



VNIVERSITAT DE VALÈNCIA

 **Facultat de Química**

Programa de Doctorado en Química

**“Caracterización Electroquímica de Metales Nobles en
Objetos Arqueológicos y en Obras de Arte”**

Doctorando:

Joan Josep Piquero Cilla

Dirigida por:

Dr. D. Antonio Doménech-Carbó

Dr. Dña. María Teresa Doménech-Carbó

Dr. D. Julio M. Del-Hoyo Meléndez

En Valencia, Octubre 2019

Agradecimientos

Para no extender en exceso la lectura de los agradecimientos he decidido dividirlos en categorías donde cada uno podrá (o no) encontrarse más fácilmente, espero no haberme dejado a nadie, pero es tanta la gente a la que debo agradecer (y a la que resaltar) sus aportaciones en esta tesis que nombrarlos a todos se trata de una empresa fútil.

Agradecimientos institucionales.

La presente tesis no habría podido llevarse a cabo sino bajo el auspicio del proyecto “Aplicación de las Técnicas Nanoelectroquímicas y Biotecnológicas en el Estudio y Conservación del Patrimonio en Metal” (CTQ2014-53736-C3-2-P) financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad y cofinanciado con fondos FEDER así como por la Agencia Estatal de Investigación (AEI). Asimismo, fue dicho proyecto el que garantizó una beca FPI de cuatro años de duración a este doctorando.

Dicho doctorando desea agradecer la inestimable colaboración de los especialistas del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València de mano de José Luis Moya López, Alicia Nuez Imbernón y Manuel Planes Insausti.

La realización de un trabajo de esta naturaleza necesitaba del acceso a muestras arqueológicas de metales nobles de gran valor por lo que el autor estima oportuno reconocer la deuda contraída con las siguientes instituciones por garantizar el acceso a esas piezas:

Al Museo Nacional de Cracovia y a su laboratorio de análisis por llevar a cabo el muestreo sobre monedas de plata que tiene gran valor para el pueblo polaco. Al SIAM (*Servei d'Investigació Arqueològica Municipal* de València) que proporcionó fragmentos de metales preciosos empleados en el bordado de mortajas extraídos de túmulos descubiertos en la ciudad de Valencia. Cabe mencionar aquí que en dicho estudio se utilizaron monedas de plata de una colección privada (Doménech-Francés) como materiales de referencia.

Al Museo de Prehistoria de Valencia que permitió el acceso para muestrear una gran cantidad de piezas arqueológicas de oro.

Deseo agradecer también las muestras de oro natural tanto en forma de pepita como en su forma menos frecuente en veta que fueron proporcionadas por *Museum für Naturkunde* de Berlín, Museo de Geología de la Universitat de València y el Museo de Geología de La Salle, València.

Otros agradecimientos

Necesito expresar en primer lugar mi enorme sentimiento de gratitud por el que ha sido mi tutor (y uno de mis co-directores) durante estos años, el doctor don Antonio Doménech-Carbó. Por un lado, él ha sido capaz de transmitirme unas sólidas nociones de electroquímica que me han sido muy útiles durante estos años de tesis, aunque estoy seguro que no son más que una fracción del acervo de conocimiento que Antonio posee.

Mientras que en el plano personal siempre se ha mantenido cercano y deseoso de ayudar bien con palabras de ánimo cuando no de una manera más activa. Quizás, es natural, preguntarse si el que escribe estas líneas no estará sino exagerando, pero me consta que tanto otros doctorandos como aquellos que han colaborado con Antonio solo tienen palabras de elogio hacia su persona.

Siguiendo con los agradecimientos también quería aprovechar para mencionar el papel de mis otros dos co-directores la doctora doña María Teresa Doménech-Carbó y el doctor don Julio M. Del-Hoyo Meléndez quienes han realizado brillantes aportaciones a esta obra cediendo para ello parte de su valioso tiempo y recursos y que sin duda han contribuido de manera muy positiva en la realización de esta tesis.

También quiero mencionar a dos personas que me acompañaron y ayudaron de manera muy cercana durante la elaboración de este trabajo las doctoras Noemí Montoya y Francesca Di Turo.

En particular quiero agradecer a Noemí su apoyo incondicional, así como el hecho de haber entablado una amistad que estoy seguro trascenderá a este periodo predoctoral una vez nuestros caminos se separen. Aprovecho de nuevo Noemí para desearte la mejor de las fortunas tanto en lo personal como en la consolidación de tu trayectoria laboral.

Tampoco quería olvidarme de Francesca Di Turo que vino desde Italia para una corta estancia pero que decidió prolongar todo lo que pudo para regocijo suyo y nuestro.

Por último, dentro del departamento de Química Analítica recordar a los chicos Celia a saber, Ester, Nikita, José Antonio y Tamara con los que enseguida entablamos una divertida amistad muchas veces en torno a churros, pasteles o tupperes ya fuera en la cafetería o en picnic. A vosotros os deseo también muchísima suerte tanto en vuestra vida privada como en la académica y laboral, aunque estoy seguro que así será pues, aunque seáis alegres y divertidos también sois muy trabajadores y cualquier organización en la que trabajéis no os dejará escapar fácilmente.

Mi más sincero agradecimiento al Profesor D. José Vicente Adelantado por sus múltiples gestos de apoyo y por otros tantos momentos de agradable conversación en los pasillos del departamento. Para no extenderme de manera indefinida un agradecimiento general para el personal del departamento de Química Analítica de la Universitat de València, tanto docentes como administrativos en especial las siempre efectivas y comprensivas dos Marías de la secretaría.

Agradecimientos a familiares

A mi pareja y espero que algún día esposa Sonia Lorente por mantenerse a mi lado todos estos años y mantener una burbuja de estabilidad y cariño durante el tiempo que ha durado este contrato predoctoral y que como todos sabemos es de gran ayuda para afrontar todo tipo de retos tanto académicos como directamente vitales. Extenderé de igual manera mi gratitud a su familia que me acogió desde un primer momento como si fuera la mía propia, gracias a todos (Fini, Dani, Raquel, Angustias, Jesús y otros).

También de manera muy generosa (y porque no decirlo providencial) la aportación de Liam en la forma de su simple existencia que ha iluminado con sonrisa perpetua las vidas de todos los que le rodean. Por último, a mi hermano Pau por ser una fuente inagotable de conocimientos de ofimática, así como de apoyo constante sin importar la hora ni el lugar siempre ha estado ahí. Ronnie tampoco me olvido de ti, que mientras escribo esto duermes plácidamente a escasos centímetros de mi ordenador perdido en sueños felinos.

*Long ago run the sun on a folk who had a dream
And the heart and the will and the power.*

Índice

I. Introducción	16
I.I. Generalidades	16
I.I.II. Plata y oro como materiales arqueológicos	16
I.I.III. Problemas arqueométricos y técnicas analíticas	17
I.I.IV. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración.....	19
I.I.V. Métodos de datación	20
II. Objetivos	22
III. Experimental	24
III.I. Voltamperometría de micropartículas inmovilizadas	24
IV. Resultados y discusión	26
IV.I. Electroquímica de materiales de referencia	26
IV.I.I. Electroquímica de la plata y sus productos de corrosión	26
IV.I.II. Electroquímica de cobre y plomo y sus productos de corrosión.....	28
IV.I.III. Electroquímica del oro	32
IV.II. Análisis de las primeras monedas polacas usando voltamperometría de micropartículas inmovilizadas.....	38
IV.II.I. Introducción	38
IV.II.II. Materiales de referencia de plata.....	39
IV.II.III. Muestras de plata	39
IV.II.IV. Experimental.....	40
IV.II.V. Agrupamientos	45
IV.III. Análisis electroquímico de dorados de altares valencianos de los siglos XV a XX.....	55
IV.III.I. Introducción	55
IV.III.II. Experimental	56
IV.III.III. Resultados y discusión	58
IV.III.III.II. Perfil voltamperométrico general.....	60
IV.IV. Análisis electroquímico de hilos de oro procedente de tejidos arqueológicos.....	69
IV.IV.I. Introducción.....	69
IV.IV.II. Experimental.....	69
IV.IV.III. Resultados y discusión	71
IV.V. Estudio de objetos de oro arqueológico procedentes de los museos de Borriana y Castellón.....	83
IV.V.I Introducción.....	83
IV.V.II. Experimental.....	83

IV. V.III. Resultados y discusión	84
IV.VI. Estudio de un conjunto monetario de oro (Museo Prehistoria de Valencia).....	89
IV.VI.I. Introducción.....	89
IV.VI.II. Experimental.....	89
IV.VI.III. Resultados y discusión	90
IV.VII. Datación de oro arqueológico mediante electroquímica de estado sólido	96
IV.VII.I. Introducción.....	96
IV.VII.II. Experimental.....	96
IV.VII.III. Resultados y discusión	97
IV.VII.III.II. Construcción de una curva de calibrado	101
IV.VIII. Caracterización electroquímica de muestras de oro natural mediante voltamperometría de partículas inmovilizadas.....	103
IV.VIII.I. Introducción.....	103
IV.VIII.II. Experimental.....	103
IV.VIII.III. Resultados y discusión	104
V. Conclusiones	110
VI. Bibliografía	112

Índice de tablas

Tabla I Composición de los materiales de referencia.	39
Tabla II Monedas de plata pertenecientes a colección privada.....	39
Tabla III Conjunto de monedas polacas estudiadas. La composición elemental fue obtenida mediante XRF (Del Hoyo-Meléndez et al., 2015a). B: Boleslaus; M: Mieszko.	40
Tabla IV Procesos electroquímicos observados durante las voltamperometrías de onda cuadrada en monedas y materiales de referencias en disolución de acetato/acético tamponada a pH 4,75 en las condiciones experimentales anteriormente indicadas.	44
Tabla V Localización, autoría y fecha aproximada de finalización de los distintos altares estudiados.	57
Tabla VI Información preliminar facilitada sobre las muestras.....	70
Tabla VII Características morfológicas de los hilos de oro obtenidas por medio de FESEM-EDX.	72
Tabla VIII Composición elemental ,en %masa, obtenida mediante FIB-FESEM-EDX sobre las superficies de las tiras de oro.....	75
Tabla IX Muestras de oro de origen arqueológico estudiadas. MB: Museu Municipal de Borriana, MC: Museo Provincial de Castellón, CP: Colección privada. Los porcentajes de oro y plata se estimaron a partir de las áreas de sus respectivos picos voltamperométricos.....	84
Tabla X Monedas de oro sobre las que se realizó el muestreo y que proceden de la colección que se exhibe en el museo de Prehistoria de Valencia. Los porcentajes de oro y plata se estimaron a partir de las áreas de sus respectivos picos voltamperométricos.	89
Tabla XI Lista de muestras de oro estudiadas. Procedencias: MfN, Museum für Naturkunde Berlin; MUV, Museu de Geología de la Universitat de València; LSV, Museu de Geología de La Salle, València. Tipo de fragmento de oro: pd, depósito de placer; vd, depósito de vena cristalina; fl, filiforme. Datos geológicos extraídos de la bibliografía [Viladevall, 2004; Wanhainen et al, 2003; Biste, 2004; Anikina et al, 2014].	104

Índice de figuras

Figura I.1 Montaje ordenador-potenciostato (CH I660C) empleado durante el desarrollo de este trabajo.	24
Figura I.2 Configuración de celda de tres electrodos utilizada en voltamperometrías: electrodo de referencia (blanco), electrodo auxiliar (rojo) y electrodo de trabajo (verde).....	25
Figura I.3 Voltamperogramas cíclicos registrados para depósitos microparticulados de a) AgCl, b) Ag ₂ O y c) Ag ₂ SO ₄ anclados sobre electrodos de grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Velocidad de barrido 50 mV s ⁻¹	27
Figura I.4 Voltamperogramas de onda cuadrada de un depósito microparticulado de AgCl anclado sobre grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Barrido de potenciales iniciado a: a) 1,25 V en sentido negativo, b) -1,05 V en sentido positivo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.....	28
Figura I.5 Voltamperogramas de onda cuadrada de depósitos microparticulados de: a) cuprita, b) tenorita y c) una mezcla al 50 % en masa de ambos óxidos anclados sobre electrodos de grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Barrido de potenciales iniciado a 0,65 V en sentido negativo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.	29
Figura I.6 Voltamperograma cíclico (3 sucesivos barridos) registrados para un depósito microparticulado de PbO (litargirio) anclado sobre electrodo de grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Velocidad de barrido 50 mV s ⁻¹	31
Figura I.7 Voltamperogramas de onda cuadrada de una muestra de una cinta de plata medieval (Museo de Prehistoria de Valencia, sin catalogar) sobre electrodo de grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Barrido de potenciales iniciado a: a) 1,45 V en sentido negativo, b) -0,85 V en sentido positivo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.	32
Figura I.8 SWV en dirección anódica comenzando en 0,00 V y terminando en 1,45 V de un electrodo de grafito modificado con oro procedente de un anillo producido en 1988. Se empleó una disolución de HCl 0,10 M como electrolito. Barrido de potenciales iniciado a 0.0 V en sentido positivo, altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.	33
Figura I.9 a) Formación de una monocapa de óxido de oro α que cubre una superficie de oro. En algunas zonas pueden existir defectos que no llegan a recubrirse completamente. En b) la existencia de un defecto posibilita la formación de un nuevo tipo de óxido (β de estructura porosa y amorfa β	35

