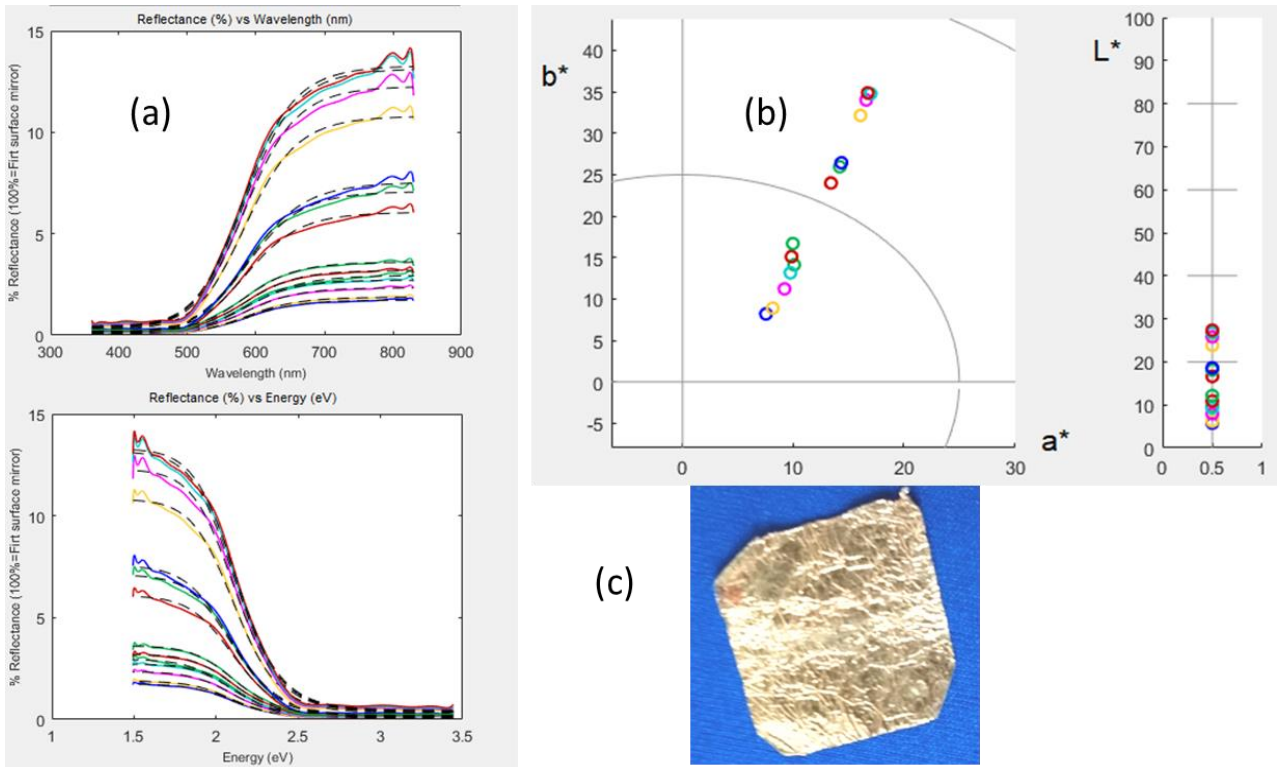


Figura 47. curvas con las secciones de los espectros que se toman para el ajuste. (a) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (b) los valores de b^* y L^* y (c) imagen de la lámina de Au puro que fue medida.

Después de realizar los ajustes respectivos, con el software construido y señalado en la sección respectiva, obtuvimos valores para las coordenadas de color Como se puede observar en la tabla 9.

Tabla 9. Valores obtenidos para las coordenadas de color en el oro puro

	COORDENADAS DE COLOR					Ajuste R vs λ (nm)			
	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*	A1	A2	x0	p
Oro puro									
Promedio	15,64	12,34	21,40	24,80	57,80	0,20	6,33	588,03	15,81
desvia_stand	7,87	3,46	10,02	10,35	6,10	0,12	4,39	2,35	0,54
coef var	50,3%	28,0%	46,8%	41,7%	10,5%	61,6%	69,4%	0,4%	3,4%

Así como se obtuvo los valores para la lámina patrón de oro puro, de igual forma se desarrollaron las medidas para los diez objetos se obtuvieron las coordenadas de color en cada caso (por cuestiones de espacio y no ser reiterativos en el manuscrito no se han colocado todos las gráficas y tablas). A continuación, se observan las curvas de reflectancia para el objeto 023, ver figura 48 y tabla 10. Los puntos donde se hizo incidir el haz de luz están indicados en la sección 1.8.2.

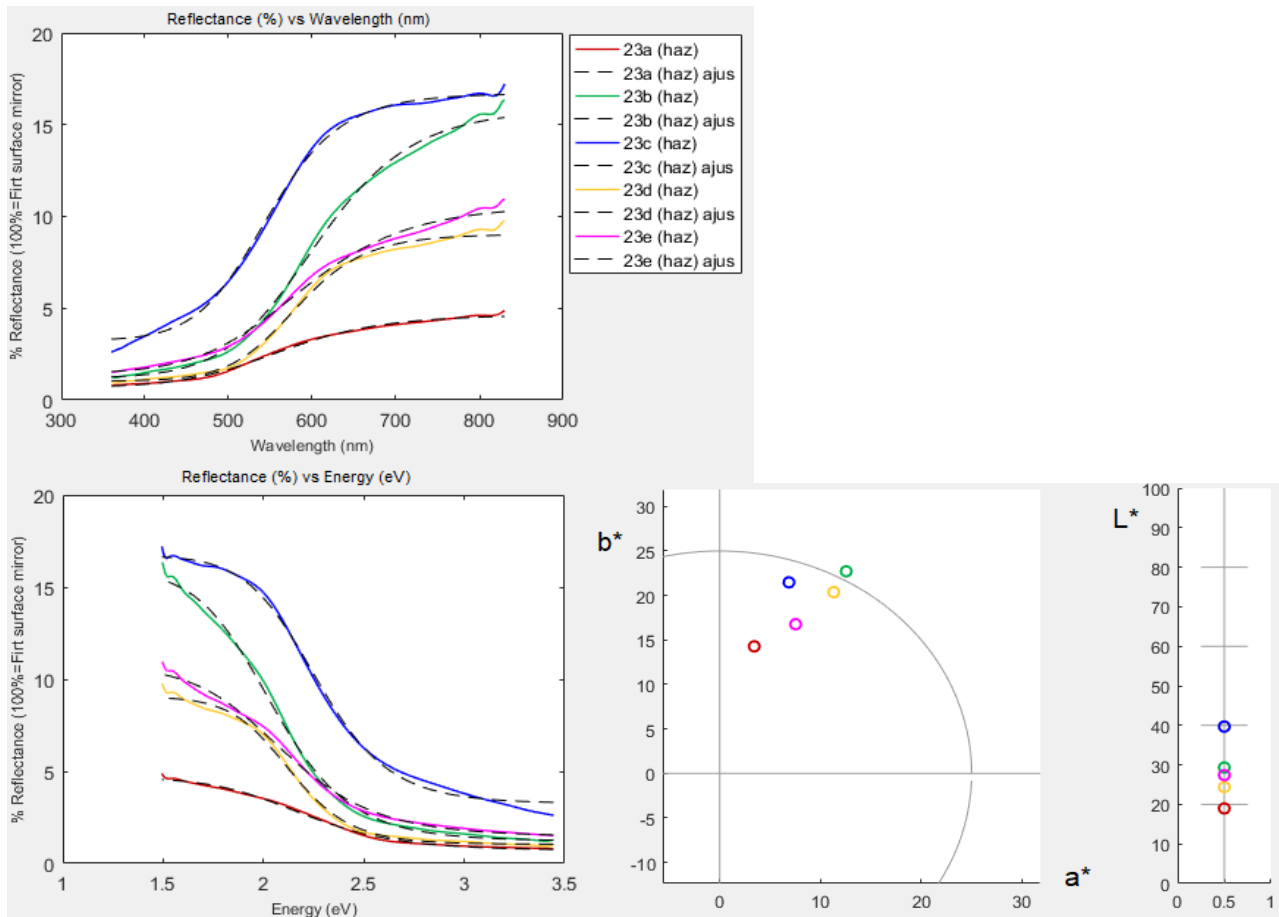


Figura 48. curvas reflectancia para el objeto 23, lado frontal (envés), con las secciones de los espectros que se toman para realizar el ajuste. (i) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (ii) los valores de b^* y L^* . Las curvas continuas son las curvas obtenidas y las líneas negras de puntos corresponden a las curvas de ajuste.

Tabla 10. Valores obtenidos para el objeto 23 (lado frontal)

pieza 23	COORDENADAS DE COLOR					Ajuste R vs λ (nm)			
	L^*	a^*	b^*	C^*	h^*	A1	A2	x0	p
Promedio	27,05	10,47	19,96	22,55	62,61	1,23	11,86	592,17	11,32
desvia_stand	2,49	2,61	3,00	3,85	2,75	0,21	3,59	12,61	2,57
coef var	9,2%	24,9%	15,0%	17,1%	4,4%	16,7%	30,3%	2,1%	22,7%

En la tabla 10 se observan los valores para el lado frontal del objeto 23. De igual manera se procedió así con todos los objetos. Después de obtener todas las coordenadas de color para todos los objetos procedimos a realizar una correlación de valores entre los porcentajes de Au, Ag y Cu. El valor h^* tenía una correlación lineal con los porcentajes de Au y Cu. Esta relación puede apreciarse en la figura 50. En la figura 49 se aprecian las curvas obtenidas para el objeto 93.

