

Contaminación y conservación de piezas de orfebrería prehistórica.

¿Es el oro un metal sin tiempo?(*)

A. Perea*, F.J. Alguacil**, P. Adeva** y O. García-Vuelta*

Resumen

Las propiedades del oro hacen que sea considerado un metal inatacable y que puede resistir de forma indefinida el paso del tiempo. Esto es una realidad parcial, ya que debido a algunas de las características del oro (o metales aleados a él) y del entorno que ha rodeado a estas piezas auríferas, el material puede verse atacado por diversos contaminantes con distinta procedencia. Este hecho puede ser importante en el caso del “oro arqueológico”, que es objeto de estudio desde el Dpto. de Prehistoria del Instituto de Historia, en colaboración con el Dpto. de Metalurgia Física del CENIM. En este trabajo abordamos una visión general sobre las propiedades, obtención, etc, del oro y presentamos dos ejemplos de piezas del Patrimonio Histórico, como muestras de un metal eterno e inmutable o como representación de un oro mudable, que envejece, se deteriora y contamina. El primer ejemplo corresponde a fragmentos de lámina del dolmen de Matarrubilla (Sevilla), datado en el III milenio a.C; mientras que la segunda pieza corresponde a fragmentos de dos diademas-cinturón procedentes de Moñes (Asturias), en cuyo caso la datación está fechada entre los siglos III y I a.C.

Palabras clave

Oro. Arqueometalurgia. Calcolítico. Conservación. Contaminación.

Contamination and preservation of prehistoric craftsmanship pieces. Is gold a timeless metal?**Abstract**

The properties of gold have led to its being considered completely resistant to attack and to the passing of time. This is, in fact, only partially true, since as a result of certain of the characteristics of gold (or of metals alloyed with it), and of the environment surrounding gold pieces, the material may be attacked by various contaminants of different origin. This may be important in the case of “archeological gold”, which is subject of study by the Dptment. of Prehistory, Institute of History, in collaboration with the Dptment. of Physical Metallurgy of CENIM. This paper provides a general view of the properties of gold, the way it is obtained, etc., and includes two examples of pieces from the Historic Trust, as samples of a metal that is, on the one hand eternal and immutable and, on the other, a changing element that ages, deteriorates and becomes contaminated. The first example consists of laminar fragments from the dolmen at Matarrubilla (Seville), dated from the 3rd millennium B.C., while the second consists of fragments from two diadems-belts from Moñes (Asturias), dated between the third and the first century B.C.

Keywords

Gold. Archeometallurgy. Calcolithic. Conservation. Contamination.

1. INTRODUCCIÓN

Las propiedades físico-químicas hacen del oro un material excepcional, prácticamente inerte y libre de cualquier proceso de contaminación, de manera que parece un contrasentido hablar de ello en relación a los efectos de la contaminación en la conservación del Patrimonio Histórico. Esto es verdad, pero no toda la verdad, y así se intentará demostrar en este trabajo dedicado al “oro arqueológico”.

Se entiende por “oro arqueológico” aquél que, después de su fabricación y uso, fue sometido a

unas condiciones de enterramiento prolongadas, durante siglos o milenios. La última etapa de la biografía de estos objetos se desarrolla en las vitrinas, almacenes o cajas fuertes de los museos o colecciones particulares. Este “oro arqueológico” es objeto de estudio desde el Departamento de Prehistoria del Instituto de Historia, CSIC, dentro del llamado “Proyecto Au”, una estrategia de investigación a corto, medio y largo plazo que comenzó en 1993^[1], en colaboración iniciada en 1987, con el Departamento de Metalurgia Física del CENIM, CSIC, y cuyo objetivo es el estudio de

(*) Trabajo recibido el día 8 de noviembre de 2002 y aceptado en su forma final el día 17 de diciembre de 2002.

(*) Dpto. de Prehistoria. Instituto de Historia. CSIC. Madrid

(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CSIC. Madrid.

los procesos tecnológicos generadores de cambio en el seno de las sociedades del pasado. El oro es un material arqueológico con una enorme capacidad para transmitir información, no sólo tecnológica o económica, sino ideológica, debido a la carga simbólica que encierra.

