

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson

**Análisis de procesos y productos de degradación en colecciones
arqueológicas del Museo de la Patagonia (PNNH-APN)
implementando técnicas nucleares para la caracterización de
materiales**

Tesis presentada para aspirar al título de Doctora en Tecnología Nuclear

Lic. Josefina María Schweickardt

Directora: Dra. Florencia Cantargi

Co-directora: Dra. Marcia Bianchi Villelli

San Carlos de Bariloche, Diciembre de 2023



Comisión Nacional
de Energía Atómica



Universidad
Nacional
de San Martín

ÍNDICE

Reconocimientos y Agradecimientos	4
Resumen	5
Summary	6
INTRODUCCION	7
CAPITULO 1 EJES DE ACTUACIÓN	10
Las problemáticas de conservación de la colección Andrés Gai del Museo de la Patagonia	
El necesario abordaje interdisciplinario	
La conservación y restauración del patrimonio cultural material	
La ciencia de los materiales y la implementación de técnicas analíticas	
Disciplinas del siglo XX. Entre la Arqueometría y la Ciencia de la Conservación	
CAPITULO 2 LA DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES: PROCESOS Y PRODUCTOS DESDE LA PERSPECTIVA DE LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DE PATRIMONIO CULTURAL	17
¿Qué es la degradación?	
Factores y agentes de degradación	
<i>Factores intrínsecos de degradación y sus agentes</i>	
Los materiales metálicos	
<i>Factores extrínsecos de degradación y sus agentes</i>	
El entorno arqueológico	
El entorno museológico	
Procesos y productos de degradación	
<i>Procesos y productos en metales en entorno arqueológico</i>	
<i>Procesos y productos en metales en entorno museológico</i>	
CAPÍTULO 3 LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN LA CIENCIA DE LA CONSERVACIÓN	29
Las técnicas analíticas de caracterización de materiales	
<i>Interacción de las radiaciones con la materia</i>	
Técnicas de Difracción	
Técnicas Espectroscópicas	
Técnicas de <i>Imaging</i>	
<i>Síntesis comparativa de características de las técnicas</i>	

Criterios y procesos de selección de técnicas analíticas aplicadas en objetos del patrimonio cultural

Técnicas analíticas de caracterización de materiales seleccionadas en este trabajo

Microscopía Electrónica de Barrido -SEM/EDS

Emisión de Rayos X inducidas por partículas- PIXE

Difracción de Rayos-X –DRX

Tomografías complementarias de rayos-x y neutrones- TRX y TN

CAPÍTULO 4

DISEÑO METODOLÓGICO DEL PLAN INTEGRAL DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

48

Plan integral de conservación

Diagnóstico de estado de conservación

Examen técnico

Relevamientos de antecedentes documentales, arqueológicos y museológicos

Relevamiento visual macroscópico

Evaluación de deterioros

Formato de Documentación y Registro: Ficha técnica y mapa de deterioros

Investigación analítica del deterioro

Desarrollo de hipótesis

Implementación de Técnicas

Interpretación de resultados

Formato de documentación y registro:

Dictamen de estado de conservación

Formato de documentación y registro: Informe de conclusiones sobre procesos y productos

Propuestas de tratamiento

Tratamiento de Conservación Preventiva -Manejo de riesgos-corto/ mediano/largo plazo

Tratamientos de Conservación y Restauración -Intervención directa - corto/mediano plazo

Formato de Documentación y Registro

Implementación del Plan

CAPÍTULO 5

EXAMEN TÉCNICO DE LA SELECCIÓN DE ORNAMENTOS METÁLICOS DE LA COLECCIÓN GIAI

63

	Antecedentes arqueológicos y museológicos de la Colección Giai	
	Antecedentes arqueológicos de ornamentos metálicos	
	Relevamiento macroscópico de ornamentos metálicos	
	<i>Relevamiento visual macroscópico individual de la selección de ornamentos</i>	
	<i>Evaluación de deterioros</i>	
	Ornamentos de aleación base cobre	
	Ornamentos de aleación base plata	
	<i>Valoración de estabilidad de objetos de aleación base cobre y plata en función de su patrón de deterioros</i>	
	Conclusión del examen técnico	
CAPÍTULO 6	INVESTIGACIÓN ANALÍTICA DEL DETERIORO DE LA SELECCIÓN DE ORNAMENTOS METÁLICOS DE LA COLECCIÓN GIAI	97
	Desarrollo de Hipótesis	
	Implementación de técnicas analíticas	
	<i>Procesos y criterios de selección</i>	
	<i>Proyecto de implementación por técnica</i>	
	Diseño de muestreo	
	Procedimientos de implementación de cada técnica	
	Interpretación de resultados	
	Conclusiones de la investigación analítica del deterioro	
CAPÍTULO 7	INTEGRACIÓN DEL DIAGNÓSTICO	127
	Dictamen del estado de conservación	
	Aportes a la biografía de los objetos	
	Valoración de los beneficios y limitaciones de la implementación de las técnicas analíticas seleccionadas	
CAPÍTULO 8	REFLEXIONES FINALES	142
	Referencias bibliográficas	146

Reconocimientos y Agradecimientos

Este trabajo es producto de las colaboraciones desde diversos sectores institucionales, detrás de los que trabajaron personas dispuestas a ejercer enriquecedores y necesarios intercambios disciplinares, y a promover espacios de colaboración y armonía laboral. Por ello, expreso mi gratitud principalmente a mis directoras, la Dra. Marcia Bianchi Vilelli y la Dra. Florencia Cantargi, por el acompañamiento, respeto, paciencia y dedicación a esta producción. También es necesario agradecer y reconocer la labor de una gran cantidad de personas, que desde distintas áreas del conocimiento contribuyeron al acercamiento de las instituciones involucradas en el desarrollo de este trabajo.

Desde el Parque Nacional Nahuel Huapi y el Museo de la Patagonia, las labores de Eduardo Américo Pérez Navarro, Horacio Paradela, Eduardo Bessera, Emmanuel Vargas, Fabrizio Pantucci, Jorge Yagode, Soledad Caracotche, Verónica Yagode, quienes contribuyeron a consolidar el nexo con los objetos del Museo estudiados aquí. Como parte de tránsito por el Instituto de Investigaciones en Diversidad Cultural y Procesos de Cambio, agradezco la colaboración de Florencia Galante, Jose Luis Lanata, Giulietta Piantoni y todos los colegas de beca del instituto, especialmente a Rodrigo de Miguel.

Desde la Comisión Nacional de Energía Atómica, expreso mi gratitud a autoridades y colegas del Centro Atómico Constituyentes, y docentes del Instituto Sabato, en especial a Ricardo Carranza, Manuel Iribarren y Carlos Ararat. Desde el Centro Atómico Bariloche, cabe agradecer a los colegas del grupo de trabajo desde donde se desarrolló esta tesis, el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, especialmente a Mauricio Morán, Guillermo Muñoz, Nadia Álvarez, Martín Fuster, Astrid Bengtsson, Florencia Malamud, Álvaro Moya Rizzo, Miguel Angel Vicente. Desde este grupo, se articularon programas de cooperación efectiva, destacando el rol y labor del Organismo Internacional de Energía Atómica, que posibilitó la implementación de técnicas de *imaging* en instancias colaborativas con el instituto Helmholtz Zentrum Berlin, Alemania. Así también cabe agradecer a los colegas de dicha institución por su cálido recibimiento en el grupo de trabajo y su predisposición para promover intercambios y aprendizajes, Boyana Kozuharova, Christina Ross, Mark Krzyzagorski, Nikolay Kardjilov, Oriol Sans Planell y Robert Bradbury. También cabe reconocer el valioso trabajo de quienes permitieron articular la implementación de cada técnica, e hicieron posible la obtención de los resultados del trabajo. Por ello se aprecian las colaboraciones del grupo de Física Atómica Molecular y Óptica, y no cabe más que un profundo agradecimiento a Pablo Pérez, Sergio Suárez, César Olivares, Gimena Anibal y Gustavo Ruano. Desde el Laboratorio de Difracción del Departamento de Materiales, cabe agradecer a Federico Napolitano y Hernán Grecco; y desde la Gerencia de Investigación Aplicada del Departamento de Caracterización de Materiales, a Paula Troyón y Marcelo Ezquivel. Otros compañeros con lo que tuve la oportunidad de trabajar, también han facilitado intercambios e interacciones que han enriquecido esta producción, por lo que cabe agradecer a Iván Sidelnik, Javier Dawidowski, Julio Marín, Jerónimo Blostein, Martín Pérez, Luciano Marpegam, Christian Helman y Mariano Paulin por el acompañamiento, la predisposición, paciencia y espíritu colaborativo.

Cabe un especial reconocimiento a mi familia, amistades, y colegas de la profesión, por su incondicional acompañamiento en este proceso, Agustín Ghizzo Sánchez, Ana Pardo Naranjo, Cecilia Calzolari, Estefanía Berenice Bertolini, Florencia Maché, Francisco Cosabella, Gabriela Calzolari, Inmaculada Donate, José Ramón García Machado, María Cruz Medina, Mariana Marabini, Natalia Tourn, Natalie Prinz, Sofía Benavides. A mis padres, Erio Schweickardt, María Eugenia Court, mi hermana Magdalena Schweickardt, y mi compañero, Nicolás Nahuel Meier.

Por último, mi más sincero agradecimiento a los jurados de mi tesis, la Dra. Eugenia Tomasini, el Dr. Joaquín Barrio Martín y la Dra. Patricia Bozzano, por su valioso tiempo, dedicación y conocimientos. Su compromiso académico, observaciones constructivas y apoyo han sido fundamentales para la culminación de este trabajo.

Resumen

Se abordó el estudio de las problemáticas de conservación integral de una selección de ornamentos metálicos arqueológicos, mediante la implementación de técnicas analíticas nucleares de caracterización de materiales. Los objetos de estudio forman parte de la Colección "Andrés Gai", custodiada por el Museo de la Patagonia (Parque Nacional Nahuel Huapi, Administración de Parques Nacionales) y consisten en ornamentos corporales de ajuares funerarios de grupos indígenas locales que habitaron los andes norpatagónicos durante el período colonial.

Las condiciones que presentaba esta colección respecto a la manifestación de productos de degradación en simultáneo con la ausencia de información contextual, advirtieron el carácter complejo de sus problemáticas de conservación material y simbólica. Así, se propuso, desde la disciplina de la conservación y restauración, elaborar tratamientos de conservación integral sustentables, basados en el estudio analítico de las características constitutivas de los materiales y de sus deterioros.

Este planteo debió acompañar múltiples aspectos metodológicos de acuerdo a cada línea de acción. En primer lugar, los criterios de conservación que atienden al estudio de las causas de la degradación, para garantizar la sustentabilidad de los tratamientos propuestos. El estudio de dichas causas se aborda desde una caracterización de los materiales y sus deterioros, que atiende en segundo lugar, a los criterios y requerimientos técnicos de cada una de las técnicas analíticas posibles de implementar. En tercer lugar, la naturaleza patrimonial de los objetos implica atender a las necesidades arqueológicas, históricas y museológicas, respecto a su información contextual y estabilización. Así para abordar estrategias de conservación en una selección de objetos metálicos de la colección Gai, se articularon estos criterios desde una perspectiva de trabajo interdisciplinaria. Esto dio lugar al desarrollo e implementación del Plan Integral de Conservación presentado en este trabajo.

El plan propuesto se desarrolló en varias fases metodológicas. Primero, se estudiaron las causas de la degradación para garantizar la sostenibilidad de los tratamientos. Esto contempló la implementación de técnicas analíticas para caracterizar los materiales y sus deterioros. Posteriormente, se argumentaron tratamientos elaborados desde una toma de decisiones informada, interdisciplinaria, sistemática, justificada, coordinada y consistente. La implementación de técnicas analíticas fue incorporada metodológicamente, proponiendo parámetros, para la búsqueda y selección de técnicas, que atendieran criterios tanto para la manipulación de objetos patrimoniales, como para la optimización de las técnicas, que garanticen un buen uso de los recursos tecnológicos y económicos. En este sentido el plan se centró en articular los lenguajes disciplinares, para que las problemáticas arqueológicas, históricas y de conservación, puedan ser interpretadas desde características susceptibles de ser detectadas por una o varias técnicas de caracterización de materiales.

Se utilizaron cuatro técnicas analíticas no destructivas: Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopía de Rayos X por Energía Dispersiva (SEM/EDS), Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), Difracción de Rayos X (XRD), y Tomografías de rayos X y neutrones (TRX-TN). Estas técnicas permitieron la caracterización integral de los objetos y sus productos de degradación. La conjunción e interpretación de los datos proporcionaron herramientas para abordar los problemas de conservación y especificar tratamientos adecuados. También se realizó un balance de las técnicas utilizadas, evaluando sus características, implicancias, alcances y limitaciones. Este balance puede servir como referencia para otros casos de estudio de objetos patrimoniales.

Summary

This thesis addresses the conservation issues of archaeological metal ornaments manufactured by Patagonian indigenous groups by implementing analytical techniques for material characterization. The objects belong to the "Andrés Gai" Collection, under the guard of the Museo de la Patagonia (Nahuel Huapi National Park; National Parks Administration, Argentina). These objects consist of body ornaments from funerary contexts of local indigenous groups that inhabited the northern Patagonian Andes during the colonial period.

The collection presented several challenges due to the absence of contextual information and its conservation status, making conservation issues, very complex materially and symbolically. Thus, from the discipline of conservation and restoration, it was proposed to develop sustainable treatments for its integral conservation, based on the analytical study of the constituent characteristics of materials and their deteriorations. This implies, from the outset, the need to address this problem through interdisciplinary research as the only approach capable of producing significant answers and solutions.

The development of this work had to synchronize multiple methodological aspects according to each line of action. Firstly, conservation criteria addressing the study of degradation causes were considered to ensure the sustainability of the proposed treatments. The study of these causes is approached through a characterization of the materials and their deteriorations. This considers secondly, the technical criteria and requirements of each possible analytical technique to implement. Thirdly, the heritage nature of the objects implies addressing archaeological, historical, and curatorial needs regarding their contextual information and stabilization. In order to address conservation strategies for a selection of metallic objects from the Gai collection, these criteria were all considered from an interdisciplinary perspective, leading to the development and implementation of the Integral Conservation Plan presented in this work.

The proposed plan was developed through various methodological phases. Initially, the causes of degradation were examined to ensure the sustainability of the treatments, involving the application of analytical techniques to characterise materials and their deterioration. Subsequently, treatments were formulated through informed, interdisciplinary, systematic, justified, coordinated, and consistent decision-making. The methodological integration of analytical techniques established parameters for the identification and selection of techniques, addressing criteria for both the handling of heritage objects and the optimisation of techniques to ensure effective utilisation of technological and economic resources. In this regard, the plan focused on integrating disciplinary languages to interpret archaeological, historical, and conservation issues based on characteristics detectable through one or multiple material characterisation techniques.

Four non-destructive analytical techniques were employed: Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM/EDS), Particle Induced X-ray Emission (PIXE), X-ray Diffraction (XRD), and X-ray and Neutron Tomography (X-ray and Neutron TRX). These techniques facilitated a comprehensive characterization of both the objects and their degradation products. The integration and interpretation of the data provided valuable insights to address conservation challenges and identify suitable treatments. Furthermore, an assessment of the employed techniques has been conducted, evaluating their characteristics, implications, scope, and limitations. This evaluation serves as a valuable reference for future case studies involving heritage objects.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo de tesis doctoral orienta su aplicación al campo de la conservación y restauración del patrimonio cultural, implementando técnicas analíticas nucleares no destructivas, de uso frecuente en la ciencia de los materiales. Esta propuesta fue inicialmente motivada por la necesidad de establecer acciones de conservación sobre una selección de bienes arqueológicos del Museo de la Patagonia¹, Parque Nacional Nahuel Huapi² - Administración Nacional de Parques³.

Desde esta perspectiva de carácter interdisciplinario **se propuso implementar una selección de técnicas analíticas nucleares disponibles en Comisión Nacional de Energía Atómica⁴, para atender a la conservación de objetos arqueológicos del Museo de la Patagonia, aportando al debate sobre el potencial y los límites de la implementación de las mencionadas técnicas en el campo del patrimonio cultural.**

Ahora bien, estas acciones de conservación se insertan en un cambio paradigmático de la disciplina, que promueve una conservación integral de los objetos, que garantice acciones sustentables atendiendo no solo su contenido material y estético sino también a su contenido simbólico, su historia de vida. De esta manera, se convoca la implementación de las técnicas analíticas de caracterización, puesto que parte de garantizar este abordaje integral, demanda el conocimiento de los materiales constitutivos y de los procesos y productos de degradación de estos objetos. Asimismo, se contempla dentro de este paradigma, la recuperación y producción de documentación de tipo registral de estos bienes. De esta manera, el carácter interdisciplinario también reside en la articulación del contenido arqueológico e histórico de la colección.

Considerando esta propuesta y motivación de este trabajo, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- OE1.** Caracterizar los compuestos presentes en las materias primas, así como en los productos de degradación de una selección de bienes arqueológicos del conjunto Metalurgia de la Colección Andrés Gai del Museo de la Patagonia, con el fin de establecer acciones de conservación;
- OE2.** Determinar la efectividad y funcionalidad de las técnicas analíticas nucleares implementadas, -PIXE⁵, DRX⁶, SEM/EDS⁷, TN⁸, TRX⁹-; evaluando comparativamente los resultados obtenidos de cada técnica, contemplando el tipo de información brindada, condiciones experimentales, y repercusiones físicas sobre los materiales estudiados;
- OE 3.** Detectar y desarrollar los mecanismos de cooperación efectiva interdisciplinaria con el fin de establecer líneas de trabajo que articulen las técnicas experimentales nucleares con interrogantes de conservación y arqueológicos;
- OE 4.** Colaborar con el Museo de la Patagonia y la puesta en valor de parte de su acervo arqueológico. Los productos y resultados obtenidos en este trabajo serán brindados a la institución y articulados en sus bases de datos. Esto se acompañará con informes de recomendaciones, propuestas de tratamiento y protocolos de conservación para esta colección.

¹ El Museo de la Patagonia "Francisco P. Moreno" será consignado en adelante como MP.

² En adelante PNNH.

³ En adelante APN.

⁴ Comisión Nacional de Energía Atómica, en adelante CNEA.

⁵ *Particle Induced X-Ray Emission*, en adelante PIXE.

⁶ Difracción de Rayos X, en adelante DRX.

⁷ *Scanning Electron Microscopy /Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*; en adelante, SEM/EDS.

⁸ Tomografía de Neutrones, en adelante TN.

⁹ Tomografía de Rayos X, en adelante TRX.

Propuesta metodológica

El abordaje de estos objetivos planteó un desafío metodológico que demandó una organización específica de acciones y estrategias de los ejes disciplinares e instituciones involucrados. En este caso, se propuso elaborar un Plan Integral de Conservación que implicó desarrollar una metodología interdisciplinaria. Se partió del campo de la conservación como eje ordenador para articular diversas acciones e intercambios conceptuales con la arqueología, la ciencia de los materiales y la aplicación de técnicas analíticas.

Este diálogo interdisciplinar implicó también la articulación entre diversos espacios institucionales. Desde IIDyPCA-UNRN-CONICET,¹⁰ se abordó el estudio de la colección del Museo de la Patagonia, vinculando las habilitaciones y notificaciones de actividades desde la jurisdicción de PNNH-APN, en diálogo con RENYCOA.¹¹ Mientras que desde CNEA-Centro Atómico Bariloche¹², se articularon las actividades en laboratorios como el FAMOP¹³ y el Laboratorio de Difracción de Rayos-X¹⁴, y desde el Instituto Dan Beninson¹⁵-UNSAM¹⁶-CNEA, se articularon las actividades del LAHN¹⁷ que permitieron el intercambio con laboratorios y espacios internacionales como el HZB¹⁸-Berlín, Alemania- y ICTP¹⁹-Trieste, Italia. Por ello, cabe mencionar que mediante estas acciones se ha constituido un desafío que ha enriquecido nuestro trabajo, en el marco de la conformación de un grupo de Aplicación de Técnicas Nucleares en Patrimonio Cultural (CAB-CONICET).

Organización de la tesis

Comenzaremos describiendo, en el **Capítulo 1**, las líneas de acción interdisciplinar sobre los que basamos el diseño metodológico del Plan, y las problemáticas sobre la colección Andrés Gai. Se expusieron los diversos ejes disciplinares involucrados en su estudio, como la conservación y restauración del patrimonio cultural, la ciencia de los materiales y aplicación de técnicas analíticas para su estudio y, por último, las disciplinas del siglo XX, dedicadas a la articulación entre los estudios científicos sobre la materialidad de los objetos del patrimonio cultural, bajo la implementación de técnicas analíticas. La interdisciplina como línea de acción, también marcó la necesidad de exponer cada uno de los conceptos y definiciones que atraviesan los diversos ejes, en función de garantizar el dialogo interdisciplinar.

De este modo, se permite exponer la complejidad del abordaje, que se profundiza en el **Capítulo 2**, poniendo el foco sobre los procesos y productos de la degradación de los materiales que conforman los objetos patrimoniales. Desde la perspectiva de la disciplina de la conservación, pretendemos vincular las dimensiones de estudio de los materiales y sus fenómenos de degradación, con la implementación de técnicas analíticas de caracterización. Estas, son tratadas durante el **Capítulo 3**, en el que se desarrolla brevemente en qué consisten las técnicas analíticas de caracterización de materiales de acuerdo a dominios específicos de estudio sobre el material. Estas descripciones técnicas son requeridas para atender a los criterios de selección específicos para la implementación de las técnicas en el campo del patrimonio cultural. Por último, son descriptas las técnicas de caracterización implementadas en este trabajo.

¹⁰ Instituto de Investigaciones en Diversidad Cultural y Procesos de Cambio. Universidad Nacional de Río Negro. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, en adelante, CONICET

¹¹ Registro Nacional de Yacimientos y Colecciones Arqueológicas. INAPL

¹² En adelante CAB

¹³ FAMOP, grupo de Física Atómica Molecular y Óptica, división dentro del Departamento de Interacción de la Radiación con la Materia

¹⁴ Departamento de Caracterización de materiales, Gerencia de Investigación Aplicada

¹⁵ En adelante IDB

¹⁶ UNSAM

¹⁷ Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, en adelante LAHN

¹⁸ Helmholtz Zentrum Berlin- Alemania

¹⁹ International Center of Theoretical Physics –

Posteriormente, fueron tomados los conceptos y definiciones operativas desarrolladas durante los capítulos 2 y 3, para formular las variables de análisis que permiten caracterizar las problemáticas en torno a la conservación integral de los objetos. Estas variables se articulan desde el desarrollo de herramientas metodológicas y sistemas de registro operativos para el diseño del Plan Integral de Conservación, que presentaremos en el **Capítulo 4**. La propuesta metodológica del Plan, se estructura en fases de detección y análisis de las problemáticas, de conclusiones de este análisis, y de las propuestas para abordar su conservación. Se presenta el desarrollo de las instancias metodológicas, orientado principalmente a abordar su primera fase, entendida como el Diagnóstico de Estado de Conservación. Su estructura abarca diversas dimensiones de complejidad para estudiar los materiales y sus procesos de degradación. Así contiene una etapa de examinación técnica, y una de validación analítica de los fenómenos presentes en los objetos. Contempla un esquema metodológico, para la sistematización de las problemáticas detectadas, que articule lenguajes interdisciplinarios orientados a la validación analítica de la presencia de los fenómenos de degradación. Con los estudios realizados durante este diagnóstico, se da paso a la segunda fase de abordaje del plan, el Dictamen de estado de Conservación. El mismo valora integralmente la estabilidad química, fragilidad estructural y riesgos de alteración de cada objeto, basados en las características analíticamente validadas. Por último, esta valoración da pie a evaluar las intervenciones posibles que garanticen la estabilidad del objeto, bajo la tercera fase de Propuestas de Tratamiento.

Se dedicaron los siguientes dos capítulos al abordaje de la implementación del plan, en su fase de diagnóstico de estado de conservación, sobre una selección de objetos de la colección Gaii. Por un lado, durante el **Capítulo 5** se desarrolla la etapa de examinación técnica de la colección y la selección de objetos representativos. Producto de estas evaluaciones, se elaboran fichas técnicas, mapas de deterioro e imágenes representativas de los deterioros en cada objeto. Asimismo, producto de esta evaluación se detectan y plantean las problemáticas específicas en torno a los objetos. Por otro lado, se plantea el desarrollo de la etapa de investigación analítica del deterioro en el **Capítulo 6**, donde se podrán vincular a las problemáticas detectadas con las técnicas analíticas de caracterización seleccionadas, y dar lugar a su implementación. Se exponen los procedimientos instrumentales y resultados de la implementación de estas técnicas.

Por último, el **Capítulo 7**, es dedicado a integrar los resultados del diagnóstico para establecer conclusiones respecto al estado presente de conservación de los objetos. Esto permite avanzar en el Plan propuesto, dando lugar al abordaje de la segunda fase, el Dictamen del Estado de Conservación de los ornamentos estudiados, aportando también conclusiones respecto a la biografía de los ornamentos. Desde una perspectiva integral del trabajo realizado, esto posibilita también establecer conclusiones generales destacando los desafíos implicados en el abordaje interdisciplinario y considerando las contribuciones y limitaciones de cada técnica implementada, para su utilización en el campo del patrimonio cultural.

CAPÍTULO I

EJES DE ACTUACIÓN

Las problemáticas de conservación de la colección Andrés Gai del Museo de la Patagonia

Los objetos de estudio de este trabajo pertenecen al acervo del Museo de la Patagonia “Francisco P. Moreno” Parque Nacional Nahuel Huapi-Administración de Parques Nacionales-. Esta institución fue creada en 1939, con el propósito de organizar, preservar y difundir el pasado histórico de la región patagónica. Actualmente, alberga una variedad de objetos históricos, etnográficos, de ciencias naturales así como una gran diversidad de objetos arqueológicos²⁰ colectados en expediciones de la primera mitad del siglo XX. La mayoría de estas colecciones fueron compiladas en ausencia de estrategias de sistematización de la información, especialmente las más antiguas. La ausencia de documentación de metodologías de relevamiento e información contextual, es problemática para la conservación y valoración de los objetos del patrimonio cultural.

En la actualidad, este escenario está cambiando ya que el museo es el repositorio de las investigaciones arqueológicas de la región, que desde hace unas décadas son un nodo de trabajo interdisciplinario -arqueólogos, antropólogos historiadores, conservadores y museólogos- donde convergen distintas instituciones -APN, CONICET, UNCOMA²¹, UNRN, CNEA. A su vez, el PNNH se rige por un plan de gestión que establece prioridades de conservación e investigación para el parque y el Museo (PG PNNH-APN 2019). Desde este escenario, en función de informes pre-existentes (Braicovich *et al.* 2016) y del diagnóstico de los profesionales del museo en conjunto con nuestras evaluaciones previas, se definieron algunas colecciones como prioritarias para su estudio y conservación. Así se destacó la importancia de una colección de origen arqueológico, denominada “Colección Andrés Gai”.

La colección Andrés Gai lleva el nombre del empleado de Parques Nacionales que llevó a cabo la exploración en el norte del actual Parque Nacional Lanín -centro oeste de la actual provincia de Neuquén- a principios de 1943. Consiste en materiales de varios ajuares funerarios indígenas que *a priori* corresponderían a inicios de períodos de contacto colonial, hasta posiblemente el Siglo XIX (Bianchi Vilelli *et al.* 2023).

Se relevó un estado de conservación integral crítico para la colección Gai, que planteó la necesidad de atender a sus problemáticas, comenzando por el estudio de una selección de bienes representativos. Esta selección es conformada por diversos ornamentos corporales principalmente metálicos. Proviene de un conjunto denominado por los registros del Museo como “Metalurgia”. Se compone de 120 objetos, que proceden de 6 localidades distintas. Se conforma por: 1) ornamentos corporales metálicos de diversidad de aleaciones -base cobre y base plata- de origen de manufactura tanto local como europea, en ocasiones combinados con cuentas de vidrio; 2) ornamento corporal “vincha/cintilla con chaquiras²² y dedales”: compuesto de piezas metálicas y cuentas de pasta vítrea, enhebradas con hilo de tendón animal.

En líneas generales las problemáticas de su conservación, se evidenciaron, por un lado, en los registros documentales escasos y fragmentados de la colección, que complejizaron su contextualización y reconstrucción historiográfica. Por otro, se evidenciaron en los deterioros en diverso grado de avance y de diverso tipo -productos de corrosión, incrustaciones, fisuras. Los objetos no presentaban registros documentales con descripción o caracterización de sus materiales constitutivos, por el contrario, estos materiales denotaron su naturaleza metálica por haberse identificado productos de degradación típicos, principalmente del cobre y la plata.

²⁰ Categorías de clasificación utilizadas: propias del Museo.

²¹ Universidad Nacional del Comahue, en adelante UNCOMA.

²² Chaquiras: denominación colonial para cuentas de pasta vítrea -en Sudamérica.

Así, nos encontramos frente a una colección con problemáticas que atienden, por un lado, a su carácter simbólico, en cuanto a la fragmentación y ausencia de registros que posibiliten su contextualización. Por otro, a su carácter material, en cuanto a ausencia de información sobre características constitutivas de los materiales que conforman los objetos, y sobre los deterioros que se observan. En este sentido, desde la perspectiva de la conservación integral, se plantea el abordaje de una problemática compleja, que convoca otros ejes disciplinares de actuación, revelando su carácter interdisciplinar. Desde este planteo entendemos el abordaje interdisciplinario como el único enfoque capaz de producir respuestas y soluciones significativas (Joint ICTP-IAEA Workshop 2019).

El necesario abordaje interdisciplinario

Este trabajo responde a una perspectiva del enfoque interdisciplinario como un modo de trabajar, una metodología específica de abordaje de la realidad mediante la cual es posible “construir, diagnosticar e intervenir sobre problemáticas complejas” (Rodríguez Zoya 2014:3). Esto supone la integración de conocimientos especializados -disciplinares- no adicionados sino integrados mediante recursos metodológicos que permitan observar y comprender las interacciones entre los diferentes niveles de articulación de la realidad. Este abordaje, no excluye lo disciplinar en términos teóricos y operativos, sino que los integra como momentos de la producción de conocimientos, pero desde categorías transversales y en la “lógica de una construcción colaborativa y crítica” (Coria y Massuco 2020:29).

Estos procesos disciplinares complejos no fueron ajenos a la elaboración de este trabajo, en el que se “(...) complejizan los propios límites que dejan al descubierto la emergencia de conceptos, técnicas, métodos y categorías sistémicas integradoras que expone la multidimensionalidad de un objeto de estudio” (Morín 2002: 125). Es por ello que coincidimos con Coria y Massuco (2020) respecto a que avanzar en el ejercicio interdisciplinario es aceptar que el conocimiento es resultado de una construcción colaborativa y cuenta con cánones diferente de cientificidad. Es una construcción complementaria al enfoque disciplinario, que hace emerger de la confrontación de las disciplinas nuevos datos que la articulan entre sí y nos ofrece una nueva visión de la naturaleza y la realidad. Este enfoque no busca el dominio de muchas disciplinas sino la apertura de todas las disciplinas a aquello que las atraviesa y las trasciende. Es un cambio en esta lógica lo que supone un abordaje integral de problemáticas y la resolución de las mismas, suponen nuevos criterios para producir, evaluar, legitimar el conocimiento científico.

Así, mientras que, desde la multidimensionalidad de la problemática presentada, se convoca los saberes de diversos campos disciplinares, desde la práctica de abordar este trabajo se propuso implementar -o experimentar- este enfoque interdisciplinario descripto. Desde este, se plantean bases y fundamentos para posibilitar un diálogo en el que cada área disciplinar involucrada pueda comprender el rol de sí misma y de todas las demás. Esto nos lleva a explicar los campos de estudio que convergen en este trabajo. De acuerdo al área del conocimiento de quien interprete lo desarrollado a continuación, algunas descripciones podrían resultar una obviedad. No obstante, este abordaje nos ha enseñado que lo que desde algunos campos resulta naturalmente conocido, para otros, podría resultar en una nueva manera de observar la realidad.

La conservación y restauración de patrimonio cultural material

Como hemos mencionado el trabajo propuesto se inserta en un cambio paradigmático dentro del campo de la conservación y restauración de los objetos del patrimonio cultural. Esto implica un distanciamiento de las intervenciones tradicionalmente asociadas a fines estéticos e intervenciones únicamente sobre la materialidad del objeto, para postular en cambio, la recuperación y preservación de la historia de vida de cada objeto. Así, esta disciplina se plantea como finalidad “mantener las propiedades tanto físicas como culturales de los objetos para que pervivan en el tiempo con todos sus valores” (Calvo 1998:63). De esto desprendemos dos dimensiones a atender. Por un lado, **los valores simbólicos e inmateriales** a los que el objeto está vinculado, que justifican su

trascendencia, por lo que se debe conllevar, ante todo, a su preservación. Por otro, sus **valores materiales**, mediante los que se aborda la tratabilidad del material para garantizar la permanencia del soporte físico de estos valores. Esta disciplina atiende a estas dos dimensiones abordando tratamientos sobre su materialidad regidos por estándares éticos de registro y manejo de este tipo de objetos, que permitan garantizar la estabilidad del soporte físico, así como la permanencia de esta y de sus valores simbólicos.

Así el foco de estudio se centra en comprender los procesos de degradación, que alteran la estabilidad de estos materiales (Ward 2010). Para el entendimiento de un proceso de degradación en un determinado material, es necesario especificar principalmente dos variables: el tipo de material, y el tipo de entorno de interacción para tal proceso. El foco de estudio requiere de acotar los fenómenos de degradación de acuerdo a estas dos variables principales, que delimitarán el abordaje especializado de la conservación de acuerdo al tipo de material/es y entorno/s del objeto. Por ejemplo, conservación de objetos arqueológicos, conservación de pintura de caballete, conservación de líticos y cerámicas, entre otros.

En este sentido, el Plan Integral elaborado, fue orientado al estudio de bienes patrimoniales arqueológicos, lo que delimita las variables de análisis propuestas metodológicamente, de acuerdo a este tipo de bienes patrimoniales. En estos, gobierna especialmente la dualidad de valores simbólico y material, puesto que son objetos portadores de la fuente primaria de información, referentes de una cultura material asociada a un rango temporal pasado, objeto de estudio de la Arqueología. De este modo, un objeto arqueológico es abarcado por ambas disciplinas -conservación y arqueología- como objeto de estudio. Desde la perspectiva la conservación cabe la necesidad de comprender el accionar y necesidades de la arqueología, convocando a un abordaje conjunto de las problemáticas. Esto promueve la colaboración dialéctica de cada labor disciplinar.

Así, sobre este tipo de bienes especialmente, se evidencia la necesidad de que las investigaciones en el campo de la conservación/restauración se centren en el estudio de la degradación de los objetos y sus subsecuentes productos de la degradación, entendidos como deterioros. Su estudio permite no sólo evitar o estabilizar tales procesos, sino también interpretar información sobre las características constitutivas, o de carácter histórico o arqueológico del objeto, aportando contenido a su historia de vida (Ballart 1997; González Varas 2018).

Desde el foco de estudio de la disciplina, se establece un eje ordenador del abordaje, basado en planteos éticos de la profesión, orientados a la conservación de los valores simbólicos. Así, cualquier manipulación o accionar sobre estos bienes debe atender a dos condiciones excluyentes: “mínima intervención” y “retratabilidad de las intervenciones” (Tellechea 1998). Dentro de este planteo, se reconoce que las acciones pueden ser destructivas e ir en contra de la motivación original de preservar; por ejemplo, si al realizar una intervención de limpieza de una pieza, se elimina materia con contenido simbólico, o si se elimina información constitutiva de la pieza, relevante para las preguntas arqueológicas. Como parte de concepciones éticas más actuales, se consideran estas acciones dentro de un proceso continuo de estudio de un objeto patrimonial, que vincula su conocimiento integral interdisciplinar, desde su pasado hacia su presente y futuro. El término “conservación integral” refiere de hecho a esta concepción (Cabrera 2006; Tilche 2007).

En este sentido, interesa destacar las tareas y responsabilidades específicas del área de la conservación, siguiendo a Calvo (1998) y a González Correa (2010): examinar y documentar el estado de conservación y problemas de los objetos, realizar evaluaciones sistemáticas del estado de los objetos, alertar sobre los síntomas y causas de los deterioros, utilizar para su estudio técnicas de análisis de diversas ciencias. Decidir y desarrollar las operaciones de tratamiento para la revisión y aprobación de todos los responsables de las piezas, planteando procedimientos con base en un diagnóstico. Realizar los tratamientos correspondientes, documentar los tratamientos realizados, proporcionar asesoramiento técnico sobre el medio ambiente conveniente para la exhibición y almacenamiento y para el manejo y embalaje. Asesorar en el desarrollo de programas de monitoreo y mantenimiento, y en la elaboración de planes de emergencia. Finalmente, enfatizar cada vez más en la prevención antes que la curación.

Este conjunto de acciones en torno al objeto, se organiza según el carácter de las intervenciones de conservación, pudiendo ser indirectas -conservación preventiva-, o directas -restauración propiamente dicha-. Las intervenciones indirectas, contemplan acciones sobre el entorno de los objetos, que implican: controles ambientales sistemáticos y su modificación para mantener su estabilidad, relevamiento macroscópico regular del estado de conservación para el seguimiento de la evolución de las posibles alteraciones de la materia y de los materiales adicionados en intervenciones, relevamiento de materiales de exposición, guarda y embalaje, y reacondicionamiento de estos sistemas, entre otras. También son intervenciones indirectas las referidas al manejo de todos los registros documentales existentes del objeto, desde el diseño y elaboración inicial de estos. Por otro lado, las intervenciones directas, atienden a los tratamientos específicos de conservación y restauración realizados en la materialidad del objeto para devolver la estabilidad del material, la integridad del objeto y valores estéticos perdidos. Suelen implicar acciones que pueden resultar irreversibles, como las limpiezas y eliminación de sustancias o partes de un material. Otras acciones son invasivas, como adherir partes, o proteger superficies con otros productos irreversibles, que permanecerán en interacción con el objeto por una prolongada cantidad de tiempo. Esto implica que se debe asegurar la compatibilidad de los materiales y productos adicionados para garantizar la ausencia de interacciones no deseadas durante y después de los tratamientos. Desde estas intervenciones se plantea conocer el sustrato original y evitar involucrar materiales que intensifiquen los procesos de degradación o produzcan nuevos, entre otras.

Cualquiera sea el tipo de intervención, para garantizar su sustentabilidad, se deben pre-establecer las dimensiones de las consecuencias de cualquier acción posible. Esto implica estudios específicos sobre la degradación de los materiales involucrados, en entornos específicos, que permiten modelar procesos posibles. De este modo, se plantean los estudios desde las propiedades de los materiales y fenómenos de interacción posibles de acuerdo a entornos específicos. Esto posibilita el planteo de interacciones probables y no deseadas para los objetos. De este modo, en el estudio de estos fenómenos se ve fuertemente involucrado a la ciencia de los materiales, y la implementación de técnicas analíticas.

La ciencia de los materiales y la implementación de técnicas analíticas de caracterización

La ciencia de los materiales es una disciplina que relaciona el estudio de la estructura microscópica y macroscópica y composición de los materiales sólidos para comprender sus propiedades. Se consolidó a lo largo de los años conjugando conocimientos de la física del estado sólido, la metalurgia y la química (Callister 1995). Comprende el estudio de la microestructura de los materiales, en relación con las especies involucradas en su conformación. Mientras que la microestructura refiere a la disposición de los átomos en el espacio para dar lugar a un ordenamiento bajo una configuración específica, las especies atómicas involucradas determinan las posibles uniones interatómicas. De acuerdo a las especies y su ordenamiento se dará lugar a microestructuras específicas, que conforman los distintos materiales y condicionan un comportamiento característico de estos.

Así la microestructura de un material, permite explicar sus propiedades. Estas son entendidas como el comportamiento de un material frente a un estímulo inducido (Sarce 2009). Así se estudia el comportamiento mecánico, óptico, eléctrico, térmico, químico, entre otros. Desde esta perspectiva, los procesos y productos de degradación de los materiales, también serán respuestas de un material en función de sus las características microestructurales.

Ahora bien, puesto que estas propiedades se vinculan a características atómicas y microestructurales de los materiales, su estudio implica abarcar dominios de la materia desde sub-atómicos, tanto en la configuración electrónica de los átomos, como la conformación de su núcleo, en relación con los protones y neutrones. Posteriormente el dominio de las estructuras involucradas en el ordenamiento y distribución de los átomos ó moléculas entre sí, considerando escalas atómicas. El próximo dominio estructural contiene grandes grupos de átomos enlazados entre sí, y se denomina “estructura microscópica”, por ser de escala microscópica de apreciación. Finalmente, los elementos estructurales susceptibles de apreciarse a simple vista o mediante

instrumental ópticos a baja magnificación, se denominan, “estructura macroscópica” (Callister 1995). Así, son diversas características específicas de los materiales en cada dominio, las que describen su comportamiento.

Las características de los materiales que se manifiestan en estos dominios resultan imperceptibles en las escalas de observación humana, y abarcar su estudio requiere de la implementación de instrumental analítico. De acuerdo a los dominios específicos que se requiere abarcar, habrá técnicas específicas para su caracterización, o en otras palabras, para la detección de cierto fenómeno en ese dominio. De este modo, existen diversas técnicas analíticas con capacidades de interacción diferente con la materia a estudiar, que pueden aportar con información de los materiales de tipo cualitativa, cuantitativa, composicional, estructural, entre otras. Los diversos dominios de estudio de los materiales y su comportamiento, son convocados desde las dimensiones de abordaje de los fenómenos de degradación, que implica el conocimiento de los materiales en función de sus propiedades específicas, y de las técnicas analíticas de caracterización idóneas para su estudio. Así, se postula la implementación de técnicas analíticas para el estudio de las propiedades de los objetos del patrimonio cultural.

Los métodos instrumentales de análisis y caracterización de materiales cumplen un papel relevante en el campo de la conservación-restauración, que se vale de su utilización desde hace tiempo y cada vez con más énfasis (Calvo 1998; Barrio Martín 2002). Su implementación en este campo, además permite el desarrollo de conocimiento sobre el comportamiento de los materiales en sí, enriqueciendo el propio estudio de las propiedades de los materiales (Le Corbusier y Giraudoux 1993; de Figueiredo 2010:24). A pesar de dicha trayectoria en esta disciplina, se mantienen como debate central los criterios de selección de estos métodos (IAEA 2017; del Egidio *et al.* 2013), ya que no todos son funcionales para la aplicación al estudio de objetos patrimoniales. Precisamente, considerando estos debates, abordamos los materiales del Museo de la Patagonia, desde el campo de las nuevas disciplinas del siglo XX.

Disciplinas del Siglo XX: entre la Arqueometría y la Ciencia de la Conservación

En general, el diseño e implementación de las técnicas de caracterización destinadas al estudio de las propiedades de los materiales, suele ser motivado desde la ciencia e ingeniería de los materiales, para el estudio y fabricación de materiales para su uso en la vida cotidiana y en la industria. Dada su capacidad de brindar información única de una gran diversidad de materiales y compuestos, surge la aplicación de las técnicas analíticas para el estudio de los materiales del patrimonio cultural que plantea nuevos desafíos en torno a la adaptación de estas técnicas para su aplicación en objetos patrimoniales.

La trayectoria de la utilización de las técnicas analíticas sobre objetos del patrimonio cultural registra los trabajos pioneros en el tema para estudios sobre objetos arqueológicos a finales del siglo XVIII (Pollard y Heron 2008). El origen de la implementación de estas técnicas desde la disciplina arqueológica y el sucesivo incremento de trabajos en este campo hacia el siglo XIX, promueve el surgimiento de la primera revista de publicaciones sobre estos temas en 1958 bajo el nombre de *Archaeometry*, en español, Arqueometría. Asimismo, desde la conservación y restauración de elementos del patrimonio cultural se registra también la implementación pionera de las técnicas tras la creación del primer laboratorio adscrito a un museo, a mediados del siglo XIX, en el Altes Museum de Berlín. Este estuvo a cargo del químico alemán Friedrich Rathgen, quien se convirtió no sólo en el primer director de un laboratorio dentro de un Museo, sino también en el primer científico químico empleado por un Museo (Pollard Heron 2008, Martínez y Alonso 2011).

Desde estos acontecimientos en adelante, la implementación de las técnicas para el estudio de los objetos del patrimonio -ya sean arqueológicos, históricos o artísticos- fue en incremento, dando lugar al surgimiento de un nuevo campo disciplinar hacia fines del siglo XX. Este es definido ampliamente como **la aplicación de principios y métodos instrumentales para la caracterización de materiales del patrimonio cultural, para aportar científicamente a la comprensión de problemáticas relacionados con el estudio de la naturaleza de los materiales antiguos y artísticos, la interpretación de estos materiales con respecto a la cultura e historia humana, y la preservación y conservación de los objetos para el futuro** (Barrio Martín 2003; Artioli 2010).

Esta definición demarca un campo tan amplio de estudios, que hasta la actualidad no existen acuerdos generales sobre su alcance o denominación (Artioli 2010). Podemos notar que algunos autores hacen referencia a este campo implementando el término “Arqueometría”, aunque en la tendencia actual, se acepta mayoritariamente que las aplicaciones denominadas arqueométricas, refieren específicamente a la implementación de estas técnicas para estudios de carácter arqueológico sobre los objetos (Brothwell y Pollard 2001). Por otro lado, se consideran otras aplicaciones vinculadas más estrechamente con las prácticas de conservación y restauración en museos (Winter 2005), que se desarrollan sobre cualquier objeto del patrimonio cultural, no solo arqueológicos, y que dan lugar a la denominación de la disciplina como Ciencia de la Conservación.

A lo largo del siglo pasado, el desarrollo de esta nueva disciplina se ha ido manifestando en grandes instituciones relacionadas con el estudio y la conservación del patrimonio cultural, tras la creación de departamentos científicos dedicados exclusivamente al estudio pormenorizado de objetos del patrimonio cultural desde la estructura y composición de las obras y las reacciones que provocan las causas de alteración. Algunos de estos departamentos son el Centro Internacional de estudios para la Conservación y Restauración de los bienes culturales- ICCROM; La Escuela Nacional de Conservación, Restauración y Museografía Manuel del Castillo Negrete del Instituto Nacional de Antropología e Historia de la ciudad de México -ENCRYM/INAH- ; El Instituto Getty de Conservación en Estados Unidos, -GCI-; el Centro Nacional de Investigación y Restauración en Museos Franceses en Francia -C2RMF-; el Centro de estudios del Museo del Prado en España, el Laboratorio y Servicio de Conservación y Restauración de Patrimonio Cultural Arqueológico de la Universidad Autónoma de Madrid -SECYR/UAM-; el centro MATERIA de Investigación de Arte, Materia y Cultura de la Universidad de Tres de Febrero en Argentina; entre otros (Ortega Feliu 2008; Gutiérrez Neira 2009; Martin y Adler 2022).

Mientras se da paso a la consolidación de esta disciplina, surge el planteo de nuevos desafíos desde el punto de vista de la aplicación de las técnicas instrumentales para abordar las problemáticas en torno objetos patrimoniales. Estos desafíos proponen articular los criterios de selección e implementación de las técnicas, considerando características de técnicas que fueron diseñadas para analizar otro tipo de materiales, y evaluar su funcionamiento para la aplicación en objetos patrimoniales. Por un lado, algunos métodos de análisis fueron planteados para el estudio de materiales ideales en su homogeneidad y geometrías favorables para la interacción de las técnicas con muestras materiales durante el experimento, que pueden ser preparadas en un laboratorio. Esto puede presentar dificultades para considerar el análisis sobre objetos patrimoniales, que pueden ser heterogéneos, tanto en la composición intrínseca no estandarizada de los materiales como en sus productos de degradación. Por otro lado los estudios sobre cualquier objeto de patrimonio cultural imponen criterios de selección específicos, que plantean garantizar la mínima perturbación y modificación de las características originales de los objetos del patrimonio cultural.

Así, el rol de esta disciplina implica la traducción de los problemas que convocan a la investigación cultural, a un nivel de terminología comprensible por el campo de la implementación de cada posible técnica. Para eso, asocia las problemáticas en torno a un objeto del patrimonio cultural, con propiedades y características de los materiales susceptibles de ser estudiadas tras la detección los fenómenos de interacción específicos. Posteriormente, evalúa las técnicas capaces de detectar los fenómenos establecidos, en base a criterios de selección planteados, priorizando el criterio de mínima perturbación o modificación sobre el objeto. De esta manera, durante la detección de problemáticas y planificación para su estudio, el conocimiento de los parámetros que impone la ciencia de los materiales y la aplicación de técnicas analíticas para su estudio, marca la diferencia entre producciones analíticas basadas en técnicas seleccionadas de manera aleatoria, y producciones planificadas. No obstante, existen limitaciones de tiempo y costo que plantean una selección e implementación mediante estrategias de investigación, que deben desarrollarse mediante la evaluación de problemas, prioridades y riesgos y medirlos frente a los recursos disponibles. Teniendo en cuenta que las estrategias adecuadas de análisis deben basarse en dicha planificación, es que se valora en este trabajo la

propuesta de un diseño metodológico que contemple la evaluación de técnicas analíticas para su selección (Artioli 2010).

Hasta aquí, se han desarrollado brevemente los ejes de actuación disciplinares bajo los que se articula el este trabajo. A continuación, en el capítulo 2 se profundizará el estudio de la conservación en torno a los procesos y productos de degradación y las dimensiones que abarca esta problemática, para luego abordar el campo de las técnicas analíticas en el Capítulo 3.

CAPÍTULO 2

LA DEGRADACIÓN DE LOS MATERIALES: PROCESOS Y PRODUCTOS DESDE LA PERSPECTIVA DE LA CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN DEL PATRIMONIO CULTURAL

En el marco del diseño y abordaje del Plan de Conservación Integral, resulta esencial establecer las dimensiones de alcance del fenómeno de degradación, como objeto de estudio de la disciplina. Así los conceptos teóricos en torno a este fenómeno permiten caracterizar la problemática y conforman las variables de análisis que permiten ponderar un estado de conservación en los objetos. Estas variables, devienen principalmente del desarrollo de definiciones operativas sobre los conceptos que abarca la degradación como fenómeno. Por ello a continuación, se profundizará sobre este fenómeno, estableciendo una serie de definiciones operativas en torno a los conceptos de **degradación**, **alteración**, **deterioro**, **daño** y **riesgo**, y posteriormente a las fases involucradas en su proceso.

¿Qué es la degradación?

Se entiende por **degradación**, al proceso físico-químico de transformación de los materiales, en detrimento de sus características constitutivas, es decir, sus propiedades. Otros términos como alteración se implementan homológicamente ya que hacen referencia al mismo proceso de transformación. Este fenómeno es inherente a la existencia del material al interactuar con el sistema que lo rodea (Calvo 1998); es un producto de la interacción entre sus **factores intrínsecos** objeto/material, con el sistema/entorno, comprendido los **factores extrínsecos** (García Fortes y Flos Travieso 2008).

El grado de esta transformación, dependerá de la presencia de agentes de degradación específicos provenientes de ambos factores, entendidos como las entidades reactivas involucradas en la interacción. Desde los factores intrínsecos, las entidades reactivas hacen referencia a las propiedades constitutivas del material. Mientras que desde los factores extrínsecos, se plantea una amplia diversidad de entidades reactivas posibles que dependen íntimamente del entorno ambiental particular. Los factores permiten establecer el origen predominante de las componentes presentes en la interacción, mientras que los agentes de degradación, son las causas de la interacción. El carácter de estos agentes según sean físicos, químicos o biológicos, define los **mecanismos de interacción** por los que sucede esta transformación (IAEA 2017). Los mecanismos físicos, refieren a fuerzas mecánicas que afectan la estructura del material producto de tensiones inelásticas; los químicos, refieren a la modificación de la composición química de los materiales, como corrosión, desvitrificación, calcificación, hidrólisis. Por último, los mecanismos biológicos hacen referencia a la actividad aeróbica o anaeróbica de organismos vivos a costa de la pérdida del sustrato de un material.

Es decir que el fenómeno de degradación en un material, puede ser entendido como un proceso dinámico de interacción promovido por la presencia de agentes específicos, aportados simultáneamente desde los factores intrínsecos y extrínsecos, que darán lugar a la transformación de los materiales mediante mecanismos particulares de interacción. De este modo los **deterioros o daños**, serán entendidos como los productos visuales e identificables de esta transformación (Michalski *et al.* 1992), asociada a un mecanismo específico definido por la combinación de agentes de degradación intrínsecos y extrínsecos específicos (Cronyn 2003; Andretta *et al.* 2015). Así también las características de estos deterioros, permiten a través de su estudio plantear la reconstrucción de sus procesos para establecer y detectar los agentes y, por tanto, detectar las causas de la problemática (Carranza *et al.* 2010). Finalmente, cabe dentro de los procesos de degradación considerar la componente de **riesgo de degradación**, en referencia a la probabilidad de que los procesos de transformación se propaguen u ocurran en un material. El riesgo es ponderado desde la evaluación de sus agentes de degradación

presentes y/o posibles en los factores intrínsecos y extrínsecos del material en el estado presente. La valoración de riesgo es fundamental para comprender las condiciones que permiten garantizar la estabilidad de los materiales.

De este modo desde la mirada de la conservación y restauración del patrimonio cultural, la degradación, como proceso, y los deterioros, como su producto, son el objeto de estudio puro y duro de la disciplina. Desde una tendencia actual ligada a la conservación preventiva se torna cada vez más indispensable el entendimiento centrado en el proceso de formación de los deterioros, para así evitar los agentes y mecanismos específicos involucrados en interacciones no deseadas. Esto implica el desarrollo teórico interdisciplinar específico para los procesos y productos de degradación en objetos patrimoniales (González Correa 2010; Noll Minor 2019). Actualmente, el estudio teórico de los procesos es llevado a cabo sobre los daños ya realizados. Estos promueven al desarrollo preventivo de la disciplina en la producción de antecedentes de análisis previos sobre materiales y entornos específicos, que permiten conformar algunos parámetros iniciales para un abordaje sobre el nuevo caso (Barrio Martín 2003).

Factores y agentes de degradación

Así abordar la estabilidad de los objetos desde el entendimiento de los causantes de su degradación, implica el estudio de los procesos y productos de degradación desde la interacción de sus agentes en los factores intrínsecos o extrínsecos del material, como serán descriptos a continuación.

Factores intrínsecos de degradación y sus agentes

Son las características constitutivas de un material, las cuales condicionan las posibles transformaciones por la interacción inevitable con el entorno. Las propiedades constitutivas que distinguen a los materiales dependen íntimamente de la composición elemental específica de un material, la estructura interna, y del proceso de formación asociado al material. Desde la perspectiva de la ciencia de los materiales, sintetizamos brevemente estas características de acuerdo a clasificaciones y definiciones de García Fortes y Flos Travieso (2008), del National Park Service de Washington D.C. (2016), y de Barrio Martín *et al.* (2021).

En primer lugar, la **composición elemental** hace referencia a las especies atómicas que constituyen el material. Estas promueven distintos enlaces interatómicos en el material, y posibilitan distintas configuraciones espaciales de los átomos. Así, en segundo lugar, la **estructura interna** hace referencia a esta configuración espacial de los átomos del material. De acuerdo a esta organización estructural los materiales pueden conformar estructuras cristalinas, amorfas, o poliméricas. Por último, el **proceso de formación asociado** a los materiales permite profundizar en características microestructurales desde la distinción de su origen natural, o artificial.

Se definen como materiales de origen natural a aquellos que no han sido modificados en sus características estructurales físicas, químicas y mineralógicas -rocas, minerales, cuero, madera-, mientras que los materiales denominados artificiales son producto de tales modificaciones, que implican la implementación de técnicas para su obtención -vidrio, metal, plástico-. En este caso, entender la composición y estructura del objeto va más allá de establecer su naturaleza física y química, puesto que implica además involucrarse en el proceso humano detrás de su producción (Artioli 2010). Las características conjugadas de estos tres factores darán lugar a la diversidad de materiales existentes.

Adicionalmente a éstas, se plantea un cuarto factor desde la perspectiva de un objeto y la diversidad de materiales involucrados en su conformación. Un objeto puede estar conformado por una pieza singular -objeto simple-, o por combinación de piezas -objeto compuesto-, condicionando de acuerdo a su complejidad la propensión a interacciones con el entorno. Posteriormente, un objeto compuesto puede presentarse

confeccionado por un solo tipo de material -objeto homólogo-, o por más de un tipo de material -objeto mixto. En este último, las interacciones posibles se complejizan, puesto que dependen paralelamente de las interacciones independientes de cada material con el entorno, y de las interacciones de estos materiales entre sí, por lo que un objeto mixto puede aportar inestabilidad considerable al factor intrínseco. Independientemente del tipo de objeto, desde la perspectiva de un proceso de degradación, su propensión a transformaciones que alteren su estabilidad, inicialmente radica en los primeros tres factores enunciados, que describen las características constitutivas de los materiales,

De acuerdo a estos factores intrínsecos se establece la propensión a que un fenómeno de degradación ocurra bajo condiciones extrínsecas estandarizadas o específicas, y por ello es esencial comprender sus características (Andretta *et al.* 2015). Así dentro de las características de estos factores se distinguen específicamente como **agentes de degradación del factor intrínseco**, a las variaciones o anomalías en la conformación estándar de los materiales, que dan lugar a una mayor propensión a deteriorarse. Estas características inherentes pueden vincularse por ejemplo, con la inestabilidad composicional y reactividad de un material, o interacción entre materiales incompatibles de objetos mixtos, y se describen como “vicio inherente” (National Park Service 2016).

De esta manera para abordar los fenómenos de degradación de los materiales desde la comprensión de sus características constitutivas se reconocen dos grandes grupos de materiales, de acuerdo a su naturaleza biológica o no biológica, ya que de esta dependen los mecanismos principales de interacción con el entorno.

Por un lado, los materiales **biológicos**, provienen de organismos que están o han estado vivos, cuya estructura interna característica, es conformada por cadenas principales de carbono e hidrógeno, dispuestas en moléculas de gran tamaño –macromoléculas- o en polímeros. Son distinguidos por su alta reactividad con el entorno, debida a sus mecanismos principales de interacción biológicos aeróbicos y/o anaeróbicos. Ocasionalmente en el campo de la conservación del patrimonio, los materiales biológicos pueden encontrarse clasificados como materiales orgánicos. Si bien los materiales biológicos son materiales orgánicos, esta clasificación no los describe unívocamente, ya que hace referencia a estructuras moleculares características principalmente por su conformación de cadenas de carbono e hidrógeno. Esta conformación también es propia de otros materiales que provienen de organismos no vivos, como los plásticos (Cronyn 2003).

En los materiales biológicos se distinguen los componentes de origen vegetal -como la celulosa-, o animal -tejidos blandos como el colágeno, y duros como los huesos-. Son un grupo complejo y heterogéneo en cualidades -porosidad, densidad, dureza o tamaño-, diferencias que pueden producir, incluso para un mismo espécimen, variaciones en el grado y en la velocidad de degradación.

En líneas generales estos materiales se caracterizan por su alta higroscopicidad tanto a nivel molecular y estructural, entendida como la capacidad de retener o ceder agua del medio para adaptarse a las fluctuaciones de humedad circundante. Esto puede producir modificaciones dimensionales macroscópicas en los materiales, y lograr la ruptura por estrés, especialmente en entornos de amplias y constantes fluctuaciones. Asimismo, las estructuras macromoleculares de estos materiales contienen abundantes radicales libres, sensibles a la interacción con compuestos presentes en la atmósfera (Goren 1995), por lo que son materiales propensos a la interacción con óxidos de azufre, de nitrógeno y de carbono, entre otros contaminantes atmosféricos.

Por último, las estructuras celulares en estos materiales, posibilita el desarrollo de la actividad biológica a costa de sus componentes, ya sean de origen animal o vegetal, por lo que se destaca la vulnerabilidad a los agentes biológicos en estos materiales (National Park Service 2016). Dependiendo del origen -vegetal o animal- del material, el tipo de ataque biológico al que son susceptibles puede variar, ya que ambos contienen sustancias nutritivas para diferentes especies, como insectos, hongos, o bacterias. La proliferación de la mayoría de estas especies resulta favorecida por la presencia de humedad. Al mismo tiempo, en presencia de agua o abundante

humedad, son materiales susceptibles a la liberación de numerosos procesos químicos, como la hidrólisis. Por ello, como regla general, la ausencia de humedad es primordial para la preservación de este tipo de materiales (Thomson 1998). Algunos de los materiales más comunes de origen biológico presentes en objetos de patrimonio cultural pueden ser de origen vegetal, como la mayoría de las fibras textiles o del papel, maderas, o de origen animal en confección de hilos, cuero, pieles y los aglutinantes de pigmentos.

Por otro lado, se entiende por **materiales no biológicos**, a aquellos que, principalmente presentan estructuras atómicas o moleculares más simples que pueden estar conformadas por cualquier especie atómica de la tabla periódica, en las que el ordenamiento local de los átomos es generalmente regular. Cuando la distribución de largo alcance mantiene esta periodicidad, la estructura regular conforma materiales cristalinos como los metales, las cerámicas, las sales. Cuando esta distribución a largo alcance no mantiene esta periodicidad, conforma materiales irregulares o amorfos, como el vidrio. Por último, pueden estar conformados por estructuras macro moleculares complejas, que involucran cadenas de carbono e hidrógeno, dando lugar a la conformación de materiales como el plástico (Callister 1995; Sarce 2009; Carranza *et al.* 2010). Las estructuras características mencionadas se exponen en la Figura 2.1.

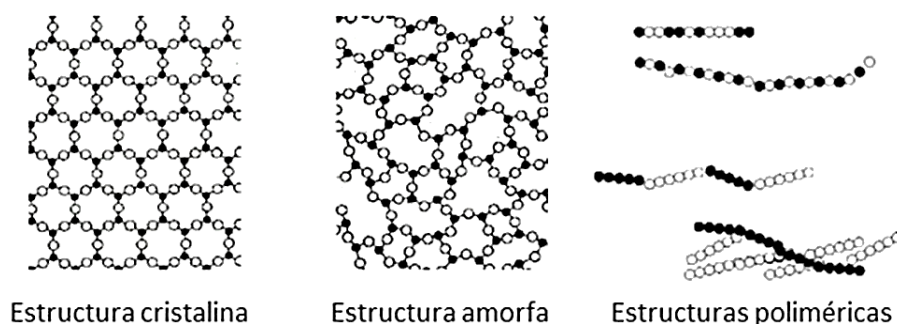


Figura 2.1. Estructuras representativas de los materiales inorgánicos. Basado en Cronyn (2003).

Este ordenamiento, en complemento con especies atómicas particulares para su conformación, proporciona características bien distintivas en los tipos de materiales no biológicos, que se estudian a través de sus propiedades. Considerando que los objetos de interés en este trabajo son confeccionados por materiales cristalinos metálicos, de manera de plantear los procesos de degradación específicos para esta material resulta esencial atender a sus factores intrínsecos. A continuación, se profundiza en las características en la estructura cristalina y microestructura de los metales, vinculada al comportamiento de estos materiales con el entorno. El desarrollo de esta breve síntesis consideró una serie de conceptos que no serán profundizados en este trabajo, en referencia principios cinéticos y termodinámicos, pH, potenciales de óxido reducción (Eh), diagramas de equilibrio de fases, diagramas de Pourbaix, basados en Callister (1995) y Scott (2019).

Los materiales metálicos

Los materiales metálicos se encuentran conformados por estructuras cristalinas, que se caracterizan por su arreglo geométrico periódico de largo alcance, que puede ser representado esquemáticamente mediante la denominada celda elemental. Esta es el menor conjunto de átomos, que al repetirse periódicamente en el espacio tridimensional conforma la red cristalina espacial. Las uniones interatómicas en esta red, son propiciadas entre especies atómicas metálicas, conformando estructuras de enlaces metálicos. Estos se

describen como uniones en las que todos los átomos involucrados ceden sus electrones de valencia, conformando una nube electrónica, que circula “libre” por una red cristalina compacta de iones positivos.

