

Análisis no destructivo, mediante haces de iones, de joyas y ornamentos propios de la metalurgia del oro de América prehispánica

JOSÉ LUIS RUVALCABA SIL* Y

GUY DEMORTIER

LABORATOIRE D'ANALYSE PAR RÉACTIONS NUCLÉAIRES, LARN
FACULTÉS UNIVERSITAIRES NOTRE-DAME DE LA PAIX
22 RUE MUZET, B5000 NAMUR, BELGIQUE.

Abstract: Metals conception within indigenous cosmogony and their significance to pre-Hispanic societies determined their use, and directed as well main goldworking developments. Metal colour was very important because American metallurgy was directed to surface treatment of artefacts. Analytical techniques using ion beams allow non-destructive analyses and complete characterisation of surface composition. Gold artefacts from America are ideal for this analysis techniques. This paper presents results of development and application of non-destructive PIXE, RBS and NRA techniques to analyse microscopically and macroscopically jewellery and artefacts from pre-Hispanic America. Alloy composition, element concentration and gilding techniques can be determined without taking samples from the objects.

La metalurgia del oro en América nació hace más de 3.500 años en Perú (Lechtman, 1988: 344). Los conocimientos metalúrgicos comenzaron a desarrollarse paulatinamente y a propagarse hasta llegar a Mesoamérica a principios del período posclásico. Los conceptos del universo y de la relación hombre-naturaleza, los símbolos y los significados asociados a los metales preciosos, los recursos naturales y el papel del metal en la sociedad en los ámbitos religioso, político y social, determinaron el uso de los metales preciosos y el desarrollo de la tecnología metalúrgica de una manera muy particular y única en el mundo (Levine, 1994). El metal y su color en la concepción que del cosmos tenían las culturas prehispánicas

* Becario DGAPA,
Instituto de Física,
UNAM, México. e-mail:
sil@fenix.ifisicacu.unam.mx

determinó una de las principales directrices de esta orfebrería. La metalurgia del oro se orientó hacia los cambios en el color de los metales; es decir, hacia la modificación de su superficie. Las aportaciones más importantes y originales de estas culturas a la orfebrería son, sin duda alguna, la técnica de la cera perdida y los procesos de dorado, en particular el dorado por eliminación u oxidación (*depletion gilding*), mediante el cual los metales menos nobles de la aleación son eliminados de la superficie de ornamento (Bray, 1978a: 136; Bray, 1978b; Bray, 1993: 182).

En el contexto de la arqueología, el análisis de los objetos permite un mejor conocimiento de las culturas, de sus relaciones y de las tecnologías utilizadas por las sociedades antiguas. Así mismo, las cuestiones relativas al origen y a la autenticidad de las piezas, así como la importante información respecto al deterioro, la conservación y la restauración de los objetos, están estrechamente ligadas al conocimiento de su composición. Los materiales que constituyen los objetos arqueológicos no son en general homogéneos, y las piezas son con frecuencia únicas. Por ello, se requieren métodos de análisis no destructivos, completos y precisos, a fin de obtener informaciones con un significado inteligible para responder a las cuestiones propias de la arqueología (Bird, 1983: 357).

Las técnicas de análisis mediante haces de partículas han sido utilizadas para el estudio de una gran variedad de materiales en áreas interdisciplinarias como la biología, la medicina, la geología, las ciencias del medio ambiente, el arte, la historia y la arqueología. En lo que concierne al arte, a la historia y a la arqueología, los objetos analizados mediante estas técnicas son de naturaleza muy variada: papeles, vidrios, tintas, pinturas, huesos y dientes, obsidianas, cerámicas y metales (bronces, oro y otros metales preciosos. Demortier, 1991: 334; Swann, 1955: 576). En el caso particular de los metales preciosos, estas técnicas son virtualmente no destructivas. En general, la capa de corrosión superficial del material es muy delgada y el resultado del análisis proporciona una evaluación de la composición de la superficie y del interior de la aleación sin necesidad de tomar ninguna muestra de la pieza. Un análisis de esta naturaleza es un medio para identificar la tecnologías utilizadas en la metalurgia antigua: la preparación de aleaciones, las técnicas de fabricación, las técnicas de soldadura, los procedimientos de dorado son algunos ejemplos. La utilización de estas técnicas ha dado como resultado la caracterización de joyas, artefactos y ornamentos de diversos orígenes y épocas, como también de las tecnologías utilizadas para su realización (Demortier, 1986: 152 , 1992: 481; Meyer y Demortier; 1990: 300; Demortier, 1996: 347, 1977). El origen es difícil de determinar, ya que frecuentemente los metales son reciclados mediante fundición. No obstante un análisis de las trazas o de isótopos puede dar indicios del origen del metal.

Dado que la metalurgia del oro en América se orientó hacia la modificación de las propiedades de la superficie del metal, las técnicas de análisis mediante haces de iones son particularmente apropiadas para su estudio: las joyas y

los ornamentos fabricados por medio de esta tecnología son objetos *ad hoc* para caracterizarlos valiéndose de estas técnicas.

El presente trabajo expone algunos de los aspectos y de los resultados más importantes de una investigación que se ha llevado a cabo en el contexto de la arqueometalurgia del oro de América (Ruvalcaba, 1977). Los objetivos de esta investigación son los siguientes:

- Implementar y orientar las técnicas de análisis mediante haces de iones para llevar a cabo el estudio no destructivo de joyas y ornamentos de oro elaborados por medio de las tecnologías metalúrgicas de América.
- Empleando las técnicas de análisis así desarrolladas, caracterizar las técnicas de fabricación y de acabado utilizadas en la fabricación de los objetos.
- Para comprender mejor los procesos que intervienen en estas tecnologías, realizar la reproducción en el laboratorio de algunas de las tecnologías más originales, en particular en lo que concierne a los procedimientos de dorado.

Dada la extensión de este trabajo, se exponen aquí los resultados más sobresalientes respecto a los dos primeros objetivos. En la bibliografía se dan mayores detalles de lo que aquí se analiza. Debe hacerse hincapié en que se trata, en todos los casos, de la caracterización no destructiva de las piezas. Los resultados del proceso de reproducción y su caracterización serán publicados en breve.

Las técnicas de análisis mediante haces de partículas

Las técnicas de análisis que emplean haces de iones producidos mediante aceleradores de partículas permiten realizar el estudio y la caracterización completa de la superficie de los materiales. Existe una gran variedad de técnicas, entre las cuales destacan las técnicas PIXE (Proton Induced X-ray Emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) y NRA (Nuclear Reaction Analysis) (Demortier, 1992).

Cuando un haz de iones interacciona con los electrones de los átomos de un material, puede producirse la ionización de los átomos. Para que regresen a su estado natural, se lleva a cabo la emisión de rayos X característicos de los átomos del material. Este fenómeno es la base de la técnica PIXE (Demortier, 1977; Johansson y Campbell, 1988, 1995; Folkamann, 1975: 429; Koltay, 1988). A partir del conjunto de rayos X característicos se determina la composición elemental de los elementos de número atómico superior a once (sodio). La sensibilidad de la técnica permite determinar fracciones de ppm. En el caso de aleaciones de oro, la profundidad de análisis es de diez micras.

Cuando las partículas del haz inciden y penetran en el material se llevan a cabo interacciones con los núcleos de los átomos y, como consecuencia, las partículas son dispersadas. La forma como las partículas son dispersadas depende sólo de la identidad de los átomos del material. A partir de este hecho, el análisis cuantitativo de la composición de los elementos y su distribución desde la superficie puede determinarse mediante la espectroscopía RBS (Chu et al., 1978; Leavitt et al. 1995: 37; Watt y Grime, 1987; Feldman y Myer, 1978).

Cuando los iones del haz penetran en los núcleos de los átomos se producen reacciones nucleares y se produce la emisión de otras partículas y de rayos gamma. A partir de las partículas que se producen, de los rayos gamma que son emitidos y de sus energías, puede realizarse el análisis cuantitativo de los elementos ligeros y determinarse su perfil de concentraciones. Esto constituye la base de la técnica NRA [Feldman y Myer, 1978; G. Deconnick, 1978; Tesmer y Nastasi, 1995: 37; Amsel y Lanford, 1984: 435].

Las tres técnicas que hemos mencionado han sido utilizadas para llevar a cabo un análisis y un estudio no destructivos de ornamentos propios de la metalurgia del oro de América. Debe aclararse que los objetos no se tornan radiactivos tras la irradiación con el haz de partículas. La información que se obtiene concierne principalmente a la composición de la aleación y al perfil de concentraciones de los elementos. No obstante, con base en esta información pueden determinarse los aspectos más importantes de la tecnología utilizada en la fabricación de las piezas: la composición de las aleaciones y su homogeneidad, el uso de soldaduras, los tipos de dorado (eliminación, fusión, electroquímico) y los procesos propios de las técnicas metalúrgicas.

La manera de realizar el estudio de una pieza mediante estas técnicas se explica en el siguiente esquema general:

a) Para efectuar un primer análisis el objeto es estudiado mediante la técnica PIXE. La pieza se irradia en el aire a presión atmosférica utilizando un haz externo de protones que incide sobre la región cuya composición se desea conocer. El área de la región de irradiación depende del tipo de estudio que se desea realizar; 1mm^2 es un valor usual. Cambiando las condiciones de irradiación es posible determinar si la superficie es homogénea, si ha sido dorada o simplemente si no es homogénea. Si la pieza es homogénea, este tipo de análisis es suficiente para su estudio completo.

b) Si la superficie no es homogénea, la pieza debe ser irradiada en una cámara al vacío para determinar el perfil de concentración de los elementos mayores de la aleación. Las técnicas PIXE y RBS se combinan para estudiar la superficie del objeto y determinar, por ejemplo, el tipo de dorado utilizado en la fabricación del ornamento. Actualmente se llevan a cabo innovaciones en el dispositivo experimental para poder realizar este tipo de análisis con un haz externo, sin necesidad de introducir la pieza en una cámara de vacío.

c) El análisis de la superficie y su homogeneidad a nivel microscópico se realiza mediante un haz de 10 micras de diámetro y la combinación de RBS y de PIXE. Este tipo de análisis permite determinar el perfil de concentraciones en tres dimensiones. Con este método se ha logrado caracterizar la técnica de dorado por eliminación (*depletion gilding*).

d) Si se desea conocer la composición y el perfil de concentraciones de los elementos ligeros en la superficie (carbón y oxígeno, por ejemplo), puede efectuarse un análisis combinando las técnicas PIXE, RBS y NRA, a fin de determinar simultáneamente la composición de los elementos mayores y de los elementos ligeros en la región de irradiación.

En las siguientes secciones de este trabajo se presentan los resultados del uso combinado de las técnicas PIXE y RBS para el análisis de ornamentos y joyas de oro propios de la metalurgia de América.

Análisis PIXE con haz externo

El dispositivo experimental necesario para realizar este tipo de estudio se muestra en la figura 1 (Deconnick y Bodart, 1978: 609; Demortier y Morciaux, 1994: 112).

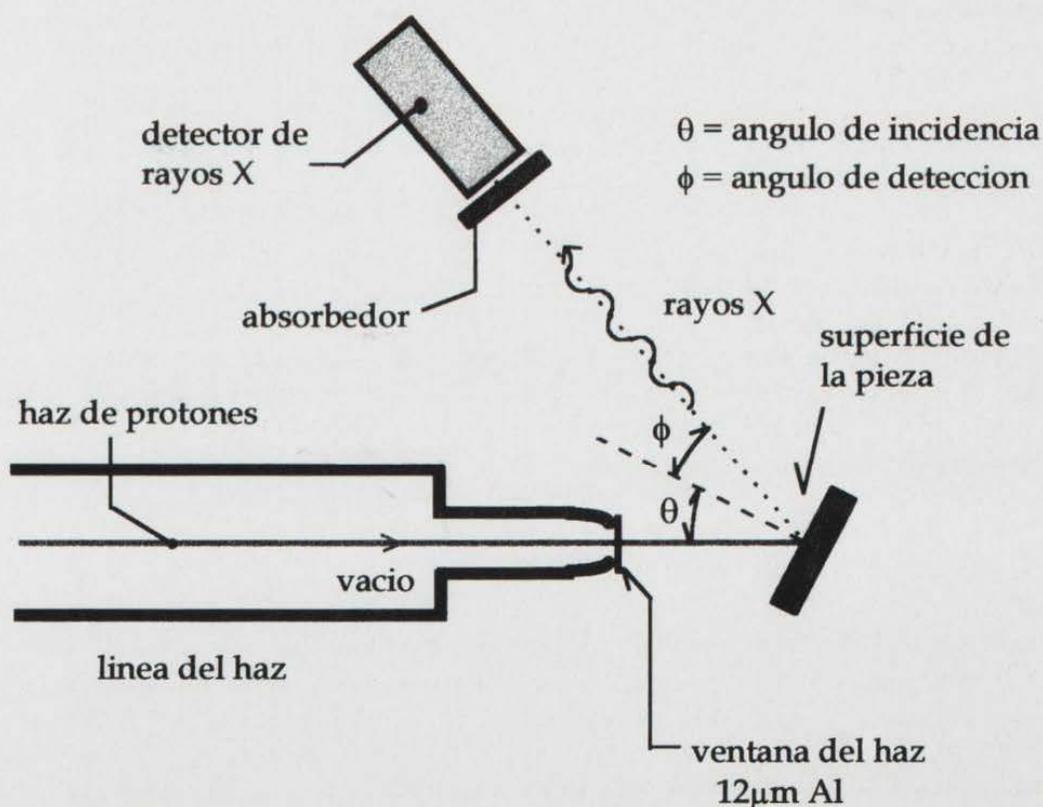


Figura 1. El dispositivo experimental para realizar el análisis PIXE con haz externo.