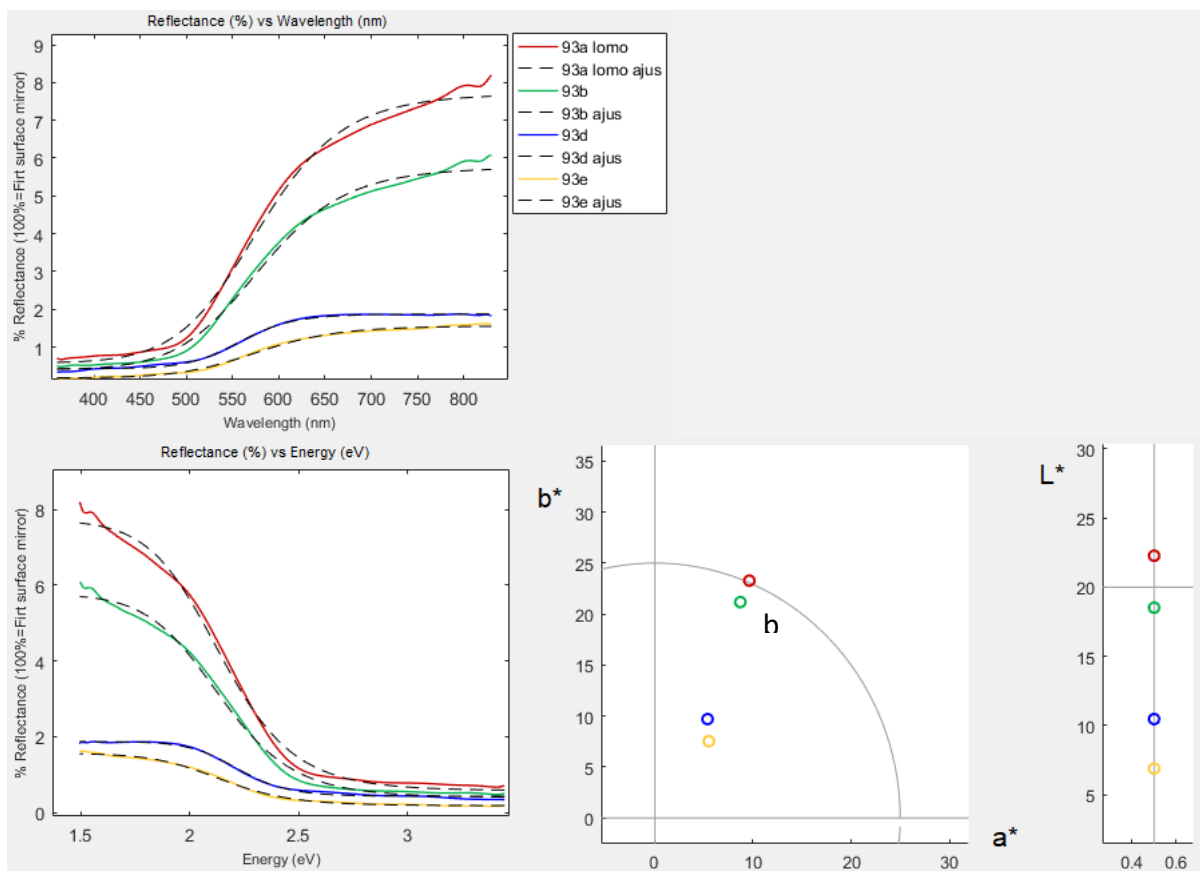


Figura 49. Curvas reflectancia para el objeto 93, lado frontal (envés), con las secciones de los espectros que se toman para realizar el ajuste. (i) reflectancia vs longitud de onda, reflectancia vs energía; (ii) los valores de b^* y L^* . Las curvas continuas son las curvas obtenidas y las líneas negras de puntos corresponden a las curvas de ajuste.

En la tabla 11 se observan los valores de las coordenadas de color para el objeto 093.

Tabla 11. Valores obtenidos para el objeto 93

objeto 93	COORDENADAS DE COLOR					Ajuste R vs LO (nm)			
	L*	a*	b*	C*	h*	A1	A2	x0	p
promedio	17,087	7,903	18,053	19,727	65,410	0,470	5,113	572,487	14,957
desvia_stand	6,03	2,24	7,31	7,57	3,77	0,10	2,97	12,23	3,94
coef var	35,3%	28,4%	40,5%	38,4%	5,8%	20,5%	58,1%	2,1%	26,3%

En la figura 50 se puede apreciar los valores de h* y su relación con los valores de Au y Cu, presentes en los objetos.

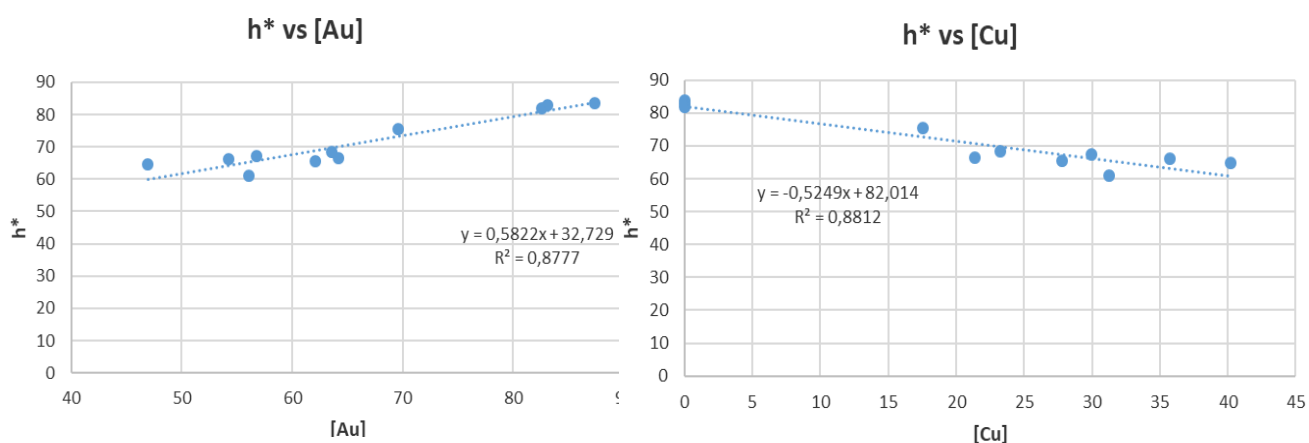


Figura 50. Relación lineal entre h* vs Au y h* vs Cu.

5.3 Discusión de resultados

5.3.1 Material orfebre de Teledellín:

En cada objeto se midieron varios puntos por medio de SEM-EDX y los resultados indicaron que las muestras estaban compuestas de oro y plata, excepto por el objeto M5, que no ha sido considerado en este estudio. Se realizaron mediciones de densidad para todas las muestras, incluidos los tres objetos del hallazgo de Amalfi. Teniendo en cuenta que la densidad del oro puro es de 19.30 g / cc y la densidad de la plata es de 10.49 g / cc, los resultados se encuentran entre el rango de valores para ambos metales. Sin embargo, el valor de M9 está fuera del rango mencionado, probablemente debido a su geometría

pequeña e irregular y al material contaminante que no ha permitido obtener el valor correcto del volumen del objeto. Los espectros mostraron la presencia de oro y plata, mientras que los objetos M1, M2, M4, M12 y M11A mostraron la presencia de cobre. Los resultados obtenidos por EDXRF resultaron semejantes a los obtenidos por EDX.

Por otro lado, para las muestras de Telemedellín hemos graficado los valores Au y Ag. Los porcentajes de objetos bimetálicos Au-Ag cumplen una relación lineal. Como se ha explicado en la parte teórica de EDXRF de este manuscrito. Esto puede observarse en la figura 51. Estas relaciones fueron demostradas de forma empírica por Roberto Cesareo cuando analizó una gran cantidad de objetos prehispánicos del Perú usando un equipo EDXRF similar al nuestro [6,7, 52].

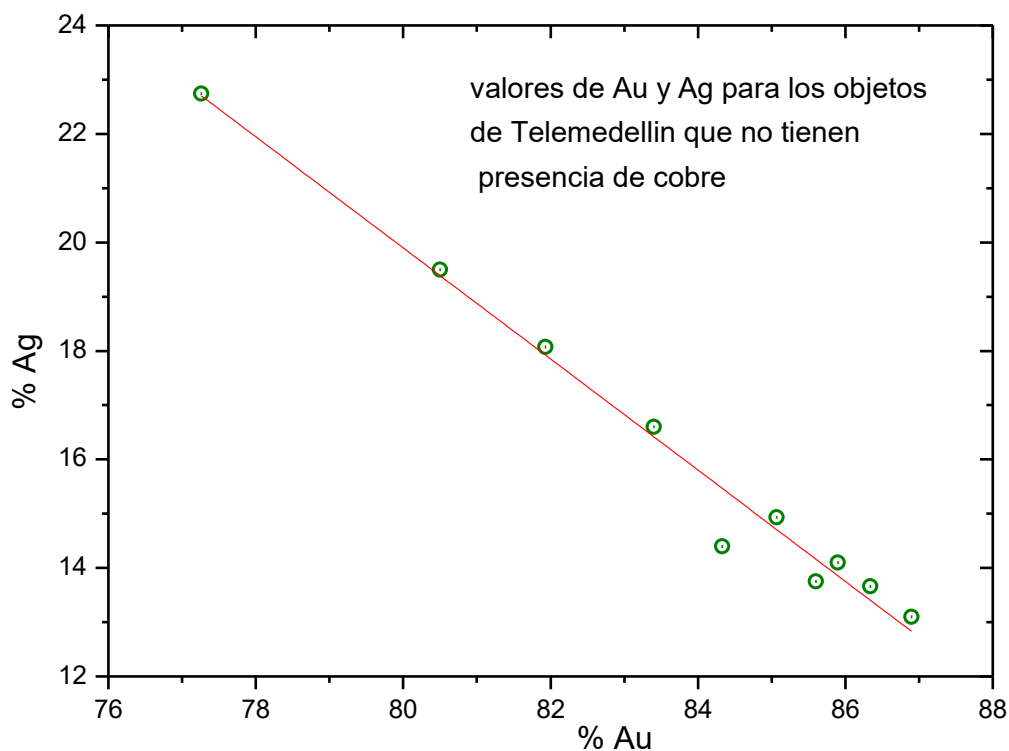


Figura 51. Relación entre los valores de Au vs Ag para los objetos de Telemedellín, estos valores fueron determinados por EDXRF.

Además, se logró hacer una relación ternaria para los valores encontrados de Au, Ag y Cu. Como se aprecia en la figura 52. Si hacemos la comparación con la relación ternaria de los valores obtenidos por EDX, para los objetos de Telemedellín, estos son muy semejantes.

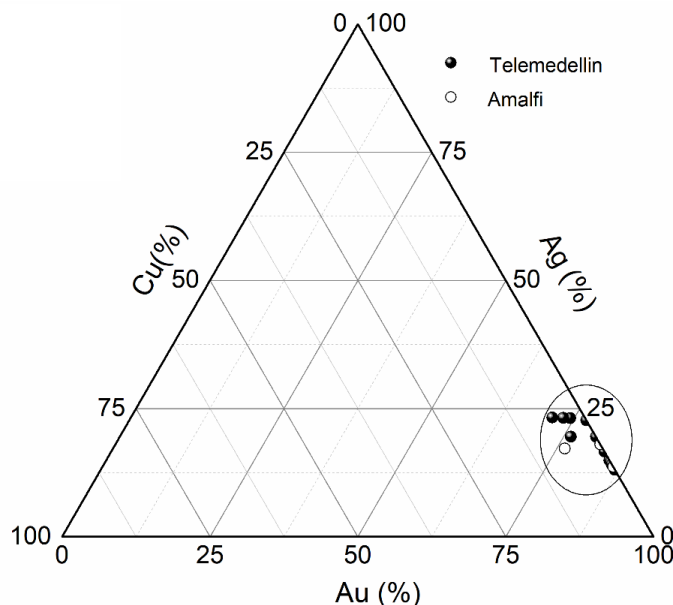


Figura 52. Relación ternaria Au-Ag-Cu para los objetos de Telemedellín y Amalfi de los valores obtenidos por EDXRF.

Los porcentajes de oro, plata y cobre determinados por EDXRF se corroboraron con muestras estándar [41- 43]. Los datos indican una superposición entre los contenidos elementales de Telemedellín y los artefactos de Amalfi.

Por otro lado, según los ajustes obtenidos por Maud, la estructura cristalográfica corresponde al tipo FCC (Face Center Cubic). Todos los patrones se refieren a una fase de metal FCC similar al oro y la plata. La forma curva de las muestras no permite obtener difractogramas óptimos y esto se puede observar en la línea de base. En una red FCC los cristalitos de Au y Ag están ocupados aleatoriamente por átomos de Ag o Au según su fracción atómica. De los resultados no hay posibilidad de distinguir por XRD el oro y la plata en estas aleaciones, porque los parámetros de la red de ambos elementos son prácticamente coincidentes: M9 (4.082 Å), M10 (4.077 Å), M11A (4.017 Å), M12A (4.082 Å) y M13 (4.085 Å), por lo que la única posibilidad de determinar la cantidad de uno de los componentes presentes es mediante EDXRF, como lo hemos logrado en este trabajo.