Los electrones forman una nube que no está en una órbita particular, y pertenecen a toda la red por la que se distribuyen y comparten. El enlace atómico propiciado por electrones libres en este material, influye fuertemente en las propiedades características de los metales, como el brillo metálico, plasticidad, alta conductividad eléctrica y térmica y reactividad química. Al mismo tiempo, este enlace promueve la tendencia de los átomos de los metales a ocupar puntos más próximos entre sí, lo que permite la formación de redes cristalinas compactas.

De acuerdo a la o las especies metálicas involucradas variará el radio atómico y por tanto la magnitud de las distancias interatómicas, denominada parámetro de red, del orden de los angstrom. Este parámetro, establecerá las posibles configuraciones espaciales de la red, sintetizadas en catorce posibles configuraciones presentes en la naturaleza, denominadas Celdas de Bravais (Callister 1995). Dentro de estas, aquellas configuraciones factibles de suceder en las estructuras de los materiales metálicos varía de acuerdo al parámetro de red de las especies metálicas, permitiendo la formación de tres tipos de estructuras primarias: cúbica de cuerpo centrado -BCC-, cúbica de caras centradas -FCC- o hexagonal compacta -HCP-. Por ejemplo, el hierro en fase alfa y el cromo, son metales de estructura BCC, mientras que el aluminio, el cobre el níquel y la plata, entre otros, poseen tendencia a la formación de estructuras FCC, y por último, el cinc y el circonio, son de estructura HCP. Según cada estructura primaria, el ordenamiento compacto tridimensional de la red cristalina conforma diversos planos cristalinos característicos. La nube electrónica que separa cada núcleo positivo permite que se produzcan deslizamientos entre estos planos al aplicar una fuerza. De acuerdo a su dirección se posibilita el deslizamiento de los diversos planos hasta producir su compactación. En la Figura 2.2., se esquematizan las estructuras mencionadas y algunos sistemas de deslizamiento principales.

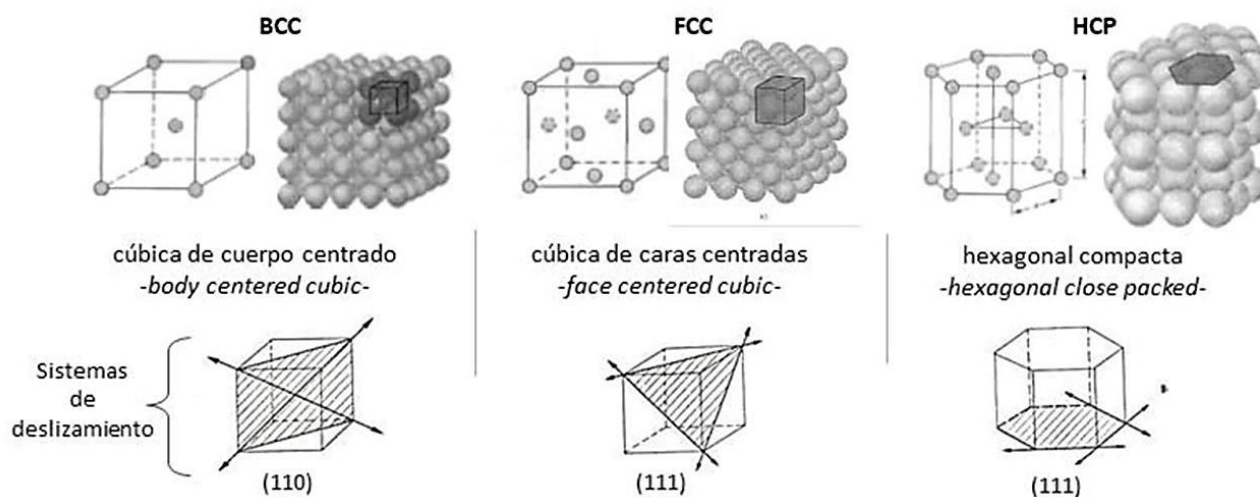


Figura 2.2. Celda unidad de estructuras cristalinas propensas de formación en los metales y sistemas de deslizamientos característicos. Basado en Callister (1995).

Esta capacidad de deslizamiento de las estructuras metálicas posibilita a la deformación plástica de los metales. Esta es la propiedad de deformarse bajo una fuerza aplicada sin llegar a la ruptura, y conservando la forma una vez que la fuerza es retirada. De acuerdo a la estructura que propicie cada tipo de especie atómica metálica,

podrán atribuirse a cada metal propiedades mecánicas –dureza fragilidad, plasticidad- más específicas. Por ejemplo, los metales de estructura BCC como el hierro, poseen una mayor plasticidad, respecto a metales de estructuras FCC y HCP, debido a que la disposición atómica de su estructura promueve un mayor espacio intersticial -entre átomos-, lo que permite mayor libertad para el desplazamiento de las dislocaciones, a través de las que se deslizan los planos.

.Los materiales metálicos existen naturalmente, pero también pueden obtenerse a partir de diversos minerales mediante procesos metalúrgicos. La complejidad en los procesos de obtención varía de acuerdo a la fuente mineral específica y el metal a obtener. Los casos en los que los materiales metálicos se forman naturalmente son bajo condiciones muy particulares, dando lugar a los denominados metales nativos.

Exceptuando los metales nativos, en los metales obtenidos artificialmente es posible también obtener mezclas o aleaciones, denominadas soluciones sólidas. Estas se organizan bajo las mismas estructuras cristalinas que los metales sin alear, en la que se da la sustitución de un átomo en una posición de la red, por la de otro átomo metálico, o mediante la ubicación de átomos de menor tamaño en espacios intersticiales de la red. La sustitución de átomos o incorporación intersticial en la red producirá de acuerdo a cada caso aleaciones con diverso grado de distorsión de la red cristalina del soluto. En estructuras distorsionadas, los planos de deslizamiento disponibles disminuyen, por lo que generalmente las aleaciones metálicas dan como resultado, materiales de mayor dureza y menor plasticidad que los metales puros. No obstante, en las aleaciones las propiedades pueden variar sustancialmente en función de las proporciones y temperaturas específicas de fundición de los componentes involucrados.

Adicionalmente, las estructuras cristalinas de metales o aleaciones, se disponen en el espacio bajo la configuración de granos. Estos, son de arreglo geométrico idealmente idéntico entre sí, pero dispuestos en diversas orientaciones espaciales. De este modo cada grano es considerado un pequeño cristal o monocristal, que en relación a los demás, conforma una microestructura policristalina. Estas microestructuras se caracterizan y distinguen de acuerdo al tamaño y orientación espacial de los granos. En la Figura 2.3. se esquematiza la estructura cristalina, y su disposición en granos que conforman un policristal.

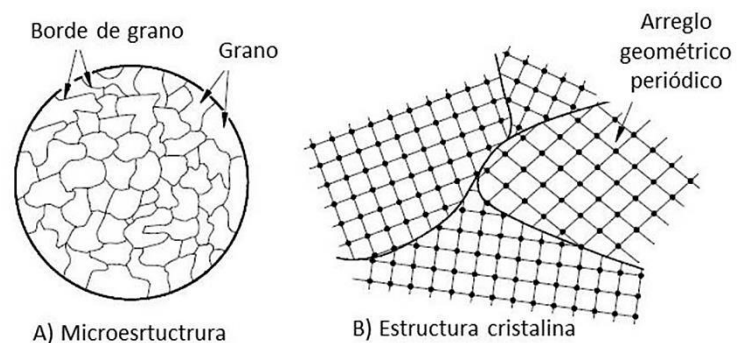


Figura 2.3. Microestructura y arreglo geométrico periódico de los granos de los materiales policristalinos. Basada en Guliáev (1990).

En los materiales metálicos, el tamaño de grano y su disposición tridimensional en el espacio puede variar sustancialmente de acuerdo a sus procesos metalúrgicos. Por un lado, el tamaño de grano se encuentra fuertemente relacionado a la velocidad de enfriamiento del metal fundido. Mientras más lento sea el enfriamiento, las microestructuras podrán disponer de más tiempo para el acomodamiento y crecimiento de los granos de mayor tamaño. La disposición de los granos en el espacio en estos procesos de enfriamiento, puede dar lugar a una conformación microestructural más o menos homogénea -aleatoria-, según la homogeneidad del enfriamiento al interior del volumen. Por otro lado, la plasticidad de los metales mencionada anteriormente,

permite la deformación de los granos mediante el deslizamiento de sus planos cristalinos, dando lugar a una transformación y reorganización de la orientación de los granos en el sentido de una fuerza aplicada. En la Figura 2.4., se representa la variación en la orientación de los granos al aplicar una fuerza direccional de laminado.

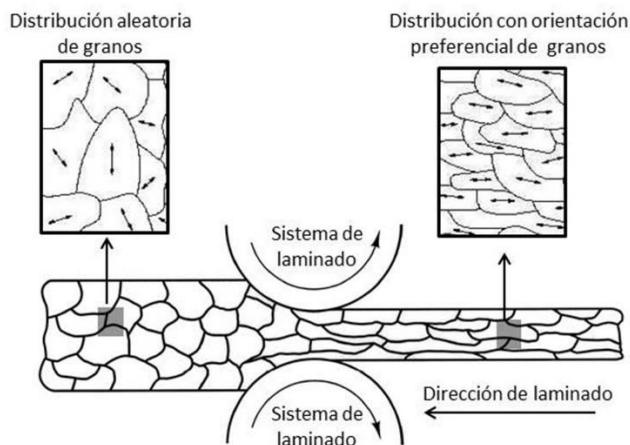


Figura 2.4. Esquema de orientación aleatoria y orientación preferencial en una estructura metálica en proceso de laminado.

La orientación preferencial de los granos dentro del material se conoce como *textura cristalográfica*, que considera la disposición de cada grano en un sistema de referencia fijo al material-objeto, y se refiere a cómo se encuentran los ejes principales del cristal respecto de este sistema. Esta textura es condicionada por la dirección de las caras de los planos y el tamaño de los granos e incide fuertemente en las propiedades de los metales. Por ejemplo, cuanto menos aleatoria sea una distribución, y los granos más pequeños, la estructura requerirá de una mayor fuerza para producir modificaciones plásticas. Es decir que esta distribución aumenta su dureza. Asimismo, la textura cristalográfica de un metal trabajado es un indicador de los procesos implementados para su fabricación, puesto que los granos adquieren la impronta de las fuerzas aplicadas que se registran en la textura resultante.

Por último, resta destacar las propiedades químicas de los materiales metálicos, dadas por el tipo de enlace metálico y sus electrones libres disponibles, que les atribuyen su propensión a la oxidación tras reaccionar químicamente con el entorno, mediante mecanismos de oxidorreducción. En este mecanismo se produce una transferencia de electrones entre dos especies en interacción, modificando sus estados de oxidación. La especie que cede sus electrones –ánodo– se oxida, mientras que la especie que los recibe –cátodo–, se reduce. En la mayoría de los materiales metálicos, el proceso de oxidación es natural ya que estos tienden a regresar a su conformación termodinámicamente más estable, cediendo sus electrones a especies disponibles en el entorno, principalmente el oxígeno circundante. Cada especie metálica posee una tendencia relativa a la oxidación, que es medida mediante su potencial estándar de reducción. De acuerdo a este se distinguen los metales más nobles, como aquellos con mayor potencial de reducción, lo que implica una menor tendencia a oxidarse. De acuerdo a la capacidad de oxidarse de cada metal pueden desencadenarse procesos de corrosión característicos. Esto en las aleaciones a menudo presenta peculiaridades químicas debido a la diferencia en el potencial electroquímico entre las especies metálicas involucradas. De este modo la fase menos noble se comportará como un ánodo, oxidándose preferentemente. En una aleación esta fase es denominada el “ánodo de sacrificio”.

Factores extrínsecos de degradación y sus agentes

Estos factores refieren al sistema circundante de los materiales, y dependen principalmente de las características del entorno ambiental, en relación a la presencia de agentes de interacción físicos -HR, T°,

iluminación y sus fluctuaciones-, químicos -contaminantes o agentes activos capaces de reaccionar químicamente con los elementos del material-, biológicos, o antrópicos. Por otro lado, depende del tiempo que el objeto permanece en un entorno ambiental determinado.

En general en el entorno, los agentes más relevantes de degradación son la humedad relativa y temperatura incorrectas, ya que posibilitan las interacciones de transformación no deseadas. La presencia de estos agentes interviene directa o indirectamente en los mecanismos de degradación especialmente químicos y biológicos. En condiciones incorrectas, intensifican los mecanismos de interacción dado que actúan como medio -humedad- ó catalizador -temperatura- de las reacciones. Posteriormente, se consideran agentes de degradación a los contaminantes presentes en el entorno. Estos refieren a especies químicas reactivas presentes en la atmósfera o materiales circundantes al objeto.

También se contemplan dentro del entorno los agentes antrópicos de degradación, referidos a la influencia directa de la actividad humana, como intervenciones en los yacimientos -remoción de tierras- que pueden exponer a estos vestigios a alteraciones y prácticas irregulares en torno al tráfico ilícito de bienes. Esto puede inutilizarlos como documentos de estudio, según el método arqueológico. Las prácticas arqueológicas o de conservación en museos, realizadas sin seguir las metodologías y criterios que rigen esas actividades, son asimismo agente antrópico de degradación.

El estudio de los factores extrínsecos en los objetos del patrimonio cultural se encuentra vinculado a la historia de vida del bien. Especialmente para el caso de los objetos arqueológicos, este se organiza en hitos o momentos, según: obtención/extracción, producción, circulación, uso y descarte/reciclado/reclamación del objeto. A partir del descarte, caben: entierro, procesos postdepositacionales, reexposición o excavación y reutilización -como una función similar u otra, como exposición o guarda en un museo (Schiffer 1992; Fortes y Travieso 2010). Por tanto, deben considerarse los factores extrínsecos en relación a cada hito, para establecer agentes específicos de degradación en cada caso. En este sentido, la incorporación de antecedentes arqueológicos e históricos es sustancial para ponderar factores y agentes de degradación para cada hito, aunque esto depende casi exclusivamente de la implementación de una metodología sistemática de recuperación durante la excavación, y un registro y documentación apropiados del proceso de hallazgo y extracción controlada.

De este modo, establecer los agentes de degradación específicos que permitan modelar un proceso de degradación posible para los deterioros, implica evaluar las características ambientales particulares que proporciona cada entorno específico de interacción con el objeto. El estudio de estas características resulta un campo complejo y basto, por lo que a continuación sintetizaremos brevemente las características de los entornos arqueológico funerario y museológico, referidos a los objetos de esta colección, basándonos en (Rathgen 1905; Thompson 1998; Costa 2001; Scott 2002; Cronyn 2003; Fortes y Travieso 2010; Angelini *et al.* 2011; Angelini *et al.* 2014; Marchand y Guilminot 2014; Oudbashi *et al.* 2019).

El entorno arqueológico funerario

Este tipo de entornos hace referencia específica a sistemas de interacción bajo tierra, cubiertos durante una considerable cantidad de tiempo. Los diversos procesos dinámicos de interacción involucran tanto especies propias del entorno como de todos los materiales circundantes. Esto promueve microambientes muy particulares, condicionados principalmente por las características del medio -condiciones del suelo- y las características asociadas al tipo específico de sepultura adoptado, materiales implementados, y disposición de los materiales arqueológicos según, por ejemplo, sean ornamentos corporales, ajuares circundantes u ofrendas -animales, vegetales, etc.

De acuerdo al ambiente característico de un yacimiento, el suelo proveerá condiciones particulares al entorno funerario según su abundancia de agua/humedad, variación térmica, composición mineral, el nivel de acidez – pH/pOH-, la cantidad de oxígeno circundante, la conductividad del terreno en función de estos, la materia orgánica y presencia de raíces y animales cavadores (Fortes y Travieso 2010). Al mismo tiempo, en contextos funerarios, algunas especies propias del microambiente son aportadas por la descomposición de numerosas sustancias de los restos humanos, contribuyendo con especies muy características disponibles a la interacción. Otros componentes pueden provenir de materiales circundantes del suelo, o implementados para el tipo de sepultura. Así, es la combinación de los procesos diagenéticos y tafonómicos, únicos en estos entornos lo que provee de condiciones muy particulares para la interacción (para más detalle ver, Vázquez *et al.* 2022).

Más allá de un microambiente determinado, el componente de humedad relativa del entorno es el factor condicionante principal que propicia la mayoría de las interacciones posibles en el sistema, puesto que es el medio preferencial por el que las especies circundantes se disocian,, se transportan e interactúan. Adicionalmente, su presencia favorece la proliferación general de microorganismos, y la descomposición, transporte y dispersión alrededor del suelo, de todas las sustancias presentes. De este modo, en las características propias de los sistemas de interacción en contextos arqueológicos funerarios, se evidencia la presencia de los principales agentes de degradación sobre objetos metálicos. Algunas excepciones respecto a la degradación de estos materiales puede presentarse en yacimientos de ambientes muy secos y sistemas de sepultura varios metros por debajo del nivel actual del suelo, donde la presencia de oxígeno y actividad bacteriana disminuye considerablemente o incluso se encuentra ausente. En estos casos puede generarse un entorno inerte a la interacción, donde los metales pueden mostrar muy buena conservación.

El entorno museológico

Este entorno hace referencia principalmente a sistemas de interacción cerrados, contemplándose dos microentornos ambientales directamente vinculados al objeto como lo son los sistemas de guarda y exposición. Estos entornos presentan características referidas a los materiales circundantes dentro de un mismo sistema cerrado -sean salas de exposición o reservas técnicas-, materiales involucrados en la conformación de los sistemas de guarda o vitrinas y, por último, las condiciones ambientales -T° y HR- y sus fluctuaciones, que pueden ser agentes de degradación en condiciones incorrectas. Considerando que este entorno es controlado, los agentes de degradación más comunes se clasifican para la valoración de riesgos en: ataques biológicos, contaminación, radiación -ultravioleta-, temperatura y humedad relativa incorrectas, fuerzas físicas relacionadas a grandes catástrofes -terremotos, inundaciones, incendio- y acciones antrópicas -vandalismo, robo, manipulación incorrecta (Waller 1994; (Lafuente y Cano 2013).

Procesos y productos de degradación

Hasta aquí fueron descriptos los actores involucrados en un proceso de degradación, considerando los agentes característicos provenientes de cada factor de interacción. A continuación, describiremos la interacción entre estos factores para materiales metálicos en entornos arqueológicos funerarios y museológicos. De este modo será posible asociar el fenómeno de interacción con las transformaciones típicamente producidas y por lo tanto, distinguir los deterioros posibles de este material de acuerdo a su proceso de formación.

Procesos y productos de degradación de metales en el entorno arqueológico funerario

Las características propiciadas por el entorno arqueológico funerario, principalmente de humedad y de abundantes especies circundantes disponibles a la interacción, habilitan condiciones idóneas para que la

mayoría de los metales experimenten diversos procesos de degradación. Inicialmente estos son desencadenados por mecanismos electroquímicos de interacción, con reactividad directamente proporcional a la presencia de humedad. Los procesos de corrosión desencadenados son característicos de cada metal o aleación, y de acuerdo a estas, se promueven mecanismos particulares de interacción condicionados por la presencia de especies circundantes. Así, dependiendo de las propiedades de cada especie metálica en relación con aquellas disponibles para la interacción, se dará lugar a la conformación de compuestos de diversa complejidad en el sustrato de los metales, como óxidos, carbonatos, cloruros, nitratos, fosfatos, sales de diverso tipo, **como** como cuprita, malaquita, atacamita, argentita, cloroargirita, entre otros. Además, los procesos diagenéticos y tafonómicos de este tipo de entornos proveen de especies únicas para la interacción con los iones metálicos, dando lugar a compuestos característicos. (Cronyn 2003).

Adicionalmente, las especies metálicas en dilución por presencia de agua y humedad, contribuyen con iones metálicos disponibles para otras interacciones que pueden darse simultáneamente en este entorno. Principalmente los procesos de transporte y migración en el sistema, pueden dar lugar a la distribución y re deposición de iones metálicos disponibles para otros procesos de interacción. Por un lado, estos iones pueden experimentar procesos de reducción y redepositación de metales puros. Al mismo tiempo, por ejemplo, en el caso de las aleaciones de cobre, como consecuencia de estos fenómenos de migración, el entorno se enriquece de los iones dispersados, conformando sistemas que propician la conservación selectiva de tejidos biológicos - vegetales y animales-, debido a las propiedades antisépticas de los iones del cobre.

Otros procesos simultáneos de migración de especies circundantes, pueden dar lugar a la micro segregación de especies características del suelo que conforman costras insolubles. Estas costras o concreciones, se encuentran conformadas por los compuestos entrelazados de corrosión y de especies características del suelo, productos de descomposición del entorno, e impurezas del depósito circundante (Cronyn 2003) y se disponen generalmente en estratificación superior, sobre la superficie de los metales o compuestos previamente formados.

Como resultado de estos diversos fenómenos de interacción, los productos resultantes se disponen en base a características morfológicas microscópicas, como su textura y topografía, y distribución espacial posibles de vincular con sus procesos de formación. Particularmente, en entornos de baja reactividad, los procesos de formación de estos compuestos suelen ser más lentos y promueven a un crecimiento cristalino con tendencia a replicar la estructura del sustrato metálico adyacente, denominado crecimiento epitáctico. Esto da lugar a la disposición de los productos en espesores y distribución homogénea, capaz de retener la textura y topografía de la superficie metálica original. Por otro lado, en entornos más reactivos, los procesos de formación dan lugar al crecimiento heterogéneo y aleatorio de los compuestos no correlacionado con las estructuras adyacentes. Este crecimiento es denominado topotáctico, y da lugar a la conformación de productos que pueden obstruir características decorativas de la superficie original. Se dispone en texturas irregulares y morfologías características como erupciones.

Se designa a los deterioros provenientes de estas interacciones como pátinas de mayor o menor homogeneidad, que son asociadas a una mayor estabilidad o inestabilidad involucrada en el fenómeno de formación (Oudbashi *et al.* 2019, Scott 2002). Por último, se ha mencionado que en entornos muy específicos los iones metálicos pueden experimentar procesos de reducción, dando lugar a la redepositación de nuevos compuestos metálicos sobre la superficie. Este crecimiento es denominado reconstructivo y si bien es un producto de degradación, da lugar a la re-conformación de un compuesto metálico puro (Scott 2002).

Otros agentes de degradación característicos de estos entornos, refieren a mecanismos físicos de interacción. En materiales metálicos puede dar lugar a la deformación y agrietamiento macro y microestructural. Estos pueden darse debido a posibles defectos metálicos y/o fuerzas mecánicas subterráneas, microtensiones producidas por

el transporte y microsegregación de compuestos. Del mismo modo, las perturbaciones en la estratigrafía también son un agente de degradación. Estas pueden ser producidas por acontecimientos naturales de bioturbación -animal o vegetal-, o bien por factores antrópicos (Waters 1992). La presencia de animales puede generar re-exposición de objetos, o daños y fragmentación en superficie, mientras que la presencia vegetal se retroalimenta de la humedad relativa, manteniéndola, y las raíces son una fuerza potente lenta que mueve y fragmenta objetos en estratigrafía. Por otro lado, el factor antrópico puede ser asociado a actividades directas sobre los yacimientos, como perturbación de la estratigrafía para extracción ilícita de bienes, o bien actividades indirectas en regiones de yacimientos como urbanizaciones, construcciones o circulación sobre yacimientos con maquinarias, que pueden perturbar la estratigrafía y descontextualizar y fragmentar materiales arqueológicos.

Dadas estas características particulares en este tipo de entornos se posibilitan diversos procesos simultáneos de interacción física y química, que dan lugar a la conformación de un patrón característico por la presencia de diversos productos simultáneos de degradación. Cada producto se caracteriza por ser complejo respecto a su composición, constituida por la conjunción de diversos procesos simultáneos de oxidación, mineralización y transporte y microsegregación de especies de procedencia intrínseca del material, y extrínseca.

Procesos y productos de degradación de metales en el entorno museológico

Los materiales metálicos en estos sistemas interactúan principalmente por mecanismos electroquímicos con el oxígeno de la atmósfera que la presencia de humedad favorece. También son principalmente susceptibles a la interacción con contaminantes ambientales como los sulfuros. Asimismo, los deterioros de entornos arqueológicos de los materiales metálicos, son susceptibles a modificar su actividad o inactividad en la presencia de estos agentes, por lo que en estos entornos se puede dar lugar a la proliferación de los procesos previamente instaurados y/o a la conformación de otros.

Si en los sistemas de almacenamiento o exposición son implementados materiales inadecuados propensos a la emisión prolongada de vapores -soportes, adhesivos, recubrimientos-, puede darse la contaminación de la microatmósfera. Principalmente, a causa de emisión de ácido acético, urea-formaldehído o fenol-formaldehído, formaldehído y ácido fórmico. La interacción de estos vapores con las superficies metálicas, especialmente de aleaciones de cobre, da lugar a procesos de corrosión que resultan en la formación de sales orgánicas.

Dentro de estos sistemas pueden favorecerse simultáneamente alteraciones naturales por vicio inherente en objetos mixtos, como metales y materiales biológicos. Los materiales biológicos, al experimentar procesos de degradación, propios o de materiales en productos implementados en sus tratamientos, pueden generar compuestos gaseosos que contribuyen a la atmósfera con contaminantes.

La variación en las condiciones ambientales y especies propiciadas por el microambiente, da lugar principalmente a la conformación de óxidos, sulfuros, y sales orgánicas e inorgánicas, que se presentan en sus conformaciones minerales como se mencionó anteriormente. Los factores susceptibles de interacción de los compuestos oxidantes y contaminantes de los metales son mayormente favorecidos por una humedad relativa mayor al 75% (CC). No obstante, para garantizar la estabilidad y minimizar las interacciones no deseadas, especialmente en sistemas cerrados de vitrina o guarda, se recomienda mantener la humedad relativa alrededor del 40% (Abu Baker y Khalil 2014).

Por último, en el contexto museológico, se caracterizan otros agentes de degradación relativos a los factores antrópicos. Estos agentes son asociados a toda manipulación e intervención, premeditada o no, sobre la materialidad de los objetos. Pueden provocar degradación química o física, reversible o irreversible. De este modo, los microambientes generados en entornos museológicos posibilitan procesos de interacción principalmente de oxidación a causa del oxígeno presente en la atmósfera, y contaminación debido a especies

particulares del entorno. Tales fenómenos dan lugar a la conformación de un patrón característico por la disposición superficial homogénea y de estratos delgados de los productos. No obstante, en circunstancias extremas del entorno propiciadas por la presencia de materiales o tratamientos incorrectos, pueden generarse microambientes donde se da lugar a la conformación de productos de degradación heterogéneos de disposición irregular. Estas manifestaciones en los deterioros pueden ser un indicador de la presencia de un agente contaminante concentrado en los microentornos de museo.

Hasta aquí fue descrito el fenómeno de degradación en los materiales abarcando los agentes de degradación que se abordan para su estudio desde las características intrínsecas y extrínsecas específicas en un sistema de interacción determinado. Así se plantea el estudio de los productos particulares desde el entendimiento de sus características específicas, que permitan la detección de los agentes involucrados. Esto ha implicado ahondar en las características particulares de los objetos de estudio de este trabajo y sus entornos pasados y presentes y abordar las interacciones posibles desde dimensiones subatómicas y atómicas de los materiales, como el estado de oxidación de especies atómicas específicas, y dimensiones microestructurales, como la configuración de los átomos y estructuras cristalinas en el espacio. Considerando estas dimensiones necesarias de abarcar para la comprensión de los materiales y su comportamiento con el entorno, se plantea el rol de las técnicas analíticas de caracterización de materiales para el estudio de los procesos y productos de degradación de los objetos del patrimonio cultural.

A continuación, en el Capítulo 3, se realizará un breve desarrollo conceptual y de definiciones operativas sobre las técnicas instrumentales de caracterización de materiales, necesario para formular las herramientas y criterios de selección de las técnicas para el estudio de objetos del patrimonio cultural.

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN LA CIENCIA DE LA CONSERVACIÓN

Las técnicas analíticas de caracterización de materiales comprenden una amplia gama de métodos instrumentales implementados para el estudio y comprensión de las propiedades físicas, químicas, estructurales y funcionales de los diferentes materiales. En líneas generales, se basan en producir una perturbación o estímulo específico en un determinado material para interpretar su respuesta. Cada respuesta será específica de acuerdo a las características constitutivas del material, posibilitando la interpretación de información desde perspectivas que exceden su observación óptica.

Hemos desarrollado durante el capítulo 2, la relevancia que implica la obtención de esta información de los materiales en el campo de la conservación de los objetos patrimoniales y por esta razón su implementación es considerada dentro del Plan Integral de Conservación. Para ello, se contempla un abordaje metodológico que garantice una selección adecuada y sustentable de las técnicas, atendiendo a las definiciones operativas de las técnicas analíticas y su aplicación en este campo. A continuación, describimos los tipos de técnicas analíticas de caracterización de acuerdo a los fenómenos físicos y principio instrumental de funcionamiento involucrados; se detallarán las técnicas analíticas instrumentales disponibles dentro de la institución CNEA.

Las técnicas analíticas de caracterización de materiales

Se ha mencionado que el estudio de las características que le confieren sus propiedades a los materiales abarca dimensiones sub-atómicas, atómica, composicional, molecular, macromolecular y microestructural de los materiales. Por tanto, estos detalles o características de un material, son susceptibles de estudiar en una escala proporcional a la designada por las dimensiones que abarca el fenómeno. Por ejemplo, la razón por la que los átomos son indistinguibles mediante estímulos producidos por la luz visible, a pesar de implementar instrumentales de magnificación, radica en que la distancia promedio de separación entre los átomos, es más de mil veces menor que la longitud de onda de la radiación de la luz visible – entre 350 a 700 nm- (Pynn 1990). Desde esta perspectiva, las características de los materiales que podemos percibir ópticamente, no son más que la manifestación de una respuesta ante un fenómeno físico de interacción, inducido por el estímulo de la radiación dentro del rango visible del espectro electromagnético.

En este sentido, las técnicas instrumentales de caracterización de materiales, implementan otros tipos de radiaciones, que pueden producir fenómenos físicos de interacción sobre el material que se manifiestan en dimensiones de menor escala. Dentro del espectro electromagnético, la escala de los fenómenos que se pretende estudiar con las técnicas analíticas de caracterización que abordaremos en este trabajo, son compatibles con la interacción de las radiaciones más energéticas y pueden comprender radiaciones de rayos-X y γ –gamma-, y partículas de electrones, protones y neutrones²³, como es ilustrado en la Figura 3.1.

²³ La dualidad onda-partícula es el principio físico que establece que toda radiación tiene un comportamiento dual, pudiendo así manifestarse como onda o como partícula según las condiciones del experimento. Esto implica que la radiación se comporta tanto como onda como partícula, no pudiéndose describir completamente con una sola teoría. Es por ello que se puede vincular la longitud de onda con cierta energía. Esta dualidad se evidencia en todos los fenómenos físicos que dan origen a las técnicas de caracterización que describiremos en el desarrollo de este trabajo.

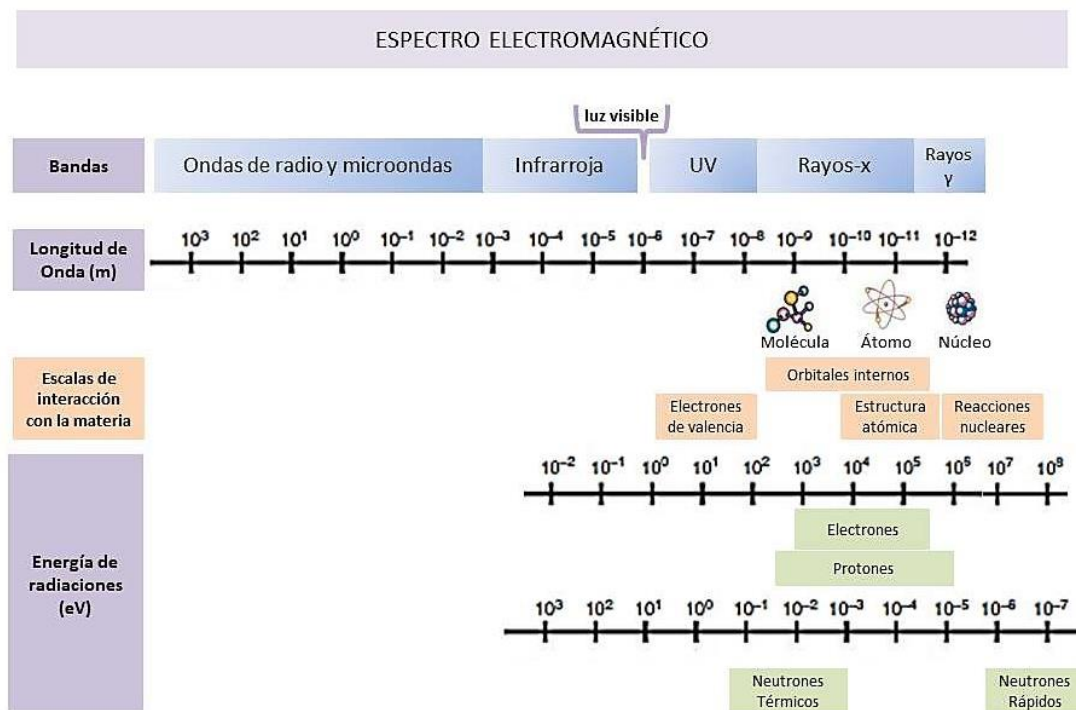


Figura 3.1. Espectro electromagnético y radiaciones implementadas en esta investigación. Basado en Artioli (2010), Pollard y Batt (2006) y Pynn (1990).

Interacción de las radiaciones con la materia

Cuando alguna de las radiaciones mencionadas incide sobre un material puede producir diversos eventos, algunos simultáneos, de dispersión, absorción y emisión de ondas o energía. La Figura 3.2 ilustra a nivel genérico los eventos posibles por la incidencia de la radiación con la materia. En líneas generales, son uno o varios de estos eventos los que pretenden ser estudiados mediante las técnicas instrumentales tras su detección, para obtener información a nivel químico o físico del material.

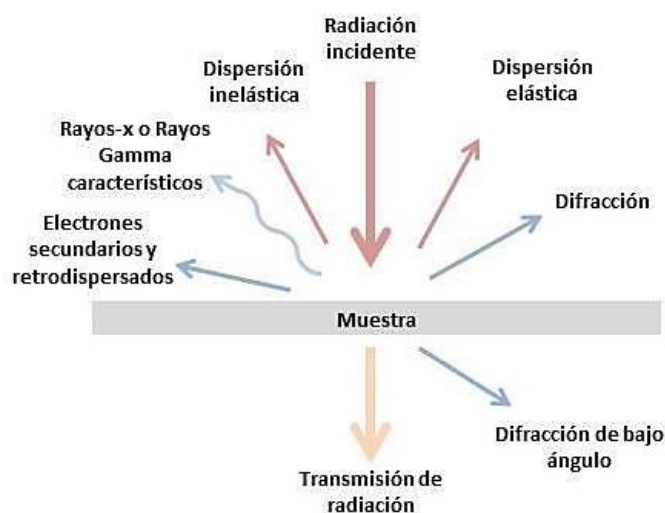


Figura 3.2. Fenómenos de interacción de la radiación de alta energía con la materia basado en Pynn (1990) y Goodhew (2000).

No obstante, los posibles eventos, dependen tanto de las propiedades específicas de la radiación incidente, como de las del material, consideradas en interacción. De acuerdo a esto, los fenómenos de interacción pueden producirse mediante distintos mecanismos y en distintas escalas atómicas y subatómicas de la materia. Por ejemplo, la principal diferencia en la interacción con la materia, entre las distintas radiaciones, radica en el tipo y la magnitud de las fuerzas involucradas en dicha interacción. Las partículas cargadas, como los electrones o los protones, experimentan fuerzas eléctricas y magnéticas que dependen de su carga, su velocidad y el campo electromagnético del material. Estas fuerzas pueden alterar significativamente la trayectoria y la energía de las partículas cargadas, provocando fenómenos como el frenado, la deflexión o la emisión secundaria. En cambio, las partículas sin carga, como los fotones -rayos-X- o los neutrones, no experimentan fuerzas coulombianas²⁴, sino que sólo interactúan con los electrones o los núcleos del material mediante procesos cuánticos. Estos procesos son de naturaleza probabilística y dependen de la energía y la frecuencia de las partículas sin carga, así como de las propiedades del material. Estas distinciones se ilustran en la Figura 3.3. En este sentido, orientar a una distinción de técnicas más específica, implica considerar los fenómenos de interacción, íntimamente vinculados a un tipo de radiación incidente.

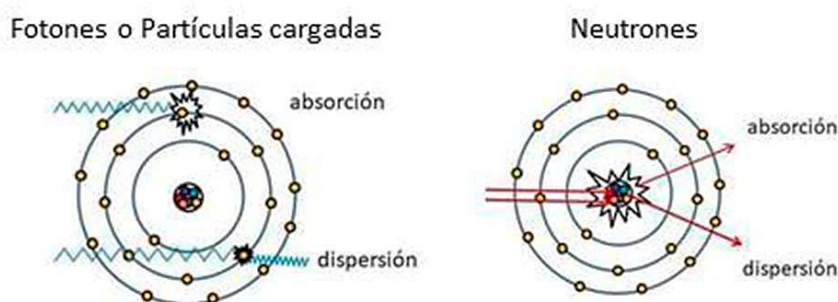


Figura 3.3. Mecanismos de interacción de acuerdo a propiedades de la radiación.

Teniendo en cuenta estos fenómenos de interacción las técnicas analíticas de caracterización pueden ser diferenciadas a nivel general, de acuerdo al tipo de evento destinado a detectar. Si durante la interacción entre el haz incidente y la muestra no se produce intercambio de energía, se define al fenómeno como de dispersión o *scattering* elástico, bajo el que se da el proceso específico de difracción, dando lugar a las **técnicas de difracción**. Por otra parte, si la interacción del haz incidente con la materia involucra intercambios de energía, el proceso de interacción se denomina inelástico, e implica la absorción y la posible re-emisión de radiación en direcciones y energías que varían respecto de las iniciales. Esta interacción puede producir la emisión de radiaciones de energías características de los átomos del material estudiado, conformando un espectro energético. Por eso, las técnicas destinadas a detectar estos fenómenos se denominan **técnicas espectroscópicas**. Por último, aquellas técnicas que se basan principalmente en la detección de la variación de la energía de la radiación incidente, tras procesos de dispersión inelástica o de transmisión con determinado material, caben dentro de las denominadas **técnicas de Imaging**, puesto que las energías detectadas son plasmadas en detectores que conforman imágenes en escalas de grises.

²⁴ Fuerza entre dos partículas cargadas.

Posteriormente, se vinculan estos fenómenos con técnicas específicas, en relación con la fuente de excitación y sus propiedades específicas. La Tabla 3.1. sintetiza algunos fenómenos de interacción más distintivos considerando fuentes de excitación disponibles en instrumentales de CNEA.

Tipo de técnica general	Interacción haz-materia	Radiación incidente	Fenómeno de detección
Difracción	Dispersión Elástica	Electrones	Difracción de electrones
		Rayos-X	Difracción de rayos-X
		Neutrones	Difracción de neutrones
Espectroscopía	Dispersión inelástica	Neutrones	Emisión de rayos Gamma
		Protones	Emisión de rayos-X
		Electrones	
Imaging	Transmisión	Electrones	Emisión de electrones secundarios
		Electrones	Emisión de electrones retrodispersados
		Rayos-X	Atenuación de rayos-X
		Neutrones	Atenuación de neutrones

Tabla 3.1. Fenómenos susceptibles de detección específicos de acuerdo a la radiación incidente.

De acuerdo a la estructura planteada en la figura anterior, describimos los principios físicos involucrados en los fenómenos de interacción de cada técnica según el tipo de radiación incidente, mencionando algunos ejemplos considerados más representativos para cada caso. Esto permitirá establecer algunos parámetros de caracterización que diferencian a cada técnica. Cabe mencionar que la descripción de los principios que mencionaremos se fundamenta en el desarrollo teórico y experimental que imponen, por un lado, las propiedades específicas de cada tipo de radiación al interactuar con la materia. Por otro, la naturaleza física y química de los átomos de los distintos materiales, mencionada brevemente en el Capítulo 2.

En este sentido, se destaca la fuerte componente interdisciplinar de este desarrollo, que fue abordado desde una perspectiva posible de comprender por los diversos actores disciplinares involucrados en este trabajo. Así, a continuación, fueron sintetizados conceptos -que pueden profundizarse desde diversas áreas disciplinares- basados en diversos autores (Johansson y Campbell 1988; Williams y Carter 1996; Goodhew 2001; Corsi *et al.* 2001; Palet 2002; Cronyn 2003; Pollard y Batt 2006; Ortega Feliu 2008; Gutiérrez Neira 2009; Artioli 2010; Cantargi y Silveira 2015; Kardjilov, *et.al.* 2018; Myers y Schopper 2020).

Técnicas de Difracción

Los eventos de difracción responden a la denominada ley de Bragg, por la que se establece una relación específica entre la longitud de onda del haz incidente, el ángulo que conforma junto al haz difractado y las distancias interplanares de los átomos que conforman las estructuras cristalinas. Así, las técnicas de difracción se basan en la detección de un haz difractado, para interpretar las características de una estructura cristalina.

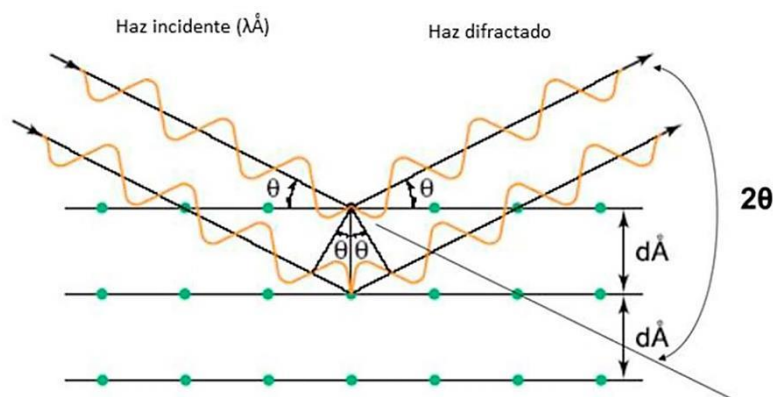
En un material cristalino, la organización atómica interna permite considerar distintas familias de planos paralelos y equidistantes entre sí. Si sobre dos planos reticulares 1 y 2 de un cristal con una distancia d entre ambos, incide un haz determinado, con longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos. Sólo se producirá interferencia constructiva, es decir, condición de difracción cuando las magnitudes θ , λ y d satisfagan la relación de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

$$\text{Ec (1)}$$

La dirección en la que el haz es difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz. Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. Esto se esquematiza en la Figura 3.4. En general la distancia interplanar de los átomos en un material cristalino es del orden de los angstroms. El conjunto de espaciados de un cristal es característico para cada especie cristalina. De acuerdo a esto, esta técnica implementará radiaciones incidentes que pueden variar la longitud de onda en función de detectar una especie cristalina específica.

Figura 3.4. Esquema de fenómeno de interferencia constructiva entre la longitud de onda de la radiación incidente y las distancias interplanares en un material cristalino.



Los eventos de difracción de estos haces son colectados en un detector que posteriormente permitirá evidenciar un patrón de difracción, y asociarlo a su estructura cristalina característica. Mediante el análisis del patrón de difracción esta técnica permite la detección cualitativa de los elementos y las estructuras presentes, en base a sus distancias interplanares y ordenamiento atómico característicos.

Tanto los haces de electrones, rayos-x y neutrones pueden producir fenómenos de difracción ante la interacción con materiales cristalinos. De acuerdo a las propiedades específicas de cada radiación habrá diferencias entre la forma e intensidad en la que interactúen con la materia. Las propiedades electromagnéticas de los rayos-X propician las interacciones más superficiales entre el haz y el material, proporcionando características de estructuras también superficiales. Mientras que, la ausencia de carga eléctrica en de los neutrones permiten su mayor penetración dentro de la muestra, brindando información de áreas interiores del material. Considerando estos mecanismos de interacción se establecen características complementarias para las **Técnicas de Difracción de Rayos-X -DRX/XRD- y Difracción de, Neutrones -DN-ND-**. En el caso de ambas, los fenómenos de difracción son detectados analíticamente, conformando un patrón que relaciona las posiciones de difracción en función de θ y la intensidad del haz respecto a cada posición.

Por otro lado, los electrones también pueden experimentar difracción. Esto permite la técnica disponible en los Microscopios Electrónicos de Transmisión **-MET, o TEM, por sus siglas en inglés-**. En este caso, la técnica detecta los fenómenos de difracción que se transmiten a través de una muestra delgada. El fenómeno de difracción detectado conforma una imagen-patrón, por lo que estrictamente es considerada una técnica de *Imaging*.

Técnicas espectroscópicas

Dentro de los fenómenos que puede producir una fuente de excitación sobre la materia, hemos mencionado que, para algunos casos, la energía absorbida por el material induce a la excitación de los átomos en niveles específicos que van desde la unión molecular, niveles específicos de orbitales electrónicos, hasta nucleares, dentro del núcleo atómico. La energía de excitación requerida es más baja cuanto más externo al núcleo del átomo sea el fenómeno requerido de inducir. La excitación de los átomos ante determinada radiación y la re-emisión de ondas o partículas tras la relajación posterior del mismo es desarrollada teóricamente bajo el concepto de transferencia de energía y depende de la radiación incidente específica.

Así, las técnicas espectroscópicas se caracterizan por la detección de fenómenos de emisión que permitan el análisis de un espectro de energías características representativas de los componentes del material. Los fenómenos de emisión detectados, pueden ser de distinta naturaleza diferenciando a las técnicas según sean espectroscópicas de rayos-X, y de rayos gamma. Cada una destinada a analizar distintos los fenómenos de emisión de la materia, producidos según la radiación incidente.

La **espectroscopia de rayos-X** consiste en interactuar con los átomos de la materia en los niveles de orbitales electrónicos, que emitirán fotones durante su relajación, que conforman la radiación de energías características para cada especie atómica, dando lugar a un espectro energético de rayos-X. Tras interpretar el espectro, son correlacionadas las especies atómicas de acuerdo a sus energías características de emisión de los rayos X, brindando información acerca de los elementos presentes en el material. Asimismo, la intensidad detectada para estas energías puede ser vinculada con la cantidad de eventos de emisión en este rango energético, lo que permite inferir una cantidad relativa de cada especie atómicas detectada. De este modo, las técnicas espectroscópicas de rayos X, son capaces de brindar una caracterización cuantitativa de composiciones multi-elementales, mediante cálculos específicos (Johansson y Campbell 1988).

Para lograr este fenómeno de emisión en la materia son generalmente fuente de excitación los haces de electrones, rayos-X y protones. Cualquiera de estos haces incidentes permitirá obtener un espectro energético similar de rayos X característicos,, aunque varían algunas características, especialmente en la cuantificación, respecto a los límites de detección. Estos refieren a la menor concentración que es posible de medir mediante una técnica particular, definida como tres veces la señal que corresponde al nivel de ruido del instrumental. Estas concentraciones se miden de acuerdo al porcentaje de peso atómico –partes en cien, o partes por millón - ppm-. La espectroscopía de rayos-X basada en radiaciones más energéticas, por ejemplo, los protones respecto de los electrones, brinda límites de detección menores, es decir, de mayor sensibilidad, proporcionando una cuantificación del orden de las partes por millón –ppm-. Otras técnicas pueden permitir límites de detección menores, que distinguen hasta partes por billón –ppb- de una composición.

De acuerdo al haz incidente, podemos describir algunas técnicas de este tipo, como la técnica basada en electrones, bajo la sigla EDS -*Energy Dispersive Spectrometry*-, generalmente asociada a un microscopio de barrido electrónico²⁵. Por otro lado, si los haces incidentes son protones, podemos mencionar la técnica PIXE -*Particle Induced X-Ray Emission*-.

Otras técnicas espectroscópicas destinadas a medir estos fenómenos de re-emisión son las **Técnicas espectroscópicas de rayos Gamma**. Estos rayos son producto del decaimiento o relajación de los átomos dentro

²⁵ En este trabajo se hablará del término EDS exclusivamente en relación con la técnica SEM, a pesar de que esta es una denominación para detectores que se utilizan en otras técnicas. Si bien es una sigla representativa para cualquier análisis espectroscópico de rayos X, no obstante, aquí la implementamos exclusivamente para la descripción del fenómeno espectroscópico dentro de un microscopio electrónico de barrido.

de su núcleo, al ser irradiados con neutrones, cuyas propiedades particulares permiten la interacción con los núcleos atómicos, tras penetrar la barrera colombiana. La perturbación en el núcleo y la posterior reconfiguración del átomo produce la emisión de rayos gamma en energías características de las especies isotópicas de los átomos. Su detección de energías también permite cálculos de cuantificación con límites de detección del orden de los ppb, permitiendo el estudio de elementos traza en las composiciones (Iturbe García 2003). Dentro de estas técnicas, podemos mencionar *Prompt Gama-ray Emission*, y NAA -*Nuclear Activation Analysis* Y *PIGE-Particle Induced Gamma Emission*).

Por último, otras técnicas espectroscópicas pueden basarse en la detección de radiaciones características de los materiales, de longitudes de onda más largas. Por ejemplo, la radiación laser es implementada para inducir fenómenos de emisión en el rango de la luz visible o ultravioleta. Puesto que no consideraremos este fenómeno de interacción para el desarrollo de las técnicas de este trabajo, mencionamos algunas técnicas de significativa aplicación, como Espectroscopía RAMAN, Espectroscopía de haces Infrarrojos y LIBS -*Laser Induced Beam Spectroscopy*.

Si bien todas las técnicas mencionadas permiten la detección de especies atómicas y su cuantificación- en la mayoría de los casos-, ninguna es capaz de brindar información simultánea sobre la totalidad de los elementos de la tabla periódica. Generalmente, aunque depende del instrumental específico, la mayoría de las técnicas espectroscópicas de rayos-x son sensibles a la detección de elementos de número atómico mayor a 11. Por otro lado, las técnicas espectroscópicas de rayos gamma brindarán información únicamente de los núcleos de los átomos susceptibles de interactuar con los neutrones. Así, el proceso físico específico de excitación en el átomo o molécula, y la transferencia de energía específica hacen que cada técnica sea única y complementaria en la información composicional que proporciona.

Técnicas de *Imaging*

Este tipo de técnicas, se basa en detectar la variación de la energía de una radiación incidente, tras procesos de dispersión inelástica o de transmisión con determinado material dando como resultado analítico una imagen correlacionada con esta variación. El fenómeno susceptible de detección permite vincular la intensidad en una escala generalmente de grises, que conforma mapas visuales de las características estructurales y microestructurales de los materiales. Dado que independientemente del fenómeno de detección, se basan en el análisis de las propiedades del material mediante mapas visuales, son denominadas técnicas de *imaging*, por la traducción al inglés del concepto de “diagnóstico por imágenes”. Describiremos dos grandes tipos de técnicas de acuerdo a su radiación incidente, y los fenómenos específicos de interacción involucrados.

Por un lado, la **Microscopía Electrónica de Barrido –SEM** por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*-, es una técnica basada principalmente en la detección de los fenómenos de dispersión de la radiación de electrones con la materia. La interacción de electrones con la materia puede producir tanto electrones secundarios –SE-, como electrones retrodispersados –BSE- y la emisión de rayos-X característicos. Cada fenómeno producido, permite interpretar distintas características del material.

Por un lado, la intensidad de la detección de electrones secundarios provenientes de los átomos del material incidido se encuentra vinculada a la trayectoria que realizan estos electrones, desde su emisión a partir del material, hasta el detector. Esta variación de la energía permite producir imágenes en escala de grises, correlacionada con las características topográficas de la superficie. La longitud de onda de la radiación de electrones posibilita la conformación de imágenes en escalas de resolución espacial mayores que las que permiten los instrumentales de microscopía óptica.

Asimismo, la interacción de electrones con la materia puede permitir la detección de fenómenos de dispersión de los mismos electrones incidentes. Estos experimentarán una pérdida de energía durante la dispersión, correlacionada con la masa atómica promedio de los átomos con los que interactúa. Así la detección de estos electrones permite conformar imágenes en las que la escala de grises es posible de vincular con un determinado rango de elementos, de acuerdo a su masa atómica. Estas imágenes permiten asociar cualitativamente una escala de grises con un rango de pesos atómicos de los materiales involucrados.

Simultáneamente a estos fenómenos de detección, la interacción de la materia con electrones, produce el fenómeno de emisión de los rayos-x característicos. De este modo, si dentro del mismo sistema de medición, se establece un sistema de detección de las emisiones características de rayos X, esta técnica también brindará información sobre el espectro característico de rayos X de los materiales. Cuando a nivel instrumental se contempla este fenómeno de detección se considera el nombre de la técnica bajo su sigla **SEM/EDS**.

Otras técnicas de *imaging* se basan en el fenómeno de transmisión de los haces y conforman las denominadas **Técnicas de Radiografía y Tomografía**. Consideraremos estas técnicas de acuerdo a la interacción de los materiales con radiaciones que posibilitan el fenómeno de transmisión de las radiaciones en un material, como los rayos-X y los neutrones. Estas técnicas se basan en detectar la variación de energía de estas radiaciones incidentes, tras su trayectoria dentro de la muestra. Así las intensidades detectadas permiten conformar una imagen en escala de grises, que será característica de acuerdo a las propiedades específicas de cada radiación con los materiales.

Las propiedades distintivas de los rayos-X y los neutrones, se manifiestan de acuerdo sus mecanismos de atenuación que pueden producir información complementaria sobre los materiales. Así, las imágenes presentan una escala de grises, cuya variación y distribución de las intensidades detectadas permite interpretar las estructuras y microestructuras de los materiales, la presencia de especies atómicas involucradas, de acuerdo a las propiedades de atenuación particulares. Cuando esta atenuación es medida sobre un objeto de estudio en una única posición, las energías detectadas son producto de los fenómenos de atenuación integrados en toda la trayectoria del volumen del material hasta atravesarlo, conformando una imagen bidimensional de escala de grises, denominada radiografía. Ahora bien, si la detección de atenuaciones es realizada sucesivamente a medida que el objeto es rotado sobre su eje, se podrán obtener mediante cálculos de reconstrucción, imágenes que representan tridimensionalmente el volumen del objeto en base a sus atenuaciones. Profundizaremos sobre estas técnicas durante secciones siguientes.

Síntesis comparativa de características de técnicas

Hasta aquí fueron descriptos algunos de los fenómenos principales de interacción de la radiación con la materia y las técnicas instrumentales de caracterización disponibles más representativas para su detección, dentro de las que se encuentran las implementadas en este trabajo. Desde esta descripción se distinguen las técnicas de acuerdo a sus parámetros de caracterización generales, según sean composicionales -cualitativas o cuantitativas- o estructurales, y las dimensiones que abarca el análisis según sea superficial o volumétrico (Palet 2002).

Además de estas consideraciones, en líneas generales, cualquiera sea el tipo de radiación, las interacciones con la materia generarán una perturbación mayor o menor, que puede producir la modificación y destrucción en material irradiado. Asimismo, las condiciones instrumentales de algunas técnicas implican necesariamente mediciones sobre fragmentos pequeños o delgados, que pueden implicar la toma y modificación de una muestra representativa de un objeto.

En este sentido, se contemplan dentro de los parámetros de caracterización de las técnicas, su carácter **Destruyitivo** o **No Destruyitivo**. Se consideran como técnicas de carácter destruyitivo a aquellas que modifiquen sustancialmente las características de la superficie irradiada o la eliminan por completo, en pos de la obtención de la información buscada, mientras que aquellas de carácter no destruyitivo, no producen la modificación o pérdida de la superficie/muestra ante la interacción con el haz, permitiendo disponer de la muestra, por ejemplo, para posteriores mediciones implementando otros instrumentales (Cabró 2018).

Considerando esta breve síntesis sobre las características de las técnicas exponemos los parámetros de caracterización generales en función de los fenómenos de detección específicos de acuerdo a la radiación incidente, en la Tabla 3.2., en la que no fue expuesta la variable sobre la el carácter destruyitivo y no destruyitivo de las técnicas, puesto que la mayoría de las mencionadas y todas las implementadas en este trabajo son consideradas de carácter No destruyitivo –dejando de lado TEM y NAA por ser destruyitivas.

Técnicas de caracterizacion de materiales con radiación de alta energía									
Tipo de técnica	Radiación incidente	Técnica Instrumental	Fenómeno detectado	Parámetros de caracterización					
				composicional	μ-estructural	cualitativa	cuantitativa	superficial	volumétrica
Difracción	Electrones	TEM	Difracción de electrones	sí	sí	sí	no	sí	no
	Rayos-X	DRX -XRD	Difracción de rayos-X			sí	no	sí	no
	Neutrones	DN -ND	Difracción de neutrones			sí	no	parcial	
Espectroscópica		AAN-NAA	Emisión de rayos Gamma	sí	no	no	sí	no	sí
		PIGE		sí	no	no	sí	sí	no
	Protones	PIXE	Emisión de rayos-X	sí	no	no	sí	sí	no
	Láser	LIBS		sí	no	Semi-cuantitativa		sí	no
				sí	no	no	sí	sí	no
Imaging	Electrones	SEM/EDS	Emisión de electrones secundarios	no	sí	sí	no	sí	no
			Emision de electrones retrodispersados	sí	sí			sí	no
	Rayos-X	TRX	Atenuación de rayos-X	sí	sí	sí	no	no	sí
	Neutrones	TN	Atenuación de neutrones	sí	sí			no	sí

Tabla 3.2. Parámetros de caracterización generales de acuerdo tipos de técnicas según el fenómeno de interacción de una radiación específica de electrones, rayos-X, protones o neutrones con la materia.

Criterios y procesos de selección de técnicas analíticas aplicadas en objetos del patrimonio cultural

El planteo de criterios específicos para evaluar la selección de técnicas en el campo del patrimonio cultural promueve el desarrollo de parámetros de caracterización más específicos de las técnicas, que implican una mayor profundización sobre los principios físicos e instrumentales que distinguen a cada técnica. Esto es requerido metodológicamente para abordar una selección de técnicas como de describirá en el capítulo 4, que permitan establecer en primer lugar técnicas analíticas capaces de detectar los fenómenos involucrados en los procesos y productos de degradación.

En segundo lugar, se plantean criterios de selección de estas técnicas, que consideren garantizar la mínima perturbación de los objetos y muestras de este tipo. Esto implica considerar el alcance de los fenómenos físicos de interacción, y de las características instrumentales en relación a una compatibilidad con la aplicación en un objeto patrimonial. De esta manera, además del carácter destruyitivo y no destruyitivo evaluado en las técnicas, se considera su carácter invasivo. Tomaremos la clasificación de Piqué (2007) sobre el nivel de invasión de las técnicas según el impacto sobre el sustrato original. Las técnicas no invasivas, son aquellas que no requieren toma de muestra, y que asimismo no generan impactos destruyitivos significativos sobre la superficie incidida.

Por otro lado, las técnicas invasivas son aquellas que requieren toma de muestra, generalmente por que la metodología instrumental determinada requiere de la producción de condiciones atmosféricas específicas que imponen una limitación del espacio de ensayo. Desde este punto de vista, aunque la muestra tomada sea posible de conservar para futuros ensayos, la técnica se considerará invasiva.

Con este parámetro se priorizan aquellas técnicas no invasivas, que produzcan la mínima perturbación posible sobre la materialidad de los objetos durante su interacción, que no impliquen la toma necesaria de muestras y que, asimismo, permitan preferentemente el estudio de objetos enteros para el análisis. Sin embargo, cuando esto no es posible, la selección de técnicas invasivas o destructivas, valorará la ganancia de información requerida para justificar la pérdida de material o la acción de la toma de muestra (Ortega Feliu 2008).

Asimismo, considerando que los objetos patrimoniales suelen ser variados y heterogéneos, y que generalmente su estudio requiere la caracterización de varios objetos, se priorizan aquellas técnicas lo más versátiles posibles respecto a la variedad de materiales que permita estudiar, considerando la capacidad de caracterización multielemental. Se consideran otros parámetros instrumentales específicos de cada técnica, respecto al tipo y tamaño del haz y la resolución espacial comprendida por el análisis. Considerar estos parámetros permite plantear posteriormente un diseño idóneo de muestreo sobre el material.

De este modo, la selección de técnicas sobre este tipo de objetos contempla una profundización en los parámetros de caracterización planteados para distinguir las técnicas analíticas, según sean: no-invasivas o invasivas, no-destructivas o destructivas; cualitativas o cuantitativas; rango de elementos de detección; límite de detección; análisis de superficie o volumétrico; resolución espacial; portátil o estacionaria; tipo de preparación de las muestras y el tiempo necesario; restricciones del tamaño de la muestra; cantidad de conocimiento especializado necesario para el manejo del instrumento; disponibilidad de la técnica y velocidad de análisis. Estos, son sintetizados en vinculación a las técnicas analíticas mencionadas en los ejemplos, en la siguiente Tabla 3.3., en la que se destacan las técnicas analíticas implementadas en este trabajo, por carecer de sombreado gris.

Esta síntesis sobre las técnicas analíticas y sus parámetros de caracterización considerados fue posible mediante la profundización de los aspectos físicos a instrumentales de las técnicas analíticas como se desarrollará, únicamente para las técnicas analíticas implementadas en este trabajo, a continuación. Esta selección fue producto de la implementación metodológica de los procesos de selección como se describen próximamente en el capítulo 4, y se aplican durante el capítulo 6.

Parámetros de caracterización		DRX	ND	EDS	PIXE	LIBS	NAA	SEM	R.RX	R.N	T.RX	T.N	
Invasiva		no	no	no	no	si	si	no	no	si	no	si	
Cuantitativa		no	no	si	si	semi cuantitativa	si	no	no	no	no	no	
Cualitativa		si	si	si	si		si	si	si	si	si	si	
Fenomeno de detección		difracción de rayos X	difracción de neutrones	emisión de rayos X	emisión de rayos X	emisión de rayos X	emisión de rayos gamma	electrones secundarios - retrodispersados	transmisión de rayos X	transmisión de neutrones	transmisión de rayos X	transmisión de neutrones	
Nivel de detección	Multi elemental	no	no	si	si	si	si	no	no	no	no	no	
	Isotópica	no	no	no	no	no	si	no	no	no	no	no	
	Límite de detección	—	—	<ppm	ppm	<ppm	ppb	—	—	—	—	—	
	Esrtuctural	si	si	no	no	no	no	si	si	si	si	si	
	Micro estructural	si	si	no	no	no	no	si	si	si	si	si	
Tipo de Haz	Spot focalizado		si	si	si	si	no	no	no	no	no	no	
	Extendido		no	no	no	no	si	no	si	si	si	si	
	Penetración		superficial	volumétrica	superficial	relativo	relativo	volumétrica	superficial	volumétrica (2D)		volumétrica (3D)	
	Resolución espacial	Superficie	1 mm²	4 mm²	5 µm²	15 µm² 2cm²	50 µm²	—	100 µm² 1 mm²	50 µm²	33 µm²	50 µm³	33 µm³
		Profundidad	10 µm	10 cm	20 µm	50 µm	200 µm		50 µm				
Instrumento	Dimensiones máximas de objeto de muestreo		5-10 cm³	5-10 cm³	5-10 cm³	8 cm³	>50cm³	1mg	5-10 cm³	>50 cm³	>50 cm³	>50 cm³	>50 cm³

Tabla 3.3. Técnicas analíticas de caracterización evaluadas en base los parámetros de caracterización requeridos por los criterios de selección.
Las columnas sombreadas corresponden a las técnicas analíticas que no han sido implementadas en este trabajo.

Técnicas analíticas de caracterización de materiales seleccionadas en este trabajo

Microscopio de Barrido Electrónico/ Espectroscopia de dispersión de energía- SEM/EDS-

Como hemos mencionado, esta técnica conjuga la detección de varios fenómenos simultáneos, bajo un mismo instrumental mediante la incidencia de un haz focalizado de electrones acelerados en la superficie a estudiar. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra produciendo varias señales, incluidos electrones secundarios -*secondary electrons*, SE-, electrones retrodispersados -*backscattered electrons*, BSE- y rayos X característicos.

