

Le laboratoire de Chimie de l'Institut National du Patrimoine Culturel est l'espace chargé de fournir un appui technique, scientifique et expérimental aux différents projets reliés au patrimoine culturel. La recherche sur les objets archéologiques subaquatiques du Littoral équatorien s'est effectuée dans le cadre du projet "Conservation et restauration d'objets archéologiques subaquatiques", exécuté par l'Unité du Décret d'État d'Urgence du Patrimoine et l'INPC.

On notera que par le biais du Décret N. 1208 de juillet 2008, émis par le Président Équatorien, M. Rafale Correa Delgado, le "Règlement d'activités liées au Patrimoine Culturel Subaquatique" a été mis en place, établissant ainsi les normes pour la recherche de ce fascinant patrimoine.

Le travail de laboratoire s'est tourné vers la caractérisation physico-chimique des objets archéologiques afin de définir la méthode de nettoyage la plus adéquate.

Los objetos arqueológicos, al ser metálicos y haber estado en un medio acuoso salino, sufrieron procesos de corrosión y formación de concreciones, además el cambio brusco de las condiciones ambientales generó la continuidad de los procesos de alteración. La corrosión puede ser definida como la reacción de un material con su entorno, con la consiguiente pérdida de masa y ANÁLISIS QUÍMICO DE OBJETOS ARQUEOLÓGICOS SUBACUÁTICOS deterioro de sus propiedades, consiste en la oxidación del metal y si el óxido no es adherente y es poroso, puede dar lugar a la destrucción de todo el metal.

Aunque el aire atmosférico es el medio más común, las soluciones acuosas son los ambientes que con mayor frecuencia se asocian a los problemas de corrosión. En el término solución acuosa se incluyen agua dulce, agua de mar, suelos, humedad atmosférica, lluvia y soluciones creadas por el ser humano. Debido a la existencia de un medio para el intercambio iónico, el ataque corrosivo es generalmente electroquímico.

En los procesos de corrosión electroquímica de los metales, se tiene simultáneamente un paso de electrones libres entre los espacios anódicos y catódicos vecinos, separados entre sí, según el esquema siguiente:

Fenómeno anódico:  $E_{d1} \leftrightarrow E_{c1} + n e^-$  | Fenómeno catódico:  $E_{c2} + n e^- \leftrightarrow E_{d2}$

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

### Fase experimental

#### Descripción de la muestra

|                              |   |                       |
|------------------------------|---|-----------------------|
| <i>Tabla N1. Muestras</i>    | {rokbox}/images/stories/revista_1_59.jpg{/rokbox} |                       |
| <b>Tipo de B.C.P</b>         | Hacha de metal                                    | Monedas               |
| <b>Procedencia</b>           | Isla Santa Clara                                  | Isla Santa Clara      |
| <b>Tipo de muestra</b>       | Concreciones                                      | Metal I Concreciones  |
| <b>Número muestras</b>       | 5   | 4   1                 |
| <b>Código de laboratorio</b> | 1a, 1b, 1c,1d, 1e<br>2a, 2b, 2d, 2e I 2c          |                       |
|                              | {rokbox}/images/stories/revista_1_61.jpg{/rokbox} |                       |
| <b>Tipo de B.C.P</b>         | Monedas   | Bala                  |
| <b>Procedencia</b>           | Santa Leocadia                                    | Chanduy               |
| <b>Tipo de muestra</b>       | Metal I Concreciones                              | Concreciones          |
| <b>Número muestras</b>       | 1   1   | 2                     |
| <b>Código de laboratorio</b> | 3a I 3b   | 4a, 4b                |
|                              | {rokbox}/images/stories/revista_1_63.jpg{/rokbox} |                       |
| <b>Tipo de B.C.P</b>         | Fragmentos  | Elementos decorativos |
| <b>Procedencia</b>           | -   | -                     |
| <b>Tipo de muestra</b>       | Metal   | Concreciones          |
| <b>Número muestras</b>       | 2   | 2                     |
| <b>Código de laboratorio</b> | 5c, 5d  | 6a, 6b                |
|                              | {rokbox}/images/stories/revista_1_64.jpg{/rokbox} |                       |
| <b>Tipo de B.C.P</b>         | Fragmentos  |                       |
| <b>Procedencia</b>           | -   |                       |
| <b>Tipo de muestra</b>       | Concreciones                                      |                       |
| <b>Número muestras</b>       | 2   |                       |
| <b>Código de laboratorio</b> | 5a, 5b  |                       |

### Metodología analítica

El análisis de la composición química de los objetos metálicos se efectuó por medio de espectrofotometría de absorción atómica de llama. Con respecto a la composición mineralógica de las concreciones y los productos de corrosión se aplicó la difracción de rayos X, por el método de polvos. Con los resultados obtenidos, se diseñan ensayos para la limpieza química de los objetos arqueológicos y se define el más idóneo.