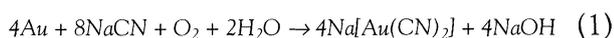
Desde el "Proyecto Au" se ha generado una metodología de estudio, un protocolo analítico y una gran cantidad de información que se centraliza en el "Archivo Au" de macro y micrografías metalográficas, único de Europa en su género.

El presente trabajo aborda algunas de las características de este metal precioso y presenta dos ejemplos de piezas del Patrimonio Histórico, como representativas de un oro no deteriorado (lámina del dolmen de Matarrubilla), o de un oro contaminado y deteriorado (pieza procedente de Moñes).

2. EL METAL

El oro es un metal blando de color amarillo característico, que presenta la mejor ductibilidad y maleabilidad de todos los metales. Su peso molecular es 196,967 y su número atómico 79, pertenece al grupo IB del Sistema Periódico, siendo su configuración electrónica externa $5d^{10}6s^1$. Los estados de oxidación más estables, aparte del oro metálico, son el (I) y el (III). Se conocen cerca de 30 isótopos del oro^[2].

En medios acuosos, el oro presenta una baja reactividad, siendo la reacción más conocida la de cianuración:



Como se observa, ésta necesita de un agente oxidante (oxígeno) y un agente complejante (cianuro) del oro(I). El oro, también, es reactivo frente al agua regia (cuatro partes de ácido clorhídrico y una parte de ácido nítrico) y a otros reactivos químicos como la tiourea, el sulfocianuro, etc., si bien hay que hacer notar que estas reacciones son lentas y solo se dan bajo determinadas condiciones^[3]. Esta falta de reactividad es, precisamente, la responsable del carácter inerte del oro, de que este metal haya resistido tan bien el paso del tiempo y el efecto de los fenómenos atmosféricos con los que se ha encontrado, con el paso de los siglos, en la Tierra.

Pese a su escasez, este metal está distribuido por diversas localizaciones geográficas. La Península Ibérica siempre ha contado con yacimientos auríferos (Fig. 1), explotados por las primeras civilizaciones asentadas en la Península^[4 y 5] hasta la mo-



Figura 1. Zonas mineras auríferas en la Hispania romana^[4].

Figure 1. Gold mining locations in the Roman Spain^[4].

derna explotación de Rio Narcea Gold Mines (Asturias). Actualmente, España es el primer productor de este metal precioso en el entorno de los países pertenecientes a la Unión Europea.

Los sistemas de explotación de estos yacimientos dependen mucho de su tipología (dendríticos, pórfidos, baja-alta sulfuración, etc.) y se pueden resumir en: artesanal (por ejemplo con bateas), dragado, minería subterránea o a cielo abierto. La obtención final del metal también ha sufrido una lógica evolución con el tiempo. Desde los primeros métodos de concentración gravimétrica (el oro presenta una densidad de aproximadamente 20 g/cm^3 frente a los cerca de $2,7 \text{ g/cm}^3$ de la ganga que suele acompañarle), pasando por la amalgamación con mercurio, en desuso, pero actualmente propia de la minería artesanal, hasta los procesos de cianuración (introducidos a finales del siglo XIX) y pretratamiento del mineral aurífero mediante lixiviación a presión o biolixiviación. Una vez disuelto el oro, en la gran mayoría de los casos como $Au(CN)_2^-$, éste se concentra y purifica de otros elementos menos valiosos, por procesos de adsorción en carbón activo o resinas de cambio iónico, obteniéndose, finalmente, mediante cementación con cinc, de forma electroquímica o mediante combinación de los procesos. Así, se obtiene un metal que alimenta a las plantas de refinación, operación que se lleva a cabo por métodos pirometalúrgicos (proceso Miller), electrolíticos o químicos. Las plantas modernas, con el fin de aumentar la eficiencia de la misma, combinan dos o más de estos procesos. El producto final es un oro con la pureza que su utilización práctica exige.

Las características del oro hacen que, en estado puro (24 quilates), sea un material difícil de trabajar (de hecho solo se utiliza en casos especiales de dentición). Afortunadamente, este metal puede alearse (Tabla I) con relativa facilidad con otros metales, lo que resulta ventajoso ya que permite elaborar una gran gama de aleaciones, algunas conocidas desde antiguo, con propiedades características a cada una de ellas y, por lo tanto, disponibles para una serie de aplicaciones.