SEM es una técnica microscópica basada en escanear la superficie de la muestra, detectando, por un lado, los electrones secundarios y por otro, los electrones retrodispersados. Los SE son emitidos por los átomos excitados por el haz de electrones que se encuentran cerca de la superficie, producen una imagen resultante de resolución espacial del orden de los nanómetros que permite distinguir las características topográficas de la muestra. Paralelamente, es posible formar otro tipo de imagen detectando los electrones que se dispersan en ángulos superiores a 180° , es decir, retrodispersados fuera de la muestra. La probabilidad de ocurrir retrodispersión aumenta con el número atómico del átomo con el que interactúa el haz. Así, la escala de grises de este tipo de imagen permite observar el contraste entre áreas con diferente composición química.

El fenómeno de interacción de la superficie de la materia con los electrones incidentes produce la emisión de rayos-x característicos de los átomos de la muestra. Si dentro del instrumental se considera un detector de estas emisiones, se obtiene un espectro de estos rayos-x característicos, que permite ser correlacionado con los elementos de la tabla periódica de número atómico mayor a 6, es decir, a partir del Carbono. No obstante, de acuerdo al diseño instrumental la detección de los elementos puede abarcar a partir del Boro. Considerando las configuraciones correspondientes del equipo, esta detección permite también la obtención de mapas de distribución composicional. Dado que las energías incidentes en este caso de electrones, son menores que otras, como protones, los espectros resultantes poseen menor sensibilidad y rangos de detección, que tornan más compleja la cuantificación.

A nivel instrumental, se considera una fuente de electrones generalmente denominada cañón de electrones, que recorre una columna electrónica donde se disponen lentes electromagnéticas que enfocan el haz sobre la muestra, que se posiciona sobre un portamuestras. Posteriormente se requiere de sistemas de detección que permitan coleccionar las señales generadas por los electrones secundarios -SE- y retrodispersados -BSE- y un detector con resolución en energía para los rayos-x característicos emitidos por la muestra. En continuidad, se presenta un sistema de escaneo, que permite explorar toda la muestra punto por punto para crear una imagen detallada de la superficie, y una computadora y software asociados, que favorecen el control del microscopio electrónico de barrido y la adquisición de imágenes SEM. Este sistema instrumental es esquematizado en la siguiente Figura 3.5.

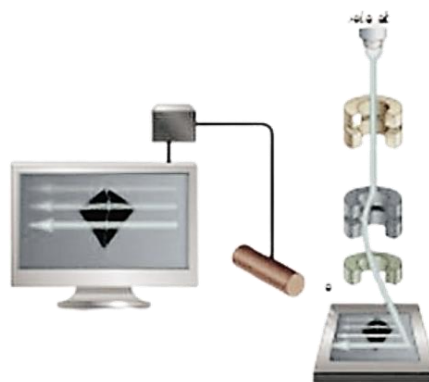


Figura 3.5. Esquema del sistema instrumental de SEM/EDS (Morán 2017).

Emisión de rayos-X inducida por partículas- PIXE

Hemos mencionado que esta técnica se dedica al análisis espectroscópico de rayos-x basada en la detección del fenómeno inducido por partículas cargadas, generalmente protones. La interacción de los protones con los átomos de la superficie del material, da lugar a la expulsión de aquellos electrones ubicados en las capas orbitales internas de los átomos. Esto produce un hueco o vacancia en un orbital atómico interno, y, en consecuencia, átomos en estado perturbado o excitado. Cada átomo en estado excitado tiende a volver en pocos segundos (10^{-15} segundos) a su estado fundamental, tras la ocupación de estas vacantes por electrones presentes en los orbitales de capas más externas, dando lugar a la emisión de rayos-X característicos. Como ya hemos descripto, ciertas energías características de los rayos-X permiten su vinculación con una gran cantidad de especies atómica de la tabla periódica. Para el caso de las emisiones de rayos-X inducidas por estos iones, los elementos de la tabla periódica con un número atómico superior a 6, Carbono, son susceptibles de detección simultánea.

Al mismo tiempo, el número de eventos de emisión de rayos-x que se producen para cada elemento componiendo el material, es función de la concentración elemental de éste en la muestra. Es decir que el análisis de los fenómenos detectados permite cuantificar las proporciones de los elementos presentes, en base a contribuciones de la intensidad medida en el espectro. La cuantificación es generalmente producida mediante software de análisis como GUPIX. La sensibilidad propiciada por la alta energía de los protones respecto a la de, por ejemplo, los electrones, responde a límites de detección del orden de los micro gramos/gramo, o partes por millón –ppm–, por lo que es efectiva para detectar presencia de elementos traza (Ortega Feliu 2008; Artioli 2010), garantizando alta sensibilidad en la cuantificación para elementos de número atómico mayor a 11, es decir, a partir del Sodio en la tabla periódica.

Por lo general, los instrumentales de PIXE pueden lograr tamaños de haz desde 2 mm hasta 10 μm de diámetro, cuando se utilizan ópticas de microhaz. La variación de la superficie abarcada por el haz debe ser considerada puesto que algunas características susceptibles de estudiar en la muestra requieren de dimensiones de estudio menores a 10 μm . Asimismo, configurando la energía del haz, el rango de penetración puede abarcar entre 10 μm y 50 μm de profundidad, dependiendo del tipo de material conformando la matriz, por lo que se considera una técnica de caracterización superficial. Adicionalmente, cuando la zona de interés supera el diámetro máximo del haz $\sim 2\text{ mm}^2$ se pueden irradiar secuencialmente varios puntos de las muestras, con el correspondiente aumento en el tiempo de medición. Asimismo, según el tipo de barrido que realice el haz, pueden abarcarse zonas del orden de milímetros. También pueden realizarse mapas de composición elemental, lo que permiten obtener caracterizar cualitativamente su distribución en la superficie.

A nivel instrumental, esquematizado en la Figura.3.6., para la fuente de radiación de protones se requiere de un acelerador de partículas asociado al instrumento de medición. Desde este se conducen los protones de energías de algunos MeV mediante un sistema de focalización y transporte de partículas hacia la muestra, que generalmente se encuentra en un entorno de vacío. Generalmente, estas condiciones de vacío hacen que esta técnica presente limitaciones en el tamaño de muestra, limitadas por el tamaño de la cámara de vacío. En la actualidad, sin embargo, también es posible realizar este procedimiento en condiciones atmosféricas normales, lo que favorece el rango de tamaño en los objetos factibles de estudiar (Ortega Feliu 2008). Posteriormente, generalmente en la cámara de vacío, se coloca un microscopio que permite observar la zona de incidencia, y un detector de rayos-x característicos, asociados a un sistema de control y adquisición de datos mediante una computadora y el software necesario para controlar el acelerador de partículas, el sistema de focalización, el detector y el análisis de los datos obtenidos.

-

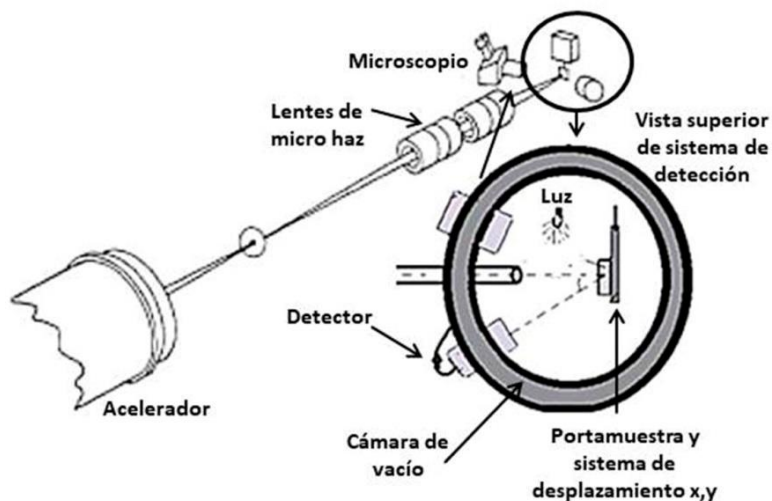


Figura 3.6. Sistema instrumental de PIXE.
Basado en Johansson y Campbell 1988.

Difracción de rayos-X

Se ha mencionado anteriormente que esta técnica se basa en el fenómeno de difracción de la radiación de rayos-X para el análisis microestructural de materiales cristalinos y policristalinos. A nivel instrumental, los difractómetros de rayos-X de laboratorio consisten en una fuente que produce radiación X de alta intensidad, en longitudes de onda específicas de acuerdo al material analizado en el experimento, un monocromador que permite obtener la longitud de onda específica, una guía de haz que permita focalizarlo sobre la superficie de la muestra, en un entorno blindado. El soporte de la muestra, está conformado por un dispositivo denominado Goniómetro que permite ajustar la posición angular de la muestra y del detector con alta precisión. De este modo permite obtener diferentes ángulos de difracción y, por lo tanto, información sobre la disposición atómica en la muestra. Posteriormente, el experimento estará asociado a un sistema de detección, capaz de medir la intensidad de los rayos X difractados por la muestra en función del ángulo de difracción, que se encuentra asociado a un sistema de registro de datos que permite recopilar y analizar los datos del detector y convertirlos en un patrón de difracción. Por último, el procesamiento de datos y análisis posterior requiere de una computadora y software asociado, que aporta a interpretar los patrones de difracción y a determinar la estructura cristalina o molecular de la muestra. Estas características se encuentran esquematizadas en la Figura 3.7.

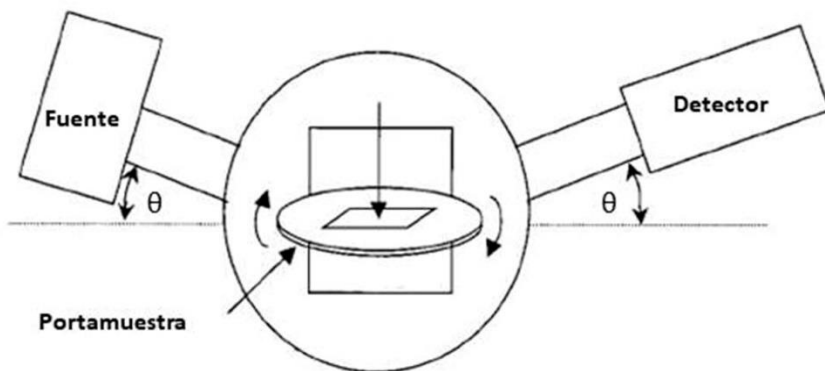


Figura 3.7. Sistema instrumental de medición DRX

Así, es posible interpretar la disposición cristalina de un material, según el patrón de difracción específico detectado (Guitérrez Neira 2009). La determinación de la posición de los picos de difracción para distintas regiones del objeto permite definir campos de tensiones y/o variaciones locales de composición de aleaciones. Por otro lado, el análisis de la variación de la intensidad de los picos de difracción cuando se rota el objeto permite definir la textura cristalográfica, definida en el Capítulo 2 de este trabajo. Las determinaciones de textura consisten en interpretar la orientación cristalográfica preferencial de un material policristalino, expresada a través de figuras de polo. Una figura de polo es una proyección estereográfica que muestra la distribución de las normales a planos cristalinicos específicos, usando los ejes de la muestra como ejes de referencia, como se ilustra en la Figura 3.8. Se trata de figuras bi-dimensionales en las cuales cada punto corresponde a tener cierto tipo de plano del cristal apuntando con su normal en una dirección específica respecto del sistema de referencia de la muestra. El valor en ese punto -en una escala de intensidad generalmente de colores- refleja la cantidad de cristales que cumplen con esa condición.

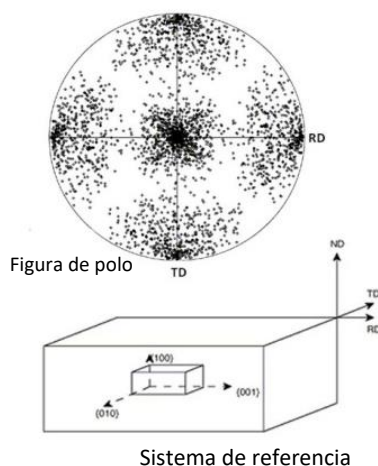


Figura 3.8. Figura de polo esquemática para la intensidad detectada en planos de un monocristal

El método comúnmente empleado para la medición de figuras de polos utiliza la difracción de rayos-X y se conoce como el método de reflexión de Schulz. El método consiste en fijar la fuente de rayos X y el detector en un valor particular de 2θ , de forma de seleccionar una cierta familia de planos para que cumplan con la condición de difracción de Bragg, y luego rotar la muestra utilizando una cuna de Euler de dos ejes barriendo en forma sistemática en ambos ejes. Esto implica detectar la intensidad de una familia de planos dentro de la estructura cristalina, cuyas normales (polos) son escaneadas en el espacio variando dos ángulos, denominados ángulos de Euler (X y Φ). Estos son medidos respecto de la normal a la muestra, que en geometría de reflexión coincide con el vector de difracción. (Moya Riffo y Vizcaino 2017). Las figuras de polo expresan cualitativamente la textura real de los materiales de acuerdo a la orientación cristalográfica preferencial. El estudio de la textura cristalográfica permite obtener indicios sobre el proceso de fabricación de las piezas.

Técnicas complementarias de Imaging. Radiografía y Tomografía de Rayos X y Neutrones

Hemos mencionado que estas técnicas se basan en detectar la variación de intensidades de radiaciones de rayos-X o neutrones al atravesar una muestra, para producir imágenes en escala de grises. Esta escala correlacionada con la variación de la intensidad del haz durante su trayectoria dentro del volumen de la muestra, hasta atravesarla, por lo que su análisis de estas imágenes permite interpretar el interior de los objetos. Dado que los mecanismos de atenuación de los rayos-X y los neutrones responden a fenómenos diferentes de interacción con los materiales, es posible obtener información complementaria de un mismo objeto tras el análisis comparativo de estas imágenes.

Por un lado, los rayos-x al ser radiación electromagnética, interactúan con la nube electrónica de los átomos, por lo que la atenuación del haz es proporcional a la cantidad de electrones presentes en el material atravesado. En otras palabras, cuanto mayor sea el número atómico del material, mayor será la atenuación. Por otro lado, hemos mencionado que los neutrones, son eléctricamente neutros, lo que permite atravesar los orbitales electrónicos, para interactuar con el núcleo atómico. Para este caso, la probabilidad de ocurrencia de interacción y, por lo tanto, atenuación, está relacionada con una magnitud de origen cuántico, llamada sección eficaz total. La variación de esta sección eficaz total tiene una dependencia compleja con número atómico, en comparación con la dependencia de los rayos-X, que se ilustra en la figura 3.9.

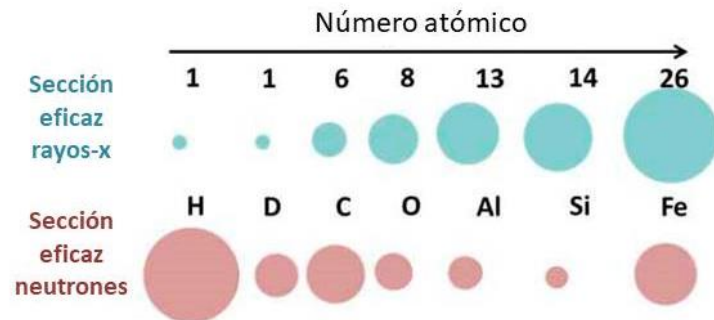


Figura 3.9. Sección eficaz de acuerdo a incidencia con rayos-x o neutrones.

Así, esta distinción en la dependencia con el número atómico permite estudiar materiales constituidos por elementos de números atómicos similares, en contraste con rayos X. De esta manera, las imágenes resultantes de acuerdo a la radiación incidente, permitirán brindar información complementaria de un mismo objeto.

Los fenómenos de atenuación específicos que rigen esta relación fueron planteados por la Ley de Beer-Lambert, en la que se establece la relación exponencial entre la intensidad de la radiación que atraviesa un material, el coeficiente de atenuación del material, y el espesor del material atravesado:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad \text{Ec. (2)}$$

donde I es la intensidad de la radiación de rayos-x o neutrones térmicos después de atravesar el material, I_0 es la intensidad inicial de la radiación antes de ingresar al material, μ es el coeficiente de atenuación lineal del material y x es el espesor del material que la radiación atraviesa. El grado de atenuación de los haces es la sumatoria de los productos de los coeficientes de atenuación por el espesor de la estructura atravesada, es decir, a mayor espesor de un material, mayor atenuación de los haces.

Asimismo, el coeficiente de atenuación de un material μ se correlaciona con la densidad del mismo. A medida que la densidad del material aumenta, generalmente aumenta el número de átomos o núcleos por unidad de volumen, lo que aumenta la probabilidad de interacción y, por lo tanto, aumenta el coeficiente de atenuación. La relación entre el coeficiente de atenuación lineal (μ_0) y la densidad se puede expresar como:

$$\mu = \mu_0 \cdot \rho \quad \text{Ec. (3)}$$

De este modo, es posible identificar cualitativamente un material tras medir su intensidad ya que, conociendo la intensidad inicial de la radiación, y midiendo la intensidad final, en una muestra de espesor y densidad conocidas, será posible calcular el coeficiente de atenuación característico.

Estas relaciones son posibles de aplicar para los dos tipos de radiaciones, aunque, para la radiación con neutrones se deben considerar diferencias en el coeficiente de atenuación. El coeficiente de atenuación lineal de neutrones térmicos es específico para los neutrones y depende de las propiedades del material, como la sección eficaz de absorción y dispersión de neutrones térmicos. La ley de atenuación exponencial de neutrones térmicos se aplica específicamente a neutrones térmicos que tienen una energía promedio del orden de los electronvoltios (eV) y están en equilibrio térmico con su entorno (Varella 2012). Tanto para rayos-X como para neutrones térmicos, la descripción matemática de los fenómenos de atenuación específicos resulta fundamental en la caracterización y el análisis de materiales.

Proceso de adquisición de las imágenes. Radiografía y Tomografía

Independientemente del haz, para el proceso de adquisición de las imágenes, se debe considerar a nivel instrumental, una fuente de haces, una guía de haz y un sistema de detección, que permitan establecer las distancias necesarias para focalizar el haz sobre la muestra. La imagen formada en el detector es una proyección que, en principio constituye una representación bidimensional del material total atravesado -Figura 3.10.-. La calidad y resolución de la imagen resultante depende principalmente de las propiedades de cada tipo de radiación, y de criterios instrumentales de acuerdo al foco de los haces, de la distancia entre fuente-objeto y entre objeto-detector. Estos aspectos contribuyen a la resolución espacial resultante.

A nivel instrumental la resolución espacial d se vincula con la distancia desde la salida del haz hasta la muestra L , con el diámetro del colimador D , y con la distancia desde la muestra al detector l , y debe ser lo suficientemente distante como para satisfacer la condición de desenfoque geométrico (Koerner *et al.* 2001). Con valores L/D más pequeños, se obtendrá menor resolución espacial en la tomografía (Kardjilov y Festa 2017):

$$d = l/[L/D] \quad \text{Ec (4)}$$

A su vez, si consideramos una imagen digital dependerá fuertemente del tamaño del pixel, por lo que la calidad de la imagen y limitaciones de su análisis se encuentran condicionadas por el sistema digital de detección y algoritmos matemáticos de modelización de una imagen.

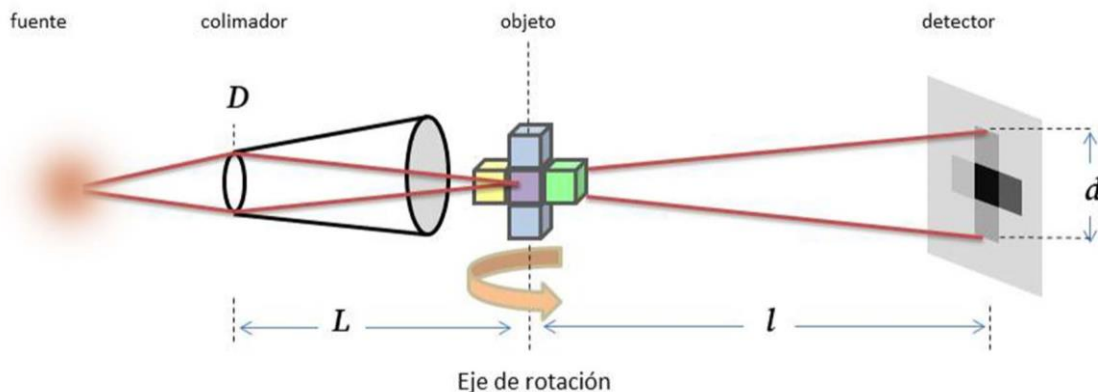


Figura 3.10. Sistema instrumental de radiografía o tomografía con rayos-X o neutrones. Basada en (Kardjilov y Festa 2017:332).

La imagen resultante, constituye una radiografía o neutrografía de acuerdo al haz incidente. Las intensidades y contrastes representados, son el producto de la atenuación promedio de los materiales y espesores totales de la muestra. El análisis de proyecciones bidimensionales presenta sus limitaciones para diferenciar propiedades internas del volumen de un material.

Bajo el principio idéntico de recolección de datos para la obtención de una proyección, el método de tomografía permite obtener información interior de los objetos en tres dimensiones, conformando imágenes que permiten el análisis de características estructurales dentro del objeto.

Este método consiste en la detección de sucesivas proyecciones de un objeto, bajo diferentes ángulos de rotación sobre un eje definido –Figura 3.11.-. Al producir una sucesión de imágenes bidimensionales, este método requiere de un procesamiento de los datos más complejo que las radiografías o neutrografías, que implica la reconstrucción digital de las proyecciones para conformar una representación tridimensional del objeto, constituida por láminas o *-slices-*, transversales a su volumen en los tres ejes. Cuanto mayor sea el número de proyecciones, mayor podrá ser el detalle de la reconstrucción tomográfica.

Así, la cantidad de posiciones de rotación define aspectos de la resolución espacial de la tomografía resultante. Para el caso de la tomografía de neutrones, dado que el haz no es perfectamente paralelo sino ligeramente cónico, se prefiere muestrear sobre los 360° completos. El número de proyección define la calidad de los datos (señal a ruido) y la resolución espacial en la 3ª dimensión (Kardjilov y Festa 2017).

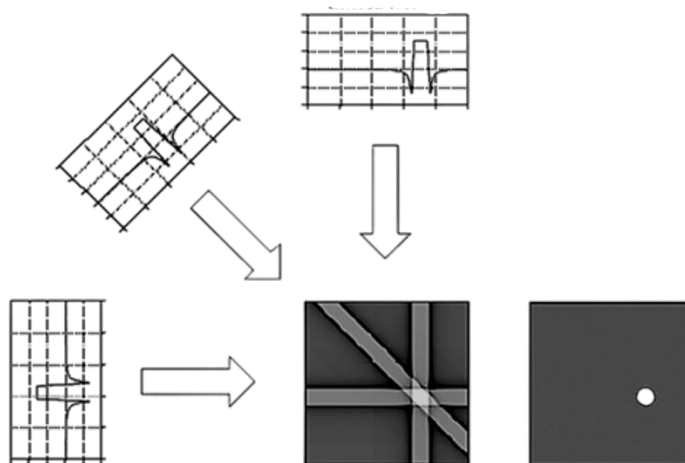


Figura 3.11. Conformación de una imagen tomográfica por proyecciones sucesivas sobre eje de rotación de objeto.

El análisis tomográfico presenta como ventaja la posibilidad de independizar las imágenes resultantes del espesor del material. Esto permite estudiar secciones internas de un volumen, posibilitando la distinción de distintos materiales tras diferenciar las atenuaciones resultantes en una sección definida del volumen total de la muestra. En base a la relación establecida anteriormente entre la intensidad de la radiación que atraviesa un material, y las propiedades de atenuación del material, las intensidades medidas por el detector, permiten una correlación con los coeficientes de atenuación lineal y total, que se encuentran tabulados (Nist 2022), lo que permite caracterizar cualitativamente un rango de materiales de acuerdo a la intensidad correlacionada en la imagen.

Para ambos procedimientos técnicos, una vez que se colectan las intensidades atenuadas debe considerarse la normalización de datos (incluida la corrección de la geometría del haz) y la eliminación de "puntos blancos" - causados por eventos gamma que golpean el sensor de la cámara- (Kardjilov y Festa 2017).

Mientras que Los rayos-X se pueden producir con equipos pequeños, incluso portátiles. Los neutrones sólo pueden producirse a partir de reacciones nucleares por lo que, para tener un flujo apropiado para la obtención de una imagen, se requiere una instalación de grandes dimensiones como es el caso de un reactor nuclear o un acelerador de partículas (Cantargi y Silveira 2015).

Mediante esta síntesis y organización de las técnicas de caracterización, fue establecida una vinculación entre las características de cada técnica según sus principios físicos e instrumentales de funcionamiento, con la detección de fenómenos específicos de los materiales. Esto posibilita plantear las variables de análisis necesarias para abordar los procesos de selección e implementación de las técnicas dentro del Plan, que garanticen resultados concluyentes para la resolución de las problemáticas de conservación, optimizando los recursos disponibles. Así, a continuación se da paso a la propuesta metodológica del Plan, considerando el objeto de estudio de esta disciplina como fue planteado durante el Capítulo 2, y las técnicas analíticas de caracterización como herramienta para su estudio, como fueron desarrolladas durante este Capítulo 3.

CAPÍTULO 4

DISEÑO METODOLÓGICO DEL PLAN INTEGRAL DE CONSERVACIÓN Y RESTAURACIÓN

En los primeros capítulos presentamos los objetivos de esta tesis y la relevancia de abordar los procesos de degradación de patrimonio cultural desde una perspectiva interdisciplinaria, atendiendo al rol de las técnicas analíticas de caracterización y de los desafíos que propone su aplicación en este campo. Los conceptos y definiciones operativas de estos capítulos permiten el desarrollo de las variables de análisis que fueron fundamento del diseño metodológico interdisciplinario del Plan Integral de Conservación. Así, en este capítulo 4, nos vamos a centrar en la descripción metodológica que rige su diseño, detallando cada una de las etapas de trabajo.

Plan de integral de conservación

Se entiende por Plan de Conservación a la elaboración de estrategias a corto, mediano y largo plazo, para el tratamiento de las problemáticas en torno a la conservación integral de objetos y colecciones de patrimonio cultural. Su propósito es garantizar una toma de decisiones informada, interdisciplinaria, sistemática, justificada, coordinada y consistente (Medina González 2019). En otras palabras, aspira a garantizar la sustentabilidad de la planificación.

Con estos propósitos en mente, el Plan de Conservación se organiza en una estructura de fase inicial diagnóstica, en la que la detección y el análisis de las problemáticas, permiten ponderar las variables de análisis en torno al estado de conservación. Esto da lugar a la segunda fase, en donde se establece una condición respecto al estado de conservación de acuerdo a las problemáticas detectadas y analizadas. Posteriormente, esto permite elaborar en la tercera fase, propuestas y seguimiento de tratamientos. Por último, se contempla una cuarta fase, que es transversal al plan, consistente en la documentación y registro de los procedimientos de evaluación, central a la hora de garantizar los propósitos mencionados (Pasies Oviedo *et al.* 2011). Dentro de cada una de estas fases, pueden articularse las acciones a través de Programas y Proyectos (PMBOK guide Series 2017).

Durante este planteo estructural en el Plan propuesto, se ha reconocido el peso específico del Diagnóstico de Estado de Conservación, dentro de un proceso de planificación estratégica para garantizar un plan de conservación sustentable (Baca *et al.* 2019), teniendo en cuenta que la orientación de criterios y decisiones para abordar las intervenciones, se respalda en este. Esta fase comprende una evaluación exhaustiva y precisa de los objetos y sus problemáticas, contemplando todos los aspectos materiales y simbólicos en torno a estos. Desde la conservación de la materia, pretende establecer las causas de las problemáticas, considerando niveles intrínsecos y extrínsecos causantes degradación (Pasies Oviedo *et al.* 2011).

Como ya hemos mencionado, el nivel de profundidad en los estudios requerido para caracterizar estas problemáticas implica necesariamente, la obtención de información mediante la implementación de técnicas analíticas. Por esto, se plantea que desde el plan se incorpore la evaluación de los fenómenos de degradación como variables de análisis posibles de estudiar mediante la implementación de instrumental analítico, destacando el rol de la implementación de técnicas analíticas como herramientas de diagnóstico. Desde esta perspectiva, la fase de análisis denominada Diagnóstico, será metodológicamente guiada por las variables de análisis obtenidas del desarrollo de los Capítulos 2 y 3. Estas variables le dan su carácter integral al plan, que responde por un lado a las concepciones de conservación integral (Tilche 2007), mientras que metodológicamente es diseñado desde una propuesta de integración interdisciplinar.

Las conclusiones obtenidas de este diagnóstico son exhaustivamente desarrolladas a través de un Dictamen de Estado Conservación que define los riesgos de los materiales en función de los productos de degradación, sus procesos y el entorno presente del objeto. A su vez, contempla el contenido integral historiográfico y simbólico como parte de la evaluación. Mediante este dictamen, se da paso a la tercera fase donde se aborda la decisión, organización y descripción de las acciones estratégicas, que comprenderán **Propuestas de Tratamiento**. Dentro de estas, se distinguen por un lado los programas dirigidos a tratamientos restaurativos para abordar a los

deterioros, y por otro, tratamientos preventivos, relativos a la valoración de riesgos y mitigación de los agentes de degradación. La planificación general de los tratamientos se organiza en **Tratamientos de Intervención y Restauración** -corto/mediano plazo-, **Tratamientos de Conservación Preventiva** -mediano/largo plazo-. Para cada uno de ellos se contempla y registra el nivel de cada intervención, duración de los procedimientos, técnicas y métodos apropiados, recursos financieros y humanos, planeación de actividades en función de prioridades (Hermanson y Olvera 2018).

Por último, todas las acciones metodológicas articuladas durante estas tres fases, son transversales a los principios de documentación patrimonial. De acuerdo con estos, el objetivo de la cuarta fase denominada **Documentación y Registro**, es promover la comprensión y reconocimiento significativo de los bienes culturales a través de la documentación del objeto y sus valores asociados. Así, se adoptan sistemas de documentación y registro exhaustivos, continuos, que a su vez están regidos por terminologías normalizadas para sistematizar la descripción de las problemáticas, los tratamientos propuestos, y realizados (García Morales 2000).

La implementación de las herramientas de registro para evaluar los procesos de detección, análisis y planificación de las problemáticas, cumple diversos propósitos: 1) contiene y organiza la información que permite planear estrategias de preservación y conservación; 2) presenta un respaldo documental que habilita al seguimiento de tratamientos apropiados; 3) aporta a la biografía de los objetos, generando una memoria sistemática que retroalimenta esta historia de vida; 4) se asocia a la búsqueda de aportes metodológicos para casos similares, que también constituyen la generación de antecedentes de la disciplina que posibilitan el estudio de casos similares (Olvera 2018). Para esto, se debe poder garantizar un registro sistemático, replicable e independiente de soportes tecnológicos complejos, siguiendo las recomendaciones de Olvera (2018). Adicionalmente, la para la sistematización de estos registros, se fomenta la implementación de terminologías controladas que permitan conformar los registros operativos basados en las variables de análisis específicas e independientes del criterio de un observador (Spano 2016, Calvo Manuel *et al.* 2018, Getty Vocabularies 2020). De este modo, la documentación y registro y su diseño constituyen una herramienta metodológica indispensable durante las actividades de detección, análisis, y tratamientos dentro de este Plan (Hermanson y Olvera 2019). Una vez instaurado un sistema de registros en el desarrollo planificado de un abordaje de conservación, es un soporte indispensable para evaluar los procesos de cambio en los objetos, que argumentan la constancia o modificación de la planificación general, así como de la frecuencia del monitoreo y seguimiento de colecciones (Olvera 2018).

El cumplimiento de los propósitos de la Documentación y Registro tiene una fuerte implicancia en la conservación de los aspectos simbólicos de los materiales, lo que hemos denominados en el capítulo 1 como los valores simbólicos. De este modo, el diseño e implementación de sistemas de documentación y registro específicos, adaptados a cada colección y objeto particular estudiado exhaustivamente, conforma parte de lo que será considerado como parte de tratamientos de la conservación de aspectos simbólicos. Estos se dedican a gestionar interdisciplinariamente toda la información existente y/ o necesaria de indagar sobre los objetos en estudio.

Se producirán formatos específicos para la documentación y registro de acuerdo a cada instancia del plan, representada por fases y etapas específicas que establecen sus necesidades y objetivos de registro. Describiremos estos formatos durante el desarrollo de las fases del Plan de Conservación y Restauración Integral. A continuación, desplegamos cada una de las fases y etapas del plan. En base a esta estructura, se organizan las instancias metodológicas del Plan dentro de etapas en formato de Flujo de Trabajo, propuesto en la Figura 4.1.

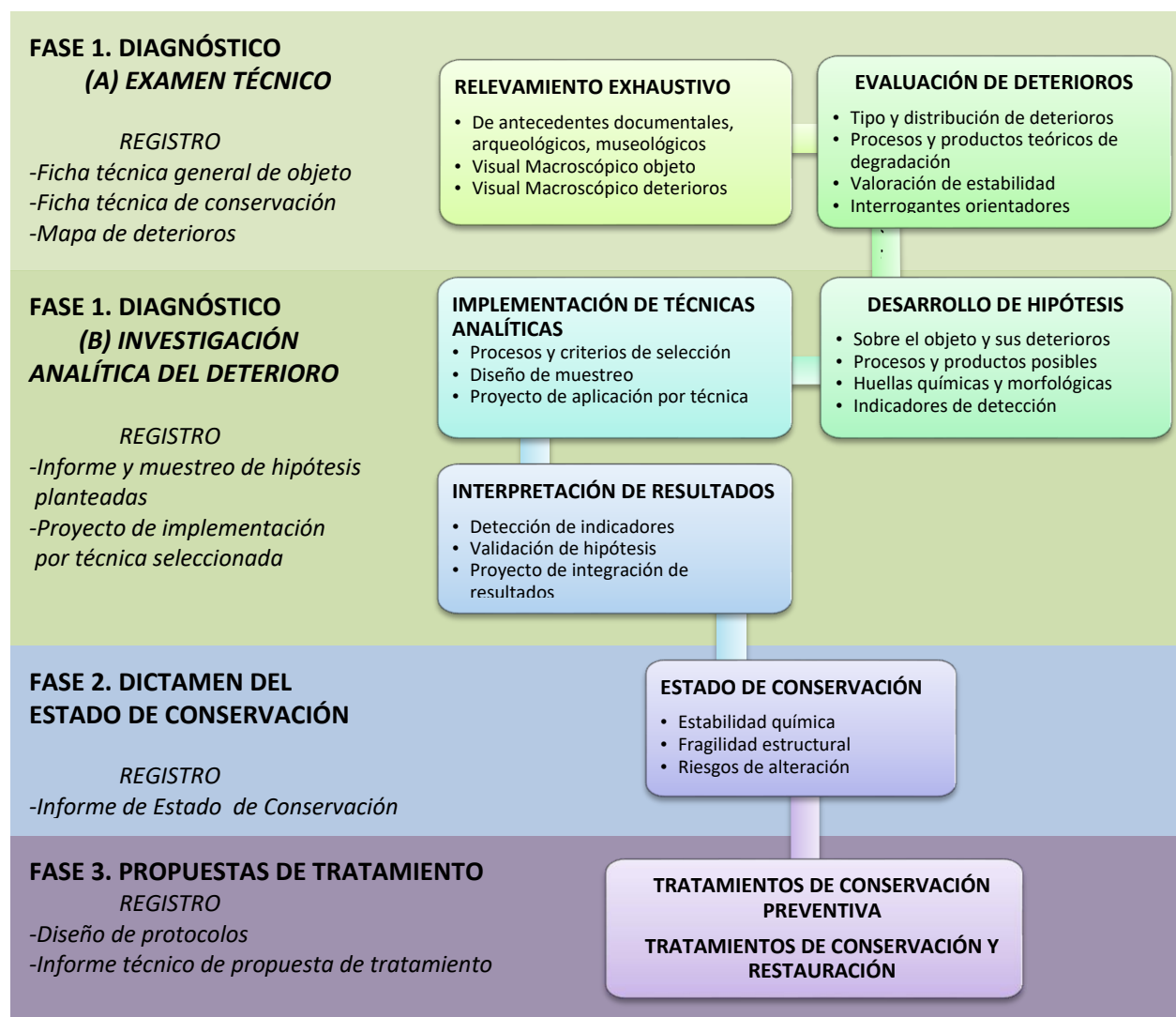


Figura 4.1. Esquema metodológico del Plan Integral de Conservación -Fases y etapas.

Diagnóstico de estado de conservación

Conforma todos los estudios preliminares requeridos para garantizar la elaboración de estrategias de intervención acertadas, analíticas, y argumentadas. Tiene por finalidad proveer de herramientas para determinar la estabilidad física y química de los objetos, así como sus riesgos a largo plazo, partiendo del estudio de cada objeto dentro de una colección o grupo de piezas (National Park Service 2016). Para ello se torna su objetivo, comprender las interacciones involucradas en los procesos y productos de degradación, de manera de detectar sus causantes. (Joint ICTP-IAEA 2019). Su organización metodológica comprende una primera etapa de carácter técnico, para la identificación de las problemáticas existentes y, una segunda de carácter analítico, que asocia las problemáticas a sus causas.

Examen técnico

Se da inicio al abordaje de un diagnóstico con el **Examen Técnico (fase 1.A)** que consiste en la identificación de antecedentes de los objetos y de los materiales, para atender a un grado de estabilidad función de sus

deterioros (National Park Service 2016). Para ello evalúa las características de los factores intrínsecos y extrínsecos de degradación de un objeto o conjunto de objetos, mediante relevamientos exhaustivos documentales y visuales tanto del conjunto y sus entornos, como individuales de cada objeto y sus deterioros (Teixeira Coelho y Rodrigues de Carvalho 2012). Su examinación requiere así, partir de relevamientos exhaustivos sobre toda información preexiste, desde antecedentes contextuales –arqueológicos, históricos, simbólicos- de cada objeto, para posteriormente examinar objeto por objeto todas sus problemáticas en torno a la degradación. -Figura 4.2.

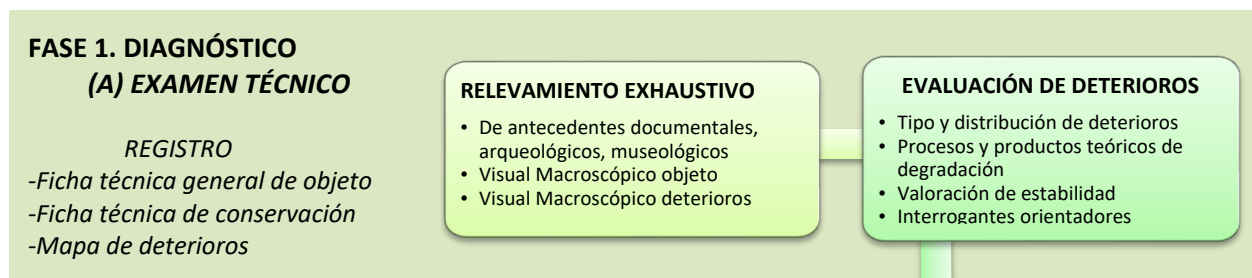


Figura 4.2. Fase 1 Diagnóstico. Etapa A Examen técnico e instancias de examinación.

Relevamientos de antecedentes documentales, arqueológicos y museológicos

Estos relevamientos comprenden el primer acercamiento al/los objetos de estudio y tiene por objetivo recoger toda información sobre la historia material y simbólica de un objeto o conjunto de objetos (Calvo 2002). La identificación y la comprensión de su naturaleza documental, histórica y estética, es información relevante de objetos patrimoniales arqueológicos y permite atribuir características específicas en los objetos como su adscripción cultural, adscripción temporal, procedencia-localización del yacimiento y registros existentes de su excavación y museológicos (Vargas Ramos 2018). Dentro de condiciones en el museo, se relevan las características ambientales de exhibición o almacenamiento de piezas, los materiales utilizados para esto y el ambiente en el que se encuentran -iluminación, temperatura y humedad relativa y presencia de fluctuaciones en las mismas. Así estos antecedentes son de gran aporte para los relevamientos posteriores individuales de cada objeto (Costa 2001).

Relevamiento visual macroscópico

Consiste en la inspección visual de los objetos y de sus deterioros observables, en el reconocimiento de los materiales constitutivos de los objetos, la técnica de ejecución y el significado de valores históricos y estéticos. Sus instancias de examinación se abordan desde el objeto a sus deterioros. Primero, se realiza el estudio morfológico que implica la descripción del objeto por su forma, tamaño, textura, peso, partes que lo componen, tipo de material –no biológico/biológico - indicando elemento mayoritario (ej. “base cobre”), o de su naturaleza másica (ej. “hilo de fibra animal”), y la cantidad de materiales, posibles métodos y procesos de manufactura industrial/artesanal, soldado/forjado/fundido/laminado, pasta/fundido, pintado/teñido, etc., y posibles intervenciones anteriores. Segundo, se atiende a la cantidad y tipo de materiales, distinguiendo objetos simples -un solo material involucrado- o compuestos -más de una pieza conformando un objeto-; siendo estos últimos mixtos -combinación de materiales no biológicos y biológicos - u homólogos -combinación de materiales del mismo tipo como biológicos o no biológicos -. Este tipo de información constituye variables de análisis para estipular la posterior selección de análisis experimentales (Calvo 2002, Stuart 2007).

Tercero, los relevamientos visuales consisten en la identificación de deterioros, de su naturaleza y extensión. Se observa la presencia de los productos de degradación, su ubicación y distribución en la superficie del objeto, y el mecanismo de interacción asociado, según sea físicos, químicos o biológicos. Se registran características

macroscópicas de los deterioros como color, forma, textura, distribución, que permiten asociarlos a productos típicos de degradación como corrosión, incrustaciones, sales, depositaciones superficiales, faltantes, fisuras, entre otros.

Evaluación de los deterioros

Esta evaluación apunta a atender a la estabilidad actual de los objetos, en términos físicos y químicos desde el estudio de los deterioros relevados. En base a estos se proponen los fenómenos de interacción y degradación posibles, según las características de cada objeto específico, en posibles entornos pasados y presentes, establecidos de acuerdo a una determinada historia de vida (Pasíes Oviedo *et al.* 2011, Medina González 2019, Sturart 2007, Cronyn 2003, García Morales 2000). Necesariamente su abordaje se basa en el estudio teórico de los procesos y productos de degradación posibles en un objeto, considerando las variables de análisis del fenómeno de degradación, desde la perspectiva planteada en el capítulo 2 -factores, agentes y productos de degradación de materiales específicos, en entornos específicos-. Considera un grado de estabilidad/riesgo integral del objeto, desde las características independientes que hacen a los factores de estabilidad. Estas se definen en primer lugar, en relación tanto al tipo de material –biológico/ no biológico, metálico, cerámicos-, como a la complejidad de un objeto –simple, homólogo, mixto-. Posteriormente se ponderan las características macroscópicas del patrón de deterioros, apuntando a establecer, si éste es consistente con la trayectoria de vida del objeto. Eso permite plantear parámetros de estabilidad relativos a una trayectoria determinada.

Por último, se profundizan las características específicas de cada deterioro que permitan ponderar la estabilidad de acuerdo a los siguientes factores: el posible entorno de formación de los deterioros presentes, que puede ser, por ejemplo, arqueológico, o museológico, y permite definir *a priori* una menor o mayor estabilidad de los objetos y sus deterioros, relativa a la cantidad de tiempo que el deterioro existe en el objeto, y relativa a características específicas de un entorno más reactivo, respecto de otro. Por otro lado se considera el origen de formación respecto de deterioros que fueron formados involucrando especies del sustrato -de origen propio-, o de deterioros compuestos por especies totalmente ajenas al sustrato original -de origen externo-. La presencia de deterioros propios condiciona sustancialmente la estabilidad del objeto, ya que su formación al involucrar especies del sustrato, puede llevar a la fragilización de la matriz, adelgazamiento o pérdida total. Los deterioros considerados externos, poseen baja implicancia en la estabilidad, puesto que suelen asociarse a la presencia de compuestos generalmente inertes depositados en la superficie de los sustratos. Asimismo se contempla la estabilidad en relación al **tipo de evento** de formación de cada deterioro, según sea discreto o continuo. La presencia de deterioros producidos por eventos discretos de formación, atribuye una estabilidad relativa mayor respecto de la presencia de deterioros producidos por eventos continuos de actuación. Este último es considerado un factor de inestabilidad más influyente puesto que implica un proceso de efectos acumulativos en el material. Precisamente, en deterioros producto de eventos continuos y mecanismos generalmente químicos, es requerido evaluar la reactividad que presentan para plantear la posible continuidad o no del proceso de degradación. En este sentido se valora la capacidad reactiva del deterioro mediante alguno de sus mecanismos, según las características macroscópicas relevadas, clasificándose en deterioros reactivos, pasivos, de reactividad sujeta a la presencia de las condiciones de un entorno que favorezca su activación, o inertes, para deterioros de baja reactividad.

Dentro de estos factores se valora también, el estadio de avance del deterioro, atribuyendo una mayor estabilidad química del objeto, a estadios incipientes y luego medios, respecto de estadios avanzados. La evaluación de este grado de avance permite también ponderar un grado de estabilidad vinculado con el **alcance superficial y volumétrico** de los deterioros. Para el caso de los metales determinar este alcance apunta a considerar la presencia de pérdida de matriz metálica de los objetos durante la formación de sus productos de degradación. Evaluar la estabilidad en estos términos es fundamental para plantear futuras intervenciones de limpieza y eliminación de estos productos. Los factores de estabilidad susceptibles de evaluar en esta instancia, de manera individual por objeto, y por deterioro, son expuestos en conjunto en la Tabla 4.1.

Factores de estabilidad				
Objeto				
Tipo de material		Cerámico	Metal	Orgánico
Complejidad		Simple	Homólogo	Mixto
Deterioros				
Procedencia de formación		Museológica	—	Arqueológica
Origen		Externo	—	Propio
Evento		Discreto	—	Continuo
Reactividad		Inerte	Pasivo	Reactivo
Estadio		Insipiente	Medio	Avanzado
Alcance superficial		Escaso	Parcial	Total
Alcance volumétrico		Escaso	Parcial	Total

Referencias:
Grado de estabilidad



Tabla 4.1. Factores de estabilidad de acuerdo a su influencia en el grado de estabilidad de un objeto en función de sus deterioros.

Producto de esta etapa, se construye un estado preliminar de conservación que orienta la jerarquización de objetos y problemáticas, para establecer acciones estratégicas dentro del Plan. Cabe destacar que desde la información producida en los relevamientos anteriores, atender a las variables propuestas en los términos del capítulo 2, para postular fenómenos de degradación específicos generalmente no es posible. Por lo que tampoco es siempre posible, ponderar todas las variables referidas a la estabilidad de un objeto en su estado presente.

La información relevada será necesaria pero no suficiente para abordar la identificación de las causas y consecuencias sobre el objeto. Esto se debe a que el acto de examinación de los objetos, planteado en esta etapa del plan, sólo capta una pequeña parte -el estado presente- de un sistema en constante cambio (Noll Minor 2019). La explicación de estas causas, es de carácter reflexivo, deductivo y cualitativo (Olvera 2018), y convoca a un reordenamiento en el abordaje metodológico para este proceso.

Se propone la etapa de **Investigación Analítica del Deterioro**, dedicada a determinar la relación entre el patrón de degradación identificado técnicamente y sus causas. Esto implica una transición hacia un abordaje metodológico que plantea vincular estas problemáticas con la selección e implementación de técnicas analíticas que permitan validar la presencia de procesos de degradación teóricos. Se plantea como último paso metodológico del examen técnico, abordar las problemáticas detectadas en este examen y sintetizarlas a través del desarrollo de interrogantes-guía. Estos atienden a las características constitutivas del material y sus deterioros, por ejemplo, ¿cuál es la aleación específica de este objeto?, ¿cómo fue producido?, ¿cuál es el entorno de la formación del deterioro?, ¿es un producto de degradación propio o es externo al sustrato? ¿se encuentra activo o inactivo?

Formato de Documentación y Registro: Ficha técnica y Mapa de deterioro

La identificación de las características del objeto, su contexto y sus deterioros, son registradas bajo el formato denominado Ficha Técnica. Comprende toda la información requerida, postulada desde el examen técnico. Para este trabajo fue diseñada una base de datos mediante el software *FileMaker 16*. Para su implementación, la Ficha Técnica de los objetos debe contemplar las todas las variables de análisis de cada instancia del examen tales como fueron descritas, considerando en su diseño secciones para nuevos datos adquiridos al finalizar el diagnóstico. Asimismo se especifica una Ficha de Conservación, destinada al registro de la evaluación de

deterioros. Dentro de esta se plantea un formato para la identificación de deterioros de acuerdo a un croquis o “Mapa de deterioros”, en el que se señalan visualmente todas las alteraciones detectadas, productos de corrosión, depositaciones superficiales, faltantes /fragmentos perdidos, estado pulverulento de la material degradado (de pigmentos en superficies pintadas o decoradas, de corrosión).

El formato general para la evaluación y registro de los datos de esta etapa se propone desde una carga de datos pre-establecidos dentro de la ficha, que contemplan las variables de análisis en terminologías controladas y de manera exhaustiva. El formato de carga pre-establecida permite garantizar el abordaje de las variables de análisis fundamentales de ser relevadas y evaluadas, independiente al criterio de un observador.

Investigación analítica del deterioro

Durante esta etapa se pretende establecer analíticamente la relación entre el patrón de degradación observado y sus causas. Su objetivo es fundamentar las intervenciones de conservación consideradas más adecuadas (Barrio Martín 2002). Para ello se propone un abordaje metodológico que permita traducir los problemas que desencadenaron las investigaciones de su contexto de patrimonio cultural, a un nivel de terminología que es comprensible para otros campos científicos y técnicos (Artioli 2010).

Desde esta perspectiva, la metodología para esta “traducción” se propone abordar los interrogantes sistematizados al final de la etapa anterior, para formular respuestas hipotéticas. Estas tratan generalmente sobre los fenómenos de interacción pasados, -presentes y futuros- susceptibles de favorecer la degradación de los objetos. Estas hipótesis serán contrastadas a partir de la detección analítica de indicadores específicos, para validar fenómenos de degradación que escapen a parámetros de observación directa. Este abordaje es dirigido a los objetos desde el análisis individual de un conjunto representativo de la totalidad de los objetos, o muestras representativas de estos objetos. Consta de tres instancias: hipótesis sobre deterioros, selección e implementación de técnicas analíticas, e interpretación de resultados, como expone la Figura 4.3.



Figura 4.3. Fase 1- Diagnóstico. Etapa B- Investigación analítica del deterioro e instancias de examinación.

Desarrollo de Hipótesis

Estas hipótesis provienen de las características detectadas en la etapa anterior del diagnóstico. Su planteo metodológico implica en primer lugar la propuesta de hipótesis experimentales sobre los materiales y sus interacciones físico-químicas -pasadas, presentes y futuras. Los fenómenos propuestos para dar respuesta a estos interrogantes, son planteados desde sus dimensiones específicas de interacción involucradas, como sub atómica -isotópica e iónica-, elemental, composicional-, microestructural y topográfica. De este modo, se establecen **huellas químicas y estructurales** (Joint ICTP-IAEA 2019), patrones representativos de la composición química, y de las estructuras cristalográficas y microestructuras, que en conjunto son posibles de vincular a la presencia unívoca de un determinado material en una condición específica.

En las huellas químicas, se especifica la relación estequiométrica de las especies químicas presentes en la conformación de un compuesto. De acuerdo a esta, se propone indicadores de detección, referidos tanto a las especies identitarias del compuesto -indicadores químicos-, como a los porcentajes en los que estas especies se manifiestan en la conformación de tal compuesto -indicadores proporcionales-. Por otro lado, las huellas estructurales, refieren directamente a la microestructura característica de los materiales, representada patrones cristalográficos y microestructurales propios del compuesto. De este modo, se plantean indicadores de detección cristalográficos y microestructurales. En adición, el planteo de todos los indicadores de detección mencionados, requiere de establecer parámetros de detección específicos. Estos plantean las características de detección suficientes para validar una hipótesis, tras su identificación en los resultados de las mediciones implementadas.

A modo de ejemplo, planteamos la formulación de las hipótesis para un deterioro de coloración verdosa en una aleación de base cobre, de la que se desconoce principalmente su composición específica. La Figura 4.4. acompaña esta ejemplificación. Se ha mencionado que esta coloración verdosa en este tipo de aleaciones puede ser de origen muy diverso (Cronyn 2003), dando distintos productos de aspecto similar pero de diversa reactividad con el sustrato. Así se plantea abordar hipótesis que permitan detectar o descartar la presencia de los productos más reactivos

Uno de los productos de degradación verdosos más típicos y de mayor incidencia en la degradación de las aleaciones de cobre en contextos arqueológicos es denominado atacamita -y sus polimorfos-, representados por su huella química y estructural $\text{-CuCl}_2(\text{OH})_3\text{-}$. En base a esta, identificamos como indicadores de su patrón químico, al elemento cloro en proporciones específicas junto con el elemento Cobre. Es decir, la identificación de los elementos cloro y Cobre en una composición específica, permite indicar la posible presencia del compuesto atacamita. Por otro, desde su patrón estructural, la detección de su estructura cristalina, podrá ser asociada directamente al compuesto atacamita.

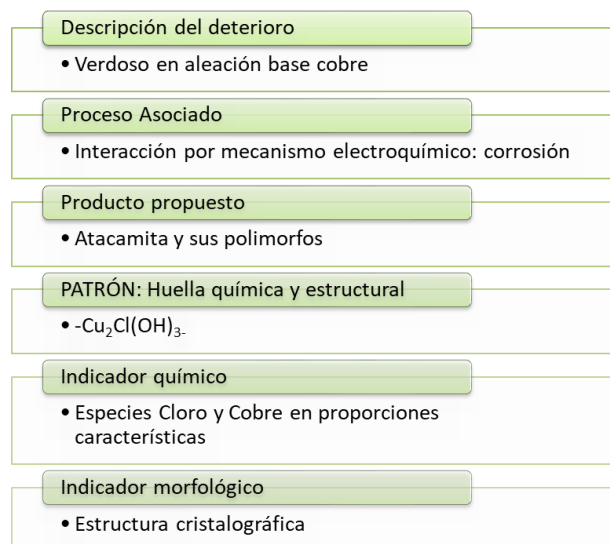


Figura 4.4. Síntesis del proceso de formulación de huellas químicas y morfológicas e indicadores basado en la hipótesis de la presencia de atacamita.

Desde esta perspectiva, los indicadores propuestos durante el desarrollo de las hipótesis, serán los orientadores para la selección de técnicas analíticas, en función de los parámetros de caracterización que posibiliten. No obstante, se debe tener en cuenta que por cada objeto pueden producirse más de una hipótesis, que puede comprender tanto la presencia de diversos indicadores, referidos a distintas zonas de un mismo objeto, como la implementación de distintas técnicas. Asimismo, este proceso de obtención de información analítica y su verificación puede incurrir en la formulación de nuevas hipótesis o reformulación de anteriores (Joint ICTP-IAEA 2019).

Implementación de técnicas analíticas

El abordaje de la implementación de las técnicas analíticas implica en primer lugar, establecer los procesos de selección. En segundo, se plantea un proyecto de implementación por técnica donde es considerado el diseño de muestreo, el diseño de los soportes requeridos de acuerdo a cada instrumental, tiempos de medición, entre otras, describiendo procedimientos propios de cada experimento.

El proceso de selección de técnicas para su implementación en objetos patrimoniales, requiere cruzar los parámetros de caracterización de las técnicas disponibles con las problemáticas específicas -objeto por objeto, planteadas desde indicadores de detección. Es importante mencionar que estos indicadores y parámetros, como fueron propuestos, son también planteados por las técnicas instrumentales de análisis, desde la perspectiva que tomamos en el capítulo 3 para su distinción. Así, cada indicador y parámetros de detección propuestos desde las problemáticas del objeto podrá ser vinculado a una o varias técnicas y de este modo, detectar las huellas y validar así las interacciones propuestas.

Continuando con el ejemplo de la atacamita, una vez propuestos los indicadores, se plantean los requerimientos específicos para su detección, de manera tal de poder ser asociados con una técnica analítica. Para la validación de los indicadores químicos propuestos para la atacamita se establece la necesidad de implementar una técnica capaz de brindar una caracterización multi elemental de la composición de este deterioro, de manera tal de evidenciar las especies químicas involucradas en el compuesto. Por otro lado, los aspectos de detección para asociar su patrón estructural, pueden ser brindados por técnicas de difracción que permitan caracterizar la estructura cristalina del compuesto, y evidenciar su similitud con el patrón cristalográfico hipotetizado para validar su presencia. Esto se ilustra en la Figura 4.5., para cada tipo de indicador ejemplificado.

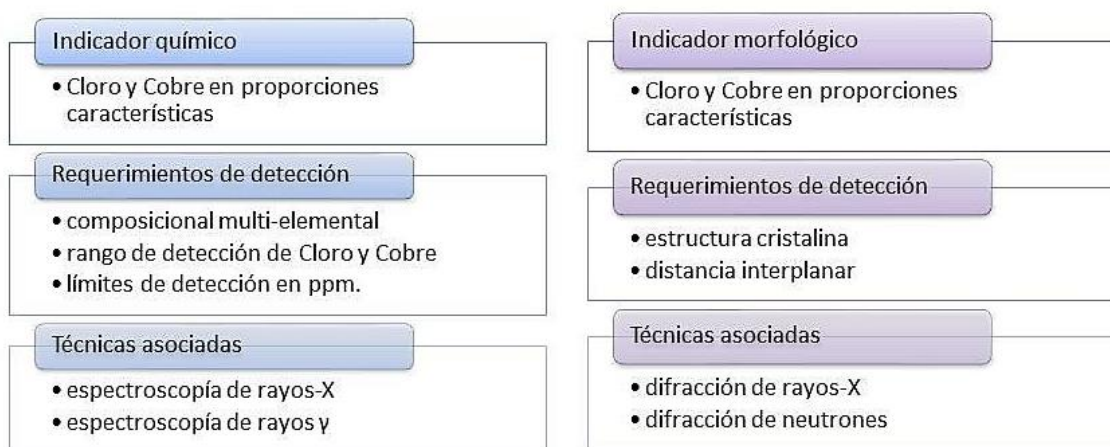


Figura 4.5. Síntesis de procesos según requerimientos de detección de acuerdo a cada tipo de indicador.

Correlacionando los parámetros de caracterización de las técnicas con los requerimientos de detección establecidos, es posible notar que la detección de indicadores en algunos casos, puede proponerse mediante más de una técnica que satisfaga los mismos requerimientos de detección. Por ello durante el proceso de selección, una vez vinculadas las variables de detección, se consideran los criterios referidos a toda manipulación y perturbación de la materialidad de los objetos patrimoniales para considerar prioritariamente aquellas técnicas no invasivas. Para ponderar este criterio, consideramos las variables de análisis del examen técnico del objeto, que permiten establecer el potencial daño de la interacción del material específico ante una radiación, y permiten plantear la medición de objetos de dimensiones y geometrías relevadas. Como se ha mencionado, las técnicas invasivas no son desplazadas puesto que en algunos casos sus características y parámetros únicos de caracterización permiten justificar la decisión de la toma de muestra en pos de la ganancia de valiosa información.

Asimismo, considerando que los indicadores de detección, derivan de las hipótesis asociadas a problemáticas diversas y particulares de un mismo objeto, puede establecerse una selección de técnicas conjuntas que posibilitan que un mismo artefacto sea investigado desde distintas perspectivas, con distintas técnicas. Así, esta selección puede abarcar más de una técnica para el estudio de un mismo objeto, permitiendo recopilar una variedad de información complementaria e integrarla para obtener una perspectiva de evaluación completa sobre la problemáticas a las que nos debemos enfrentar.

Diseño de muestreo

Una vez seleccionadas las técnicas, las estrategias de diseño se plantean desde el objeto entero, en el que diversas problemáticas se manifiestan como distintas regiones del objeto, registradas en el mapa de deterioro. Puesto que cada región está asociada a problemáticas distintas, pueden derivar en hipótesis e indicadores que impliquen técnicas diferentes para su detección. Tomando como base todas las instancias de evaluación del examen técnico, se proponen las regiones de interés para su medición con cada técnica, considerando los parámetros de caracterización de las técnicas vinculados a sus características instrumentales, como el tamaño del haz incidente y el área total de muestreo posible de abarcar en una medición, en referencia a un soporte fijo o móvi. Se registran sobre el mapa de deterioros zonas puntuales a medir en el objeto, por cada técnica seleccionada. Desde este punto de vista, se deberá considerar la representatividad de las zonas seleccionadas, que dependerá de las características particulares de cada objeto y principalmente la problemática a abordar. Es recomendable considerar en el diseño, aquellas zonas menos visibles, para garantizar la preservación de sus valores estéticos.

Posteriormente dentro del diseño se considera un orden para la implementación de las técnicas, de acuerdo al tipo de información que brindan, y a los requerimientos específicos del instrumental. En nuestro caso, por ejemplo, no tendría sentido plantear la detección de indicadores estructurales en los deterioros, puesto que aún se carece de información composicional de los sustratos. Se considera que primero es necesario conocer la composición de este sustrato, que permita plantear huellas químicas y estructurales más precisas de sus posibles procesos y productos. Así, se plantea comenzar por estudios que permitan caracterizar los componentes del sustrato original, para posteriormente plantear posibles procesos y productos de degradación en función de este.

Interpretación y resultados

Mediante los resultados obtenidos por cada técnica se establece el análisis e interpretación orientado a la búsqueda de los indicadores propuestos en las hipótesis. Este proceso de vinculación abarca diversos desafíos dada la complejidad característica de los objetos patrimoniales, más específicamente, los arqueológicos. Este tipo de objetos generalmente posee composiciones y procesos de manufactura no del todo estandarizados, que se manifiestan en la presencia de composiciones más complejas de interpretar. De acuerdo a su trayectoria han atravesado diversos procesos de interacción por lo que no es de esperar que un deterioro detectado sea asociado con un único compuesto, sino en un conjunto de compuestos íntimamente comprometidos en sus estructuras. El planteo de indicadores suficientes para validar las afirmaciones propuestas, generalmente requiere de la interpretación de los resultados combinados de más de una técnica (Joint ICTP-IAEA 2019).

Por ello es necesario que la interpretación de estos resultados analíticos se aborde interdisciplinariamente, para vincular la presencia de indicadores inequívocamente con el patrón químico y estructural correspondiente -aquí es donde la biografía del objeto aporta nuevamente. Por ejemplo, la detección de cloro no determina inequívocamente la presencia de atacamita. No obstante, su detección, podría advertir su presencia y promover a la evaluación del compuesto mediante otra técnica de caracterización.

Mediante la interpretación de resultados se permite confirmar y replantear los procesos de degradación supuestos, mediante los agentes caracterizados, y proporcionará la información integral necesaria que permite establecer las condiciones de los objetos en relación a su estabilidad y riesgos de alteración. Esto posibilita

argumentar el diagnóstico, para dar paso a la producción de un Dictamen de Conservación, en el que se determina la estabilidad general de cada objeto, basada en conclusiones integrales, para orientar la elaboración de propuestas de tratamiento, donde se determinan y especifican el tipo y la extensión de las intervenciones.

Formato de documentación y registro

Las actividades en torno a la documentación y registro de esta etapa de Investigación Analítica del Deterioro, promueve la creación de una memoria sistemática de intervenciones que abarca informes específicos para el desarrollo del planteo de cada hipótesis en relación con el mapa de deterioros, e informes de justificación de técnicas seleccionadas. Por último, conforma la ejecución de proyectos paralelos específicos para cada técnica a implementar. En cada proyecto deben contemplarse registros gráficos y documentales de las hipótesis planteadas y el diseño de muestreo de acuerdo a las hipótesis y a las técnicas, así como los procedimientos de implementación de cada técnica. Cada proyecto de implementación plantea una exposición de resultados e informe de interpretación específico. Esta información, permite la revisión y reevaluación de los diagnósticos y aporta, además, a la construcción de casos de estudios específicos, que contribuyen a las investigaciones teóricas del tema.