Figura I.10 Representación esquemática del fenómeno de “spillover”, las esferas pequeñas negras son especies oxigenadas que quedan absorbidas sobre la superficie de oro (esferas grises grandes), desde allí pueden difundirse hacia otras zonas de la red metálica.	36
Figura II.1 Voltamperometrías de onda cuadrada: Muestras 766 (a,b) y 783 (c,d) transferidas a electrodos de grafito por el protocolo “one-touch”. En a) y c) se muestran los barridos catódicos desde +1,25 V a -1,05 V y en b) y d) los anódicos de -1,05 V a +1,25 V. Altura del impulso de potencial 4mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV (Doménech-Carbó et al. 2017).	42
Figura II.2 Región comprendida entre los +0,40 y -0,10V de un SWV en dirección catódica comenzado a +1,25 V hasta -1,05 V. Las imágenes corresponden a un material de referencia aleación de plata-cobre (96 y 4 % respectivamente) a), las muestras 800 b), 796 c) y 762 d) transferidas a electrodos de grafito por el protocolo “one-touch”. Altura del impulso de potencial 4mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV. La fotografía corresponde a la moneda 762 (Doménech-Carbó et al., 2017).	43
Figura II.3 Región comprendida entre los +0,40 y -0,10V de un SWV en dirección catódica comenzado a +1,25 V hasta -1,05 V. Las imágenes corresponden a las muestras 793 a), 795 b), 782 c), 791 d), 753 e) transferidas a electrodos de grafito por el protocolo “one-touch”. Altura del impulso de potencial 4mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV. (Doménech-Carbó, 2017).	45
Figura II.4 Porcentajes de cobre frente a plata a) y de plomo frente a plata (arriba) b) para el conjunto estudiado de monedas. Datos de XRF recogidos de Del Hoyo-Meléndez et al, 2015. (Doménech-Carbó et al., 2017).	46
Figura II.5 Representaciones de $i_p(C_{Cu})/i_p(C_{Pb})$ frente al porcentaje de cobre y plata para el conjunto de monedas estudiadas. Cuadrados claros: Boleslaus 995-1005; Cuadrados oscuros: Boleslaus 1000-1010; Triángulos claros: Boleslaus después del 1010; Triángulos oscuros: Mieszko 1010-1020. Las líneas a las gráficas de las ecuaciones 11 con los parámetros siguientes: $g = 0,33$ y $G = 6,7; 10,6; 20,0$ respectivamente, (Doménech-Carbó et al, 2017).	47
Figura II.6 Imágenes FIB-FESEM de una trinchera de 10 de lado y 15 de profundidad practicada mediante FIB en una región seleccionada en las monedas DF01 a) y b) y en DF02 c) y d) (Doménech-Carbó et al, 2017).	49
Figura II.7. Voltamperometrías de onda cuadrada: Moneda DF02 a y b) y DF01 c y d). Transferidos a electrodos de grafito por el protocolo “one-touch”. En a) y c) se muestran los barridos catódicos iniciados a +1,25 V y en c) y d) los anódicos iniciados a -1,05 V. Altura del impulso de potencial 4mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV, (Doménech-Carbó et al., 2017).	50
Figura II.8 esquema cronológico del agrupamiento de las monedas polacas estudiadas en el presente capítulo considerando que fueron acuñadas tres cecas distintas y se emplearon materiales procedentes de dos fuentes diferentes (Doménech-Carbó et al, 2012).	54

Figura III.1 Vista principal de el altar de San Jose en la Iglesia de la Asunción, Torrente (Valencia, España), creado en el año 1728 por Andreu Robres. Fotografía cortesía de X. Ferragud-Adam.	56
Figura III.2 Imágenes obtenidas mediante microscopía de la muestra S9, a) microscopía óptica, b) imagen de electrones secundarios mediante FESEM y c) Espectro EDX de la lámina de oro. Se han presentado numeradas las distintas capas: 1 lámina de oro, 2 capa de Bol, 3 lámina de oro, (Ferragud et al., 2017).	58
Figura III.3 Representación de los porcentajes en peso de MgO [cuadrados, cuadrados grises aquellas muestras con contenidos de alúmina mayor de 25 %] y Ag [triángulos] frente al de Al ₂ O ₃ . Junto a la gráfica se ha insertado un mapa de la Comunidad Valenciana con la localización de las muestras. (Ferragud et al, 2017).	59
Figura III.4 Representación de los porcentajes en peso de MgO [cuadrados, cuadrados grises aquellas muestras con contenidos de alúmina mayor de 25 %] y Ag [triángulos] frente al de Al ₂ O ₃ . Junto a la gráfica se ha insertado un mapa de la Comunidad Valenciana con la localización de las muestras. (Ferragud et al, 2017).	60
Figura III.5. Voltamperogramas cíclicos de: a) un electrodo de oro policristalino de oro en H ₂ SO ₄ 0,10 M, b) el mismo electrodo en HCl 0,10 M, c) el mismo electrodo sometido a un proceso de bruñido en HCl 0,10 M y d) una muestra de dorado en HCl 0,10 M. Velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹ . (Ferragud et al, 2017).	61
Figura III.6. Voltamperogramas cíclicos sobre electrodos de grafito modificados con alícuotas de la muestra S7 en contacto con disolución de H ₂ SO ₄ 0,10 M a) y b) o HCl 0,10 M c) y d). En b) y d) se muestran secciones ampliadas entre los -0,20 y +1,45 V durante el primer barrido anódico. Velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹ . (Ferragud et al, 2017).	62
Figura III.7 Voltamperogramas cíclicos tras deconvolución semiderivativa de un electrodo de grafito sin modificar (a), modificado con pan de oro moderno (b) y modificado con la muestra S6 (c) en HCl 0,10 M. Velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹ . (Ferragud et al, 2017).	64
Figura III.8 SWV entre +1,45 y -0,05 V de a) electrodo policristalino de oro y de electro de grafito modificado con b) dorado actual bruñido con mortero de ágata, c) muestra S10 de 1723 y d) muestra S1 de 1405. Se empleó una disolución de H ₂ SO ₄ 0,10 M como electrolito. La línea negra corresponde al barrido catódico y la roja el anódico. Las líneas bases utilizadas en la medición de las intensidades de pico se han representado como líneas de puntos. Altura del impulso de potencial 4 mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV. (Ferragud et al, 2017).	65
Figura III.9 Variación con la edad del cociente de corrientes $i_p(C_1)/i_p(A_1)$ de un voltamperograma como el de la Figura III.8. (Ferragud et al, 2017).	66
Figura III.10 SWV de electrodos de grafito modificados con las muestras a) S2, b) S4, c) S12 y d) S16 en contacto con una disolución 0,10 M de H ₂ SO ₄ . Se llevaron a cabo barridos anódicos con	

un potencial inicial de -0,60 V. La línea punteada muestra la línea base utilizada en la medición de la altura de picos. Velocidad de barrido 50 mVs ⁻¹ (Ferragud et al, 2017).....	67
Figura III.11 Variación con la edad de la pendiente de Tafel modificada ($\ln[(i_p - i) / i_p]$ vs E) para las muestras estudiadas de dorados utilizando voltamperogramas como el de la Figura 28. (Ferragud et al, 2017).....	68
Figura IV.1 Imágenes de las muestras, a) origen romano R.1; b-e) origen islámico B.1, A.1, T.1 y T.2 respectivamente (Martínez et al., 2018).....	70
Figura IV.2 Imágenes de electrones secundarios de: a) tira de muestra R.1, b) detalle de la superficie de la muestra R.1, c) tira de muestra T.1.2 y d) detalle de la superficie de la muestra T.1.2. (Martínez et al, 2018).....	72
Figura IV.3 Imágenes de electrones secundarios de: a) tira de muestra T.2, b) detalle de la superficie de la muestra T.2, c) tira de muestra A.1 y d) detalle de la superficie de la muestra A.1. (Betlem et al, 2018).....	73
Figura IV.4 a) imagen de electrones secundarios de un fragmento una tira de la muestra B.1, b) detalle de la superficie de la muestra B.1, c) imagen de electrones secundarios de una trinchera practicada con FIB-FESEM en la muestra T.2 y d) variación con la profundidad de la concentración, análisis llevado a cabo mediante rayos X en la trinchera. (Betlem et al, 2018). 74	74
Figura IV.5 Voltamperometría cíclica de electrodo de grafito modificado con la muestra A.1 (línea color negro) en contacto con una disolución 0,10 M de HCl. En la línea de color rojo se muestra la voltamperometría del electrodo sin modificar. Potencial inicial 0,00 V. Dirección positiva, velocidad de barrido 50 mV/s.	75
Figura IV.6 Voltamperogramas de barrido lineal de potencial, tras deconvolución, de distintos electrodos de grafito modificado con las muestras: a) R.1, b) A.1, c) B.1 y d) T.2 en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. Potencial inicial -0,25 V, dirección positiva, velocidad de barrido 50 mV/s. Se realizó la semiderivada para resaltar los picos.	76
Figura IV.7 Voltamperogramas de barrido lineal de potencial, tras deconvolución, de distintos electrodos de grafito modificado con las muestras: a) R.1, b) A.1, c) B.1 y d) T.2 en contacto con una disolución de H ₂ SO ₄ 0,10 M. Potencial inicial -0,25 V, dirección positiva, velocidad de barrido 50 mV/s. Se realizó la semiderivada para resaltar los picos	77
Figura IV.8 a) Imagen SEM de un electrodo de grafito después de ser modificado con la muestra T.1.1, b) mapeo de oro y c) mapeo de plata. (Martínez et al., 2018).....	78
Figura IV.9 Análisis AFM de una placa de oro en contacto con disoluciones 0,10 M de HCl o H ₂ SO ₄ , antes a) y b), y después c) y d) de aplicar un potencial de oxidación de +1,25 V durante 5 minutos. En a) y c) se muestran las imágenes AFM y b) y d) los perfiles topográficos de las regiones bajo las flechas blancas. (Martínez et al., 2018).	79

Figura IV.10 Gráfica bi-dimensional de los cocientes de intensidades $i(A_{Ag})/i(A_{11} + A_{12})$ frente $i(A_{11})/i(A_{12})$ obtenidos a partir de voltamperogramas como los representados en la figura IV.7. Se representan los valores medios de tres experimentos replicados (cuadrados) marcando los valores extremos de dicha medidas. (Martínez et al., 2018). 80

Figura IV.11 Esquema de eliminación de átomos de plata de la superficie de oro. Se pone de manifiesto como estos huecos generan sitios activos de cara a la oxidación del metal. 81

Figura IV.12 Gráfica bi-dimensional de los cocientes de intensidades $i(A_{11})/i(A_{12})$ frente $i(A_{11} + A_{12})$ obtenidos a partir de voltamperogramas como los representados en la IV.7. Se hicieron dos o tres réplicas para cada muestra y se representaron acompañados de líneas de tendencia obtenidas mediante un ajuste a una función potencial. (Martínez et al., 2018)..... 81

Figura V.1 Voltamperometría de barrido de potencial lineal en dirección anódica de un electrodo de grafito sin modificar (línea roja) y modificado tras muestreo ‘one-touch’ sobre un anillo de oro fabricado en 1988 en contacto con HCl 0,10 M. El barrido se inicia en -0,25 a 1,45 V; velocidad de barrido, 50 mV s^{-1} 85

Figura V.2 Voltamperometría de barrido de potencial lineal en dirección anódica de un electrodo de grafito modificado tras muestreo “one-touch” sobre un pendiente de época ibérica de Orley (siglo IV A.C.) del Museo Municipal de Borriana en contacto con HCl 0,10 M. El barrido se inicia en -0,25 a 1,45 V; velocidad de barrido, 50 mVs^{-1} 86

Figura V.3 Voltamperometría de onda cuadrada en dirección anódica de electrodos de grafito modificados con las muestras MC1678 (línea negra, pendiente del yacimiento del Puig de la Nau, 400-375 A.C.) y MC2373 (línea roja, una aguja del yacimiento dels Hostalots de Villanueva de Alcolea, III-IVA.C.) en contacto con HCl 0,10 M. El barrido de potencial se inicia a -0,25 V; altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz..... 87

Figura V.4 Imagen fotográfica del torque de la colección del Museo Municipal de Borriana. Cortesía del Dr. José Manuel Melchor Montserrat, Museo Municipal de Borriana. 87

Figura V.5 Voltamperometría de barrido de potencial lineal en dirección anódica de un electrodo de grafito sin modificar (línea roja) y modificado tras muestreo “one-touch” sobre el torque del Museo Municipal de Borriana representado en la figura V.4, en contacto con HCl 0,10 M. El barrido se inicia en -0,25 a 1,45 V; velocidad de barrido, 50 mV s^{-1} 88

Figura VI.1 Voltamperometría de barrido lineal de un electrodo de grafito sin modificar tras muestreo “one-touch” sobre una medalla fechada en 1903 en contacto con HCl 0,10 M. a) primer (negro) y segundo (rojo) barridos anódicos; b) barrido catódico intercalado entre los anteriores. Velocidad de barrido, 50 mV s^{-1} 91

Figura VI.2 LSVs de dos electrodos modificados con con submicromuestras procedentes de: a) un Tremís de Sisebut, producido en Toledo en el siglo VII y b) de ocho escudos de Carlos IV, emitida en 1794 que se pusieron en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. Se recoge el barrido anódico inicial (líneas negras) y el segundo barrido anódico (líneas rojas) entre los que

se intercaló un barrido catódico como el indicado en la figura VI.1. Velocidad de barrido, 50 mV s⁻¹..... 92

Figura VI.3 a) voltamperograma cíclico de un electrodo de oro policristalino en contacto con una disolución de ácido sulfúrico 0,10 M sin desairear, las flechas marcan los potenciales donde ocurre oxidación de centros activos. b-d) imágenes topográficas por AFM de una sección de 1 x 1 x 0,01 μm de una superficie de oro en contacto con una disolución 0,1 M de H₂SO₄ sin desairear, b) antes, c) después de aplicar durante 2 minutos un potencial de +1,25 V y d) tras aplicar un potencial de 0,10 V durante dos minutos (Doménech-Carbo et al, 2018). . 94