Cuando el oro se emplea como elemento de soldadura, se utilizan principalmente tres tipos de aleaciones, compuestas todas ellas por Au/Ag/Cu/Zn o latón (70 %): aleaciones con más de 10 quilates (750 milésimas), aleaciones de 18 quilates (750 milésimas) y aleaciones de 16,5 quilates (688 milésimas).

Respecto a su utilización, el oro se ha usado, tradicionalmente, como elemento ornamental: joyería, ornamentación de diferentes materiales, objetos y utensilios, también en la fabricación de monedas y medallas, sin olvidar su utilización como reserva económica en la mayoría de los países. Modernamente, además, se utiliza en tecnologías punta: elementos y partes de sistemas de telecomunicaciones, ordenadores, sistemas eléctricos altamente fiables, etc.

3. CONSERVACIÓN DE PIEZAS DE ORFEBRERÍA DEL PATRIMONIO HISTÓRICO

El oro, probablemente, se utilizó mucho antes de lo que la documentación arqueológica puede probar pero, de momento, se reconoce el privilegio de la primicia al metal cobre.

Tabla I. Aleaciones típicas del oro^[5]

Table I. Typical gold alloys^[5]

Aleación	Color o tonalidad
Au/Al	Violeta
Au/Fe	Pardos, azulados
Au/Ag	Verdosos
Au/Ag/Cd	Verdosos
Au/Ag/Cu	Verdosos, amarillos
Au/Cu/Ag/Cd	Verdosos
Au/Ag/Cu/Ni/Zn	Rosado (Hamilton)
Au/Cu	Rojo
Au/Fe	Azul
Au/Ni/Pd	Blanco

En torno al VII milenio a.C., en el próximo y medio Oriente, se conocían ya las características de maleabilidad de algunos metales nativos como el cobre, aunque, todavía, no se controlaban totalmente los procesos metalúrgicos de fusión y recocido. En Europa, los primeros testimonios de una metalurgia del cobre aparecen en la zona de los Balcanes, hacia el VI milenio, donde se desarrolla, de forma autónoma, una verdadera metalurgia del cobre, en este caso, junto a la del oro, y mucho más rápidamente que en la zona próximo-oriental^[6 y 7]. En la necrópolis búlgara de Varna, se encontraron riquísimos ajuares de oro que demuestran lo avanzado de la tecnología a mediados del V milenio^[8 y 9].

Las últimas investigaciones apuntan a un origen independiente de la metalurgia en el sudeste de la Península Ibérica, en el IV milenio^[10 y 11]; en esta zona surge una incipiente metalurgia del cobre con características peculiares y diferentes a las de la tecnología oriental. Los primeros objetos de oro proceden de la zona del estuario del Tajo y suroeste peninsular^[12 y 13], presentando unas características técnicas que denotan ya un conocimiento y un control de los procesos metalúrgicos básicos: fusión, deformación plástica y recocido. Se trata de pequeñas láminas de revestimiento, algunas extremadamente finas, espirales de hilo, aros y cuentas tubulares dotadas de carácter simbólico, marcadores de estatus y prestigio.

Se presentan dos ejemplos de “oro arqueológico”. Los fragmentos de una lámina calcolítica (Fig. 2), es decir, de los inicios de la metalurgia, y otra serie de fragmentos laminares pertenecientes a dos diademas-cinturón castreñas, fechadas entre los siglos III y I a.C., cuando la romanización de las tierras del noroeste peninsular está ya avanzada (Figs. 3 y 4).

El primer ejemplo es representativo del metal eterno e inmutable, porque está fabricado a partir de un oro aluvial de gran pureza; el segundo representa el oro mudable, que envejece, se deteriora y contamina porque no se trabaja en su estado puro, sino aleado con plata y cobre. Ambas piezas se fabricaron por deformación plástica, con distintos procedimientos técnicos de ornamentación.