Dictamen de estado de conservación



Figura 4.6. Fase 2 Dictamen de conservación e instancias de examinación

La designación de un estado de conservación es resultado de un complejo estudio del comportamiento de los objetos y sus materiales en un determinado contexto, “contemplando su trayectoria material y proyectando su futuro” (González Gómez y Ponce Páramo 2017:8). El estado de conservación designado describe un grado de estabilidad integral del objeto en términos físicos y químicos, integrando las características validadas analíticamente sobre de los agentes intrínsecos y extrínsecos de cada objeto/material, para ponderar nuevamente las variables de análisis planteadas durante la evaluación de deterioros. De esta manera, se asigna un estado de conservación bueno, muy bueno, regular, malo, muy malo en relación al grado de estabilidad química y estructural decreciente en los objetos como se muestra en la Tabla 4.2.

Valoración de estado de conservación		
Estado	Grado de deterioro	Estabilidad integral
MUY BUENO	Insignificante	No presenta deterioros que afecten su estabilidad. Predominan factores extrínsecos de alteración
BUENO	Mínimo	Puede presentar deterioros pasivos, pero se encuentra estable. Predominan factores extrínsecos de alteración
REGULAR	Pequeño	Presenta deterioros pasivos o reactivos en escasas regiones de la superficie que afectan mediante mecanismos químicos o físicos
MALO	Considerable	Presenta deterioros químicos reactivos, o físicos en regiones considerables de la superficie. Hay riesgos de pérdida de material
MUY MALO	Grave	Presenta deterioros químicos activos, o físicos en la mayoría de la superficie. Su pérdida total es inminente

Tabla 4.2. Valoración de estado de conservación, basada en (Zuccolotto 2016)

La designación de un estado de conservación, sintetiza las condiciones de estabilidad integral de un objeto contemplando, por un lado, la estabilidad química de un objeto, en relación a sus factores intrínsecos específicos bajo condiciones ambientes de su entorno presente. Se asocia una mayor estabilidad y un mejor estado de conservación a los objetos que se encuentran en entornos menos reactivos a las transformaciones especialmente químicas de los objetos, independientemente de los deterioros presentes. Por otro lado, contempla la fragilidad estructural, en relación a la presencia de deterioros físicos o químicos, que abarcan grandes superficies del objeto y que pueden llevar al colapso estructural parcial o total de su conformación morfológica, geométrica y física. Se asocia una mayor estabilidad física y un mejor estado de conservación, con la presencia de escasos deterioros y de baja influencia en la profundidad del objeto, mientras que se vincula una baja estabilidad física -fragilidad- y un peor estado de conservación con la presencia de deterioros físicos o químicos activos, de alta propagación superficial. Por último se pondera el riesgo de acuerdo a: 1- deterioros presentes, 2-probabilidad de producirse deterioros, 3-intensidad y frecuencia de agentes de degradación (García Morales 2000).

La asignación de un estado de conservación a cada objeto permite establecer la necesidad de atención prioritaria y posibilita el desarrollo de propuestas de tratamientos resolutivos en relación a esta prioridad. Cabe destacar que la elaboración del dictamen y valoración del estado de conservación, fundamentan su resolución en los resultados analíticos obtenidos de piezas representativas de un conjunto. No obstante, el grado de representatividad establecido en la selección de los objetos permitirá extrapolar las conclusiones obtenidas durante la investigación analítica del deterioro hacia el resto de los objetos de la colección, permitiendo fundamentar asimismo las propuestas de tratamiento generales en los resultados de una selección representativa.

Formato de documentación y registro

Las conclusiones exhaustivas a cerca del estado de conservación de cada objeto, son desarrolladas mediante un Dictamen de Conservación, que es incluido en la ficha técnica de conservación del objeto. En este se determina el conjunto de características que permiten modelar la descripción de su estado desde dimensiones físicas, químicas y, teniendo en cuenta el origen extrínseco o intrínseco de los agentes. Se elabora un informe sobre los análisis de deterioros y posterior reconstrucción de sus procesos validados analíticamente, que permita establecer una relación argumentada de los objetos con las escalas de valoración mencionadas. Por último, se vinculan los procesos y productos de degradación respecto a los riesgos para su estabilidad.

Propuesta de tratamiento



Figura 4.7. Fase 3 Propuesta de tratamiento

Estas propuestas conjugan toda la información adquirida durante cada instancia, para la decisión y organización de estrategias idóneas para abordar las problemáticas causadas por la degradación. Dependiendo del origen - intrínseco o extrínseco- de los agentes a mitigar y del estado presente del objeto, se organizan estas estrategias para el corto, mediano y largo plazo, mediante operaciones técnicas de conservación y restauración. En estas se contemplan niveles de intervención indirectos e indirectos, la duración de los procedimientos, las técnicas y métodos apropiados, los recursos financieros y humanos, la planificación de actividades en función de prioridades (Hermanson y Olvera 2019). Todas las operaciones técnicas específicas se modelan en base a

criterios generales adoptados por la disciplina, mencionados durante el Capítulo 1. Son estos criterios los que dirigen los tratamientos, priorizando así, aquellas operaciones técnicas que favorezcan la mínima intervención y el respeto por la integridad del objeto como bien cultural. Estos criterios orientan la especialización de tratamientos indirectos y preventivos, alineados con tendencias preventivas de la disciplina (Pasíes Oviedo *et al.* 2011). A continuación, según el foco de los tratamientos se encuentre orientado a intervenciones indirectas, o directas, se atiende al desarrollo de operaciones más específicas de acuerdo a Tratamientos de Conservación Preventiva, y de Conservación y Restauración.

Tratamientos de Conservación Preventiva

Estos aspiran a prolongar la integridad física y simbólica de los objetos tras la gestión estratégica de actividades en su entorno, generalmente, el entorno museológico. Su objetivo es minimizar los riesgos de alteración química y física de los objetos, así como garantizar y retroalimentar la presencia de su documentación y registros simbólicos (Michalski *et al.* 1992; National Park Service 2016).

De este modo, por un lado se plantean tratamientos abocados a minimizar los agentes de degradación mediante actividades implican la modificación deliberada de condiciones físicas y/o químicas del entorno. Así, estos tratamientos atienden principalmente a mitigar los agentes extrínsecos de degradación, mediante la modificación o elaboración de sistemas de exposición y de guarda, que garanticen microentornos estables, relativos al tipo de objeto/s bajo tratamiento (Pasíes Oviedo *et al.* 2011). Para ello, en sistemas de exposición se atiende a los materiales de la estructura de exposición –generalmente vitrinas de madera y vidrio cerradas-materiales y adhesivos de soportes directos de los objetos, características del sistema lumínico. Mientras que en los sistemas de guarda se atiende a los soportes individuales o generales de los objetos y colecciones, considerando materiales inertes y diseños funcionales a las características estructurales de los objetos. También dentro de estos tratamientos se incorporan las nomenclaturas y sistemas de distribución y guarda de objetos vinculada a un sistema de registro y una base de datos para cada objeto, que contiene y unifica toda la información existente de los objetos y colecciones. Así, el tratamiento de esta información, se aborda desde la gestión interdisciplinaria de esta base de datos, desde su diseño, construcción de contenido, uso y monitoreo, permite atender a los aspectos simbólicos de los objetos. Independientemente del sistema de exposición o guarda, la presencia de vicio inherente en los objetos se aborda desde tratamientos preventivos, evitando la proliferación del deterioro tras promover microentornos específicos. Por último en ambos sistemas, parte de los tratamientos implica especificar e implementar una cantidad y tipo de instrumentales de medición del ambiente -termómetros y termo higrómetros- y lumínicas –luxómetros-.

Por otro lado, las condiciones estables logradas en el entorno, requieren de garantizar su permanencia mediante tratamientos de mantenimiento. Estos abarcan las acciones estratégicas referidas al desarrollo de sistemas periódicos de monitoreo ambiental, y de tareas de mantenimiento generales, adaptadas de acuerdo a cada colección, tipos de objeto y características diagnosticadas (Teixeira Coelho y Rodrigues de Carvalho 2012). Estos tratamientos pueden ser propuestos para los objetos, una vez diagnosticados, tratados y considerados en condición estable. Se organizan actividades periódicas y sistematizadas, que pretenden lograr la detección de nuevas problemáticas tras evaluar la evolución de los objetos y su entorno. Tales tareas específicas, se establecerán de acuerdo a la valoración de riesgos específico de cada colección que deviene, en términos metodológicos generales, del resultado de los procesos de investigación analítica del deterioro. Así, para la gestión general de riesgos dentro de colecciones de un museo, se consideran cinco instancias de monitoreo sugeridas por Michalski *et al.* (1992:11): evitar - bloquear - detectar - eliminar - tratar. Puesto que la gestión de colecciones es dinámica y constante, el punto de partida de estas instancias dependerá de la condición inicial en la que se encuentre la colección para ser diagnosticada, comenzando por “detectar” cuando se realiza por primera vez. Por otro lado, se implementan los parámetros de valoración de riesgos en función de su magnitud - constante, esporádica, frecuente, rara (Waller y Michalski 2005).

Por último, refieren a tratamientos de la conservación preventiva, aquellos abocados a la gestión de todos los registros documentales de los objetos. Estos implican las actividades mencionadas dentro de este Plan, en relación al diseño e implementación de sistemas de registro. Estos sistemas son retroalimentados constantemente de acuerdo a las actividades museológicas y monitoreos y como se ha mencionado, conforman parte de la trayectoria del objeto.

Tratamientos de Conservación y Restauración

Refieren a aquellos tratamientos que impliquen una modificación deliberada en las condiciones físicas y/o químicas del objeto, en pos de prolongar su existencia (National Park Service 2016). Se considera la implementación de estos tratamientos cuando, se determinó como conclusión del diagnóstico que las medidas indirectas posibles de adoptar son insuficientes para reducir el riesgo. Por ejemplo, cuando un objeto tiene vicio inherente y las acciones preventivas son insuficientes para reducir el grado de avance de la degradación a un nivel tolerable, una intervención directa puede prolongar la vida del bien; -ej. fragilización y peligro de desprendimiento de materiales (National Park Service 2016). Si un objeto se encuentra extremadamente frágil debido a una degradación avanzada, un tratamiento de conservación y restauración apropiado puede incrementar su estabilidad y durabilidad; si un objeto es constantemente exhibido o utilizado para fines de investigación, los tratamientos de conservación, serán requeridos, en tanto sea necesario recuperar aspectos - investigación- o mantener su estabilidad -exhibición. Los tratamientos de conservación con incidencia directa sobre la materialidad de los objetos, pueden separarse según se consideren:

-Tratamientos de Conservación y Estabilización: Son considerados los menos invasivos, e implican tareas de mantenimiento, limpiezas superficiales en seco sobre objetos en estado de conservación Bueno o Muy Bueno. Estos tratamientos pueden verse comúnmente relacionados con acciones de conservación preventiva (Watkinson 2013).

-Tratamientos de Restauración: Estrategias para organizar tareas técnicas de conservación y restauración que involucren la materialidad del objeto, en estados de conservación Regular, Malo o Muy Malo. Se clasifican, según tipos de deterioro y agentes en:

-Limpieza -mecánica o química-: Consiste en la eliminación superficial de productos ajenos al sustrato original de los objetos, o que pueden promover a otros mecanismos de degradación por su presencia. Estos procesos deben ser afrontados en forma gradual y selectiva, desde los tratamientos más controlables de tipo mecánico, a procesos físico-químicos (Pasíes Oviedo *et.al.* 2011). Esta eliminación, además de ser un proceso irreversible, no es un proceso “interpretativo o neutral” en tanto es una decisión consciente remover o dejar que algo permanezca (Papadopoulou y Gazi 2019:323).

-Pasivación -estabilización de procesos: Implementación de productos químicos que detengan por su interacción con la materia y los productos de degradación, los procesos no deseados sobre la materialidad del objeto. Ej. pasivación de superficies metálicas que producen iones divalentes con soluciones quelantes de estos productos específicos divalentes -ej. compuesto quelante EDTA para captura de cationes divalentes.

-Consolidación: Esta tarea pretende regresar la cohesión de partes en desprendimiento. Generalmente se realiza mediante la adhesión de las partes a consolidar. Dependiendo del estado de conservación de cada pieza, en ocasiones es necesario anticipar la consolidación a la propia limpieza, mientras que en otros casos ambos procesos se ejecutan de forma paralela o incluso a la inversa (Pasíes Oviedo *et al.* 2011).

-Reposición de faltantes: Estrategias de restitución considerando la devolución de estabilidad física, así como la de valor simbólico perdido (Michalski *et al.* 1992). La restitución de un fragmento faltante puede brindar estabilidad física integral del objeto, mientras que restituye el valor simbólico representado por el fragmento perdido. Dentro de estas estrategias se consideran las de reintegración cromática, que suelen ser la instancia final dentro de una intervención de restauración.

Formato de Documentación y Registro

Los registros de esta instancia deben comenzar por documentar el estado previo a las intervenciones, en detalle incorporando informes con propósitos de intervención, materiales y técnicas, criterios que rigen el tratamiento (Olvera 2018). Posteriormente, se documenta cada intervención, sus procesos y resultados sobre el objeto (Calvo 1998), utilizando recursos como fichas técnicas de intervención, documentación fotográfica y mapas de ubicación de intervenciones, si fuera necesario.

Implementación del plan

En este capítulo, fue presentado el Plan Integral de Conservación, haciendo foco en el diagnóstico y cada una de sus etapas. Enfatizamos la estructura metodológica que organiza las variables de análisis del plan, vinculadas a la detección de agentes de degradación, considerando la selección e implementación de técnicas analíticas para su estudio. Teniendo en cuenta la complejidad que abarca el fenómeno de estudio, se destaca la interdisciplinariedad que atraviesa cada etapa, no solo desde la perspectiva de su abordaje, sino también desde el propio diseño metodológico y registro.

A continuación, avanzamos con la implementación del Plan Integral de Conservación para la colección Giai. Así, nos focalizaremos especialmente en la fase del diagnóstico llevado adelante, y en sus etapas de examen técnico e investigación analítica del deterioro, cuyo abordaje se plantea desde este trabajo, considerando la implementación de las técnicas analíticas mencionadas en el capítulo anterior.

CAPÍTULO 5

EXAMEN TÉCNICO DE OBJETOS METÁLICOS SELECCIONADOS DE LA COLECCIÓN GIAI

Como desarrollamos en el capítulo 4, nuestro abordaje al Plan de Conservación -Figura 4.1- comienza con el diagnóstico a través del examen técnico -Figura 5.1-. El abordaje del examen para esta colección, implicó tratar los relevamientos exhaustivos desde dos perspectivas. Por un lado, desde la revisión de antecedentes relativos a toda la colección y a objetos específicos; por otro, el relevamiento visual macroscópico de cada objeto seleccionado y sus deterioros. Es importante destacar también en esta instancia, se producen los sistemas de registro de ficha técnica para la colección de estudio y sus objetos.

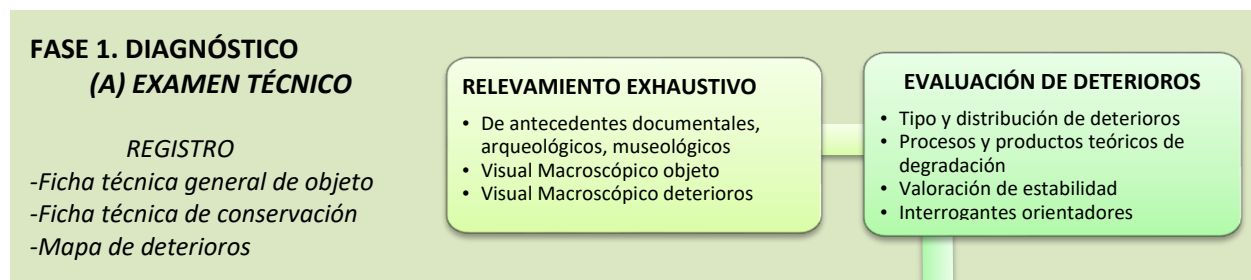


Figura 5.1. Instancia metodológica inicial del examen técnico: relevamientos exhaustivos y evaluación de deterioros, y respectivos sistemas de registro: ficha técnica de objeto, ficha técnica de conservación y mapa de deterioros

Antecedentes documentales, arqueológicos, museológicos de la colección Gai

La colección está conformada por una diversidad de piezas de ajuares funerarios indígena, hallados en una exploración que realizó Andrés Gaspar Gai en inicios de 1943, recorriendo la franja entre el límite norte del Parque Nacional Lanín y la zona centro-oeste del territorio nacional de Neuquén -actual provincia de Neuquén. Según registros documentales del archivo del MP, el conjunto es consecuencia de las excavaciones de más de un “sitio” dentro de la zona, incluyendo las siguientes procedencias específicas: “...frente al Paso Reigolil, lago Pilhué, Ñorquincó, Nompehuen y de las Pampas Inda e Impodi, en Territorio de Neuquén”²⁶ -Figura 5.2-. Luego de este hallazgo, las piezas se trasladan directamente hasta el Museo de la Patagonia en la ciudad de San Carlos de Bariloche.

A partir de su llegada, por desavenencias entre el explorador y la administración del Museo, la colección se disocia de los registros y documentación adjunta de la exploración, por lo que se pierde todo tipo de documentación original de excavación. Esto resultó en un registro fragmentado de información dentro de la trayectoria de la colección en el museo, los objetos de la colección sólo cuentan con referencias de sitio de procedencia y en algunos casos, número de chenque²⁷, sin ofrecer más información contextual ni registro de excavación.

Estas condiciones documentales generales en torno a la colección implicaron una complejización del abordaje, que condujo al trabajo de contextualización de la colección, realizado por Bianchi Villelli *et al.* (2023), del que tomamos los principales puntos a continuación, para avanzar en el relevamiento. En función de la historia fragmentada en los registros arqueológicos, se buscó completar la documentación de registro de la exploración.

¹ Ref. Archivo Documental del Museo de la Patagonia- Copiador de Notas.

²⁷ Denominación de las estructuras funerarias comúnmente utilizadas entre las poblaciones indígenas de Patagonia por más 1000 años.

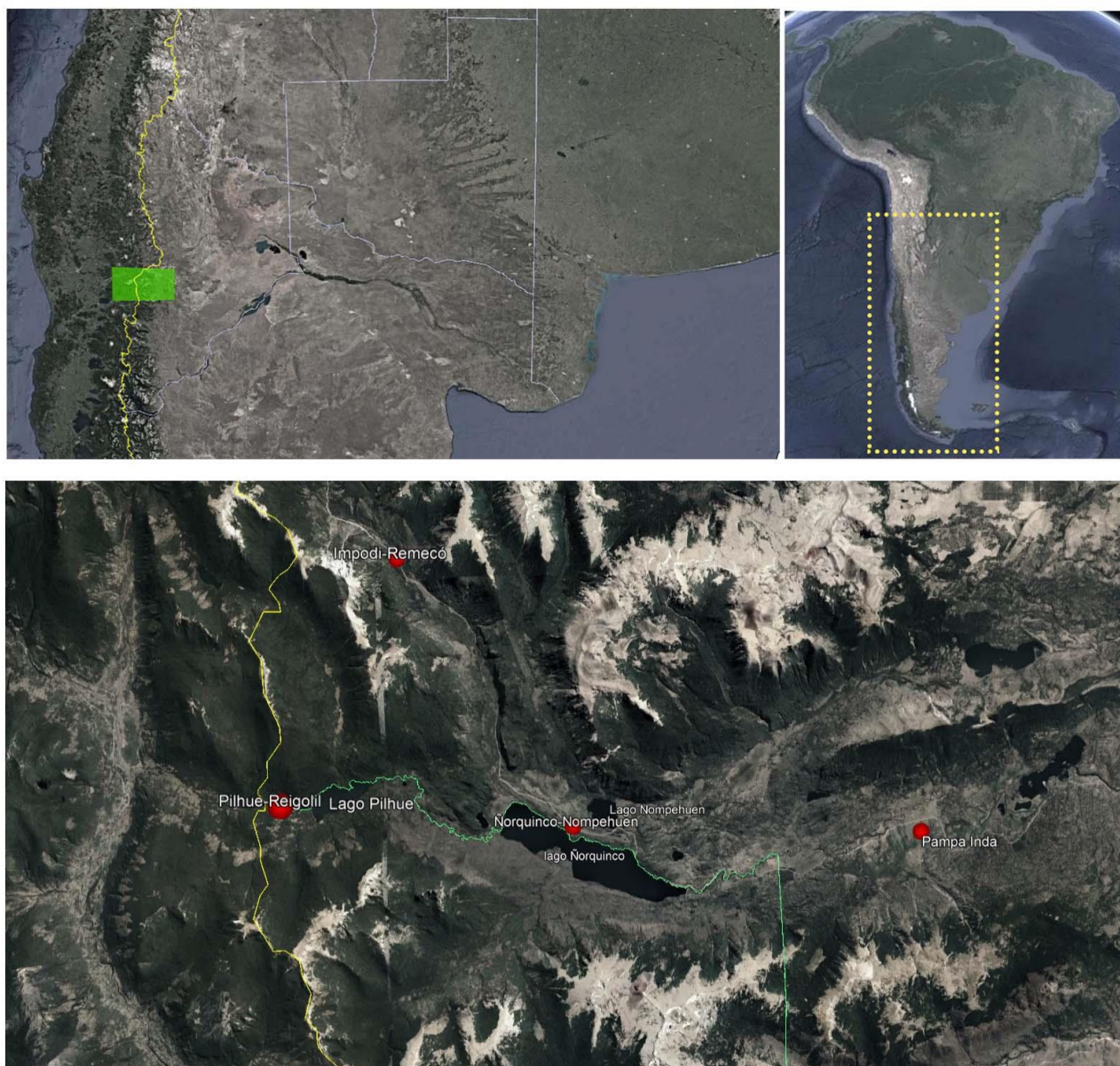


Figura 5.2. Localización geográfica de los sitios arqueológicos enunciados por la exploración Andrés Gai. La delimitación entre Argentina y Chile es señalada en línea amarilla, mientras que la delimitación del Parque Nacional Lanin es indicada en color verde.

Por un lado, indagando en la búsqueda de familiares y compañeros de trabajo del explorador, para entrevistar en vistas de reponer el contexto de las exploraciones y la posibilidad de localizar la documentación faltante. En diversas oportunidades se entrevistó a familiares del explorador que, brindaron acceso a documentación, que no correspondió con sus trabajos en Norpatagonia. Producto de estas conversaciones se dio a conocer un incendio ocurrido “años atrás” en la casa familiar, perdiéndose una importante cantidad de documentos; no descartamos que podría haber habido información de interés referente a esta exploración.

Por otro lado, respecto a los registros museológicos, se abordaron estudios de la reorganización de materiales, sistemas históricos de guarda, intervenciones y exhibiciones de la colección Gai. Esto requirió de la revisión de archivos históricos del Museo de la Patagonia, Archivo de Administración General de Parques Nacionales, Archivo General de la Nación -Ministerio del Interior- y Museo Etnográfico -FFyL/UBA-, entre otros. Específicamente en las notas del archivo documental del Museo, se puede inferir que parte de la colección

desde su llegada, fue destinada a estrenarse en las salas de exposición permanente, mientras que el resto fue destinado a guarda en la reserva del Museo.

En la década del 90, bajo la dirección de la Lic. Cecilia Girgenti, se abordaron modificaciones importantes en torno a esta colección -entre otras- sumando nuevas clasificaciones técnicas y tratamientos preventivos de conservación para algunos de estos materiales. En el marco de estas modificaciones, se identificó la reorganización del sistema de exhibición y museografía en 1996²⁸, en el que algunas piezas metálicas de la colección, fueron sometidas a estabilización y limpieza abrasiva para su re-exhibición.

Se identificaron las intervenciones en los sistemas de guarda del conjunto denominado “Metalurgia” dentro de esta colección-denominación en inventario MP²⁹, dando cuenta de la sustitución de los embalajes y sistemas de guarda originales de la exploración de A. Giai por sistemas de guarda con diseño y materiales idóneos para la conservación.³⁰ Asimismo, se verificó la identificación de piezas mediante inscripción de sigla o N° de reg., asociado al inventario del MP. Por último, se localizó el análisis de las vasijas cerámicas realizado por Dr. Eduardo Crivelli (2006). Finalmente, respecto al aspecto general de la colección en términos de su conservación, se puede afirmar que la mayoría de las piezas carecen de tratamiento de intervención. La excepción de esto, son piezas metálicas intervenidas en 1996, que evidencian residuos y abrasiones mecánicas producto de estos tratamientos.

La reconstrucción de esta historia museológica permitió circunscribir la información original, que dio cuenta finalmente de un total 5.506 objetos, de 6 localidades inmediatas al paso Reigolil y lago Pilhué -Pilhue, Ñorquinco, Remecó, Pampa Inda y Reigolil (Bianchi Vilelli *et al.* 2023). Dentro de los sitios asignados, algunas piezas poseen especificación de chenque, evidenciándose varios chencos por procedencia, aunque una importante proporción de objetos se encuentra disociada de algún sitio.

Dentro del universo de artefactos que compone a la colección, en el inventario museológico están clasificados según sus materias primas -Figura 5.3.- en materiales líticos -torteros y sobadores para el trabajo del cuero; cerámicas -vasijas tipo cántaros, lisas y decoradas, y pipas de arcilla y piedra; y posteriormente dentro del conjunto denominado “Metalurgia” a una gran variedad de objetos, tanto metales de aleaciones base cobre y base plata, y más escasas en base hierro -objetos simples-, como otros conformados por estos metales combinados con cuentas de pasta vítrea y/o tendón animal, posiblemente de guanaco -objetos compuestos-, así como cabe dentro de esta clasificación a un gran “lote” de cuentas de pasta vítrea.

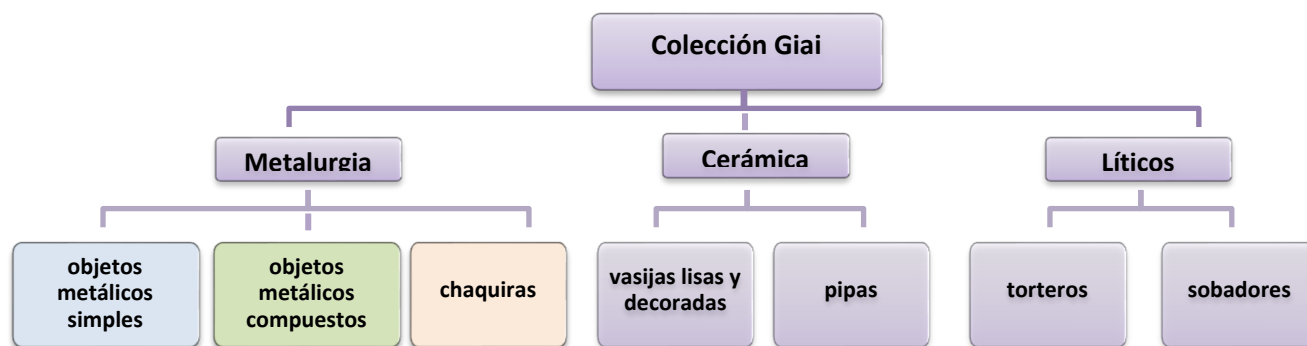


Figura 5.3. Clasificación de conjuntos de colección en el MP-PNNH en base a materias primas principales.

²⁸ Proyecto financiado por Fundación Antorchas.1993/1996. Remodelación de las salas históricas de la muestra permanente del Museo de la Patagonia, a cargo de Claudio Muro.

²⁹ Inventario de colección Giai. Martín Castro Fuentes, 18 de noviembre de 1943. Archivo Documental Museo de la Patagonia (PNNH-APN).

³⁰ Trabajo fue realizado durante la década del 90, por el Museólogo Eduardo Pérez Navarro y Trinidad Rico. E. Pérez Navarro com. pers. 2017

Teniendo en cuenta esta categorización de la colección y retomando el punto de partida en torno al abordaje de su conservación, para el diagnóstico realizado en este trabajo, nos hemos centrado en una selección de objetos dentro del conjunto denominado “Metalurgia”, bajo el criterio de priorizar aquellos materiales con menor estabilidad química -respecto de líticos y cerámicas-. En la Figura 5.4. se enseñan imágenes representativas de este conjunto, distinguiendo la cantidad total registrada de objetos por categoría de material.

Como ya mencionamos, este conjunto está conformado por objetos metálicos simples, y objetos compuestos, que combinan este material con *chaquiras* e hilos de fibra animal. Se suma un importante lote de *chaquiras* de diversidad de colores, formas y complejidad de diseño (Kidd y Kidd 1983; Karklins 2012; Tapia y Pineau 2013). Estas cuentas vítreas son un elemento característico de periodos de contacto por ser un bien de intercambio, de uso ornamental y de rituales funerarios, junto con la metalurgia. Su diversidad, complejidad, y representatividad en registros es tal, que este elemento es, por sí mismo un objeto de estudio aparte, por lo que el lote de *chaquiras* de esta categoría, amerita un abordaje paralelo al que desarrollaremos en este trabajo. Aquí nos focalizaremos sobre los materiales metálicos, y combinados del conjunto Metalurgia, bajo la denominación de “ornamentos metálicos”.

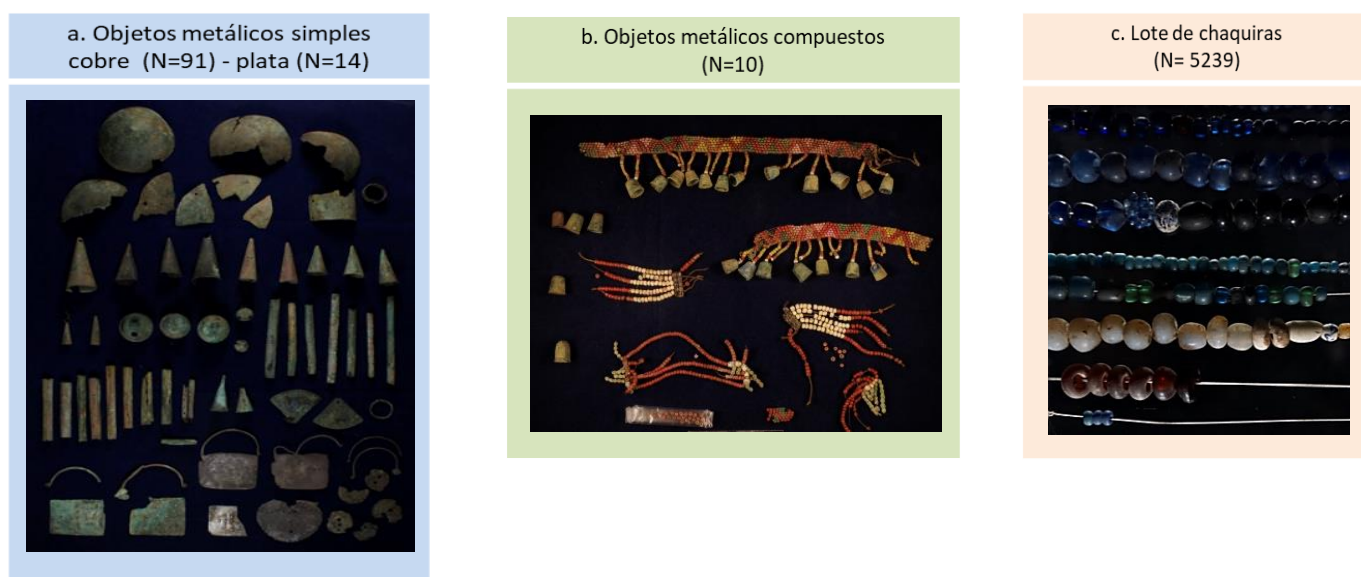


Figura 5.4. Objetos del conjunto Metalurgia. Cantidad y tipo de objeto y materiales que lo componen. **a)** Piezas metálicas de manufactura local y europea, en aleaciones base cobre y plata. **b)** Cintilla para la cabeza, *trarilongko*. Manufactura local, implementando materias primas locales -hilo de tendón animal- y europeas- dedales y chaquiras. **c)** Cuentas vítreas enhebradas en sistema de guarda. Diversidad de topologías.

Antecedentes arqueológicos de ornamentos metálicos

Teniendo en cuenta las características generales de la colección, y la presencia de elementos europeos como cuentas de vidrio, cascabeles y dedales en los contextos, podemos estimar para estos objetos una temporalidad tardía que va desde inicios del contacto con el europeo, inicios del siglo XVI en adelante, hasta el siglo XIX, a partir de que se instaura la denominada “Platería Mapuche” (Campbell 2004). La variedad y combinación de elementos ornamentales presentes en este conjunto se torna muy relevante para estudiar las relaciones e intercambios interétnicos de este período. Asimismo, se tiene en cuenta que esta cronología planteada contempla un rango temporal aproximado de 250 años, tiempo en el que se presenta en la región un panorama complejo, amplio y conflictivo, dentro del que los procesos socio históricos ocurridos, fueron muy diversos y con influencias numerosas, resultado del proceso de contactos interétnicos diversos -principalmente influencia

incaica y morisco-española- (Campbell 2004, 2015; Campbell, Carrión *et.al.* 2018; Núñez Regueiro y Guerra 2015; González Caniulef 2019).

Estos diversos procesos socio-culturales, se evidencian en las manifestaciones tecnológicas locales y sus cambios -materia prima, procesos de manufactura, dimensiones y tipologías-. Así, dentro de este rango temporal propuesto, las distinciones específicas en las conductas tecnológicas, podrían vincularse con acontecimientos socioculturales de la región, permitiendo una adscripción temporal más específica. Es importante recordar que la procedencia de los objetos de la Colección Gaii incluye una diversidad de sitios y chenques, que no descartamos que correspondan a contextos socio-culturales y marcos temporales diversos, por lo que no correspondería definir *a priori* la homogeneidad ni contextual ni temporal de toda la colección. Justamente, el estudio de estos materiales puede colaborar con definir marcos temporales con mayor precisión, así como evaluar la posible diversidad al interior de la colección y dar cuenta de la especificidad de cada uno de los contextos (Bianchi Villelli *et al.* 2023).

De este modo, profundizaremos en los procesos socioculturales de este período propuesto, para el estudio de las características del conjunto de ornamentos metálicos de esta colección, apoyándonos principalmente en el trabajo del Dr. Roberto Campbell, quien realizó un extenso estudio de los acontecimientos socio-culturales de estos períodos en base al registro metalúrgico Sur-Andino (Campbell 2004, 2015; Campbell y Quiroz 2015; Campbell *et. al.* 2018). Su trabajo doctoral contempló un exhaustivo relevamiento catastral del registro arqueológico metálico, incorporando todos los elementos registrados de la Argentina y Chile, a excepción de los elementos de esta colección Gaii, de la que se desconocía su existencia.

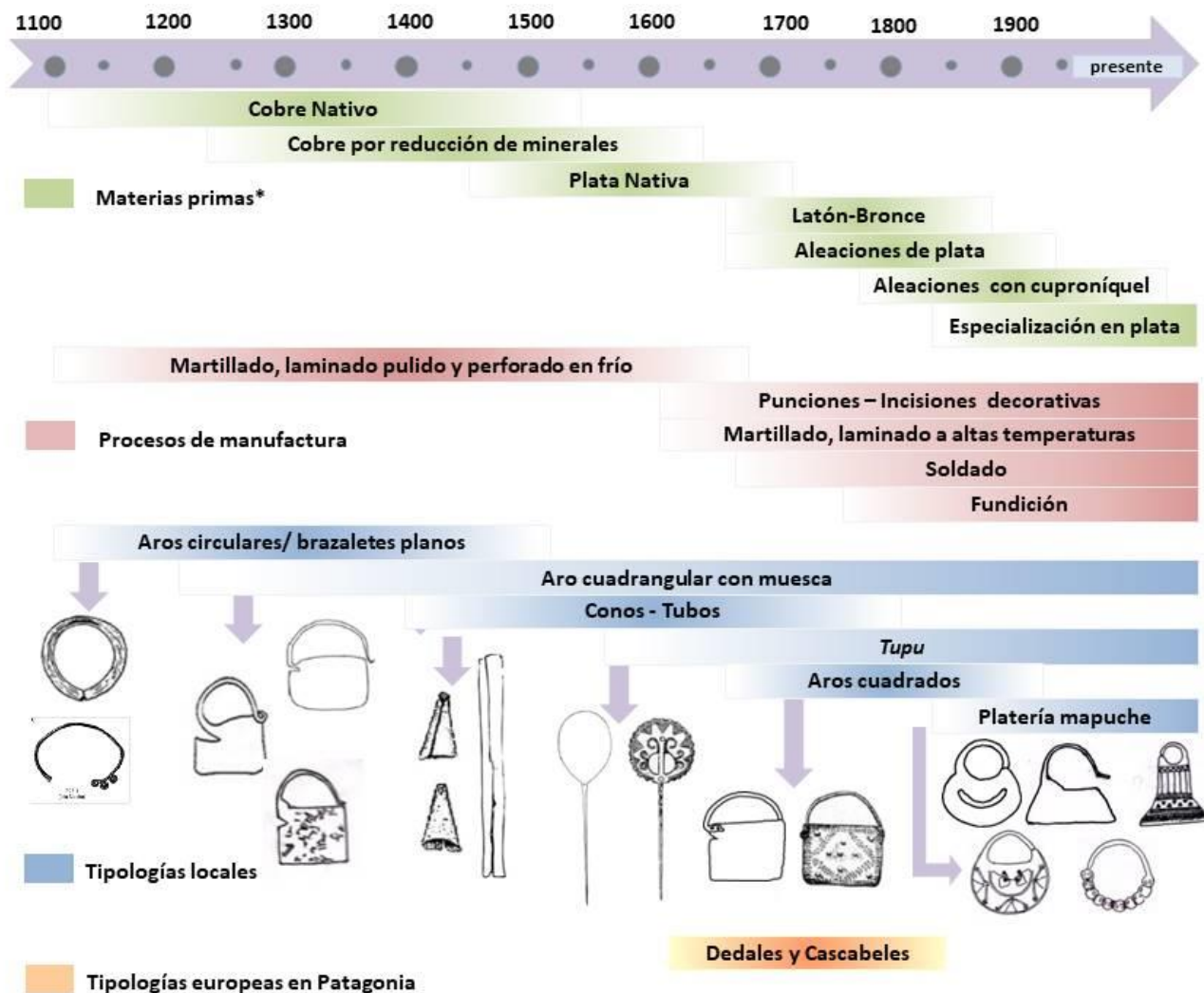
Campbell abordó los estudios tipológicos de cada objeto relevado en el registro, y también contempló la revisión y ejecución de análisis metalográficos y composicionales -en la medida de lo posible-, y estudios de manufactura bajo apreciación de orfebres. Así, sus estudios abarcan, como elemento de comparación a un proceso sociocultural, no solo precisiones estilísticas de los objetos, si no de asociaciones de estas con composiciones específicas de las materias primas, en vinculación con procesos de manufactura y modificaciones técnicas. Son todas estas características, en conjunto, las que definen las conductas tecnológicas, bajo la denominación de “estilo tecnológico”, permitiendo vincularlo a ciertos procesos socioculturales más particulares (Campbell 2004:25). Otros autores brindan sus aportes para este estudio desde lo pre-colombino hasta la denominada “Platería Mapuche”, del S.XIX y la actualidad (Inostroza *et.al.* 1986; Vasallo *et.al.* 1996; Von Bennewitz 1997; Rínque 2012; De Rosa y Tapia 2014; Mera *et al.* 2015; Nuñez Regueiro y Guerra 2015; González Caniulef 2019).

De todos estos, estudiamos el recorte temporal que cada uno toma, para incorporarlo a la evaluación tipológica en función del tiempo y sus procesos socio-culturales, que se encuentra sintetizada en la Figura 5.5. En este estudio, abarcamos las modificaciones tipológicas generales -forma, tamaño, material, estilo decorativo, tipología- y las específicas -materia prima y procesos tecnológicos. Cabe mencionar que esta cronología de la metalurgia sur andina es una reconstrucción sobre la base de la información arqueológica y museológica que se viene recolectando, principalmente en Chile desde hace décadas.

Resulta importante destacar que el desarrollo metalúrgico en la región Sur-Andina, más específicamente nuestra región de interés, antecede a los primeros contactos con el europeo, evidenciándose sus primeros registros en elementos de cobre nativo, en Isla Mocha, Chile, alrededor del siglo XII. Posterior a esta fecha se evidencian registros de reducciones de minerales simples del cobre que caracterizan a los metales confeccionados por poseer patrones de impurezas ricos en azufre y/o arsénico (Mera *et al.* 2015), y no se descarta que en paralelo a su desarrollo permaneciera la fabricación de objetos en cobre nativo. Respecto al uso de estos elementos, considerando varios autores (Campbell 2015; Mera *et al.* 2015; Nuñez Regueiro y Guerra 2015) se sostiene que, a lo largo de la prehistoria de la región, el desarrollo de metales se da casi exclusivamente a la producción de piezas no utilitarias, más precisamente, ornamentos corporales, que suelen asociarse con el vestir femenino y la representación del poder al interior de las sociedades.

Siguiendo en el tiempo a este desarrollo del cobre, se registra la inserción de plata nativa como materia prima, en tiempos pre-hispánicos alrededor del año 1400 d.C. Esta incorporación se asocia con las influencias andino-

incaicas que paulatinamente se manifestaban hacia el sur y este de la cordillera. También se vincula a estos intercambios, la incorporación de elementos como las hachas y *tupu* de metal. Hasta estos tiempos, el desarrollo del oficio local dominaba las técnicas simples de martillado, recortado, pulido y perforado en frío, y el posible uso de moldes (Bennewitz y Gedda 1992; Campbell 2004; Campbell *et al.* 2018).



* **Composición de las materias primas:** Cobre Nativo (Cu 99%wt); Cobre por reducción de minerales. Sulfurado (Cu 90%wt, Ag 2%wt, S 5±2%wt), Arsenical (10%wt. As; 89.8%wt.Cu; 0,07%wt.Se; 0,07%wt.Ag); Plata Nativa (Ag 99,9%wt; Cu <2,7%wt); Latón (Cu 70 %wt; Zn (25±5)%wt; Pb 2%wt); Bronce (Cu 88%wt; Sn 12%wt); Aleaciones de Plata (Ag 90 ±3 % wt; Cu 6±3%wt); Cuproníquel (Cu 70% wt; Zn 10 %wt; Ni 20%wt; Cu 75%wt – Ni 25%)

Figura 5.5. Trayectoria de tradición metalúrgica Sur-Andina en relación a la incorporación de materias primas, procesos de manufactura y tipologías (Inostroza *et al.* 1986; Vasallo *et al.* 1996; Campbell 2004; Schulze 2008; De Rosa y Tapia 2014; Campbell 2015; Mera *et al.* 2015; Nuñez Regueiro y Guerra 2015)

La llegada de distintas partidas europeas a partir del siglo XVI, produce la incorporación de materias primas de aleaciones de plata, latón y hierro, con su paulatino incremento en los registros materiales. Algunos registros evidencian la incorporación en menor abundancia de cobre-níquel y cobre-estaño (Campbell 2004). Producto de los intercambios interétnicos de la conquista, se da lugar a una transición en el desarrollo de procesos de manufactura local, y a una correlación de estos, con modificaciones técnicas y estilísticas en los objetos característicos. Es ejemplo de esto, el desarrollo y transmisión de procesos para la elaboración de aleaciones

metálicas, que dio lugar al uso de soldaduras para la elaboración del arco de suspensión en los pendientes cuadrados, contribuyendo a la incorporación de esta nueva tipología de arco soldado y carente de muesca, denominada por Campell “aros cuadrados”. En este sentido, la incorporación de nuevas materias primas afectó posiblemente el trabajo de metales a todo nivel.

Asimismo, esta incorporación estilística y tecnológica fue en detrimento de la cantidad de registro arqueológico de aros cuadrangulares con muesca, conforme se sustituía por la adición de los arcos de suspensión al cuerpo rectangular. Otros ejemplos en relación a los desarrollos tecnológicos de intercambios interétnicos, tiene que ver con la incorporación del hierro como materia prima en la confección de nuevas herramientas para cortar y trabajar láminas de otros metales, que puede dar lugar a la aparición de diversas técnicas y motivos decorativos mediante repujado, e incisiones superficiales en los cuerpos de los aros cuadrados y *tupu*. Paralelamente a estas modificaciones, se da la incorporación de elementos europeos, como cascabeles y dedales en la confección de ornamentos locales. Estos, son bienes de intercambio característicos de períodos de contacto, que desde las miradas locales, cumplen un rol simbólico y sustituyen a objetos de tipologías similares, como los conos - dedales-, y otros elementos de carácter sonoro -cascabeles-(Schulze 2008).

Por último, además de las modificaciones mencionadas, se da una paulatina sustitución y/o modificación tipológica para algunos de los objetos, como la consolidación de *tupu* y la desaparición de pendientes circulares, mientras que se evidencia la permanencia tipológica de otros, como el pendiente cuadrangular con muesca y su respectiva reinterpretación en los aros cuadrados y trapezoidales propiamente Mapuche (Campbell 2004:142). Dentro de estas transformaciones, la permanencia en el registro del aro cuadrangular con muesca, desde períodos pre-hispánicos hasta los mencionados períodos de transición, permite destacar un rasgo particular de esta pieza. Es la única tipología que permite establecer vínculos entre ambas entidades culturales-pre y post contacto. Es decir, una pieza que entregaba una idea de unidad dentro de las heterogeneidades locales tardías, y que además llegó en su momento a ser universal a toda Araucanía y parte de Argentina.

Estos ejemplos de sustitución tipológica, permiten definir a inicios del siglo XVII, un punto de inflexión en el trabajo de metales en la zona; y a inicios del siglo XVIII se unifican algunas prácticas y surgen piezas más “propiamente andinas” como el prendedor de cabeza discoidal, cintillas y ornamentos para la cabeza, pendientes cuadrangulares - *tupu*, *trarilongko*, *chaguay chapel*. Si bien en este período se encuentran referencias al uso de *tupu* de aparente plata, para inicios del siglo XIX hay registros sobre la profesión de platero, diferenciado de del herrero. Asimismo, a inicios de este siglo ya se dominaba la técnica de fundido, que evidencia su presencia en el registro de los pendientes. Mientras que tipológicamente, la forma cuadrada paulatinamente se transforma en trapezoidal de bordes curvos y semicircular, el espesor del cuerpo de los ornamentos, permite inferir la implementación de fundido y molde para su confección, sin martillado o laminado posterior. Del mismo modo, los registros históricos de este período -1800- informan la presencia de “piezas adulteradas” en las que se evidenciaba la heterogeneidad de aleaciones con presencia de cobre (Campbell 2004:105). Algunos de los estilos metalúrgicos que tuvieron su desarrollo en este período permanecen hasta la ya instaurada “Platería Mapuche”, razón por la que también se incorporaron autores especializados en este período, lo que permite rastrear estilos antecesores (Inostroza *et al.* 1986).

De este modo mediante esta breve síntesis sobre los acontecimientos socioculturales a través del tiempo, fueron establecidos los vínculos entre modificaciones en el uso de materias primas, procesos de manufactura y tipologías locales, como fue sintetizado en la Figura 5.6. Podemos así estudiar las variaciones específicas en las aleaciones y procesos tecnológicos de producción para su asociación contextual y temporal. Cabe mencionar, que durante este trabajo, tales asociaciones serán abordadas únicamente desde las características en objetos de manufactura local. Si bien el estudio de las variaciones composicionales y procesos tecnológicos para la confección de los objetos de manufactura europea incorporados, podría aportar características para inferir ciertas delimitaciones temporales, su complejidad requiere, como en el caso de las chaquiras, de una investigación a parte. En este sentido asociamos algunas de características descriptas para el conjunto de los

ornamentos metálicos, además de la presencia de elementos de manufactura europea, que permiten su vinculación con períodos post-contacto y pre-“Platería Mapuche”, a continuación:

- La presencia de elementos con materia prima de aleación de plata posiblemente no nativa se encuentra vinculada a los intercambios interétnicos del colonialismo.
- La presencia de pendientes cuadrangulares con muesca en base plata, se asocia a procesos socioculturales que se dan a partir de intercambios interandinos.
- La coexistencia -en un mismo sitio y chenque- de los aros cuadrangular con muesca, con pendientes cuadrados con muesca y arco de suspensión soldado-, hasta ahora se ha evidenciado únicamente en sitios reconocidos como “históricos” -período colonial en adelante.
- Ausencia total de objetos caracterizados como “específicamente lo mapuche” -siglo XIX -, como los de tipo trapezoidal, discoidal, cuadrado y campanuliforme” (Campbell 2004; Nuñez Regueiro y Guerra 2015), permitiría descartar una adscripción a períodos más recientes.

Relevamiento macroscópico de ornamentos metálicos

Considerando estos antecedentes específicos para ornamentos metálicos, se plantea relevar las características de estos ornamentos considerando características cuerdo a las variables de análisis planteadas durante el desarrollo de antecedentes socio culturales –aleaciones de materias primas, procesos de manufactura, tipologías y estilos decorativos-. Dentro de estos ornamentos, se observa la combinación de materias primas y manufacturas de origen indígena-local, como europeo que como se ha mencionado permiten estimar que el contexto arqueológico de origen son entierros indígenas post-contacto. Respecto a los elementos de manufactura identificada como local, en períodos post-contacto europeo, se ha mencionado que esta manufactura puede no ser realizada necesariamente con materia prima local -será evaluado en con diagnósticos más específicos.

En este conjunto de ornamentos metálicos consideraron aleaciones base, estilos y tipologías, diferenciando objetos de al origen de manufactura local/europea. Así los objetos que la conforman poseen manufacturas tanto tradición metalúrgica indígena patagónica, y objetos manufacturados y traídos de Europa. Más allá del origen de las materias primas, especialmente en manufacturas locales, se distinguieron estos artefactos según el tipo de material que lo conforma, apostando a profundizar hasta un nivel composicional para los objetos en otras instancias de abordaje del diagnóstico. Así se propuso una primera indicación del elemento mayoritario -ej. “base cobre”-, o de la naturaleza del material -ej. “hilo de fibra animal”-, distinguiendo objetos confeccionados en aleaciones en base cobre y base plata. Por otro lado, las *chaquiras* que formen parte de los objetos de este conjunto, serán categorizadas en su totalidad como “vidrio/pasta vítrea”. Si bien consideramos que una distinción composicional exhaustiva de estas cuentas permitiría contribuir con información a la contextualización del conjunto, como ya mencionamos la complejidad de este elemento excede los objetivos de esta investigación.

Desde este abordaje, la clasificación de objetos por su manufactura y/o materias primas, no implica la adscripción cultural o identitaria de sus productores y sus contextos de uso. Esta información, a trabajar a futuro, debe proceder de las interpretaciones contextuales de los conjuntos, análisis arqueométricos orientados a la detección de información muy específica, y la posible recuperación de los datos de registro y archivo de exploración originales (Bianchi Vilelli *et al.* 2023). Se distinguieron, finalmente, a los objetos -materiales, técnicas, tipologías y rasgos estilísticos- según su manufactura local, o manufactura europea. Entre estas dos distinciones en términos de origen de manufactura, se presenta una evidencia que las combina mediante la inserción de objetos de manufactura europea en la elaboración de piezas compleja de manufactura local, denominada como manufactura combinada. Por último, se relevaron características morfológicas relativas la cantidad y tipo de materiales en la confección de cada objeto, distinguiendo su complejidad, según sea cada objeto simple o compuesto, y dentro de este último, homólogos o mixtos, dependiendo de la diversidad de materiales que los componen. De este modo se distinguieron seis categorías de objetos dentro del conjunto de

ornamentos metálicos: simples metálicos de manufactura local base cobre, simples metálicos de manufactura local base plata, simples metálicos de manufactura europea en base cobre, compuestos de manufactura local, compuestos de manufactura mixta, Figura 5.6.

Tipo de objeto	Material general	Material específico	Manufactura	Objetos
Simple				
	Metal	Base cobre	Local	pendientes cuadrangulares con muesca; pendientes rectangulares sin muesca con incisiones decorativas, cilindros y conos/campánulas, casquetes, anillos
		Base plata		pendientes cuadrangular con muesca; pendientes cuadrangular sin muesca, con incisiones decorativas; cabezas discoidales de <i>tupu</i>
		Base cobre	Europea	hebillas, cascabeles, dedales, botones
Compuesto				
	Metal	Base cobre	Local	pendientes, tubos, conos, de aleación base cobre, combinados con tendón animal y/o chaquiras
	Tendón animal	Posiblemente guanaco		
	Metal	Base cobre	Combinada	ornamentos corporales: cintillas para la cabeza, fragmentos de adornos pectorales
	Vidrio	Tipologías y formulaciones diversas		
	Tendón animal	Posiblemente guanaco		

Figura 5.6. Evaluación de objetos de acuerdo a materiales constitutivos y manufactura.

Relevamiento individual de la selección de ornamentos

Abarcando las características establecidas por las categorías anteriores, los relevamientos individuales fueron profundizados mediante una selección de objetos representativos de todas las categorías. Durante este proceso los antecedentes elaborados en la Figura 5.5. plantearon un rol fundamental, permitiendo profundizar en variables de análisis específicas de estudio sobre estos ornamentos. Esto también posibilitó plantear una representatividad ante criterios de selección de objetos representativos, de cara al abordaje de las instancias y etapas posteriores del diagnóstico. De ese modo, durante la selección se abarcaron los objetos de acuerdo a las categorías establecidas en la Figura 5.6.: simples metálicos de manufactura local base cobre, simples metálicos de manufactura local base plata, simples metálicos de manufactura europea en base cobre, compuestos de manufactura local, y compuestos de manufactura mixta, considerando a su vez la variedad de características tipológicas y estilísticas. Así se estableció la selección de siete objetos representativos de los ornamentos metálicos de la colección Giaí, que se presentan en la Figura 5.7.



Figura 5.7. Selección representativa de ornamentos metálicos de la colección Gia. Objetos metálicos simples de base cobre y manufactura local: a. y b. pendientes. Objetos metálicos compuestos de manufactura europea en base cobre: c. cascabel. Objetos metálicos simples de base plata y manufactura local: d. pendiente y e. f. cabeza discoidal de *tupu*. Objetos metálicos compuestos de manufactura combinada: g. cintilla para la cabeza -*trarilongko*-.

Considerando esta selección, fueron abordadas las próximas instancias metodológicas del examen técnico que implican la examinación individual de los objetos. Para ello fueron considerados los antecedentes sobre la trayectoria de la metalurgia Sur Andina, incorporando el contenido a las variables de análisis de los relevamientos individuales de los objetos seleccionados. Estas variables fueron integradas en sistemas de registro diseñados mediante el *File Maker* para las respectivas fichas técnicas de cada objeto. A continuación exponemos una breve síntesis del contenido de estas fichas, para cada objeto seleccionado.

Síntesis de relevamiento macroscópico de la selección de ornamentos metálicos

 	Objeto:	Pendiente-Aro	N° de reg.	PNNH-MP-giai-1213
	Denominación Museo			Adorno de metal-pendiente
	Denominación Cultural			—
	Procedencia			Neuquén: Pampa Inda – C. 3
	Categoría de objeto			Simple
	Materia/les			Metal-Base Cobre
	Dimensiones -alto, ancho, profundidad/espesor (cm)			4 x 5.3 x 0.1
	Peso (g)			7.5
	Manufactura			Artesanal-local
	Ubicación actual			Reserva técnica C

Pendiente triangular de aleación base cobre (1213): Posee cuerpo plano de espesor homogéneo y delgado, de forma triangular de base curva, con un diseño de semiesferas repujadas equidistantes en este borde curvo. En su extremo superior se observa un orificio enhebrado por un hilo, posiblemente de tendón animal. Dentro del conjunto se evidencia un pendiente análogo denominado **pendiente 1213 A**.

Sus características generales permiten asociar este pendiente a procesos de manufactura y estilos artesanales locales. Asimismo, sus características tipológicas representan períodos de transición dada durante la conquista temprana (Campbell 2004:80). Se plantea esto considerando la presencia de la decoración de superficial por repujado, característica de estas transiciones, y por el hecho de que esta tipología de carácter más inusual, aparenta ser producto de la re-utilización de un *tupu* de cobre.

 	Objeto:	Pendiente-Aro	N° de reg.	PNNH-MP-giai-1208
	Denominación Museo			Adorno de metal-pendiente
	Denominación Cultural			<i>Chaway Chapel</i>
	Procedencia			Neuquén: Pampa Inda-C.2
	Categoría de objeto			Simple
	Materia/les			Metal-Base Cobre
	Dimensiones -Alto, Ancho, Profundidad/Espesor (cm)			6.8 x 5.8 x 0.1
	Peso (g)			11
	Manufactura			Artesanal-local
	Ubicación actual			Reserva técnica C

Pendiente de cuerpo cuadrangular de aleación base cobre (1208): El cuerpo es plano, de espesor homogéneo y delgado. Posee un diseño de semiesferas repujadas en su zona central, e incisiones decorativas diagonales a todo el cuerpo y en los bordes, que apenas se observan por los productos de corrosión en la superficie. El cuerpo del pendiente se encuentra fragmentado en su ángulo superior izquierdo, por debajo de la zona de unión con el arco de suspensión. El arco es de sección cilíndrica con remate enroscado, se encuentra fragmentado,

permitiendo observar la sección cilíndrica. Se evidencia la unión posiblemente por soldadura. Dentro del conjunto se presenta un pendiente análogo **-pendiente 1207**.

De acuerdo a Campbell (2004), las características estilísticas de este pendiente permiten asociarlo a procesos de manufactura y estilos artesanales locales, de tipología asociada a la denominación de “aro cuadrado”. Esta es muy similar a la de los “aros cuadrangulares con muesca” **-pendiente 1214-** en su forma y manufactura. Se distingue primeramente por su confección en piezas separadas para el cuerpo y el arco de suspensión, con distintos tipos de unión entre estos, como remaches o soldaduras. Se presentan en versiones de superficie lisa y con decoraciones por repujado e incisiones. La incorporación de la unión y de las incisiones -a diferencia los aros cuadrangulares con muesca- permite asociar a este pendiente con períodos de la conquista temprana en adelante.

 	Objeto:	Pendiente-Aro	N° de reg.	PNNH-MP-giai-1205
	Denominación Museo	Adorno de metal-pendiente		
	Denominación Cultural	Chaway Chapel		
	Procedencia	Neuquén: Pampa Inda –Sin N° de cheque		
	Categoría de objeto	Simple		
	Materia/les	Metal de aleación Base Plata		
	Dimensiones -alto, ancho, profundidad/espesor (cm)	3.7x 4.1x(<0.1)		
	Peso (g)	3.75		
	Manufactura	Artesanal-local		
	Ubicación actual	Reserva técnica C		

Pendiente cuadrado de aleación base plata (1205): El cuerpo es plano, de espesor homogéneo y delgado. Posee un diseño de semi-esferas repujadas en su zona central, e incisiones decorativas diagonales a todo el cuerpo y en los bordes. Posee un faltante sobre su borde transversal derecho, que presenta su mayor fracción de pérdida en el ángulo superior derecho. En esta zona es donde se infiere que estuvo sujeto un arco de suspensión. Sus características estilísticas, siguiendo a Campbell (2004) se asocian a la denominada tipología de “aro cuadrado”, y se vincula fuertemente a la tipología del **pendiente 1208** de aleación base cobre. De acuerdo a esto se infiere que este arco fue confeccionado en otra pieza, pudiendo haber estado soldado. No se encuentra ningún pendiente homólogo en la colección que permita inferir características ausentes en este respecto al sistema de inserción del arco de suspensión.

Las características de este pendiente permiten asociarlo a procesos de manufactura y estilos artesanales locales. Si bien el trabajo en plata local remonta a tiempos pre-hispánicos, al igual que se desarrolló para el **pendiente 1208**, la tipología, especialmente en motivo y técnica decorativa, permite asociar a este pendiente con una cronología posterior al contacto. La implementación de las aleaciones base plata, permite plantear una diversidad de temporalidades en función de posibles aleaciones, hasta principios del siglo XIX, donde se da paulatino comienzo a la incorporación de las tipologías que se instauran y representan lo “Mapuche”. Si bien las decoraciones son indicadores tipológicos del período de transición en adelante, se considera que los acontecimientos dentro de los aproximados 250 años que abarca este período podrían ser vinculados a aleaciones y procesos de manufactura más específicos que permitan delimitar esta cronología. Desde esta perspectiva, el sistema de sujeción específico que no es posible de apreciar en este pendiente, hubiera sido de gran interés al momento de su asociación a procesos socio culturales, considerando distinciones entre sistemas de sujeción por remaches o de soldaduras.

 	Objeto:	Pendiente-Aro	N° de reg.	PNNH-MP-giai-1214
	Denominación Museo	Adorno de metal-pendiente		
	Denominación Cultural	Chaway Chapel		
	Procedencia	Neuquén: Pampa Inda – C. 3		
	Categoría de objeto	Simple		
	Materia/les	Metal-Base Plata		
	Dimensiones -Alto, Ancho, Profundidad/Espesor (cm)	7.3 x 6.2 x 0.1		
	Peso (g)	19.24		
	Manufactura	Artesanal-local		
	Ubicación actual	Reserva técnica C		

Pendiente rectangular con muesca, de aleación base plata (1214). De espesor homogéneo y delgado, cuerpo plano, liso, sin decoraciones. Posee un arco de suspensión de sección cilíndrica de remate enroscado. No se observaron rastros morfológicos que permitan determinar si la sección cilíndrica es maciza o hueca. El arco se desprende del cuerpo por medio de una muesca, que favorece la extensión del material hacia su arco. Esto permite inferir que fue confeccionado desde una sola pieza -no se evidencian soldaduras ni uniones. Sus características estilísticas se asocian a la denominada tipología de “aro cuadrangular con muesca”, descritas por varios de los autores mencionados (Campbell 2014:61) (Campbell 2015; Mera *et al.* 2015; Tesauro Regional Patrimonial Chileno). Dentro del conjunto posee un pendiente análogo denominado **pendiente 1214 A.**

Esta tipología realiza su aparición primero en materias primas de cobre, cuyos fechados más tempranos resultan del 1150+/-85. La incorporación de estos ejemplares en plata resulta más tardía -sin dejar el cobre-, verificándose los primeros registros en años posteriores al 1400 y que “por su contexto y fechas, muestran alcanzar hasta los primeros tiempos de la Conquista” (Campbell 2004:81). Se mantiene esta tipología vigente, coexistiendo ambas aleaciones, hasta finales del siglo XVIII, con una predominancia del cobre (Campbell 2004). Los registros de este tipo de pendiente señalan su uso en un extenso territorio de la Patagonia Sur Andina a ambos lados de la cordillera.

Las características tipológicas de este **pendiente 1214** pueden ser asociadas procesos de manufactura y estilos artesanales locales que se vinculan con una extensa cronología, desde períodos tempranos de contacto, o incluso previos, hasta finales del siglo XVIII. Esta tipología en aleación de base plata presenta registros tipológicos típicos de manufactura pre-contacto, aunque en este caso, su contexto de entierro parecería estar vinculado a períodos post contacto.

	Objeto:	Cabeza discoidal	N° de reg.	PNNH-MP-giai-1216
	Denominación Museo	Adorno de metal-pendiente		
	Denominación Cultural	<i>Tupu</i>		
	Procedencia	Neuquén: Pampa Inda – C. 3		
	Categoría de objeto	Simple		
	Materia/les	Metal-Base Plata		
	Dimensiones -Alto, Ancho, Profundidad/Espesor (cm)	5.4x6.8x0.1		
	Peso (g)	12		
	Manufactura	Artesanal-local		
	Ubicación actual	Reserva técnica C		

Cabeza discoidal de *tupu* de aleación base plata (1216), cuerpo circular-ovoide plano, de espesor homogéneo y delgado: Posee un diseño de semi-esferas repujadas alrededor del eje axial superior, y las mismas se disponen equidistantes en el borde externo. Sobre su eje axial superior en el centro de las semi-esferas se observa una perforación, que aparenta ser por punzonado –se observan rastros de corte definido en su borde-. Este orificio está centrado en la zona inferior. Poseen un faltante en su centro axial superior, por el que se interrumpe la continuidad de uno de los diseños que dan el estilo tipológico característico a las cabezas discoidales de este ornamento.