Figura VI.4 LSVs del mismo electrodo modificado con una submicromuestra de un escudo de oro del siglo XVI (referencia: MPV28941). Primer barrido voltamperométrico (línea negra) y tras el tercer barrido voltamperométrico (línea roja) respectivamente. El electrodo estuvo en todo momento en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. Ambos barridos anódicos se iniciaron en -0,25 y llegaron hasta 1,45 V; velocidad de barrido, 50 mV s⁻¹. 95

Figura VII.1 Tanda de LSV de un electrodo de grafito modificada con una submicromuestra de un anillo de oro moderno en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. Línea negra: electrodo modificado; línea roja: electrodo sin modificar; a) barrido anódico inicial; b) Barrido catódico; c) barrido anódico final; d) detalle de la región del pico A₁ mostrando superpuestos el primer (línea negra) y segundo (línea roja) barrido anódico. Velocidad de barrido de potencial 50 mVs⁻¹. (Doménech-Carbó et al, 2018). 98

Figura VII.2 Esquema de envejecimiento de una superficie de oro. Seguido de la secuencia de LSV indicada en el apartado experimental (barrido lineal de potencial: Anódico-Catódico-Anódico. Las flechas blancas hacen referencia a los defectos generados por la acción del tiempo y las azules las generadas durante las experiencias electroquímicas. 99

Figura VII.3 Variación del cociente de intensidades de los picos A^{*}(2)/A_{Au}(1) con el valor de intensidad de A_{Au}(1) determinados en los voltamperogramas de barrido lineal de varios objetos arqueológicos de oro. Datos obtenidos de secuencias voltamperométricas en las condiciones descritas en el apartado de procedimiento experimental. (Doménech-Carbó et al, 2018). La fotografía insertada corresponde a la muestra MC1675, un pendiente íbero-romano recuperado en el yacimiento del Puig de la Nau, Benicarló (España)..... 100

Figura VII.4 Curva de calibrado en la que se representa como varia con el tiempo i(A^{*}(2))/i(A_{Au}(1)) para ello se empleó el valor de ese cociente para i(A_{Au}(1)) = 60 μA de un conjunto de objetos para los que se conoce su antigüedad con una incertidumbre de 20 años (cuadros grises) y otros objetos cuya antigüedad no se conoce con tanta precisión (rectángulos amarillos)..... 102

Figura VIII.1 a, b) LSV de un electrodo modificado con la muestra S12 (por triplicado). Barrido de potencial de -0,25 V a +1,45 V (a) y de +1,45 V a -0,25 V (b). Velocidad de barrido, 50 mVs⁻¹. c,d) imágenes por SEM del electrodo de grafito modificado con la muestra S12, antes (a) y después (b) de la aplicación de un potencial de +1,25 V durante 5 minutos manteniéndose en contacto con un disolución HCl 0,10 M (Doménech-Carbó et al, 2017). 105

Figura VIII.2 Representaciones de: a) i_{A1} frente i_{OER} y b) i_{AAg}/i_{A1} frente i_{A2}/i_{A1} de las muestras de oro de la tabla VIII.1. Lista de muestras de oro estudiadas. Procedencias: MfN, Museum für Naturkunde Berlin; MUV, Museu de Geologia de la Universitat de València; LSV, Museu de Geologia de La Salle, València. Tipo de fragmento de oro: pd, depósito de placer; vd, depósito de vena cristalina; fl, filiforme. Datos geológicos extraídos de la bibliografía [Viladevall, 2004; Wanhainen et al, 2003; Biste, 2004; Anikina et al, 2014]. Se tomaron 3 o 4 réplicas de cada muestra (cuadrados: pepitas muy redondeadas; cuadrados oscuros: depósitos en veta; triángulos: pepitas poco redondeadas). (Doménech-Carbó et al, 2017)..... 107

Figura VIII.3 Curva de calibración de un subconjunto de las muestras estudiadas (aquellas que proceden de una veta cristalina) frente al logaritmo de la edad estimada de las muestras. (Doménech-Carbó et al, 2017)..... 109

I. Introducción

I.I. Generalidades

Con cada minuto que pasa el patrimonio arqueológico y/o histórico no hace sino aumentar. Continuamente se descubren nuevos yacimientos e incluso objetos que hasta hace solo unas décadas eran de uso cotidiano alcanzan, eventualmente, el estatus de bien cultural adquiriendo un conjunto de derechos que, entre otros, garantizan su protección (según Ley 16/1985, del 25 de junio, del patrimonio Histórico Español).

Esto conlleva que el desafío que supone la gestión y conservación de dicho patrimonio no puede sino seguir aumentando en tamaño y complejidad con el tiempo. Es por esto que las instituciones y profesionales custodios de dichas piezas pueden beneficiarse de la aplicación de aquellas herramientas científico/técnicas que permitan un mayor conocimiento de las piezas a su cargo.

A modo de ejemplo, piénsese en el responsable del fondo pictórico de un museo. Éste, además de conocer la autoría de las obras, el contexto en el que fueron creadas, la apariencia aproximada cuando fue creada etc. También estará sumamente interesado en conocer en qué estado de conservación se hayan los lienzos o diagnosticar cualquier patología que les esté afectando en ese momento, pero para ello no bastará solo con un análisis *de visu* y su propio criterio, sino que empleará técnicas analíticas que pueden detectar procesos de deterioro invisibles al ojo desnudo (e incluso podrían servir para revelar falsificaciones).

Pese a lo dicho anteriormente, no es posible hacer un uso indiscriminado de las herramientas de análisis; por un lado, dado el carácter excepcional y único de cada objeto, cualquier intervención sobre el mismo debe ser cuidadosamente planificada con objeto de evitar cualquier daño y, por otro lado, la naturaleza heterogénea de este patrimonio hace necesario un conocimiento profundo de las técnicas a emplear y los sistemas a estudiar para maximizar la información analítica útil obtenida a la vez que se garantiza la integridad de la pieza.

I.I.II. Plata y oro como materiales arqueológicos

La plata y el oro son, junto al cobre, la terna conocida como *metales de acuñación* (Rabinovich, 1998), ya que éstos fueron los primeros metales utilizados para la fabricación de moneda. Esto es debido a que presentan ciertas características que los hacen especialmente convenientes –a saber- se encuentran en forma nativa elemental, son maleables, químicamente poco reactivos y el hecho de ser poco abundantes hace que adquieran cierto valor por sí mismos.

Es por estas razones que la plata y el oro fueron extensamente utilizados en la fabricación de toda suerte de joyas y ornamentos. En la zona mediterránea también se hizo un uso intensivo de la aleación, presente de manera natural, de plata y oro conocida como *electrum*. A diferencia de otros materiales, las piezas fabricadas con estos dos metales poseen un elevado valor por lo que sus propietarios las cuidaban con celo y se aseguraban de que estas pasaran a manos de sus herederos una vez ellos mismos fallecían, como se ha mencionado anteriormente la inercia química de estos dos

elementos facilitaba esta transmisión ya que no se degradaban tan fácilmente como otros objetos que, aunque valiosos eran de naturaleza más efímera.

Era también, una práctica funeraria frecuente en algunas culturas de la antigüedad (Perea, 2006; Zaykov *et al.*, 2017) aquella en la que el fallecido era enterrado junto a sus pertenencias de mayor valor como joyas (en la creencia de que estas permanecerían junto al fallecido en la otra vida) por lo que las necrópolis suelen ser yacimientos arqueológicos donde uno esperaría encontrarse artefactos de este tipo.

Dentro de esta clase de objetos arqueológicos son especialmente interesantes las monedas pues poseen un elevado poder informador histórico y arqueométrico en lo relativo a la época en que estuvieron en circulación, ya sea mostrando de manera evidente el contexto político y/o religioso, o como el marco socioeconómico, la distribución geográfica de circulación (Doménech-Belda, 2016), fechas, etc.

Otra fuente arqueológica de piezas de oro y plata sería la salida a la luz de tesoros que fueron ocultados por sus poseedores para evitar que estos cayesen en manos indeseadas como sucedía por ejemplo durante periodos bélicos, revoluciones etc. Y que estos, después, no pudieron ser recuperados por sus dueños originales. La inercia química de los objetos fabricados con estos dos metales favorece su recuperación en buen estado.

Es, a consecuencia de todo esto, que tanto la plata como el oro resultan de una gran relevancia en el mundo de la arqueología (y por ende de la conservación y restauración). Como nota adicional es este el momento de señalar que debido al elevado valor económico que pueden llevar a alcanzar estas piezas son susceptibles de ser falsificadas con el ánimo de hacer pasar una obra moderna por otra de mayor antigüedad (Eugster *et al.*, 2009).

I.I.III. Problemas arqueométricos y técnicas analíticas

Una vez se recupera una pieza arqueológica la arqueometría intentará responder a un conjunto de incógnitas sobre ella, dónde y cómo fue fabricada, la procedencia de los materiales que se utilizaron en su creación, su edad son las cuestiones más comúnmente planteadas.

La respuesta a estas preguntas requiere del uso tanto de información químico-física (composición, estructura metalográfica, productos de corrosión) como epigráfica, histórica, numismática, etc. Este sería el caso de una moneda antigua fabricada con algún metal noble recuperada de un yacimiento, interesará saber su composición, la ceca de procedencia, si el metal proviene de la fundición de otras monedas anteriores etc. entre otros datos que pueden servir para una mejor caracterización de esa pieza en concreto y del contexto socioeconómico, político y cultural en el que la moneda fue fabricada y utilizada.

Un objeto arqueológico suele ser en la mayoría de las ocasiones un sistema muy complejo. En el caso de aquellos que están hechos de metal es posible distinguir, a grandes rasgos, dos zonas por un lado un núcleo metálico que permanece relativamente inalterado y por otro un recubrimiento o pátina que cubre a la primera y que se ha

formado a resultas de la exposición de la superficie del metal a factores ambientales a lo largo del tiempo (Serghini-Idrissi *et al.*, 2005).

Por ejemplo, la composición elemental de una aleación permite deducir cierta cantidad de información arqueométrica como la obtenida en el de estudio de trazas de iridio para la determinación de la procedencia de objetos arqueológicos de plata (Wood *et al.*, 2017). Aunque por motivos evidentes el muestreo en objetos arqueológicos de metal suele verse bastante restringido y más aún si se quiere llevar a cabo en las zonas metálicas que aún permanecen inalteradas.

Es por ello que las técnicas de análisis suelen ser dirigidas al estudio y caracterización de estas pátinas y que en algunos casos directamente se trata de capas de corrosión (Bouchard y Smith, 2003). Existe abundante bibliografía sobre la aplicación de técnicas de difracción, microscopía y espectroscopía a la caracterización arqueométrica de piezas de metal arqueológico (Zwicky-Sobczyk y Stern, 1997; Milazzo, 2004) en particular sobre monedas de plata (Linke y Schreiner, 2000; Linke *et al.*, 2003; Linke *et al.*, 2004).

Para tal fin se ha hecho un uso extensivo de diversas técnicas analíticas, siendo las más frecuentemente utilizadas (Doménech-Carbó, 2010):

1. Análisis de microestructura (microscopía óptica convencional y análisis metalográfico).
2. Absorción de neutrones.
3. Análisis isotópico.
4. Espectrometría de rayos X (*X-ray spectrometry*, XRF).
5. Microscopía electrónica.
6. Difracción de rayos X (*X-ray diffraction*, XRD) y neutrones.
7. Espectroscopías visible-ultravioleta, infrarroja y Raman.
8. Otras.

Algunas de estas técnicas dan buenos resultados a la hora de cuantificar la composición elemental de un objeto determinado, pero de cara a llevar a cabo una caracterización lo más completa posible es necesario el uso de técnicas que se muestren sensibles a la superficie de la pieza a estudiar.

En general, los objetos metálicos han sufrido una corrosión más o menos intensa (que dependería tanto de factores ambientales como temporales) que modifica sustancialmente las características de su superficie.

Dentro de las técnicas físico-químicas de análisis, las microscopías ópticas, electrónica y de fuerza atómica se dirigen al análisis morfológico de las superficies (opcionalmente acompañado de análisis elemental), mientras que las técnicas de difracción y espectroscópicas dan información sobre la composición químico-mineralógica y la estructura cristalina.

Estas técnicas, pese a la gran cantidad de información analítica proporcionada, presentan limitaciones (Budd *et al.*, 1993; Linke *et al.*, 2004; Rehren y Pernicka, 2008). Estas pueden mitigarse en cierto grado con el uso de varias técnicas de forma simultánea.

I.I.IV. Técnicas electroquímicas en arqueometría, conservación y restauración

La voltamperometría de micropartículas inmovilizadas (*Voltammetry of immobilised microparticles*, VIMP) es una técnica en estado sólido desarrollada por Scholz y colaboradores que se basa en el estudio de la respuesta voltamperométrica de unos pocos nanogramos de muestra transferidos mediante abrasión sobre un electrodo inerte (Scholz y Meyer, 1998; Doménech-Carbó, 2010; Jeyabharathi *et al.*, 2014) parcialmente sumergido en contacto con un determinado electrolito.

Hay numerosos antecedentes de la aplicación de esta técnica sobre objetos de origen arqueológico (Doménech-Carbó *et al.*, 2009). Más concretamente, en metales, la voltamperometría de micropartículas se ha utilizado en estudios de identificación de varios materiales (Costa *et al.*, 2010), identificación de cobre metálico y de sus aleaciones (Souissi *et al.*, 2003; Doménech-Carbó *et al.*, 2008, 2009; Redondo-Marugán *et al.*, 2017), identificación de plata y de aleaciones de plata-cobre (Cepriá *et al.*, 2001; Capelo *et al.*, 2013), cuantificación de cobre (Arjmand y Adriaens, 2012), datación de cobre/bronce (Doménech-Carbó *et al.*, 2016) y plomo (Doménech-Carbó *et al.*, 2011; Doménech-Carbó *et al.*, 2018) de origen arqueológico y autenticación (Doménech-Carbó *et al.*, 2015) de metales y sus productos de corrosión.