3.1 Fragmentos de lámina del dolmen de Matarrubilla (Sevilla)

El dolmen de Matarrubilla (Valencina del Alcor), un gran sepulcro colectivo construido en piedra en el III milenio a.C., consta de un corredor de 30 m



Figura 2. Fragmento de la pieza de Matarrubilla.

Figure 2. Fragment of Matarrubilla's piece.

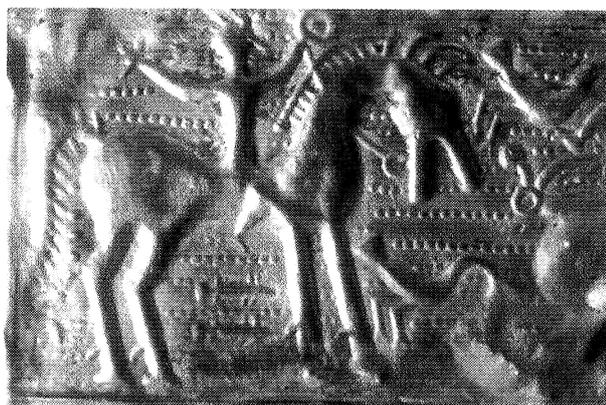


Figura 3. Fragmento (I) de la pieza de Moñes. Se puede observar el deterioro alrededor de las cabezas del jinete y el caballo.

Figure 3. Fragment (I) of Moñes's piece. Damaging around the heads of both the rider and the horse is shown.

de longitud que da acceso a la cámara circular cubierta con falsa cúpula. Es uno de los grandes dólmenes monumentales de la Península y se siguió utilizando hasta la Edad del Bronce. Estaba ya saqueado cuando se excavó en 1.917 y 1.955 pero, todavía, se pudieron recuperar algunos objetos de

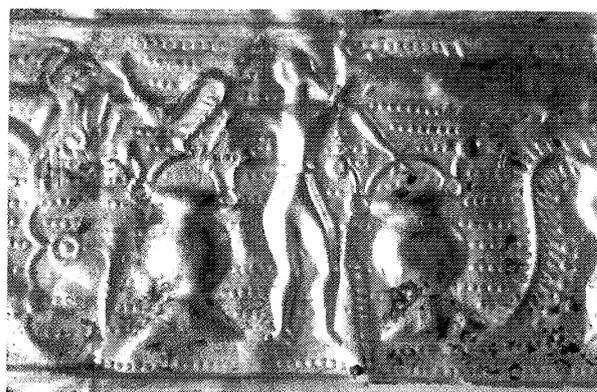


Figura 4. Fragmento (II) de la pieza de Moñes. El daño se localiza alrededor de la cabeza y torso de la figura humana y los calderos.

Figure 4. Fragment (II) of Moñes's piece. Spoiling is located around the head and torso of the human character and the cauldrons.

ajuar, entre ellos numerosos fragmentos de láminas de oro, lisas y decoradas, que debieron formar parte del revestimiento de uno o varios vestidos^[14].

Se examinaron y analizaron tres de estos fragmentos, dos lisos y uno repujado con un sencillo motivo geométrico. Presentaron grosores que oscilan entre 0,05 y 0,09 mm. La superficie muestra un pulido de acabado por abrasión relativamente fino, homogéneo y reflectante (Fig. 5). Uno de los fragmentos se preparó metalográficamente, revelando una estructura homogénea, bien recristalizada, con un tamaño de grano entre 20 y 50 nm que puede indicar un fenómeno de recristalización dinámica o, en todo caso, que fue recocido a temperaturas no muy altas^[15]. La composición indica un oro muy puro, probablemente de origen aluvial, con un contenido en plata que no supera el 2 % (Tabla II).



Figura 5. Micrografía de MEB de la pieza de Matarrubilla.

Figure 5. SEM micrograph of Matarrubilla's piece.