Paralelamente, se procedió al análisis metalográfico de dos fragmentos del objeto M2 y se obtuvieron las micrografías observadas en la figura 43. Los resultados muestran la presencia de una sola fase, que está de acuerdo con los resultados por XRD. Según lo observado los granos eran grandes y equiaxiales, con la presencia de maclas. Los diversos colores observados de grano a grano se deben a las diferentes orientaciones cristalográficas entre ellos. Además, se encontró una gran porosidad en las muestras, como pudo observarse en las imágenes por SEM, lo que puede explicar las bajas densidades encontradas en algunas de las muestras analizadas. Estos resultados indican que al menos el objeto M2 fue modificado por un proceso de recocido, lo que explica la porosidad. El material también podría haber sufrido cierto grado de deformación plástica para lograr la forma y el grosor deseados. La presencia de granos y maclas equiaxiales indican un proceso de recocido, que se ve reforzado por el hecho de que las muestras se encontraron dentro de la estructura para el tratamiento térmico de los cuerpos humanos [48].

En concreto, podemos decir que los resultados de todas las muestras analizadas en este trabajo contienen altos porcentajes de oro, con cantidades promedio de plata del 20%. Estos porcentajes están en el rango natural permisible de oro aluvial de Colombia, incluso en aquellas piezas que tienen un promedio de alrededor del 6% de cobre, aunque pueda parecer un tanto osado [49-50]. Esto significa que los artefactos no han sido aleados o purificados con otros elementos. Por otro lado, los objetos eran piezas muy pequeñas, como se aprecian en las imágenes y de elaboración muy sencilla, aparentemente formadas a partir de un conjunto más grande. Al ser objetos simples, no mostraron evidencia de soldadura o juntas mecánicas. Este resultado nos permite concluir que algunas piezas fueron hechas con moldes (técnica de cera perdida). En cuanto al origen de la materia prima para la fabricación de los objetos del Valle de Aburra, actualmente no hay estudios conocidos que confirmen la existencia de oro aluvial en esta región. Sin embargo, existe una alta probabilidad de que las cuencas fluviales cercanas a las laderas arrastren pequeños porcentajes de oro aluvial. Por otro lado, desde la época de la conquista, se han documentado procesos de intercambio de mercancías con el

valle de San Nicolás y con la meseta de San Cristóbal (donde hay fuentes mineras) [52, 53]. Ambos sitios se encuentran a unos 30 km del valle de Aburra. Por otro lado, este tipo de estudio arqueométrico permite comprender y proponer nuevas investigaciones que contribuyan a la comprensión de los procesos metalúrgicos desarrollado por los antiguos habitantes de esta zona del país.

Queda por saber si en alguna parte de Antioquia existieron posibles centros para la fabricación de artefactos metálicos o si cada grupo tenía sus propias tecnologías para el procesamiento de materiales. En cuanto a las piezas de Amalfi, mostraron una composición similar a las del valle de Aburra. Esto significa que muy probablemente el oro aluvial también se utilizó como materia prima en esta región de Antioquia, una suposición que tiene sentido porque en esta región y sus alrededores hay varias cuencas donde se ha extraído oro aluvial, tal como hemos descrito en la sección correspondiente.

5.3.2 Material de la estructura para tratamiento térmico de cuerpos humanos de Teledellín

Los espectros Mössbauer obtenidos a 300 y 77K que están ilustrados en la Figura 44 resultan de una parte central cuadrupolar y de un sexteto magnético con líneas ensanchadas y asimétricas. Se anota una evolución de las proporciones con un crecimiento de la parte magnética a 77K. Los espectros Mössbauer fueron ajustados con dos componentes: una cuadrupolar descrita con un doblete de lorentziana y una magnética con una distribución de campos hiperfinos, los corrimientos isoméricos tienen valores muy parecidos. Los valores ajustados de los parámetros hiperfinos se visualizan en la tabla 5. Los valores de corrimiento isomérico son típicos de la presencia exclusiva de Fe^{3+} , tanto a 300K como a 77 K, excluyendo así la presencia de sitios con Fe^{2+} . Los valores de campos hiperfinos y de corrimientos cuadrupolares permiten atribuir esta contribución a Fe dentro de goethita y/o de hematita. La variación de las proporciones de sextetos y dobletes frente a la temperatura está relacionada al comportamiento superparamagnético de muy pequeñas partículas. El sexteto no

podría ser un ferrihidroxido porque el campo es muy grande para ser uno de ellos.

Hay que señalar que dentro de la estructura del horno crematorio se hallaron objetos de oro-plata deformados por calor y es necesario recordar que la temperatura de fusión del oro es de 1064 °C. Debemos tomar en cuenta que la hematita bien cristalina se encuentra a 1000 °C, por tanto, podemos especular que las temperaturas de las muestras no alcanzaron más de esta temperatura. La hematita que se observa del sexteto es no estequiométrica y es típico de una distribución de tamaños de partícula, y tiene sustitución catiónica. Los difractogramas mp1 y mp2 muestran solo dos fases cristalinas mientras que mp3 muestra una fase más, que corresponde a hematita. El doblete super paramagnético, en las tres muestras, no logra desdoblarse en un sexteto aun a 77 K. Como se observa en el espectro de mp3, el BHF es más intenso que en mp1 y mp2. Y esto ha permitido observar la fase mineralógica de la hematita en esta muestra mp3. Tal como hemos mencionado no hay gran cantidad de hematita cristalina y tal como se corrobora con la información Mössbauer y XRD.

La estructura de la Pengita admite la presencia de átomos de hierro. De acuerdo con A. Pavese [55], los iones de hierro (III) pueden reemplazar el Al en un ambiente octaédrico. En forma concreta, para XRD comparando la forma cualitativa, dos de los tres especímenes muestran resultados similares, en el sentido de que 1 y 2 tienen las mismas características, pero estos son marcadamente diferentes en comparación con el espécimen mp3. Sin embargo, con el análisis Mössbauer sucede que las tres muestras son muy semejantes. Debemos notar que la sensibilidad de la XRD es distinta al de la espectroscopía Mössbauer. Mientras XRD está inspeccionando la cantidad de fases cristalográficas (ponderadas de acuerdo con la densidad al cuadrado), la señal de Mössbauer es generada por el entorno local alrededor de los átomos de Fe que se encuentran en las muestras examinadas. En cualquier caso, Mössbauer tiene la ventaja de ser específico para las fases que contienen Fe, hasta el punto de que puede evaluar la presencia de diversos entornos locales no percibidos por XRD.

De los parámetros obtenidos por Maud vemos que la hematita tiene el tamaño de cristalito más pequeño que los demás, esto también nos dice que, si existe hematita en las otras muestras, estas se ven solapadas por los otros

cristales presentes. En concreto, podemos decir que los tres patrones XRD están dominados por la presencia de cuarzo, que Mössbauer ignora, simplemente porque no hay resonancia con los átomos de Silicio. En este punto y para disipar algunas dudas razonables que tenemos sobre la existencia de algunas fases (no evaluada con XRD), pero que probablemente esté presente debido al magnetismo observado por Mössbauer, podría ser sensato preparar unas muestras para ser medidas por XRD. Esto se haría separando con un imán los componentes magnéticos de las muestras originales.

5.3.3 Objetos del MUUA

Las cantidades determinadas por EDXRF de todos los objetos tenían presencia de Au, Ag y Cu, con excepción de los objetos 24, 30 y 184 que solos presentaron Au y Ag. En los objetos de composición ternaria los valores de Ag permanecieron en el rango de 10 y 13.30%, para estos objetos las cantidades de cobre determinadas indican que este tipo de objeto corresponde a una aleación tipo tumbaga como lo señala Cesareo [7]. Por la forma y dimensiones de los objetos la mayoría fueron elaborados por la técnica de la cera perdida. Los objetos 24, 30 y 184 al parecer fueron elaborados con oro aluvial ya que estos no presentaron evidencia de cobre.

De los análisis por colorimetría podemos decir que existe una correlación directa (88%) entre h^* (tono) y la concentración de oro [Au] y también una alta correlación negativa (88%) con la concentración de cobre (ver figura 50). Esto se debe a que la concentración de plata [Ag] es casi la misma para todas las muestras evaluadas y, debido a eso, un aumento de oro necesario implica una disminución del cobre. Se puede suponer que las variables que explican el otro 12% son los errores en las mediciones en ambos métodos y el efecto de las pequeñas diferencias en la concentración de plata.

También hemos graficado los valores de Au y Cu, obtenidos por EDXRF, para observar la relación que hay entre estos dos elementos entre los objetos de composición ternaria.

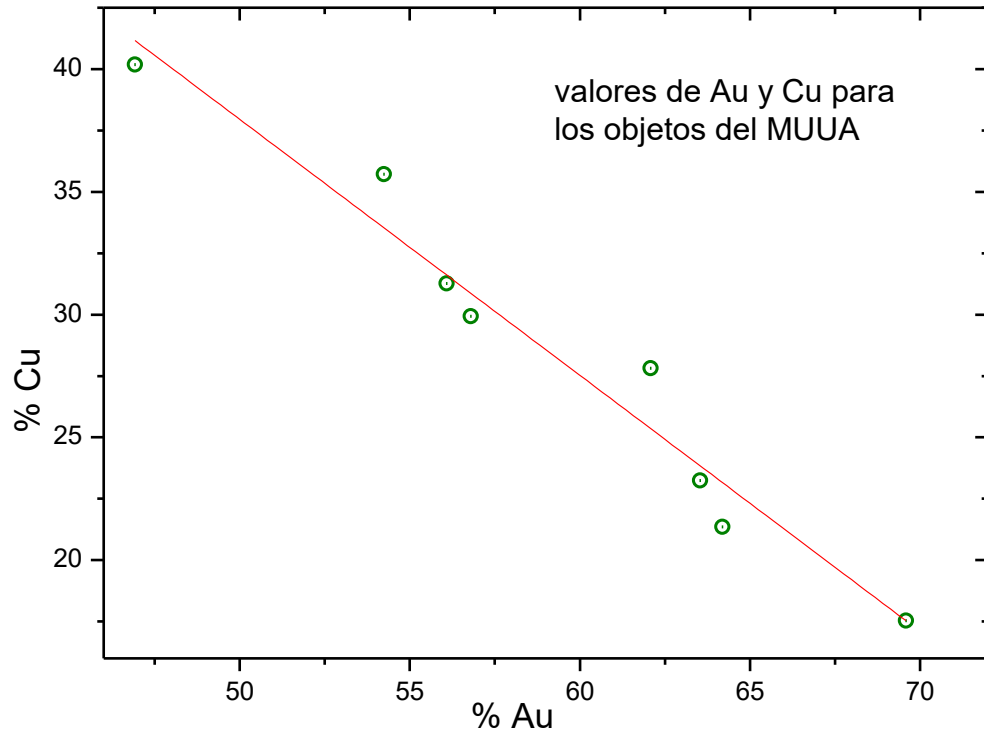


Figura 53. Relación entre los valores de Au vs Cu para los objetos del MUUA, estos valores fueron determinados por EDXRF.