Las potencialidades de aplicación de esta técnica se han visto mejoradas con la aparición de la metodología de muestreo *one-touch* sobre electrodo de barra de grafito (Blum *et al.*, 1996; Doménech-Carbó *et al.*, 2011), in situ, para el análisis local (Letardi *et al.*, 2000; Rodríguez-Acuña *et al.*, 2010; Rublinskaya *et al.*, 2011) y capa a capa (Doménech-Carbó *et al.*, 2010).

La espectrometría electroquímica de impedancias (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS), es otra técnica de naturaleza electroquímica muy utilizada en el estudio de los procesos de corrosión sobre superficies metálicas (Murray, 1997; Bastidas *et al.*, 2000). En ella se representan las distintas componentes de la impedancia para un intervalo de frecuencias dado y son analizadas para obtener los componentes de un circuito equivalente que será empleado para obtener información sobre los procesos de degradación del metal (Walter, 1981; MacDonald, 2011; Sharifi-Asl *et al.*, 2013).

Esta técnica ha sido empleada también en la caracterización de piezas arqueológicas de cobre y bronce (Souissi *et al.*, 2003; Souissi, 2006; Chiavari *et al.*, 2007; Cano *et al.*, 2010; Mata *et al.*, 2010) y datación de plomo y cobre arqueológicos (Doménech-Carbó *et al.*, 2012; Doménech-Carbó, *et al.*, 2016).

Estas dos técnicas se han aplicado de forma simultánea en la caracterización (Redondo-Marugán *et al.*, 2017) y en la datación (Doménech-Carbó *et al.*, 2016) de productos de corrosión de cobre y bronce.

Cabe resaltar que las técnicas electroquímicas de estado sólido presentan ciertas ventajas inherentes en su aplicación al estudio analítico y arqueométrico de objetos metálicos de origen arqueológico:

1. Caracterización de la superficie metálica.
2. Requiere poca cantidad de muestra (del orden de unos pocos nanogramos), lo que permite considerar la técnica como poco invasiva.

3. Como se verá a lo largo del desarrollo de esta tesis estas técnicas son muy sensibles a las diferencias texturales de las superficies metálicas.

Cabe destacar igualmente que con frecuencia la información arqueométrica requerida no requieren de una caracterización exhaustiva de las distintas muestras sino mas bien un agrupamiento que permita discernir procedencias, formas de fabricación, etc. (Riutort *et al.*, 2018)

I.I.V. Métodos de datación

Uno de los objetivos arqueométricos más obvios es el de conocer la antigüedad de una pieza o de un yacimiento arqueológico determinado. Existen métodos de datación físicos y químicos (Domenech-Belda, 2016) a partir de los cuales obtener edades absolutas o relativas.

Los métodos radiométricos de datación (relación isotópica “padres/hijas”) son muy empleados en petrología y geología, el método de Potasio/Argón ($^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$) es empleado en la datación de rocas de tipo ígneo, metamórfico o sedimentario para antigüedades superiores a 5 millones de años (Guillou *et al.*, 1996; Fediuk y Balogh, 2009), el método de $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ es una modificación del anterior (Phillips *et al.*, 2017) que ofrece mayor precisión a cambio de una mayor complejidad y limitación en su aplicación, métodos basados en series de desintegración de la serie del Uranio (Cheng *et al.*, 2000).

En todos estos casos la composición isotópica obtenerse mediante espectrometría de masas de ionización térmica (*thermal ionization mass spectrometry*, TIMS). La datación mediante radioisótopos de carbono se aplica rutinariamente en laboratorios de arqueología especializados y permite dataciones muy precisas.

Los métodos cronoestratigráficos hacen uso de marcadores temporales, por ejemplo, el paleomagnetismo ha sido empleado extensamente en el estudio de materiales arqueológicos (Ben-Yosef *et al.*, 2010).

También se ha reportado su uso en el ámbito de la arqueometría de los métodos basados en los efectos de la radiación sobre los materiales, los dos métodos más empleados son la termoluminiscencia (*thermoluminescence*, TL) y la luminiscencia ópticamente estimulada (*Optically stimulated luminescence*, OSL) (Fuchs y Wagner, 2005).

Por último, dentro del grupo de los métodos químicos de análisis aplicados a la arqueología e historia del arte mencionar la racemización de aminoácidos (Johnson y Miller, 1997) que al igual que los radioisótopos de carbono requiere de la presencia de materia orgánica.

La datación directa del metal se encuentra mucho más limitada en cuanto al número de métodos disponibles: datación a partir de las capas de corrosión de plomo mediante el estudio de medidas de superconductividad del efecto Meissner (Reich *et al.*, 2003) y la datación, en el caso del oro, mediante el método de U, Th- ^4He (Eugster *et al.*, 2009).

Como antecedentes directos de esta tesis señalar la aplicación de técnicas electroquímicas en la datación de artefactos metálicos de origen arqueológico de plomo mediante voltamperometría de micropartículas (Doménech-Carbó *et al.*, 2011a) y mediante el uso conjunto de VIMP y EIS (Doménech-Carbó *et al.*, 2016), de cobre/bronce,

tanto haciendo uso de VIMP (Doménech-Carbó *et al.*, 2014) como de EIS (Doménech-Carbó *et al.*, 2016).

II. Objetivos

El objetivo general de la presente tesis es la aplicación de herramientas electroquímicas (en particular VIMP) de estado sólido para la resolución de problemas arqueométricos (datación, procedencia, etc...) que son propios de los objetos museísticos, artísticos y/o arqueológicos de plata y oro a través de la información sobre la composición y estructura de las capas de corrosión.

Los estudios electroquímicos se llevarán a cabo complementados con las técnicas clásicas tanto de microscopía óptica y electrónica, como espectrométricas. Además, se desarrollarán modelos teóricos para la interpretación de los resultados electroquímicos y se incorporarán estrategias quimiométricas para la obtención de información de interés arqueométrico de forma que permitan su utilización para la autenticación y la datación de objetos artísticos y/o arqueológicos.

Para ello se estudiarán de manera preliminar diferentes materiales de referencia para pasar, después, a muestras de origen arqueológico una vez los métodos han sido puestos a punto. Como objetivos específicos se señalan:

1. Desarrollo de protocolos de muestreo no invasivos y que mejoren la calidad de la información analítica obtenida.
2. Estudio del comportamiento electroquímico de estado sólido de materiales de referencia de oro y plata y productos de corrosión relacionados.
3. Optimización de las condiciones experimentales para obtener respuestas electroquímicas representativas de la composición de materiales arqueológicos formados por dichos metales.
4. Desarrollo de modelos teóricos para la descripción de los procesos electroquímicos y la obtención de información en torno a la estructura y composición de las capas de corrosión de materiales arqueológicos.
5. Desarrollo de estrategias quimiométricas bi- y multivariante para la extracción de información arqueométrica a partir de los datos electroquímicos, en particular para la autenticación, estudio de procedencias y técnicas de fabricación y datación de objetos arqueológicos de plata y oro.
6. Aplicación a diferentes series de objetos arqueológicos, incluyendo:
 - a) Estudio de un conjunto de monedas de plata procedente del Museo Nacional de Cracovia, correspondientes a las primeras emisiones del Reino de Polonia al comienzo del siglo X.
 - b) Estudio de un conjunto de dorados procedentes de diversas iglesias de la Comunidad Valenciana entre los siglos XV y XX.
 - c) Estudio de hilos de oro y plata procedentes de ajuares funerarios de diferentes yacimientos arqueológicos de la ciudad de Valencia.
 - d) Estudio de un conjunto monetario de oro procedente del Museo de Prehistoria de Valencia específicamente orientados hacia la construcción de una curva de calibrado para la posible datación de objetos de este metal.

- e) Estudio de objetos arqueológicos de oro procedentes del Museo Municipal de Borriana y del Museo provincial de Castellón, complementando al anterior.
- f) Estudio de muestras de oro natural procedentes del Museo de Geología de la Universidad de Valencia, el Museo de Historia Natural de Berlín y el Museo La Salle de Valencia.

III. Experimental

III.1. Voltamperometría de micropartículas inmovilizadas

Las experiencias voltamperométricas se llevaron a cabo en celdas electroquímicas convencionales de tres electrodos sujetos con pinzas de cocodrilo de forma que permanezcan parcialmente sumergidos en la disolución de electrolito de soporte. Estos electrodos son, uno de referencia de Ag/AgCl (3M NaCl) y un electrodo auxiliar de platino. La celda así dispuesta se conectó a un dispositivo CH I660C (Cambria Scientific, Llwynhendy Llanelli, UK) y un electrodo de trabajo inerte de grafito.

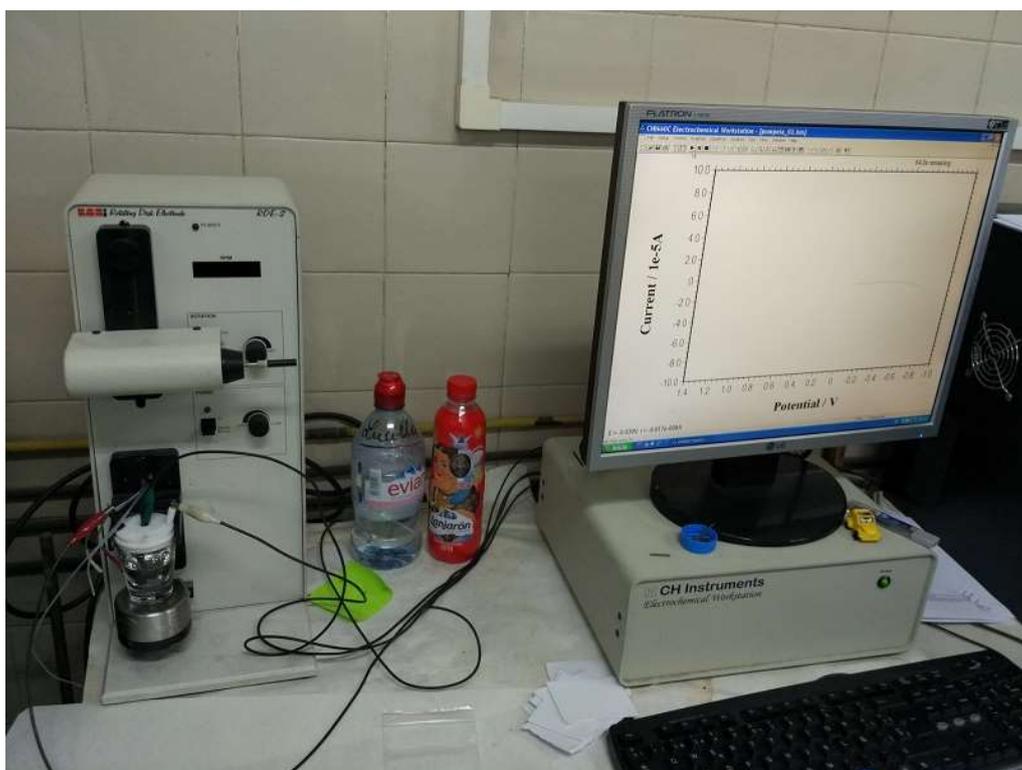


Figura I.1. Montaje ordenador-potenciostato (CH I660C) empleado durante el desarrollo de este trabajo.

Se emplearon como electrolito de soporte disoluciones de ácido clorhídrico 0,10 M y disoluciones (tamponadas a pH 4,75) de ácido acético/acetato de sodio 0,25 M, sin desgasificar pues resulta conveniente tanto para observar el efecto que tiene el analito transferido al electrodo sobre la reducción catalítica del oxígeno disuelto como para evaluar la posibilidad de trabajar con equipos portátiles. Las medidas se llevaron a cabo a 298 ± 1 K.



Figura 1.2. Configuración de celda de tres electrodos utilizada en voltamperometrías: electrodo de referencia (blanco), electrodo auxiliar (rojo) y electrodo de trabajo (verde).

Como electrodos de trabajo se emplearon barras de grafito parafinadas de 2 milímetros de diámetro comercializadas por distintas empresas: Staedtler, Faber-Castell y Alpino. Se utilizaron minas de distinta dureza siendo clasificadas como B aquellas de dureza media y HB las de dureza alta.

IV. Resultados y discusión

IV.I. Electroquímica de materiales de referencia

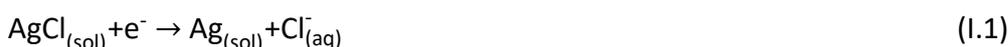
Se ha estudiado la respuesta voltamperométrica de plata y oro, así como de los metales que suelen aparecer junto a ellos en las muestras arqueológicas, cobre y plomo. Salvo en el caso del oro, que merecerá un tratamiento diferenciado, en todos los casos la respuesta electroquímica está dominada por los procesos de reducción que afectan a los productos de corrosión de los diferentes metales.

IV.I.I. Electroquímica de la plata y sus productos de corrosión

Los objetos de plata se encuentran en general recubiertos de una pátina de corrosión de composición variable. La descripción de la electroquímica de los productos de corrosión de plata presenta ciertas dificultades debido a la superposición de diferentes procesos que son a su vez dependientes de la composición química y la granulometría (distribución de tamaños y formas de las partículas) de los componentes sólidos.

La electroquímica de los principales productos de corrosión de plata ha sido descrita por diferentes autores (Cepriá *et al.*, 2001; Doménech-Carbó *et al.*, 2012; Capelo *et al.*, 2013).