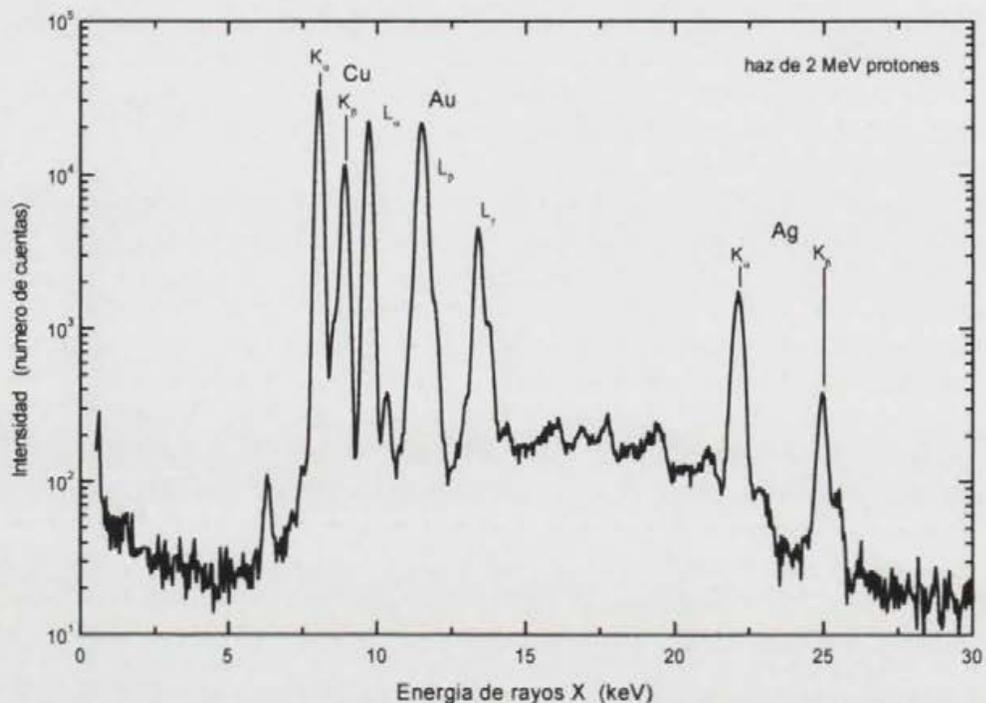
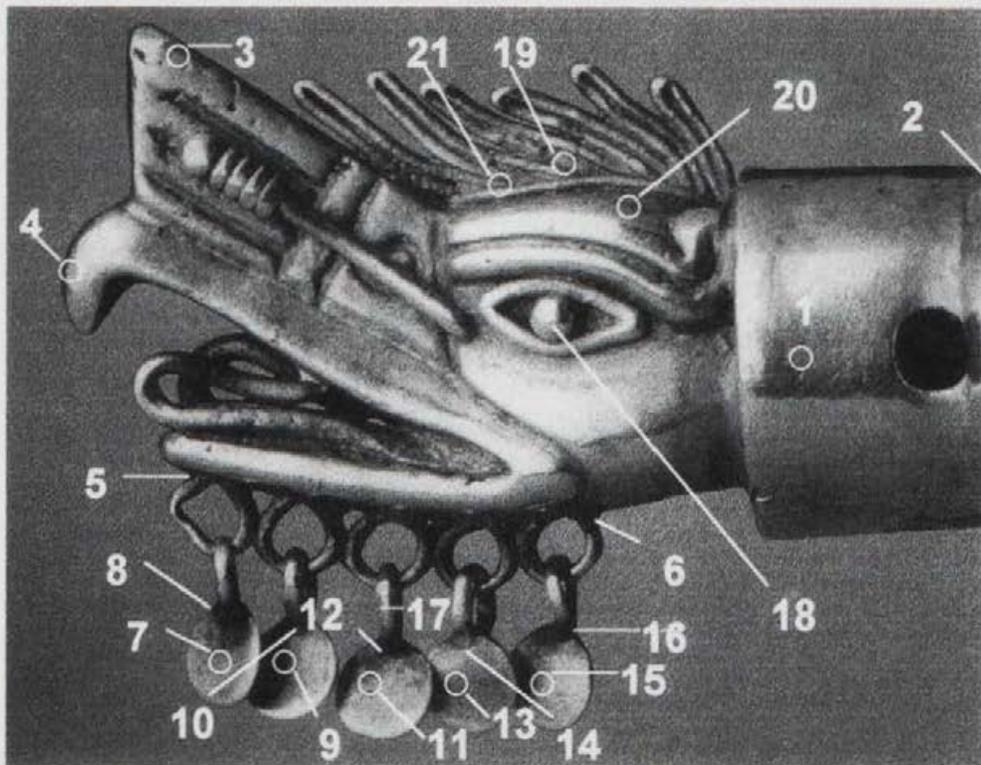


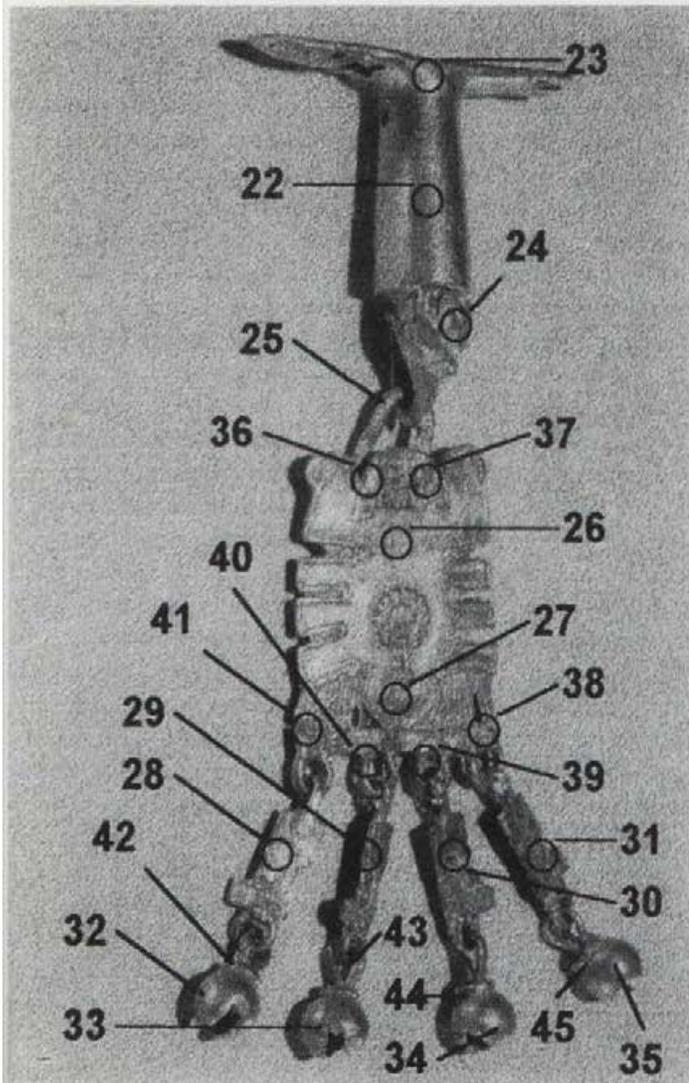
Figura 2. Espectro PIXE de un ornamento de tumbaga usando un absorbedor no selectivo (plexiglás 2mm).

Figura 3. Bezote zoomorfo mixteca (México), con indicación de las regiones irradiadas.



El haz de protones producido por el acelerador atraviesa una ventana delgada de aluminio ($12\ \mu\text{m}$) y un centímetro de aire antes de incidir en la superficie del objeto y dar lugar a la emisión de los rayos X característicos del material. Un detector de rayos X se posiciona a un ángulo adecuado en función del análisis que se va a realizar. En este caso, la incidencia del haz de protones es de 45° con respecto a la normal a la superficie, y la detección se efectúa normal a la superficie del ornamento. Las señales de los rayos X detectados son procesadas electrónicamente para obtener el espectro PIXE. Los objetos pueden ser irradiados prácticamente en cualquier región. El área irradiada es de 1mm^2 , pero utilizando colimadores el área de irradiación puede reducirse hasta una tercera parte de este valor. En ocasiones es necesario emplear un absorbedor en la ventana del detector para reducir la tasa de detección de rayos X y poder detectar más fácilmente los rayos X de los elementos menos abundantes de la aleación. Existen dos tipos de absorbedores: los selectivos y los no selectivos. Los absorbedores selectivos reducen la cantidad de rayos X que llega al detector, pero la absorción de los rayos X es mayor para ciertos elementos. Así, en el caso de las aleaciones ricas en oro, una fina lámina de zinc (de 20 micras, por ejemplo) es un absorbedor selectivo de los rayos X de oro. Si se utiliza un absorbedor de este tipo, se observarán en el espectro de rayos X los rayos X de zinc producidos por la fluorescencia de los rayos X emitidos por el material en la laminilla de zinc. Si el material contiene zinc, la composición de este elemento es difícil de cuantificar. Cuando se utiliza un absorbedor no selectivo la atenuación es inversamente proporcional a la energía de los rayos X y, en general, no hay fluorescencia. Un material plástico puede servir para este propósito. El uso de absorbedores depende del tipo de análisis que se desea realizar.

Figura 4. Bezote mixteca (México), con indicación de las regiones irradiadas.



En la figura 2 se muestra un espectro típico de una aleación *tumbaga* (Au-Ag-Cu). Se ha utilizado un absorbedor no selectivo (plexiglás). Se observan los picos de cobre, Cu-K_α y Cu-K_β ; de oro, Au-L_α , Au-L_β y Au-L_γ y de plata, Ag-K_α y Ag-K_β . Cuando se utiliza un absorbedor de zinc se observan en el espectro los rayos X de zinc, Zn-K_α y Zn-K_β . Los rayos X de zinc se superponen a los picos Cu-K_β y Au-L_α , y por ello éstos no pueden utilizarse para hacer el cálculo de la composición en este caso. Sin embargo, el cálculo de la composición puede efectuarse usando los picos de rayos X Cu-K_α de cobre, Au-L_β de oro y Ag-K_α de plata. Para realizar el análisis cuantitativo, una aleación homogénea de composición conocida, la cual contiene los elementos que se desean estudiar, se irradia bajo

las mismas condiciones que los ornamentos. El cálculo de la composición se lleva a cabo mediante un programa PIXBOY (Van Oystaeyen y Demortier, 1983: 29) que toma en cuenta los efectos de absorción de los rayos X en el material y la fluorescencia inducida en el material mismo.

Para mostrar los alcances y las posibilidades de un análisis PIXE con haz externo, un par de bezotes mixtecas pertenecientes a la colección del Museo de Antropología e Historia de México (Solis et al., 1993) fueron analizados mediante este método (Ruvalcaba et al. 1995: 273; Ruvalcaba y Demortier, 1995). En este caso se utilizó un absorbedor de zinc de 20 micras de espesor. En las figuras 3 y 4 se muestran los objetos así como las regiones analizadas. En las tablas 1 y 2 se muestran los resultados del análisis utilizando la señales Cu-K_α de cobre, Au-L_β de oro y Ag-K_α de plata. El error en los resultados es de menos de 3% para el oro y de menos de 5% para el cobre y la plata.

En lo que respecta al bezote zoomorfo, se puede observar que la composición de las diferentes regiones es prácticamente la misma: (66.5±1.9) de oro, (30.3±1.8) de plata y (3.2±0.3) de cobre. Esto se verifica en todos los impactos,

Tabla 1. Composición elemental en las diferentes regiones irradiadas del bezote zoomorfo mixteca. Los impactos están indicados en la figura 3.

Impactos	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)
1	63.8	32.9	3.3
2	64.3	32.5	3.2
3	65.0	31.7	3.3
4	65.9	30.4	3.7
5	69.0	28.1	2.9
6	70.9	25.7	3.4
7	65.0	32.0	3.0
8	65.6	31.4	3.0
9	65.2	31.5	3.3
10	66.6	30.3	3.1
11	67.0	29.4	3.6
12	66.3	30.4	3.3
13	67.9	28.4	3.7
14	67.1	29.4	3.5
15	65.4	31.3	3.3
16	67.9	28.9	3.2
17	64.3	32.5	3.2
18	64.9	31.8	3.3
19	67.1	29.9	3.0
20	69.8	27.9	2.3
21	66.7	30.7	2.6

Impactos	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)
22	78.4	17.7	3.9
23	78.5	18.0	3.5
24	78.4	18.3	3.3
25	79.9	16.2	3.9
26	67.6	28.8	3.6
27	68.7	27.8	3.5
28	67.3	28.1	4.6
29	66.7	28.1	5.2
30	67.3	26.9	5.8
31	64.6	30.3	5.1
32	66.6	28.8	4.6
33	69.8	25.7	4.5
34	69.6	25.6	4.8
35	67.2	28.1	4.7
36	65.7	29.4	4.9
37	64.4	30.8	4.8
38	66.9	28.1	5.0
39	65.8	29.5	4.7
40	64.9	30.1	5.0
41	65.8	29.4	4.8
42	66.0	29.3	4.7
43	66.1	27.7	6.2
44	66.5	27.8	5.7
45	64.9	30.4	4.7

Tabla 2. Composición elemental en los diferentes regiones irradiadas del bezote de águilas mixteca. Los impactos están indicados en la figura 4.

salvo en las regiones 5 y 6. Las diferencias en la composición pueden deberse a la utilización de un proceso de soldadura por fusión ya que la composición de oro es más alta en estas regiones: si la región por soldar es calentada localmente, los metales menos nobles de la aleación se oxidan; tras la limpieza de la soldadura y la eliminación de los óxidos, la composición local de oro es mayor. Estos resultados deben verificarse mediante un análisis complementario, a fin de confirmar el uso de un proceso de soldadura. En razón de la homogeneidad de los resultados se puede concluir que una aleación de oro rica en plata y la técnica de la cera perdida fueron utilizadas en la fabricación de este objeto.