El *tupu* es un tipo de ornamento conformado por un disco y una aguja, cuya funcionalidad sería la de sujetar el manto a la altura del pecho. Posee diversas formas de manufactura en las que difiere principalmente si fue confeccionado en una sola pieza o no. La cabeza discoidal presenta recurrentemente en el borde el motivo de pequeñas semiesferas repujadas. Como también una cruz interior en el disco que puede estar grabada o acanalada. La solución de unión entre los discos y la aguja puede ser logada por soldadura o remaches. Si bien el material preferido para manufacturar el disco y la aguja es la plata, hay casos también en que la aguja es de hierro y/o el disco de cobre (Campbell 2004, Campbell 2015; Mera *et al.* 2015; Tesauo Regional Patrimonial Chileno).

Cuando la confección implementa agujas de hierro muchas veces lo único que se conserva es el disco. Por ello en este caso, se infiere que sobre la zona del faltante pudo haber estado sujeto el alfiler de la cabeza discoidal, que posiblemente haya sido de hierro. La presencia de algunos productos de corrosión rojizos en superficies puntuales de la cabeza discoidal -ver evaluación de deterioros- podrían ser asociados con el contacto a productos de corrosión de un alfiler de hierro. Bajo el borde del faltante, se observan dos perforaciones triangulares equidistantes al eje axial. Estas podrían ser la representación de la parte inferior de las cuatro perforaciones características mencionadas.

La esencia tipológica del *tupu* -aguja con cabeza discoidal- es originaria de los Andes Centrales y en las regiones de Patagonia se presenta en la mayoría de los casos su disco manufacturado en plata. De acuerdo a los registros evaluados por Campbell (2004) se infiere que esta pieza realizó su ingreso a las regiones Sur Andinas durante los siglos XVI-XVII y ya se instauró con claridad en momentos coloniales tempranos. Esta es de las pocas piezas que ha seguido en uso en la sociedad mapuche -ver Figura 5.5.

En este sentido, para esta cabeza discoidal podemos partir de la atribución de un período que podría abarcar desde momentos tempranos de la conquista, dada su materia prima en plata y las decoraciones por repujado. No obstante, como hemos mencionado, si bien estas características son indicadores tipológicos de período de transición en adelante, se considera que los acontecimientos dentro de los aproximados 250 años que abarca

este período podrían ser vinculados a aleaciones y procesos de manufactura más específicos que permitan delimitar esta cronología. Desde esta perspectiva, el sistema de sujeción específico entre la cabeza discoidal y la aguja, resulta complejo de apreciar, lo que podría aportar información de gran interés al momento de su atribución a un contexto socio cultural más acotado. Del mismo modo, esta pieza solo es representada por la cabeza discoidal y se desconocen las características específicas que podría haber tenido la aguja. Desde esta perspectiva, se proyecta más adelante la investigación analítica del deterioro rojizo mencionado, a los fines de profundizar en las características del *tupu*.

	Objeto:	Cascabel	N° de reg.	PNNH-MP-giai-1211 B
	Denominación Museo		Adorno de metal	
	Denominación Cultural		—	
	Procedencia		Neuquén: Pilhué – C.2	
	Categoría de objeto		Compuesto	
	Materia/les		Metal-Base Cobre	
	Dimensiones -alto, ancho, profundidad/espesor (cm)		3x3x3	
	Peso (g)		7.45	
	Manufactura		Artesanal-local	
	Ubicación actual		Reserva técnica C	

Cascabel de aleación base cobre (1211 B): Cascabel de aleación base cobre, de manufactura europea. De cuerpo hueco de espesor delgado, con escrupulillo en su interior. La dificultad de observación en esta región impide determinar el tipo de material del mismo. De acuerdo a sus rasgos en el sistema del gancho y de la sección media transversal, que une dos semi-esferas, se infiere su confección en más de una pieza. Dentro del conjunto posee un cascabel análogo de misma procedencia -Pilhué C. 2-, denominado **cascabel 1211 A**.

Los cascabeles son indicadores de períodos de contacto por sí mismos. Su desarrollo se da en el contexto de la industria metalúrgica de latón en Europa/ España, desde siglo XV en adelante (Pollard y Batt 2006). En el escenario de la Patagonia estos eran implementados desde la Conquista Temprana por los extranjeros para el comercio e intercambio con los grupos locales (Pérez de Arce 1986). En su contexto local, este cumplía un rol ornamental y simbólico, y solía formar parte de los ornamentos corporales en vinculación con propiedades sonoras. En relación con estas propiedades sonoras, cumple un rol fundamental la pieza interior del cascabel, denominada escrupulillo, del que se desconoce su materialidad por no poder acceder a la observación del interior del objeto. Los autores considerados para los relevamientos, no especifican posibles materiales para la confección de este escrupulillo.

Para el caso de este cascabel se desconoce el entorno de su hallazgo, su posición respecto a otros objetos de esta procedencia, lo que imposibilita la vinculación del objeto con alguna función o posición específica dentro de un ornamento. Dentro de su contexto específico de procedencia, además del cascabel análogo mencionado, se registran en inventarios del conjunto diversos tubos de cobre de manufactura local.

	Objeto:	Cintilla	N° de reg.	PNNH-MP-giai-1239
	Denominación Museo		Ornamento corporal	
	Denominación Cultural		Trarilongko	
	Procedencia		Sin especificación	
	Categoría de objeto		Compuesto- Mixto	
	Materia/les		Metal base Cobre, tendón animal, <i>chaquiras</i>	
	Dimensiones -Alto, Ancho, Profundidad/Espesor (cm)		45	
	Peso (g)		3	
	Manufactura		Artesanal-local	
	Ubicación actual		Reserva técnica C	

Dedal de aleación base cobre (1239): Objeto compuesto por dedales, chaquiras e hilo de tendón animal que las enhebra conformando una cintilla de la que cuelgan los dedales a lo largo. Se infiere que esta cintilla fue implementada como ornamento en la cabeza bajo la denominación de *trarilongko*. Esta tipología compleja de ornamento, antecede el contacto y materiales europeos. Dentro de las manifestaciones pre-contacto se confeccionaban con materiales como cuentas de conchilla y piedras *-llangkas-* y campanillas de conos conformados por láminas, que posteriormente durante los períodos de transición fueron sustituidas por cuentas de vidrio y dedales/cascabeles respectivamente. Dentro de la complejidad de este ornamento, focalizaremos en la implementación de los dedales.

La presencia de dedales en este ornamento, es indicador de períodos de contacto por sí mismo. El desarrollo y manufactura de este objeto se da, al igual que en el caso de los cascabeles, en el contexto de la industria metalúrgica de latón en Europa/ España, desde siglo XV en adelante y cumplían el importante rol de intercambio comercial en el escenario de la Patagonia. Asimismo, en su contexto local su rol ornamental y simbólico también solía formar parte de los ornamentos corporales en vinculación con propiedades sonoras. La tipología de “campanilla” a veces asociada a la forma de conos, o de dedales, entre otras diversas versiones, es en su esencia tipológica, característica de diversas temporalidades y espacialidades Centro y Sur Andina.

Relevamiento visual macroscópico de deterioros: identificación, naturaleza y extensión

Finalizando los relevamientos exhaustivos dentro del examen técnico, se aborda la inspección y registro de los tipos de productos de degradación y su distribución en la superficie individual de cada objeto. En esta primera instancia de identificación prevaleció la distinción de los deterioros en función de sus características macroscópicas. Estos aspectos fueron registrados en un mapa de deterioros individual para cada objeto, donde se indica la presencia y distribución de los productos de degradación, distinguiendo las regiones de acuerdo a las características relevantes de cada deterioro, como sus tonalidades -ej. producto de degradación rojizo-, estructuras que manifiesta -concreción, depositación-, referenciadas mediante un código de colores como muestran las figuras 5.8 y 5.9. Producto de este registro, se pudo observar una gran similitud en el patrón de deterioros de los objetos de un mismo tipo de aleación base. Por ello, en la instancia de evaluación de deterioros a continuación, sintetizaremos la evaluación de los patrones de deterioro para cada objeto, según la aleación base principal sea cobre o plata, ya que es la misma Información que describiríamos individualmente. De este modo, para el registro y evaluación de deterioros se planteó un único sistema de clasificación de los deterioros, que acompaña los mapas de deterioro en cada figura 5.8 y 5.9.



Referencias de tipos de deterioros

- | | |
|--|--|
| (1) Abrusiones superficiales (superficie metálica expuesta)..... | |
| (2) Productos de corrosión rojizos..... | |
| (3) Productos de corrosión verdosos | |
| (4) Producto de corrosión gris/lavanda..... | |
| (5) Ennegrecimiento/oscuramiento..... | |
| (6) Concreciones..... | |
| (7) Depositiones blanquecinas..... | |
| (8) Fisuras/ agrietamiento..... | |

Figura 5.8. Mapas de deterioro de aleaciones base cobre.



Referencias de tipos de deterioros

- | | |
|--|--|
| (1) Abrasiones superficiales (superficie metálica expuesta)..... | |
| (2) Productos de corrosión rojizos..... | |
| (3) Productos de corrosión verdosos | |
| (4) Producto de corrosión gris/lavanda..... | |
| (5) Ennegrecimiento/oscurecimiento..... | |
| (6) Concreciones..... | |
| (7) Depositiones blanquecinas..... | |
| (8) Fisuras/ agrietamiento..... | |

Figura 5.9. Mapas de deterioro de aleaciones base plata.

Evaluación de deterioros

En general para todos los objetos, se establece que los patrones de deterioro observados son consistentes con su trayectoria de vida relevada, puesto que presentan productos de degradación característicos de contextos arqueológicos funerarios, y productos de degradación asociados al entorno museológico. Durante la evaluación se propone vincular cada tipo de deterioro de estos patrones, con sus posibles procesos y productos teóricos de degradación de acuerdo a cada entorno específico. Para ello fueron considerados los diversos aspectos en referencia factores de interacción desarrollados durante el capítulo 2.

De este modo, se contemplan a continuación los deterioros para cada tipo de aleación, considerando los fenómenos de degradación susceptibles de ocurrir en función del entorno arqueológico funerario y museológico. En ambos casos, la evaluación pondera interacciones propiciadas por la presencia de los posibles materiales circundantes de cada objeto. En este sentido, las problemáticas contextuales detectadas en los relevamientos complejizan esta postulación para interacciones posibles en el entorno arqueológico. Por otro lado, desde la evaluación de deterioros, la asociación e interpretación de sus procesos de formación, podría aportar información relevante para postulación de una contextualización más precisa de estos objetos en referencia a su disposición original.

Ornamentos de aleación base cobre

Las aleaciones base cobre en contextos arqueológicos, independientemente de la composición y especies específicas, tienden principalmente a interactuar electroquímicamente con el entorno desde la reacción de los iones de cobre con el oxígeno. El producto característico resulta en un óxido de cobre (I), generalmente bajo la estructura específica de minerales cuprita $\text{-Cu}_2\text{O-}$, de coloración rojiza a marrón. Otras formaciones en condiciones muy extremas, como alta temperatura, pueden dar lugar a la formación de compuestos menos comunes, como la tenorita, óxido de cobre (II) -CuO- de coloración negra.

Respecto a la cuprita, si bien esta es conductora y posee capacidades de difusión que posibilitan otras interacciones, dependiendo su proceso de formación puede disponerse en una capa compacta distribuida homogéneamente en toda la superficie. Esta disposición particular puede ser protectora del sustrato adyacente, ya que una disposición homogénea puede impedir el ataque adicional del cobre y ralentizar los procesos de corrosión, especialmente en suelos de bajo contenido de cloruros. Por otro lado, si la disposición de la pátina es heterogénea, la formación inicial de cuprita puede interactuar con las especies químicas del entorno, dando lugar a la conformación de diversos productos que varían en tonalidades entre verdes, azules y amarillas, dependiendo de los compuestos iónicos asociados (Gahrib 2014).

Simultáneamente, las especies metálicas en aleación con el cobre, como arsénico, azufre, estaño, cinc, plomo, entre otras, también tienden a la conformación de sus respectivos óxidos, carbonatos, u otros compuestos minerales. La propensión de cada especie metálica a estas reacciones depende principalmente de la relación de los potenciales de óxido-reducción de todas las especies metálicas involucradas en la aleación. De este modo, existen diversos cambios en los mecanismos de interacción y productos conformados de acuerdo a la aleación particular (Scott 2002). Asimismo, en aleaciones se pueden dar otros procesos, como el de dilución selectiva de especies metálicas secundarias, que pueden producir su migración de la estructura metálica.

De este modo, si bien algunos mecanismos de interacción de las aleaciones de base cobre pueden vincularse a diversas aleaciones, puesto que provienen de propiedades del cobre, de presencia común en todas, otros mecanismos y compuestos específicos se encuentran íntimamente ligados a las especies involucradas en la aleación particular. Como ya mencionamos que se parte de la ausencia de información específica sobre la composición de las aleaciones de los objetos, por lo que los deterioros evaluados tuvieron en cuenta procesos y productos teóricos de interacción que permitan abarcar todas las aleaciones de cobre posibles en estos. Estas posibilidades se plantean de acuerdo a las composiciones relevadas durante los antecedentes arqueológicos de la selección de estudio, sintetizados en la Figura 5.5., y abarcan cobre nativo, cobre arsenical, cobre por

reducciones de sulfuros, latón y bronce. Los productos de formación más típicos para estas aleaciones, en función de sus contextos arqueológico funerario y museológico, son sintetizados en la siguiente Tabla 5.1.

Teniendo en cuenta los procesos y productos de interacción posibles en estas aleaciones base cobre, considerando sus agentes de degradación para entornos arqueológicos funerarios y entornos museológicos de exposición y guarda, a continuación, se expone la evaluación de cada tipo de deterioro, representado de acuerdo a las regiones relevadas en los respectivos mapas de deterioro.

Posibles productos de degradación de aleaciones base cobre					
Tipo de compuesto	Color	Denominación mineral	Fórmula química	Contexto	
				Arqueológico	Museo
Óxido de Cu (I)	Rojizo-Marrón	Cuprita	Cu_2O	Si	SI
Óxido de Cu (II)	Oscuro-Negro	Tenorita	CuO	Si	No
Óxido de Sn	Blanquecino -gris-turquesa	Cassiterita	SnO_2	Si	SI
Óxido de Pb (II)	amarillo, rojo o marrón	Litargirio	PbO	Si	
Carbonatos básicos de Cu	Verde esmeralda oscuro	Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Si	No
	Azul	Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Si	No
Carbonato de Cu, Zn	Verde pálido perlado	Auricalcita	$(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	Si	No
Carbonato de Cu, Zn	Verdoso - azul cielo	Rosacita	$(\text{Cu, Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	Si	No
Carbonato de Na, Cu	Azul claro brillante - azul verdoso	Calconatronita	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Si	No
Carbonato de Pb	blanquecino-gris-amarillo-marrón				
Silicato de Cu	Verde claro	Crisocola	$(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	Si	No
Cloruro binario Cu	Verde pálido grisáceo	Nantokita	CuCl	Si	No
Cloruro de Cu	Verde claro brillante	Atacamita y polimorfos	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Si	No
Sulfuro binario de Cu	Oscuro-negro-verde	Covellita	CuS	No	SI
Sulfuro de Cu	Negro-gris	Calcocita	Cu_2S	No	SI
Sulfuro de Sn	Gris o negro	Estannita	SnS	Si	No
Sulfato básico de Cu	Verde-amarillo	Brocantita	$\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	Si	No
Sulfato básico de Cu	Verde claro a azulado	Antlerita	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	Si	No
		GALENA			
Sulfato de Cu, Pb	Azul verdoso- azul cielo	Caledonita	$\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6$	Si	No
Fosfato de Cu, Pb	Verde oliva-Brillante	Libethenita	$\text{Cu}_2\text{PO}_4(\text{OH})$	Si	No
Acetatos de Cu	Verdigrís	Acetato de cobre dihidratado	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	No	Si
		Hidroxiheptaacetato de cobre dihidratado	$\text{Cu}_4(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	No	Si
		Formitato de cobre tetrahidratado	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	No	Si

Tabla 5.1. Productos típicos de degradación intrínseca de aleaciones base cobre considerando entornos arqueológicos funerarios y entornos de museo. Basado en Oudbashi *et al.* (2019), Martínez y Alonso (2011), Fortes y Travieso (2010), Cronyn (2003) y Scott (2002).

Tipo y distribución de deterioros de ornamentos base cobre

Abrasiones (1): Se identifican en regiones de la superficie de los objetos de aleación base cobre a excepción del dedal 1239. Se observan en zonas puntuales del reverso del **pendiente 1208** y de la base del **cascabel 1112 B**. Mientras que en el anverso del **pendiente 1213** abarcan una región central de la superficie del anverso. En todos los casos es posible apreciar los efectos mecánicos de las abrasiones y áreas en donde la superficie metálica sin productos de degradación se encuentra parcialmente expuesta.

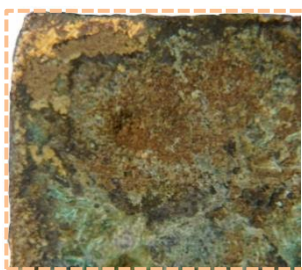
La presencia de las abrasiones es vinculada a factores antrópicos de degradación, en referencia a los acontecimientos relevados en antecedentes de la selección. Se atribuyen a las limpiezas abrasivas realizadas en la década del 90. Durante los relevamientos realizados en el museo para evaluar los registros de estas intervenciones, se identificó el producto de limpieza original implementado para esta práctica, identificado como bicarbonato de sodio³¹. Este producto es de uso relativamente común para retirar manchas de algunos metales con baja reactividad, no obstante, su uso no siempre es apropiado para las limpiezas de superficies metálicas, especialmente de carácter arqueológico. Los residuos de este producto podrían favorecer algunos mecanismos de interacción químicos no deseados en el microentorno de guarda de los objetos.

Además, la presencia de estas abrasiones y su distribución heterogénea e intercalada con otros productos de degradación, promueve a la inestabilidad química de las superficies metálicas adyacentes desde las regiones inmediatas a la transición.

Detalle de abrasiones



Pendiente 1208
Lupa estereoscópica 16x



Pendiente 1213
Lupa estereoscópica 8x



Cascabel 1112B
Lupa estereoscópica 8x

Producto de corrosión rojizo (2): Este producto se observa altamente involucrado con la estructura de los objetos, en una estratificación adyacente a la superficie metálica. Su disposición estratigráfica y coloración permiten inferir que es producto intrínseco de degradación asociado con la presencia de cuprita -Cu₂O-.

Generalmente, en contextos de entierro la cuprita es la primera alteración en formarse, por lo que se presenta inmediata al sustrato original, como en este caso. Asimismo, en estos entornos, se favorece su formación por la interacción de iones de cobre con compuestos orgánicos con tendencia a la oxidación, como los aldehídos. Estos se encuentran en la descomposición de las proteínas animales, tejidos animales y vegetales y como producto de la actividad de microorganismos (Scott 2019).

La cuprita en entornos arqueológicos adquiere una alta conductividad eléctrica y permite el transporte de iones de cobre a través de los estratos de la pátina primaria que conforma, dando lugar a la disolución de los iones de cobre en las moléculas de agua y su posterior precipitación, que los dispone a la conformación de las pátinas secundarias, características de los iones disponibles para la interacción (Gahrib 2014).

En estos objetos, se observa mayor presencia de este producto en la superficie del **pendiente 1208**, en una estratificación intercalada entre marrón y rojiza, de aspecto poroso. Mientras que en el **pendiente 1213** y el

³¹ Ref. Etiqueta de caja del producto: "Bicarbonato de soda". Envasado en Argentina por DROGAL S.A.C.I.F.I.

cascabel 1211 B, se observa en una menor distribución superficial. En el caso del **pendiente 1213**, se presenta focalizado en la región superior del anverso, en disposición más compacta. En los bordes de las regiones de abrasión, en transición con el producto de corrosión verdoso se puede observar adyacente a la matriz. Para el caso del cascabel, se observa focalizado mayormente sobre una franja central transversal al volumen de la esfera, y en zonas puntuales del gancho y base. Por último, el **dedal 1239** es considerado un caso especial dada su degradación manifestada mayormente por la presencia de costras insolubles en su superficie. No obstante, en zonas donde estas costras han sido desprendidas, se evidencia un estrato de coloración marrón que puede ser producto de la presencia de cuprita en la mezcla de la concreción.

A excepción de este dedal, en el resto de los objetos la disposición de este producto sobre la superficie retiene mayormente la textura y topografía de las superficies metálicas, lo que posibilita identificar las incisiones decorativas, como en el caso del anverso del **pendiente 1208**.

Detalle de transición entre productos rojizos y otros



Pendiente 1208

Lupa estereoscópica 8X



Cascabel 1211B

Microscopio óptico 16X

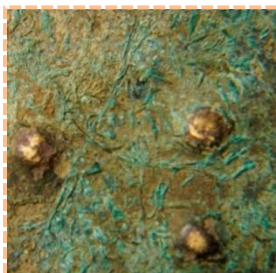
Producto de degradación verdoso (3): Este producto se observa en todos los objetos, en estratificación mayormente adyacente al producto de coloración rojiza (2), y en estratificación superior a incrustaciones (6) para el caso del dedal. Su presencia en todos los casos se atribuye a fenómenos intrínsecos de degradación de procesos de formación secundaria de la cuprita y de los óxidos de las especies secundarias metálicas de la aleación.

De acuerdo a las especies iónicas específicas abundantes que hubo en el medio, los productos de estos objetos pueden ser relacionados con la formación de compuestos de cobre relativamente estables, como carbonatos, silicatos, fosfatos. Pueden dar lugar a la conformación de productos inestables como cloruros, relacionados con el deterioro denominado “enfermedad del bronce”, cuya presencia plantea problemas complejos de conservación (Barrio Martín 2020). Dependiendo del compuesto específico y las condiciones de formación, las tonalidades verdosas varían y se disponen en estructuras macro y microscópicas particulares. En estos objetos se manifiesta en diversas tonalidades y morfologías de acuerdo a cada uno. Considerando las presentes tonalidades del color verdoso, fueron descartados ciertos compuestos referenciados a la figura 5.11. Su distribución de carácter heterogéneo en las superficies de los dos pendientes y del cascabel, permite asociarlas con pátinas inestables. Se puede establecer que abarca mayor proporción en la superficie del **pendiente 1213** y el **cascabel 1211 B**. En estos se presenta en coloración verdosa oscura, disposición relativamente compacta en la

superficie. Aunque en el caso del **cascabel 1211 B**, se manifiesta la presencia de regiones verdosas más claras en erupciones puntuales irregulares, estas serán abordadas desde su carácter de concreción (7).

En el **pendiente 1208** se manifiesta en una región puntual central conformando un patrón particular, de coloración verde-turquesa intensa, y de disposición diagonal, en direcciones opuestas desde su anverso y su reverso, que se aprecia en la observación del mapa de deterioros. Adicionalmente, en este pendiente se ha evidenciado la presencia de fibras capilares altamente comprometidas en la estructura formativa de estos productos.

Detalle de producto de degradación verdoso



Pendiente1208

Lupa estereoscópica 8X

Oscurecimiento/ennegrecimiento (5): La presencia de regiones ennegrecidas se manifiesta de manera focalizada y en transición con el producto de corrosión verdoso especialmente en los **pendientes 1213 y 1208**. Puede estar vinculada con diversos productos de degradación de las aleaciones de cobre en ambos entornos. En entornos arqueológico puede deberse a la presencia de óxido de estaño, casiterita, u óxidos y carbonatos de plomo de características marrones que pueden contribuir a este oscurecimiento. La presencia de agentes contaminantes como el azufre, especialmente en microambientes de museo, puede dar a la conformación de sulfuros de cobre como la covellita y la calcocita, y sulfuros de plomo, todos de estas tonalidades oscuras.

Deposiciones blanquecinas (6): Se manifiestan de manera focalizada en la superficie de todos los objetos a excepción del dedal. Las deposiciones se observan en estratificación superior a la de los productos de coloración verdosa, lo que permite inferir que su formación fue posterior.

Pueden ser producto de la deposición incipiente de compuestos del entorno, que no llega a conformar costras o concreciones. En estos objetos, pueden ser producto de procesos tanto en el entorno arqueológico como museológico. Una posibilidad es que se deban a la presencia de compuestos iónicos provenientes del entorno arqueológico, propensos a la conformación de sales inorgánicas en un nuevo entorno. En cambio, en microambientes de museo, pueden ser producto de alteración producidos por sistemas de almacenamiento o exposición inadecuados, que dan lugar a la formación de algunas sales inorgánicas y orgánicas de esta coloración. Estas pueden conformarse en base a los compuestos previos, o bien por la presencia de compuestos ajenos, como los residuos de productos de limpieza.

En la superficie de estos objetos, las características de estas depositaciones varían. En el anverso del **pendiente 1213**, se observan en el centro con disposición irregular y heterogénea. Las características morfológicas y distribución, podrían clasificarse también como un deterioro de concreción. Para este caso, dado que se evidencian intervenciones de limpieza, se infiere que pudo haberse formado por reacciones no deseadas de los carbonatos de sodio con el entorno. En el **pendiente 1208** se presenta en el anverso adyacente a productos de coloración rojiza, mientras que, en el reverso, conforma una transición con concreciones puntuales. En el **cascabel 1211 B**, se evidencian distribuidas sobre productos de coloración verdosa y rojiza, en zonas puntuales. En estas superficies presentan aspecto pulverulento, opaco.

Detalle de depositaciones blanquecinas



Pendiente 1213
Lupa estereoscópica 8X



Pendiente 1208
Lupa estereoscópica 8X

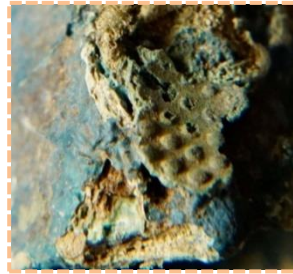


Cascabel 1112B
Lupa estereoscópica 8X

Concreciones (7): Se presentan en mayor o menor proporción en todos los objetos especialmente involucradas con los productos de coloración verdosa y depositaciones blanquecinas. Se destaca su presencia en el volumen mayoritario del **dedal 1239** en el que manifiestan un aspecto poroso y pulverulento. En el caso de este dedal, pueden ser producto de la microsegregación de compuestos sedimentarios que conforman una costra insoluble sobre la superficie. La coloración de esta varía de acuerdo a las especies iónicas y contaminantes del entorno, y puede adquirir la coloración de los iones del cobre por la migración de los mismos hacia la superficie en entornos donde se favorece este transporte. Este tipo de concreciones en general resultan químicamente inertes, aunque su conformación microporosa puede acumular humedad y contaminantes; su distribución heterogénea puede producir focos de corrosión en las transiciones. Su presencia en el **dedal 1239** obstruye totalmente la textura y aspecto de la superficie original.

Por otra parte, en regiones puntuales del **cascabel 1211 B** se manifiestan concreciones de coloración verdosa-clara, que por sus características morfológicas permiten asociarse con procesos de formación de alta reactividad en la superficie del sustrato de cobre.

Detalle de concreciones



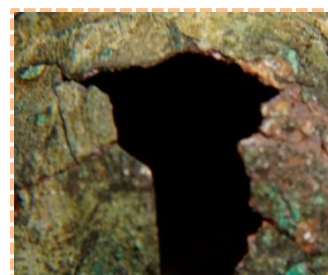
Dedal 1239
Lupa estereoscópica 8X



Cascabel 1211 B
Lupa estereoscópica 8X

Grietas (8): Se manifiestan en el **pendiente 1208** y **cascabel 1211 B** abarcando regiones puntuales. En ambos casos el aspecto de los bordes gastados permite inferir que su proceso de formación fue durante su período durante el entierro. En el **pendiente 1208** se evidencia en los bordes de rotura entre el cuerpo del pendiente y el arco de suspensión. En el **cascabel 1211 B**, se observa una distribución de microfisuras multidireccionales, en la base del mismo. En este caso, considerando la posibilidad de que este objeto haya sido implementado como instrumento sonoro, se vinculan con un posible estrés mecánico relacionado al impacto del escrupulillo en el interior.

Detalle de grietas



Pendiente 1208
Lupa estereoscópica 8X



Cascabel 1112B
Lupa estereoscópica 8X

Ornamentos de aleación base plata

En líneas generales la plata como metal resulta más estable que el cobre. Esto implica que es menos propensa a la interacción con especies circundantes, por lo que sus procesos y productos típicos de degradación son más acotados respecto a los listados anteriormente para el cobre. No obstante, este metal es susceptible a la interacción con algunas especies, como el azufre y el oxígeno. Los átomos superficiales en mayor desequilibrio pueden interactuar con estas especies de la atmósfera dando lugar a reacciones de oxidoreducción (Costa 2001). Las reacciones iniciales de oxidación en entornos muy particulares como los arqueológicos, puede dar lugar a la conformación de algunos productos de corrosión más complejos en la plata.

Respecto a su conformación, este metal en estado puro puede contener hasta un 3% de impurezas como cobre, plomo e incluso hierro. Generalmente se encuentra conformado por aleaciones con otras especies metálicas secundarias, principalmente cobre. Algunos mecanismos de interacción de las aleaciones pueden variar de acuerdo a los porcentajes específicos de las especies involucradas en la aleación. Especialmente en aleaciones de plata con contenido de cobre, los materiales pueden experimentar procesos de corrosión selectiva del cobre (Costa 2001).

Del mismo modo que durante la evaluación de aleaciones de cobre, considerando que se parte de la ausencia de información específica sobre la composición de las aleaciones en los objetos de plata, durante la evaluación a continuación se tendrán en cuenta procesos y productos teóricos de interacción que permitan abarcar todas las aleaciones de plata posibles para estos objetos. Al igual que durante la evaluación de aleaciones base cobre, estas posibilidades se plantean de acuerdo a las composiciones relevadas durante los antecedentes arqueológicos de estos objetos, sintetizadas en la Tabla 5.2., y abarcan plata nativa, aleaciones de plata y cobre, y aleaciones de plata y cuproníquel.

Posibles productos de degradación de aleaciones base plata					
Tipo de compuesto	Color	Denominación mineral	Fórmula química	Contexto	
				Arqueológico	Museo
Sulfuro de Ag	oscuro-negro	Argentita	Ag ₂ S	No	Si
Cloruro de Ag	púrpura-marrón gris lavanda	Cloroargirita	AgCl	Si	No
Bromuro de Ag	gris lavanda- marrón	Bromoargirita	AgBr	Si	No
Compuestos de Cu por corrosión selectiva	rojizo-verdoso	-	Cu ⁺ , Cu ⁺⁺	Si	Si

Tabla 5.2. Características de los productos típicos de degradación intrínseca de aleaciones base plata, considerando entornos arqueológicos funerarios y entornos de museo. Basado en Costa (2001), Cronyn (2003), Fortes y Travieso (2010), Marchand, Guilmont *et al.* (2014), Angelini y Batmaz (2014).

Tipo y distribución de deterioros de ornamentos base plata

(1) Abrasiones: Se identifican en zonas de la superficie de los tres objetos de aleación base plata. Se observan en una zona puntual del centro del reverso del **pendiente 1214**, y en zonas aldeanas a los bordes del reverso de la **cabeza discoidal 1216**. En el **pendiente 1205** se manifiesta por la distribución de microabrasiones en diversas direcciones que abarcan una gran proporción de la superficie. En todos los casos es posible apreciar los efectos mecánicos de las abrasiones en zonas en donde la superficie metálica sin productos de degradación es posible de apreciar.

Su presencia al igual que para los objetos de cobre es vinculada a factores antrópicos de degradación, en referencia las limpiezas abrasivas realizadas en la década del 90. Durante los relevamientos realizados en el museo para evaluar los registros de estas intervenciones, se identificó el producto de limpieza original implementados en estas prácticas, consistente en un producto genérico limpiametales de nombre comercial “Brasso”³². Este producto no es recomendable para procedimientos de limpieza dado su carácter abrasivo. Asimismo, los posibles residuos de este producto podrían favorecer algunos mecanismos de interacción químicos no deseados en el microentorno de guarda de los objetos.

La presencia de estas abrasiones y su distribución heterogénea e intercalada con otros productos de degradación, promueve a la inestabilidad química de las superficies metálicas adyacentes a esta transición.

Detalle de abrasiones



Pendiente 1214
Lupa estereoscópica 8X



Cabeza discoidal 1216
Lupa estereoscópica 8X



Pendiente 1205
Lupa estereoscópica 8X

Producto de corrosión gris/lavanda (4): Este producto se observa en disposición adyacente al sustrato metálico de los objetos a excepción del **pendiente 1205**. Su tonalidad y distribución se manifiestan de manera heterogénea. Su coloración característica y aspecto poroso/finamente granular y opaco, permiten asociar este producto al fenómeno intrínseco de interacción de aleaciones de plata en entornos arqueológicos funerarios, que da lugar a la formación cloroargirita (AgCl).

Si bien su mecanismo de formación aún resulta poco explorado, algunos autores sugieren que es basado en la existencia previa de óxidos de plata que, en presencia de productos de descomposición orgánica como amoníaco, nitratos, ácido acético, entre otros, solubilizan y ionizan, disponiendo a los iones de plata a interacción con especies de cloro y bromo presentes en el entorno (Costa 2001; Cronyn 2003; Fortes y Travieso 2010, Marchand *et al.* 2014). Estas especies presentes en el entorno pueden provenir de los productos de descomposición de materia orgánica, como tejidos animales o vegetales, madera y cuero, que liberan cloro y bromo en forma de compuestos orgánicos halogenados durante su degradación. Asimismo, el suelo y agua subterráneos pueden contener naturalmente cloro y bromo en forma de sales, como cloruros y bromuros.

³² Ref. Etiquetado del producto “Brasso Limpiametales”. BRASOVORA S.A. Industria argentina. Producto a abrasivo a base de silicio

Bajo estas condiciones los procesos de interacción de la plata dan lugar a la formación de un mineral que puede presentar un balance variable entre cloruros y bromuros. Las condiciones para la formación de este compuesto son bien específicas y se dan únicamente en entornos arqueológicos funerarios sedimentarios, aerobios y en presencia de humedad.

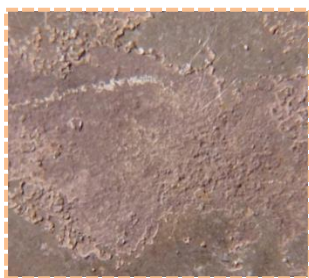
Una vez formado el compuesto, en presencia del entorno favorable y rico en cloruros y bromuros, se crea una reacción continua con los átomos subyacentes de plata, que da lugar al incremento de volumen del producto hasta formar pequeñas costras, vinculadas a estadios más avanzados de este proceso. El cloruro de plata no crea una capa protectora, ya que los iones de cloro y plata pueden difundir por la estructura porosa. Por lo tanto, en presencia de cloruros el metal puede transformarse completamente en este mineral. La conformación de este compuesto en detrimento de iones metálicos del sustrato produce la fragilización del material.

El crecimiento de este compuesto generalmente se dispone en dos capas: una capa exterior porosa y una capa interna compacta. La capa interna se encuentra adyacente a la superficie original, compuesta por los óxidos de plata disociados y cloruros. Es de aspecto compacto y contiene fases ricas en oxígeno. Por encima de la superficie original, el cloruro de plata precipita en la capa exterior porosa y más grande incorporando también especies del suelo. La capa exterior porosa puede permitir la penetración de agua y la difusión de los cloruros. La presencia de otras especies metálicas en la aleación no parece modificar este mecanismo de corrosión de la plata.

En estos pendientes el compuesto se presenta cubriendo la mayor proporción de las superficies, a excepción de las regiones sometidas a intervenciones de limpieza. En ambos casos su espesor y tonalidades se manifiestan de manera heterogénea. Especialmente en la cabeza discoidal es posible apreciar la fragilidad y delgadez del estrato que conforma este compuesto, puesto que presenta un fragmento en peligro de desprendimiento. Especialmente en el **pendiente 1214**, en algunas regiones puntuales se manifiesta como concreciones, mientras que en otras se evidencia de aspecto más compacto hasta su transición con productos de oscurecimiento (5).

El crecimiento del compuesto relativamente epitáctico es posible de inferir puesto que las texturas de la superficie metálica de la **cabeza discoidal 1216** han sido retenidas y son posibles de observar. Asimismo, en este objeto presenta desprendimientos “jóvenes” del estrato, evidenciando la superficie metálica debajo. En algunos casos, esta superficie metálica se ve más opaca y oscurecida, lo que puede indicar qué fragmentos del estrato de corrosión se desprendieron primero que otros.

Detalle de producto gris lavanda



Pendiente 1214
Lupa estereoscópica 8X



Cabeza discoidal 1216
Lupa estereoscópica 8X

Oscurecimiento (5): Este producto se encuentra en distribución heterogénea y relativamente localizada en regiones de los tres objetos de plata. Este se da principalmente por la contaminación de sulfuros en las microatmósferas de los entornos museológicos. En la mayoría de los casos, el componente principal de la película resultante es argentina, vinculada a la presencia de gases en la atmósfera, conteniendo iones de azufre en azufre reducidos, sulfuro de hidrógeno y compuestos orgánicos de azufre, como el sulfuro de carbonilo y el dimetildisulfuro. Estos compuestos son emanados por materiales incorrectos de sistemas de guarda o exposición, como gomas o pinturas.

El crecimiento de la película suele ser rápido al comienzo del proceso, y tiende a disminuir con el tiempo si se forman productos superficiales relativamente estables. A medida que la película se espesa, el color y la reflexión de la superficie cambian de tonos de interferencia luminosa a una película de color marrón y, finalmente, negra.

En estos objetos se manifiesta como un velo adyacente al sustrato metálico, y se presentan especialmente en el **pendiente 1205**. Asimismo, la superficie parcialmente expuesta por las intervenciones de limpieza evidenciadas en las dos **piezas 1214 y 1216** pudo haber sido susceptible a la interacción con posibles contaminantes de azufre del entorno museológico. En estas dos piezas el oscurecimiento se manifiesta en transición con producto de degradación gris lavanda. Si bien la argentita es de carácter relativamente estable y puede formar una pátina protectora sobre las superficies, es un indicador de contaminantes atmosféricos en contextos actuales del objeto que pueden a su vez afectar otros materiales del entorno.

Productos de corrosión verdoso (3): La presencia de un producto de esta coloración es asociada a productos de degradación del cobre, incluso en aleaciones base plata. Se vincula a procesos intrínsecos de interacción, por corrosión selectiva del cobre en estas aleaciones. La diferencia de potencial electroquímico entre las fases ricas en plata y ricas en cobre en las aleaciones de plata, promueve el fenómeno de corrosión selectiva del cobre. Considerando que la mayoría de los objetos de plata contienen cobre en su composición, este fenómeno de corrosión selectiva puede observarse a menudo, incluso en los casos de corrosión leve. Con el tiempo, y en función de la reactividad del entorno, el fenómeno observado inicialmente solo en la superficie puede propagarse hacia el interior del material. El resultado final es un material que se desintegra macroscópicamente a lo largo de sus bordes de grano.

Se evidencia principalmente en la superficie del anverso y reverso de la **cabeza discoidal 1216**. En base a la procedencia conocida de este objeto, Pampa Inda C. 3, se consideró la presencia de objetos de aleación de cobre en el mismo entierro, pudiendo corroborar que dentro del conjunto se encuentran diversas piezas de cobre de manufactura mayormente local. Considerando la presencia de aleaciones cobre en el entorno de este pendiente, no se descarta que su presencia sea producto de la contaminación superficial con los productos de corrosión de cobre de objetos de aleación base cobre cercanos.

Productos de coloración rojiza (3): La presencia de productos de degradación de esta coloración en aleaciones base plata es asociada a productos típicos de degradación de otras especies metálicas, como de hierro o cobre. Puede estar asociada a productos de corrosión selectiva del cobre de la matriz metálica, aunque este proceso generalmente tiende a conformar productos verdosos de cobre. Es posible también, que sea considerada como fenómenos de interacción ajena al sustrato original, por contaminación superficial de procesos de degradación de otras especies metálicas.

Este producto se manifiesta únicamente en la superficie del reverso de la cabeza discoidal, en disposición focalizada en la región superior. En base a los antecedentes arqueológicos colectados, se plantea posible que esta cabeza discoidal haya sido asociada a una aguja de hierro. En este caso, la presencia del producto de degradación se asocia a un producto de interacción ajeno al sustrato de plata, que involucra la contaminación de los productos de corrosión de la aguja de hierro

Detalle de producto de corrosión verdoso



Pendiente 1214
Lupa estereoscópica 8X

Detalle de producto de corrosión rojizo



Cabeza discoidal 1216
Lupa estereoscópica 8X

Deposiciones blanquecinas (6): La presencia de estos productos en aleaciones de base plata se asocia a fenómenos de interacción ajenos al sustrato. Este producto se manifiesta únicamente en la superficie de la **cabeza discoidal 1216** en distribuciones localizadas del anverso y reverso. Puede ser producto de la interacción de posibles residuos de limpieza con el microentorno del museo.

Detalle de depositaciones blanquecinas



Cabeza discoidal 1216
Lupa estereoscópica 8X

Fisuras (8): En ambos casos el aspecto erosionado de los bordes permite inferir que su proceso de formación fue durante su período durante el entierro. Para el caso de la **cabeza discoidal 1216** estas podrían ser vinculadas con posibles procesos de fragilización producidos por la formación de cloroargirita.

Detalle de propagación de fisura



Pendiente 1205
Lupa estereoscópica 8X

Cabeza discoidal 1216
Lupa estereoscópica 8X

Valoración de estabilidad de objetos de base cobre y plata en función del patrón de deterioros

Considerando las observaciones anteriores sobre cada deterioro/región, de cada objeto de acuerdo a su aleación base, se evalúa la estabilidad integral a largo plazo de los objetos, considerando procesos y productos de interacción desde ambos factores de interacción, y ponderando los factores de estabilidad como fueron considerados durante el capítulo 4.

En primer lugar, atendiendo a de los factores intrínsecos de los objetos, se plantea a necesidad de establecer variables de análisis específicas de la composición y estructuras en la materia prima de estos objetos, que permitan ponderar factores de inestabilidad vinculados con el vicio inherente. Desde esta evaluación, la dinámica de interacción permite plantearse únicamente por la complejidad de los ornamentos en relación a sus materiales involucrados en la confección. Así, consideramos a los objetos complejos, como el **cascabel 1211 B**, y el **dedal 1239**, potencialmente inestables. En el caso del cascabel, dado que se desconoce la materia prima confeccionando el escrupulillo en su interior, se adiciona un factor de potencial inestabilidad proporcionado por la dinámica de interacción entre los dos materiales, externo e interno, conformando este objeto.

En segundo lugar, la presencia de los productos de degradación en distribución heterogénea, especialmente en transición con las abrasiones por limpieza, presenta en sí misma un factor de inestabilidad superficial de la matriz metálica expuesta, donde se pueden favorecer interacciones no deseadas en condiciones microambientales particulares de acuerdo a cada aleación y producto conformado. Respecto al origen -propio o ajeno-, se establece que el patrón de deterioros relevado para ambos tipos de aleaciones permite detectar la presencia predominante, por un lado, de productos de degradación propios de los materiales durante su tiempo en el entorno arqueológico. Por otro, predomina la presencia de productos de degradación provenientes del entorno museológico, ocasionados por agentes antrópicos vinculados principalmente a las intervenciones de limpieza y sus daños mecánicos ocasionados -abrasiones-. Otros agentes de este entorno pudieron vincularse con el patrón en referencia a la presencia de contaminación atmosférica de los microentornos de exposición y guarda.

En tercer lugar, la identificación de los productos propios se asocia a interacciones químicas, de efecto continuo en el sustrato de los objetos. La ausencia de información hasta el momento, respecto a la composición específica tanto del sustrato como de estos productos, nos impide considerar su dinámica de interacción y reactividad del producto. Puesto que varios productos de aspecto óptico similar pueden variar significativamente en su

composición y, por lo tanto, en su carácter reactivo, la evaluación de este aspecto requiere de otras instancias de abordaje del diagnóstico. La presencia de otros productos no identificados, posiblemente de procedencia ajena, plantea la necesidad de establecer su propensión a las interacciones químicas con el sustrato, considerando la presencia de especies particulares en su composición, que condicionan la reactividad del compuesto.

Cuarto, respecto al alcance volumétrico de los productos, la presencia mayoritaria de productos considerados propios, plantea la necesidad de establecer el alcance volumétrico de estos en relación con la posible pérdida de matriz metálica. Esto implica la visualización de la estratigrafía de los objetos, que también requiere del abordaje de otras instancias.

La evaluación de los objetos y sus deterioros en función de las variables en torno a la estabilidad, es sintetizada en la Tabla 5.3. en la que se evidencian diversos aspectos requeridos de profundizar en relación con las características constitutivas de los materiales y sus productos de degradación. Otros aspectos de los deterioros fueron posibles de ponderar, como la distribución homogénea o heterogénea, y el carácter mayormente continuo de mecanismos químicos en la formación de los productos, y en estado latente de reactividad, que permitieron considerar un carácter inestable de los objetos. En este sentido, la inspección visual realizada, basada en el desconocimiento de la aleación base, resulta insuficiente para atribuir un grado de estabilidad. Especialmente, retomando las consideraciones en torno a la dinámica de interacción específica para el cascabel, se considera fundamental establecer el tipo de material que compone su interior para ponderar las dinámicas de interacción de este objeto.

Producto de degradación	Entorno de procedencia	Origen	Estadio	Reactividad	Tipo de evento
Cobre y Plata					
(1) Abrasiones	Museológico	Externo	Incipiente	Inerte	Discreto
Cobre					
(2) Producto rojizo	Arqueológico	Propio	Medio	Pasivo	Continuo
(3) Producto Verdoso	Arqueológico	Propio	Depende de características intrínsecas de la matriz y del producto		Continuo
(5) Oscurecimiento	Museológico	Propio	Incipiente	Pasivo	Continuo
(6) Deposiciones blanquecinas	Arqueológico	Depende de características intrínsecas de la matriz y del producto			Continuo
	Museológico				Continuo
(7) Concreciones	Arqueológico	Propio	Medio	Depende de características intrínsecas de la matriz y del producto	Continuo
(8) Grietas-Fisuras	Arqueológico	Propio	Medio	Depende de características intrínsecas de la matriz	Continuo
	Arqueológico	Externo	Medio	Inerte	Discreto
Plata					
(4) Producto Gris/ Lavanda	Arqueológico	Propio	Medio	Depende de características intrínsecas del producto y condiciones del entorno	Continuo
(5) Oscurecimiento	Museológico	Propio	Medio	Depende de características intrínsecas de la matriz y del producto	Continuo
(3) Producto Verdoso	Arqueológico	Propio	Incipiente	Depende de características intrínsecas de la matriz	Continuo
	Arqueológico	Externo	Incipiente	Depende de características intrínsecas del producto y materiales presentes en el entorno	Discreto
(2) Producto Rojizo	Arqueológico	Propio	Medio	Depende de características intrínsecas de la matriz	Continuo
	Arqueológico	Externo	Medio	Depende de características intrínsecas del producto y materiales presentes en el entorno	Discreto
(6) Deposiciones Blanquecinas	Museológico	Externo	Incipiente	Depende de características intrínsecas del producto	Continuo
(8) Grietas-Fisuras	Arqueológico	Propio	Medio	Depende de la composición y proceso de manufactura de la matriz	Continuo
	Arqueológico	Externo		Inerte	Discreto

Tabla 5.3. Variables de estabilidad de los objetos en función de sus deterioros

Conclusión del examen técnico

Durante las instancias de examinación se han mencionado los desafíos de abordar el estudio de esta colección partiendo de una ausencia casi total de información. Producto de esta instancia se logró un significativo acercamiento hacia los aspectos histórico/simbólicos de la selección de ornamentos y del conjunto al que representan. De esta manera fue posible distinguir a cada ornamento de acuerdo a su tipología y estilos decorativos, en vinculación con un contexto socio-cultural. De ese modo, se atribuye la relevancia del conjunto de ornamentos metálicos, representativos de un importante periodo de la historia andina norpatagónica, caracterizado por diversas transiciones socio-culturales. No obstante, mencionamos que esta atribución temporal, abarca alrededor de 250 años de historia y que es precisamente la profundización en el estudio contextual de estos materiales, que puede colaborar con definir marcos temporales con mayor precisión.

Desde la perspectiva de la conservación integral, la ausencia de esta información de la colección abarca una problemática que va más allá del análisis de los aspectos materiales de estos objetos, y que atiende a sus condiciones contextuales. En términos de su conservación, el abordaje de estos aspectos contextuales resulta fundamental para avanzar en las instancias metodológicas del diagnóstico. De este modo, surge el primer interrogante primario de esta examinación considerando las problemáticas contextuales: **¿Es posible delimitar marcos cronológicos más específicos para estos ornamentos?**

Desde los aspectos que permiten ponderar la estabilidad de los objetos en relación a sus procesos de degradación y deterioros, se plantean también interrogantes primarios. El primer interrogante y más general, atiende a la identificación de materiales no observables hasta esta examinación, como el escrupulillo en el interior del **cascabel 1211 B**: **¿De qué material es cada parte que compone a cada ornamento? ¿De qué aleación específica es cada ornamento? ¿La composición de los productos de degradación se mantiene constante en regiones variadas? ¿Los productos de degradación son de origen externo o propio? ¿Son productos activos o inertes? ¿Varía la proporción de alma metálica de las piezas en función de sus deterioros?**

El desarrollo de los interrogantes primarios permitió plantear como problemáticas principales, la ausencia de información sobre la composición de los materiales constitutivos y los posibles procesos de manufactura de los ornamentos. Estos dos aspectos, asimismo condicionan tanto la profundización de los marcos temporales como el modelado de procesos y productos de interacción más específicos.

De este modo, se plantean los cuatro aspectos principales problematizados para todos los objetos de la selección, en relación a: A) el tipo de composición de las materias primas de cada objeto, B) el proceso de fabricación de cada objeto, C) marcos temporales, y D) el tipo de productos de degradación. De acuerdo a estos, se profundizó en los interrogantes primarios, más específicos, en vinculación con las regiones del mapa de deterioro de cada objeto de la selección. El desarrollo de estos interrogantes es sintetizado en la siguiente Tabla 5.4.

Aspectos problematizados		Interrogantes orientadores	REGIÓN	
Cobre y Plata				
A) Materias primas	C) Marco temporal	¿qué composición específica posee cada aleación ?	(1) Abrasiones	
		¿Qué materiales específicos confeccionan los objetos compuestos?		
B) Proceso de manufactura		¿cuál fue su proceso de manufactura?		
C) Procesos y productos de degradación		¿son productos propios de degradación?	(2)-(8) Todos los productos	
		¿afectan al sustrato?		
		Cobre		
		¿Es cuprita?	(2) Producto rojizo	
		¿Es producto reactivo?	(3) Producto Verdoso	
		¿Es producto estable?		
		¿Son óxidos o sulfuros?	(5) Oscurecimiento	
		¿Es producto de carbonatación?	(6) Concreciones	
		¿Es producto remanente de limpiezas?	(7) Deposiciones blanquecinas	
		Plata		
		¿Es cloroargirita ?	(4) Producto Gris/ Lavanda	
		¿Es producto de formación de sulfuros?	(5) Oscurecimiento	
		¿Es producto de corrosión selectiva del sustrato?	(3) Producto Verdoso	
		¿Es producto de corrosión ajeno al sustrato?	(2) Producto Rojizo	
		¿Es producto remanente de limpiezas?	(6) Deposiciones Blanquecinas	

Tabla 5.4. Interrogantes generales y focalizados en aleaciones base cobre y plata.

Así, siguiendo las instancias metodológicas propuestas en el capítulo 4, se consideran los interrogantes orientadores desde los cuatro aspectos problematizados para esta selección de objetos, para atender a su resolución mediante la implementación de técnicas analíticas. Considerando la próxima instancia en relación a la implementación de técnicas analíticas, estos interrogantes en función de regiones específicas de los mapas de deterioros, permitirán plantear los respectivos diseños de muestreo.

CAPÍTULO 6

INVESTIGACIÓN ANALÍTICA DEL DETERIORO DE LA SELECCIÓN DE OBJETOS METÁLICOS DE LA COLECCIÓN GIAI

En el capítulo 5, como producto de las revisiones y evaluaciones exhaustivas, se definieron los interrogantes orientadores. Estos fueron planteados de acuerdo a regiones específicas de cada objeto y estructurados en relación a los aspectos problematizados; aquí son retomados para dar lugar al desarrollo de hipótesis.

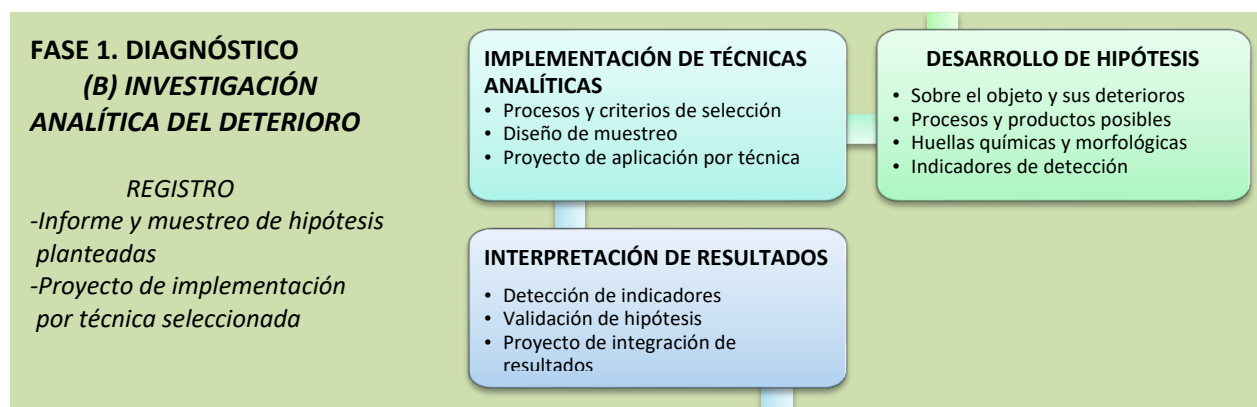


Figura 6.1. Instancia metodológica de Investigación analítica del deterioro con tres etapas: desarrollo de hipótesis, implementación de técnicas analíticas e interpretación de resultados

Desarrollo de Hipótesis

Las hipótesis proponen la presencia de posibles fenómenos en respuesta a cada interrogante orientador particular, con el objetivo de establecer indicadores de detección; estos permitirán a su vez, validar analíticamente la presencia de cada fenómeno. Ante cada interrogante propuesto, se plantearon una o más hipótesis, para contraponer diversos fenómenos posibles. Se retoma la estructura de interrogantes presentada en el capítulo 5, exponiendo cada hipótesis propuesta en la Tabla 6.1.

Si bien la formulación de cada hipótesis requirió de un planteo de fenómenos de manera individual, para su desarrollo, fueron estructuradas de acuerdo a los aspectos problematizados en general: A) materias primas, B) el proceso de manufactura, C) marcos temporales y, D) procesos y productos de degradación. Para cada uno de estos puntos se consideran antecedentes teóricos particulares, que plantean sus propias dinámicas de desarrollo y formulación de las hipótesis. Esto permitió advertir la presencia de fenómenos específicos representados por huellas químicas y/o estructurales, las cuales tienen indicadores químicos y estructurales. Bajo parámetros de detección específicos, su presencia/ausencia permite validar o refutar una hipótesis.

Interrogantes orientadores	Hipótesis		Región
A) Materias pimas			
¿Qué composición específica tiene el material?	Cobre		(1) Abrasiones acceso a matriz
	H1	aleaciones binarias o ternarias de latón	
	H2	aleaciones binarias o ternarias de bronce	
	H3	Materias primas de objetos compuestos	
		composición similar a la de material exterior	
	Plata		
	H4	plata nativa	
	H5	aleaciones binarias de plata con cobre	
H6	aleaciones de plata con con cuproníquel		
B) Proceso de manufactura			
¿Cuál fue su proceso de manufactura?	Cobre y Plata		
	H7	martilleo o laminado a bajas temperaturas	
D) Procesos y productos de degradación			
¿Son productos de degradación propoios del sustrato?	H8	presencia variable de alma metálica	desde (2) productos rojizos, hasta (7) concreciones
	H9	vinculadas a H1-H5	(8) Fisuras
Cobre			
¿Es cuprita?	H10	presencia de óxidos de cobre (I)	(2) Producto rojizo
¿Es producto reactivo?	H11	presencia de cloruros	(3) Producto Verdoso
¿Es producto estable?	H12	presencia de carbonatos, silicatos, sulfatos	
¿Son óxidos o sulfuros?	H13	presencia de sulfuros	(5) Oscurecimiento
	H14	oxidación de especies metálicas secundarias	
¿es producto de carbonatación?	H15	presencia de silicatos/ carbonatos, impurezas + cloruros (H9)	(6) Concreciones
	H16	presencia de silicatos, impurezas + compuestos de cobre (H12)	
¿Es producto remanente de limpiezas?	H17	presencia de residuos de limpieza	(7) Deposiciones blanquecinas
	H18	presencia de sales organicas	
Plata			
¿Es cloroargirita ?	H19	presencia de cloroargirita	(4) Producto Gris-Lavanda
¿Es producto de formación de sulfuros?	H20	presencia de argentita	(5) Oscurecimiento
¿Es producto de corrosión selectiva del sustrato?	H21	producto de corrosión selectiva del cobre	(3) Producto Verdoso
¿Es producto de corrosión ajeno al sustrato?	H22	producto de corrosión de hierro (III)	(2) Producto Rojizo
	H23	producto de corrosión selectiva del cobre	
¿Es producto remanente de limpiezas?	H24	presencia de residuos de limpieza	(6) Deposiciones Blanquecinas

Tabla 6.1. Hipótesis planteadas en función de los interrogantes orientadores y zonas específicas de los objetos.

Describiremos a continuación, el planteo propuesto para el desarrollo de cada tipo de hipótesis destacando los indicadores planteados y los parámetros de detección establecidos.

A) Hipótesis sobre materias primas

Para este planteo se consideraron las variaciones composicionales posibles de las aleaciones base cobre y base plata de acuerdo a los antecedentes socioculturales y las características tipológicas y estilísticas de cada ornamento, sintetizadas en la Figura 5.5. Teniendo en cuenta estas características, se propone la presencia de aleaciones posibles, representadas por sus huellas químicas y estructurales referentes a una cada composición específica de una aleación.

Respecto de las huellas químicas, se establecen indicadores químicos de detección referidos a las especies metálicas constitutivas de la aleación, e indicadores proporcionales de detección, referidos a porcentajes específicos que presentan las especies químicas en la conformación de determinado compuesto. De este modo, validar la presencia de los compuestos propuestos, se establecieron parámetros de detección de indicadores a nivel multielemental, de manera de establecer la detección de más de una especie química involucrada en un compuesto. Por otro lado, se plantea parámetros de detección cuantitativos de límites de detección con una alta sensibilidad, del orden de las partes por millón; distinguiendo así, aleaciones singulares y factores de inestabilidad en su formulación.

Asimismo, se fueron propuestas las huellas estructurales representativas de cada composición, entendidas como la estructura cristalina y microestructura características. De este modo fueron establecidos indicadores de detección referidos al patrón cristalográfico característico, e indicadores de las fases correspondientes a una aleación.

Por otro lado, respecto a las materias primas de objetos compuestos, se presenta el caso puntual del cascabel 1211B, confeccionado con una pieza inaccesible en su interior, denominada escrupulillo. Atendiendo a las posibles materias primas constituyendo el escrupulillo, con el fin de establecer la compatibilidad en las interacciones entre este y el resto del objeto, fueron propuestas hipótesis apostando a validar la presencia o ausencia de una materia prima similar a la del material exterior. En la materia primera interior, se propone así la presencia de aleaciones similares a las propuestas en el exterior del cascabel, consideradas en las hipótesis H1 y H2. La detección de los indicadores en el escrupulillo implica, por un lado, la necesidad de acceder al interior del objeto. Por otro, implica establecer parámetros de detección comparables de los indicadores internos y externos, que puede ser planteada desde características cualitativas.

B) Procesos de manufactura

La evaluación de este proceso fue considerada únicamente para los ornamentos de manufactura local. De manera similar que para el planteo de hipótesis sobre materias primas, se consideró que los procedimientos tecnológicos implementados pueden ser vinculados a procesos socio culturales acotados. De este modo fueron evaluados los antecedentes socio culturales desarrollados, en conjunto con características tipológicas y estilísticas de los objetos, para ser vinculadas con posibles procesos de manufactura -sintetizados en la Figura 5.5. Puesto que esta hipótesis orienta el planteo de un fenómeno estructural, se proponen huellas estructurales características, en este caso, de un proceso de laminado o martillado en frío. Se consideraron indicadores de detección de este fenómeno, por un lado, a la textura metalográfica direccional de los granos. Por otro, a la ausencia de procesos de recristalización de los granos. Asimismo, las propuestas elaboradas ponderaron registros de relevamientos y evaluación de deterioros de cada ornamento, para plantear indicadores microtopográficos referentes a la homogeneidad del espesor y rastros de fabricación.

C) Marcos temporales

La delimitación de marcos temporales se contempla, al igual que los procesos de manufactura, únicamente para los ornamentos de manufactura local, ya que la atribución de un marco temporal más acotado, se vincula fuertemente a las materias primas y procesos de manufactura específicos. Con respecto a los objetos de manufactura europea, considerar la contextualización tecnológica y sus cambios a lo largo del tiempo excede los

objetivo específicos de este trabajo. Por lo tanto, el planteo de hipótesis para los marcos temporales se desarrolló de manera integrada a las hipótesis anteriores.

D) Procesos y productos de degradación

Desde los interrogantes formulados, se orienta al planteo de una o varias hipótesis que permitan proponer para cada deterioro, los posibles procesos de degradación y sus manifestaciones físicas y químicas. El desarrollo de estas hipótesis se basa en los procesos y productos teóricos de degradación posibles para materiales de composiciones y procesos de manufactura propuestos en las hipótesis H1 a H7, en entornos arqueológicos y museológicos, como fueron sintetizados en los procesos y productos del capítulo 2 y la evaluación de deterioros del capítulo 5.

Considerando esto, por un lado fueron propuestas hipótesis en relación a la presencia de productos de composición específica conformando cada deterioro, apostando a validar la presencia de alguno de los compuestos relevados en las Tablas 5.1 y 5.2 de la evaluación de deterioros. Cada hipótesis plantea la presencia de estos posibles compuestos, representados por sus huellas químicas y estructurales. Las huellas químicas representativas de estos compuestos permitieron plantear indicadores químicos en referencia a las especies identitarias de cada compuesto, e indicadores proporcionales de estas especies. De este modo, se establecieron para estos indicadores, parámetros de detección multielemental, que permitan identificar simultáneamente más de un indicador referente a un compuesto, y que consideren una alta sensibilidad de cuantificación. Los indicadores proporcionales, plantean parámetros de detección cuantitativos, con sensibilidad de las ppm, fueron establecidos con el fin de identificar el aumento o la aparición de especies indicadoras en cada compuesto, respecto de las especies características de la matriz, y de los compuestos conformando los productos aledaños.

Respecto a las huellas estructurales representativas de cada compuesto conformado, se plantean indicadores cristalográficos que pueden ser unívocamente vinculados con un compuesto específico, independientemente de su similitud química. De ese modo, la detección de un patrón característico, es indicador de la presencia de ese compuesto. Asimismo se plantea la detección de indicadores estructurales microtopográficos que aportan al interpretación de los procesos de formación de los compuestos.