La Figura I.3 muestra los voltamperogramas cíclicos de electrodos de grafito modificados con AgCl, Ag₂O y Ag₂SO₄ en contacto con una disolución de tampón acético/acetato 0,25 M a pH 4,75. El AgCl muestra una señal catódica hacia -0,10 V (C_{Ag(I)}) acompañada del correspondiente pico anódico a 0,12 V (A_{Ag}). En el proceso catódico el AgCl se reduce a plata metálica (ecuación I.1):



que vuelven a oxidarse a iones Ag_{aq}⁺ en el proceso anódico (A_{Ag}) (ecuación I.2):



La respuesta electroquímica de Ag₂O y Ag₂SO₄ se caracteriza por presentar picos catódicos a 0,20 V (C_{Ag(II)}) y a -0,20 V (C_{Ag(I)}) y durante el barrido anódico una señal hacia 0,60 V (A_{Ag}).

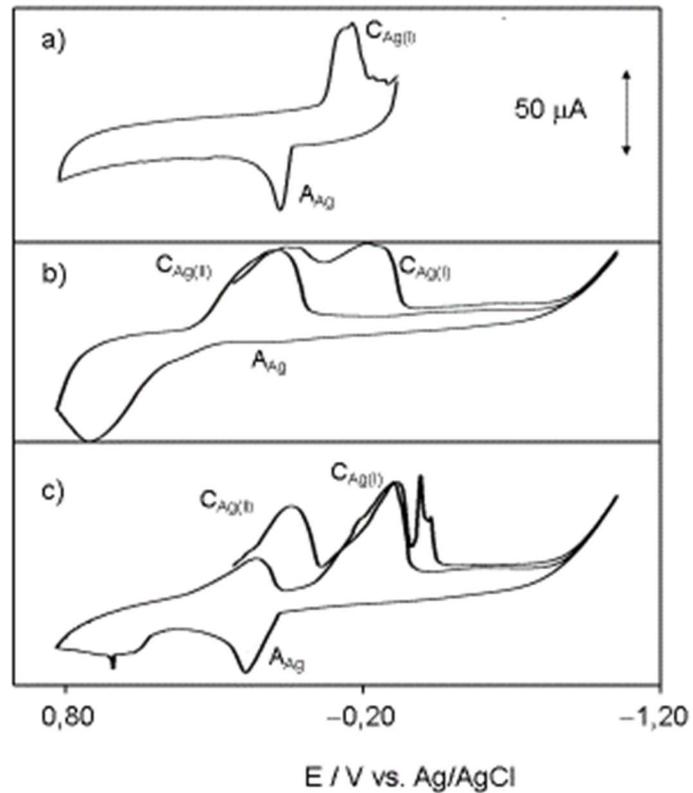
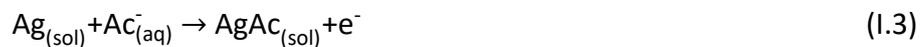


Figura 1.3. Voltamperogramas cíclicos registrados para depósitos microparticulados de a) AgCl, b) Ag₂O y c) Ag₂SO₄ anclados sobre electrodos de grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Velocidad de barrido 50 mV s⁻¹.

Utilizando voltamperometría de onda cuadrada (véase la Figura 1.4 para AgCl) las señales catódicas muestran un registro un tanto errático mientras que en el barrido de potenciales en sentido positivo se registran señales a 0,10 y a 0,45 V (A_{Ag} y A_{Ag(l)}, respectivamente). El segundo de estos procesos puede atribuirse (Doménech *et al.*, 2012) a la oxidación de la plata a acetato de plata insoluble (ecuación 1.3):



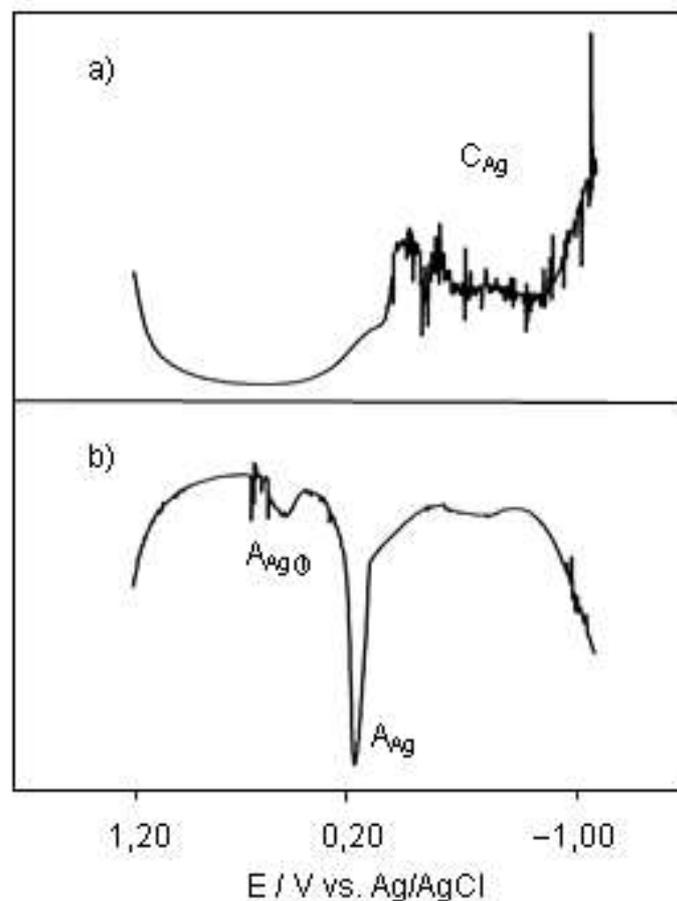


Figura 1.4. Voltamperogramas de onda cuadrada de un depósito microparticulado de AgCl anclado sobre grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Barrido de potenciales iniciado a: a) 1,25 V en sentido negativo, b) -1,05 V en sentido positivo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

La coexistencia de los procesos representados por las ecuaciones (1.2) y (1.3) parecer venir determinada en gran medida por el tamaño de grano del depósito de Ag metálica formado en la reducción de los productos de corrosión (Domínguez *et al.*, 2014) pero el conjunto de procesos electroquímicos puede resultar muy complejo, como evidencia la presencia de los voltamperogramas catódicos de una pre-onda de carácter adsorptivo precediendo a la reducción del AgCl en la Figura 1.4 y que correspondería a la reducción (ecuación 1.4):



IV.1.II. Electroquímica de cobre y plomo y sus productos de corrosión

La electroquímica de los productos de corrosión de cobre (Serghini-Idrissi *et al.*, 2005; Doménech-Carbó *et al.*, 2008; Costa *et al.*, 2010; Plumb *et al.*, 2011; Redondo-Marugán

et al., 2017) y plomo (Komorsky-Lovrić *et al.*, 1992; Zakharchuk *et al.*, 2000; Doménech *et al.*, 2011; Doménech-Carbó *et al.* 2011b; Doménech-Carbó, Doménech-Carbó *et al.*, 2011; De Keersmaecker *et al.*, 2015; Doménech-Carbó *et al.*, 2016) ha sido ampliamente estudiada.

Para nuestros propósitos, el aspecto esencial era la capacidad identificativa que ofrecieran las señales voltamperométricas. A título de ejemplo la Figura I.5 muestra los voltamperogramas de onda cuadrada de cuprita, tenorita y una mezcla, aproximadamente, equimásica de ambos productos igualmente en contacto con tampón acético/acetato. La cuprita se reduce a cobre metálico a $-0,10$ V, proceso que puede describirse mediante la ecuación (ecuación 5):

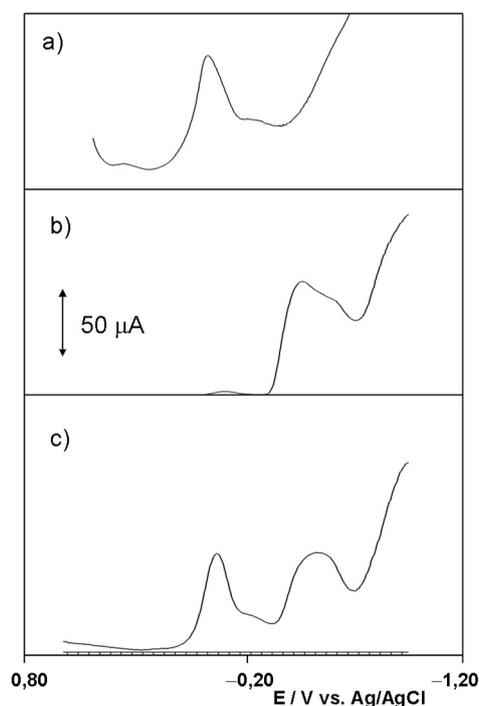


Figura I.5. Voltamperogramas de onda cuadrada de depósitos microparticulados de: a) cuprita, b) tenorita y c) una mezcla al 50 % en masa de ambos óxidos anclados sobre electrodos de grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Barrido de potenciales iniciado a 0,65 V en sentido negativo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

La reducción de los minerales de las familias de de los hidroxicloruros de cobre(II), (atacamita, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), hidroxicarbonatos de cobre(II) (malaquita, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) e hidroxisulfatos de cobre(II) (brochantita, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) tiene lugar en el mismo intervalo de potenciales, por lo que la diferenciación –y eventualmente la cuantificación relativa- de diferentes componentes requiere de un análisis más elaborado de las señales voltamperométricas, disponiéndose de los métodos generalizados de Tafel y de Tafel

modificado (Doménech-Carbó *et al.*, 2011; Doménech-Carbó, *et al.*, 2016) para dichos propósitos.

La tenorita, sin embargo, se reduce a potenciales más negativos, en torno a $-0,45$ V, proporcionando picos menos agudos. El proceso de reducción se puede representar como (ecuación I.6):



Los voltamperogramas de las mezclas de cuprita y tenorita, al igual que las mezclas de malaquita y tenorita, atacamita y tenorita, etc. muestran, como puede apreciarse en la Figura I.5, claramente separados los picos que corresponden a ambos componentes. Debe hacerse notar que, al tratarse de depósitos de micropartículas de sólidos diferentes, y teniendo en cuenta que los procesos de transferencia electrónica tienen lugar básicamente en la región de contacto entre tres fases, el electrodo basal, el electrolito y el cristal del compuesto considerado (Komorsky-Lovrić *et al.*, 2001; Lovrić y Scholz, 2003; Komorsky-Lovrić y Lovrić, 2014), no existen –o poseen una mínima extensión- los procesos de reacciones cruzadas que pueden ocurrir en la electroquímica en disolución convencional. En los barridos anódicos, el depósito formado de cobre metálico se oxida a iones $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ en disolución en torno a $0,00$ V (*vide infra*).

El otro componente frecuente en las muestras estudiadas, el plomo, ofrece un comportamiento electroquímico de estado sólido bastante homogéneo caracterizado por la reducción a plomo metálico a potenciales entre $-0,45$ y $-0,70$ V en medio acético/acetato que, para el caso del litargirio (Figura I.6) puede describirse mediante (ecuación I.7):



Este proceso va seguido, en el barrido anódico, de la redisolución oxidativa del depósito de plomo metálico anteriormente producido.

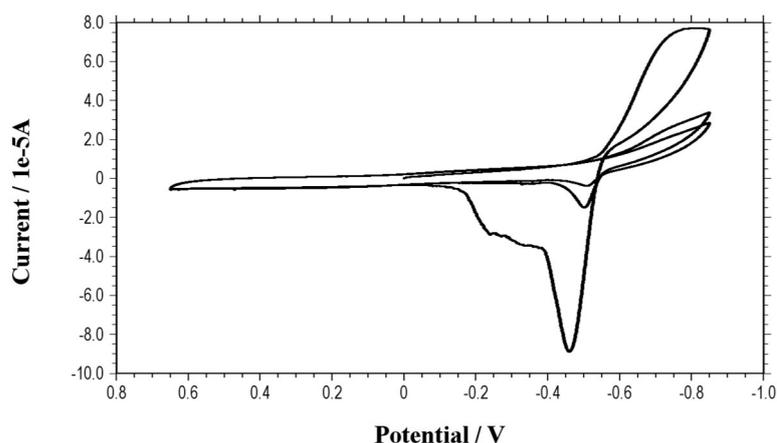


Figura I.6. Voltamperograma cíclico (3 barridos sucesivos) registrados para un depósito microparticulado de PbO (litargirio) anclado sobre electrodo de grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Velocidad de barrido 50 mV s^{-1} .

La capacidad de los registros voltamperométricos para detectar simultáneamente los diferentes componentes de las capas de corrosión de objetos metálicos de plata se ilustra en la Figura I.7 que muestra los voltamperogramas de onda cuadrada de una muestra de una cinta de plata medieval (Museo de Prehistoria de Valencia, sin catalogar).

Las señales de reducción de AgCl (C_{AgCl}) son las predominantes en el barrido catódico, pero también aparecen las de reducción de productos de corrosión de cobre (C_{Cu}) aunque en este caso sin posibilidad inmediata de identificación, y de plomo (C_{Pb}), es posible que existan intervalos de potencial donde se den fenómenos de co-deposición entre dos metales (Roey y Gudin, 1996; Matias *et al.*, 1997), sobre todo entre cobre y plomo. En el barrido anódico siguiente, los procesos de redisolución anódica (*stripping*) de los metales formados muestran las señales de Pb (A_{Pb}), plata (A_{Ag} , dos picos a 0,15 y 0,45 V, respectivamente) y de cobre A_{Cu} , 0,00 V).