Asimismo, hemos construido unos mapas para ubicar a cada objeto de acuerdo a su lugar de origen y los diversos contenidos de Au, Ag y Cu. Estos mapas pueden apreciarse en las siguientes figuras 54 y 55.

Objetos de Teled Medellín y municipio de Amalfi

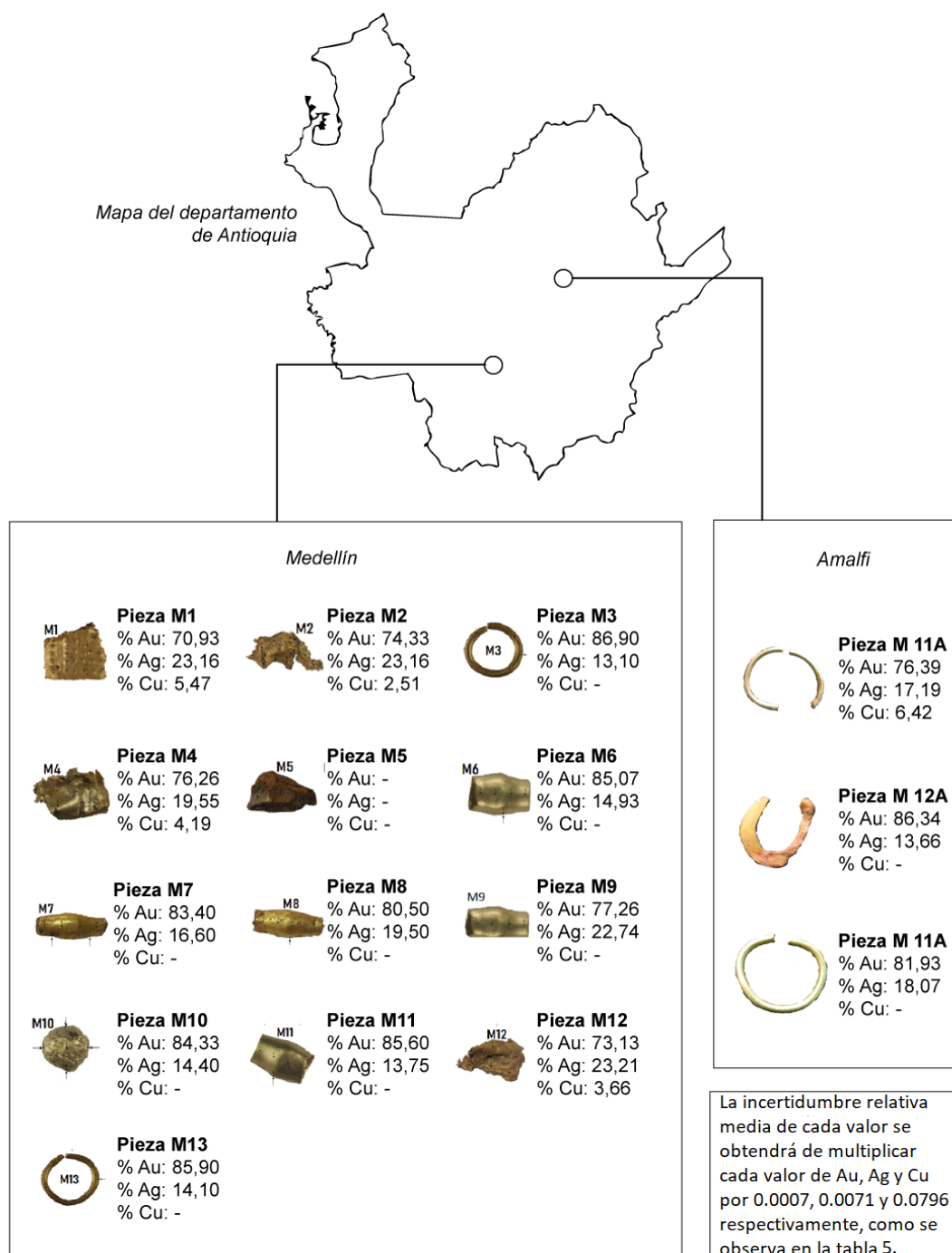


Figura 54. Mapa con la ubicación de cada objeto para Teled Medellín y Amalfi y sus respectivos Porcentajes de Au, Ag y Cu.

Observando los contenidos de Au, Ag y Cu podemos notar que los objetos M3 y M12A tienen valores cercanos, lo mismo sucede con: M11 y M13; M7, 184 y 30; 98 y el lado frontal de 23.

Objetos del MUUA

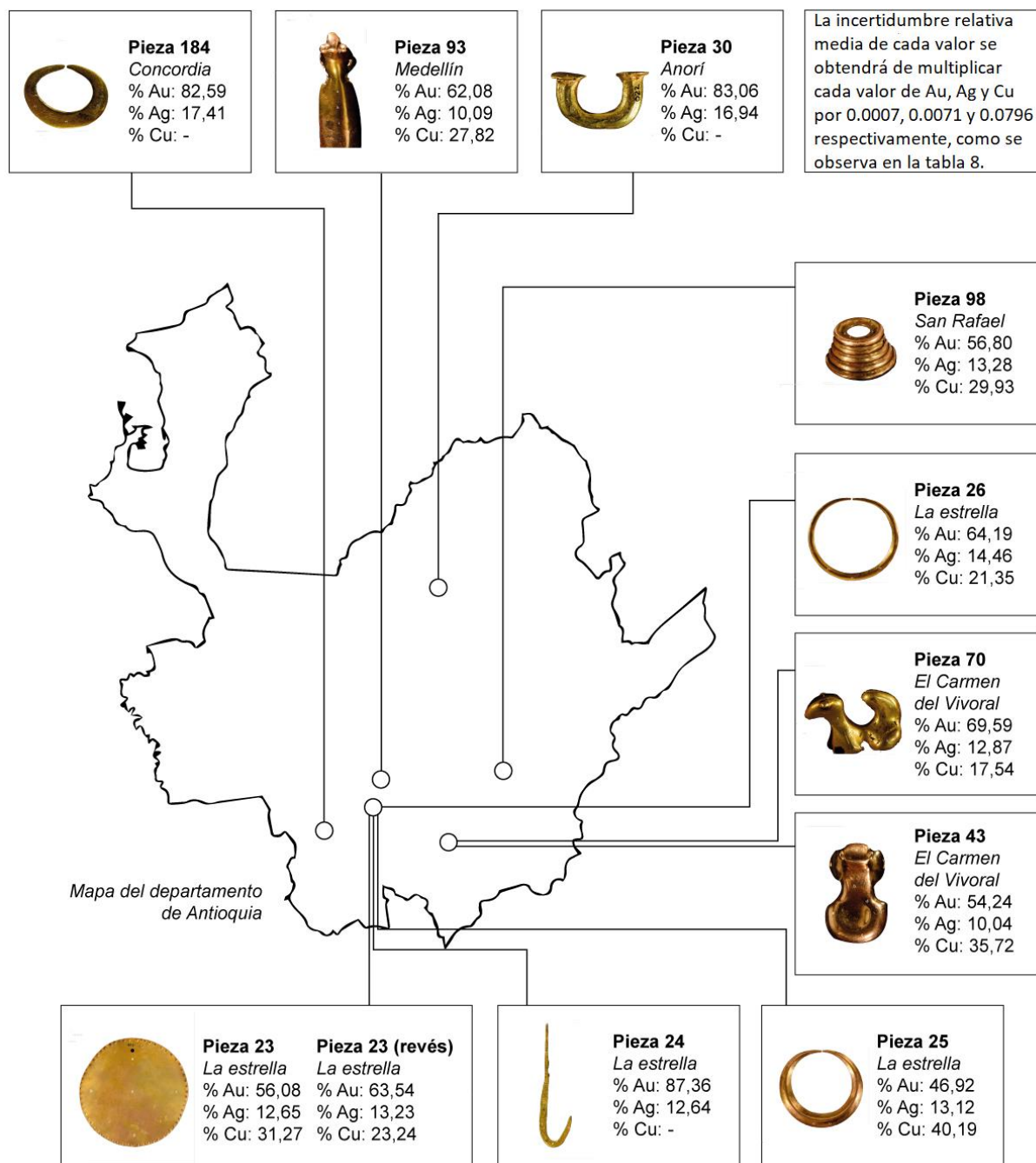


Figura 55. Mapa con la ubicación de cada objeto para los objetos del MUUA y sus respectivos porcentajes de Au, Ag y Cu.

6. CONCLUSIONES

En primer lugar, con respecto al equipamiento utilizado en esta investigación, podemos decir que es posible ensamblar y poner a disposición una cadena de EDXRF a bajo costo, que sea confiable, cuya manipulación sea segura y de versátil aplicación sobre materiales de patrimonio cultural. Todos los resultados obtenidos por EDXRF han sido corroborados con muestras patrones de Au, Ag y Cu. Esta cadena implementada en los ambientes del grupo de Estado sólido (UdeA) es del primero en su tipo en Colombia y el primero que ha sido aplicado para estudiar material orfebre de distintos lugares del departamento de Antioquia. Podemos decir que el grupo humano con el que cuenta el instituto de física de la UdeA es capaz de construir equipos sofisticados para que sean aplicados a estudiar diversos materiales del patrimonio cultural colombiano.

Con respecto a los objetos orfebres de Telemedellín y Amalfi podemos decir que las piezas estudiadas están compuestas de Au, Ag y Cu, y en algunos casos solo de Au y Ag, según el análisis elemental realizado por SEM-EDX y corroborado por EDXRF. Los análisis realizados por XRD indican que solo hay una fase en todas las muestras, y esto se verificó con el análisis metalográfico realizado. En base a los resultados de la composición elemental y los análisis metalográficos de los objetos metálicos, podemos afirmar que los metales utilizados no fueron sometidos a ningún proceso de aleación, sino que fueron manipulados en su forma original (a medida que fueron extraídos). Debido a que la gran mayoría de los objetos encontrados en Telemedellín no tenían cobre en su composición y el cobre encontrado en cuatro objetos no excedió el valor de 5.5% y, como lo afirmó David Scott en un artículo de 1983 [49], podemos decir que las piezas fueron manipuladas en su forma original de extracción. La única pieza de Amalfi (M11A), donde se ha determinado un valor superior al 6%, es posiblemente la única pieza intencionadamente aleada. La forma de las muestras y los resultados micro estructurales sugieren que las piezas fueron fabricadas por fundición, deformación mecánica y luego recocido.

Los resultados obtenidos para las muestras del municipio de Amalfi muestran mucha similitud con los obtenidos para las muestras de Telemedellín, ya que fueron corroborados por EDXRF, esto se corrobora con los valores de los

parámetros de red que en todos los casos son muy similares. El nivel de manipulación de la materia prima utilizada es admirable, y la fabricación de los objetos refleja un excelente trabajo de orfebrería y el alto nivel metalúrgico que se había alcanzado cuando se fabricaron. Esto confirma una vez más la sofisticación de la técnica utilizada, que también se ha observado en otras culturas sudamericanas [54-56]. Los objetos M2, M4 y M12 dan indicaciones visuales de la temperatura a la que fueron sometidas y que conllevaron a su deformación. Además, el porcentaje de oro, plata y cobre en estos objetos lleva a suponer que podrían haber superado una temperatura de aproximadamente 1000 grados centígrados aproximadamente [48].