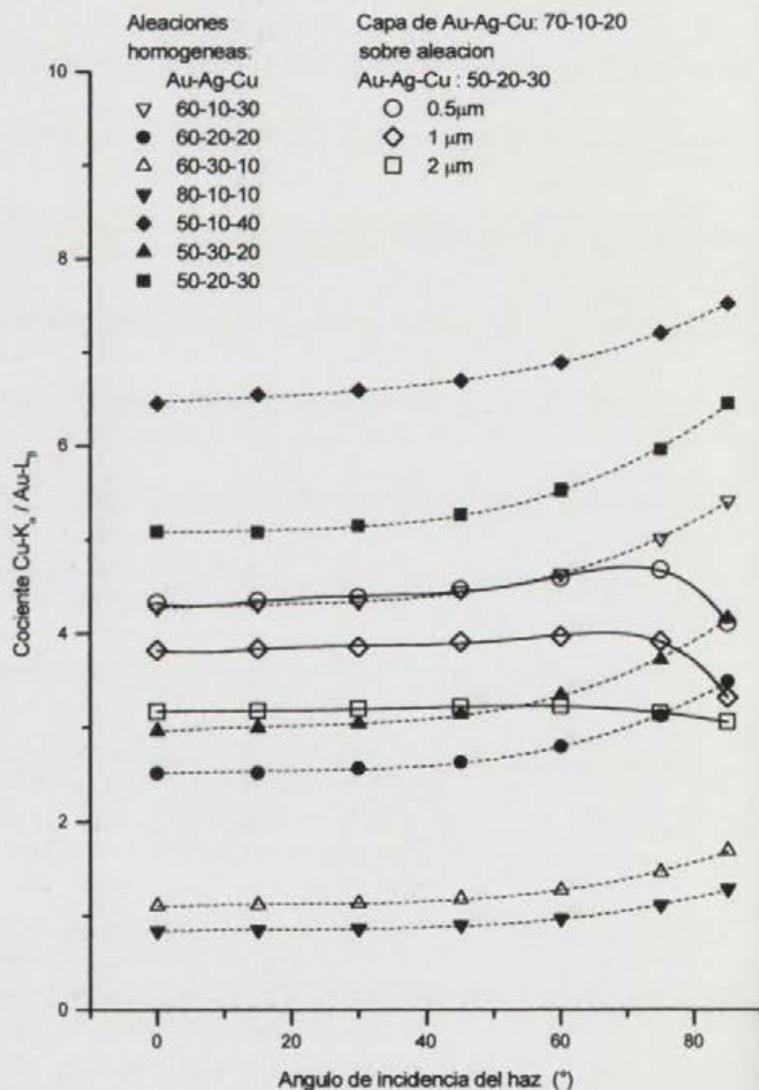
Los resultados del segundo bezote indican que la composición de la aleación de cada una de las secciones de la joya es prácticamente uniforme. Sin embargo, la composición en los impactos 22 al 25: (78.8 ± 0.7) de oro, (17.6 ± 0.9) de plata y (3.7 ± 0.3) de cobre, es diferente del resto: (66.7 ± 1.5) de oro, (28.5 ± 1.4)

de plata y (4.8 ± 0.6) de cobre. La parte superior del bezote está hecha de una aleación más rica en oro que la utilizada en la fabricación del resto de la joya. Se puede concluir que dos aleaciones diferentes fueron utilizadas para fabricar la joya y que todas las secciones de ella, salvo la sección que se sujeta al mentón, están hechas a partir de un mismo lingote. Nuevamente debido a la homogeneidad de la pieza, muy probablemente sólo la técnica de la cera perdida fue utilizada en la fabricación de este objeto.

La composición de las joyas de la colección mixteca que se estudió de esta manera es rica en oro (su composición es siempre superior a 50% de oro), los contenidos de plata oscilan alrededor de 30%, pero la composición de cobre es baja (alrededor de 5%) (Ruvalcaba y Demortier, 1995: 273). Estos resultados concuerdan con los que se obtuvieron de un análisis hecho mediante fluorescencia de rayos X (EDXRF) de piezas mesoamericanas provenientes de la misma área cultural (Cesareo et al., 1994: 301). En general, PIXE es una técnica más sensible y apropiada para el análisis de la superficie que EDXRF, pero además PIXE permite una cuantificación directa de la composición del interior de la aleación (Malmqvist, 1986: 86; Araujo et al., 1993: 450).

El cociente del área de los picos $\text{Cu-K}_\alpha / \text{Au-L}_\beta$ es un parámetro muy sensible a los cambios de la composición en la superficie, ya que la absorción de los rayos X K de cobre es diferente a la absorción de los rayos X L de oro en la aleación. En la figura 5 se muestra una gráfica de un cálculo de la variación del cociente de rayos X $\text{Cu-K}_\alpha / \text{Au-L}_\beta$ en función del ángulo de incidencia del haz de protones. Si la aleación es homogénea (línea no continua en la figura), el cociente aumenta cuando el ángulo de incidencia aumenta. Por el contrario, si la aleación es tal que en su superficie la composición de oro es mayor (este es el caso de una superficie tratada por un dorado por eliminación, o bien si una aleación rica en oro ha sido utilizada para dorar la superficie de un ornamento), se observa que el cociente $\text{Cu-K}_\alpha / \text{Au-L}_\beta$ disminuye cuando el ángulo de incidencia del haz aumenta (línea continua). En efecto, esto significa que si las condiciones de irradiación se varían de un ángulo de incidencia de 45° a 80° o más, a partir de la variación del valor del cociente $\text{Cu-K}_\alpha / \text{Au-L}_\beta$ obtenido de los espectros a 45° y a incidencia rasante (85°) es posible determinar si existe una superficie

Figura 5. Variación del cociente $\text{Cu-K}_\alpha / \text{Au-L}_\beta$ en función del ángulo de incidencia del haz de protones para aleaciones Au-Ag-Cu homogéneas y una aleación Au-Ag-Cu revestida de una capa de una aleación más rica en oro.



enriquecida en oro. Este método fue utilizado en el caso del bezote zoomorfo, al igual que en otros objetos de la misma colección mixteca. La gráfica de la figura 6 muestra el resultado de los cocientes $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Au-L}_\beta$ obtenidos a partir de los espectros. La aleación que se utiliza como material de referencia para el análisis cuantitativo se incluyó en la gráfica. Se observa que los cocientes de $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Au-L}_\beta$ de la aleación de referencia siguen la curva del cálculo de una aleación homogénea (línea no continua). Este es también el caso del bezote, lo cual quiere decir que la superficie es homogénea y que no está enriquecida en oro. Por el contrario, no sucede lo mismo en el caso de otros objetos de la misma colección (Solis et al., 1993; Ruvalcaba et al., 1995: 273), tal como se muestra en la figura 6: el cociente $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Au-L}_\beta$ disminuye su valor cuando el ángulo de incidencia del haz aumenta. Esto significa que la superficie debe estar enriquecida en oro y que muy probablemente un tratamiento de dorado fue aplicado en la fabricación de estos objetos, o bien ha ocurrido un enriquecimiento natural de la superficie de la joya. Una limitante para la aplicación de este procedimiento es el hecho de que se requiere que la superficie del objeto sea relativamente plana, ya que cuando se lleva a cabo la irradiación rasante de la superficie del ornamento el área de la región de irradiación se incrementa. Una superficie irregular daría lugar a una variación importante del área de la región irradiada y de las condiciones de irradiación. Este método puede utilizarse para el estudio de la superficie de máscaras, cualquiera que sea su talla (e incluso de los pigmentos que en ocasiones han sido utilizados para decorarlas).

La técnica PIXE con haz externo es un método de análisis muy poderoso, puesto que permite realizar de manera no destructiva, muy práctica, rápida y precisa, el estudio de la composición de las joyas y ornamentos de oro en sus diferentes regiones, casi sin que importe su tamaño ni su forma. A partir de un cambio en las condiciones de irradiación es posible determinar si la superficie ha sido enriquecida por algún proceso de dorado o incluso por algún medio natural, y realizar un primer estudio de la homogeneidad de la aleación.

La combinación del método PIXE diferencial y la técnica RBS.

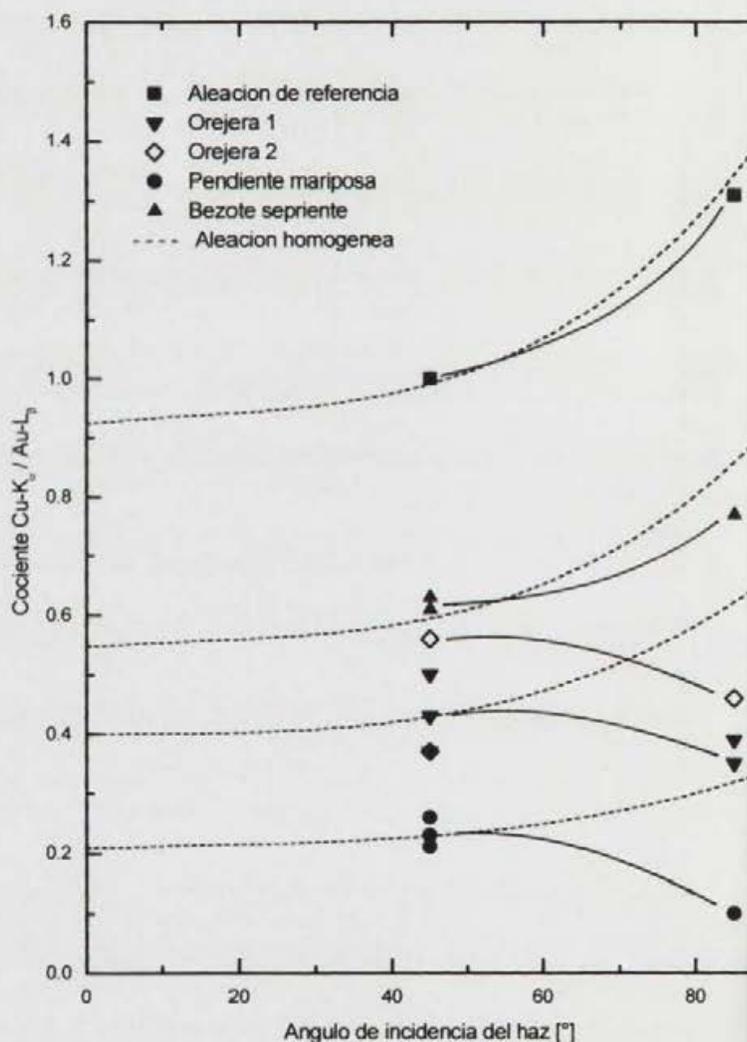
El método PIXE diferencial

Cuando se irradia con un haz de protones con determinada energía, supongamos 2.5 MeV, el haz penetra alrededor de 30 micras y la profundidad de análisis es de alrededor de 10 micras. La información de la composición que proporcionan los rayos X detectados corresponde a esta profundidad. Ahora bien: si la energía del haz es disminuida, la profundidad de análisis se reduce pues las partículas penetran menos profundamente en el material y la información que proporcionan los rayos X detectados corresponde a una profundidad menor. Si se varía la energía del haz de partículas de una manera

adecuada, es posible irradiar diferentes profundidades y así obtener la información de la composición de las diferentes profundidades. El cociente de los rayos X $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Au-L}_\beta$ puede utilizarse para determinar el perfil de concentraciones de la superficie de la aleación ya que, tal y como se explicó en la sección 3, las absorciones de los rayos X K de cobre y de los rayos X L de oro son diferentes y el cociente de las señales de los rayos X de cobre y de oro detectados es un parámetro muy sensible a las variaciones de la composición en la superficie. En la gráfica de la figura 7 se muestra el cálculo de la variación del valor del cociente $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Au-L}_\beta$ en función de la energía del haz de protones para aleaciones homogéneas Au-Ag-Cu de diversas composiciones y para aleaciones homogéneas recubiertas de una capa delgada de una aleación más rica en oro. Se observa que la curva que se obtiene cuando la aleación es homogénea es completamente diferente del caso de una aleación homogénea recubierta de una capa de otra más rica en oro. Cuando la energía del haz disminuye, el cociente $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Au-L}_\beta$ aumenta en el caso de una aleación homogénea, ya que los rayos X de cobre son menos absorbidos en la superficie que en el interior de la aleación (puntos A y C). Cuando la superficie está enriquecida en oro, el cociente disminuye (puntos A y B): la absorción de los rayos X de cobre en la superficie es mayor que cuando la aleación es homogénea y la cantidad de rayos X de oro emitidos es mayor simplemente porque hay más oro en la superficie. Lo anterior implica que, si se irradia una misma región con un haz de protones y la energía del haz de protones es variada adecuadamente, a partir del cociente de rayos X $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Au-L}_\beta$ obtenido de los espectros en función de la energía, es posible determinar si la aleación es homogénea o si la superficie ha sido enriquecida en oro. Este es el principio del método PIXE diferencial (Ruvalcaba, 1997; Demortier y Ruvalcaba, 1996: 352).