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

Tabla N. 2 Composición mineralógica de los productos de corrosión y concreciones

| <b>Código de la muestra</b> | <b>Procedencia</b> | <b>Tipo de muestra</b> | <b>Fases cristalinas</b> | <b>Fórmula química</b>                     |
|-----------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------|--|
| 1a                          | Santa Clara        | Concreciones           |                          |  |
|                             |                    |                        | Geotita                  |  |
|                             |                    |                        | Cuprita                  |  |
|                             |                    |                        | Magnetita                |  |
|                             |                    |                        | $\alpha\text{FeO.OH}$    |  |
|                             |                    |                        | Cu                       | $\text{Cu}^{+1}_2 \text{O}$                |
|                             |                    |                        | Fe                       | $\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}_3 \text{O}$ |
| 1b                          | Santa Clara        | Concreción             |                          |  |
|                             |                    |                        | Cuarzo                   |  |
|                             |                    |                        | Cuprita                  |  |
|                             |                    |                        | Geotita                  |  |

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

SiO 2

Cu 2 +1 O

$\alpha$ FeO.OH

1c Santa Clara Concreción

Cuprita

Albita

Hematita

Cu 2 +1 O

(Na,Ca)(Si,Al) 4 O 8

Fe 3 O 4

1d Santa Clara Concreción

Cuarzo

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

Cuprita

Hematita

SiO

2

Cu

2

+1

O

Fe

3

O

4

1e

Santa Clara

Concreción

Cuarzo

Cuprita

Geotita

SiO

2

Cu

2

+1

O

$\alpha$ FeO.OH

2c

Santa Clara

Concreción

Cuarzo

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

Argentopirita

Oxido de plata

SiO<sub>2</sub>

AgFe                    2                    S                    3

Ag                    2                    O

3a                    Santa Leocadia  
Concreción

Cuarzo

Argentopirita

Oxido de plata

SiO                    2

AgFe                    2                    S                    3

Ag                    2                    O

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

4a Chanduy  
Concreción de Bala de cañón

Magnetita

Ferrihidrito

Cuarzo

Fe<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup> O

Fe<sub>5</sub> O<sub>7</sub> (OH)

SiO<sub>2</sub>

4b Chanduy  
Concreción de Bala de cañón

Magnetita

Ferrihidrito

Cuarzo

Fe<sup>2+</sup> Fe<sup>3+</sup> O

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

Fe 5 O 7 (OH)

SiO 2

5a Fragmentos de baja

Concreciones

Cuarzo SiO 2

5b Fragmentos de baja

Concreciones

Cuarzo

Acantita

SiO 2

Ag 2 S

6a Fragmentos de baja

Concreciones

Cuarzo

Geotita

Cuprita

SiO 2





## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

Esta reacción es característica ya que se desprende gas sulfhídrico : Plata + HCl AgCl.

Precipitado de color blanco de cloruro de plata el que con la luz se vuelve de color negro debido a la foto sensibilidad.

Una vez determinada la concreción como sulfuro de plata se procedió a la eliminación de la misma por medio de reacción electroquímica y posteriormente se procede a la digestión de la muestra en medio ácido para la solubilización de los metales contenidos.

*Tabla N3. Composición química por absorción atómica*      **Código de la muestra**    **% Plata**

| (Monedas)    |    |    |     |
|--------------|----|----|-----|
| 2a           | 82 | 17 | 0,0 |
| 2b           | 95 | 4  | 0,0 |
| 99,0<br>2d   | 70 | 27 | 0,0 |
| 98,0<br>2e   | 95 | 5  | 0,0 |
| 100,04<br>3b | 95 | 4  | 0,0 |

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

|    |    |   |     |
|----|----|---|-----|
| 5c | 94 | 5 | 0,0 |
|----|----|---|-----|

|    |    |   |     |
|----|----|---|-----|
| 5d | 97 | 3 | 0,0 |
|----|----|---|-----|

### (Bala de cañón, concreciones)

|    |   |   |   |
|----|---|---|---|
| 4a | — | — | — |
|----|---|---|---|

|    |   |   |   |
|----|---|---|---|
| 4b | — | — | — |
|----|---|---|---|

70,0

La mayoría de los metales, y en particular el hierro, al exponerse al aire o al agua, se corroen. Este fenómeno se explica considerando en el metal pequeñas partes formadas por metal de base y pequeñas impurezas o, en caso de un metal puro, tiene partes químicamente activas, por haber estado expuesto a esfuerzos de tensión, compresión etc. El proceso de corrosión tiene lugar en ambientes especiales (lugares húmedos) o bien cuando existen diferencias de potencial. Para corroborar el estado de oxidación del hierro en los productos de corrosión, en el laboratorio se ensayó sobre las concreciones, exponiéndolo a diferentes reacciones químicas.