Por otro lado, se proponen hipótesis que vinculan la presencia de los fenómenos propuestos, con transformaciones o manifestaciones físicas características del material. En este caso, la hipótesis H8, propone la presencia de pérdida –parcial o total- de matriz metálica desde el interior de cada ornamento hacia la superficie, en regiones de deterioros identificados como propios. Independientemente del producto específico que se pueda conformar, este planteo apunta a verificar la cantidad de matriz metálica perdida para la formación de los productos, así como la relación proporcional de esta respecto a la de estos productos de degradación. Esto implicó el planteo de indicadores químicos y cuantitativos de detección en parámetros estratigráficos, que permitan establecer comparativamente las modificaciones composicionales del interior del material respecto a su superficie. Este caso, al igual que el caso de la materia prima en el interior del cascabel, plantea la necesidad de acceder al interior del objeto, y de establecer parámetros de detección comparables de los indicadores interiores hacia la superficie, que pueden ser cualitativos.

Finalmente, teniendo en cuenta las dinámicas planteadas para el desarrollo de estos cuatro tipos de hipótesis, presentamos a continuación una síntesis de su desarrollo individual, desatacando las huellas químicas y estructurales, los respectivos indicadores establecidos y los parámetros de detección específicos para su validación, en la Tabla 6.2. De este modo, mediante la propuesta de indicadores y sus parámetros específicos de detección se aborda a continuación la implementación de técnicas analíticas.

Región	Hip.	Huellas		Indicadores de detección		Parámetros de detección		
		química	estructural	químico	estructural	químico	estructural	
A) Materias primas								
(1) Abrusiones acceso a matriz	Cobre							
	H1	Cu 70 %wt; Zn (25±5) % wt; Pb 2 %wt (+)	micro estructura	Zn<15%,Pb%2,	fases y patrón	composicoinal multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	
	H2	Cu 88%wt; Sn 12%wt (+)		Sn<%10				
	H3	Materias primas de objetos compuestos						
		H1-H2	H1-H2	H1-H2	H1-H2	composicional cualitativo	cristalográfico micro estructural	
	Plata							
	H4	Ag 98±1,%wt;Cu <2±0.5,%wt (+)	micro estructura	Cu>2%	fases y patrón	composicional multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	
	H5	Ag 90 ±3 % wt; Cu 6±3%wt (+)	micro estructura	Cu<4-12>%wt	fases y patrón			
	H6	(Cu 70% wt; Zn 10 %wt; Ni 20%wt); (Cu 75%wt – Ni 25%) (+)	micro estructura	Ni <25-30>; Zn<18-12>; Cu<70-75%>	fases y patrón			
	B) Proceso de manufactura							
H7	Cobre y Plata							
	-	textura cristalográfica	-	orientación preferencial- presencia o ausencia de granos recristalizados	-	textura cristalográfica		
D) Procesos y productos de degradación								
desde (2) hasta (7)	H8	–	micro topografía irregular	–	variación micro estructural estratigráfica	composicional estratigráfica	micro estructural estratigráfico	
(8) Fisuras	H9	–	propagación en microestructura	–	vinculadas a H1-H5	–	micro topográfico	
Cobre								
(2) Producto rojizo	H10	Cu2O	micro estructura	predominancia de Cu + disminución de especies aleantes + Incremento significativo de Oxígeno	patrón característico	composicoinal multielementl ppm	cristalográfico micro estructural	
(3) Producto Verdoso	H11	CuCl; Cu2Cl(OH)3	micro estructura	predominancia de Cl respecto de zona (1) y productos + disminución de especies aleantes secundarias	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	
	H12	CuCO3.Cu(OH)2; (Cu,Zn)2(CO3)2(OH)6; CuSiO3.Cu3(SO4)2(OH)4	micro estructura	predominancia de Ca,Si,C, Al, Zn, Pb, Sn respecto de zona (1) y productos + disminución de especies aleantes secundarias	patrón característico			
(5) Oscurcimiento	H13	CuS, Cu2S, SnS,	micro estructura	predominancia de S respecto de la zona (1) + disminución de especies aleantes secundarias	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	
	H14	SnO,PbO,	micro estructura	predominancia de Sn, Zn, Pb	patrón característico			
(6) Concreciones	H15	Ca, Si, Fe, Al + H10	micro estructura	Incremento en Si,Fe, Al + H10	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	
	H16	Ca, Si, Fe, Al + H11	micro estructura	Incremento en Si,Ca,C + H11	patrón característico			
(7) Deposiciones blanquecinas	H17	NaCl, SiO, AlO,	micro estructura	Predominancia de Na, Si, Al respecto de zona (1)	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	
	H18	Cu(CH3COO)2.2H2O; Cu4(OH)(CH3COO)7.2H2O; Cu(HCOO)2.4H2O	micro estructura	–	patrón característico	–	cristalográfico micro estructural	
Plata								
(4) Producto Gris-Lavanda	H19	AgCl	micro estructura	predominancia de Cl respecto de zona (1) y de otros productos + disminución de especies aleantes secundarias	patrón característico AgCl	composicoinal multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	
(5) Oscurcimiento	H20	Ag2S	micro estructura	Predominancia de S respecto de zona (1) y de otros productos	patrón característico AgS	composicoinal multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	
(3) Producto Verdoso	H21	Cu<5% en matriz (+)	micro estructura	H11-H12				
(2) Producto Rojizo	H22	Fe2O3	micro estructura	Predominancia de Fe respecto de zona (1) y de otros productos	patrón característico Fe2O3	composicoinal multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	
	H23	Cu<5% en matriz (+)	micro estructura	Cu<5% en matriz (+)				
(6) Deposiciones Blanquecinas	H24	SiO, AlO, NaCl,	micro estructura	Predominancia de Al, Cl, Na respecto a zona (1) y de otros productos	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	cristalográfico micro estructural	

Tabla 6.2. Hipótesis desarrolladas destacando huellas químicas y estructurales, indicadores y parámetros de detección.
(*)Valores estimables esperados, basados en valores de Figura 5.5.,Tablas 5.1. y Tabla 5.2.

Implementación de técnicas analíticas

La implementación de las técnicas analíticas implicó tomar en cuenta las características de detección establecidas para cada indicador propuesto. Más abajo, sintetizamos el proyecto de implementación elaborado

para cada técnica, un único diseño de muestreo por objeto, los procedimientos de implementación de cada técnica y los resultados obtenidos.

Procesos y criterios de selección

Para este proceso se plantea el foco en el tipo de parámetros de detección establecidos para las hipótesis. Estos parámetros fueron agrupados y evaluados en función del tipo de hipótesis, como se expone en la Tabla 6.3.

Hipótesis		Parámetros de detección de indicadores	
		químicos	estructurales
A) materias primas	H1,H2, H4,H5	multielemental -cuantitativo- ppm	cristalográfico - micro estructural
B) proceso de manufactura	H6	–	micro esructurales - de textura
D) procesos y productos de degradación	H3,H7	multielemental cualitativo - estratigráfico	micro estructural-estratigráfico
	H9	H1-H5	H6
			micro topográfico
	H10,H24	multielemental - cuantitativo- ppm	cristalográfico - micro estructural
			micro tipográfico
Homogeneidad composicional		multielemental - cuali-cuantitativo	–

Tabla 6.3. Parámetros de detección establecidos para los indicadores en relación a las hipótesis planteadas.

Los parámetros de detección permiten distinguir a las diversas técnicas analíticas de caracterización consideradas –ver Tabla 3.3. De este modo, para su selección fueron vinculados los parámetros propuestos en la Tabla 6.3, con las técnicas de caracterización y criterios de prioridad según la mínima perturbación y manipulación de los ornamentos: se contemplaron características experimentales e instrumentales de las técnicas, priorizando evitar preparaciones superficiales de los materiales, el ingreso de los objetos enteros y la posibilidad de puntualizar mediciones en diversas zonas en un solo muestreo.

Teniendo en cuenta estas consideraciones y los indicadores químicos que atienden a parámetros de detección multielemental, cuantitativo y de límites de detección en ppm, se propuso la implementación de PIXE. Por otro lado, para la detección de indicadores estructurales cristalográficos y microestructurales de textura, fue propuesta la implementación de DRX. La detección de indicadores cristalográficos resulta especialmente fundamental para la validación de hipótesis sobre los procesos y productos de degradación. Esto es puesto que entre algunos compuestos se presentan similitudes en sus indicadores químicos que pueden dificultar la distinción de dos compuestos similares. Mientras que las huellas estructurales permiten plantear indicadores cristalográficos vinculados unívocamente a un compuesto. De este modo, la implementación de esta técnica permite complementar la información requerida para la validación de hipótesis en relación a los productos de degradación posibles.

Por otro lado, se destacan los indicadores químicos y estructurales para validar fenómenos planteados al interior de los objetos, bajo parámetros de detección denominados estratigráficos. Las hipótesis referentes a la detección del tipo de metiera prima de la pieza interior del cascabel, y a la detección de pérdida de matriz metálica, plantean estos indicadores. Para validar ambos casos, se requiere la detección composicional comparativa de diversas áreas y profundidades de un mismo objeto. Teniendo en cuenta la prioridad de minimizar perturbaciones e intervenciones en los ornamentos, se descartó la posibilidad de generar cortes estratigráficos en estos ornamentos. De este modo, se propone la implementación de técnicas de *imaging* por

transmisión, complementando la información de tomografías de rayos X y neutrones, que permiten analizar las características mencionadas en el interior de los ornamentos de manera no destructiva.

Por último, atendiendo garantizar la representatividad composicional de las regiones puntuales, se estableció la implementación complementaria de SEM/EDS. La posibilidad de realizar mediciones composicionales multielementales inmediatas, permite ejecutar diversas mediciones en ambas caras o vistas de los objetos, y validar la homogeneidad composicional de cada producto/región. Adicionalmente, esta técnica permite la detección de indicadores microestructurales y microtopográficos planteados para reforzar la validación de algunas hipótesis. La observación de las superficies mediante esta técnica implementando electrones retrodispersados, permite la distinción composicional cualitativa de algunos productos de degradación ricos en especies metálicas, respecto de otros.

De ese modo, para abordar los aspectos problematizados en esta selección de ornamentos, se propuso la implementación complementaria de cuatro técnicas analíticas de caracterización de materiales: SEM/EDS, PIXE, DRX, e *IMAGING* TRX-TN. Los parámetros de detección anteriormente sintetizados, se exponen en vinculación con las técnicas seleccionadas en la siguiente Tabla 6.4. En esta, se adiciona la distribución composicional en relación a la validación de homogeneidad composicional de cada región evaluada.

Indicadores	Parámetros de detección	TÉCNICA
químicos	multielemental - cuantitativo- ppm	PIXE
	multielemental - cuali-cuantitativo-	SEM-EDS
	composicional estratigráfico	TRX-TN
estructurales	micro estructural	DRX
	textura	DRX-Textura
	micro topográfico	SEM-EDS
	microestructural estratigráfico	TRX-TN

Tabla 6.4. Parámetros de detección vinculados con técnicas de caracterización seleccionadas.

Considerando esta selección, vinculamos en la Tabla 6.5. el planteo de la implementación de cada técnica en relación a cada hipótesis y región específica. Esto permite dar paso al proyecto de implementación de las técnicas, comenzando por el diseño de muestreo dedicado a la implementación de cada técnica en regiones específicas del objeto.

Reg.	Hip.	INDICADORES		Parámetros de detección		Técnica de caracterización	
		químico	estructural	químicos	estructural	química	estructural
(1)	A) Materiaas primas						
	Cobre						
	H1	Zn<15%,Pb%2,	fases y patrón	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
	H2	Sn<%10					
	Materias primas de objetos compuestos						
	H3	H1-H2	H1-H2	composicional cualitativo	cristalográfico micro estructural	TN-TRX	
	Plata						
	H4	Cu>2%	fases y patrón	composicional multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
	H5	Cu<4-12>%wt	fases y patrón				
	H6	Ni <25-30>%, Zn<18-12>%, Cu<70-75>%	fases Cu, Cu-Ni y patrón				
	B) Prceso de manufactura						
	Cobre y Plata						
H7	-	orientación preferencial, presencia o ausencia de granos recristalizados	-	textura cristalográfica	-	DRX	
D) Procesos y productos de degradación							
(2) a (7)	H8	variación composicional estratigráfica	variación microestructural estratigráfica	estratigrafía composicional	estratigrafía estructural y micro estructural	TN-TRX	
	H9	-	vinculadas a H1-H8	-	micro topográfico	-	SEM TRX-TN
Cobre							
(2)	H10	predominancia de Cu ; disminución de especies aleantes	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
(3)	H11	predominncia de Cl; disminución de especies aleantes	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
	H12	predominancia de Ca,Si,C, Al, Zn, Pb, Sn; disminución de especies aleantes	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural		
(5)	H13	predominancia de S; disminución de especies aleantes	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
	H14	predominancia de Sn, Zn, Pb	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural		
(6)	H15	Incremento en Si,Fe, Al + H10	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
	H16	Incremento en Si,Ca,C + H11	patrón característico	composicoinal multielementl ppm	micro estructural		
(7)	H17	Predominancia de Na, Si, Al	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
	H18	-	patrón característico	-	micro estructural	-	DRX
Plata							
(4)	H19	predominancia de Cl; disminución de especies aleantes	patrón característico AgCl	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
(5)	H20	Predominancia de S	patrón característico AgS	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
(3)	H21	H11				SEM-EDS PIXE	DRX
(2)	H22	Predominancia de Fe	patrón característico	composicoinal multielementl ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX
	H23	H9					
(6)	H24	Predominancia de Al, Cl, Na	patrón característico	composicoinal multielemental ppm	micro estructural	SEM-EDS PIXE	DRX

Tabla 6.5. Técnicas analíticas seleccionadas para cada hipótesis en función de los parámetros de caracterización.

Proyectos de implementación de las técnicas

Considerando esta selección de objetos y sus regiones delimitadas por los mapas de deterioro, la implementación de las técnicas fue abordada desde la elaboración de un proyecto de implementación individual por técnica. Estos proyectos, serán sintetizados exponiendo de manera conjunta el diseño de muestreo, los procedimientos de implementación y los resultados de las cuatro técnicas seleccionadas.

Diseño de muestreo

Para este principalmente se tuvo en cuenta la ejecución de mediciones sobre los objetos enteros, sin fraccionar, y sin tomas de muestra. Así se consideraron en conjunto todas las regiones evaluadas del mapa de deterioros, para verificar en función de las hipótesis puntualizadas por región, las técnicas asignadas a cada una y a cada objeto. También fueron contempladas de manera individual las características instrumentales de cada técnica, que permitieron seleccionar zonas puntuales que fueran posibles de abarcar por las dimensiones de los haces de acuerdo a cada técnica, sin excederse de la región seleccionada, de manera de garantizar que los datos adquiridos corresponden exclusivamente a elementos de una región del mapa, y no sus aledaños. Las zonas de medición planteadas para cada técnica se ilustran en las Figuras 6.2., para aleaciones de cobre, y 6.3., para aleaciones de plata.

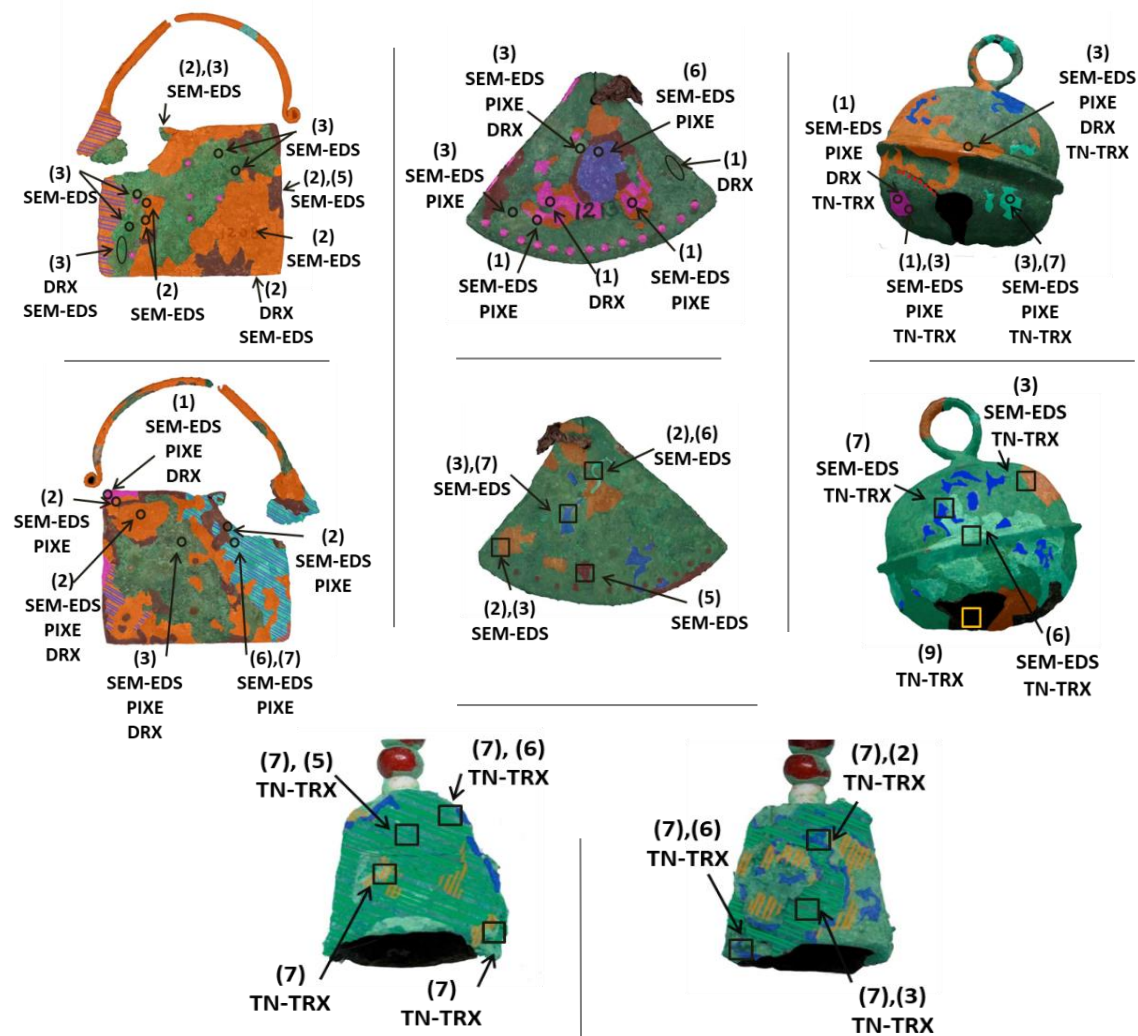
Del mismo modo este diseño contempló un orden de implementación de técnicas considerando la información prioritaria de obtención. En este caso, la prioridad inicial consistió en verificar la homogeneidad composicional de los diversos productos de degradación detectados para focalizar zonas de interés que permitieran garantizar la representatividad de otros resultados, por lo que se plantea inicialmente la implementación de SEM/EDS. Posteriormente, se considera prioritaria la obtención de información composicional en límites de detección ppm, tanto de la matriz metálica como de los productos de degradación, por lo que se continuó con la implementación de PIXE. Especialmente para el caso de los productos de degradación, dada la gran variedad de posibles compuestos presentes, es requerido primeramente detectar las especies indicadoras presentes en la composición, que permitan acotar los posibles compuestos. La detección de indicadores químicos específicos posibilita el planteo de indicadores cristalográficos de detección mediante DRX, en tercer lugar.

Por último, se consideró la implementación de técnicas de *imaging* de radiografía y/o tomografía de neutrones y rayos X. La información composicional de PIXE contribuye al procesamiento de datos obtenidos por *imaging*, por lo que se propone la implementación de esta técnica, una vez conocida la composición de la matriz de los ornamentos. Considerando este orden señalamos las técnicas implementadas en relación a cada ornamento en la Tabla 6.6. Tanto en esta tabla como en los diseños puntuales de muestreo, se evidencia que la propuesta de implementación de TRX Y TN es exclusiva del **cascabel 1211 B** y el **dedal 1239**. La razón de exclusión de esta técnica en el resto de los ornamentos, consistentes en pendientes planos de manufactura local, radica en la geometría de estos pendientes, en conjunción con condiciones experimentales específicas del instrumento, que complejiza la recolección de información volumétrica de objetos planos delgados.

Técnicas implementadas por objeto					
Aleación base	Ornamentos	Técnica			
		SEM-EDS	PIXE	DRX	TN-TRX
Base Cobre	Pendiente 1213	X	X	X	—
	Pendiente 1208	X	X	X	—
	Cascabel 1211 B	X	X	X	X
	Dedal 1239	—	—	—	X
Base Plata	Pendiente 1205	X	X	X	—
	Pendiente 1214	X	X	X	—
	Cabeza discoidal 1216	X	X	X	—

Tabla 6.6. Técnicas analíticas implementadas para cada objeto.

Diseño de muestreo de ornamentos base cobre

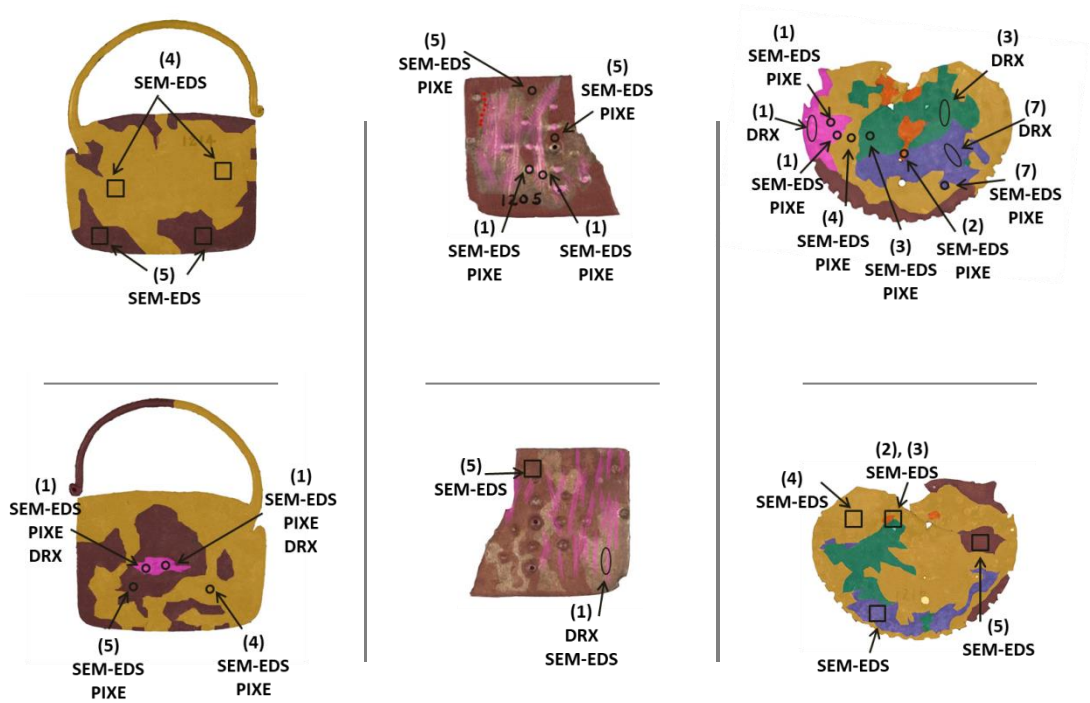


- Referencias de tipos de deterioros**
- (1) Abrasiones superficiales (superficie metálica expuesta).....
 - (2) Productos de corrosión rojizos.....
 - (3) Productos de corrosión verdosos
 - (4) Producto de corrosión gris/lavanda.....
 - (5) Ennegrecimiento/oscuramiento.....
 - (6) Concreciones.....
 - (7) Depositiones blanquecinas.....
 - (8) Fisuras/ agrietamiento.....

Referencias de diseño de muestreo. Ornamentos de cobre					
Región	Hipótesis	Técnicas			
		SEM.EDS	PIXE	DRX	TN-TRX
(1)	H1-H2	X	X	X	—
	H7	—	—	X	—
	H8	—	—	—	X
(2)	H10	X	X	X	—
(3)	H11-H12	X	X	X	X
(5)	H13 – H14	X	X	X	—
(6)	H15	X	X	X	—
	H16	X	—	X	—
(7)	H17-H18	X	—	—	X
(8)	H9	X	—	—	X

Figura 6.2. Diseño de muestreo de aleaciones base cobre.

Diseño de muestreo de ornamentos base plata



Diseño de muestreo. Ornamentos de Plata					
Región	Hipótesis	Técnicas			
		SEM-EDS	PIXE	DRX	TN-TRX
(1)	H4,H5,H6	X	X	X	X
	H7	—	—	X	—
	H8	—	—	—	X
(2)	H22-H23	X	X	X	—
(3)	H21	X	X	X	—
(4)	H19	X	X	X	—
(5)	H20	X	X	X	—
(6)	H24	X	X	X	—
(8)	H9	X	—	—	—

Referencias de tipos de deterioros

- (1) Abrasiones superficiales (superficie metálica expuesta).....
- (2) Productos de corrosión rojizos.....
- (3) Productos de corrosión verdosos
- (4) Producto de corrosión gris/lavanda.....
- (5) Ennegrecimiento/oscuramiento.....
- (6) Concreciones.....
- (7) Depositiones blanquecinas.....
- (8) Fisuras/ agrietamiento.....

Figura 6.3. Diseño de muestreo para aleaciones base palta.

Procedimientos de implementación

Desarrollamos a continuación el procedimiento experimental llevado adelante para la implementación de cada técnica, de acuerdo al orden de implementación propuesto desde el diseño de muestreo. Por un lado, la implementación de SEM/EDS, PIXE y DRX fue llevada a cabo en las instalaciones del Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica (CAB/CNEA), Argentina (Schweickardt *et al.* 2024). Por otro, la implementación de tomografía de rayos-x y neutrones, fue llevada a cabo en el HZB, Berlín, Alemania, y es producto del proyecto de cooperación técnica CNEA/IAEA³³ ARG0016 (Schweickardt *et al.* 2023).

SEM/EDS

Las mediciones por SEM, fueron llevadas adelante desde la Gerencia de Investigación Aplicada del Departamento de caracterización de materiales del CAB. Se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect S50 con una fuente de emisión termoiónica de tungsteno (W) operando en un rango de 1 a 30 kV. Estaba equipado con un espectrómetro de dispersión de energía EDAX Octane Pro (EDS) y un detector de electrones retrodispersados. Se utilizó una corriente de haz de 100 μ A y un tiempo de recolección de 50 s. La cuantificación multielemental se realizó utilizando el software EDAX Genesis.

Por un lado, se observó la microestructura y microtopografía de cada superficie y sus productos, desde 1mm a 500 micrones. Se tomaron imágenes BSE-SEM para distinguir posibles fases metálicas y compuestos livianos que conforman productos de degradación no metálicos. Las fases metálicas y compuestos identificados fueron caracterizados composicionalmente mediante EDS. Tanto las regiones observadas como las mediciones EDS se llevaron a cabo en una amplia distribución de zonas de ambos lados de cada ornamento con el fin de obtener *datos* composicionales comparables para verificar la homogeneidad composicional.

Por otro lado, se analizaron los productos de limpieza implementados durante las intervenciones realizadas en la década del 90, consistentes en “bicarbonato de soda”, implementados en objetos de cobre, y el producto comercial “brasso”, implementado en objetos de plata.

PIXE

Las composiciones de interés, se analizaron utilizando un acelerador de haz de iones tándem de 1.7 MV disponible desde el grupo de Física Atómica Molecular y Óptica, división dentro del Departamento de Interacción de la Radiación con la Materia del CAB. Las irradiaciones se realizaron con protones de 3 MeV en una cámara de alto vacío. La corriente del haz se ajustó a 1 nA o menos para evitar daños en la muestra. El tamaño del punto de haz varió desde un diámetro de 2 mm hasta 0.5 mm, según el tamaño de la zona de interés. Los espectros de rayos X se adquirieron mediante un detector de rayos X Sirius SD. Se puede encontrar más detalle sobre la configuración experimental en (Limandri 2014). Los espectros se analizaron utilizando el software GUPIX (Campbell *et al.* 2010).

Las condiciones para la medición de las muestras en este instrumento, implican el posicionamiento de los ornamentos en una cámara de vacío, cuya pre-cámara de ingreso posee un tamaño menor que algunos de los ornamentos. Por ello, estos objetos más grandes tuvieron que ser introducidos directamente en la cámara de vacío de medición, lo que implicó el desarme y re arme manual del acceso a la cámara. Este procedimiento plantea dificultades generales y riesgos para el equipo que condicionaron la repetición de las mediciones en ambas caras de las piezas. Por lo tanto, se seleccionó solo el lado más representativo, que tuviera presencia de abrasiones con matriz metálica expuesta, para abarcar la detección de indicadores de todas las hipótesis. En esta cara seleccionada se planteó realizar dos mediciones en distintas microzonas referentes a la misma región de deterioros del mapa. En el diseño de muestreo puede observarse el lado en el que se indica las mediciones con PIXE, y las áreas puntuales de medición de cada producto.

³³ International Atomic Energy Agency, en adelante, IAEA.

DRX

Su implementación fue llevada adelante desde el Laboratorio de Difracción de Rayos X, dentro del Departamento de caracterización de materiales del CAB. Se implementó una longitud de onda de $1,54 \text{ \AA}$ - Cu K- $\alpha_1 = 1.540560$ y Cu K- $\alpha_2 = 1.544330$ -, en el rango de $2\theta = 20^\circ$ - 120° en áreas de sustrato metálico expuesto, y productos de degradación diversos, para obtener patrones de difracción característicos para cada caso. El difractómetro implementado se encuentra equipado con una cuna euleriana, que orienta las muestras mediante movimientos en la dirección Z y mediante dos ejes de rotación (χ y φ). Esta, fue implementada para llevar adelante las mediciones de textura cristalográfica de la matriz. El detector permite medir la intensidad de los rayos X difractados por la muestra en función del ángulo de difracción. A su vez, se encuentra asociado a un sistema de registro de datos que permite recopilar y analizar los datos del detector y convertirlos en un patrón de difracción.

Para determinar la textura cristalográfica de la muestra, se obtuvieron figuras de polo experimentales en áreas con superficie metálica expuesta utilizando el método de reflexión Schultz (Schulz 1949). Para determinar la orientación preferencial de una muestra se estableció un rango de medición de $0^\circ < \chi < 60^\circ$ y $0^\circ < \varphi < 360^\circ$ en pasos de 5° para ambos ángulos. Se realizaron correcciones de fondo y desenfoque, y se realizaron cálculos de la Función de Distribución de Orientación (ODF, por sus siglas en inglés) utilizando la Herramienta MTEX en MATLAB (Hielscher y Schaebe 2008). Un nuevo método de inversión de figuras de polo: especificación del algoritmo MTEX.

Imaging – Tomografía de rayos X y neutrones

Los ornamentos seleccionados para la implementación de estas técnicas complementarias fueron estudiados mediante el método de medición dual, complementando la información medida mediante la transmisión de ambos haces. Este método permite la reconstrucción volumétrica tridimensional de los coeficientes de atenuación de la matriz, donde los dos tipos de radiación muestran su complementariedad. Para llevar adelante el análisis mediante este método, fue necesario realizar la respectiva adquisición de los haces transmitidos por cada radiación, en experimentos independientes que describiremos a continuación.

Por un lado, para la detección de rayos X, se implementó un sistema de microtomografía- μ CT- disponible en HZB que consta de una fuente de rayos X Hamamatsu de microfoco de 150 kV con un objetivo de tungsteno y un detector de panel plano C7942 de $120 \times 120 \text{ mm}^2$, 2240×2368 píxeles y tamaño de píxel de $50 \text{ }\mu\text{m}$. Para esta medición, se utilizó un voltaje de filamento de 100 kV y una corriente de $100 \text{ }\mu\text{A}$ con un tiempo de exposición de 2.2 segundos. Se redujo el ruido de la imagen mediante una integración de 5 veces. La distancia entre la fuente y el detector fue de 320 mm, mientras que la distancia entre la fuente y el objeto fue de 100 mm para obtener la magnificación óptima que proporciona una resolución espacial de $16 \text{ }\mu\text{m}$. La muestra se giró dentro del gabinete de rayos X en un escenario de rotación de 360° -Goniómetro Huber 408. La estructura interna de la muestra se reconstruyó posteriormente a partir de las proyecciones angulares en 2D. Para estas mediciones, se adquirieron 2165 proyecciones durante una rotación completa de la muestra de 360° .

Por otro lado, las mediciones para la obtención de tomografías de neutrones, se llevaron a cabo utilizando el instrumento de tomografía y radiografía de neutrones fríos, CONRAD, V7 (Lauermann y Steigert 2016), en las instalaciones del reactor BER II del HZB. El instrumento es capaz de realizar tanto radiografías como tomografías utilizando neutrones fríos. En este caso, solo se realizaron medidas de tomografía, utilizando neutrones de haz blanco con longitudes de onda entre $2 \text{ \AA}$ y $6 \text{ \AA}$, y con máxima intensidad alrededor de $2.5 \text{ \AA}$. La posición de la muestra se encontraba a 5 metros de un orificio de 3 cm para una relación longitud/diámetro (L/D) de 167. Cada muestra fue colocada sobre un escenario de rotación de 360° -Goniómetro Huber 408- y asegurada mediante una combinación de varillas de aluminio verticales y láminas. El escenario de rotación estaba montado sobre un escenario de traslación -Etapas Lineales Huber 5101.20- para permitir que las medidas de campo plano se realizaran con la muestra fuera del haz. Las proyecciones se registraron con una cámara CMOS ASI 178mmc en

combinación con un centelleador de 6LiF/ZnS de 100 μm de espesor. La lente de la cámara adjunta tenía una distancia focal de 20 mm, lo que proporcionaba un campo de visión de 100 mm x 65 mm y un tamaño de píxel de 33 μm . La muestra se giró 272° mientras se tomaron 2628 proyecciones, con un tiempo de exposición de 5 segundos. Se realizaron una serie de medidas de campo plano antes de las medidas de tomografía, mientras que las medidas de campo oscuro se registraron con el haz apagado al finalizar las medidas de tomografía.

Una vez recolectadas las proyecciones tanto de rayos x como neutrones, se procesaron las imágenes resultantes para dar lugar a la reconstrucción tridimensional de los volúmenes. Para ello, se utilizó el software Octopus (V8.6), implementando el algoritmo de retroproyección con convolución y corrección para haces cónicos y paralelos, dependiendo de si se trataba de rayos X o neutrones, respectivamente. Posteriormente, para la evaluación complementaria de las atenuaciones resultantes, los volúmenes 3D obtenidos a partir de estas reconstrucciones tomográficas, fueron alineados y registrados utilizando la herramienta de software SPAM (Stamati *et al.* 2020). De esta manera, fue posible realizar una superposición virtual y una comparación directa de los coeficientes de atenuación para cada punto de la muestra, lo que facilita una mejor separación entre diferentes composiciones de materiales, como el alma metálica y los productos de corrosión adyacentes. Para una segmentación avanzada, se calculó un histograma bivariado para cada muestra utilizando los volúmenes registrados. Al seleccionar áreas adecuadas de los histogramas, se logró una separación adecuada entre la matriz metálica y los productos de corrosión. Se cuantificaron los volúmenes de las partes seleccionadas de la muestra y se determinaron los espesores de la matriz metálica y de los productos de degradación.

Interpretación de Resultados

Los resultados obtenidos mediante SEM/EDS, fueron concluyentes tanto para validar la homogeneidad composicional en cada región medida, como para el estudio micro morfológico y topográfico de los ornamentos. Respecto a PIXE, en todas las zonas medidas con esta, fue posible obtener espectros composicionales que aportaron resultados concluyentes para la caracterización de la matriz metálica los ornamentos. Al mismo tiempo, estos resultados permitieron detectar diversos indicadores químicos de productos de degradación que posteriormente permitieron orientar la búsqueda de indicadores cristalográficos a detectar mediante DRX. En cuanto a esta última, sus resultados aportaron a la caracterización de la matriz metálica de los ornamentos, y fueron concluyentes para la obtención de figuras de polo y análisis de textura únicamente en dos pendientes de plata. Del mismo modo estos resultados obtenidos en los productos de degradación medidos fueron consistentes con los indicadores detectados por PIXE, y concluyentes para validar la presencia de varios productos de degradación. En algunas regiones medidas con esta técnica, las características geométricas y superficiales de los ornamentos y la distribución sus productos, imposibilitaron la obtención de cuentas suficientes para generar patrones de difracción definidos, por lo que para estos casos los resultados de DRX no fueron concluyentes. Todos los ornamentos expuestos en este trabajo, a excepción del dedal 1239 fueron medidos con las técnicas mencionadas. Debido a la fragilidad del fragmento de *trarilongko* al que pertenece este dedal, no fue posible su ingreso en las cámaras de SEM/EDS ni PIXE. Por otro lado, su geometría curva, impidió la obtención de resultados concluyentes mediante DRX.

Por último, respecto a la implementación de tomografía de rayos x y neutrones, fueron obtenidos resultados concluyentes para los dos ornamentos medidos, consistentes en **el cascabel 1211 B** y **el dedal 1239**. El cascabel, fue el único ornamento de esta selección al que se le realizaron mediciones complementarias de las cuatro técnicas seleccionadas en este trabajo. Se consideró la información composicional cuantitativa proporcionada por PIXE en este ornamento para el procesamiento de datos. Esto permitió establecer posteriormente similitudes cualitativas entre el cascabel y el dedal, que posibilitaron profundizar en la caracterización del dedal mediante esta única técnica implementada en el objeto.

Abordamos los resultados obtenidos de manera integrada, conjugando la información independiente obtenida por cada técnica para validar o descartar cada hipótesis planteada.

A) Materias primas de los ornamentos

Para la caracterización de las materias primas, fueron integrados los resultados de las mediciones de SEM/EDS, PIXE y DRX, realizadas en las regiones de abrasiones (1). Mientras que para la caracterización de la materia prima interior del cascabel, se integraron, a los tres anteriores, los resultados de tomografía de rayos X y neutrones. Por último, la caracterización de materias primas del dedal, se realizó únicamente mediante tomografías de rayos X y neutrones. A continuación, se expondrá el análisis de los resultados de acuerdo a las aleaciones base de los ornamentos.

Aleaciones base cobre

La información cuantitativa multielemental obtenida mediante PIXE, permitió establecer el tipo de aleación específica en la conformación de la materia prima de cada ornamento de cobre. Debido a que las mediciones fueron realizadas aprovechando las superficies metálicas producidas por las abrasiones, y no recibieron ningún tratamiento de limpieza previo, los elementos detectados y su cuantificación consideraron la presencia de varias especies minoritarias vinculadas al entorno arqueológico, y probablemente a los productos de limpieza implementados en el entorno museológico, tales como aluminio (Al), hierro (Fe), silicio (Si), calcio (Ca), fósforo (P), azufre (S), cloro (Cl), magnesio (Mg) y potasio (K), en concentraciones promedio menores al 0.5 %. Considerando estas especies circundantes a la composición de las aleaciones, con el fin de obtener resultados cuantitativos cercanos a la composición de la matriz, se llevó a cabo una renormalización de las concentraciones únicamente de los componentes metálicos principales. De este modo, fue posible establecer que la materia prima de estos ornamentos, se compone de cobre (77 ± 4 %), cinc (21 ± 3 %), y plomo (2 ± 0.3 %), por lo que fueron asociadas en todos los casos, con una aleación ternaria de latón plomado (Korenberg y Baldwin, 2016). Las composiciones calculadas para cada ornamento, se exponen en la siguiente Tabla 6.7, mientras que las especies totales detectadas se exponen en un espectro representativo de todos los ornamentos de cobre en la Figura 6.4.

Objeto	Composición de matriz					
	Cu %		Zn %		Pb %	
	wt	incert	wt	incert	wt	incert
1213	80.7	0.7	17.25	0.3	2.1	0.2
1208	72.6	0.6	25.1	0.3	2.3	0.2
1211 B	78.2	0.6	20	0.3	1.8	0.2

Tabla 6.7. Composición renormalizada del sustrato metálico de ornamentos base cobre obtenida por PIXE.

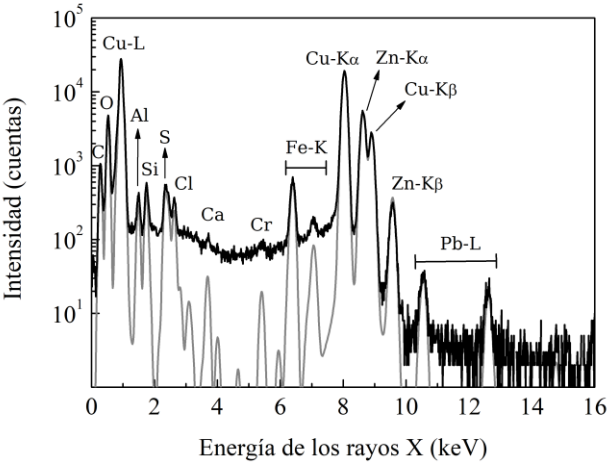


Figura 6.4. Espectro de PIXE representativo de todas las matrices de cobre medidas

La observación de la superficie metálica mediante SEM-EDS con electrones retrodispersados, permitió identificar una matriz homogénea de cinc solubilizado en la fase α rica en cobre, y la distribución aleatoria de inclusiones, cuya caracterización elemental permitió identificar como plomo puro. La Figura 6.5., expone las imágenes de SEM-EDS con electrones retordispersados tomadas en la superficie metálica de cada ornamento, donde pueden identificarse las inclusiones de plomo en las regiones puntuales de mayor brillo (Abu Baker y Khalil 2022). Asimismo, la observación por electrones secundarios permitió evidenciar la profundidad de las abrasiones

ocasionadas, y a su vez inferir que durante las intervenciones de limpieza, el producto fue aplicado ejerciendo fuerza mecánica mediante alguna herramienta adicional abrasiva.

Los resultados obtenidos por DRX muestran que estos pendientes de aleación de cobre tienen una fase cúbica centrada en las caras (FCC), con un parámetro de red cercano al del cobre puro. La Figura 6.6 muestra un patrón de difracción representativo de todas las matrices de cobre medidas. En este se puede apreciar también la presencia de picos referentes a la formación de cuprita -producto de degradación rojizo-.

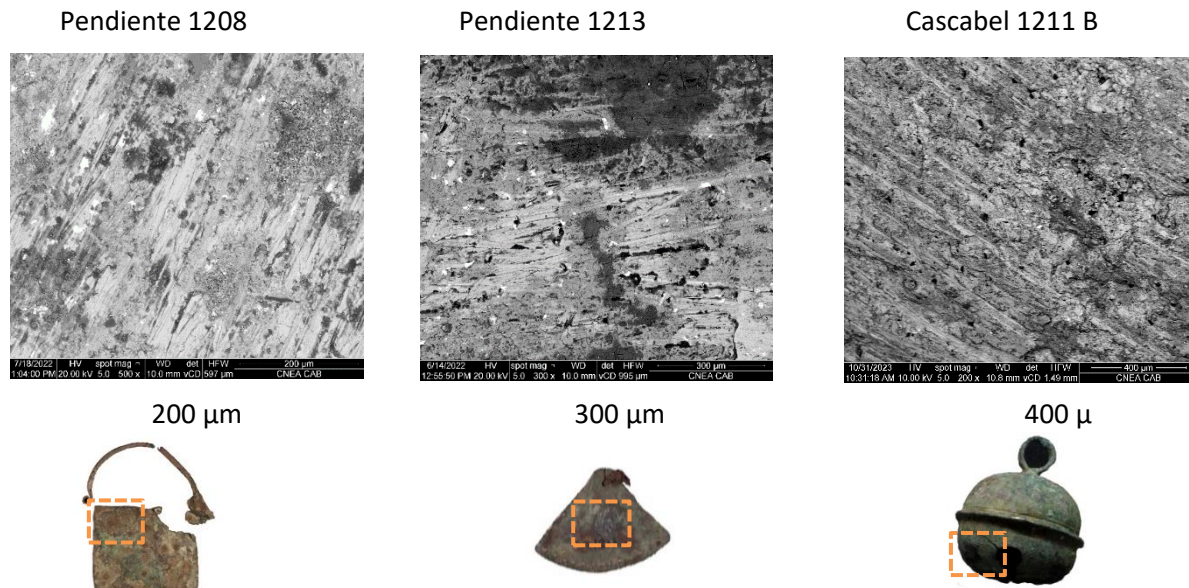


Figura 6.5. Micrografías de SEM, electrones retrodispersados de superficie metálica de ornamentos de cobre.

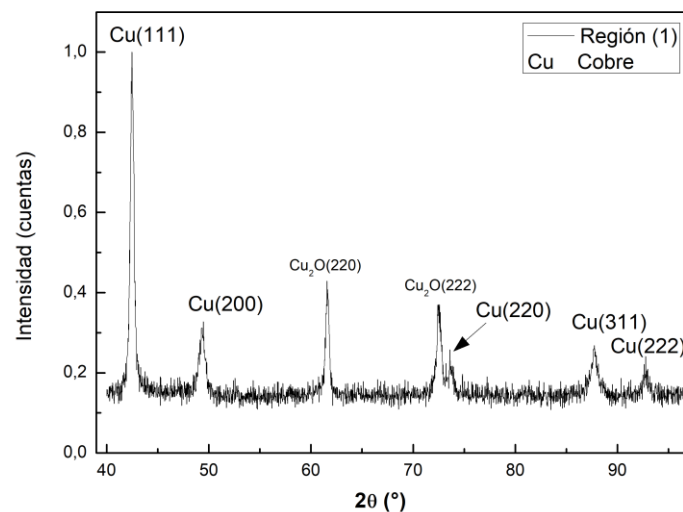


Figura 6.6. Difractograma de rayos X representativo de todas las matrices de cobre medidas.

Materia prima del Interior del cascabel y del dedal

El análisis complementario de las imágenes adquiridas mediante tomografía de rayos X y tomografía de neutrones, permitió la observación y caracterización cualitativa de las materias primas conformando tanto la pieza interior del cascabel, como la del dedal (Schweickardt *et al.* 2023). Respecto del cascabel los resultados obtenidos fueron concluyentes para atribuir a la pieza interior una materia prima de naturaleza homóloga a la del exterior. Esto fue posible de inferir tras la medición de los valores de atenuación detectados para un mismo haz, en las dos regiones comparadas del cascabel. Tales mediciones fueron realizadas implementando tomogramas o *slices* tomográficas bidimensionales mediante el Image J. En la Figura 6.7. se ilustra el análisis integral del cascabel, donde se exponen a) reconstrucciones volumétricas y b) tomogramas de la misma posición del objeto, obtenidos mediante neutrones y rayos X. Mientras que las reconstrucciones volumétricas permiten el análisis morfológico del objeto, la observación de los tomogramas, permite distinguir la naturaleza metálica o de corrosión de las regiones observadas: En el tomograma obtenido por neutrones es posible apreciar alrededor del escrupulillo del cascabel, un estrato de alta atenuación –escala de grises mas clara, brillante-, vinculado con la presencia de corrosión, que para neutrones, atenúa más que las regiones metálicas. Este mismo estrato de corrosión es posible de apreciar como un borde oscuro en el tomograma de rayos-X, que representa una baja atenuación de los rayos X en esta región, respecto de las regiones metálicas. Al mismo tiempo, en el tomograma obtenido mediante rayos X, es posible apreciar las regiones metálicas, comprendidas por una escala de grises más clara, brillante en la imagen. Por otro lado, el conjunto total de tomogramas obtenidos por ambos haces, fue procesado para obtener un histograma bivariado, c), en donde la intensidad detectada de acuerdo a cada radiación, es correlacionada con los coeficientes de atenuación lineal de neutrones y rayos X. En este histograma, se puede apreciar que las regiones de baja atenuación para neutrones, responden a una alta atenuación de rayos X y viceversa. Considerando la expresión de Beer-Lambert expuesta en el capítulo 3, Ec. 1, fue posible vincular la intensidad detectada, con el coeficiente de atenuación establecido y tabulado por NIST 2020 para el latón plomado. Puesto que las intensidades detectadas para los bordes metálicos del cascabel resultan similares a las detectadas en el interior del escrupulillo, fue posible inferir que éste último se encuentra compuesto por la misma materia prima que el exterior.

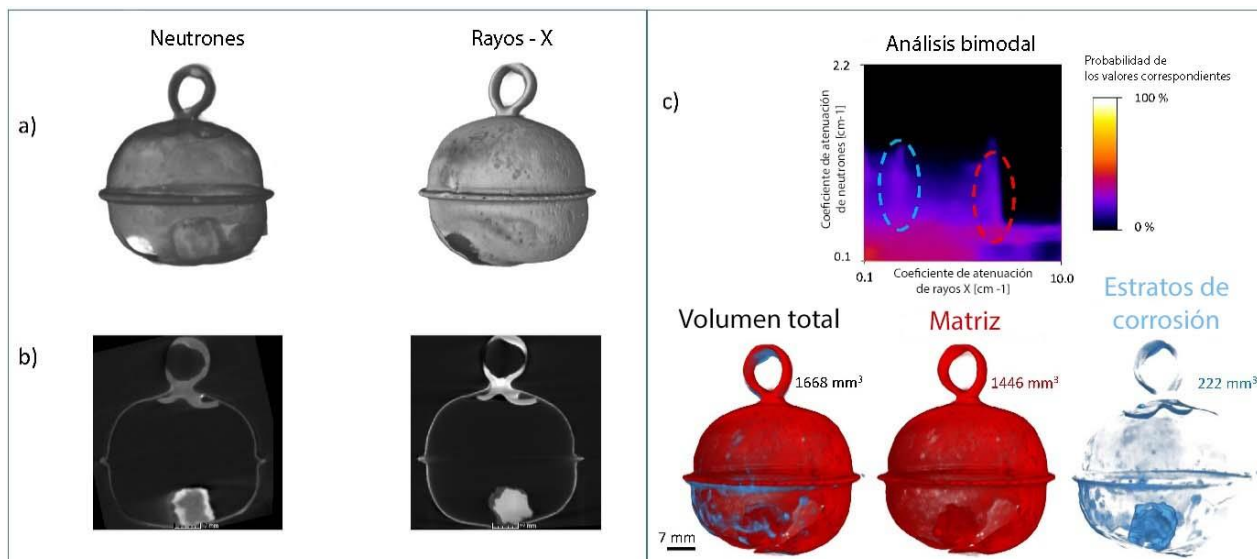


Figura 6.7. Imágenes del cascabel obtenidas mediante tomografía de N Y RX. a) Reconstrucción tridimensional del volumen. b) tomogramas comparados de la misma posición, de neutrones y rayos X. c) Análisis bimodal por histograma bivariado y reconstrucción tridimensional del volumen total, de volumen resaltando el contraste de rayos X, y volumen resaltando contraste de neutrones respectivamente.

Respecto al dedal, la implementación de esta técnica permitió acceder a la visualización y medición de atenuación de la matriz metálica, totalmente cubierta por concreciones. La composición de esta matriz fue inferida mediante la comparación de datos obtenidos en las tomografías del cascabel. Considerando la densidad conocida para el latón plomado caracterizado en el cascabel, fue nuevamente aplicada la expresión de Beer-Lamber, teniendo en cuenta que si la materia prima conformando al dedal fuera homóloga a la del dedal, las intensidades detectadas en el interior de este último, debían corresponder a este coeficiente. En la Figura 6.8. se expone el análisis integral para el dedal, en cuyo histograma bivariado, c), es posible identificar la presencia de coeficientes de atenuación similares a los medidos en el cascabel. Por lo tanto, se estableció que la materia prima del dedal es homóloga a la del cascabel, el decir, de latón, posiblemente plomado.

Para ambos ornamentos analizados mediante tomografías, las mencionadas figuras muestran en el inciso d) las mediciones de proporción volumétrica de la matriz metálica respecto a las de los estratos de corrosión. Estas fueron tomadas considerando previamente el procesamiento de los datos. Por un lado, de izquierda a derecha, el primer volumen expuesto es producto de la segmentación de atenuaciones diferenciales para rayos X -rojo- y neutrones – celeste-. Por otro lado, se estableció el cociente de intensidades de rayos X respecto de neutrones, y viceversa, para obtener los volúmenes restantes. Siguiendo el orden de exposición, el segundo volumen representa el cociente de rayos X respecto a neutrones, destacando las atenuaciones más significativas para rayos X, como lo son elementos pesados metálicos, de ambas matrices y del escrupulillo del cascabel. El tercer volumen expuesto, representa el cociente inverso, lo que permite destacar las atenuaciones más significativas producidas por la transmisión de neutrones. Este procesamiento permite focalizar el análisis de la matriz, y de los productos de corrosión individualmente.

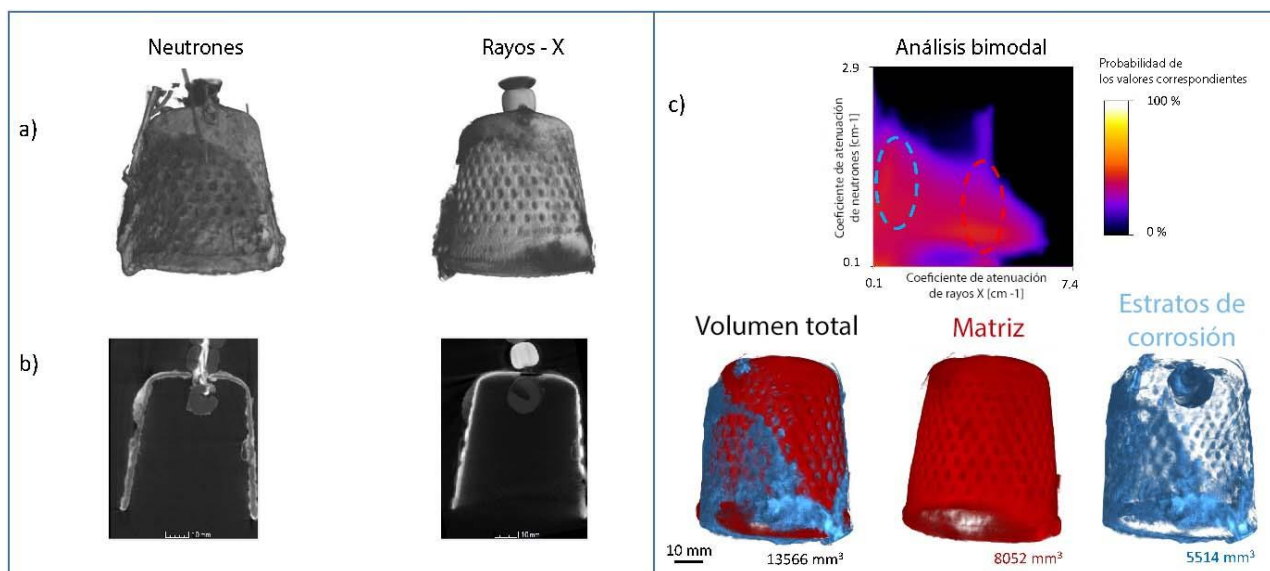


Figura 6.8. Imágenes del dedal obtenidas mediante tomografía de N Y RX. a) Reconstrucción tridimensional del volumen. b) tomogramas comparados de la misma posición, de neutrones y rayos X. c) Análisis bimodal por histograma bivariado y reconstrucción tridimensional del volumen total, de volumen resaltando el contraste de rayos X, y volumen resaltando contraste de neutrones respectivamente.

Por último, el análisis de estos resultados, también permitió atender aspectos de los procesos y productos de degradación de los ornamentos, y responder a la hipótesis H8, como será considerado más adelante, durante la interpretación de resultados para D) procesos y productos de degradación.

Aleaciones base plata

La información multielemental cuantitativa obtenida mediante PIXE, permitió detectar en la composición de las materias primas de los tres ornamentos, conformada por concentraciones de plata (Ag) entre el 90% y el 93%, y de cobre (Cu) de (4 ± 2) %. Estos valores se asociaron con una aleación típica de "plata esterlina" (Angelini *et al.* 2011). La presencia de cobre en estas aleaciones de plata se discutirá más adelante, durante los resultados en relación a D) procesos y productos de degradación. Al igual que con los pendientes de cobre, las mediciones fueron realizadas en superficies metálicas que no recibieron ningún tratamiento previo de limpieza. Los espectros detectados y su cuantificación de elementos consideraron la presencia especies minoritarias vinculadas al entorno arqueológico, similares a las presentes en los ornamentos de cobre, tales como aluminio (Al), hierro (Fe), silicio (Si), calcio (Ca), fósforo (P), azufre (S), cloro (Cl), magnesio (Mg), potasio (K), sodio (Na) y titanio (Ti), en concentraciones promedio menores al 1%. Las composiciones calculadas para cada ornamento, se exponen en la siguiente Tabla 6.8, mientras que las especies totales detectadas se exponen en un espectro representativo de todos los ornamentos de plata en la Figura 6.9.

Objeto	Composición de la matriz			
	Ag %		Cu %	
	wt	incert	wt	incert
1205	93.1	1	5.5	0.2
1214	93.3	0.4	5.4	10
1216	94.5	9.6	4.4	0.3

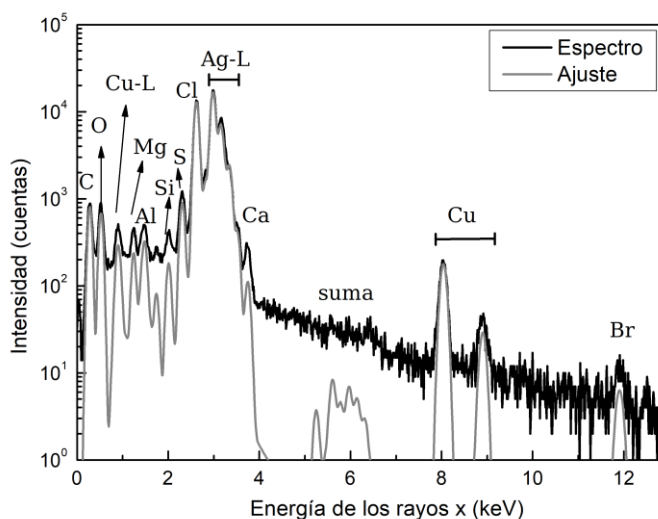


Tabla 6.8. Composición renormalizada del sustrato metálico de ornamentos base plata obtenida por PIXE

Figura 6.9. Espectro multielemental de PIXE representativo de todas las matrices de plata medidas

La observación de la matriz mediante SEM-EDS con electrones retrodispersados permitió identificar en todos los casos una distribución homogénea de los compuestos, indicando la solubilidad total del cobre en la plata. En la Figura 6.10 se exponen imágenes de electrones retrodispersados de la matriz de los tres ornamentos. En el caso de la cabeza discoidal, fue posible evidenciar una mayor irregularidad superficial y microrugosidades junto a la presencia de cavidades y poros. Este comportamiento superficial observado fue vinculado a procesos de degradación de la matriz, que se profundizarán en el desarrollo de resultados para D) procesos y productos de degradación. Por último se observó la orientación y profundidad de las abrasiones producidas que, al igual que para los ornamentos de cobre, permite inferir la aplicación de fuerzas mecánicas con materiales y/o herramientas abrasivas acompañando los productos de limpieza. Complementariamente, mediante la implementación de DRX, fue posible detectar la fase de plata FCC con un parámetro de red similar al de la plata pura. La Figura 6.10 muestra un patrón de difracción representativo de las matrices de los tres ornamentos de plata.

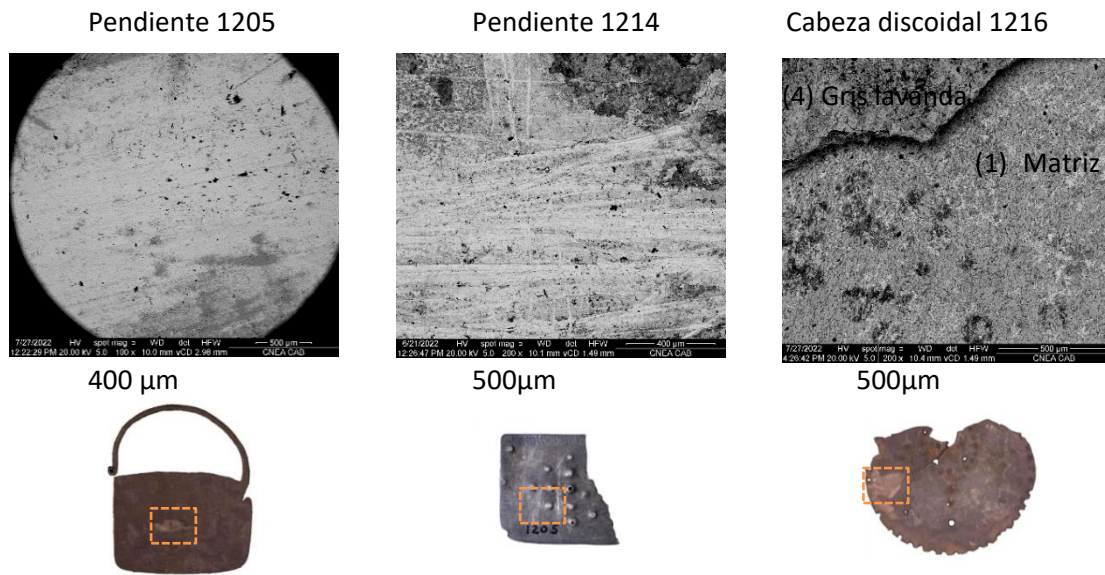


Figura 6.10. Micrografías de SEM, electrones retrodispersados de la superficie metálica de ornamentos de plata.

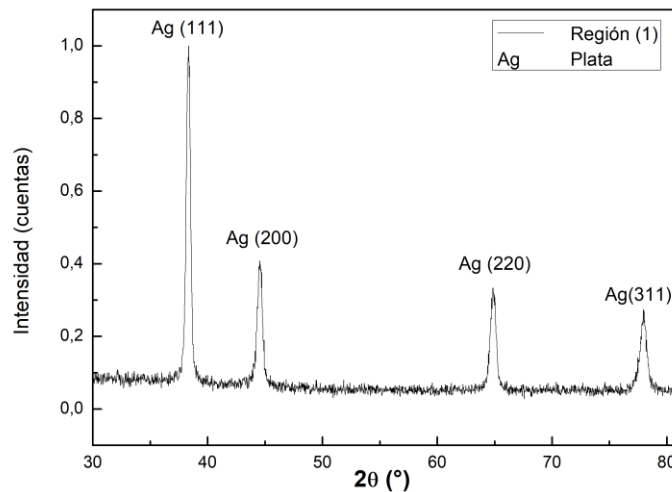


Figura 6.11. Difractograma de rayos X representativo de todas las matrices de plata.

B) Procesos de manufactura

La obtención de los patrones de difracción, posibilitó las mediciones de textura. Debido al espacio limitado para la incidencia del haz en la superficie metálica de la mayoría de los ornamentos, sumado a la presencia de irregularidad superficial, la obtención de las figuras de polo fue posible de obtener únicamente en los **pendientes 1205, y 1214**. En estos dos se obtuvieron patrones más limpios durante las mediciones en el sustrato. La Figura 6.12. muestra figuras de polo recalculadas obtenidas para el **pendiente 1205**, que son homólogas y representativas de las figuras polo obtenidas para el **pendiente 1214**. Estas, se obtuvieron para las reflexiones (111), (200), (220) y (311). La figura de polo (220) muestra un máximo centrado y bastante intenso de 2.8 m.r.d (múltiplos de distribución aleatoria), que representa que los planos (220) están en su mayoría orientados paralelos a la normal de la superficie del pendiente. Además, las figuras polares (111) y (200) presentan características representadas por la orientación de $\{110\} \langle 100 \rangle$ a $\{110\} \langle 211 \rangle$.

En conjunto, estos resultados son consistentes con plata deformada por laminado en frío, sin evidencia de componentes de tratamiento térmico (Liu *et al.* 1998), lo que nos permitió validar la hipótesis H7, para estos dos ornamentos.