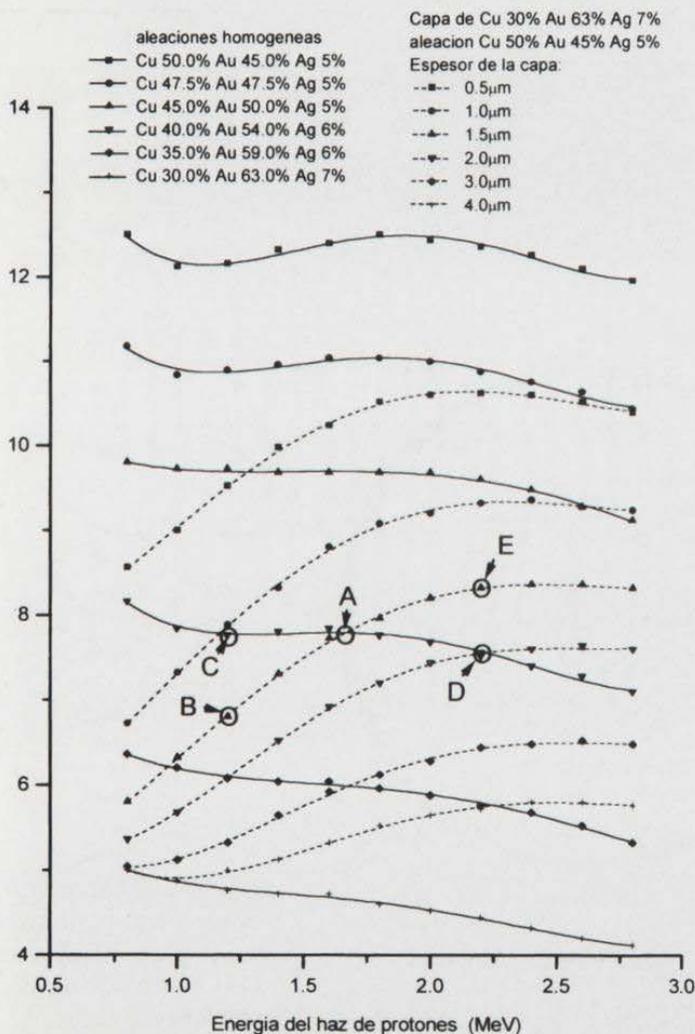
El perfil de concentraciones puede determinarse de la siguiente manera. Se propone un perfil de concentraciones inicial a partir de la composición que se obtiene con el haz de protones de más alta y de más baja energía. El perfil propuesto consiste en una serie de capas superpuestas de cierto espesor y de cierta composición de oro, plata y cobre. Se efectúa el cálculo teórico de los cocientes de rayos X $\text{Cu-K}_\alpha/\text{Au-L}_\beta$ para el *ensamble* de capas mediante el programa de cálculo PIXBOY (Solis et al., 1993: 29) y

Figura 6. Variación del cociente $\text{Cu-K}/\text{Au-L}$ en función del ángulo de incidencia del haz de protones para el bezote serpientes y otras piezas de la misma colección (incluye la aleación de referencia). Esta última y bezote siguen la curva de una aleación homogénea mientras que este no es el caso de las otras piezas



se comparan los cocientes calculados con los cocientes experimentales que se obtienen de los espectros. El espesor de la capas y su composición perfil se corrigen en un proceso iterativo hasta obtener el mejor ajuste entre los valores de los cocientes calculados y los experimentales y alcanzar la convergencia entre estos valores. Para llevar a cabo este tipo de análisis, el ornamento debe ser introducido en una cámara e irradiado en el vacío. El dispositivo experimental se muestra en la figura 8. El haz de partículas incide normal a la superficie del objeto. Los rayos X inducidos por el haz son detectados a un ángulo de 10° , ya que en esta geometría el trayecto de recorrido por el haz de protones en el material y el trayecto de salida de los rayos X es muy similar, y de esta manera las irregularidades de la superficie tienen poca influencia sobre las mediciones. En este caso, el uso de absorbentes no selectivos es de gran utilidad para reducir la tasa de detección. Los protones retrodispersados son detectados en un detector de partículas a un ángulo de 175° con respecto a la dirección del haz; la señal de la detección es procesada electrónicamente para obtener el espectro RBS.

Figura 7. Variación del cociente Cu-K/Au-L en función de la energía^b del haz de protones. La variación de este valor es diferente cuando la aleación es homogénea o cuando la superficie está enriquecida en oro.



La técnica RBS

La técnica RBS es ideal para llevar a cabo el análisis de los elementos pesados en materiales compuestos de elementos ligeros. No es, en general, utilizada para el estudio de materiales compuestos de elementos pesados ya que la resolución elemental (es decir, la capacidad de separar las señales de los diferentes elementos) es pequeña en este caso. En la figura 9a se muestran los espectros RBS de una aleación de oro, plata y cobre (*tumbaga*) utilizando protones y partículas alfa de 2.6 MeV de energía. La separación en energía entre las señales que corresponden a la superficie de cada elemento es pequeña y las intensidades de las señales de cobre y de plata son más pequeñas que la señal de oro. En efecto, la técnica es 7.4 veces más sensible al oro que al cobre y 2.8 veces más sensible al oro que a la plata. No obstante, si se considera el caso de una superficie enriquecida en oro, la forma del espectro cambia y es diferente si se trata de una superficie en la cual se presenta un perfil de concentraciones o si se trata de un sustrato de una aleación rica en cobre dorado con una

aleación rica en oro. En la figura 9b se ilustra el espectro RBS de una aleación Au-Ag-Cu sobre la cual se depositó una capa de una micra de una aleación rica en oro. Si la capa de la aleación utilizada para el dorado es más delgada (0.3 micras), un haz de partículas alfa es más apropiado para separar las señales de los diferentes elementos. Si se considera el caso de una aleación Au-Ag-Cu en la cual existe un perfil de concentración, la región de alta energía del espectro es diferente (figura 9c). La técnica RBS permite realizar una caracterización rápida de las aleaciones de oro cuando la superficie de la aleación está enriquecida en oro y distinguir cualitativamente los distintos procedimientos de dorado (Ruvalcaba y Demortier, 1996: 275).

La técnica RBS no basta por sí misma para determinar el perfil de concentración de aleaciones Au-Ag-Cu. La forma más eficaz de realizar el análisis cuantitativo de este tipo de aleaciones cuando han sido doradas es la combinación del método PIXE diferencial y la técnica RBS. El método PIXE diferencial es autosuficiente para determinar el perfil de concentraciones, pero es de gran utilidad obtener el espectro RBS, ya que los resultados pueden ser corregidos y verificados más fácilmente.

Uso combinado de PIXE diferencial y RBS

Para mostrar las posibilidades de este método de análisis se estudiaron una serie de ornamentos. Estas piezas pertenecen a una colección privada, se ha perdido su contexto arqueológico y en algunos casos la autenticidad se ha puesto en duda. Las técnicas de análisis fueron afinadas gracias a que estas

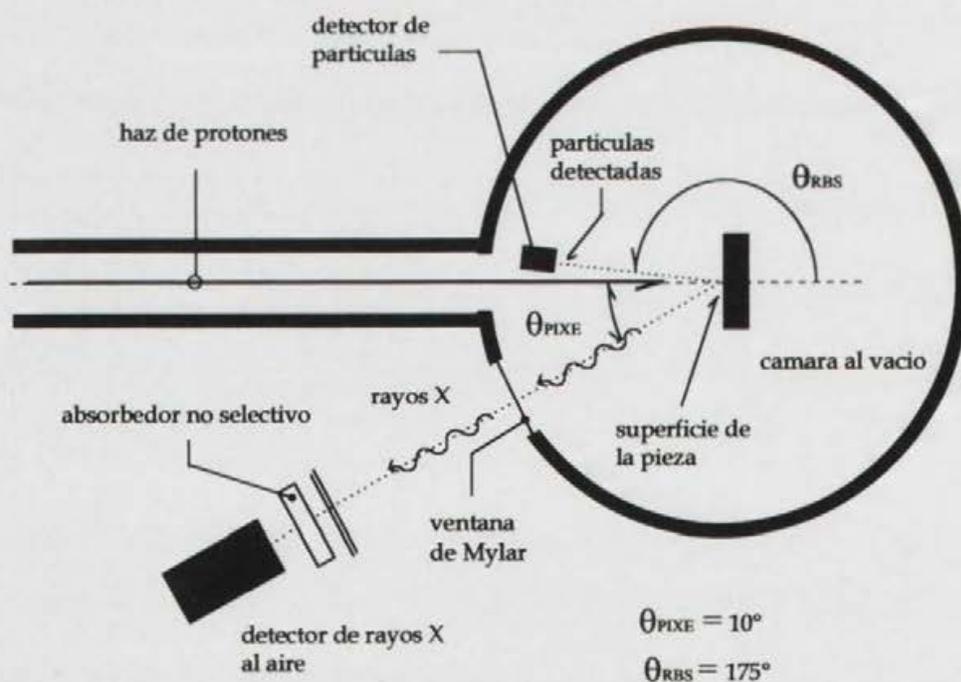


Figura 8. Dispositivo experimental para realizar un análisis PIXE diferencial simultáneamente con RBS.

piezas se prestaron al laboratorio durante el tiempo suficiente para realizar las pruebas que se hicieron necesarias. Es muy difícil que esta situación se dé en el caso de colecciones de museos.

Así, la combinación de la técnica PIXE diferencial y de RBS fue utilizada para estudiar un pendiente de estilo quimbaya (Ruvalcaba, 1997; Demortier y Ruvalcaba, 1996: 352)(figura 10) y un pendiente antropomorfo de estilo tairona, ambos pertenecientes a esta colección.

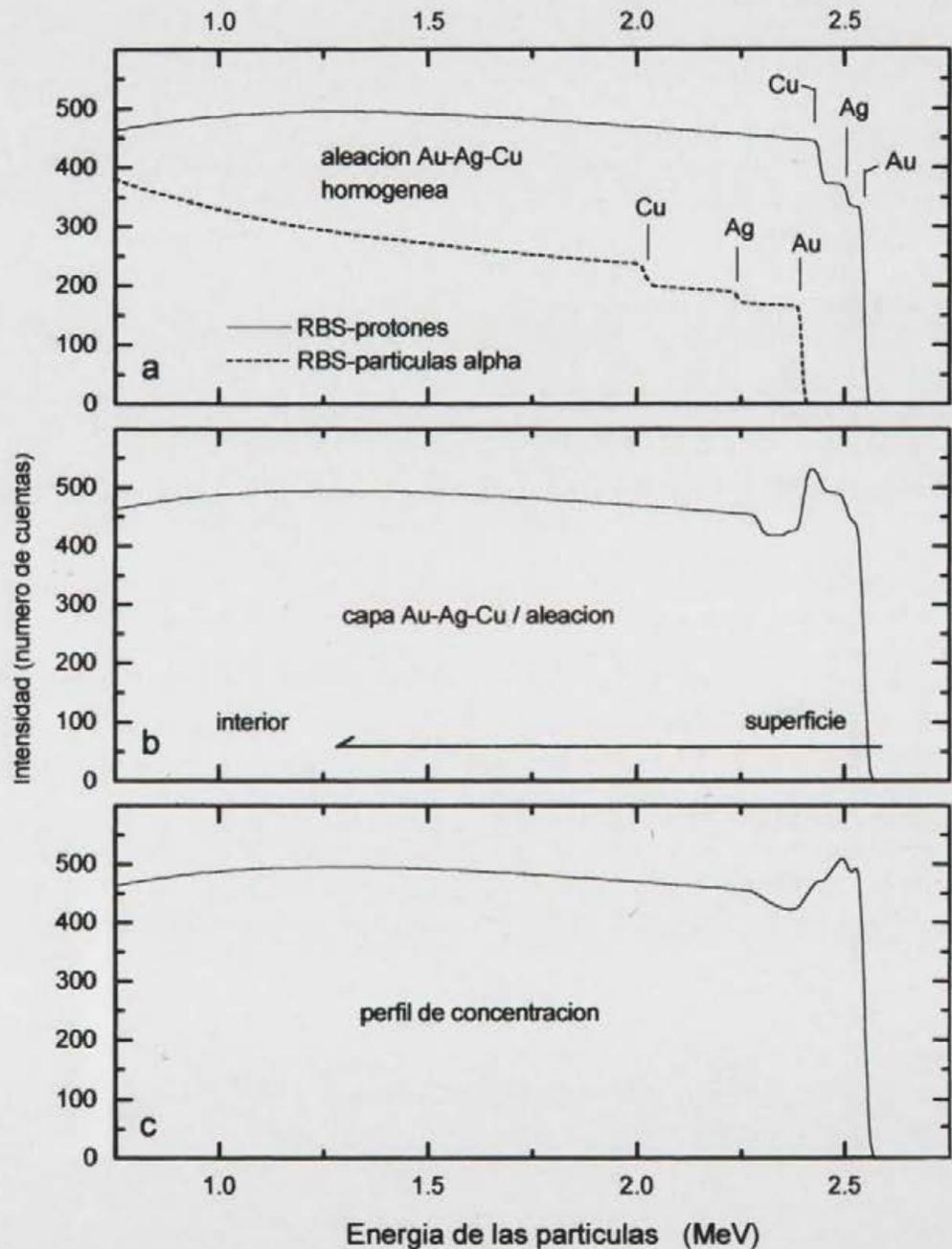


Figura 9: a) Simulaciones de espectros RBS de una aleación homogénea 60% Au, 10% Ag, 30% Cu, utilizando un haz de partículas alfa y de protones de 2.6 MeV. b) Simulación de una capa de oro de composición 73% Au, 12% Ag, 15% Cu sobre la aleación homogénea de a). c) Simulación de una aleación con un perfil de oro de 80% en la superficie y 20% en el interior.