Cuando se desarrolla un proceso de oxidación con el hierro se puede obtener dos diferentes

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

tipos de productos (óxidos) dependiendo de si el hierro se ha oxidado a Fe (II) o a Fe (III).

### Relación de los diferentes productos resultantes de la oxidación del hierro y sus respectivos colores

| <i>Tabla N 4. Reacciones de identificación</i> | <b>Solución</b> | <b>pH inicial</b> | <b>pH fin</b> |
|--|-----------------|-------------------|---------------|
| <b>Reacción positiva</b>                       |                 |                   |               |
| HNO <sub>3</sub>                               | 3               |                   |               |
| 1  | 1               | Marrón            | Sí            |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | 2               | SO <sub>4</sub>   | 4             |
|  |                 |                   | 1             |
| Agua desionizada                               | 8               | 8                 | Marrón        |

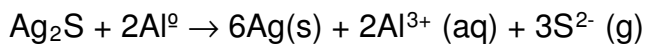
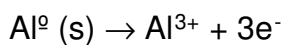
### Limpieza química

#### *Consideraciones previas*

La característica de los objetos de plata es la reacción espontánea que presentan con la atmósfera para formar pátinas hasta llegar a formar una capa gruesa que corresponde al sulfuro de plata Ag<sub>2</sub>S. Al ser un compuesto que se formó por una reacción electroquímica con el ambiente, el sulfuro de plata puede ser eliminado de la misma forma.

### *Soporte técnico*

La mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos de los orgánicos se ionizan al fundirse o cuando se disuelven en agua u otros líquidos; es decir, sus moléculas se disocian en componentes cargados positiva y negativamente y tienen la propiedad de conducir la corriente eléctrica dándose la siguiente reacción.



Se utilizan láminas de aluminio (aluminio libre), solución de bicarbonato de sodio caliente y agua destilada. La muestra y la lámina de aluminio deben estar en contacto directo, para que al adicionar la solución de bicarbonato caliente exista la transferencia de electrones, que se evidencia por la presencia de vapores de gas sulfhídrico y la descomposición de la lámina de aluminio, hasta que la coloración oscura de la muestra desaparece observándose el brillo metálico característico de la plata.

### **Conclusiones**

- La plata de las monedas analizadas presenta una combinación de plata con aproximadamente 3 % al 27 % de cobre. La adición del cobre a la plata hace normalmente a la plata más suave y más resistente al desgaste.
- La cantidad de hierro encontrada en las monedas se debe a la contaminación de la materia prima (plata y cobre) en el proceso de acuñamiento.
- Hay 3 cambios químicos importantes que se producen en la plata antigua.

Las dos primeras reacciones químicas importantes son de la plata consigo misma y con el ambiente, y la tercera, la cristalización, resultado del cobre que está casi siempre presente en las aleaciones de plata.

## Analyses chimiques d'objets archéologiques sub-aquatiques

Écrit par Martha Romero Bastidas, Ana M. Guachamín, Germán Guerrero, Fernando Espinoza  
Mardi, 23 Novembre 2010 03:43 - Mis à jour Mardi, 23 Novembre 2010 09:51

---

- En las monedas los productos de corrosión son: la argentopirita ( $\text{AgFe}_2\text{S}_3$ ), óxidos de plata y aluminio ( $\text{AgAlO}$

<sup>2</sup>  
) , óxidos de plata ( $\text{Ag}$

<sup>2</sup>  
 $\text{O}$

<sup>3</sup>  
) y acantita ( $\text{Ag}$

<sup>2</sup>  
 $\text{S}$ ).

- Las balas de cañón son elaboradas a partir de hierro dulce forjado, que se caracteriza por una estructura fibrosa.

- El bajo porcentaje de hierro en las balas de cañón se debe a que parte del hierro metálico está en forma de óxidos producto de la oxidación.

- En las balas de cañón los productos de corrosión son: la goethita ( $\text{FeO}\cdot\text{OH}$ ), magnetita ( $\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ferrhidrita ( $\text{Fe}_5\text{O}_7\text{OH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

- La limpieza electroquímica es una técnica de limpieza química no destructiva, no tiene efectos residuales y garantiza que no se altere la composición química de los objetos de plata.