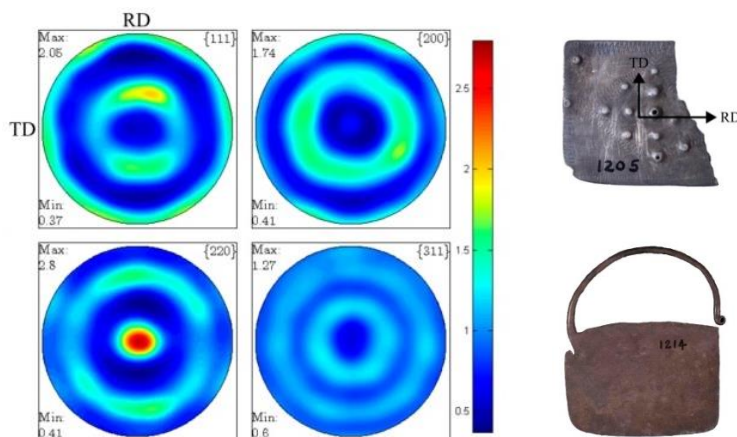


Figura 6.12. Figura de polo y dirección de laminado representativas de pendiente 1214.

C) Marcos Temporales

Como se ha mencionado durante el desarrollo de las hipótesis, los resultados obtenidos para la asignación de materias primas y de procesos de manufactura implementados, en conjunto con las características tipológicas relevadas de los ornamentos, permitió establecer marcos temporales más acotados para todos los ornamentos de manufactura local. Por un lado, respecto a los ornamentos de cobre, la presencia de latón conformando las materias primas de estos ornamentos permite asignar una procedencia europea de las materias primas, y por lo tanto, validar su cronología post contacto (De Rosa y Tapia, 2014; Campbell, 2004). Al mismo tiempo, las decoraciones mediante repujado e incisiones es posible de asociar con períodos tardíos de contacto, en los que ya eran implementadas herramientas de mayor dureza que el latón, como el hierro, para la confección de estas decoraciones. Sumado a esto, la probabilidad de que el proceso de manufactura de estos ornamentos haya sido mediante laminado en frío permitió acotar su temporalidad entre la segunda mitad del siglo XVII hasta mediados del siglo XVIII.

Por otro lado, la caracterización de la composición de los objetos de base de plata permitió también atribuir en primer lugar, una temporalidad posterior al contacto, ya que previo a esto se presentaba únicamente la implementación de plata nativa. Por otro lado, la detección del proceso de laminado en frío permite establecer límites temporales, especialmente para los **pendientes 1205 y 1214**, hasta principios del siglo XVIII. Por último, considerando las tipologías descritas para estos tres ornamentos, puede plantearse una temporalidad diferencial entre estos tres ornamentos. Por un lado, el **pendiente 1214** presenta una tipología representativa de períodos pre contacto, que pudo haber permanecido en períodos de contacto temprano, esto permite limitar una posible temporalidad alrededor de la primera mitad del siglo XVII. Por otro lado, la presencia de estilos decorativos mediante incisiones y repujado en los ornamentos 1205 y 1216, permiten establecer una temporalidad más tardía para la confección de estos dos ornamentos, que se limita hasta mediados del siglo XVIII, tiempo a partir del que se instaura la implementación de otros procesos de manufactura como laminados a altas temperaturas, y fundición, que no fueron detectados en estos ornamentos.

D) Procesos y productos de degradación

La validación de hipótesis sobre este aspecto de los ornamentos consideró, en primer lugar, la información primaria obtenida de las composiciones de las aleaciones. Esto permitió delimitar algunos mecanismos de degradación específicos para cada composición detectada, así como descartar la búsqueda de ciertos

indicadores químicos referentes a productos de degradación de aleaciones no detectadas. Por ejemplo, para las aleaciones de cobre fueron descartados aquellos indicadores de detección que contienen estaño, y para las aleaciones de plata, aquellos indicadores conteniendo níquel.

En segundo lugar, el análisis de los resultados en estas regiones fue contrapuesto a los resultados obtenidos para la composición de las aleaciones, de manera tal de identificar el aumento o la aparición de las especies químicas indicadoras de los procesos y productos, con procesos de transformación propios o ajenos a la matriz. En tercer lugar, respecto a indicadores denominados estratigráficos planteados para la detección de pérdida de matriz metálica a causa de los procesos propios de transformación, se abordaron análisis cualitativos posibilitados por las tomografías de rayos X y neutrones, aplicados únicamente al estudio **del cascabel 1211 B** y **del dedal 1239**. Considerando esto, se plantea a continuación la validación de procesos y productos de degradación propuestos por las hipótesis, mediante la exposición de los resultados integrados obtenidos por cada técnica.

Procesos y productos de degradación en ornamentos de latón

En referencia las regiones evaluadas de coloración rojiza (2), las mediciones realizadas mediante PIXE en esta región para el **pendiente 1213** y el **cascabel 1211 B**, permitieron detectar la presencia predominante de cobre (Cu), en conjunto con la disminución o desaparición de las especies secundarias del latón, cinc (Zn) y plomo (Pb), respecto de la matriz. Por otro lado, en los resultados obtenidos en esta región, para el **pendiente 1208**, también fue posible detectar la presencia predominante de cobre, aunque en este caso, acompañada de un incremento de plomo (Pb) del 2% respecto de la matriz. En el caso de este pendiente los espectros obtenidos en esta región rojiza, resultan muy similares a aquellos medidos en las regiones oscurecidas (5) del mismo objeto. Esto permite establecer que ambas regiones son conformadas por los mismos compuestos, y que en las regiones oscurecidas, la absorción de contaminantes ambientales pudo haber influido en el cambio de su tonalidad.

Para los tres ornamentos, la presencia de cobre en proporciones mayoritarias posibilitó inferir la presencia predominante de óxidos de cobre conformando los compuestos de estas regiones 2 y 5. El incremento de plomo detectado para el **pendiente 1208**, permite inferir la presencia adicional de óxidos de plomo como el litargirio – PbO -, o carbonatos de plomo, conformando los compuestos de las regiones 2 y 5.

Estos resultados fueron complementados con los patrones cristalográficos de estas mismas regiones rojizas (2) obtenidos mediante DRX. Las regiones de oscurecimiento (5) abarcaban áreas irregulares y menores al tamaño del haz, por lo que su medición no fue posible. El análisis de los patrones de difracción en región (2) posibilitó la detección del compuesto cuprita, óxido de cobre (I), para el **pendiente 1213**; y la detección de cuprita y de señales asociadas a la posible presencia del óxido de plomo litargirio, para el **pendiente 1208**, mientras que los resultados obtenidos en las regiones del cascabel no fueron concluyentes debido a señales de baja intensidad. En la Figura 6.11., se exponen los patrones de difracción obtenidos en ambos ornamentos, mientras que en la Figura 6.12.a. se evidencia el incremento de plomo (Pb) para la región rojiza del pendiente 1213 respecto de la matriz.

En conclusión, para estas regiones es posible validar la presencia de cuprita, hipótesis H10, para los tres ornamentos, y atribuir la presencia de litargirio (PbO) en el caso del pendiente 1208. Del mismo modo, permiten descartar la presencia de los compuestos planteados para la región oscurecida (5), hipótesis H13 y H14.

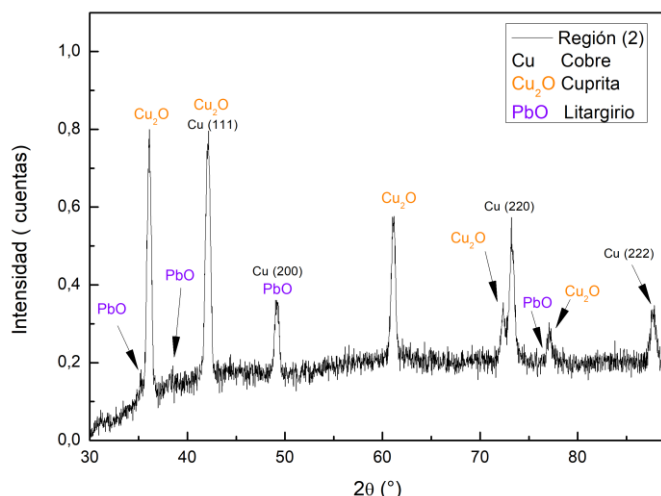


Figura 6.11. Difractograma de rayos X obtenido para la región roja (2) en los dos pendientes de cobre.

En segundo lugar, respecto a las regiones de coloración verdosa (3), el análisis cuantitativo de PIXE permitió, por un lado, descartar la presencia de compuestos reactivos como la atacamita o paratacamita, hipótesis H11, puesto que el indicador cloro (Cl) representativo de estos compuestos no fue detectado, o se presentó en porcentajes menores al 0.1%. Estos resultados permitieron la detección de indicadores de otros productos de degradación del latón, relacionados con la migración de zinc y plomo desde la matriz hacia la superficie. En estas regiones se detectó un incremento de cinc, que se propone que esté asociado a la presencia de carbonatos de cobre y zinc, como la rosasita $-(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2-$ y la auricalcita $-(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6-$ (Gharib 2014; Abu-Baker y Khalil 2022). También se detectó respecto de la zona rojiza, un incremento del plomo del 7%, que vinculado con la detección de azufre (S), permite proponer la presencia de posibles sulfatos de cobre-plomo, como la caledonita $-\text{Cu}_2\text{Pb}_5(\text{SO}_4)_3\text{CO}_3(\text{OH})_6-$. Al mismo tiempo se detectó la presencia de silicio (Si) y aluminio (Al) en grandes concentraciones junto al cobre. Se verificó que además estas especies presentan un aumento significativo en sus concentraciones respecto a la matriz y otros productos de degradación medidos. Esta variación llevó a considerar una relación entre la presencia de estos indicadores (Si, Al) y la posible formación de silicatos de cobre, conocidos como crisocola $-(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O}-$, aunque estos resultados, no permiten vincular la presencia de indicadores (Si) y (Al), unívocamente al compuesto propuesto. La detección de cinc y plomo, y de aluminio y sílice junto a su incremento respecto de la matriz metálica y otros productos, se expone

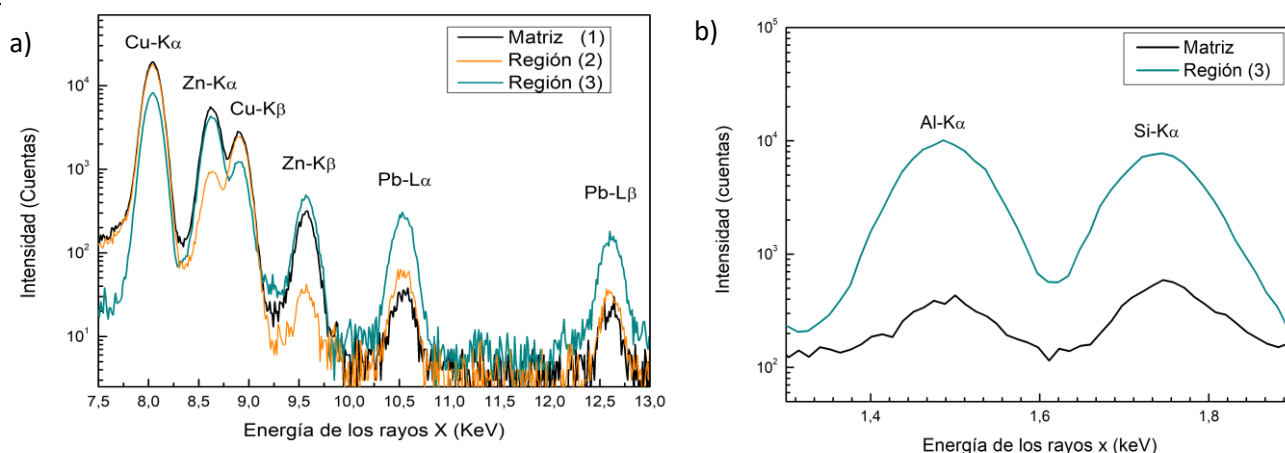
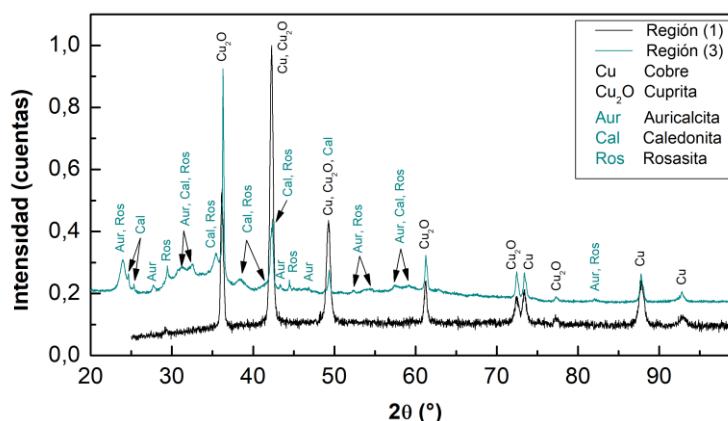


Fig. 6.12. Comparación de espectros de PIXE en los dos pendientes de cobre. a) Recorte comparativo donde se observa el incremento de Zn y Pb en región verdosa (3) respecto de productos rojizos (2). b) Recorte comparativo donde se observa el incremento de aluminio y silicio en región verdosa respecto de la matriz.

La identificación de las especies predominantes en la composición de las regiones verdosas (3) permitió limitar la búsqueda de indicadores cristalográficos en los patrones de difracción obtenidos y por lo tanto, validar la presencia de compuestos específicos. El análisis de los resultados de DRX en esta región, permitió identificar la presencia de rosacita, auricalcita y caledonita en los **pendientes 1208 y 1213**, mientras que para el **cascabel 1211 B** las mediciones resultaron en cuentas insuficientes para su análisis. Por otro lado, la detección de crisocola (Al, Si) no fue posible mediante esta técnica dada su estructura amorfa, por lo que la presencia de este compuesto se propone basada únicamente en la detección de especies indicadoras mediante PIXE. Del mismo modo, la detección mediante PIXE de especies indicadoras de rosacita y auricalcita (Cu, Zn), en el **cascabel 1211 B**, permite inferir la presencia de estos compuestos conformando los productos de degradación verdosa de este objeto. A su vez se descarta para este caso la presencia de caledonita puesto que no se presentan incrementos considerables de Plomo en estas regiones, como en los otros dos casos. En la Figura 6.13 se expone un patrón de difracción de la región verdosa, representativo de los dos **pendientes 1208 y 1213**.

En conclusión, estos resultados permitieron atender a la hipótesis H11 y H12, y validar la presencia rosacita, auricalcita y caledonita en los **pendientes 1208 y 1213**, e inferir la presencia de rosacita y auricalcita en el **cascabel 1211 B**. Por otro lado el posible producto crisocola, planteado desde los espectros de PIXE, no fue detectado mediante DRX, por lo que la presencia de este compuesto es propuesta, y sujeta a verificación. Los compuestos mencionados permiten establecer que los productos verdosos se encuentran conformados por múltiples compuestos de carácter relativamente estable y baja reactividad.

Figura 6.13. Comparación de difractogramas de rayos X representativo de las regiones verdosas de ambos pendientes de cobre.



Las regiones identificadas como concreciones (6) arrojaron resultados similares a los obtenidos en los productos de coloración verdosa (3) para los **pendientes 1213 y 1208**. No obstante, los resultados obtenidos para las concreciones del **cascabel 1211 B**, permitieron inferir la presencia de cloruros en su composición. Puesto que la región que presentaba concreciones (6) en el cascabel se encontraba ubicada en una cara del ornamento opuesta a la seleccionada para medir mediante PIXE, los productos de esta región (6) fueron analizados únicamente mediante SEM/EDS. La detección multielemental en estas regiones permitió evidenciar un incremento de cloro (Cl) considerable, variable entre el 10 y 30% respecto de la matriz metálica. Asimismo, mediante esta técnica fue posible la observación de microerupciones en la superficie de este compuesto, asociadas a un crecimiento del producto en condiciones de alta reactividad. La cuantificación de elementos así como las observaciones micromorfológicas permitieron vincular este compuesto con la formación de atacamita, el producto de degradación más reactivo e inestable de las aleaciones de cobre. Su formación también podría atribuirse a la nantokita -CuCl- , menos probable (Abu Baker y Khalil 2022; Scott 2022). Para este producto de degradación particular de este objeto, no fue posible realizar mediciones de DRX, que posiblemente hubieran permitido detectar indicadores diferenciales de estos dos minerales. Considerando estos resultados, fue posible

atender a las hipótesis H15 y H16, validando, por un lado, la presencia de concreciones inertes en el pendiente 1208 y 1213, hipótesis 16, vinculadas a los productos de degradación verdosos ya detectados. Mientras que, para el cascabel fue posible validar la presencia de cloro, asociado a posibles compuestos reactivos, hipótesis 15.

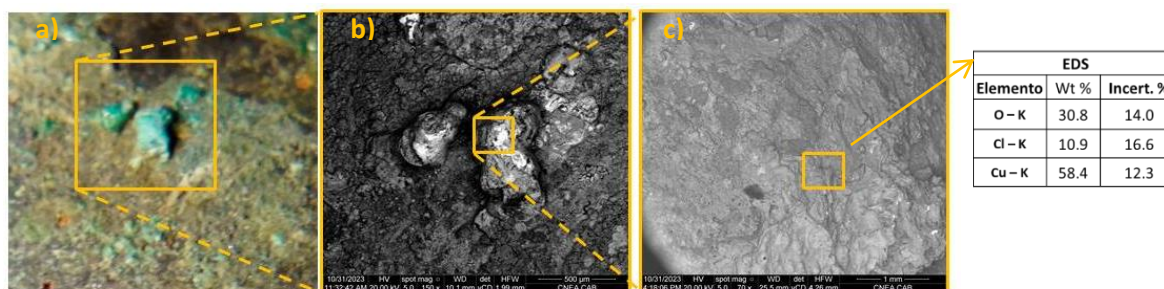


Figura 6.14. Imagen de región de concreción (6) en cascabel. a) fotografía de concreción. b) micrografía de SEM de electrones retrodispersados. c) aumento de b), y respectivos resultados de EDS de zona medida.

Por último, el análisis de los espectros de PIXE obtenidos para las regiones de depositaciones blanquecinas (7), permitió la detección de indicadores distintos para cada uno de los ornamentos de cobre. Los indicadores detectados resultan diferentes a aquellos planteados por las hipótesis H17 y H18, referentes a esta región para los tres ornamentos. De este modo, la presencia de residuos de limpieza, o de sales orgánicas conformando estos productos fue descartada.

Respecto del pendiente 1208, cabe mencionar que las regiones denominadas como “de coloración blanquecina” presentan una distribución heterogénea y estratificada de coloraciones verdosas y blancas. Mediante los resultados de PIXE, se detectó un incremento de fósforo (P) del 8% respecto de la matriz y otros productos de degradación, dando lugar a una composición con presencia predominante de fósforo (P) junto con el cobre. Estos mismos indicadores fueron identificados en el **cascabel 1211 B** mediante SEM/EDS. La presencia de fósforo y cobre en conjunto puede asociarse con la posible presencia del compuesto libethenita $\text{-Cu}_2\text{PO}_4\text{OH-}$, de tonalidades verdosas. Mientras que la coloración blanquecina podría ser producto de minerales de fósforo como la apatita $\text{-Ca}_5(\text{PO}_4)\text{-}$, no obstante para proponer la presencia de este compuesto es necesario profundizar en el análisis de las variaciones de la concentración del indicador calcio. Por último, el compuesto verdoso puede ser vinculado con productos de degradación propios de la matriz junto con el fósforo, el producto blanquecino presenta indicios de formación ajena a la matriz. Asimismo, ambos productos conformados son vinculados a procesos de formación exclusivos de entornos arqueológicos funerarios, ricos en fósforo proporcionado por procesos de degradación de tejidos biológicos de origen animal presentes en el enterramiento.

Por otro lado, respecto al **pendiente 1213**, se evidenció la presencia significativa de potasio (K), en porcentajes del 4%, y el incremento de calcio respecto otros productos de degradación. En la Figura 6.15.a, se expone el incremento de fósforo para el **pendiente 1208**, mientras que la Figura 6.15.b, expone el significativo incremento de potasio y calcio para el **pendiente 1213**. Las mediciones de DRX en estas regiones brindaron bajas cuentas como resultado, por lo que el análisis para esta región en los tres ornamentos mediante esta técnica no fue posible. La presencia predominante de potasio (K) y calcio (Ca) en la región blanquecina de este pendiente no fue posible de vincular con los productos de degradación teóricos para el latón en ninguno de sus entornos estudiados. La detección de potasio en el resto de las regiones del ornamento, y en el resto de los ornamentos es variable y siempre menor al 0,1% ppm. Esto permite inferir que la procedencia de esta especie para la formación del compuesto blanquecino sea probablemente ajena al entorno arqueológico funerario.

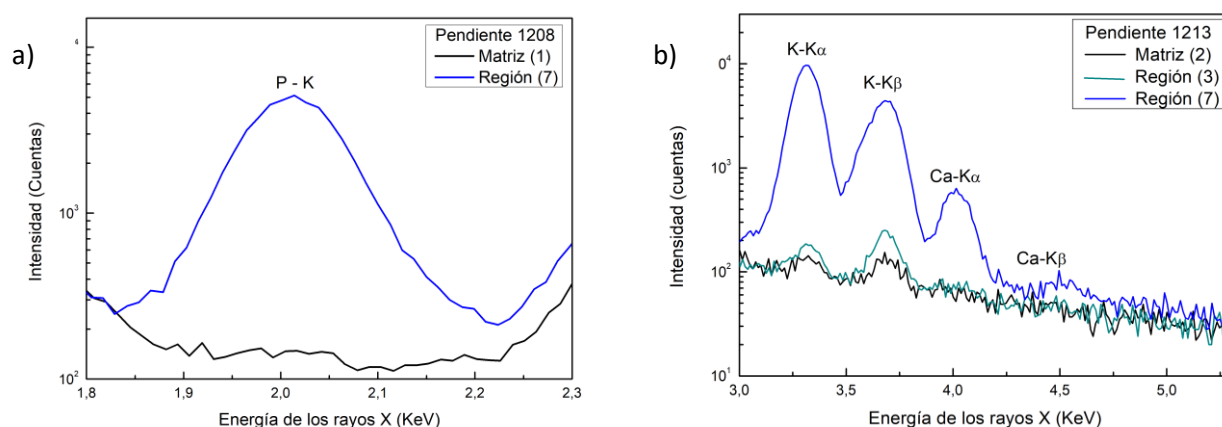


Figura 6.15. Comparación de espectros. a) Pendiente 1208, recorte de espectros comparativos de PIXE en matriz y región blanquecina donde se evidencia el incremento de fósforo. b) Pendiente 1213, recorte de espectros comparativos de PIXE donde se señala el incremento de potasio y calcio en la región blanquecina respecto la matriz y de otros productos.

Procesos y productos de degradación en los ornamentos de plata

Los resultados de PIXE provenientes de mediciones en la región de coloración gris lavanda (4), permitieron detectar la presencia predominante de cloro (Cl) de alrededor del 10%, y de bromo (Br), menos significativo junto con la plata (Ag), en esta región. Se verificó que además, estas especies (Cl) y (Br), presentan un aumento significativo en sus concentraciones respecto a la matriz y otros productos de degradación medidos. Asimismo, respecto de la matriz, se evidenció una disminución del cobre en esta región mientras que la plata (Ag) se mantiene constante. La detección de estos indicadores (Cl, Br), en conjunto con la detección predominante de plata en estas regiones, permitió atender a la hipótesis H19, e inferir la presencia del compuesto planteado, cloroargirita, en las regiones gris lavanda (4) de los **ornamentos 1214 y 1216**. La presencia de los indicadores de este compuesto y su respectivo incremento respecto de la matriz metálica se expone en el siguiente espectro representativo de la Figura 6.16. Respecto del pendiente 1205, si bien su apariencia superficial carece de productos de coloración gris lavanda, se propuso la posibilidad de que su formación haya sido eliminada durante las intervenciones de limpieza mencionadas. El cloro no fue evidente en las mediciones SEM/EDS ni se detectó en niveles traza con PIXE, por lo que fue posible inferir que este producto no se formó en este objeto. En adición respecto a los ornamentos 1214 y 1216, los resultados obtenidos en la región oscurecida (5) evidenciaron una composición similar respecto de la región (4) en este ornamento.

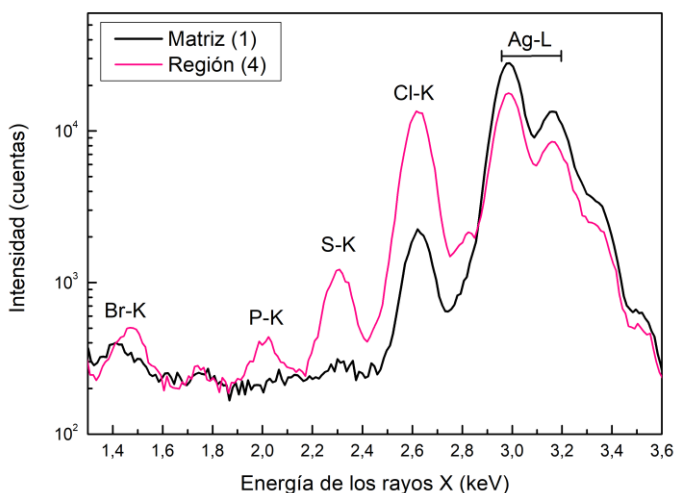


Figura 6.16. Rectore comparativo de espectros de PIXE obtenidos en matriz y en producto color gris lavanda (4), señalando el

La detección de indicadores de cloroargirita mediante PIXE, fue complementada por el análisis de los patrones de difracción obtenidos para las regiones (4) y (5) del **pendiente 1214** y la región (4) de la **cabeza discoidal 1216**, ya que la región (5) de este último no fue posible de medir mediante DRX. El análisis de los patrones permitió detectar la presencia de cloroargirita en ambos ornamentos planteando una similitud composicional entre las regiones diferenciadas en el mapa de deterioros como gris/lavanda y oscurecimiento, aunque en esta última se detectaron bajas señales de presencia de sulfuro de plata. Es decir, que la región oscurecida (5) de estos dos ornamentos, se encuentra compuesta por ambos productos de degradación. Por otra parte, respecto a las regiones de oscurecimiento (5) identificadas en el **pendiente 1205**, fue posible la detección de sulfuro de plata en el patrón de difracción. En la figura 6.17 se expone un patrón de difracción representativo para los **pendientes 1214** y la **cabeza discoidal 1216** en las regiones (4) y (5), y así como un patrón de difracción representativo del pendiente 1205.

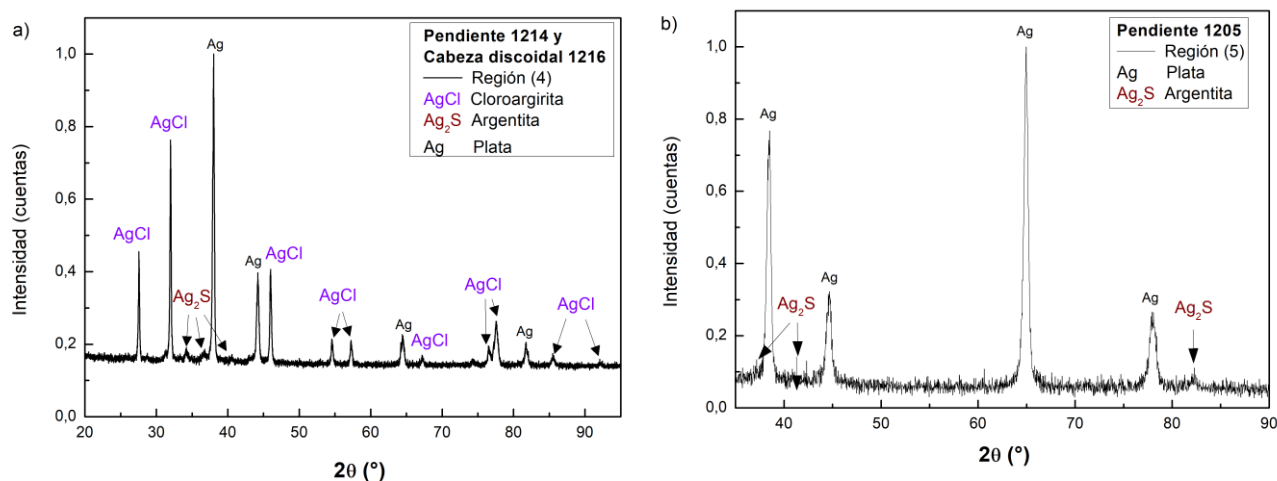


Figura 6.17. Comparación de difractogramas. a) Patrón de difracción de ornamentos 1214 y 1216 donde se evidencia presencia de cloroargirita y sulfuros de plata. b) patrón de DRX de pendiente 1205, donde se evidencia la presencia de sulfuros de plata.

Por otro lado, respecto a los productos rojizos (2) y verdosos (3) observados en la superficie de la **cabeza discoidal 1216**, las mediciones cuantitativas de PIXE en las respectivas regiones permitieron atender las hipótesis H21 y H22 y validar la presencia de los compuestos planteados.

Respecto a las mediciones en la región rojiza (2), el análisis de los resultados permitió la detección de hierro en porcentajes de alrededor del 30% de la composición. La Figura 6.18. expone la presencia de este indicador. Esto permite validar la Hipótesis H22, y asociar la presencia de este producto a la confección del ornamento mediante una aguja de hierro que pudo haber sido totalmente degradada en el entorno arqueológico.

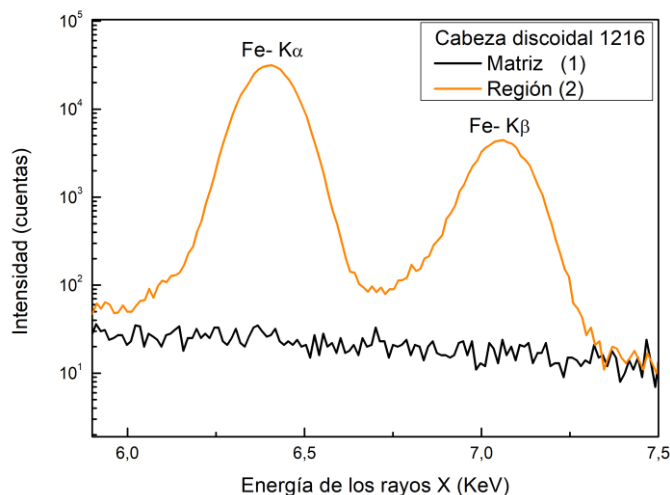


Figura 6.18. Recorte comparativo de espectros de PIXE. Presencia de hierro en región rojiza del ornamento 1216 y comparación con matriz.

Respecto a la región verdosa (3), se detectó un incremento de cobre (Cu) mayor al 10% respecto de la matriz. El incremento de cobre respecto de la matriz metálica detectado mediante PIXE se expone en la Figura 6.19. El análisis microscópico SEM/EDS muestra la disminución y desaparición del cobre en áreas de la superficie metálica adyacentes a los productos de degradación gris lavanda y verdosa. Esto podría indicar la migración de este elemento desde la matriz para dar lugar a la formación del producto de corrosión de cobre. Asimismo, la irregularidad topográfica observada en la matriz de este ornamento puede ser asociada con la pérdida del componente cobre. Por lo tanto, la detección de proporciones mayoritarias de cobre (Cu) mediante PIXE y la observación de la matriz metálica aledaña, permitió atribuir la formación de este compuesto a los fenómenos de corrosión selectiva de la matriz de plata. El porcentaje de cobre detectado en la composición de la materia prima de este ornamento, es consistente con la posibilidad de este fenómeno (Costa 2001; Cronyn 2003).

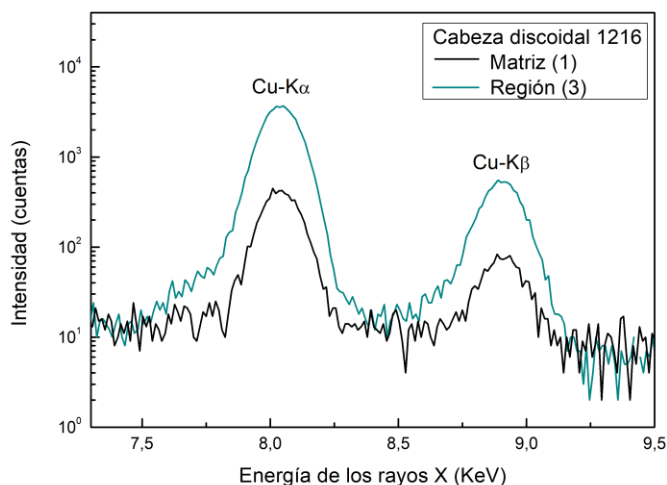


Figura 6.19. Recorte comparativo de espectros PIXE. Incremento de cobre (Cu) en la región verdosa del ornamento 1216

Respecto a este producto de degradación verdoso (3), las observaciones y mediciones realizadas mediante SEM/EDS en algunas superficies oscurecidas del **pendiente 1205**, permitieron detectar un incremento o enriquecimiento de cobre en regiones puntuales. Considerando que la composición de la matriz de este ornamento resulta consistente con la posibilidad de ocurrencia de fenómenos de corrosión selectiva, se infiere que la presencia de cobre detectada es debida a este fenómeno. Si bien la presencia de este producto resultó imperceptible en observaciones de la evaluación de deterioros, este proceso de corrosión selectiva podría ser incipiente.

Conclusión de la investigación analítica del deterioro

Sintetizando, mediante la implementación de estas técnicas e interpretación interdisciplinaria de los resultados, fue posible establecer en conjunto, las características intrínsecas de las materias primas, y de los compuestos presentes en los deterioros de la selección de ornamentos metálicos, que se recopilan a continuación -acompañados de la Tabla 6.9.

Respecto a las materias primas, en el caso de todos los ornamentos de **cobre**, permiten ser vinculadas con una aleación de latón plomado $-Cu_{80}Zn_{18}Pb_2-$, mientras que en el caso de la plata, permiten ser vinculadas a aleaciones cercanas a la plata pura, con porcentajes de cobre aproximados al 5% $-Ag_{95}Cu_5-$; y con una textura cristalográfica, que permite atribuir un proceso de manufactura de laminado en frío para los objetos 1205 y 1214 de plata. Respecto de los deterioros, los resultados analizados integralmente posibilitaron la atribución de serie de compuestos minerales, teóricamente típicos de los fenómenos de degradación en metales de estas aleaciones caracterizadas, en entornos arqueológicos funerarios y museológicos.

CARACTERÍSTICAS DETECTADAS EN CADA OBJETO								
Objeto	Materia prima		Productos de degradación					
	Aleación	Proceso de manufactura	(3) Verdoso	(2) Rojizo	(5) Oscurecimiento	(4) Gris lavanda	(6) Concreciones	(7) Deposiciones
Pendiente 1213	Latón plomado	—	Crisocola(*) Rosacita Auricalcita Caledonita	Cuprita		—	—	Potasio y Calcio
Pendiente 1208	Latón plomado	—	Crisocola Rosacita Auricalcita Caledonita	Cuprita + Litargirio		—	Fosfatos	
Cascabel 1211 B	Latón plomado	—	Crisocola(*) Rosacita Auricalcita	Cuprita	—	—	Atacamita(*)	Fosfatos
Dedal 1239	Latón plomado	—	—	—	—	—	—	—
Pendiente 1205	Plata con Cobre	Laminado en frío	—	—	Sulfuro de Plata	—	—	—
Pendiente 1214	Plata con Cobre	Laminado en frío	—	—	Cloroargirita + Sulfuro de plata	Cloroargirita	—	—
Cabeza discoidal 1216	Plata con Cobre	—	Cobre ⁺²	Óxido de hierro ⁺³	Cloroargirita + Sulfuro de plata	Cloroargirita	—	—

Tabla 6.9. Características validadas de los objetos de acuerdo a objeto y región. (*) Compuestos propuestos. No fue posible la detección de estructuras unívocamente vinculadas a la presencia de estos compuestos.

Por un lado, en los ornamentos de **latón**³⁴, fue posible establecer que las regiones rojizas y oscurecidas de los tres ornamentos, se conforman por la presencia de cuprita; y establecer además, que en el caso del **pendiente 1208**, estos productos se componen, de minerales del plomo como posiblemente el litargirio. Asimismo, fue posible establecer que las regiones verdosas, en general en todos los ornamentos, presentan en su conformación minerales relativamente estables del cobre, cinc y plomo, como crisocola, rosacita, auricalcita y

³⁴ Esta consideración excluye los productos de degradación del dedal 1239 ya que no fueron caracterizados.

caledonita. En el caso del **cascabel 1211 B**, estos productos verdosos, más específicamente manifestados como concreciones verdosas, pudieron ser vinculados a la presencia de cloruros de cobre, de alta reactividad e interacción con el sustrato, conformando posiblemente el mineral atacamita. Las regiones blanquecinas del **pendiente 1208** pudieron ser vinculadas a compuestos ricos en fósforo, cuya presencia es característica únicamente de entornos arqueológicos funerarios, que pueden presentar fósforo en abundancia la presencia de materiales orgánicos en descomposición (Galligani *et al.* 2019). Los procesos de formación de todos estos compuestos mencionados, involucran las especies metálicas del sustrato, conformando deterioros denominados como propios –procesos de formación arqueológicos. Por otra parte, en los productos blanquecinos del **pendiente 1213**, se detectó otra composición con presencia predominante de potasio (K), que no fue posible de vincular a ningún producto de degradación teóricamente característico de alguno de los entornos propuestos; podría asociarse al entorno museológico.

En lo que respecta a los deterioros caracterizados de los ornamentos de base **plata**, fue posible atribuir la presencia del compuesto mineral cloroargirita, asociado a la degradación de la plata en entornos únicamente arqueológicos funerarios. Su presencia abarca las regiones gris lavanda y oscurecidas de los **ornamentos 1214 y 1216**, mientras que su formación en el **pendiente 1205** fue descartada. Asimismo, fue detectada la presencia de sulfuros de plata en los tres casos, asociada a procesos de formación del entorno museológico. La caracterización de los productos, permitió afirmar la presencia de hierro en las regiones rojizas de la **cabeza discoidal 1216**, indicando procesos de formación posiblemente del entorno arqueológico, ajeno al sustrato metálico de plata, y vinculado con la degradación de la aguja de hierro posiblemente implementada en su confección. En este mismo ornamento, la detección de compuestos del cobre en los productos verdosos, indica la presencia de un posible proceso de corrosión selectiva de esta matriz. Refuerza esta posibilidad la presencia de porcentajes de cobre detectados en la materia prima, que de acuerdo los diagramas de equilibrio de fases del cobre y la plata, posibilitan este mecanismo de corrosión selectiva (Costa 2001). Puesto que las tres materias primas de plata poseen composiciones similares, no se descarta la posibilidad de ocurrencia de este mecanismo de corrosión selectiva en los dos ornamentos de plata restantes.

En este capítulo desarrollamos la investigación analítica del deterioro, que conllevó al análisis integral de cada objeto, comenzando por la caracterización de sus materias primas para continuar con los procesos y productos de degradación asociados. Cabe mencionar que a partir del marco de hipótesis planteado inicialmente, varios resultados permitieron generar nuevas preguntas y retroalimentar esta instancia de análisis. Así, se establecieron composiciones elementales de los objetos y sus deterioros, y se indagó en los procesos de manufactura, dando lugar a la finalización de la fase del diagnóstico.

CAPÍTULO 7

INTEGRACIÓN DEL DIAGNÓSTICO

Durante los dos capítulos anteriores, se abordaron las etapas e instancias que comprenden el diagnóstico del estado de conservación de los objetos; en este capítulo, se desarrollará la elaboración del dictamen del estado de conservación, re-evaluando las características conjuntas de cada objeto y sus productos de degradación. Esto posibilitará la valoración de una estabilidad integral de los objetos y, por tanto, la atribución de un estado de conservación. Este estado definido de forma analítica y sistemática, promueve a la elaboración de los tratamientos específicos para atender a la estabilidad de los objetos. Asimismo, la integración de información obtenida durante el diagnóstico permitió profundizar en la reconstrucción de la trayectoria histórica de estos bienes. Por último, la implementación de las cuatro técnicas analíticas seleccionadas, posibilitó ponderar los beneficios y limitaciones para su aplicación general en bienes del patrimonio cultural arqueológico. Con toda esta información, fue concluida la evaluación de los objetivos planteados durante la Introducción de esta tesis.

Dictamen del estado de conservación

La atribución de un estado de conservación de los objetos - Capítulo 4- conlleva la interpretación de una estabilidad integral en cada uno, retomando la evaluación de deterioros realizada durante el Capítulo 5. Durante este, fue evaluada individualmente cada región del patrón de deterioros - Tabla 5.3 -, y ponderadas parcialmente sus características en torno a los factores de estabilidad, concluyendo la necesidad de profundizar en aspectos composicionales y microestructurales del objeto y sus deterioros, que permitieran proponer las dinámicas de interacción de cada objeto. Durante el Capítulo 6, las características de las materias primas y productos de degradación fueron validadas analíticamente como se sintetizó en la Tabla 6.9. Esto permitió redefinir el patrón de deterioros, y elaborar un mapeo analítico sobre las regiones caracterizadas, donde, además de atribuir compuestos específicos para cada región relevada, fueron registradas algunas modificaciones. Por ejemplo, en algunos casos dos regiones diferenciadas anteriormente en un mismo objeto resultan ser parte del mismo producto de degradación, o la misma región identificada en el anverso y reverso de un objeto, resulta ser conformada por compuestos diferentes. Así este patrón analítico, posibilitó la profundización de las dinámicas de interacción en cada objeto basada en los aspectos referidos a los factores de estabilidad. A continuación se exponen las características re evaluadas de los objetos y sus deterioros, conjugando los mapas de deterioro analíticos de los objetos de latón y de plata, en la Figura 7.1 y Figura 7.2., respectivamente, con la evaluación de los factores de estabilidad de las regiones analíticamente validadas, en la Tabla 7.1 y Tabla 7.2., respectivamente. Es excepción de estos relevamientos, el **dedal 1239** de latón, por no haberse logrado la caracterización de sus productos de degradación.



Figura 7.1. Mapa de deterioros analítico de objetos de latón

Cobre								
Región	Objeto	Procedencia de formación	Origen	Estadío	Tipo de evento	Reactividad	Alcance superficial	Alcance Volumétrico
Matriz metálica	Todos	—	—	—	Continuo	Pasivo	—	—
Abrasioness	Todos	Museológico	Externo	Incipiente	Discreto	Inerte	Escaso	Escaso
Cuprita	Pendientes 1213 y 1208	Arqueológico	Propio	Medio	Continuo	Pasivo	Parcial	Parcial
	Cascabel 1211B	Arqueológico	Propio	Avanzado	Continuo	Pasivo	Parcial	Parcial
Cuprita y óxido de plomo	Pendiente 1208	Arqueológico	Propio	Insipiente	Continuo	Pasivo	Escaso	Escaso
Crisocola, Rosacita, Auricalctia, Caledonita,	Todos	Arqueológico	Propio	Medio	Continuo	Pasivo	Total	Parcial
Prod. ricos en fosfatos	Pendiente 1208	Museológico	Propio	Incipiente	Continuo	Pasivo	Parcial	Escaso
Prod. ricos en postasio	Pendiente 1213	Museológico	Externo	Incipiente	Continuo	Inerte	Parcal	Escaso
Atacamita	Cascabel 1211B	Arqueológico	Propio	Avanzado	Continuo	Reactivo	Parcial	Parcial
Fisuras	Pendientes 1213 y 1208	Arqueológico	Propio	Incipiente	Discreto	Pasivo	Escaso	Total
	Cascabel 1211B	Arqueológico	Propio	Avanzado	Continuo	Reactivo	Parcial	Total

Tabla 7.1. Evaluación de factores de estabilidad de los objetos de latón.



Figura 7.2. Mapa de deterioros analítico de objetos de plata

Plata								
Región	Objeto	Procedencia de formación	Origen	Estadío	Tipo de evento	Reactividad	Alcance superficial	Alcance Volumétrico
Matriz metálica	Tupu 1216	Intrínseco	—	—	Continuo	Reactiva	—	—
	Pendientes 1214 y 1205	—	—	—	—	Pasivo	—	—
Abrasiones	Pendiente 1214 y Tupu 1216	Museológico	Externo	Incipiente	Discreto	Inerte	Escaso	Escaso
	Pendiente 1205						Parcial	Escaso
Cloroargirita	Pendiente 1214 y Tupu 1216	Arqueológico	Propio		Continuo	Pasivo	Total	—
Argentita	Todos	Museológico	Propio	Incipiente	Continuo	Pasivo	Parcial	—
Pord. rico en cobre (II)	Tupu 1216	Arqueológico	Propio	Incipiente	Continuo	Reactivo	Escaso	—
Óxido de hierro (III)	Tupu 1216	Arqueológico	Externo	Medio	Continuo	Pasivo	Escaso	—
Fisuras	Pendiente 1205	Arqueológico	Propio	Incipiente	Continuo	Pasivo	Escaso	Parcial
	Tupu 1216	Arqueológico	Externo	Medio	Discreto	Pasivo	Parcial	Total

Tabla 7.2. Evaluación de factores de estabilidad de los objetos de plata

Considerando así la evaluación del patrón analítico de los deterioros en función de los factores de estabilidad, fue posible establecer las dinámicas de interacción que permitieron plantear la presencia de factores que condicionan a la estabilidad de cada objeto. De esta manera, atribuir una estabilidad integral, desde sus características químicas, estructurales y riesgos, para cada caso, que permite llegar a un estado de conservación -Tabla 7.3.- En general, para todos los objetos se destaca la presencia predominante de productos de degradación formados por especies propias del sustrato, que indican mecanismos químicos de formación y la pérdida de componentes de la materia prima. Este factor condiciona la estabilidad química del sustrato y contribuye a la fragilidad estructural, ya que la pérdida de componentes de la materia prima en los procesos de formación, promueve a la fragilización de la estructura material. La presencia predominante de estos productos debido a mecanismos de degradación químicos, de efectos continuos de interacción también, aporta grados de estabilidad menores, respecto de mecanismos físicos de efectos discretos de interacción como las abrasiones.

Asimismo, fueron detectados otros factores que contribuyen altamente a la inestabilidad de los objetos, como deterioros conformados por compuestos inestables o reactivos, que conllevan a una menor estabilidad química y un mayor riesgo de alteración de la matriz, además de contribuir a la fragilidad estructural. Las características propias en la composición de las materias primas para los objetos tanto de latón como de plata, influyen desde el vicio inherente en la estabilidad química y riesgos de alteración, propiciados por fenómenos pasivos o activos de corrosión selectiva. Por último, la detección de deterioros de formación en el entorno del museo, permite plantear riesgos de alteración química y física sujetos a la presencia de los agentes de degradación en el entorno presente. Desde este entorno, además, se considera un factor condicionante en los riesgos de alteración de los objetos, la ausencia de sistematización en el control ambiental -monitoreo y registro-, detectada y relevada durante el Capítulo 5. Esta condición, permite plantear que todos los objetos parten de un riesgo de alteración medio.

En particular, se describen brevemente las características más influyentes de cada objeto seleccionado de acuerdo a presencia de características que representen factores relevantes de la estabilidad integral de cada objeto. Esto posibilita atribuir un estado de conservación como se sintetiza en la Tabla 7.3.

Pendiente 1213: regular. Su superficie casi total está cubierta de productos de degradación propios, producidos por mecanismos químicos de interacción. Estos dieron lugar a una pátina de compuestos relativamente estables -como la crisocola, auricalcita, rosacita y caledonita-, de reactividad pasiva y de distribución heterogénea, que le atribuyen una estabilidad química media. Además, los estadios de formación medios, e incipientes en estos deterioros, permite plantear una baja fragilidad estructural. Por otra parte, la presencia de productos ricos en potasio, de propiedades higroscópicas, advierte riesgos de alteración en el sustrato por mecanismos electroquímicos de corrosión. En el entorno presente del objeto no se relevaron condiciones que favorezcan la reactividad de estos productos, por lo que su riesgo de alteración se considera medio.

Pendiente 1208: regular. La presencia predominante de los mismos productos de degradación evaluados en pendiente 1213, propios, producidos por mecanismos químicos de interacción de disposición heterogénea, contribuye a la atribución de una estabilidad química media. La presencia de fisuras en diversas regiones, y el estado fragmentado del objeto, permiten plantear un grado de fragilidad estructural medio. Si bien los productos presentes, resultan de baja reactividad, se plantean riesgos de alteración química en el objeto, debido a la presencia de fenómenos de corrosión selectiva, manifestada en la detección de óxidos del plomo.

Cascabel 1211 B: muy malo. La presencia de productos de degradación propios del sustrato debidos a mecanismos químicos de interacción, en ambas piezas del objeto -cascabel exterior y escrupulillo interior-, contribuyen a la inestabilidad química integral del objeto. En este caso, además de la presencia de compuestos de baja reactividad, como la crisocola, auricalcita y rosacita, se manifiesta la presencia del deterioro reactivo, atacamita, en un estadio avanzado de formación, en regiones focalizadas de un lateral base del cascabel. Su presencia advierte una baja estabilidad química. Producto del estadio avanzado de este deterioro, la base presenta regiones fragmentadas en peligro de desprendimiento, intercalada con estratos de cuprita y atacamita

y propagación de microfisuras, que denota una alta fragilidad en su estructura y conlleva a altos riesgos de alteración química y física.

Dedal 1239: regular. Posee la superficie total cubierta por concreciones y productos de corrosión del cobre. A pesar de esta condición, fue posible establecer la integridad de la matriz metálica en el interior, lo que permite inferir que la presencia de concreciones podría resultar en un sistema de equilibrio en la actualidad. Su condición regular es atribuida debido a los riesgos de alteración que presenta el objeto, ya que las concreciones porosas que manifiesta, pueden captar humedad y contaminantes que favorezcan migración de especies del cobre y propagación de fenómenos de corrosión.

Pendiente 1205: bueno. Dada la ausencia casi total de formación de productos de degradación, se establece una mayor estabilidad química y física respecto del resto de los objetos de plata. Presenta la formación incipiente de sulfuro de plata, producto conformado por especies propias del sustrato, atribuido a procesos de formación con contaminantes presentes en el entorno museológico, que permiten plantear riesgos de alteración medios. Este es el único objeto para el que se atribuye un buen estado de conservación.

Pendiente 1214: regular. La mayor parte de la superficie se encuentra cubierta por cloroargirita, en estadio medio de formación, cuyas condiciones para promover su reactividad no fueron detectadas en entorno presente, por lo que se consideran deterioros en estado pasivo que plantean una estabilidad química media. El deterioro ya formado a costa del sustrato metálico contribuye a la fragilización de la estructura, por lo que su estabilidad física es media. La formación incipiente de sulfuros de plata detectados, advierte procesos de formación en el entorno del museo, debido a presencia de contaminantes que no fueron detectados en el entorno presente; su presencia permite plantear riesgos de alteración medios, sujetos a modificaciones del medio que proporcionen condiciones propicias para su mecanismo de interacción.

Tupu 1216: malo. Este objeto presenta todas las características descritas para el **pendiente 1214**, adicionando la presencia de productos de degradación del cobre atribuidos a fenómenos de corrosión selectiva, que condicionan tanto la estabilidad química como estructural del objeto. Además, la formación de los productos de cobre por este fenómeno, fue detectada en el entorno museológico presente por lo que se advierte un riesgo de alteración química sujeto a la propagación de este compuesto en condiciones ambientales que no fueron detectadas en el relevamiento del entorno presente. Este objeto también presenta una mayor fragilidad estructural respecto del **pendiente 1214**, manifestada en la propagación de microfisuras en diversas regiones de la superficie, y de una fisura transversal al cuerpo del objeto, que aporta una gran fragilidad.

Cabe resaltar que la amplia gama de mecanismos de corrosión y productos asociados con artefactos, especialmente de aleación de cobre, subraya la importancia de una investigación analítica exhaustiva para dilucidar las características particulares de los artefactos con respecto a su contexto (Abu Baker y Khalil 2022). Esto posibilitó establecer la presencia o ausencia de los agentes de degradación en cada tipo de aleación, y por ende, establecer los tratamientos específicos orientados a su mitigación o estabilización.

Puesto que esta evaluación se basa en las características validadas analíticamente de cada objeto y de su patrón de deterioros, fue posible extrapolar al resto de la colección conclusiones sobre los patrones de deterioros identificados en aleaciones base cobre y plata. De forma preliminar, y con los recaudos necesarios, podemos establecer la presencia predominante de deterioros propios, de formación en el entorno arqueológico, en su mayoría en estado pasivo, aunque también puede evidenciarse la presencia de posibles productos activos, como atacamita en otros objetos de base cobre de la colección. Desde estas atribuciones, se advierte una estabilidad química media-baja, una fragilidad estructural media, y riesgos de alteración medio-altos, que permiten atribuir para el resto de los objetos de base cobre y plata, un estado de conservación *a priori* **regular**.

Finalizando el dictamen, la atribución de un estado de conservación permite plantear un orden de prioridad de tareas y de objetos a abordar, y orientar los tratamientos de acuerdo a la procedencia extrínseca o intrínseca predominante de los agentes de degradación. Esto permite establecer las causas de alteración y atender a las medidas de conservación requeridas y posibles para abordar tanto de manera general en la colección, como individualmente en cada objeto.

Objeto		Estabilidad química	Fragilidad estructural	Riesgos de alteración	ESTADO DE CONSERVACIÓN
Latón					
1213		Media	Baja	Medio	Regular
1208		Media	Media	Medio	Regular
1211B		Baja	Alta	Alto	Muy Malo
1239		Media	Media	Medio	Regular
Plata con cobre					
1205		Alta	Baja	Medio	Bueno
1214		Media	Media	Medio	Regular
1216		Baja	Alta	Alto	Malo

Tabla 7.3. Dictamen del estado de conservación individual

Propuestas de tratamientos

Para atender a la conservación integral de las problemáticas detectadas fueron definidos tres niveles de tratamiento de la colección y de los objetos seleccionados, que abarcan consideraciones en corto, mediano y largo plazo. De este modo, siguiendo el flujo de trabajo propuesto en el capítulo 4, las propuestas refieren a: Tratamientos de conservación preventiva, para toda la colección incluyendo los objetos seleccionados; Tratamientos de conservación y restauración, para objetos de la selección en mal estado de conservación.

Tratamientos de conservación preventiva

En primer lugar y en el corto plazo, se proponen tratamientos para la conservación de sus aspectos simbólicos en referencia a la trayectoria re-construida para los objetos seleccionados y la colección. Algunas propuestas de estos tratamientos fueron concretadas durante el diseño y ejecución de sistemas de documentación y registro implementados en este trabajo. Asimismo fueron concretadas, tras publicar los hallazgos producto de investigaciones en torno a la colección, su contexto de producción, hallazgo y musealización (Bianchi Villelli *et.al.*

2023). Se profundizará en otros tratamientos específicos sobre los aspectos simbólicos más adelante, desde los aportes de este trabajo a la biografía de los objetos de esta colección.

Estos atienden a promover microentornos favorables para la estabilidad de los objetos, tras la ejecución de medidas aplicadas sobre su entorno presente -exposición y guarda. Para ello, se sugiere asegurar en los entornos de exposición y guarda, de todos los ornamentos de cobre y plata de la colección, una atmósfera de humedad relativa constante de menos del 40%, libre de materiales contaminantes como cloruros, sulfuros o partículas en suspensión -polución atmosférica- (Abu-Baker y Khalil, 2022, Costa 2001). Hasta que se definan estudios analíticos adicionales y procedimientos de limpieza de los objetos, estas medidas atienden a garantizar la estabilidad de las matrices metálicas y productos de degradación en el estado presente, considerando la presencia de productos de alta reactividad como la atacamita detectada en el cascabel de latón.

Abordar estos tratamientos preventivos en el corto plazo implica incorporar en las acciones y tareas, un sistema de monitoreo de periodicidad mensual y registro de todos los objetos de la colección, tanto exposición como en guarda. Al mismo tiempo considera la sustitución de algunos materiales implementados en los sistemas de exposición, por materiales libres de ácido -ej. soportes y/o adhesivos. La sustitución de materiales en sistemas de guarda, se encontraba parcialmente abordada por intervenciones de los 90, y se completó durante el último año de este trabajo, en el marco del Programa de Digitalización de Colecciones Arqueológicas del Museo de la Patagonia (PNNH-APN)³⁵.

Garantizar las condiciones ambientales idóneas para la colección a lo largo del tiempo, implica incorporar en los sistemas de exposición y de guarda, la instalación de sistemas de control de variaciones relativas de humedad relativa -como humidificadores, ventilación filtrada, de sistemas de iluminación de las salas. Asimismo, incorporar el monitoreo de temperatura y humedad -termómetros y termohigrómetros.

Dentro de las tareas de tratamientos preventivos, en los objetos en estado de conservación bueno y regular, se sugiere evitar su exposición hasta garantizar las condiciones ambientales sugeridas. Respecto de los objetos en estado de conservación malo y muy malo, se sugiere evitar su manipulación, exposición y traslados, hasta garantizar su estabilidad química y estructural mediante la implementación de tratamientos de conservación y restauración.

Por último como parte de los tratamientos preventivos, se aborda la sistematización de los registros relacionados al monitoreo de las condiciones, desde la incorporación de variables de análisis dentro de las Fichas Técnicas de los objetos.

Tratamientos de conservación y restauración

Además de los tratamientos preventivos para todos los ornamentos base cobre y plata de la colección se plantean algunas intervenciones de carácter directo en el corto plazo, relativas a la estabilización de la superficie para la disminución de riesgos de alteración química. Para ello se proponen limpiezas mecánicas superficiales para la eliminación de tierras y suciedad superficial en aquellos objetos que presenten una estabilidad física suficiente. Es excepción de este tratamiento el **cascabel 1211B**. Es recomendable realizar estas intervenciones mediante soporte óptico de aumento, como un binocular con hasta 40 aumentos, o microscopio metalográfico.

Otras intervenciones que abarcan el mediano y corto plazo, implican tratamientos más complejos para la estabilización de los objetos en mal estado de conservación. Considerando esta selección se proponen tratamientos de conservación y restauración orientados a la estabilización individual de los productos de degradación de alta reactividad detectados en el **cascabel 1211 B** y el **Tupu 1216**.

Para el **cascabel 1211 B**, se proponen tratamientos de estabilización puntal en los focos de cloruros, que permitan garantizar la mínima perturbación sobre las pátinas estables aledañas siguiendo las recomendaciones y casos de estudio de Barrio Martín *et al.* (2020). En primer lugar se plantea realizar una consolidación de las

³⁵ En el marco del PI UNRN 40-B-1042, bajo la dirección de la Dra. M. Bianchi Villelli.

regiones fragilizadas en la base de cascabel, por contención con velados, que posibiliten la manipulación del objeto para las posteriores tareas de estabilización. Posteriormente, la estabilización de cloruros, comienza por la limpieza mecánica puntual de estas regiones, adelgazando su volumen y se continúa con la pasivación de los cloruros, para la que se recomienda la aplicación de una solución de óxido de plata disuelto en alcohol sobre los focos de atacamita, lo que produce la transformación de los cloruros de cobre, en cloruros de plata, más estables a las modificaciones microambientales. Adicionalmente a este tratamiento, se considera la inoculación de cloruros mediante técnica láser (Barrio Martín *et. al.* 2021).

La evidencia de ausencia de matriz metálica en regiones puntuales, advierte que los procedimientos de limpieza y eliminación de este producto de degradación podría revelar una superficie heterogénea con faltantes volumétricos en estas regiones. Por ello, esta decisión debe fundamentarse en las necesidades y riesgos de esta intervención, producto de discusiones interdisciplinarias que se retomarán más adelante.

El *Tupu* 1216, presenta un proceso de corrosión selectiva que indica intervenciones directas de limpiezas químicas y estabilización de los productos de degradación del cobre. Para ello se recomienda realizar previamente una limpieza sobre los deterioros de cloroargirita, que presentan un fragmento en peligro de desprendimiento, en la región superior izquierda del reverso. Este fragmento resulta de importancia ya que puede ser rico en especies indicadoras traza, que permiten puntualizar información más específica sobre su microentorno, y posiblemente se desprenda por la simple manipulación del objeto. Por esto, la acción deliberada de retirarlo, permite garantizar su disposición en condiciones idóneas para futuros análisis. Posteriormente, se recomienda una estabilización de iones de cobre mediante tratamientos químicos, en este caso mediante la aplicación focal de benzotriazol $-C_6H_5N_3$, abreviado como BTA-. Este es un producto químico de diversos usos industriales, que desde hace varias décadas es implementado para tratamientos químicos de estabilización del cobre, dadas sus propiedades inhibitorias de la oxidación al interactuar químicamente con los iones del cobre Cu(I) y Cu(II) (Sease 1978; Barrio Martín y Ortuño 2021). Dado que las superficies de plata resultan relativamente blandas se sugiere priorizar tratamientos químicos ante los mecánicos (Costa 2001; Cronyn 2003).

En último lugar, respecto a tratamientos de conservación y restauración considerados para el largo plazo, se plantean posibles intervenciones de limpieza y eliminación parcial o total de los productos de degradación. Cabe mencionar que la eliminación completa de estos productos de corrosión en objetos arqueológicos no es una práctica estándar, y la decisión de llevar a cabo este tratamiento debe partir de discusiones interdisciplinarias, específicas para cada objeto. Sin embargo, se considera en casos donde los productos de degradación no pueden ser estabilizados mediante el control ambiental o cuando crean potenciales electroquímicos que facilitan reacciones (Cronyn 2003). Los tratamientos de limpieza total también se tienen en cuenta cuando los productos de degradación afectan negativamente la apreciación estética del objeto. De considerarse la realización de limpiezas totales, proponemos la implementación de limpiezas con láser en lugar de intervenciones químicas o mecánicas (Barrio Martín *et. al.* 2021; Bertasa y Korenberg 2022). En nuestro país, contamos con laboratorios especializados para estas intervenciones tales como el Laboratorio de Ablación Limpieza y Restauración con Láser del Centro de Investigaciones ópticas - CIOP/CONICET -, en La Plata. Para el caso de estos objetos, sugerimos dar prioridad a los tratamientos sobre el entorno, manteniendo estos objetos disponibles para futuros estudios. Por último, los tratamientos dirigidos a la conservación simbólica de los objetos, serán planteados a continuación, luego de atender a la reconstrucción biográfica de la selección y de la colección.

Aportes a la biografía de los objetos

La integración del contenido desarrollado durante el diagnóstico, también permitió atender a las problemáticas detectadas en torno a la ausencia de información contextual, y establecer conclusiones relevantes para la reconstrucción biográfica de los objetos; esto orienta también, futuras investigaciones que posibiliten una profundización historiográfica de toda la colección.

Por un lado, la caracterización composicional y microestructural de las materias primas conformando los objetos de manufactura local, dio lugar a la vinculación de cada uno de estos con un rango temporal acotado y argumentado por la presencia de composiciones específicas en las aleaciones y procesos de manufactura particulares. De este modo, desde el planteo de hipótesis que abarcaban alrededor de 250 años de historia, fue posible acotar la temporalidad de estos objetos a un rango temporal de aproximadamente 100 años, como se expone en la línea del tiempo de la Figura 7.3., y ubicar a todos los ornamentos dentro de momentos tardíos de contacto, establecidos entre los siglos XVII y XVIII. Este período refleja transiciones socioculturales de gran importancia para los estudios de la arqueología histórica de la región norpatagónica; que aportan en esta investigación a definir marcos temporales en los objetos de manufactura local, con estudios no destructivos.