Tabla II. Resultados microanalíticos mediante espectrometría de rayos X por dispersión de energía, obtenidos en diversas zonas del fragmento repujado y de uno de los lisos, preparado metalográficamente, procedente de Matarrubilla. Se expresa la concentración de Ag en % en masa. El resto hasta 100 corresponde al contenido de Au

Table II. Microanalytical results obtained by energy-dispersive X-ray spectrometry of two small fragments from Matarrubilla. Results are shown in weight % of Ag, Au content is obtained by difference to 100 %

Fragmento de lámina decorada		Fragmento de lámina batida preparada metalográficamente	
Zona	Ag %	Zona	Ag %
Entre cuadrícula y rayas	1,4	1	1,8
Entre cuadrícula y rayas	1,8	2	2,0
Zona elevada del repujado	1,3	3	1,5
Zona elevada del repujado	1,6	4	1,7
Rayada	1,3	5	1,9
Rayada	1,0		

Los resultados indican que durante el tiempo que estas láminas permanecieron enterradas, cerca de cinco milenios, no se vieron afectadas por grandes cambios físico-químicos, sino exclusivamente mecánicos, es decir, su rotura y fragmentación.

3.2. Fragmentos de dos diademas-cinturón con decoración estampada procedentes de Moñes (Asturias)

En este caso, estamos ante un hallazgo casual realizado en el siglo XIX, en circunstancias desconocidas, que fue pasando de mano en mano por varias colecciones particulares hasta quedar dividido en tres instituciones diferentes: Museo Arqueológico Nacional (MAN), Instituto Valencia de Don Juan (IVDJ), ambos en Madrid, y Museo de Antigüedades Nacionales de Saint-Germain-en-Laye, Francia. El hallazgo completo constaba de, al menos, dos diademas-cinturón incompletas^[16], de las que, en el Dpto. de Prehistoria, I.H., CSIC, se han estudiado tres fragmentos, dos correspondientes al MAN y otro al IVDJ. Posiblemente, uno de los fragmentos conservados en Francia y el del IVDJ pertenecen a un mismo y único objeto, aunque todos ellos, probablemente, salieron del mismo taller y, quizá, se fabricaron por la misma mano. El con-

junto plantea problemas tanto de interpretación arqueológica como analítica.

El fragmento del IVDJ es una lámina de cerca de 0,10 mm de espesor, con decoración realizada mediante múltiples estampillas que representan una compleja escena con los ritos del paso al más allá de un guerrero muerto. Destaca la figura de un jinete que levanta en alto sus armas, un segundo guerrero a pié que hace lo propio con las suyas, y un tercero que porta dos lanzas. Todo el fondo de la escena representa un río o pantano con aves y peces (detalle en figura 6).

Los fragmentos correspondientes al MAN pertenecen a otro objeto de las mismas características, pero con la ornamentación figurada dispuesta en dos bandas paralelas. A las figuras que aparecen en la lámina anterior, hay que añadir un personaje que porta un caldero en cada mano (Fig. 4), siendo el fondo de la escena muy similar al del anterior caso.

La funcionalidad de estas láminas no está clara, de ahí su ambigua denominación, pero debido a su fragilidad no podrían haberse utilizado sin una base de sustentación, quizá de cuero o tela. Muy probablemente, esta base de material orgánico dejó sus huellas sobre la superficie del reverso de las láminas, que se presentan en la actualidad con manchas de coloración oscura y una microestructura rugosa, con microfracturas y corrosión intergranular.

Los análisis de composición realizados a lo largo de una sección de la lámina del IVDJ, aprovechando la rotura de la misma, ponen de manifiesto una notable diferencia en el contenido de plata entre la superficie y el interior de la lámina, siendo mayor el contenido en plata en la región interna como se observa en la tabla III.



Figura 6. Micrografía de MEB de la pieza de Moñes.

Figure 6. SEM micrograph of Moñes' piece.

Tabla III. Fragmentos de diadema-cinturón, con decoración estampada, procedente de Moñes, Asturias. Resultados microanalíticos obtenidos mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía de dos zonas del fragmento: región del interior y superficie externa. Los resultados se expresan en % en masa

Table III. Fragment of diadem-belt from Moñes. Microanalytical results obtained by energy-dispersive X-ray spectrometry of two areas of the fragment, internal and external surfaces. Results are shown in weight %

	Región interna			Región externa		
	Au	Ag	Cu	Au	Ag	Fe
Zona 1	86	13	1	93	7	-
Zona 2	84	15,8	0,2	95,5	4	0,5
Zona 3	84	15,8	0,2	93	6,6	0,4
Zona 4				95	5	-

Igualmente, en los espectros obtenidos en la sección de otra fractura de un fragmento del MAN se observa un enriquecimiento superficial de oro con respecto a la composición de la aleación inicialmente empleada^[16]. No se cuantificó el contenido de plata, debido a que el fragmento analizado era excesivamente grande para el portamuestras del microscopio de barrido y no cumplía las condiciones de ajuste mínimas.