Con respecto al material de la estructura para tratamiento térmico de cuerpos humanos, podemos decir que el hierro presente solo está en forma de Fe^{3+} . Los difractogramas mp1 y mp2 muestran solo dos fases cristalinas mientras que mp3 muestra una fase más, que corresponde a hematita. El doblete superparamagnético, en las tres muestras, no logra desdoblarse en un sexteto aun a 77 K. Tal como hemos mencionado no hay gran cantidad de hematita cristalina y tal como se corrobora con la información Mössbauer y XRD. No podemos obtener con precisión la temperatura a la que estuvieron sometidas cada muestra. Sin embargo, podemos decir que estas muestras no tuvieron interacción cercana con el fuego usado para los procesos térmicos de cuerpos humanos.

Con respecto a los objetos pertenecientes al MUUA, se ha logrado obtener los valores elementales con el equipo portátil de EDXRF, en este caso la mayoría de las muestras pertenecen a la aleación tipo tumbaga. Los análisis por color nos dicen que hay una relación directa entre h^* (tonalidad) y las cantidades de Au y Cu. El análisis colorimétrico ha sido muy útil y nos permitió correlacionar valores elementales con las tonalidades de los objetos. Esto también se ha visto demostrado en trabajos llevados a cabo por diversos investigadores [59-61].

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Ignacio Montero Ruiz I. ARQUEOMETRÍA: CAMBIOS Y TENDENCIAS ACTUALES. Trabajos de prehistoria 64, No 1, Enero-Junio 2007, pp. 23-40, ISSN: 0082-5638.
- 2- Carl Langebaek. Metalurgia Quimbaya: Chamanismo y cambios históricos de una tradición prehispánica en Colombia. Libro: El tesoro Qumbaya. Páginas 291-295. Madrid, España, 2016.
- 3- Corporación Sipah. Orfebrería y rituales funerarios sitio arqueológico canal parque teledellín, Monografía sobre el hallazgo arqueológico. Medellín, noviembre del 2016.
- 4- <http://www.elcolombiano.com/antioquia/hallazgo-de-hace-2-500-anos-en-sede-de-teledellin-LI3684937>.
- 5- <https://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol27num1/articulos/arqueometria-en-mexico.html>
- 6- Roberto Cesareo et al. Multilayered artifacts in the pre-Columbian metallurgy from the North of Peru. Appl. Phys. A 113: 889. <https://doi.org/10.1007/s00339-013-7738-8>, 2013.
- 7- Roberto Cesereo, Evolution of Pre-Columbian Metallurgy from the North of Peru Studied with a Portable Non-invasive Equipment Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence. Journal of Materials Science and Engineering B 1, 48-81, 2011.
- 8- https://www.go2peru.com/spa/destinos_arqueologicos_peru.htm
- 9- Clemenzia plazas. Inventario de orfebrería Quimbaya clásico. Libro: El tesoro Qumbaya. Página 277. Madrid, España, 2016.
- 10- Carl Langebaek. La arqueología Quimbaya y la maldición de Midas. Libro: El tesoro Qumbaya. Páginas 279-289. Madrid, España, 2016.
- 11- Nigel Meeks. Pre-hispanic goldwork in the British Museum: some recent technological studies. Núm. 44-45, Boletín Museo del Oro, 1998.
- 12- M.A. Uribe. La orfebrería Quimbaya tardía. Una investigación en la colección del museo del oro. Boletín del Museo del Oro, 31, páginas 31-124, 1991.
- 13- Alicia Perea, Ana Verde C. y Andrés Gutierrez, editores científicos. El Tesoro Quimbaya. Museo de América, Madrid 2016.
- 14- Diana Castro Montes y Andrés Sandoval. Estudios arqueométricos en la metalurgia colombiana: aproximación bibliométrica y análisis de la situación actual. Libro de resúmenes de Lasmac 2015, Quito.
- 15- Martín-Torres, M. et al., Archaeometallurgy in Colombia: Recent Developments. Archaeology International, No. 20, 80-84, 2017.
- 16- Camilo Marín Villar. La Sorprendente Tecnología Metalúrgica Prehispánica, Metal Actual, No 24. Bogotá, Colombia, 2014.
- 17- Vicente Restrepo, Estudio sobre las minas de oro y plata de Colombia Editorial: Bogotá: Imprenta de Silvestre Ubicación geográfica: Colombia.

- 18- Diez Ramírez, J.P., 2015, Implementación del Plan de Manejo Arqueológico “Actividades de Rescate, Monitoreo Arqueológico Permanente y Rescate en caso de Hallazgos durante el Monitoreo para el proyecto Nueva Sede Teled Medellín”. Autorización de intervención arqueológica ICANH 4811 de Abril 01 de 2015. Canal Teled Medellín– Corporación SIPAH. Municipio de Medellín, Antioquia. Investigación en curso.
- 19- Diez Ramírez, J. P., 2016, Programa de Arqueología Preventiva (P.A.P) - Actividades de Reconocimiento y Prospección Arqueológica para el Proyecto Urbanístico Escobero Norte. Autorización de intervención arqueológica 5029 de Julio 13 de 2015. Promotora de Proyectos de Envigado S.A.S – UMBRAL Propiedad Raíz – Corporación SIPAH. Municipio de Envigado, Antioquia. Colombia. <https://www.icanh.gov.co> (Library on line)
- 20- Universidad de Antioquia. Los rostros de Antioquia, catálogo Región Andina. Editado por el Museo universitario de la universidad de Antioquia, 2017.
- 21- Manual de Producción y Consumo Sostenible, Gestión del Recurso Hídrico. Editado por Corantioquia, 2016.
- 22- Gonzalo Castellano V. Régimen jurídico del patrimonio arqueológico en Colombia. 3ra edición, Instituto Colombiano de antropología e historia, Bogotá, 2011.
- 23- <https://enciclopedia.banrepcultural.org/index.php/Quimbaya>
- 24- Marco Ferretti. The investigation of ancient metal artefacts by portable X-ray fluorescence devices. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29, 1753, 2014.
- 25- <https://sites.google.com/site/nuclearremotelaboratory/x-ray/x-ray-tube>
- 26- Peter Brouwer. Theory of XRF. PANanalytical B.V., the Netherlands, 2010.
- 27- Shackley M.S. X-Ray Fluorescence (XRF): Applications in Archaeology. In: Smith C. (eds) Encyclopedia of Global Archaeology. Springer, New York, NY
- 28- Rafal Sitko y Beata Sawizsa. Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry. Chapter 8 of X-ray spectroscopy, Edited by Shatendra K. Sharma, 2012.
- 29- Sherman, J. The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures, *Spectrochimica Acta*, Vol. 7, pp. 283–306, 1955.
- 30- Shiraiwa, T. y Fujino, N. Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis, *Japan Journal of Applied Physics*, Vol. 5, pp. 886–899, 1966.
- 31- Mantler, M. X-ray fluorescence analysis of multiple-layer films, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 188, pp. 25–35, 1986.
- 32- Van Dyck, P.M.; Török, S.B.; Van Grieken, R.E. Enhancement effect in X-ray fluorescence analysis of environmental samples of medium thickness, *Analytical Chemistry*, Vol. 58, pp. 1761–1766, 1986.
- 33- He, F.; Van Espen, P.J. General approach for quantitative energy dispersive X-ray fluorescence analysis based on fundamental parameters, *Analytical Chemistry*, Vol. 63, pp. 2237–2244, 1991.

- 34- V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 63-68. Doi: 10.1016/j.sab.2006.12.002.
- 35- Germán Ricaute. *Curso de teoría del color*, Universidad de Antioquia.
- 36- D. Malacara. "Color, Visión and Colorimetry. Theory and Applications". SPIE Press, 2002.
- 37- S. Westland, C. Ripamonti, V. Cheung. "Computational Colour Science using MATLAB". Wiley and Sons, 2012.
- 38- R.S. Berns. "Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology". J. Wiley and Sons, 2000.
- 39- R.D. Lozano. "El Color y su Medición". Editorial AmericaLee, Buenos Aires, 1978.
- 40- B.D. Cullity. *Elements of x-ray diffraction*. Second edition. Addison Wesley Publishing Company, Inc., 1978.
- 41- <http://maud.radiographema.eu/>
- 42- Gibb, T.C. *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.
- 43- Vertez, A; Korecz, L and Burger, K. *Studies in physical and theoretical chemistry, Mössbauer spectroscopy*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- 44- V.L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy: The textbook for students of the senior courses of higher educational institutions*. The russian academy of sciences institute for physics of microstructures, 2014.
- 45- Stefano Ridolfi, 2013, *Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Analyses of Cultural Heritage*. Joint ICTP-TWAS Workshop on Portable X-ray Analytical Instruments for Cultural Heritage.
- 46- Roberto Cesareo, R. *et al.*, Radiography and transmission measurements on gold and silver from the Moche tomb "Señora de Cao". *Radiology and Diagnostic Imaging*. Volume 1(1), 1-6, 2016.
- 47- Antonio Brunetti *et al.*, A high-quality multilayer structure characterization method based on X-ray fluorescence and Monte Carlo simulation. *Appl. Phys. A.*, 118, 497–504, 2015.
- 48- Sidney Avner, *Introduction to physical metallurgical*, Second edition, McGraw Hill, chapters 2-4, 1974.
- 49- David Scott, 1983, The deterioration of gold alloys and some aspects of their conservation, *Studies in Conservation*, 28:4, 194-203, DOI: 10.1179/sic.1983.28.4.1
- 50- Chapman, R.J. *et al.*, Microchemical Characterization of Alluvial Gold Grains as an Exploration Tool. *Gold Bulletin*, Volume 35(2), 53-65, 2012.
- 51- Obregón-Cardona, M., *Unidades habitacionales y cambio social una mirada comparativa a contextos del área intermedia en mesoamérica*. Tesis para obtener el grado de maestro en antropología universidad nacional autónoma de México, facultad de filosofía y letras instituto de investigaciones antropológicas, México, 2008.
- 52- Gnecco, C., 1996, Relaciones de intercambio y bienes de elite entre los cacicazgos del suroccidente de Colombia. En *Caciques, Intercambio y Poder: Interacción Regional en*

- Área Intermedia de las Américas, editado por Carl Langebaek y Felipe Cárdenas, pp.175-196, Universidad de los Andes, Bogotá.
- 53- L. Duque Gómez. Los Quimbayas. Ediciones Autores Antioqueños, vol 63, Medellín, Colombia, 1991.
- 54- FM. Hayashida et al. A pre-Columbian copper alloy smelting furnace: Mössbauer and XRD study of the firing conditions. *Hyperfine Interact* (2014) 224: 161. <https://doi.org/10.1007/s10751-013-0762-4>
- 55- Alessandro Pavese et al. Tetrahedral order in phengite 2M1 upon heating, from powder neutron diffraction and thermodynamic consequences. *European Journal of Mineralogy* 11:309-320, august 1999.
- 56- María Alicia Uribe, Mujeres Calabozos, brillo y tumbaga: símbolos de vida y transformación en la orfebrería Quimbaya temprana. *Boletín de Antropología. Departamento de Antropología, Universidad de Antioquia. Medellín, vol. 19 N, pages 61-93, 2005.*
- 57- Roberto Cesareo, *et al.*, Analysis of the spectacular gold and silver from the Moche tomb 'Señora de Cao'. *X ray Spectrometry* vol. 45, issue 3, 138-154, 2016.
- 58- Alicia Perea *et al.*, Pre-hispanic goldwork technology. The Quimbaya Treasure, Colombia. *Journal of Archaeological Science* 40, 2326-2334, 2013.
- 59- Cristian Cretu and Elma van der Lingen, Coloured gold alloys. *Gold Bulletin* 32(4), 1999.
- 60- Salvatore Lorusso *et al.* Colorimetry applied to the field of cultural heritage: examples of study cases. *Conservation Science in Cultural Heritage*, 7, 2007.
- 61- M.A. Uribe y M. Martín-Torres, Typology, technology, composition and context of Muisca metalwork (Colombia, AD 600-1800): *Journal of Open Archaeology Data* 1:e4, 2012. (DOI <http://dx.doi.org/10.5334/4f60dd6baa298>)