En la figura 11 se muestran los cocientes $Cu-K_{\alpha}/Au-L_{\beta}$ obtenidos de los espectros PIXE correspondientes a varias energías de irradiación, entre 2.0 y 0.6 MeV (puntos A-E), del pendiente antropozoomorfo de la figura 10. En la misma gráfica se ha superpuesto el cálculo de los cocientes de aleaciones homogéneas. Se observa que la forma de la curva de los cocientes $Cu-K_{\alpha}/Au-L_{\beta}$ corresponde a la de una superficie enriquecida en oro, ya que este cociente disminuye cuando la energía del haz disminuye. Procediendo de la manera descrita en la sección sobre PIXE diferencial, se determinó el perfil de concentraciones de este ornamento. En la figura 11 las líneas punteadas señalan el intervalo del error en los valores calculados del cociente con respecto a los experimentales; éste es inferior al 2%.

La figura 12 muestra el perfil de concentraciones que se obtuvo mediante este método. La composición de oro varía entre 94 y 68% en una profundidad de 1.8 micras. Se puede concluir que en la fabricación de este ornamento fue utilizado un dorado por eliminación y que la composición de la aleación empleada en su elaboración es de 68% de oro, 6% de plata y 28% de cobre. Utilizando los resultados del perfil de concentraciones determinado mediante el método PIXE diferencial, es posible simular el espectro RBS de la región irradiada y comparar los resultados del perfil de concentraciones con el espectro RBS del

ornamento. La figura 13 presenta la comparación del espectro RBS del pendiente zoomorfo (puntos) y la simulación del perfil de concentraciones (línea continua); la concordancia es muy buena. En efecto, en el espectro RBS (figura 13) se observa que la concentración de oro en la superficie es mayor que en el interior de la pieza.

Otros ornamentos de la colección presentan superficies enriquecidas en oro, pero el perfil de concentraciones y la profundidad de enriquecimiento son diferentes. En el caso de un pendiente zoomorfo (figura 18), la composición varía 80 a 45% de oro en 0.45 micras. La técnica empleada para el dorado es también la de dorado por eliminación.

En cuanto al pendiente antropomorfo de la figura 14, de estilo tairona (Ruvalcaba, 1997; Ruvalcaba y Demortier, 1996: 275), la combinación de

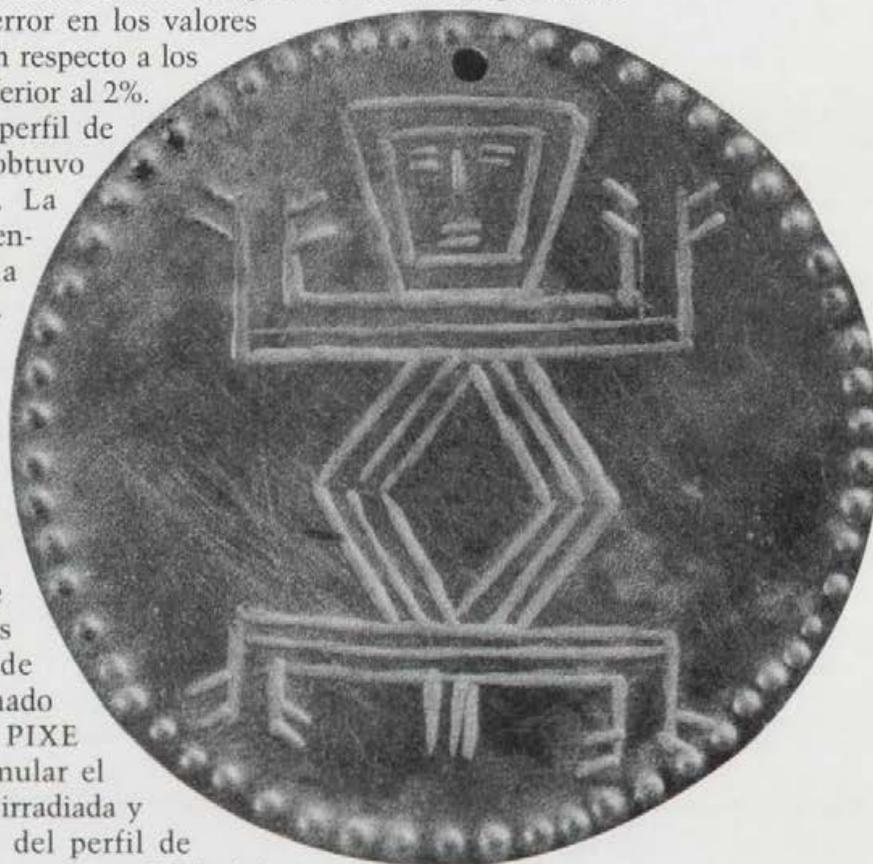


Figura 10. Pendiente antropozoomorfo. Estil quimbaya, Colombia.

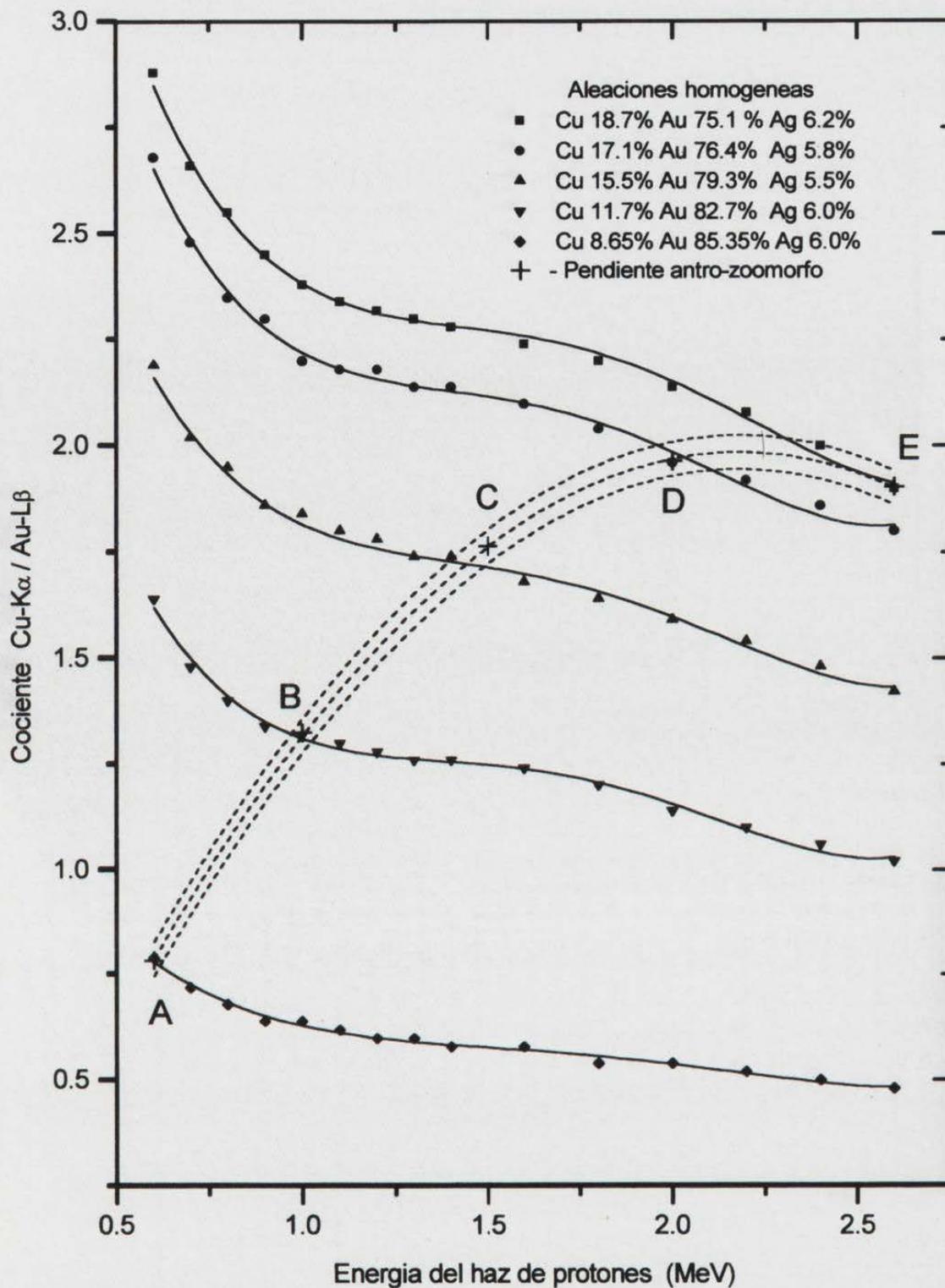


Figura 11. Cocientes Cu-K/Au-L obtenidos de los espectros PIXE del pendiente antropozoomorfo. El cociente disminuye cuando la energía del haz disminuye, indicando que la superficie está enriquecida en oro.

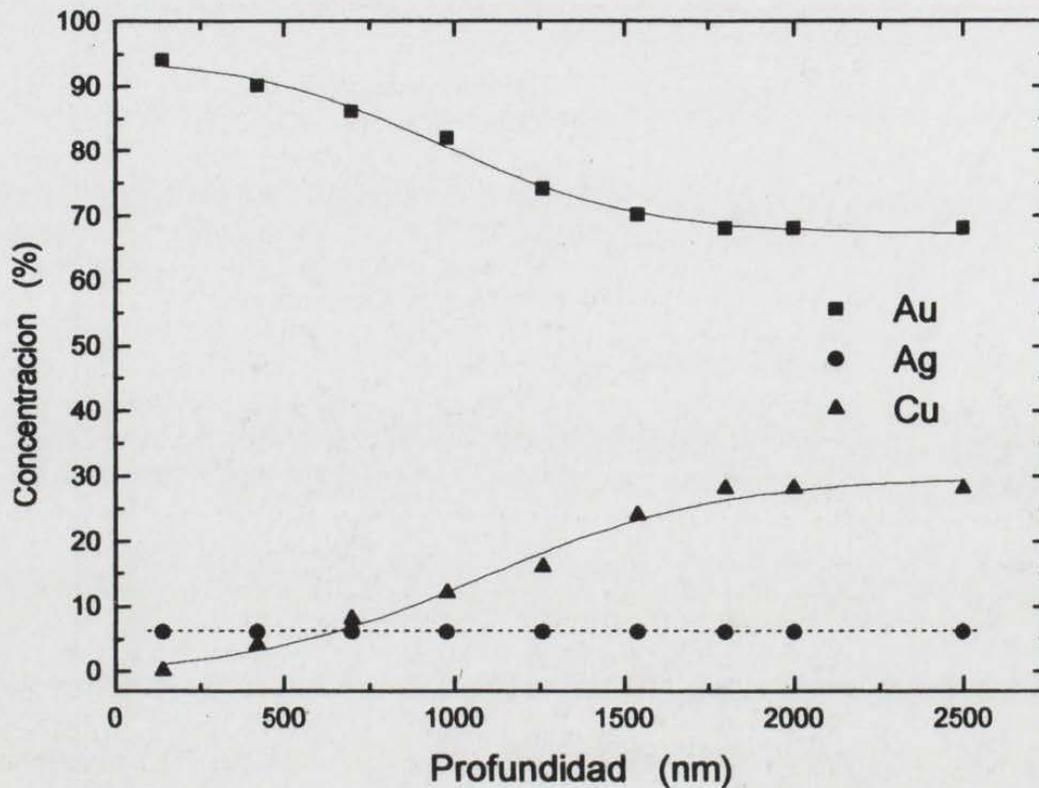
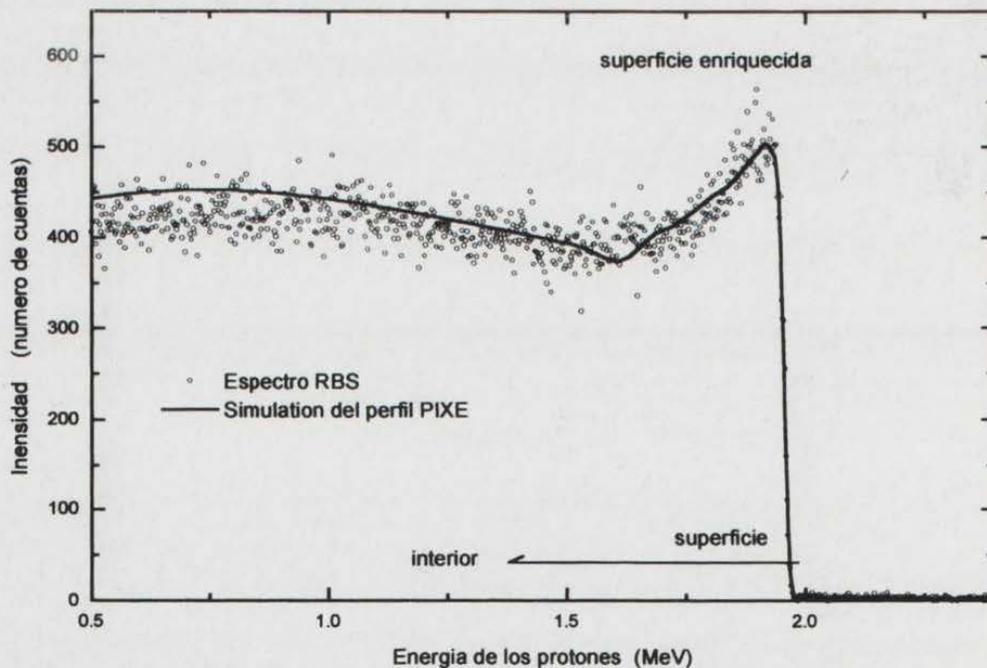


Figura 12. Perfil de concentraciones del pendiente antropozomorfo obtenido mediante el método PIXE diferencial.