Este mismo fenómeno ya había sido observado por otro equipo de investigación francés. Estos investigadores realizaron microanálisis con microsonda en una sección laminar de una muestra extraída de los fragmentos conservados en Saint-Germain-en-Laye, preparada metalográficamente, y encontraron diferencias en el contenido de plata que llegaban al 15 %, sobre todo, en la zona del reverso^[17].

4. CONCLUSIONES

Este estudio ha querido ser una pequeña contribución al conocimiento del metal y a la importancia que tiene dentro del Patrimonio Histórico Cultural de este país. El oro ha sido parte fundamental en la vida de las civilizaciones asentadas en la Península y su importancia queda reflejada, con el paso del tiempo, en su amplia utilización en multi-

tud de objetos conservados hasta el presente. El deterioro de estas piezas, debido a diversas causas, puede ser objeto de discusión, pero muy posiblemente sea debido a los diversos elementos que el hombre utilizó para trabajar el oro y en mucha menor medida a las propiedades intrínsecas de este metal precioso.

REFERENCIAS

- [1] A. PEREA, *Sagvntvm* 32 (2.000) 123-130.
- [2] J.C. YANNOPOULOS, *The Extractive Metallurgy of Gold*, Van Nostrand Reinhold, N.York, 1.991.
- [3] J. MARSDEN y I. HOUSE, *The Chemistry of Gold Extraction*, Ellis Horwood, Chichester, 1.992.
- [4] F.J. SÁNCHEZ-PALENCIA y A. OREJAS, *El Libro de la Minería del Oro en Iberoamérica*, J.E. Espí (Ed.), RED XIII-B CYTED y Comité Aurífero del Perú, Madrid, 2.001, pp. 15-26.
- [5] F.J. SÁNCHEZ-PALENCIA y A. OREJAS, *El Libro de la Minería del Oro en Iberoamérica*, J.E. Espí (Ed.), RED XIII-B CYTED y Comité Aurífero del Perú, Madrid, 2.001, pp. 155-163.
- [6] P. CRADDOCK, *Early Mining and Production*, Edinburgh University Press, Edinburgh, 1.995.
- [7] I. MONTERO, *Arqueometalurgia en el Mediterráneo*, Ediciones Clásicas, Madrid, 1.999.
- [8] *Le premier or de l'humanité en bulgarie, 5e Milènaire*, Catálogo Exposición (Enero-Abril 1989), Musée des Antiquités Nationales, Saint-Germain-en-Laye. Editions de la Réunion, París, 1.989.
- [9] J.P. MOHEN y C. ELUÈRE (Coords.), *Découverte du Metal*, Picard Editeur, París, 1.991.
- [10] I. MONTERO, *El Origen de la Metalurgia en el Sureste Peninsular*, Instituto de Estudios Almerienses, Almería, 1.994.
- [11] A. RUÍZ-TABOADA e I. MONTERO, *Antiquity* 73 (1.999) 897-903.
- [12] A. HERNANDO, *Revista de Arqueología*, Núm. Monográfico ("El oro en la España prerromana") (1.989) 32-45.
- [13] A. PEREA, *Découverte du Métal*, J.P. Mohen y C.Eluère (Eds.), Picard Editeur, 1991, pp. 295.
- [14] A. PEREA, *Orfebrería Prerromana. Arqueología del Oro*, Caja de Madrid, Madrid, (1.991) 30.
- [15] A. PEREA, *Trabajos de Prehistoria* 47 (1.990) 103-160.
- [16] O. GARCÍA-VUELTA y A. PEREA, *Archivo Español de Arqueología* 74 (2.001) 3-23.
- [17] C. ELUÈRE, *Bulletin des Antiquités Nationales* 18/19 (1.986-87) 193-203.