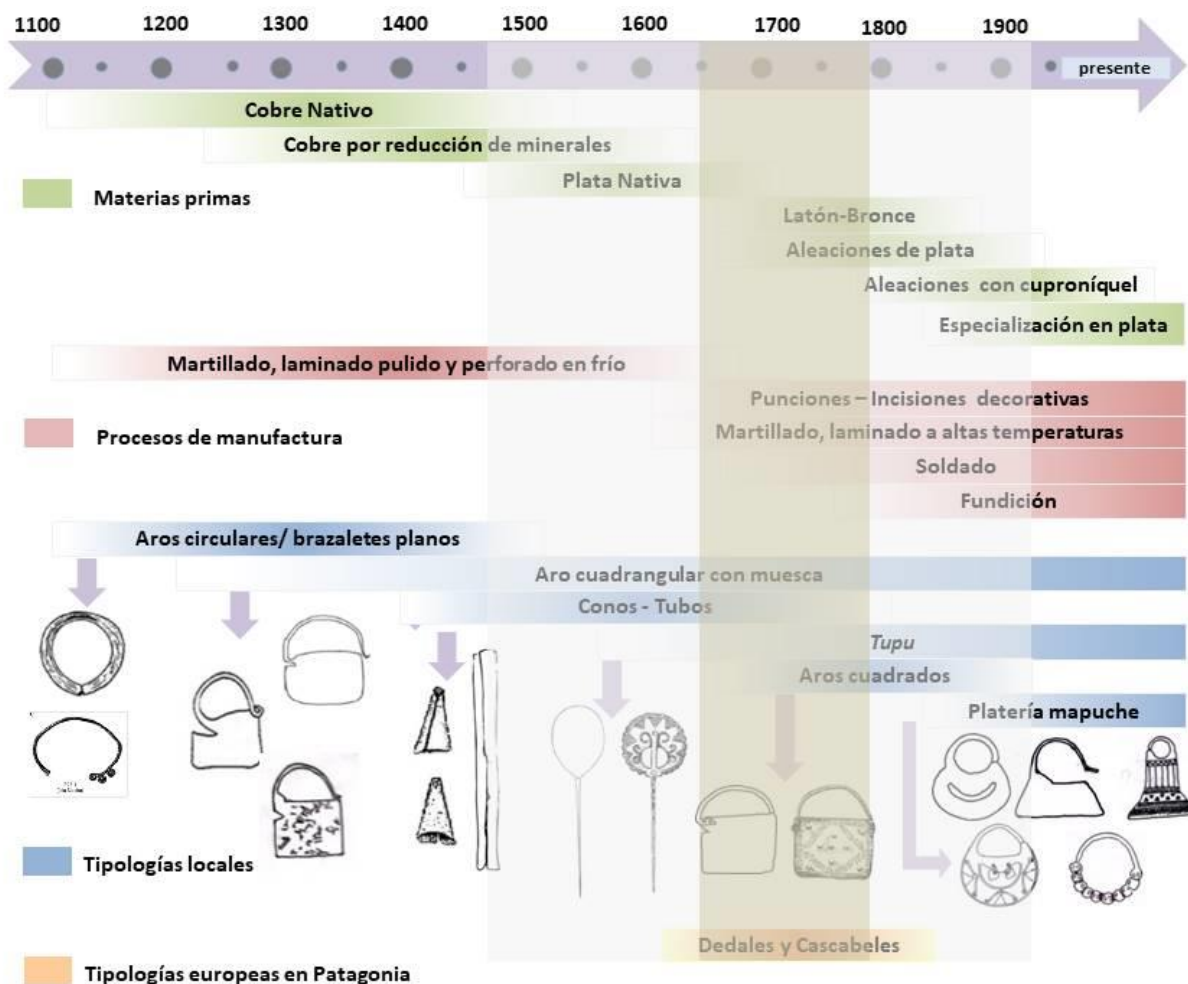


Figura 7.2. Trayectoria de tradición metalúrgica Sur-Andina, retomada del Capítulo 5

Por otro lado, la caracterización de los productos de degradación también contribuye a la reconstrucción de otros aspectos de la trayectoria de los objetos. La detección de compuestos específicos, especialmente de formación en el entorno arqueológico, permitió ser vinculada a la presencia de microentornos ambientales particulares, y a las características que estos debieron tener para dar lugar a la atmósfera particular. Esto posibilita profundizar en la reconstrucción de características post-depositacionales de interés arqueológico.

Puesto que se carece totalmente de documentación de registros de excavación, las características inferidas sobre los posibles procesos de formación de estos productos, aportan información relevante y específica acerca de los tipos de suelo y microatmósferas en contacto directo con cada región de cada objeto, en función del deterioro manifestado.

Al analizar el **pendiente 1208**, la detección de óxidos de plomo atribuida al entorno arqueológico, permite inferir la presencia de un microentorno ácido para este pendiente. Adicionalmente, la detección de compuestos ricos en fósforo en solo una de las caras, permite inferir el contacto directo con productos de la descomposición de tejidos biológicos, ya que la presencia de este elemento es propia de los tejidos de esta naturaleza (Galligani *et al.* 2019).

Con respecto a los pendientes de plata, la detección de cloroargirita en los **objetos 1214 y 1216**, y la ausencia de este producto en el **pendiente 1205**, permiten plantear que estos dos grupos han atravesado trayectorias bien distintas, posiblemente previas al hito de su extracción del yacimiento. La caracterización composicional en ppm en diversas regiones del **pendiente 1205** permitió establecer que este objeto carece totalmente de indicadores de la formación de este mineral. En adición, mientras que la procedencia de los **objetos 1214 y 1216** refiere a “Pampa Inda, Chenque 3”, para el pendiente 1205, se presenta la localización de Pampa Inda, sin especificación de Chenque. La distinción de procesos de degradación entre estos dos grupos -objetos 1214 y 1216 por un lado, y objeto 1205, por otro-, permite en principio, descartar que el **pendiente 1205** provenga del mismo Chenque 3.

Esta información contextual e historiográfica reconstruida forma ahora parte de la historia de estos objetos y su colección, contribuyendo a la reconstrucción de su biografía. Atendiendo a la conservación integral de la colección, los Tratamientos para la conservación simbólica de esta colección refieren a la gestión de estos nuevos datos. De este modo, se plantean estrategias para la sistematización de los datos obtenidos, mediante el diseño de sistemas de registro predefinido por terminologías controladas, como fichas técnicas, fichas de conservación, y diseño de bases de datos, que tienen como objetivo unificar el enfoque y reducir su dependencia de la perspectiva del observador. Se considera que desde estrategias sistematizadas que posibiliten el uso e interpretación de la información, toda esta nueva información posee el potencial de colaborar en ampliar la investigación del trasfondo histórico y arqueológico de la colección Gai.

Valoración de beneficios y limitaciones de la implementación de técnicas analíticas seleccionadas

En esta sección integramos las diversas experiencias referidas a la implementación de cada una de las técnicas. Así, se comparan el tipo de resultados que ofrecen en función de los fenómenos de detección específicos, la accesibilidad a la técnica -en términos de disponibilidad local, costos y recursos técnicos necesarios, y la versatilidad que presentan para su adaptación a la ejecución de ensayos en objetos de características específicas. Es importante aquí recordar la particularidad de los objetos del patrimonio cultural arqueológico: geometrías y superficies irregulares, composiciones no estandarizadas y diversidad de elementos constitutivos en los compuestos de sus deterioros. Esto permite plantear los desafíos que se presentan ante la caracterización de este tipo de objetos, regidos bajo criterios definidos en torno a su manipulación, como asegurar la mínima perturbación física y química, y la retratabilidad de las superficies en el caso de necesitar su manipulación para los sistemas de montaje en los instrumentales. En conjunto, toda esta información permite valorar los beneficios y limitaciones de la aplicación de las mencionadas técnicas de caracterización analítica en problemáticas de conservación integral.

Microscopía Electrónica de Barrido -SEM/EDS-. En esta técnica se destaca a nivel general la capacidad de contribuir simultáneamente a la caracterización visual microscópica, morfológica topográfica y estructural, como a la caracterización composicional cualitativa -imágenes RBS- y semi-cuantitativa -EDS-, en múltiples regiones de interés de la superficie de objetos metálicos y sus productos de degradación. Su capacidad de detección multielemental de análisis inmediato -realizado semiautomáticamente por los softwares asociados al instrumental-, posibilita la realización de múltiples mediciones en un largo alcance de regiones de superficies

regulares e irregulares, lo que puede contribuir a inferir una posible composición de los objetos y sus productos de degradación. Esta información resulta de interés para evaluar tanto la presencia de indicadores de especies mayoritarias en la composición, como la homogeneidad composicional de los compuestos. No obstante, debido a la baja sensibilidad que alcanzan los límites de detección composicional, los resultados de estas cuantificaciones no son los recomendados para establecer composiciones específicas de un compuesto cristalino mineral o matriz metálica, o para estudiar las variaciones composicionales existentes entre estas.

Por el contrario, si es recomendado considerar sus resultados para plantear un diseño de muestro de regiones más específicas para su caracterización composicional mediante otras técnicas de mayor sensibilidad, como PIXE en nuestro caso. Se destacan otras características relevantes de esta técnica, como su alta accesibilidad al recurso, puesto que la mayoría de las instituciones científicas cuentan con instrumentales de este tipo. Además, desde las características instrumentales que provee, el tamaño de la cámara de aislamiento para las muestras es en general aceptable para el ingreso de objetos pequeños, como los ornamentos corporales de la colección Gaii. Sin embargo posteriormente se deben considerar las dimensiones disponibles entre el portamuestras y los detectores específicos, que pueden reducir las posibilidades dimensionales del objeto. Por último, cabe recordar que para el aprovechamiento de las capacidades de esta técnica, es recomendable el análisis sobre muestras conductoras, para lo cual ante la presencia de objetos que carezcan de conductividad - principalmente vidrios y cerámicas - se requiere de procedimientos superficiales que pueden ser irreversibles, como el de metalizado, o de adhesión de cintas de carbono que dejan residuos. En nuestro caso de estudio de objetos metálicos, estos procedimientos no fueron requeridos. No obstante, algunas regiones poco conductoras en estos, como los compuestos minerales en los productos de degradación, provocaron ocasionalmente el estancamiento de electrones complejizando la visualización y cuantificación en esa región.

Emisión de Rayos X inducidas por partículas -PIXE-. Esta técnica se destaca por la capacidad de detección multielemental y sensibilidad de cuantificación composicional en niveles de detección de ppm. Esto posibilita una caracterización composicional tanto para las materias primas como para los productos de degradación, en las dimensiones de análisis requeridas para plantear fenómenos de interacción y degradación en objetos metálicos arqueológicos. Además, esta sensibilidad en ppm posibilita la detección y cuantificación considerando elementos traza, que favorecen el análisis composicional para establecer vínculos entre los productos superficiales de estos objetos, y sus entornos de interacción. No obstante cabe mencionar que el procedimiento de análisis requerido para aprovechar estas capacidades, plantea ciertos desafíos. Por un lado, dada la complejidad composicional intrínseca asociada a objetos arqueológicos y sus productos de degradación, los datos brindados por esta técnica resultan en espectros de características relativamente atípicas o más complejas de analizar, respecto de espectros obtenidos en otro tipo de objetos de estudio, por ejemplo aleaciones metálicas de composición estandarizada. Asimismo, el proceso de análisis de los espectros detectados mediante PIXE, resulta complejo en sí mismo, respecto de otros procesos de análisis más automatizados como el de SEM/EDS. En este caso el análisis involucra la implementación de un software que requiere de sucesivas decisiones del operador del instrumento para determinar la presencia de las especies detectadas. Por estas razones se considera que abordar un análisis idóneo de los espectros obtenidos mediante esta técnica en objetos de carácter patrimonial, implica que el operario del instrumento y el usuario, contribuyan en conjunto al análisis para la determinación de especies presentes y su respectiva cuantificación.

Dentro de las características instrumentales de PIXE, resulta importante destacar la complejidad técnica del instrumental, ya que su funcionamiento es basado en una fuente de protones que requiere de la presencia de un acelerador de protones. La presencia de esta compleja instalación para disponer de esta técnica analítica, le atribuye a PIXE no solo su potente capacidad de detección, si no también otras características únicas. Considerando la complejidad que presenta poseer instrumentales de este tipo, actualmente resulta en un recurso escaso, y el instrumental de PIXE implementado en este trabajo es uno de los únicos tres disponibles en Latinoamérica. Por otro lado, resulta en un instrumento altamente sensible a la manipulación mecánica y atmosférica, respecto de otros como SEM/EDS o DRX. Por ello, si bien el tamaño de la pre-cámara de ingreso de

objetos, resulta aceptable para la medición del tamaño promedio los objetos de la colección Gai, se resaltan algunos desafíos para la medición de objetos de la selección, de tamaño tal que implicaron la manipulación mecánica de los sistemas de ingreso regulares en la cámara de vacío, poniendo en riesgo al equipo.

Debido a que estas manipulaciones riesgosas pueden ser requeridas para adaptar parcialmente el instrumental al objeto, se resalta la importancia de la planificación y diseño de muestreo particular de los objetos para esta técnica, que permitan prever y minimizar estos casos. Otras características instrumentales dentro de la cámara de vacío, como el espacio disponible para las mediciones sujeto al tamaño de un portamuestras de geometría longitudinal, y la disposición vertical de este soporte, también presentan ciertos desafíos. Así, las regiones acotadas para la medición en un único ensayo, se encuentran sujetas a las dimensiones de este soporte. Esto significa que si bien es posible montar un objeto o fragmento que exceda estas dimensiones, las regiones disponibles para ejecutar mediciones se encontrarán dentro de los límites dimensionales que el portamuestras ofrece. De ser necesario abarcar otras regiones de un objeto, este debe ser retirado de la cámara de vacío y colocado en otra disposición sobre el portamuestras para acceder a las regiones de interés, en un nuevo ensayo. Por otro lado, la disposición vertical del mismo implica la planificación del montaje y sujeción vertical de los objetos. Los recursos típicamente implementados para esta sujeción, como la implementación de alambres de cobre o de cintas de carbono, producción de orificios en la muestra para sujeción con tornillos al soporte, no siempre son posibles de implementar en objetos del patrimonio cultural. Esto plantea la necesidad de elaborar estrategias de montaje y sujeción, que garanticen la efectividad de la técnica y la minimización de daños del instrumental, asegurando la mínima perturbación física y química del objeto.

Difracción de rayos X -DRX- Se destaca su capacidad de análisis a nivel microestructural en los materiales cristalinos, especialmente metálicos, que posibilita la detección de orientaciones preferenciales cristalográficas en sustratos metálicos, así como la caracterización de productos de degradación de composición mineral compleja. Las características de los objetos arqueológicos que permiten ser inferidas mediante su aplicación, resultan en un aporte insustituible por otras técnicas. Por esto, se plantea que para que estas capacidades puedan ser aprovechadas en la caracterización de este tipo de objetos, resulta de gran aporte considerar previamente algunas características intrínsecas validadas de los objetos de estudio, tales como la composición del sustrato y las especies químicas predominantes y posibles en las superficies de interés. Resulta de gran aporte evaluar las características instrumentales de la técnica, en relación con otros aspectos de los objetos, como su geometría, topografía y dimensiones de las regiones de interés. Estas consideraciones previas mencionadas influyen directamente en la configuración específica establecida para una medición, y en la respectiva comparación de los resultados con patrones teóricos, cristalográficos y de textura.

A nivel instrumental, el tamaño de la cámara de ingreso de muestras en esta técnica, favorece el ingreso de objetos enteros, del tamaño promedio los objetos de la colección Gai. Sin embargo, se resaltan algunos desafíos referidos a la ejecución del ensayo, sobre todo en objetos de geometrías irregulares y/o que presenten regiones de muestreo limitadas, y en algunos casos submilimétricas, como fue el caso de la caracterización de esta selección. Por un lado, la delimitación de las regiones puntuales para una medición dentro del objeto, depende de la capacidad de cada equipo de DRX para adaptar su configuración -especialmente el tamaño del haz- a las dimensiones que este tipo de objetos presente. Esta versatilidad en su configuración, generalmente depende de que el equipo posea algunos suplementos de difícil acceso, que no suelen encontrarse incluidos en instrumentales de difracción para mediciones “estándar”, como lápices monocapilares que favorecen ensayos de microdifracción, en regiones menores al milímetro. Por otro lado, la disposición adecuada del objeto para favorecer la recolección de datos necesarios, depende de las capacidades de este objeto de ser adaptado a los sistemas de montaje necesarios para garantizar los resultados de la medición.

Por ejemplo, en el caso de mediciones de textura donde la muestra es rotada sobre la cuna de Euler, resulta necesario plantear un sistema de montaje idóneo, que asegure tanto la integridad física y química del objeto, como la resistencia a movimientos y caídas durante la rotación de la cuna, que garanticen la efectividad del ensayo. Es por ello que se sostiene que las capacidades de la aplicación de la técnica en el campo del patrimonio

cultural, pueden ser aprovechadas desde un proceso de implementación orientado por un diseño de muestreo específico, considerando a su vez, su aplicación complementaria a otro conjunto de técnicas.

Tomografía complementaria de rayos X y neutrones -TRX y TN-: Estas técnicas se destacan por producir información única respecto de las características internas de los materiales sin perturbar su integridad física o química, distinguiendo la profundidad de procesos superficiales de degradación, la presencia de sustrato original en el interior y las características de los materiales involucrados. Para objetos metálicos como el caso de esta selección, se resalta la capacidad de brindar esta información mediante el uso complementario de haces de rayos X y neutrones, ya que en conjunto, son de gran utilidad para el estudio de objetos que contienen variadas estructuras, como metal y corrosión, que pueden ser sensibles a la atenuación con uno u otro haz. Para que las capacidades que ofrece esta técnica puedan ser aprovechadas, en base a los procedimientos experimentados en este trabajo, resulta de gran aporte considerar características composicionales validadas previamente de los objetos de estudio. De este modo, la información observada en las escalas de grises producidas por las atenuaciones respectivas de cada haz en el material, puede ser profundizada mediante procesamiento matemáticos ejecutados por software de reconstrucción y procesamiento tomográfico, que permiten una caracterización cualitativa de los materiales y respectivas densidades.

Si bien estas técnicas complementarias brindan información insustituible en los objetos de este tipo, pudieron ser planteados diversos desafíos para su implementación, referidos tanto a la accesibilidad del instrumental, especialmente de tomografía de neutrones, y a la complejidad que implica la gestión y el procesamiento de los datos. Dentro de las características instrumentales resulta importante distinguir algunos aspectos entre los instrumentos para tomografía de rayos X y de neutrones, que plantean una accesibilidad diferencial de las técnicas. Por un lado, la tomografía de rayos X es posible de ejecutar en instrumentales de mediana escala, que pueden ser factibles de fabricar o comprar dentro de los ámbitos académico científicos, y que se presentan disponibles en instituciones del país como la Universidad Nacional de Córdoba -LAMARX-, o el Centro Atómico Bariloche. Por otro, se destaca una mayor complejidad presentada en los instrumentales para tomografía de neutrones, puesto que su funcionamiento requiere de la presencia de grandes instalaciones asociadas, como lo son los reactores nucleares, que proveen de la fuente de neutrones que utiliza esta técnica. De este modo, la accesibilidad de la técnica de neutrones se ve reducida y sujeta a la presencia de estas instalaciones, y por tanto, la accesibilidad a la ejecución complementaria de las tomografías también es reducida.

Otros desafíos son impuestos desde la geometría de los objetos de estudio en conjunto con las capacidades configuracionales de un instrumento específico. Por ejemplo, la mayoría de las configuraciones disponibles para la medición por tomografías, resultan deficientes para la medición de objetos planos, como los pendientes de esta selección. Si bien, existen configuraciones posibles para objetos de geometrías planas, bajo el nombre de *Laminography*, estas dependen de suplementos y capacidades del instrumental, que en nuestro caso no fueron plausibles. Las configuraciones más comunes posibles de aplicar en estos instrumentos, favorecen la medición de objetos geométricamente homogéneos.

Por otro lado, para ambas técnicas, se resaltan algunos desafíos respecto al manejo y procesamiento de los datos, tanto desde capacidades de hardware como de software requeridas. Las imágenes adquiridas pueden resultar de un gran tamaño, necesario en algunos casos para procesamiento de datos complejos como el cálculo de sus coeficientes de atenuación. Esto implica la presencia de procesadores con la capacidad de memoria suficiente para almacenar y trabajar con estos datos. Al mismo tiempo, el procesamiento de los datos en sí resulta complejo por presentar diversas etapas, como la adquisición de los datos, la reconstrucción tomográfica de las proyecciones y sinogramas obtenidos en el experimento y la reconstrucción volumétrica tridimensional. La mayoría de los softwares disponibles para estos procesamiento, tales como el *MoonRec.*, *Octopus*, *VGStudio Max* y *Avizo*, resultan de costosa adquisición. Son excepción el *Image-J* y/o *Fiji*, el *3Dslicer*, aunque se orientan mayormente al análisis de datos sometidos previamente a dicha reconstrucción.

A continuación se sintetiza la valoración de beneficios y limitaciones de cada técnica implementada, sintetizada en la Tabla 7.4.

Técnica	Beneficios	Limitaciones
SEM/EDS	Abarca un alto rango de regiones en una superficie, por experimento	Baja sensibilidad para cuantificación
	Accesibilidad al recurso	Tamaño limitado de objetos
PIXE	Alta sensibilidad en la detección y cuantificación multielemental	Abarca un rango de regiones limitado en una superficie, por experimento
	Permite orientar indicadores estructurales	Tamaño limitado de objetos
	Cuantificación de elementos traza	Accesibilidad al recurso
DRX -XRD	Detecta patrones vinculados unívocamente a un compuesto	Requiere de patrones teóricos previos para su comparación
	Detecta orientación preferencial de las estructuras de compuestos cristalinos	Requerimientos geométricos y de superficie mínima de muestra
	Accesibilidad al recurso	Accesibilidad a suplementos para la adaptación de la técnica al objeto
TRX-TN	Caracterización composicional y micro estructural cualitativa de todas las regiones de un volúmen	Requerimientos geométricos
	Sensibilidad complementaria a elementos	Procesamientos de datos
	Caracterización integral de materiales y productos de degradación	Accesibilidad al recurso

Tabla 7.4. Valoración de beneficios y limitaciones de las técnicas analíticas de caracterización implementadas, para su aplicación en el campo del patrimonio cultural.

En relación a los resultados específicos obtenidos con nuestros análisis, valoramos los resultados composicionales obtenidos por PIXE, dada la sensibilidad en la cuantificación composicional. Esta sensibilidad en la caracterización fue de gran aporte en la validación de hipótesis en relación a la estabilidad química de la matriz, ya que permite fundamentar un equilibrio químico presente y futuro de estos materiales, en relación a sus respectivos diagramas de equilibrio de fase y de Phoroubiax (Costa 2001). Asimismo, este nivel de sensibilidad composicional permite postular características bien específicas de los agentes de degradación intrínsecos, y plantear los posibles fenómenos de interacción ante agentes de degradación del entorno, y por ende establecer las condiciones necesarias para evitar tales fenómenos.

El análisis de estos resultados composicionales, también posibilitó la detección de variaciones composicionales desde la matriz hacia los productos de degradación, permitiendo vincular los productos de degradación a compuestos que devienen de especies del sustrato -propios-, o ajenos a este -externos-, y establecer las especies predominantes en la conformación de los productos de degradación. La detección de especies predominantes resulta en el planteo de indicadores químicos fundamentales para la caracterización de estos productos desde el análisis de DRX.

Por otra parte, la visualización de las superficies metálicas mediante SEM/EDS, además de permitir la verificación de homogeneidad composicional de las regiones distinguidas en los objetos, complementa al estudio de los fenómenos de degradación, ya que permite evidenciar características microtopográficas en los sustratos metálicos, como microrrugosidades y poros vinculados a la pérdida de sustrato metálico, como en la superficie de los pendientes de plata con proceso de formación de cloroargirita -objetos 1214 y 1216-. También permitió vincular morfologías microscópicas características en productos de degradación reactivos, como la

atacamita en el cascabel de latón. Adicionalmente, los análisis de resultados de DRX aportaron principalmente a la identificación de la textura cristalográfica de las matrices de dos objetos de plata - 1205 y 1214 y a la identificación de compuestos minerales específicos en la conformación de los productos de degradación.

El análisis de los resultados de DRX partiendo de indicadores previamente detectados mediante PIXE, permitió validar la composición mineral de la mayoría de los productos de degradación dada la detección de compuestos vinculados unívocamente a un patrón cristalográfico. Por último, la implementación de Tomografías de Rayos X y Neutrones, posibilitó el análisis del interior de los objetos, y así establecer la materia prima de la pieza interior del cascabel, las regiones con disminución o pérdida total de matriz metálica, la profundidad o avance de los productos de degradación respecto de la matriz, así como la presencia de otros indicadores de procesos de manufactura. Adicionalmente, la caracterización composicional previa de las materias primas, enriqueció el análisis de los resultados tomográficos, posibilitando la caracterización cualitativa de los compuestos presentes en el **dedal 1239**, que fue estudiado únicamente mediante esta técnica.

Se destaca así el rol de la implementación de técnicas analíticas de caracterización de materiales durante el abordaje del diagnóstico, para plantear características y problemáticas en torno a la conservación material y simbólica de estos bienes, de forma analítica y sistematizada. Es importante destacar la necesidad de una metodología interdisciplinaria durante los procesos de implementación, ya que resulta en la vía de vinculación de resultados técnicos de los materiales, con características y problemáticas referentes a la conservación integral de este tipo de objetos del patrimonio cultural.

Teniendo en cuenta estos aspectos de cada técnica, abordar y resolver los desafíos implicados durante sus procesos de implementación, se justifica por la obtención de resultados concluyentes y de la validación de las características constitutivas de estos objetos y sus productos de degradación. Por ello, promover su implementación en el campo del patrimonio cultural arqueológico, resulta en considerar tales desafíos como el punto de partida para establecer un respectivo diseño metodológico interdisciplinario, que garantice la obtención de resultados concluyentes, optimizando la implementación de las técnicas disponibles y asegurando la integridad de los objetos estudiados.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

Se abordó el estudio de los procesos y productos de degradación de la selección de ornamentos metálicos arqueológicos de la colección A. Gai del Museo de la Patagonia (PNNH-APN), implementando cuatro técnicas analíticas de caracterización de materiales, SEM/EDS, PIXE, DRX, y TRX-TN. El abordaje implicó llevar adelante las instancias metodológicas del diagnóstico de su estado de conservación, desde relevamientos integrales y exhaustivos de la selección de objetos, que comprendieron estudios teóricos sobre antecedentes contextuales, así como sobre procesos y productos de la degradación de este tipo de objetos en sus entornos pasados y presentes.

Desde estos estudios, se postularon interrogantes sobre los objetos, para atender a las características de las materias primas y productos de degradación. Así, se diseñó la implementación de técnicas analíticas desde el planteo de interrogantes a la formulación de hipótesis, las cuales destacaron la presencia de indicadores químicos y morfológicos susceptibles de detección analítica. De este modo, se validaron las hipótesis y respondieron a los interrogantes sobre los objetos.

Estos resultados aportaron información única e insustituible sobre las características constitutivas de los objetos y sus entornos de interacción pasados y presentes, y permitieron contribuir con la caracterización de una diversidad de aspectos materiales y simbólicos de los ornamentos. Estos contribuyen al enriquecimiento de los aspectos biográficos y contextuales de la colección, revalorizando el significado de su conservación. También contribuyen directamente los tratamientos de conservación sustentables, posibles de argumentarse bajo los resultados de diagnósticos exhaustivos y analíticos.

Para los pendientes 1208 y 1213, se determinó su aleación de latón plomado, permitiendo inferir su manufactura local y la atribución de un contexto temporal posterior al contacto colonial europeo. La detección de productos de degradación, permitió, por un lado, vincularse con su formación en entornos arqueológicos funerarios, y resulta consistente con la trayectoria de vida de estos pendientes. Por otro, la presencia especies metálicas y su migración selectiva desde la matriz. También se estableció una complejidad composicional a la pátina, conformada por minerales como la crisocola, rosacita, auricalcita y caledonita, relativamente estables. Así este análisis contribuyó a concluir un estado de conservación regular para los dos casos, planteando tratamientos que podrían disminuir sus riesgos de alteración y reacondicionar su estabilidad integral.

Se determinó que tanto el cascabel 1211 B como el dedal 1239, son ambos de aleaciones de latón plomado, de manufactura europea. La caracterización resultó incompleta, ya que la geometría del cascabel y la fragilidad estructural general del *trarilongko* al cual pertenece el mencionado dedal, impidieron la ejecución de los ensayos analíticos, a excepción de las mediciones de Tomografía de RX y RN. Respecto del cascabel, se detectaron diversos compuestos de procesos de degradación reactivos por la presencia de atacamita en diversas regiones; se vinculan las mismas a la alta fragilidad y la ausencia parcial de alma metálica debajo de la atacamita. Así se concluyó un estado de conservación muy malo en este objeto y se propusieron tratamientos preventivos y de intervención directa para atender a su estabilidad integral.

También fue posible caracterizar las materias primas de los tres objetos de plata seleccionados: pendiente 1205, pendiente 1214, y tupu 1216. Se determinó en todos ellos la presencia de una aleación mayoritaria de plata con un 5% de cobre. También fue posible atribuir un proceso de manufactura de laminado en frío, para el pendiente 1205 y 1214. La presencia de este tipo de aleaciones es un indicador de períodos post contacto, donde desde las manufacturas locales se da la incorporación de las materias primas de estas aleaciones de plata traídas por la

colonización europea. Al mismo tiempo, el proceso de manufactura determinado, laminado en frío, refuerza la atribución temporal de estos períodos post contacto.

En los productos de degradación del pendiente 1205 de plata, se detectaron compuestos indicadores de formación únicamente en entornos museológicos; su presencia permitió atender a las condiciones de guarda para relevar y mitigar los posibles focos de contaminante de sulfuros. En la actualidad las condiciones del entorno del pendiente resultan idóneas para su estabilidad, garantizando la ausencia de este contaminante.

Los productos de degradación del pendiente 1214, de plata se detectaron compuestos mayoritarios característicos de formación en entornos arqueológicos funerarios -cloroargirita-, que abarcan la mayoría de la superficie en ambas caras del pendiente. La disposición de esta pátina de cloroargirita es relativamente estable, aunque debe considerarse la fragilización del cuerpo del pendiente, ya que se encuentra en estadios medios de formación. Estas características permitieron concluir suestado de conservación regular.

Por último, el tupu 1216 presentó, al igual que el pendiente 1214, la formación de cloroargirita. En este caso puede inferirse la fragilización causada por la presencia de este producto, en una gran fisura que presenta. En la superficie de este objeto, se detectaron fenómenos de corrosión selectiva de la matriz tras la detección de compuestos de cobre en la superficie. La detección de las especies específicas en la conformación de esto productos posibilitó atender a los tratamientos dirigidos a su estabilización.

A lo largo de este trabajo, se atravesaron diversas instancias de carácter técnico y analítico que permitieron profundizar en el estudio de la selección de objetos de la colección Giaí. Esto permitió concluir características específicas de los objetos y la colección para atender a su conservación material y simbólica. Desde el accionar de la conservación como disciplina, fue posible establecer tratamientos de conservación integral y sustentable, bajo el cumplimiento de los objetivos propuestos durante la introducción de este trabajo. Dada la relevancia de los resultados analíticos proporcionados por estas técnicas para atender a estas características materiales y simbólicas, durante este abordaje se buscó aportar al debate sobre el potencial y los límites de la implementación de las mencionadas técnicas en el campo del patrimonio cultural. Para esto, fuimos acercando las miradas interdisciplinarias, orientadas según los Objetivos Específicos.

El primero y más desafiante de estos objetivos (OE1), fue la “caracterización los compuestos presentes en las materias primas, así como en los productos de degradación de una selección de bienes arqueológicos del conjunto metalurgia de la Colección Andrés Giaí del Museo de la Patagonia, con el fin de establecer acciones de conservación”. El carácter desafiante de este objetivo, radicó precisamente en la necesidad de un abordaje interdisciplinario para que desde la conservación se pudieran establecer preguntas y requerimientos de resguardo de los objetos, sumando desde la contextualización arqueológica con indicadores relevantes para la biografía de los objetos, y planteando una selección de técnicas de caracterización idónea para atender a problemas de conservación específicos. Esta sinergia permitió dirigir los interrogantes hacia la obtención de características constitutivas de las materias primas y los procesos y productos de degradación, integrando los procedimientos de implementación de las cuatro técnicas analíticas de caracterización propuestas, sus resultados e interpretación.

Para esto, en el Plan Integral de Conservación, especialmente diseñado para abordar el estudio de objetos del patrimonio cultural con mirada interdisciplinaria, consideramos necesario avanzar a través de un flujo de trabajo que fue la columna vertebral de un desarrollo metodológico comprometido en atender a las diversas disciplinas. Consideramos a éste, como uno de los resultados más relevantes de la tesis, ya que es una herramienta para ser aplicada a múltiples casos. Del mismo modo, destacamos la evaluación compleja y exhaustiva de los principales problemas detectados en la colección Giaí, la incorporación de los antecedentes arqueológicos y museológicos, lo que permitió la postulación de procesos y productos de degradación, vinculados a acontecimientos pasados y

presentes. Nos parece relevante también, la importancia de darle un lugar específico al desarrollo de la documentación de registro que, generada en función de cada etapa, pasa a ser parte de la biografía de la colección.

El segundo objetivo (OE2), se orientó a “determinar la efectividad y funcionalidad de las técnicas analíticas nucleares implementadas: SEM/EDS, PIXE, DRX, TN, TRX evaluando comparativamente los resultados obtenidos de cada técnica, contemplando el tipo de información brindada, condiciones experimentales, y repercusiones físicas sobre los materiales estudiados”. Aquí fue central evaluar la funcionalidad de las mismas, para su aplicación en el campo del patrimonio cultural. Para esto, nos apoyamos en el desarrollo de hipótesis sobre los procesos de degradación y las composiciones elementales, de forma que demos cuenta de la huella química y morfológica de cada objeto. Al ser esquematizado en el marco de la investigación analítica del deterioro, estas huellas resultan indicadores no sólo para el objeto en sí, sino también para otros objetos metálicos de la colección. A su vez, los resultados obtenidos individualmente por cada técnica fueron evaluados comparativamente contemplando los fenómenos de detección posibles por cada una, las condiciones experimentales requeridas y las repercusiones químicas y físicas sobre los materiales estudiados, y su capacidad de responder a las hipótesis. Queremos resaltar la importancia de la coherencia entre los indicadores a buscar, el alcance de las técnicas y la problematización de las estrategias de muestreo.

El tercer objetivo (OE3), fue “detectar y desarrollar los mecanismos de cooperación efectiva interdisciplinaria con el fin de establecer líneas de trabajo que articulen las técnicas experimentales nucleares con interrogantes de conservación y arqueológicos”. Esta tarea fue una instancia transversal durante todo el proceso, que permitió avanzar en las articulaciones del trabajo colectivo interdisciplinario, con cada una de las líneas experimentales de cada técnica en la elaboración y abordaje de los respectivos programas de su implementación. En conjunto, nos permitieron establecer dictámenes de conservación para cada objeto y proyectar parámetros para toda la colección. Realizamos también una comparación y valoración sobre los beneficios y limitaciones que ofrecen las diversas técnicas, al servicio de la caracterización de objetos del patrimonio cultural arqueológico. Dentro de estos mecanismos la interacción y las arduas discusiones entre las perspectivas disciplinarias, cumplieron un rol fundamental para establecer el orden de implementación de las técnicas, los tiempos de ejecución de cada una, y las líneas temáticas posibles de abordar en investigaciones futuras tanto en estos objetos, como en otros.

Vinculado a este punto, se abordó también el cuarto objetivo (OE4), “Colaborar con el Museo de la Patagonia y la puesta en valor de parte de su acervo arqueológico. Los productos y resultados obtenidos en este trabajo serán brindados a la institución y articulados en sus bases de datos. Esto se acompañará con informes de recomendaciones, propuestas de tratamiento y protocolos de conservación para esta colección”. La vinculación con el Museo de la Patagonia (PNNH-APN), un espacio institucional con necesidades muy distintas a las académico-técnicas. La obtención de conclusiones respecto a la conservación integral de los objetos de la colección, posibilitó restituir el valor material y simbólico de parte de su acervo arqueológico, como lo es esta colección. Las tareas desarrolladas con el Museo excedieron las ideas de trabajo iniciales: asesoramos cuestiones de conservación preventiva y tratamientos sobre toda la colección, lo que incluyó también la digitalización de la misma, y los productos y resultados obtenidos aquí, fueron brindados a la institución, incorporándose en su base de datos. Se colaboró con la actualización de las fichas de conservación museológica, cadenas de custodia y ficha de traslado de objetos, se brindaron capacitaciones internas y charlas abiertas al público. A su vez, se entregaron los respectivos informes de estado de conservación y propuestas de tratamiento establecidas en el corto mediano y largo plazo para la colección, y se plantea un acompañamiento hasta tales tratamientos se concreten y sean sustentables.

Reflexiones finales

Cabe destacar que los recursos implementados, forman parte del sistema público de Ciencia y Técnica del país, y más específicamente del nodo patagónico a través del Centro Atómico Bariloche -CNEA. Esto quiere decir que fue ponderado el potencial para el uso de técnicas analíticas verdaderamente disponibles para la elaboración de trabajos científicos en nuestra región. Hasta el momento es excepción de esto la técnica de Tomografía de Neutrones, que es parte de las vinculaciones internacionales del equipo de trabajo; su ponderación resulta de gran importancia puesto que el nuevo Reactor Nuclear Argentino Multipropósito RA10 en procesos de finalización contempla la presencia del Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones, dentro del que se dispondrá de un conjunto de técnicas neutrónicas como la de Tomografía de Neutrones, para su uso a nivel nacional y regional.

Precisamente, el enfoque interdisciplinario que desde aquí promovemos, posibilitó la interpretación de los resultados al servicio de interpretaciones arqueológicas y biográficas de la colección, que hacen a la conservación integral desde su aspecto simbólico. Esto permite en la actualidad, la posibilidad de plantear otros procesos de investigación arqueológica, así como la reparación histórica acerca de las trayectorias de esta colección con las comunidades actuales en territorio norpatagónico.

Finalizando, desde la perspectiva de la conservación integral del patrimonio cultural, se planteó el abordaje de una problemática compleja. Por ello destacamos que problemas complejos como los expuestos en este trabajo son sin duda oportunidades para desarrollar relaciones interdisciplinarias altamente sinérgicas que garanticen soluciones sostenibles para la conservación integral del patrimonio arqueológico.

Referencias bibliográficas

- Abu-Baker, A. N., & Khalil, L. A. (2022). An analytical study of the corrosion behavior and microstructural properties of a group of copper alloy artifacts from the Khirbet Yajuz archaeological site, Jordan. In *Metal2022: Proceedings of the Interim Meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, 221-230.
- Andretta, M. Coppola, F.; Pavlovic, A. (2015). Application to the quality Norms to the monitoring and the preventive conservation analysis for the cultural heritage. En *International Journal for Quality Research*, 9(2) 299–308. ISSN 1800-6450
- Angelini, E., Batmaz, A., De Caro, T., Faraldi, F., Grassini, S., Ingo, G. M., & Riccucci, C. (2014). The role of surface analysis in the strategies for conservation of metallic artefacts from the Mediterranean Basin. En *Surface and Interface Analysis*, 46(10-11), 754-763.
- Angelini, E., De Caro, T., Mezzi, A., Riccucci, C., Faraldi, F., & Grassini, S. (2011). Degradation mechanisms occurring in precious metallic artefacts. En *Surface and interface analysis*, 44(8), 947-952.
- Artioli, G. (2010). Scientific methods and cultural heritage: an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science. OUP, Oxford.
- Baca, L. F. G., Flores, S. C., Medina-González, I., Olvera, A. A., Hermanson, P. M., Solís, C. A. G., (...) y Ruigómez, A. J. (2019). *Conservación de bienes culturales: acciones y reflexiones*. Instituto Nacional de Antropología e Historia; D.F. México.
- Ballart, J. (1997). *El patrimonio Histórico y Arqueológico. Valor y uso*. Ariel, Barcelona
- Barrio Martín, J. (2002). Aspectos de la investigación analítica sobre el deterioro y los criterios de intervención en los vidrios romanos de la villa de El Saucedo (Talavera de la Reina, Toledo). En *Conservación del Patrimonio, evolución y nuevas perspectivas: actas del I Congreso del GEIIC Valencia, España 2002*, 310-316. EL Grupo Español del IIC.
- Barrio Martín, J. (2003). Evaluación Crítica de los principios en Arqueometría Conservación y Restauración de los Vidrios Arqueológicos. *Pátina: revista de la Escuela de Conservación y Restauración de Bienes Culturales* (II-12) 53-64.
- Barrio Martín, J., Pardo Naranjo, A.I., Donate Carretero, I., Medina Sánchez, M.C. (2020). Los objetos de cobre y bronce arqueológicos intensamente clorurados: posibilidades técnicas de intervención y perspectivas de conservación futura. En *Third european conference on electrochemical methods applied to the conservation of artworks. Colección Congreso*, 70-80. Universitat Politècnica de València, Valencia.
- Barrio Martín, J., Medina Sácnz M.C., Briones, C.C., Pardo Naranjo, A.I., Donate Carretero, I., Serrano Moreno, J. (2021). *Conservación y Restauración de Materiales Metálicos*. Síntesis, Madrid, España.
- Bianchi Villelli, M., Piantoni, G., & Schweickardt, J.M. (2023). Itinerarios de la fragmentación patrimonial: archivos, arqueología, biografías y conservación de la Colección Gaii (Museo de la Patagonia, PNNH-APN). En *Revista Runa*, 44 (2).
- Braicovich R, Caracotche S, Paradela H; Svarka Bessera E, Pérez Navarro E. (2016). Síntesis Diagnóstico de los Recursos Culturales tangibles del PNNH-2016. Documento Interno DRPN/PNNH. APN. Ms.
- Brothwell, D. R., & Pollard, A. M. (2001). *Handbook of archaeological sciences*. J. Wiley.
- Cabrera, J.M. (2006). 50 años de protección del patrimonio histórico artístico 1933-1983. Ministerio de Cultura y Deporte. España.
- Callister, W. D. (1995). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales (Vol. 1)*. Reverté, cap, 5, 481-485.
- Calvo, A. (1998). *Conservación y Restauración. Materiales y Procedimientos de la A a la Z*. El Serbal, Barcelona.
- Calvo, A. (2002). *Conservación y Restauración de pintura sobre lienzo*. El Serbal, Barcelona.

- Calvo Manuel, A. M., García Fernández-Villa, S., García Fernández, I. M., Miguel, M., María, A., Valle Gutiérrez, A. D., (...) y Cardeira, L. (2018). *Terminología básica de conservación y restauración del Patrimonio Cultural 3. Español-Inglés-Francés-Italiano-Alemán-Portugués*. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Campbell, J. L., Boyd, N. I., Grassi, N., Bonnick, P., & Maxwell, J. A. (2010). The Guelph PIXE software package IV. En *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(20): 3356-3363.
- Campbell, R. (2004). *El trabajo de metales en la Araucanía (Siglos X-XVIII dC)*. Tesis para la Universidad Católica de Chile. Santiago de Chile.
- Campbell, R. (2015). Entre el Vergel y la platería mapuche: el trabajo de metales en la araucanía postcontacto (1550-1850 dc). En *Chungará*, 47(4), 621-644.
- Campbell, R., y Quiroz, D. (2015). Chronological database for Southern Chile (35° 30'-42° S), ~ 33000 BP to present: Human implications and archaeological biases. En *Quaternary International*, 356, 39-53.
- Campbell, R., Carrión, H., Figueroa, V., Peñaloza, Á., Plaza, M. T., & Stern, C. (2018). Obsidianas, turquesas y metales en el Sur de Chile. En *Chungará (Arica)*, 50(2), 217-234.
- Cantargi, F. y Silveira M.J. (2015). Primera aplicación de la técnica de neutrografía a objetos del patrimonio cultural argentino en el reactor RA-6. En *Arqueometría Argentina, metodologías científicas aplicadas al estudio de los bienes culturales: datación, caracterización, prospección y conservación*, Buenos Aires.
- Carbó M. T. D. (2018). *Análisis químico y examen científico de patrimonio cultural. Síntesis*. Madrid
- Carranza, R M., Duffo, G. y Farina, S. (2010). *Nada es para siempre. Química de la degradación de los materiales*. Artes Gráficas Rioplatenses, Buenos Aires. ISBN 978-950-00-0749-8
- Castelo Ruano R., Gutiérrez Neira C., Barrio Martín J.B., Hurtado Aguiña J., Pardo Naranjo A. I., López Pérez A. y García Giménez, R. (2012). Estudio arqueohistórico y analítico de un conjunto de vidrios de la villa romana de El Saucedo (Talavera La Nueva, Toledo). En *Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad Autónoma de Madrid*, 38.
- Coria, D., L. y Porta Massuco, C. (2020). *Galaxia Inter: Una introducción a las problemáticas interdisciplinarias*. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
- Corsi, M., Cristoforetti, G., Palleschi, V., Salvetti, A., y Tognoni, E. (2001). A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by laser induced plasma spectroscopy. En *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 13, 373-377.
- Cortella L., Tran Q. K., Głuszewski W. J., Moise I. V., y Ponta C. C. (2011). Nuclear techniques for preservation of cultural heritage artefacts. IAEA Technical Cooperation Project-RER, 8015.
- Costa, V. (2001). The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation. En *Studies in conservation*, 46(sup1), 18-34.
- Cronyn, J. M. (2003). *The elements of archaeological conservation*. Routledge
- De Figueiredo, E. M. S. (2010). *A study on metallurgy and corrosion of ancient copper-based artefacts from the Portuguese territory*. Tesis de doctorado para la Universidade Nova de Lisboa, Portugal.
- Del Egidio, M. Barber, y D.J., Bueso, M. (2013). Consideraciones en torno a los estudios científicos aplicados a la conservación del patrimonio cultural. En *La Ciencia y el Arte IV. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio*, 7-24. Ministerio de educación cultura y deporte de España.
- De Rosa, H. y Tapia, A. H. (2014). Análisis arqueométrico de dos discos metálicos arqueológicos de la Provincia de Río Negro. In *Atek Na [En la tierra]*, 4, 239-250.
- Festa G., Minniti T., Arcidiacono L., Borla M., Di Martino D., Facchetti F., (...) y Andreani C. (2018). Egyptian grave goods of Kha and Merit studied by neutron and gamma techniques. En *Angewandte Chemie*, 130(25), 7497-7501.

- Galligani, P. Feuillet Terzaghi, y M.R. Barrientos, G. (2019). Delimitación del área probable de entierros del sitio RSCII (Santo Tomé, Santa Fe) mediante el análisis químico del suelo. En *Revista del Museo de Antropología*, 12; 1; 4-2019; 45-56. Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Filosofía y Humanidades. <https://doi.org/10.31048/1852.4826.v12.n1.20609>
- García Fortes, S. y Flos Travieso, N. (2008). *Conservación y Restauración de Bienes Arqueológicos*. Síntesis, Madrid.
- García Morales, M. (2000). *La conservación preventiva en los museos: teoría y práctica*. Organismo Autónomo de Museos y Centros. Cabildo Insular de Tenerife.
- Getty Vocabularies Linked Open Data. <http://www.getty.edu/research/tools/vocabularies/>. Revisado en 2020
- Gharib, A. (2014). A scientific study of the patina, corrosion morphology, and conservation of egyptian brass object. En *Egyptian Journal of Archaeological & Restoration Studies*, 4(1).
- González Caniulef, E. (2019). Cuentas vítreas y llangka: nuevas miradas desde la antropología histórica. En *Bajo la Lupa*. Subdirección de investigación. Servicio Nacional del Patrimonio Cultural de Chile.
- González Correa O. L. (2010). Conservación de bienes culturales: acciones y reflexiones, una mirada a la conservación en México. En *Intervención*, 1(2), 74-75.
- González Gómez J.A. y Ponce Páramo S.V. (2017). Curso de Diagnóstico Situacional del Patrimonio Cultural I. INAH, secretaria de cultura instituto nacional de antropologia e historia, subcomisión Mixta de Capacitación y Becas de los Trabajadores Administrativos Técnicos y Manuales; Puebla N° 95 Col. Roma, Cuauhtémoc, México D.F. 2017.
- Gutiérrez Neira, P. (2009). *Aplicación de técnicas analíticas con haces de iones en la caracterización de materiales de interés arqueológico y artístico*. Tesis para la Universidad Autónoma de Madrid, Departamento de Física Aplicada, Centro de Microanálisis de Materiales.
- González Varas, I. (2018). *Conservación del Patrimonio Cultural: teoría, historia, principios y normas*. Cátedra, Madrid
- Goodhew P. J., Humphreys J., y Beanland R. (2001). Electron microscopy and analysis. In *Transmission Electron Microscopy Third edition*. Taylor and Francis, London.
- Goren, S.M. (1995). *Auxilios previos para la preservación de una colección. Herramientas para implementación de la conservación preventiva*. Cuaderno técnico N°2, Buenos Aires
- Guliáev, A.P. (1990). *Metalografía Tomo 1*. Mir-Moscú, Moscú.
- Hermanson, A.A y Olvera, P.M. (2019). Programa de conservación e investigación de la zona arqueológica maya de ek' balam, Yucatán. Un proyecto integral de preservación de los elementos decorativos de estuco y pintura mural. En *Conservación de bienes culturales: acciones y reflexiones*. Instituto Nacional de Antropología e Historia, Ciudad de México.
- Hielscher, R., & Schaeben, H. (2008). A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm. En *Journal of Applied Crystallography*, 41(6), 1024-1037.
- Inostroza, J. E., Sánchez, A. M., y Mora, H. (1986). *Tesoros de la Araucanía. Colección Raúl Morris Von Bennewitz*. Ilustre Municipalidad de los Ángeles. Temuco.
- International Atomic Energy Agency-IAEA (2011). Nuclear techniques for cultural heritage research. En *IAEA Radiation Technology Series No. 2*, International Atomic Energy Agency, Wienn
- International Atomic Energy Agency-IAEA (2017). Uses of ionizing radiation for tangible cultural heritage conservation. En *IAEA radiation technology series no. 6*. International Atomic Energy Agency, Wienn.
- Johansson, S.A.E. y Campbell, J. L. (1988). *PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis*. J. Wiley & Sons, Great Britain.

- Joint ICTP-IAEA Advanced Workshop on Portable X-Ray Spectrometry Techniques for Characterization of Valuable Archaeological/Art Objects | (smr 3298) (03-14 June 2019)
- Kardjilov, N. y Festa, G. (2017). *Neutron methods for archaeology and cultural heritage*. Springer, Berlin.
- Kardjilov, N., Manke I., Woracek R., Hilger A., y Banhart J. (2018). Advances in neutron imaging. En *Materials Today*, 21(6), 652-672.
- Karklins, K. (2012). Guide to the Description and Classification of Glass Beads Found in the Americas. En *BEADS: Journal of the Society of Bead Researchers*, 24: 62-90.
- Kidd, K. E., & Kidd, M. A. (1983). *A classification system for glass beads for the use of field archaeologists*. Rochester Museum & Science Center.
- Korenberg, C., & Baldwin, A. (2006). Laser cleaning tests on archaeological copper alloys using an ND: YAG Laser. *Laser Chemistry 2006*.
- Lafuente, D., & Cano, E. (2013). La contaminación por compuestos orgánicos en museos y exposiciones: estudio, análisis y efectos sobre el patrimonio cultural metálico. La Ciencia y el Arte: ciencias experimentales y conservación del patrimonio histórico, Vol. 4, 2013 (La Ciencia y el Arte IV. Ciencias experimentales y conservación del patrimonio), ISBN 978-92-0-000140-6, págs. 273-278
- Lauermann, I., & Steigert, A. (2016). Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie. En *Journal of large-scale research facilities*, 2, A67.
- Le Corbusier, L., & Giraudoux, J. (1993). *Principios de urbanismo: la carta de Atenas*. Ariel, Barcelona
- Limandri, S., Olivares, C., Rodriguez, L., Bernardi, G., & Suárez, S. (2014). PIXE facility at Centro Atómico Bariloche. En *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 318, 47-50.
- Liu, W. X., Liu, Y., Suo, H., & Bunge, H. J. (1998). Texture in silver. En *Materials science forum* 273, 503-510.
- Marchand, G., Guilminot, E., Lemoine, S., Rossetti, L., Vieau, M., & Stephant, N. (2014). Degradation of archaeological horn silver artefacts in burials. En *Heritage Science*, 2, 1-7.
- Mannes D., Lehmann E., Masalles A., Schmidt-Ott K., Schaeppi K., Schmid F.,(...) & Hunger K. (2014). The study of cultural heritage relevant objects by means of neutron imaging techniques. En *Insight-Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*, 56(3), 137-141.
- Martin N., y Adler J. (2022). Arte, ciencia y tecnología en la Argentina y América Latina: perspectivas situadas. Cuadernos de Historia del Arte, (38):23-43.
- Martínez, S. D., y Alonso, E. G. (2011). *Técnicas metodológicas aplicadas a la conservación-restauración del patrimonio metálico*. Ministerio de Cultura, Subdirección General de Publicaciones, Información y Documentación. Madrid.
- Medina González, I. (2019). Conservación de los relieves de estuco de copán: plan integrado para la convergencia del pasado, el presente y el futuro. En *Conservación de bienes culturales: acciones y reflexiones*. Instituto Nacional de Antropología e Historia, Ciudad de México.
- Mera, C. R., Mille, B., Munita, D., Figueroa, V. (2015). Copper earrings in la Araucanía: earliest evidence of metal usage in southern Chile. En *Latin American Antiquity*, 26(1), 106-119.
- Michalski, S., MacDonald, M., Strang, T. J. K., Tétreault, J., & Williams, R. S. (1992). *A systematic approach to the conservation (care) of museum collections: with technical appendices*. Museum Collections, Canadian Conservation Institute, Government of Canada, Ottawa
- Montserrat, J. M. M., & Nuez, J. B. (2011). *La arqueología de la Buriyyana islámica a la Borriana cristiana*. T. P. Oviedo, C. Valenciana, & C. de Governació (Eds.). Conselleria de Governació de la Generalitat Valenciana.
- Morín, E. (2002). La cabeza bien puesta. Repensar la reforma, reformar el pensamiento. *Nueva Visión*, Buenos Aires

- Muñoz Viñas, S (2002). Contemporary theory of conservation. En *Studies in Conservation*, 47(sup1), 25-34.
- Muñoz Viñas, S. (2018). *Subjetividad y restauración. El argumento del criterio cambiante*. Anuario TAREA, (1). Recuperado a partir de <https://revistasacademicas.unsam.edu.ar/index.php/tarea/article/view/315>
- Myers, S. y Schopper, H. (2020). Particle Physics Reference Library: Volume 3: Accelerators and Colliders. Springer e-books.
- National Park Service (2016). *The Museum Handbook. Part I: Museum Collections*. National Park Service, Museum Management Program. Washington DC.
- Noll Minor, M. (2019). Conservation-Restoration and Conservation Science. The challenge of transdisciplinary. En *Conservation ethics today: are our conservation-restoration theories and practice ready for the 21st century?*, 291-307. Editado por Schädler-Saub, U. y Szmygin B., International Scientific Committee for Theory and Philosophy of Conservation and Restoration ICOMOS, Lublin University of Technology, Florencia
- Núñez Regueiro, P. y Guerra, M.F. (2015). Los aros de plata de Patagonia septentrional: aportes de la colección Henry de la Vaulx (1896) sobre forma, tecnología y metalurgia. En *Chungara*, 48 (2), 311-345.
- Oudbashi, O., Naseri, R., Heidarpour, B., & Ahmadi, A. (2019). Study on the Corrosion Mechanisms and Morphology of Archaeological Bronze Objects from a Bronze Age Graveyard in Southwestern Iran. En *Metal 2019: proceedings of the 9th interim meeting of the ICOM-CC Metals Working Group*, Neuchatel
- Olvera, A.A. (2018). Sistema y metodología de registro y documentación del deterioro e intervenciones de conservación en la zona arqueológica de Ek Balam, Yucatán. En *Conservación y Restauración*, 13/14, 24-36.
- Ortega Feliu, I. (2008). *Técnicas IBA aplicadas al estudio del Patrimonio Histórico y Cultural*. Tesis doctoral para la Universidad de Sevilla, Sevilla.
- Palet, A. (2002). *Tratado de pintura. Color, pigmentos y ensayo*. Ediciones de la Universitat de Barcelona, Barcelona.
- Papadopoulou M. y Gazi A. (2019). Quality parameters in conservation-restoration choices. The case of the tower of the winds in Athens. *Conservation ethics today: are our conservation-restoration theories and practice ready for the 21st century?*, 309-324. Editado por Schädler-Saub, U. y Szmygin B., International Scientific Committee for Theory and Philosophy of Conservation and Restoration ICOMOS, Lublin University of Technology, Florencia
- Pasies Oviedo, T., Peiró, M., y Tejerina, A. (2011). La conservación-restauración en arqueología. Trabajos en el laboratorio del Museo Arqueológico de Burriana. En *La arqueología de la Buriyyana islámica a la Borriana cristiana. Conselleria de Governació de la Generalitat Valenciana*, 137-152.
- PG PNNH- Administración de Parques Nacionales (2019). Plan de Gestión Parque Nacional Nahuel Huapi 2019-2029, <https://www.nahuelhuapi.gov.ar/plangestion.html>
- Piqué F, (2007). A methodology for the identification of organic materials in wall paintings. En *Safeguarded cultural heritage: understanding & viability for the enlarged Europe: proceedings of the 7th European Conference "Saveur"*: 31st May-3rd June, 2006, Prague, Czech Republic. Drdáký, M., & Chapuis, M. (2007)
- Pollard M., y Batt, C. (2006). *Analytical Chemistry In Archaeology*. Cambridge University Press, London
- Pollard M. y Heron C. (2008). *Archaeological Chemistry*. RSC Publishing, Cambridge
- Pupio, M. A., & Piantoni, G. (2017). Coleccionismo, museo y saberes estatales: la colección de Enrique Amadeo Artayeta en el Museo de la Patagonia (Argentina) 1939-1950. En *ESE-Estudios Sociales del Estado* 3(5), 31-54.
- Pynn R. (1990). *Neutron scattering: a primer*. Los Alamos Science, 19, 1-31.
- PMBOK guide Series (2017). A guide to the Project Management Body of Knowledge Guide
- Rathgen, F. 1905. *The preservation of antiquities: A handbook for curators*. Translated from the German to english by Cambridge: University Press.
- Rinque, S. (2012). *Platería Mapuche*. Artemisa, Buenos Aires, ISBN 978-987-674-313-6

- Rodríguez Zoya, L. G. (2014). Epistemología y política de la metodología interdisciplinaria. *Revista Latinoamericana de Metodología de las Ciencias Sociales* 4(1).
- Sarce, A. (2009). *Introducción a la Ciencia de los Materiales*. Apuntes de maestría en ciencia y tecnología de los Materiales del Instituto Sabato, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes
- Schiffer, M. B. (1992). *Technological perspectives on behavioral change*. University of Arizona Press.
- Sease, C. (1978). Benzotriazole: A review for conservators. *Studies in Conservation*, 23(2), 76-85.
- Spano, R.C. (2016). Protocolo de descripción de objetos arqueológicos III: Metal. *En Colecciones Nacionales Argentinas*. Ministerio de Cultura, Presidencia de la Nación.
- Koerner, S., Schillinger, B., Vontobel, P., & Rauch, H. (2001). A neutron tomography facility at a low power research reactor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 471(1-2), 69-74.
- Schweickardt, J. M., Bradbury, R., Villelli, M. B., Kardjilov, N., Cantargi, F., & Vega, N. (2023). Diagnosis of the conservation status in archaeological objects from Museo de la Patagonia by using imaging complementary techniques. *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 2605, No. 1, p. 012020. IOP Publishing.
- Schweickardt, J. M., Pérez, P. D., Morán, M., Villelli, M. B., & Cantargi, F. (2024). Interdisciplinary methodology for the characterisation of archaeological metal grave goods from the Museum of Patagonia by PIXE, DRX, and SEM/EDS. *Archaeometry*, 1-17. <https://doi.org/10.1111/arcm.12966>
- Schulz, L. G. (1949). A direct method of determining the preferred orientation of a flat reflection sample using a Geiger counter X-ray spectrometer. In *Journal of Applied Physics*, 20(11), 1030-1033.
- Schulze N. (2008). *El proceso de producción metalúrgica en su contexto cultural: los cascabeles de cobre del templo mayor de Tenochtitlan*. Tesis de doctorado para la Universidad Nacional Autónoma de México
- Scott, D. A. (2002). *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Getty publications, Los Angeles.
- Scott, D. y Schwab, R. (2019). *Metallography in Archaeology and Art*. Springer, Cham
- Stamati O, Andò E, Roubin E, Cailletaud R, Wiebicke M, Pinzon G, Couture C, Hurley RC y Caulk R, Caillerie, D. (2020). Spam: software for practical analysis of materials. *En Journal of Open Sour Software*, 5(51):2286
- Stuart, B. H. (2007). *Analytical techniques in materials conservation*. John Wiley & Sons, Hoboken
- Tellechea, D. L. (1998). *Pintura en restauro T 2*. Instituto Domingo Tellechea de Conservação e Restauro, São Paulo.
- Teixeira Coelho, A. M. y Rodrigues de Carvalho, C. S. (2012). The conservation assessment as a tool for cultural heritage identification, monitoring, and evaluation. En *Zancheti, S. M. & K. Šmilá, eds. Measuring heritage conservation performance*, 82-89. Roma, ICCROM.
- Tesoro Regional Chileno. <https://www.tesoroaregional.cl/terminos/128>; recuperado en Febrero de 2023.
- Tilche, A. (2007). Environmental technologies and pollution prevention. En *Proceeding for the 7th European Conference "sauveur" safeguarded cultural heritage. Understanding & Viability for the Enlarged Europe*, 3-6.
- Varela E. A. (2012). Conservation science for the cultural heritage: applications of instrumental analysis 79-2. Springer Science & Business Media. *
- Vargas Ramos, M., Martínez Zapata, O. y Vázquez, V.S. (2018) Tumbas de Monte Albán. Problemática y estudios actuales para su conservación. En *Conservación de bienes culturales: acciones y reflexiones*, 278-290. Instituto Nacional de Antropología e Historia; D.F. México.
- Vasallo, D., Dutrus, S. y Hajduk, A. (1996). Investigaciones preliminares sobre piezas metálicas encontradas en un enterramiento indígena. In *J-SAM'96*, 225-228. Jujuy.

- Vázquez, R., Fernando Archuby y Béguelin, M. (2022). Tafonomía de los restos óseos humanos arqueológicos del noroeste de la Patagonia: un abordaje regional y multidisciplinario evidencia la relación entre el entorno y la preservación. En *Intersecciones en Antropología*, 23(1) 99-116. <https://doi.org/10.37176/iea.23.1.2022.66>
- Von Bennewitz, M. (1997). *Los plateros de la frontera*. Universidad de la frontera, Temuco.
- Von Bennewitz y Gedda (1992). *Platería Mapuche*. Kaktus, Santiago de Chile
- Waller, R. (1994). Conservation risk assessment: a strategy for managing resources for preventive conservation. En *Studies in Conservation*, 39(sup2), 12-16.
- Waller, R., y Michalski, S. (2005). A paradigm shift for preventive conservation, and a software tool to facilitate the transition. En *ICOM Committee for Conservation 14 th triennial meeting, the Hague*, 12-16, Preprints Volume II (pp. 733-738).*
- Ward, P. (2010). *La conservación del patrimonio: carrera contra el reloj*. The Getty Conservation Institute, Marina del Rey, California
- Watkinson, D. (2013). Conservation, corrosion science and evidence-based preservation strategies for metallic heritage artefacts. In *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, 9-36. Woodhead Publishing. Cambridge.
- Waters, M. 1992. *Principles of Geoarchaeology: A North American Perspective*. Arizona, University of Arizona Press.
- Willard H.H., Merritt L.L., Dean J.A., y Settle F.A., (1991). *Métodos Instrumentales de análisis*. Grupo Editorial Iberoamericana S.A. de C.V., México.
- Williams D. B. y Carter C. B. (1996). *The transmission electron microscopy. A textbook for materials science*. Springer, New York.
- Winter J. (2005). A fast and accurate method for the determination of precious alloys caratage by Laser Induced Plasma Spectroscopy. In *Proceedings of the Workshop on "Scientific examination of art. Modern techniques in conservation and analysis"*. The National Academies Press, Washington.
- Zuccolotto, A.R. (2016). *Proyecto de Conservación a partir de la catalogación de la colección de materiales náuticos, en el Museo de la Contaduría en San Blas, Nayarit*. Tesis de licenciatura para la Escuela de Conservación y Restauración de Occidente. Secretaría de Innovación, Ciencia y Tecnología, Ciudad de México