Es frecuente que los picos anódicos presenten desdoblamiento debido a las diferencias (principalmente en el tamaño de grano) en los depósitos metálicos formados en el proceso catódico previo (Domínguez *et al.*, 2014; Ustarroz *et al.*, 2017). También hay que tener en cuenta que es posible que existan intervalos de potencial donde se den fenómenos de co-deposición entre dos metales (Roey y Gudin, 1996; Matias *et al.*, 1997), sobre todo entre cobre y plomo.

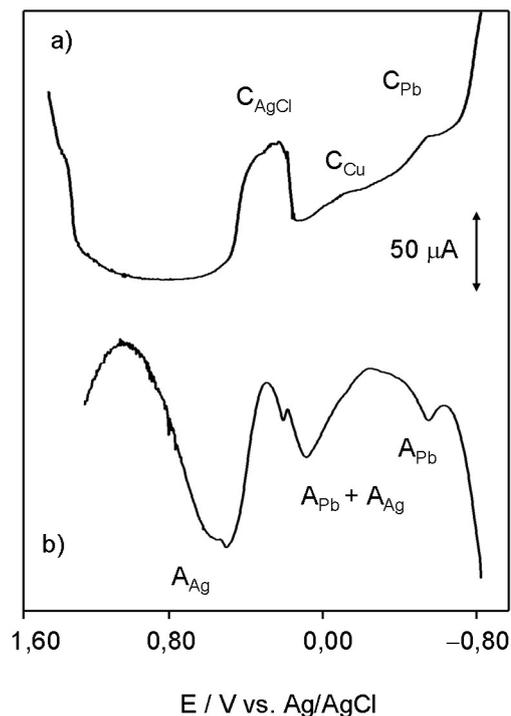


Figura 1.7. Voltamperogramas de onda cuadrada de una muestra de una cinta de plata medieval (Museo de Prehistoria de Valencia, sin catalogar) sobre electrodo de grafito en contacto con HAc/NaAc 0,25 M a pH 4,75. Barrido de potenciales iniciado a: a) 1,45 V en sentido negativo, b) -0,85 V en sentido positivo. Altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

IV.I.III. Electroquímica del oro

El oro es un metal noble que formalmente no se ve sometido a oxidación en el entorno atmosférico ordinario. Desde el punto de vista electroquímico, el oro presenta igualmente una gran inercia de cara a la oxidación por lo que en principio esta solo ocurriría (Burke *et al.*, 1994) a potenciales lo suficientemente elevados (más allá de + 1,00 V respecto al electrodo de Ag/AgCl) tanto en medios ácidos como alcalinos.

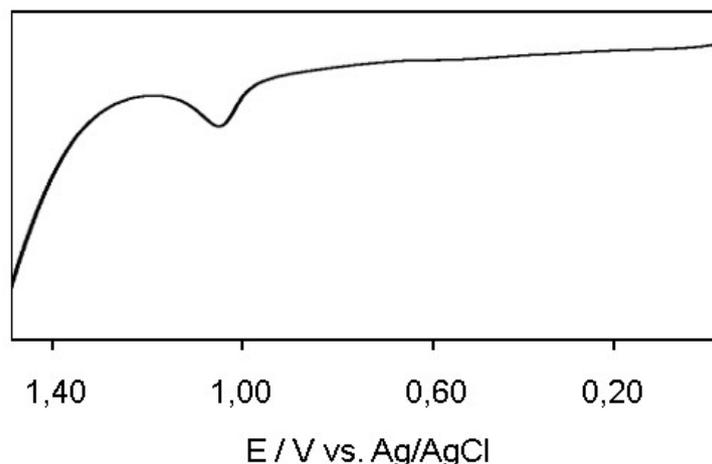
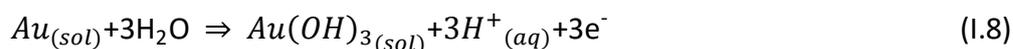


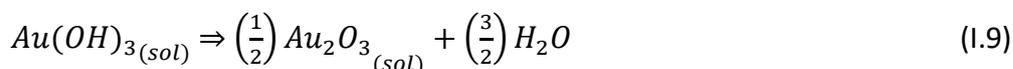
Figura 1.8. SWV en dirección anódica comenzando en 0,00 V y terminando en 1,45 V de un electrodo de grafito modificado con oro procedente de un anillo producido en 1988. Se empleó una disolución de HCl 0,10 M como electrolito. Barrido de potenciales iniciado a 0.0 V en sentido positivo, altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

El proceso de oxidación da lugar a una monocapa de óxidos que cubre la superficie de oro sobre la que existe discusión en cuanto a su composición, pudiendo incluir óxidos e hidroxioóxidos de Au(I) y Au(III) (Plumb y Thakkar, 1965; Burke y Nugent, 1997; Burke y O'Mullane, 2000; Burke y Hurley, 2002).

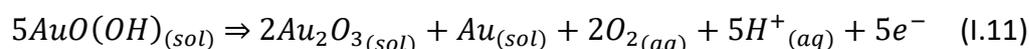
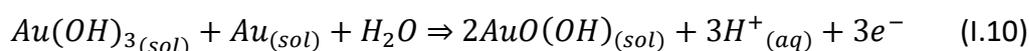
Por sencillez, se empleará la formulación debida a Doyle y Lyons (2014) que representa la oxidación electroquímica del oro como:



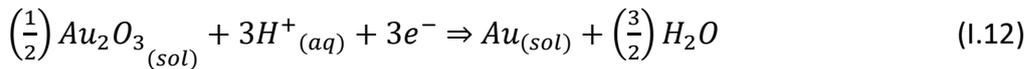
Esta monocapa puede sufrir un proceso de deshidratación para formar Au_2O_3 anhidro (Díaz-Morales *et al.*, 2013):



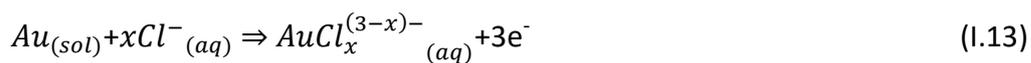
Pero también experimentar otros procesos electroquímicos a potenciales más positivos (Díaz-Morales *et al.*, 2013):



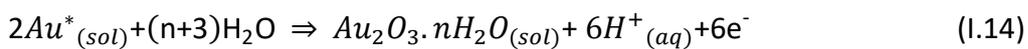
Este último proceso puede entenderse como una producción electrocatalítica de oxígeno, que tradicionalmente se viene asociando a la formación de especies hidroperóxido intermedias (Diaz-Morales *et al.*, 2013; Doyle y Lyons, 2014). Para los propósitos de este trabajo, el aspecto esencial a destacar es la formación neta de Au_2O_3 cuya reducción tiene lugar mediante un proceso catódico que transcurre a un potencial claramente separado del de la oxidación inicial del oro.



En el caso de que el electrolito contenga una presencia significativa de iones cloruro, podría darse un proceso de disolución oxidativa. El mecanismo es también multietapa en este caso, interviniendo los estados de oxidación I y II del oro (Gallego *et al.*, 1975). Por sencillez, la oxidación electroquímica del oro en medio HCl puede representarse (ecuación I.13) como:



Se ha descrito que la presencia de defectos en la superficie (posiblemente generados durante el proceso de fabricación) puede acarrear que algunos átomos de oro presenten un índice de coordinación anómalamente bajo. Estas zonas irregulares no son cubiertas por la antes mencionada monocapa de óxido α sino que en su lugar aparecen crecimientos amorfos de material de oxidación conocidos como forma β o hidratada (ecuación I.14) (Burke *et al.*, 1994; Burke y O'Mullane, 2000):



Estos óxidos β tienen una composición variable y al contrario que la forma α no forman monocapas, sino que se agrupan en estructuras amorfas y porosas, (Burke y Nugent, 1997), como se representa en la figura I.9. En estudios más recientes (Burke y Nugent, 1998) se han conseguido identificar, por lo menos, tres variedades de óxido β mediante sus señales voltamperométricas catódicas que son se diferencian de las señales producidas por la reducción de productos α .

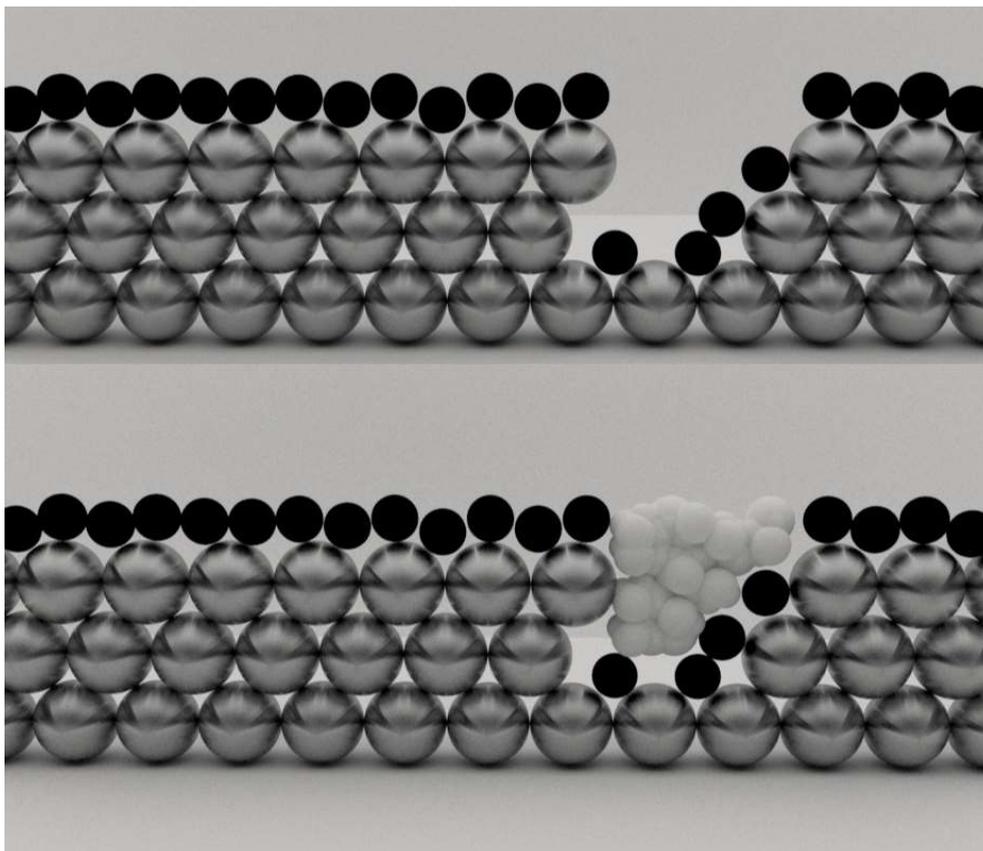


Figura 1.9. a) Formación de una monocapa de óxido de oro α que cubre una superficie de oro. En algunas zonas pueden existir defectos que no llegan a recubrirse completamente. En b) la existencia de un defecto posibilita la formación de un nuevo tipo de óxido (β de estructura porosa y amorfa).

Los defectos en la superficie que darían origen a las formas β son metaestables y van desapareciendo conforme los átomos de oro se reorganizan y ocupan huecos, reorganización que transcurre mediante procesos de difusión por lo que esta reorganización es muy lenta a temperatura ambiente.

Se puede suponer que durante la etapa de fabricación de una pieza de oro esta se sometió a procesos lo suficientemente enérgicos para inducir la formación de estos sitios activos en la superficie metálica de la pieza, este fenómeno se conoce como activación en la bibliografía citada y se proponen algunos tratamientos de la superficie de oro como la aplicación de un potencial negativo o un tratamiento térmico (Burke y O'Mullane, 2000).

El oro al igual que otros metales nobles que presentan elevadas capacidades catalíticas heterogénea exhiben un fenómeno conocido como *spillover* que consiste en una serie ordenada de reacciones en superficie y procesos de transporte (Conner y Falconer, 1995) en la que una especie que ha quedado adsorbida en la superficie puede transportarse hasta otro lugar que no necesariamente tenga capacidad de adsorber a esa especie. Cabe decir que este fenómeno aún se haya lejos de ser comprendido en su totalidad, sobretodo en el caso del oxígeno, ni cuál es el alcance de su influencia en los

procesos catalíticos (de los que es solo una más de los mecanismos que pueden concurrir alcanzada una etapa de adsorción).

Este mecanismo serviría de vía entrada de átomos de oxígeno que podría difundirse así bajo la superficie de oro, Figura I.10. Así con este mecanismo de *spillover* se podrían generar nuevos defectos debajo de la superficie del metal a partir de la adsorción de O, OH, etc. provenientes de la atmosfera. Al contrario que los defectos introducidos en la fabricación, esta intercalación de oxígeno sería gradual avanzando conforme aumenta el tiempo de exposición, al contrario que la desaparición de defectos que disminuye con el tiempo.