Figura 13. Comparación entre el espectro RBS (puntos) y la simulación RBS calculada a partir del perfil de concentraciones determinado mediante la técnica PIXE diferencial, para el pendiente antropozomorfo.



PIXE diferencial y de RBS fue también utilizada para llevar a cabo su estudio. El pendiente fue irradiado en una cámara al vacío con un haz de protones; la energía del haz fue variada entre 0.8 y 2.6 MeV. Un absorbedor no selectivo se utilizó en la ventana del detector. También se utilizó un haz de partículas alfa y se irradió exactamente la misma región. A partir de la composición que corresponde a la mayor profundidad (10 micras), determinada con el haz de protones de mayor energía, y de la composición de la superficie (1 micra), determinada con el haz de partículas alfa, se propone un perfil de

concentraciones que es corregido utilizando la técnica

PIXE diferencial y el espectro RBS. En la figura 15 se

muestran los cocientes $Cu-K_{\alpha}/Au-L_{\beta}$ experimentales. Nuevamente el cociente de rayos

X $Cu-K_{\alpha}/Au-L_{\beta}$ disminuye cuando la energía del haz disminuye, es decir, cuando la superficie

está enriquecida de oro. Los cocientes calculados determinados al final del proceso

del análisis cuantitativo se ajustan bastante bien (figura 15). El perfil de

concentraciones que se obtiene se muestra en la figura 16. El espectro RBS es

diferente del que se observa en el caso de los otros pendientes (figura 17). En la figura

17 se ha incluido la simulación RBS del perfil de concentraciones calculado; se obtiene

una muy buena concordancia. Los resultados obtenidos y el espectro RBS indican que el ornamento

fue dorado mediante una técnica diferente de la utilizada en el primer pendiente. Se observa una capa de una

aleación rica en oro y plata que se empleó para dorar el objeto, originalmente hecho con una aleación rica en

cobre (figura 17). Entre la capa del dorado y el substrato se observa una región de difusión, lo cual indica que para

mejorar la adherencia de la capa de dorado el objeto hubo de ser calentado.



En el espectro PIXE se observa la presencia de zinc en la composición, pero los resultados indican que este elemento debe de formar parte del interior de la pieza y no de la aleación utilizada para el dorado. El cociente entre la composición de zinc y de cobre es 1/8. Los resultados indican también que no existe oro en el interior sino que, por el contrario, la plata forma parte del ornamento original, sin dorar.

El resultado del uso de la técnica XRF para analizar la misma pieza confirma la presencia de zinc pero también de una pequeña cantidad de estaño. El análisis cuantitativo da como resultado una composición de 32.7% de oro, 38.4% de plata, 25% de cobre, 2.5% de zinc y 1.4% de estaño. Estos porcentajes representan la composición global de las primeras 10 micras. Es claro que, dado que existe un perfil de concentraciones y que la superficie no es

Figura 14. Pendiente an-
omomorfo. Area Tairona,
ombia.

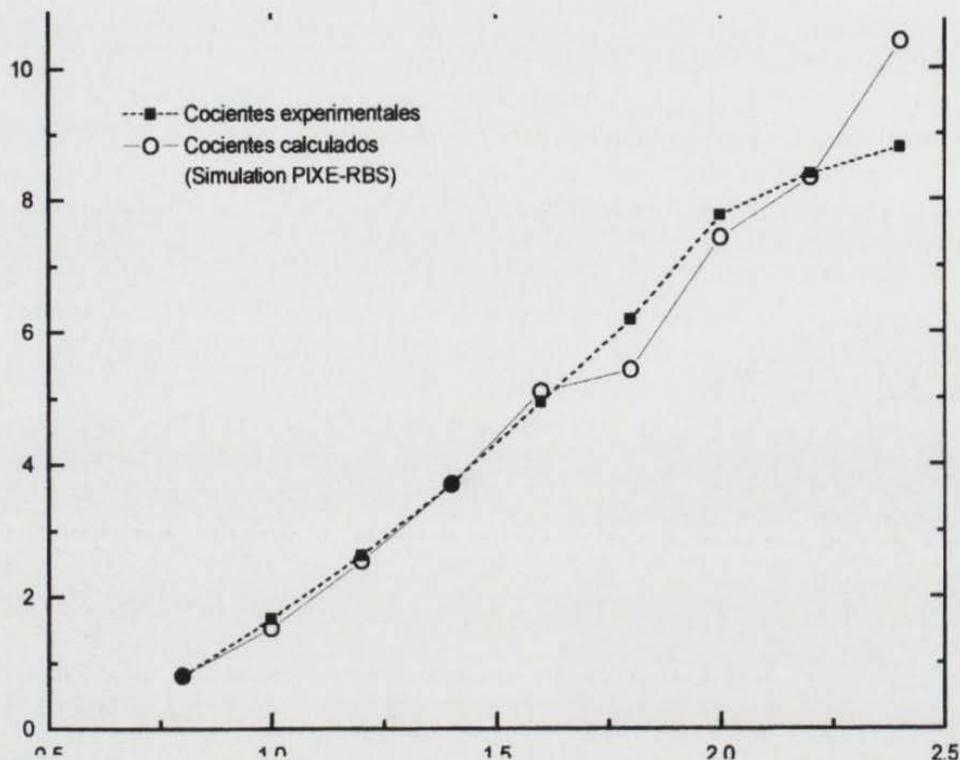
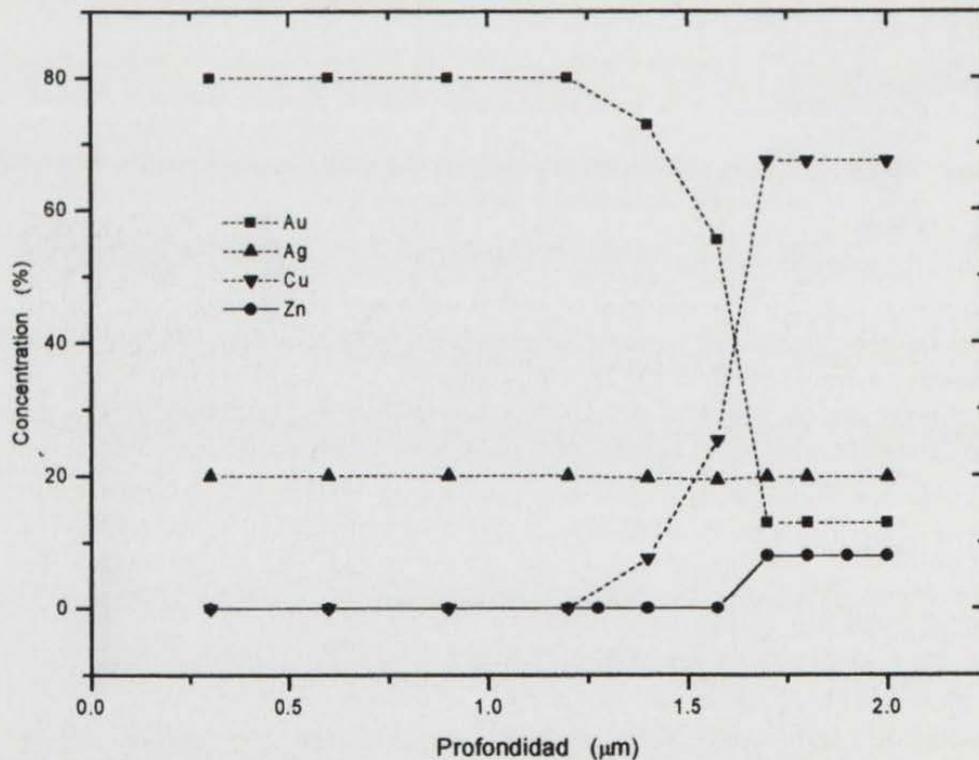


Figura 15. Cocientes Cu-K/Au-L obtenidos de los espectros PIXE del pendiente antropomorfo. El cociente disminuye cuando la energía del haz disminuye, indicando que la superficie está enriquecida en oro.

Figura 16. Perfil de concentraciones del pendiente antropomorfo obtenido mediante el método PIXE diferencial.



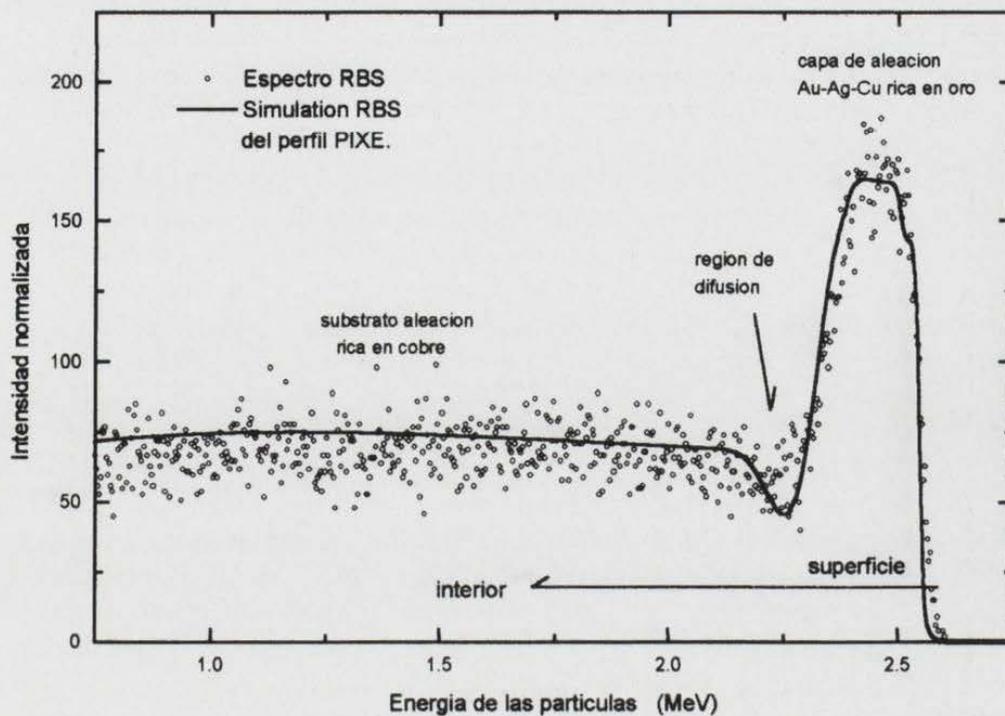


Figura 17. Comparación entre el espectro RBS (puntos) y la simulación RBS calculada a partir del perfil de concentraciones determinado mediante la técnica PIXE diferencial, para el pendiente antropomorfo.

Figura 18. Pendiente zoomorfo. Cultura Quimbaya, Colombia.



homogénea, estos valores no son representativos de la composición de la superficie del objeto. Para que los resultados de un análisis mediante fluorescencia de rayos X sean representativos de la composición, se requiere que la aleación tenga una homogeneidad importante o que la capa de dorado sea muy delgada.

La técnica de activación con protones de alta energía (Debrun et al., 1976: 167), mediante la cual se realiza el análisis de hasta 300 micras a partir de la superficie, fue aplicada para el estudio de este ornamento. Se confirma la presencia de plata en el interior y de cobre, zinc y estaño, en las siguientes proporciones: 79% de cobre, 10% de zinc, 10% de plata y 1% de estaño.

Una inspección del pendiente por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) permitió localizar algunas regiones sin dorado en la parte de la granulación, y un análisis mediante espectroscopía de electrones EDAX señaló que la composición de la superficie extrema de la capa de dorado está constituida de una aleación rica en oro (94.3% de oro, 4.2% de plata y 1.5% de cobre), que la región sin dorado está constituida por una aleación rica en cobre, y que la presencia de plata y zinc se verifica en estas regiones (74.5% de cobre, 15% de plata y 10.5% de zinc).

Los resultados que se obtienen mediante la combinación de PIXE y de RBS son muy satisfactorios pues es factible determinar el perfil de concentraciones y obtener información de la composición de una profundidad de más de 10 micras.

El dorado del pendiente no es uniforme, cambia de una región a otra del ornamento y puede alcanzar un espesor de 4 micras en ciertas regiones. El dorado en la parte anterior es más espeso que en la parte posterior, lo cual puede deberse a que el pendiente fue vestido y usado, ya que de esta manera el dorado de la parte posterior pudo desgastarse. Es muy probable que este pendiente haya sido dorado mediante un proceso de dorado por fusión.

La presencia de zinc y cobre es considerada como un indicio de que un objeto es falso pues el latón es un aleación de origen europeo. No obstante, la presencia de plata en el substrato de este objeto es sorprendente, en caso de que se trate de una copia. ¿Por qué elaborar una pieza falsa o una copia utilizando plata si un simple latón serviría para este propósito? La autenticidad de este objeto está en duda.