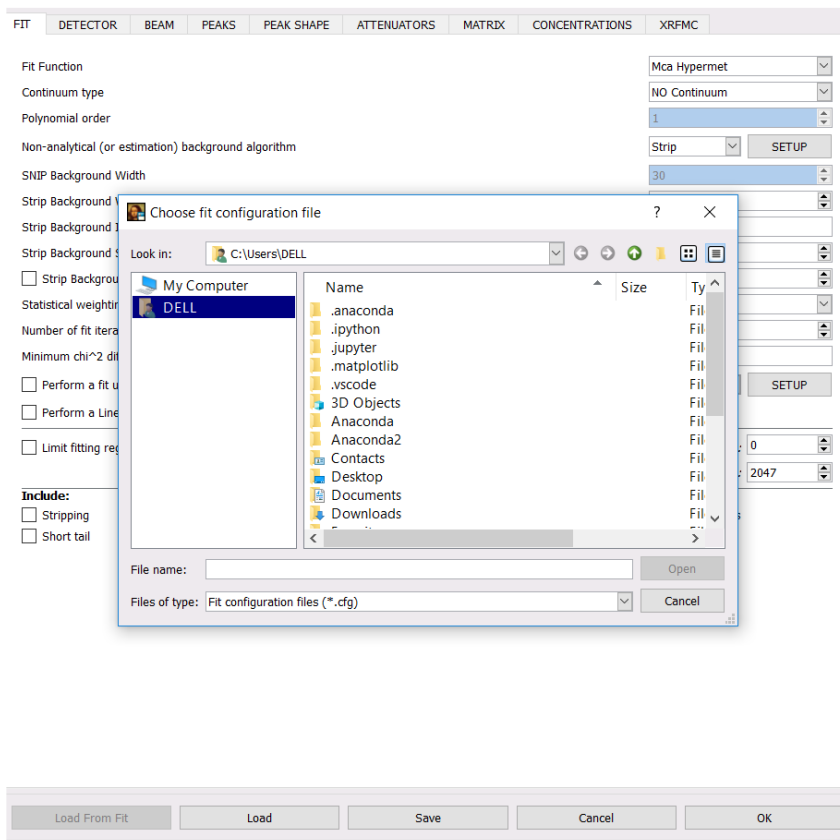
ANEXOS

A1. PROCEDIMIENTO DE AJUSTE PARA UN ESPECTRO DE EDXRF USANDO EL PYMCA

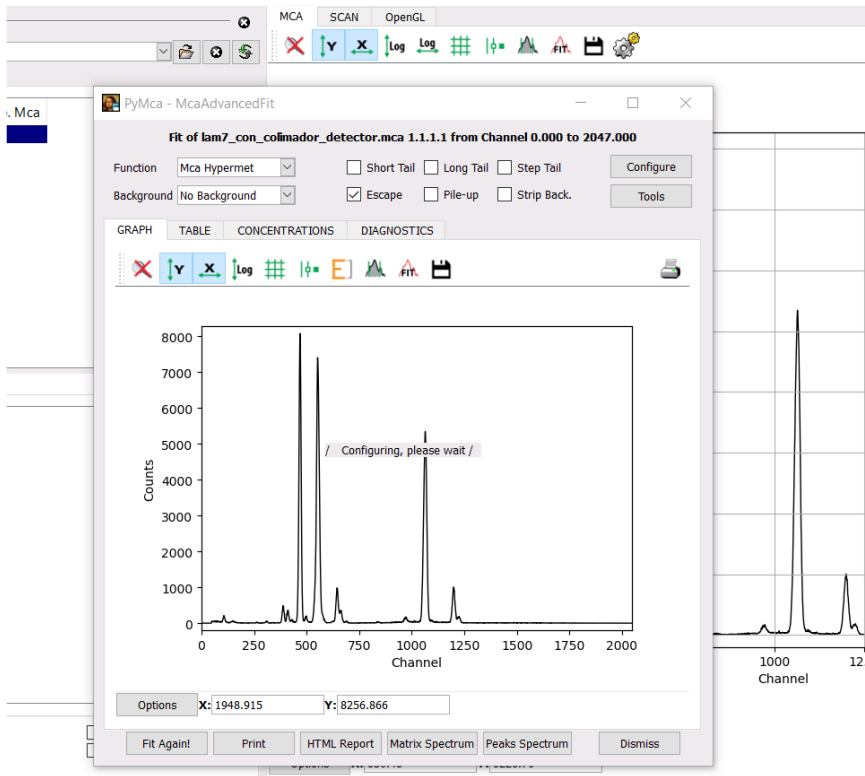
Para cuantificar con el Pymca se abre un archivo de un material compuesto por los mismos elementos de nuestro archivo de configuración. La muestra incógnita debe tener el mismo número de elementos presentes de la muestra patrón. Podría tener uno o dos elementos menos, pero los resultados no podrían ser los correctos. Se procede así:

- 1- Abrir el archivo del espectro medido que se quiere cuantificar.
- 2- Luego presionar la opción “replace”
- 3- Elegir la opción “configure” y en la ventana emergente buscar la opción “Load”

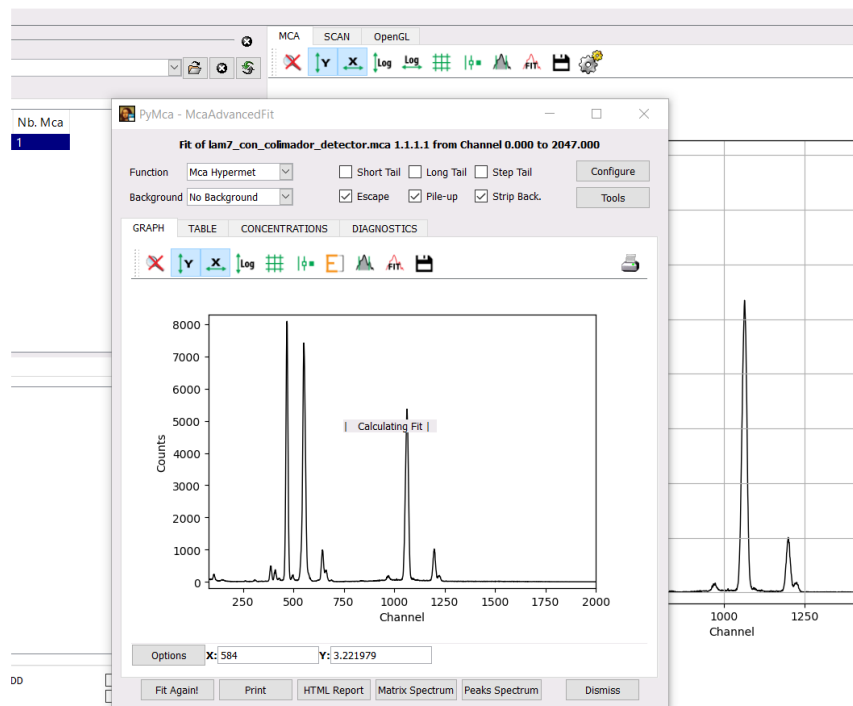
Y se busca el archivo de extensión “cfg” que se ha guardado en el procedimiento de configuración. Se debe observar la siguiente ventana:



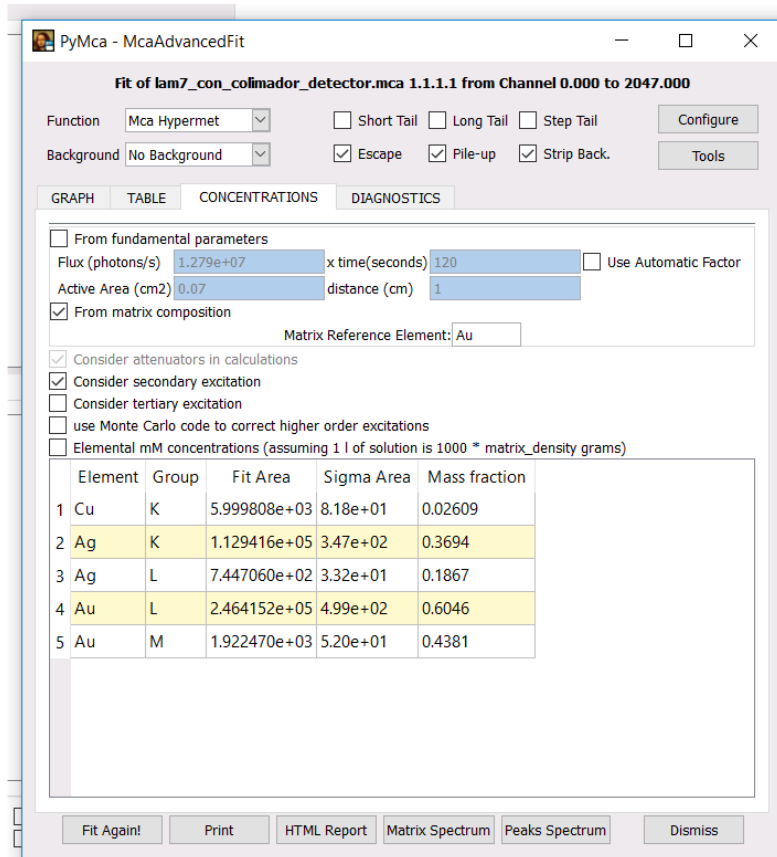
- 4- Al encontrar el archivo de configuración (archivo_configuracion_Au_Ag_Cu) se presiona abrir y seguido se presiona la ventana de “ok”, se verá lo siguiente:



5- Se presiona Fit again



6- Al final se puede observar los valores calculados, tal como se muestra en la ventana siguiente:



7- Se puede guardar una copia de la tabla si seleccionamos la ventana HTML Report, como se muestra a continuación:

C:\Users\DELL\lam7_con_colimador_detector.mca_1.1.1.1.html

PyMCA : Advanced Fit Results

Source: [C:\Users\DELL\Desktop\FIX_140319\lam7_con_colimador_detector.mca]
 Selection: lam7_con_colimador_detector.mca 1.1.1.1
 Parameters: lam7_con_colimador_detector.mca_1.1.1.1.fit

Spectrum, Continuum and Fitted values :

Fit Parameters :

FIT parameters	
Region of Fit	80 - 2000
Number of iterations	6
Chi square	2.3394
Last Chi square difference	0.0096 %
Calibration parameters	
Zero	-6.324492E-02 +/- 5.87250E-04
Gain	2.08430E-02 +/- 8.9857E-07
Noise	1.76381E-01 +/- 2.75696E-03
Fano	1.18416E-01 +/- 2.26917E-03
Sum	6.61066E-09 +/- 4.37319E-10
Continuum parameters	
Type	Strip Background
Strip Constant	1.00000
Strip Iterations	4000
Strip Width	2
Smoothing Filter Width	11

Concentrations:

8- 8- Desde este reporte se puede seleccionar los valores obtenido para poder almacenarlos en una hoja de datos.