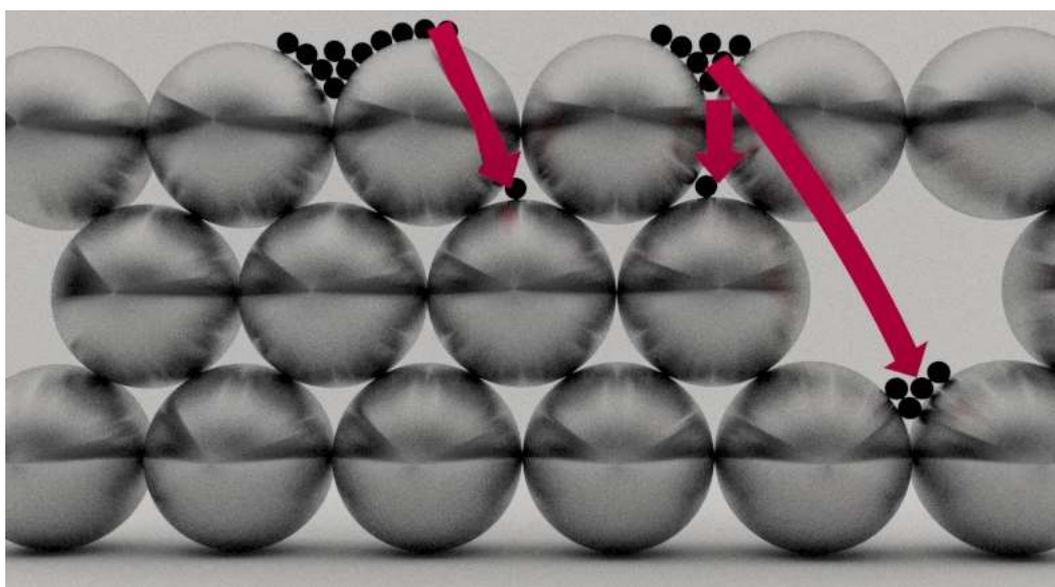
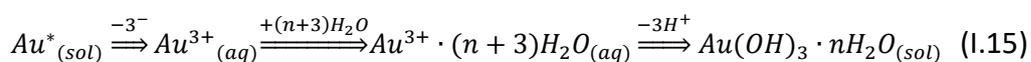


Figura I.10. Representación esquemática del fenómeno de "spillover", las esferas pequeñas negras son especies oxigenadas que quedan absorbidas sobre la superficie de oro (esferas grises grandes), desde allí pueden difundirse hacia otras zonas de la red metálica.

Por último, otros metales disueltos en una muestra de oro van a ser oxidados con preferencia al propio oro. Por ejemplo, en toda muestra de oro con al menos un 0,01 % de cobre siempre presentará una capa de óxidos de cobre en superficie. El movimiento de los átomos de cobre en el seno de la pieza de oro se lleva cabo mediante difusión y es relativamente rápido (Plumb y Thakkar, 1965).

Desde el punto de vista electroquímico, interesa destacar que los sitios activos dan lugar a respuestas voltamperométricas específicas consistentes en picos anódicos a potenciales entre 0,40 y 0,80 V respectivamente. Estos procesos oxidativos pueden describirse como (según Burke *et al.*, 1994; Burke y O'Mullane, 2000):



La consideración de dichos procesos será relevante en el estudio de materiales arqueológicos, como se discutirá posteriormente.

IV.II. Análisis de las primeras monedas polacas usando voltamperometría de micropartículas inmovilizadas.

IV.II.I. Introducción

Como ya se ha mencionado las monedas están consideradas como documentos históricos de primer orden, a partir de los cuales se puede obtener una gran cantidad de información del contexto socioeconómico en el que dichas monedas estuvieron en circulación. En este capítulo se recoge la investigación arqueométrica sobre un conjunto de monedas de plata que pertenecen al Tesoro Nacional de Polonia por ser las primeras acuñadas en la historia del país y que contienen la primera mención a Polonia mediante la inscripción *Polonie* (Wójtowicz y Wójtowicz, 2003).

El periodo histórico en el que estas monedas estuvieron en uso fue durante la sucesión de tres reinados -*Mieszko* I, su hijo *Boleslaus el audaz* y el hijo de este último *Mieszko* II- durante los siglos XI y XII. En esta época se produjo la unificación de las distintas tribus que poblaban la región que ocupa la actual Polonia, así como el establecimiento de un sistema monetario propio.

Las monedas de *Boleslaus*, se supone, empezaron a circular alrededor del año 995 de nuestra era, basándose en el sistema monetario de Carlo Magno. Aparecieron hasta veinte tipos distintos de dichas monedas, algunas imitando el diseño de otros países.

Desde el punto de vista arqueométrico, presentan varios problemas en particular la procedencia de los materiales empleados en su fabricación, la ceca donde fueron acuñadas y la edad de las mismas.

Estos mismos problemas arqueométricos han sido estudiados mediante diversas técnicas: Análisis microestructural (Scott, 1991; Giovannelli *et al.*, 2005), absorción y difracción de neutrones (Mancini y Serafin, 1976; Corsi *et al.*, 2016), análisis isotópico (Budd *et al.*, 1993; Ponting *et al.*, 2003), espectrometría XRF (Linke y Schreiner, 2000; Ponting *et al.*, 2003; Linke, Sehreiner, *et al.*, 2004; Milazzo, 2004; Rizzo *et al.*, 2011; Ager *et al.*, 2016) y microscopía electrónica (Peris-Vicente *et al.*, 2008; Ferrer-Eres *et al.*, 2010) entre otras.

Aunque todas estas técnicas proporcionan buenos resultados analíticos, no están exentas de limitaciones, por lo que en general se emplean metodologías multitécnica (Carl y Young, 2016; Lutterotti *et al.*, 2016).

A este conjunto de técnicas se ha buscado añadir la VIMP que ya ha sido aplicada en el estudio arqueométrico y de caracterización de las capas de corrosión de plata y aleaciones de plata y cobre (Cepriá *et al.*, 2001) así como en la posibilidad de discriminar entre distintas cecas, como en el caso de un conjunto de *croats* de plata medievales acuñados en la región valenciana durante los siglos XIII y XIV (Doménech-Carbó *et al.*, 2012).

Un estudio previo de un conjunto de 71 monedas de plata mediante espectrometría micro-XRF (Del Hoyo-Meléndez *et al.*, 2015) encontró evidencia de la existencia de dos fuentes de obtención de plata, por un lado, la fundición de monedas existentes de origen islámico (Buko, 2008; Rozmus, 2010) y por otro de la extracción de mineral de plata en

minas situadas en la región Báltica (Blanchard, 2001). Dicho estudio también señalaba que las técnicas metalúrgicas mejoraron con el tiempo (Del Hoyo-Meléndez *et al.*, 2015).

IV.II.II. Materiales de referencia de plata

Para el estudio electroquímico de la plata se partió de un conjunto de probetas de plata aleadas con cobre y plomo (comercializado por Krueh, Polonia), nombradas aquí de STD1 a STD6 cuya composición nominal se recoge en la tabla I.

Tabla I. Composición de los materiales de referencia.

Referencia	%Masa Ag	%Masa Cu	%Masa Pb
STD1	65	35	0
STD2	85	15	0
STD3	94	4	2
STD4	96	4	0
STD5	96	3	1
STD6	96	1	3

Además, para las mediciones mediante FIB-FESEM se emplearon dos monedas de plata de una colección privada (Doménech-Frances, España) estas monedas eran un franco de Enrique V, Rey de Francia (1831) y una peseta (1869) acuñada en España durante el periodo del gobierno provisional. La tabla II recoge sus características básicas.

Tabla II. Monedas de plata pertenecientes a colección privada.

Pieza	Material	Fecha	Procedencia
Franco francés	Plata	1831	Francia
Peseta	Plata	1869	España

Para la toma de muestra de los materiales de referencia de plata se dispusieron 1-2 mg de muestra sobre un mortero de ágata y se transfirieron unos nanogramos a una barra de grafito (*Staedtler S200*, HB) presionando y frotando esta sobre la muestra en el mortero. La barra así impregnada se asegura en la celda de forma que solamente el extremo que contiene la muestra permanezca sumergido en la disolución de electrolito.

Se obtuvieron respuestas voltamperométricas de onda cuadrada y cíclicas. Para evitar la contaminación por iones que puedan pasar a la disolución desde el electrodo de grafito la disolución se renovó tras estudiar cada una de las muestras.

IV.II.III. Muestras de plata

Se trata de un conjunto de veinte monedas de plata que a su vez pertenecen a un conjunto mayor de 71 denarios. Estas monedas son consideradas un tesoro nacional de Polonia y es a consecuencia de eso hay que resaltar que los investigadores de la Universidad de Valencia no tuvieron acceso directo a las mismas, sino que se realizó una

toma de muestras sobre barras de grafito en el propio laboratorio de Análisis del Museo Nacional de Cracovia mediante el protocolo *one-touch* para VIMP (Blum *et al.*, 1996; Doménech-Carbó *et al.*, 2011).

Tras la toma de muestra, los electrodos de grafitos fueron enviados a Valencia para ser analizadas, procediendo de igual manera que en el caso de los materiales de referencia de plata. En la tabla III se recoge la información previa disponible de las monedas analizadas.

Tabla III. Conjunto de monedas polacas estudiadas. La composición elemental fue obtenida mediante XRF (Del Hoyo-Meléndez *et al.*, 2015a). B: Boleslaus; M: Mieszko.

Moneda	Rey	Periodo	Ag (%m)	Cu (%m)	Pb (%m)
806	B	995-1005	89,0	9,2	0,8
812	B	995-1005	91,2	6,9	0,9
809	B	995-1005	94,9	4,3	0,6
770	B	1000-1010	94,5	2,5	2,0
800	B	1000-1010	94,6	3,5	0,9
779	B	Desp. 1010	94,7	3,1	1,2
782	B	Desp. 1010	94,3	4,7	0,5
783	B	Desp. 1010	96,8	2,3	0,5
788	B	Desp. 1010	94,6	3,7	0,7
791	B	Desp. 1010	94,9	4,1	0,5
793	B	Desp. 1010	90,3	7,6	1,1
795	B	Desp. 1010	88,4	10,0	0,6
796	B	Desp. 1010	94,6	4,	0,5
797	B	Desp. 1010	94,1	4,3	0,6
21282	M	1010-1020	93,9	4,5	0,6
753	M	1010-1020	93,1	5,3	0,5
762	M	1010-1020	94,9	3,4	0,6
764	M	1010-1020	96,1	2,5	0,5
765	M	1010-1020	93,9	4,6	0,5
766	M	1010-1020	94,3	4,0	0,7

En este estudio se partió de un conjunto monetario de veinte piezas acuñadas por *Boleslaus* y *Mieszko* II donde interesaba recabar información toda información arqueométrica que pudiera aportar información relativa a su procedencia y técnicas de fabricación. De manera complementaria a la utilización de VIMP se emplearon tanto XRF como FIB-FESEM (Doménech-Carbó, *et al.*, 2017).

IV.II.IV. Experimental

IV.II.IV.I Medidas voltamperométricas de onda cuadrada

Las imágenes fotográficas de las monedas evidenciaban que se trataba de un conjunto relativamente uniforme, con coloración gris en la que puntualmente aparecían regiones negras y verdes, que correspondían a regiones de corrosión relativamente intensa y muy localizada. Se seleccionaron tres zonas de muestreo para cada moneda procurando, en la medida de lo posible que se tratase de zonas planas o de curvatura suave y con una

coloración gris uniforme, evitando aquellas que visualmente sugiriesen un patrón de corrosión distinto.

Los electrodos de grafito modificados con las muestras fueron enviados al departamento de química analítica de la *Universitat de València* para ser analizadas mediante VIMP. Cada electrodo modificado con la muestra fue sumergirlo en una disolución tampón de acético/acetato a pH 4,75. Tras ello, se realizaron dos experiencias voltamperométricas de onda cuadrada, primero hacia potenciales negativos, de +1,25 a -1,05 V, seguida de otro barrido esta vez hacia potenciales positivos, de -1,05 V a +1,25, sin renovación previa de la muestra.

Se utilizaron disoluciones tampón de ácido acético/acetato de sodio 0,25 M que no fueron desoxigenadas para estudiar la posibilidad de futuros trabajos de campo utilizando equipamiento electroquímico portátil.

IV.II.IV.II. Experimentos de FIB-FESEM

Se utilizó la microscopía electrónica de emisión de campo (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FESEM) combinada con un sistema de bombardeo por iones talio (*Fast Ion Bombardment*, FIB) para el estudio de dos monedas de plata que se tomaron como referencia con el fin de obtener información microtextural y composicional sobre las capas de corrosión superficial de las mismas. Se empleó un equipo FIB-FESEM Zeiss (Orsay Physics *Kleindiek Oxford Instruments*) modelo Auriga.

IV.II.IV.III. Perfil voltamperométrico

En la Figura II.11 se muestran las respuestas voltamperométricas de las muestras extraídas de las monedas a, b) 766 y c, d) 783. En rojo se muestra la señal de un electrodo de grafito sin modificar, señal de fondo o *background*. Durante el barrido catódico se observan tres picos a los siguientes potenciales, +0,05 V (C_{Ag}), -0,10 V (C_{Cu}) y -0,55 V (C_{Pb}), este último mucho más intenso.

El primero y más débil corresponde a la reducción de productos de corrosión de plata, principalmente, AgCl (C_{Ag}), el segundo (C_{Cu}) a la reducción de productos de corrosión de cobre, principalmente cuprita, y el tercero, mucho más intenso que el resto (C_{Pb}), a la reducción de productos de corrosión de plomo, principalmente litargirio (véase también la Figura I.7 correspondiente a patrones de dichos productos de corrosión).

La señal C_{Pb} , por su elevada intensidad, oculta la señal de reducción del oxígeno disuelto que aparece en la misma región de potenciales como una onda catódica suave. Usando los análisis de Tafel (Doménech-Carbó *et al.*, 2011) se pudo identificar las especies mayoritarias responsables de los anteriores procesos de reducción, AgCl, cuprita y litargirio, en los casos de plata, cobre y plomo respectivamente.

Los resultados son compatibles con los obtenidos en estudios anteriores en un conjunto monetario de plata correspondiente a series medievales que había sido recuperado en la ciudad de Valencia en 1994 (Doménech-Carbó *et al.*, 2012).