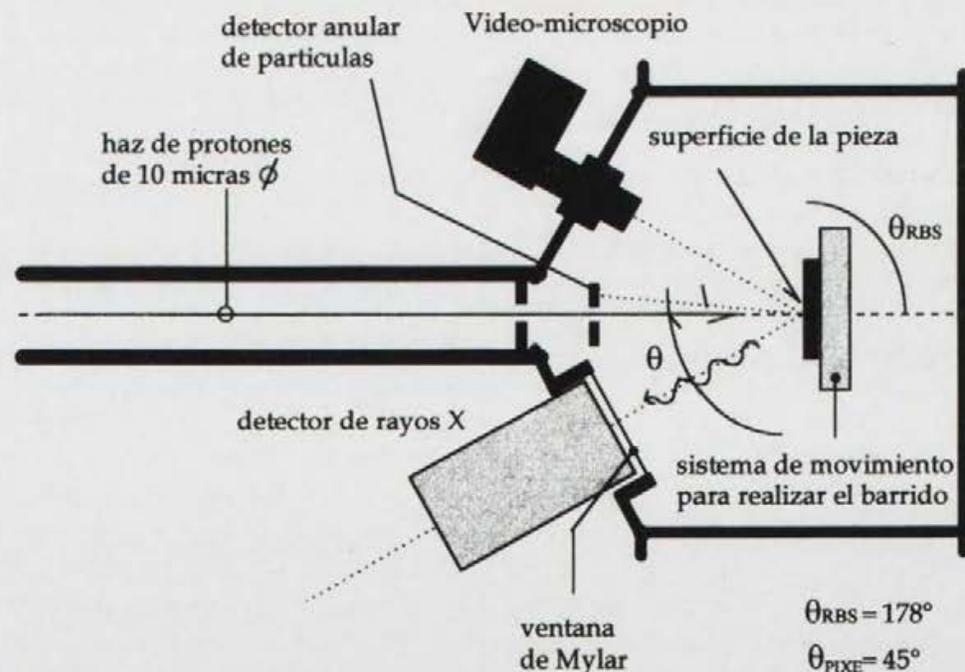
El método PIXE diferencial es una técnica poderosa para la caracterización de las aleaciones no homogéneas Au-Ag-Cu. El método es rápido y relativamente simple. A partir del cociente de rayos X $Cu-K_{\alpha}/Au-L_{\beta}$, se puede determinar si la superficie del ornamento es homogénea o si está enriquecida en oro. El método es ideal para llevar a cabo el análisis y determinar el perfil de concentraciones. Los resultados de la comparación entre los espectros RBS y los resultados PIXE diferencial son una prueba de la fiabilidad del método, ya que la concordancia es excelente. En definitiva, la combinación de PIXE

diferencial y RBS es la manera ideal para realizar la caracterización de la superficie de los ornamentos y joyas y estudiar los diferentes tipos de procesos de dorado. Si bien la pieza debe introducirse en una cámara al vacío, se han efectuado innovaciones en el dispositivo experimental a fin de llevar a cabo la irradiación mediante un haz externo, de una manera semejante a como se explica en la sección de este trabajo sobre el método PIXE con haz externo, y se han obtenido muy buenos resultados.

Análisis microscópico mediante RBS y PIXE

Si se desea estudiar la superficie del ornamento a niveles microscópicos, el diámetro del haz de iones puede enfocarse hasta obtener diámetros de algunas micras (Feldaman y Meyer, 1978). En el caso de metales pertenecientes a un contexto arqueológico, 10 micras es una talla adecuada para estudiar la homogeneidad de la aleación en dos dimensiones (la superficie y la profundidad) y obtener información de la tecnología metalúrgica utilizada en la elaboración del objeto y los procesos propios de la técnica de fabricación y acabado (Demortier, 1991: 334; Legge, 1989a: 443; 1989b: 675).

El pendiente de la figura 18 fue estudiado utilizando una microsonda de protones (Demortier, 1977). El haz de protones producido en el acelerador es conducido a través de una línea de vacío y enfocado mediante un sistema de lentes electromagnéticas en una cámara donde el objeto es irradiado (figura 19). El haz de protones mide 10 micras de diámetro, y en este caso la energía



ra 19. La cámara de
de la microsonda. El
se mantiene fijo y el
se desplaza por pasos
5 micras delante del
realizar un barrido
superficie. El diámetro
haz es de 10 micras.

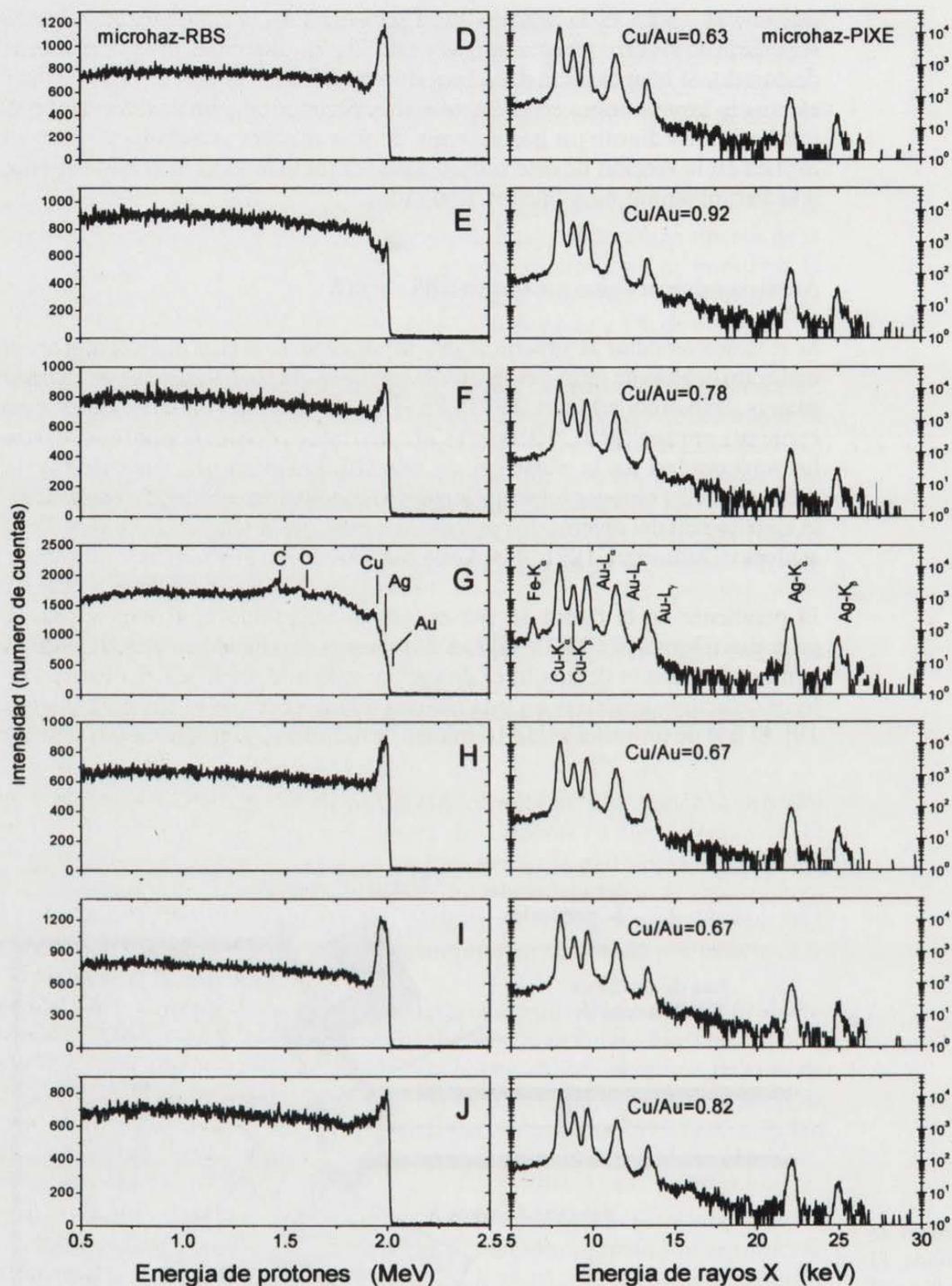


Figura 20. Espectros típicos RBS y PIXE obtenidos con el haz de protones de 10 micras de diámetro. Las regiones varían bastante de una microregión a otra, la superficie es muy heterogénea, el espesor enriquecido en oro es muy variable.

del haz es de 2 MeV. El objeto se coloca en un soporte que puede moverse mediante un sistema mecánico por pasos de 2.5 micras. El haz se mantiene fijo y el objeto se desplaza delante del haz para poder realizar un barrido de su superficie. Para la observación de la superficie del objeto se cuenta con un sistema de video-microscopio. Un detector de partículas y un detector de rayos X son utilizados para obtener los espectros RBS y PIXE respectivamente. El centro de una rejilla calibrada sirve como punto de referencia para determinar la microregión de irradiación. Una aleación homogénea Au-Ag-Cu se utiliza para efectuar el análisis cuantitativo.

En la figura 20 se observa una serie de espectros típicos que se obtuvieron de una región de la superficie del pendiente zoomorfo (región anterior en la zona del anillo de sujeción) (Ruvalcaba y Demortier, 1997). Se observa que los espectros RBS cambian de una microregión a otra. La superficie es muy poco homogénea. En algunas microregiones la superficie es rica en oro (por ejemplo D, H e I); en otras el contenido de oro es menor, pero siempre se observa un perfil de concentración de oro. El espesor de la región enriquecida en oro varía entre 0.15 y 0.3 micras. En ciertos impactos las microregiones corresponden a inclusiones (por ejemplo, impacto G) compuestas de elementos ligeros como carbón y oxígeno (espectro RBS) y de otros elementos como el hierro (espectro PIXE). La tabla 3 contiene los resultados cuantitativos determinados mediante PIXE. Por otra parte, a partir de los espectros RBS se determinó la composición de oro en la superficie extrema (0.15 micras). Esta profundidad corresponde a la región del espectro RBS, donde no hay interferencia entre las señales de oro y plata. El cociente Cu/Au aumenta en las microregiones en que la concentración de oro en la superficie disminuye. Existe una muy buena correlación entre los resultados (figura 21). El cociente Cu/Au es mínimo donde la región enriquecida en oro y la composición de oro son mayores.

Los resultados del análisis indican la existencia de una estructura de microregiones ricas en oro en la superficie. Recordemos que cuando se produce un dorado por eliminación ocurre primeramente la oxidación de los metales menos nobles de la superficie de la aleación. Cuando la superficie es limpiada por la acción de las soluciones ácidas, los óxidos son eliminados de la superficie y, debido a la difusión de los átomos de oro se forman islas ricas en oro. La dinámica de la superficie es favorecida cuando se calienta nuevamente el ornamento para volver a oxidar su superficie y continuar con el proceso de dorado. La aplicación de una serie de procesos de oxidación de la superficie, la eliminación de óxidos y la difusión del oro en la superficie, junto con la presencia de impurezas en la superficie, produce una superficie rugosa constituida por microregiones ricas en oro, canales y túneles (Ruvalcaba, 1997; Forty, 1979: 597; 1981: 25). Este tipo de estructura superficial sería entonces una característica del uso de una técnica de dorado por eliminación. En efecto, los resultados de este análisis confirman la existencia de este tipo de microestructura en la superficie y que esta técnica de dorado debió haber sido empleada para la fabricación de este ornamento.

Impacto	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)
A	55.6	17.4	26.9
B	-	-	-
C	48.0	14.3	37.6
D	54.4	11	34.6
E	44.3	14.7	41.1
F	49.1	12.7	38.3
G	-	-	-
H	51.2	14.1	34.7
I	53.0	11.3	35.7
J	48.9	10.8	40.3
K	46.9	9.8	43.3
L	48.9	13.7	37.3
M	54.2	13.0	32.7
N	-	-	-
O	-	-	-
P	54.0	13.7	32.3
Q	46.6	12.8	40.5
R	-	-	-
S	-	-	-
T	55.1	11.8	33.1
U	-	-	-
V	51.5	11.7	36.7

Tabla 3. Composición elemental del pendiente zoomorfo determinada mediante PIXE de las diferentes microregiones con el haz de 10 micras.

Discusión y conclusiones

Este trabajo ha evidenciado las posibilidades y los alcances del uso combinado de las técnicas de análisis mediante haces de iones para el estudio de la metalurgia de América.

Se ha conseguido desarrollar e implementar técnicas de análisis para llevar a cabo la caracterización de la composición de la superficie de las joyas y de los ornamentos de oro de una manera completamente no destructiva, práctica y rápida. En efecto, este tipo de técnicas permite sustituir en parte las técnicas metalúrgicas de carácter destructivo.