C:/Users/DELL\lam7_con_colimador_detector.mca_1.1.1.1.html

Concentration parameters

Type	Strip Background
Strip Constant	1.00000
Strip Iterations	4000
Strip Width	2
Smoothing Filter Width	11

Concentrations:

Element	Group	Fit Area	Sigma Area	M	a	s	s
Cu	K	5.999808e+03	8.18e+01	0.02609			
Ag	K	1.129416e+05	3.47e+02	0.3694			
Ag	L	7.447060e+02	3.32e+01	0.1867			
Au	L	2.464152e+05	4.99e+02	0.6046			
Au	M	1.922470e+03	5.20e+01	0.4381			

Fit Peak Results:

Element	Group	Fit Area	Sigma
Cu	K	5.999808e+03	8.18e+01
	KL2	1.739677e+03	2.37e+01
	KL3	3.407838e+03	4.64e+01

A2. CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE

Se harán los cálculos de las incertidumbres tomando en cuenta los valores de 3 láminas patrones que estaban compuestas de Au, Ag y Cu.

Datos de partida:

Id std	Au_nom	Ag_nom	Cu_nom	Au_exp	Ag_exp	Cu_exp
lam 5	70.50	29.00	0.50	69.58	29.75	0.67
lam 6	76.00	23.50	0.50	75.15	24.38	0.47
lam 9	90.50	8.50	1.00	90.22	8.35	1.42

Se eliminan primero los errores sistemáticos del PyMCA calculando los parámetros de la regresión:

CONCENTRACIÓN_EXP - CONCENTRACIÓN_NOM

se obtiene:

$$\text{Au_nom} = 3.223 + 0.968 * \text{Au_exp}$$

$$\text{Ag_nom} = 0.489 + 0.953 * \text{Ag_exp}$$

$$\text{Cu_nom} = 0.185 + 0.565 * \text{Cu_exp}$$

Estas ecuaciones lineales son las correcciones que deben ser aplicadas a las concentraciones experimentales Au_exp, Ag_exp e Cu_exp para obtener las concentraciones nominales, es decir, para eliminar los errores sistemáticos del PyMCA.

Los valores correctos de Au, Ag y Cu están dados por:

$$\text{Au_corr} = 3.223 + 0.968 * \text{Au_exp}$$

$$\text{Ag_corr} = 0.489 + 0.953 * \text{Ag_exp}$$

$$\text{Cu_corr} = 0.185 + 0.565 * \text{Cu_exp}$$

Id std	Au_nom	Ag_nom	Cu_nom	Au_exp	Ag_exp	Cu_exp	Au_corr	Ag_corr	Cu_corr
lam 5	70.50	29.00	0.50	69.58	29.75	0.67	70.58	28.84	0.56
lam 6	76.00	23.50	0.50	75.15	24.38	0.47	75.97	23.72	0.45
lam 9	90.50	8.50	1.00	90.22	8.35	1.42	90.56	8.45	0.99

En este punto evaluamos los errores aleatorios, expresados por la desviación relativa de los valores correctos de los valores nominales:

$$\text{DESVIACIÓN_RELATIVA} = (\text{VALOR_CORRECTO} - \text{VALOR_NOMINAL}) / \text{VALOR_NOMINAL}$$

En la práctica:

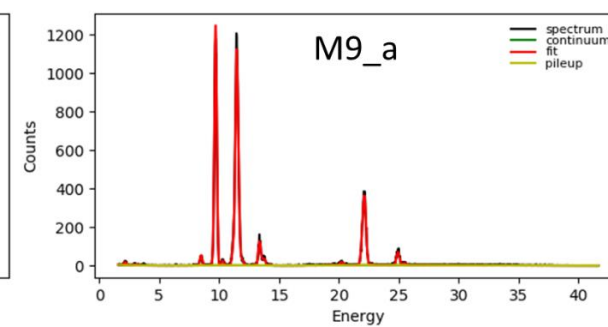
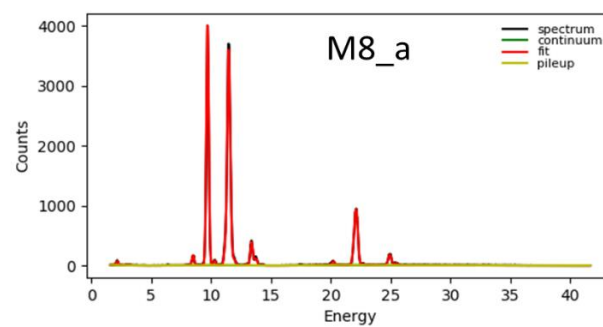
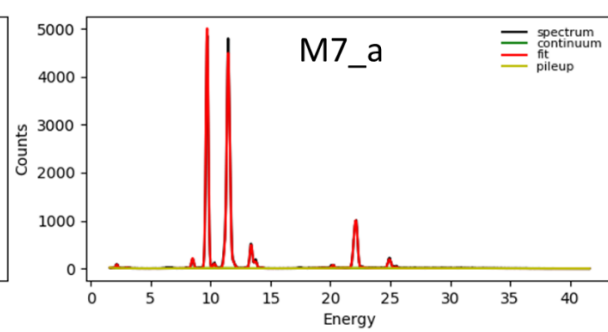
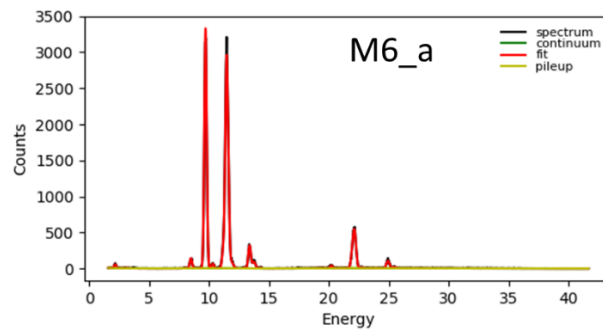
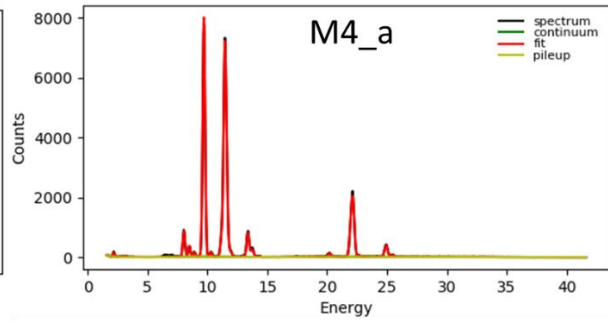
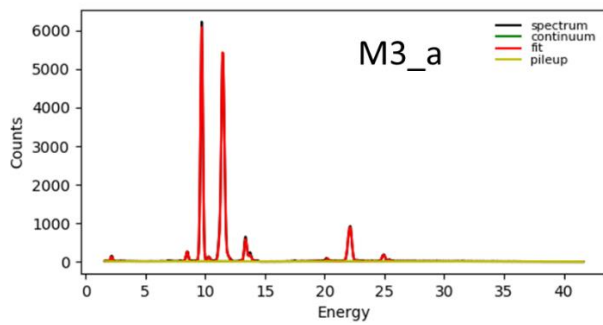
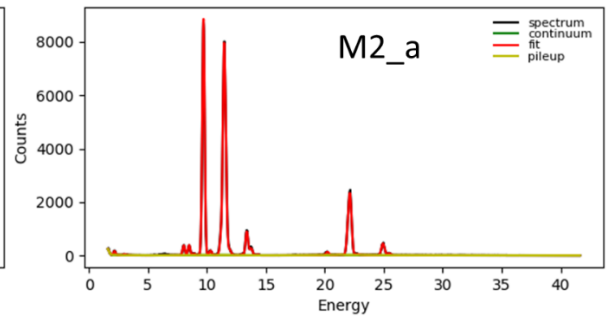
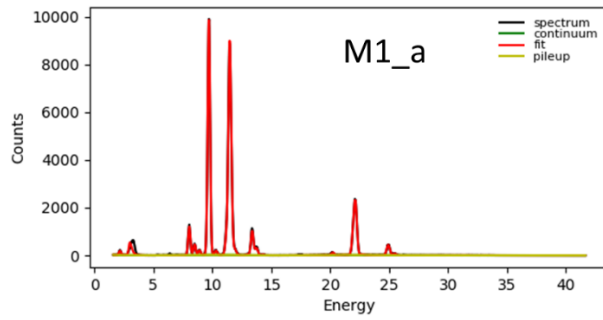
Id std	Au valor correcto (w%)	Au desviación relativa del valor correcto del valor nominal (%)	Ag valor correcto (w%)	Ag desviación relativa del valor correcto del valor nominal (%)	Cu valore correcto (w%)	Cu desviación relativa del valor correcto del valor nominal (%) (%)
lam 5	70.58	0.11	28.84	-0.55	0.56	12.71
lam 6	75.97	-0.04	23.72	0.95	0.45	-9.89
lam 9	90.56	0.06	8.45	-0.63	0.99	-1.27