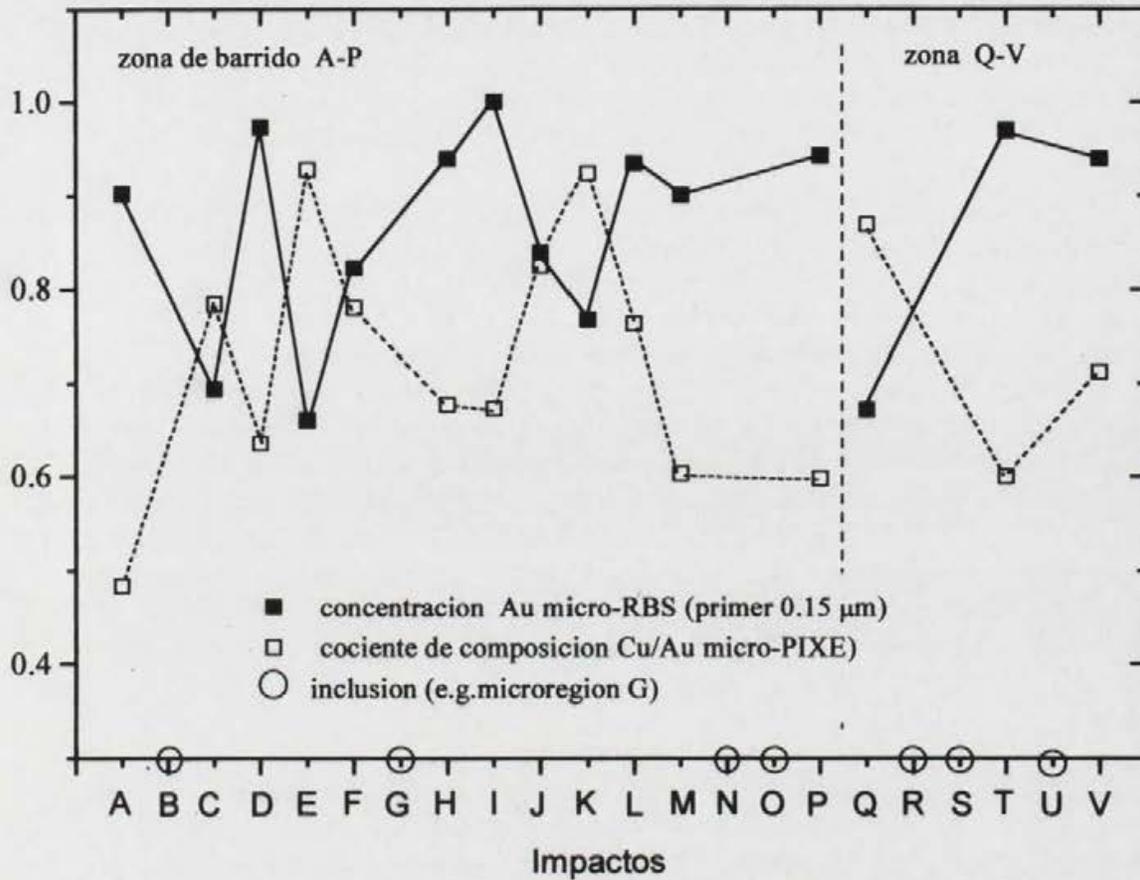


Figura 21. La concentración atómica de las primeras 0.15 micras determinada por RBS y el cociente de concentraciones Cu/Au determinado mediante PIXE en las diferentes microregiones de la superficie. Existe una clara correlación entre los resultados por ambas técnicas.

Algunos de los aspectos de mayor relevancia de los materiales y la tecnología utilizada en la fabricación y acabado de las piezas son determinados de una manera rápida, precisa y relativamente sencilla, pero sobre todo no destructiva. Tal es el caso de la composición de las aleaciones, la homogeneidad del material, y los diferentes tipos de dorados. La técnica PIXE con haz externo es ideal para un primer análisis de las joyas y ornamentos. La combinación de la técnica PIXE diferencial y RBS es la forma ideal para estudiar la superficie de aleaciones de oro no homogéneas y determinar el perfil de concentraciones en la superficie (10 micras). Otros tipos de análisis pueden llevarse a cabo cuando los dorados son mucho más espesos (30 micras) (Ruvalcaba y Demortier, 1995: 463) o para determinar la composición de elementos ligeros

con relación al deterioro, a la conservación y a la restauración (Scott, 1983: 194; Markwitz et al., 1997: 685). También se han obtenido buenos resultados en lo que toca a la reproducción del dorado por eliminación (Ruvalcaba, 1997; Markwitz et al., 1997: 685). Aquí sólo se han presentado algunos aspectos de nuestra investigación.

Los métodos para el análisis de los ornamentos y joyas han sido desarrollados, ahora es necesaria la aplicación de este tipo de técnicas de análisis de una manera sistemática para responder a las preguntas y problemas propios de la orfebrería de América. Si bien deben considerarse los problemas relacionados con el traslado, cuidado y protección de las piezas para su estudio en el laboratorio, para realizar este tipo de investigación es idóneo el análisis de piezas de una pobre calidad estética o con defectos, ya que es mucho más factible que éstas puedan salir del museo. Además, se puede aprender mucho sobre la tecnología utilizada por los orfebres de América prehispánica a partir de los errores cometidos en la fabricación de los ornamentos. Sería ideal poder realizar una serie de análisis preliminares de las piezas dentro del museo mismo y seleccionar las más interesantes para ser analizadas posteriormente en el laboratorio. Para tal efecto, las colaboraciones y el trabajo conjunto e interdisciplinario deben incrementarse significativamente.

En efecto, existe toda una serie de problemas por resolver, tal como la inexistencia de una base de datos sobre la composición de las aleaciones por regiones geográficas. El número de trabajos que tratan sobre el análisis de joyas y ornamentos es reducido, el conocimiento que existe sobre las técnicas metalúrgicas puede mejorarse significativamente para poder estudiar de una manera más completa y profunda las culturas, sus tecnologías y sus relaciones en América prehispánica.



Bibliografía

AMSEL, G. y W.A. LANFORD. 1984. Nuclear reaction techniques in materials analysis. En *Ann. Rev. Part. Sci.* 34,435.

ARAUJO, M. F., L.C. ALVES y J.M.P. CABRAL. 1993. Comparison of EDXRF and PIXE in the analysis of ancient gold coins. En *Nucl. Instrum. and Meth.* B75, 450.

BARRANDON, J.N. 1986. Metals analysis by charged particles, evaluation and prospects. *Nucl. Instrum. and Meth.* B14, 133.

BRAY, W. 1978a. Gold working in ancient America. *Gold bull.* 11 (4).

BRAY, W. 1978b. *The gold of El Dorado*. London: Thames Book and the Royal Academy.

BRAY, W. 1993. Techniques of gilding and surface enrichment in pre-Hispanic American metallurgy. En *Metal Plating and Patination*, S. La Niece and P. Craddock (eds). Oxford: Butterworth-Heinemann.

BIRD, J.R., P. DUERDEN y D.J. WILSON. 1983. Ion beam techniques in archaeology and the arts. *Nuclear Science Applications*, vol. 1.

CESAREO, R., G. E. GIGANTE, J.S. IWANCZYL, M.A. ROSALES, M. ALIPHAT y P. AVILA. 1986. Non destructive analysis of pre-Hispanic gold objects using Energy-Dispersive X-ray Fluorescence. En *Revista Mexicana de Física*, 40 No. 2, 301.

CHU, W.K., J.W. MAYER y M.A. NICOLET. 1978. *Backscattering spectrometry*. London: Academic Press.

DEBRUN, J.L., J.N. BARRANDON y P. BENABEN, 1976. Irradiation of elements from Z=3 to Z=42 with 10MeV protons and application to activation analysis. *Anal. Chem.* Vol. 48 No. 1, 167.

DECONNINCK, G. 1978. Introduction to radionalytical physics. *Nuclear methods monographs series 1*. Budapest: Elsevier.

DECONNINCK, G. y F. BODART. 1978. New developments in non-vacuum analysis. *Nucl. Instrum. and Meth.* 149, 609.

DEMORTIER, G. 1991. Review of the recent applications of high energy microprobes in arts and archaeology. *Nucl. Instrum. and Meth.* B54, 334.

DEMORTIER, G. 1977. Essential of PIXE and RBS for archaeological purposes. En *Applications of ion beam analysis techniques to arts and archaeometry*, M.A. Respaldiza and J. Gomez Camacho (Eds.). Sevilla: Universidad de Sevilla.

DEMORTIER, G. 1977. IBA applications to ancient metallic items. En: *Applications of ion beam analysis techniques to arts and archaeometry*, M.A. Respaldiza and J. Gomez Camacho (eds). Sevilla: Universidad de Sevilla.

DEMORTIER, G. 1986. LARN experience in non destructive analysis of gold artifacts. *Nucl. Instrum. and Meth.* B14, 152.

DEMORTIER, G. 1992. Méthodes non destructives d'analyse élémentaire, applications aux objets d'art et archéologie. *Techniques de l'ingénieur*, vol. 1 P3895: 1.

DEMORTIER, G. 1992. Ion beam analysis of gold jewellery. *Nucl. Instrum. and Meth.* B64,481.

DEMORTIER, G. 1996. Ion beam studies of archaeological gold jewellery items. *Nucl. Instrum. and Meth.* B113, 347.

DEMORTIER, G. e Y. MORCIAUX. 1994. PIXE gadgets. En *Nucl. Instrum. and Meth.* B85, 112.

DEMORTIER, G. y J.L. RUVALCABA-SIL. 1996. Differential PIXE analysis of Mesoamerican jewelry items. *Nucl. Instrum. and Meth.* B118, 352.

FELDMAN, L.C y J.W. MEYER. 1978. *Fundamentals of surface and thin films analysis*. New York.

FOLKMANN, F. 1975. Analytical use of ion-induced x-rays, *Journal of Phys.* E8, 429.

FORTY, A.J, 1979. Corrosion micromorphology of noble metal alloys and depletion gilding. *Nature* 282, 597.

FORTY, A.J, 1981. Micromorphological studies of the corrosion of gold alloys. *Gold bull.* 14, 25.

GUERRA, M.F. 1995. Elemental analysis of coins and glasses. *Appl. Radiat. Isot.* Vol 46 No.6/7, 583.

JOHANSSON, S.A.E. y J.L. CAMPBELL, 1988. *PIXE: A novel technique for elemental analysis*. Chichester: John Wiley & Sons.

JOHANSSON, S. A. E., J.L. CAMPBELL y K.G. MALMQVIST, 1995. Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE), vol. 133. *Chemical Analysis: Series of monograph on analytical chemistry and its applications*, J.D. Widefordner Series (ed.), New York: John Wiley & Sons.

KOLTAY, E. 1988. Particle Induced X-ray Emission: Basic principles, instrumentation and interdisciplinary applications. *Spectroscopy in solid state physics*, NATO ASI Series B, vol 187. New York: Plenum Press.

LECHTMAN, H. 1988. *Traditions and styles in Central Andean metallurgy in the beginning of the use of metals and alloys*, R. Maddin (ed). Cambridge: MIT Press.

LEVINE, D. (coordinador). 1994. *L'or des Dieux, l'or des Andes*. Catalogue de l'exhibition, Metz.

LEAVITT, J.A., L.C. MCINTYRE y M.R. WELLER. 1995. Backscattering Spectrometry. En *Handbook of modern ion beam materials analysis*, J.R. Tesmer and M. Nastasi (eds.), Pennsylvania: MRS, 37.

LEGGÉ, G.F., 1989a. Microprobe analysis. En *Ion beam for materials analysis*. Melbourne: Academic Press, 443.

LEGGÉ, G.J.F. 1989b. The proton (nuclear) microprobe. En *Nucl. Instrum. and Meth.* B40/41, 675.

MALMQVIST, K.G. 1986. Comparison between PIXE and XRF for applications in art and archaeology. *Nucl. Instrum. and Meth.* B14, 86.

MARKWITZ, A., J.L. RUVALCABA-SIL y G. DEMORTIER. 1997. *Nucl. Instrum. and Meth.* B122, 685.

MEYER, M. A. y G. DEMORTIER. 1990. Non vacuum analysis of silver coins (9th to 15th A.D.). *Nucl. Instrum. and Meth.* B49, 300.

RUVALCABA, J.L. 1995. External beam PIXE analysis of gold pre-Hispanic mexican jewellery. En *PIXE*, Vol. 5 No.4, 273.

RUVALCABA SIL, J.L. 1997. *Analyse non destructive par faisceaux d'ions de bijoux anciens d'Amérique*, Tesis de doctorado, Facultad Universitaria Notre-Dame de la Paix, Namur. Belgique.

RUVALCABA, J.L. y G. DEMORTIER. 1995. Non destructive analysis of American gold jewellery items by PIXE, RBS and PIGE. En *Application of Particle and Laser Beams in Materials Technology*, P. Misaelides (ed). NATO-ASI Series E: Applied Science, Vol. 283,463. Kluwer Academic Publishers.

RUVALCABA-SIL, J.L. y G. DEMORTIER. 1996. Elemental concentration profile in ancient gold artifacts by ion beam scattering. En *Nucl. Instrum. and Meth.* B113, 275.

RUVALCABA-SIL, J.L., G. DEMORTIER y G. TERWAGNE, 1996. *Multielemental analysis of heavy matrices using a ³He⁺ beam*. International Symposium on Materials Science Applications of Ion Beam Techniques, (Seeheim, Germany), september.

RUVALCABA-SIL, J.L. y G. DEMORTIER. 1997. Scanning RBS-PIXE study of ancient artifacts from South America using a microbeam. *En Nucl. Instrum. and Meth.* B131 (en prensa).

TESMER, J.R. y M. NASTASI (eds.). 1995. *Handbook of modern ion beam materials analysis*. MRS, Pittsburg, Pennsylvania, 37.

VAN OYSTAEYEN, B. y G. DEMORTIER, 1983. Matrix effects in PIXE evaluation of the major components in thick homogeneous samples. *En Nucl. Instrum. and Meth.* 215, 29.

WATT, F. y G. W. GRIME. 1987 (eds.) *Principles and applications of high energy ion microbeams*. Bristol: Adam Hilger.

SCOTT, D.A., 1983. The deterioration of gold alloys and some aspects of their conservation. *Stud. Conserv.* 28, 194.

SOLIS, F. et al., 1993. *Mobilier funéraire des Zapotèques et Mixtèques*. Catálogo de la exhibición, Europalia 93 México, Bruxelles.

SWANN, C.P. 1955. Review of the recent applications of the nuclear microprobe to art and archaeology. *Nucl. Instrum and Meth.* B104, 576.