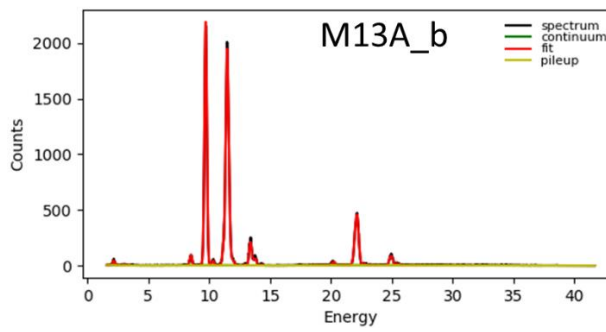
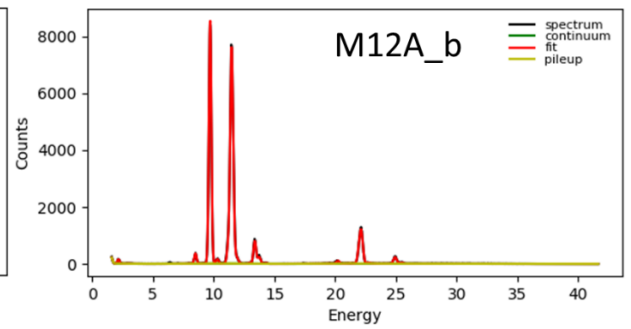
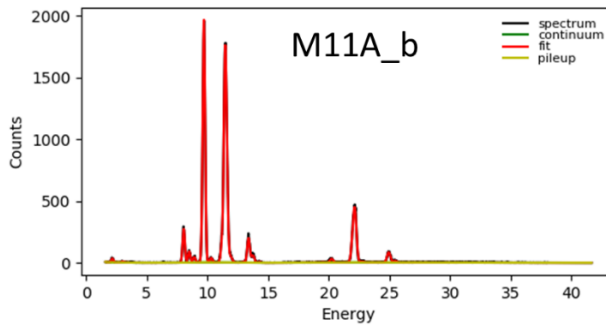
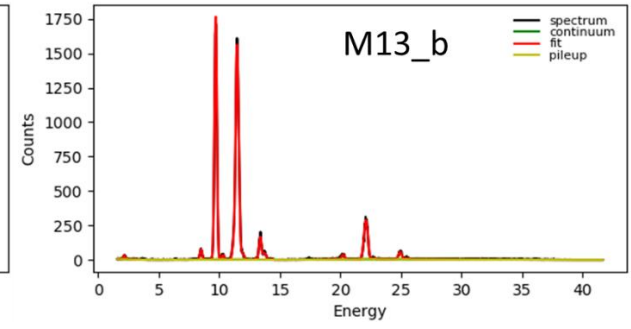
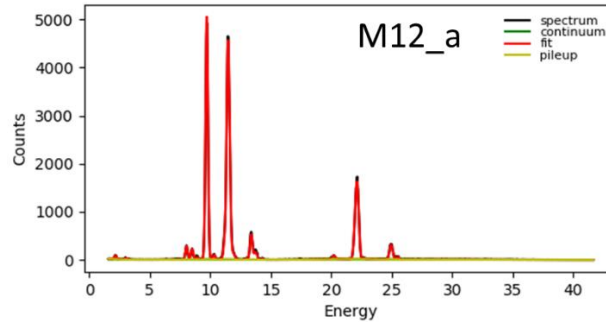
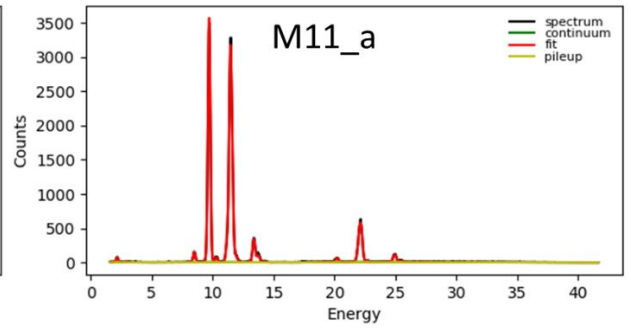
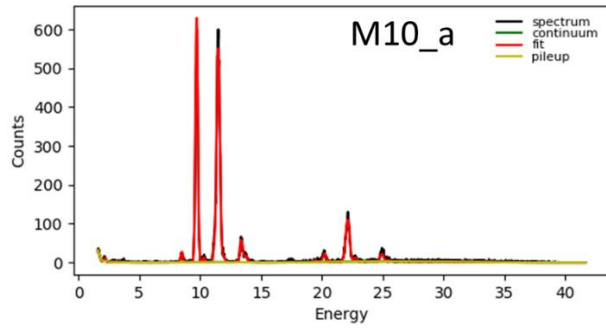
Con tan pocos puntos experimentales no tiene sentido calcular la desviación estándar, parece más correcto considerar los valores absolutos medios, máximos y mínimos de las incertidumbres relativas

Elemento	Incertidumbre relativa mínima (%)	Incertidumbre relativa máxima (%)	Incertidumbre relativa media (%)
Au	0.04	0.11	0.07
Ag	0.55	0.95	0.71
Cu	1.27	12.71	7.96

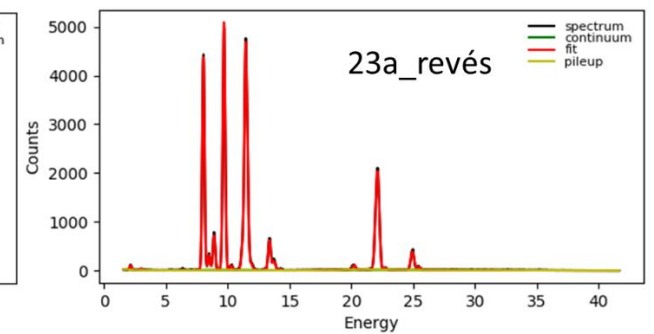
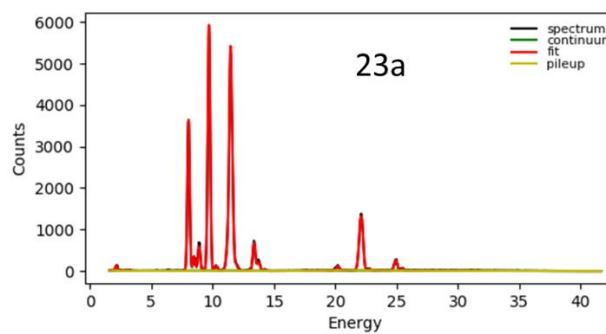
A3. ESPECTROS AJUSTADOS

Teledellín





MUUA



A4. ARTÍCULOS PRODUCTOS DE ESTE TRABAJO

- Implementation of a portable EDXRF measurement chain for characterization of metallic objects of cultural interest in Colombia. J. Phys.: Conf. Ser. 1247 012016, 2019.

Implementation of a portable EDXRF measurement chain for characterization of metallic objects of cultural interest in Colombia

Julio Fabián S.^{1,4}, Luis Felipe Ramírez², Hernán Pimienta³, Jaime Osorio¹
and Oscar Arnache O.¹

¹ Grupo de Estado sólido, Instituto de Física, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

² Grupo de Instrumentación, Instituto de Física - Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

³ Museo Universidad de Antioquia-MUA, Medellín, Colombia

⁴ Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú.

e-mail: julio.fabian@udea.edu.co

Abstract. The study of cultural heritage requires sophisticated equipment that does not alter or destroys the materials composing the objects under study. The main requirement about an artifact or an ancient work of art, for its restoration or conservation processes, is information about its constituting elements. Energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) is a very versatile and relatively inexpensive technique for conducting a non-destructive elemental analysis. In this paper, we present the design and implementation of a hand-held X-ray fluorescence spectrometer. Although the EDXRF measurement chain appears to be a simple technique to assemble and use, it requires extensive knowledge about the proper handling of the X-ray beam, the analysis of the spectrum and whether the obtained spectrum is appropriate for a qualitative and quantitative analysis. Even geometry is one of the most important factors since the source-sample-detector distances must be handled with meticulousness to obtain optimal spectra. Acquisition time and the amount of accumulated counts to obtain high resolution spectral peaks are very important as well.

This work shows the results obtained from metallic samples of Colombian cultural interest belonging to the collection of Museo Universitario Universidad de Antioquia.

- Prehispanic gold pieces of an enigmatic archaeological finding in Medellín, Colombia: A glance at an archaeometric analysis. (Actualmente en segunda revisión por los árbitros de la revista: *Archaeometry*).

archaeometry

Prehispanic gold pieces of an enigmatic archaeological finding in Medellín, Colombia: A glance at an archaeometric analysis

Journal:	<i>Archaeometry</i>
Manuscript ID	ARCH-05-0068-2019.R2
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Fabian Salvador, Julio; Universidad de Antioquia, Instituto de Física; Universidad de Antioquia Diez, Juan ; Corporación SIPAH Aristizabal, Ricardo ; Universidad de Antioquia, Instituto de Física Enzo, Stefano; Università degli Studi di Sassari Arnache Olmos, Oscar; Universidad de Antioquia, Instituto de Física
Keywords:	Ancient metallurgical technologies, Prehispanic gold, Aburra Valley, EDXRF, Metallography, Funeral pyre
Abstract:	Prehispanic gold objects inside a surprising archaeological finding of a structure for heat treatment of human bodies in Medellín, Colombia, were analyzed in this study. Carbon-14 analyses of the organic materials of the finding indicated an antiquity of the structure dating back to the fifth century of our era. The metal objects were subjected to X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), SEM EDX, density by Archimedes method and metallographic analysis. The measurements by EDXRF and SEM-EDX show that the pieces are composed mostly by gold and silver. The XRD results indicate that the microstructure of the samples corresponds to a single phase of gold and silver. The images obtained in the metallographic microscope show equiaxial grains with some twins, a structure corresponding to annealed metals. The different colors observed correspond to different grain orientations. In addition, prehispanic samples from the municipality of Amalfi (Department of Antioquia) were analyzed for comparative purposes. Results show that the gold objects were not subjected to any alloying process, but were manipulated in their original form. The shape of the samples and the microstructural results suggest that the pieces were manufactured by casting, mechanical deformation and then annealing.

- Analytical approach of color and elemental composition in gold metallic objects from Quimbaya culture: A study case in Antioquia, Colombia (está siendo sometido en la revista: Journal of Archaeological science: Reports).

Journal of Archaeological Science: Reports

Analytical approach of color and elemental composition in gold metallic objects from Quimbaya culture: A study case in Antioquia, Colombia

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Article Type:	Research Paper
Keywords:	Quimbaya culture, Color, reflectance spectrum, Chromatic parameters, EDXRF
Corresponding Author:	Oscar Amache Universidad de Antioquia Medellin, Colombia
First Author:	Oscar Amache
Order of Authors:	Oscar Amache German Ricaurte, PhD Julio Fabian-Salvador, MsC Hernan Pimienta, MsC
Abstract:	Color always was one of the most prominent features in the Quimbaya culture. Particularly in Quimbaya culture, this attribute is related to their gold artifacts and their alloys. However, few studies have provided insight into the relationship of gold contents and the color in these prehispanic artefacts. As a first approach to evaluate these characteristics, in this paper we studied the elemental composition and surface coloration of ten prehispanic gold samples found in Antioquia-Colombia; belonging to the early and late Quimbaya culture. This was done by using portable and non-destructive experimental techniques as Energy Dispersive X-ray fluorescence spectroscopy - EDXRF and UV-Vis spectrophotometry with optical fiber. Almost all pieces contain Au, Ag and Cu. By their high Cu content, they are considered to be tumbaga-type alloys. The color changes of the objects are noticeable, according to their elementary composition. Colorimetry analysis was performed through optical reflectance spectra analysis, using a new empirical model written in MATLAB. The software allows the processing of all reflectance spectra and estimates the colorimetric parameters (a *, b *, C *, L *, h *). We found that the spectra are sensitive to changes in elemental concentrations other than gold (Ag and Cu). According to the colorimetric parameters a* and b*, two groups of objects associated with early and late temporalities are differentiated. The results reveal a direct relationship between the hue (h *) with the concentrations of Au and Cu.

A5. PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Lo resultados de esta tesis han sido mostrados en:

- Jornada nacional de arqueología, 2018, UdeA, Medellín.



- 1st Applied Phys. Eng. & Innovation- VI Congreso Nacional de Ingeniería Física, Bucaramanga 2018 (Colombia).



- 42 Congreso internacional de Arqueometría, 2018, Mérida (México).



Mexico City, May 29, 2018

JULIO FABIAN SALVADOR

Abstract N° 208

This is to certify that your contribution “**Structural, compositional and metallographic characterization of metallic objects found in a tomb in the Aburrá Valley, Medellín-Colombia**” by Julio Fabian Salvador, Juan Pablo Diez Ramírez, Carlos E. Ostos, Ricardo Aristizabal, Oscar L. Arnache Olmos was presented at the 42nd International Symposium on Archaeometry, in Mérida, Yucatán, México, from May 20th to the 26th, 2018.

José Luis Ruvalcaba Sil

Chairman, 42nd International Symposium on Archaeometry

- Congreso latinoamericano de Arqueometría, Bogotá, 2019.

-