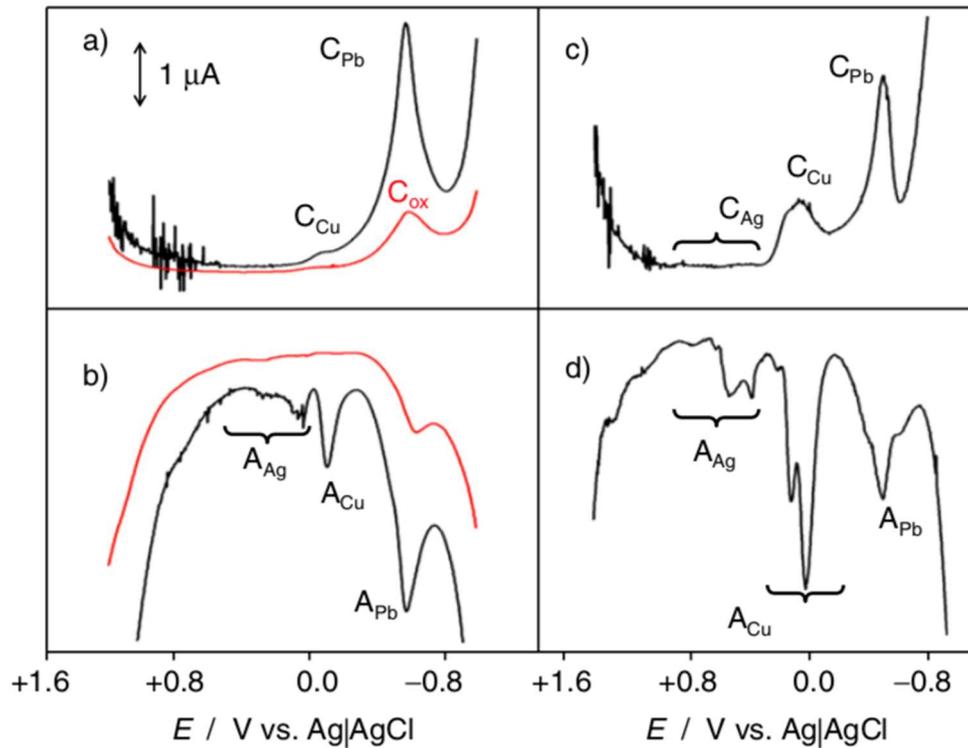


Figura II.11 Voltamperometrías de onda cuadrada: Muestras 766 (a,b) y 783 (c,d) transferidas a electrodos de grafito por el protocolo “one-touch”. En a) y c) se muestran los barridos catódicos desde +1,25 V a -1,05 V y en b) y d) los anódicos de -1,05 V a +1,25 V. Altura del impulso de potencial 4mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV (Doménech-Carbó et al. 2017).

En el barrido de potencial en sentido positivo aparecen los picos de redisolución anódica, también conocida como *stripping*, esperados de los depósitos de metal generados tras los procesos de reducción ocurridos durante la etapa anterior, A_{Pb} (-0,50 V), A_{Cu} (-0,05 y 0,00 V) y A_{Ag} (+0,10 y +0,25 V). Estos procesos corresponden a la disolución oxidativa de plomo, cobre y plata, respectivamente.

Los picos de redisolución anódica de cobre y plomo aparecen desdoblados; se trata de un hecho observado por diferentes autores (Komorsky-Lovrić *et al.*, 1992; Chervins’Ka *et al.*, 2000; Flexer *et al.*, 2015) y que puede atribuirse a la formación, en la etapa de reducción que origina el depósito metálico, de cristales y/o agregados de diferente tamaño. (véase también la figura I.7 correspondiente a patrones de productos de corrosión).

A la vista de estos voltamperogramas, cabe destacar en primer lugar la preponderancia de las señales debidas al plomo y en menor medida las de cobre, hecho que se sustentaría en la mayor tendencia hacia la corrosión de estos dos metales respecto a la plata (Doménech-Carbó, *et al.*, 2016).

Se llevó a cabo una primera agrupación de las muestras a partir de la observación de los perfiles voltamperométricos. En la Figura II.12 se muestran unos voltamperogramas de onda cuadrada en la dirección catódica. En el caso de un material de referencia (aleación plata/cobre 96 y 4 % m/m) se aprecia la aparición de dos señales débiles que preceden

a la reducción de la cuprita ($-0,10$ V) y que corresponderían con la reducción de los acetatos y cloruros de plata que se habrían originado al comienzo del voltamperograma.

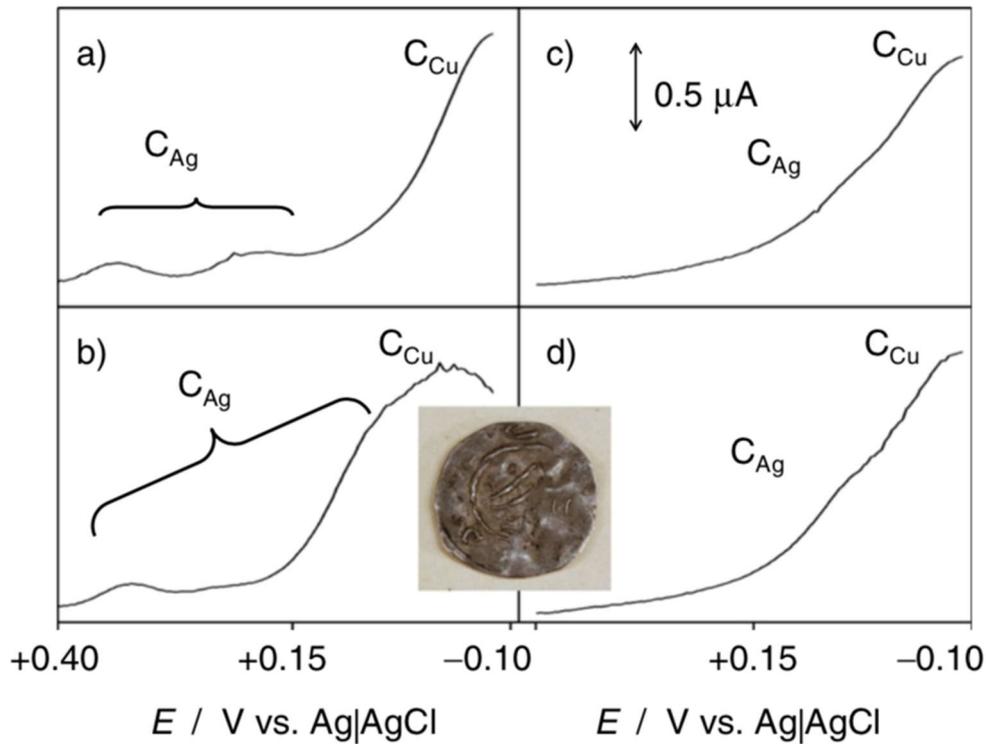


Figura II.12. Región comprendida entre los $+0,40$ y $-0,10$ V de un SWV en dirección catódica comenzado a $+1,25$ V hasta $-1,05$ V. Las imágenes corresponden a un material de referencia aleación de plata-cobre (96 y 4 % respectivamente) a), las muestras 800 b), 796 c) y 762 d) transferidas a electrodos de grafito por el protocolo "one-touch". Altura del impulso de potencial 4 mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV. La fotografía corresponde a la moneda 762 (Doménech-Carbó et al., 2017).

Se tendrían pues dos casos, por un lado, un conjunto de monedas (A) que presentarían la señal de la reducción de plata como es el caso de la muestra 800 y por otro lado las monedas que no presentan esta señal (B) como las muestras 796 y 762. En la tabla IV se recogen los potenciales de pico y las semirreacciones que describen los distintos procesos electroquímicos previamente mencionados.

Tabla IV. Procesos electroquímicos observados durante las voltamperometrías de onda cuadrada en monedas y materiales de referencias en disolución de acetato/acético tamponada a pH 4,75 en las condiciones experimentales anteriormente indicadas.

Señal	E _{pico} (V)	Semirreacción redox
C _{Pb(IV)}	+0,65	$\text{PbO}_2 (\text{s}) + 2\text{xH}^+ (\text{aq}) + 2\text{x}\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO}_{2-\text{x}} (\text{s}) + \text{xH}_2\text{O}$
C _{AgAc} / A _{AgAc}	+0,30	$\text{AgAc} (\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{s}) + \text{Ac}^- (\text{aq})$
C _{AgCl} / A _{AgCl}	+0,00	$\text{AgCl} (\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^- (\text{aq})$
C _{Cu}	-0,15	$\text{Cu}_2\text{O} (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
A _{Cu}	-0,05	$\text{Cu} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^-$
C _{Pb(II)}	-0,60	$\text{PbO} (\text{s}) + 2\text{H}^+ (\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
A _{Pb}	-0,55	$\text{Pb} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} (\text{aq}) + 2\text{e}^-$

Además de las anteriores regularidades registradas en los voltamperogramas en la dirección catódica, también se puede emplear la SWV en la dirección anódica para buscar posibles agrupaciones de las muestras. En la Figura II.13 se muestra con detalle la región donde se produce el *stripping* de cobre y plata para varias muestras y como se desprende de su inspección hay unos pocos perfiles distintos.

Las monedas del tipo A presentan dos señales, A_{Ag} y A_{Cu}, con desdoblamiento acusado de los picos, como se muestran en la Figura II.13a y la Figura II.13.b que corresponden a las monedas 793 y 795 respectivamente. Las monedas de tipo B presentan picos similares, pero sin desdoblamiento de señales o *splitting*, como puede observarse en la Figura II.13.c) en la Figura II.13.d) siendo la señal A_{Ag} en ocasiones muy débil, como puede apreciarse en la Figura II.13.e) y en la Figura II.13.f).

El origen de esta separación en grupos electroquímicos estaría por un lado causado, como es natural, por las diferencias de composición química y mineralógica de las distintas capas de corrosión presentes en las monedas. Pero también por la textura (rugosidad, porosidad) de esas capas, que afectaría a cómo se adhieren los granos de muestra al grafito a la hora de ser muestreados, su tamaño, cantidad etc.

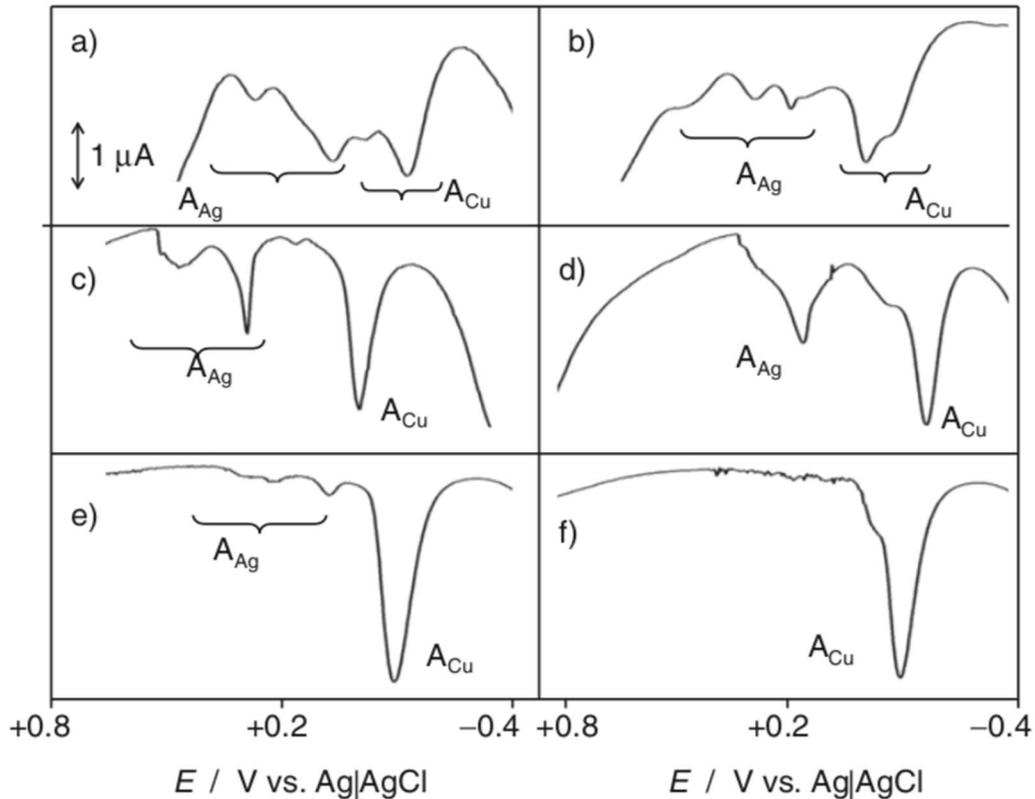


Figura II.13. Región comprendida entre los +0,40 y -0,10 V de un SWV en dirección catódica comenzado a +1,25 V hasta -1,05 V. Las imágenes corresponden a las muestras 793 a), 795 b), 782 c), 791 d), 753 e) transferidas a electrodos de grafito por el protocolo "one-touch". Altura del impulso de potencial 4 mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV. (Doménech-Carbó, 2017).

En definitiva, la idea central es que la estructura, composición y textura de las capas de corrosión dependerían de la composición de la aleación metálica de base, de su metalografía- que es dependiente a su vez del tratamiento termomecánico utilizado en la producción de la pieza- y de la "historia corrosiva" experimentada por cada moneda de manera individual.

En el caso más favorable, si se supone que todas las monedas sufrieron unos procesos de corrosión similares las diferencias entre los grupos tendrían su origen en las distintas composiciones y procesos de acuñación.

IV.II.V. Agrupamientos

IV.II.V.I. Agrupamiento según XRF y VIMP

Como se acaba de mencionar las diferentes composiciones químicas y mineralógicas serían uno de los factores que afectarían a los agrupamientos observados mediante VIMP. Haciendo uso de los datos obtenidos por XRF del mismo conjunto monetario (Del Hoyo-Meléndez *et al.*, 2015) se representaron los porcentajes en peso de cobre frente a plata y de plomo frente a plata como se muestran en la Figura II.14.

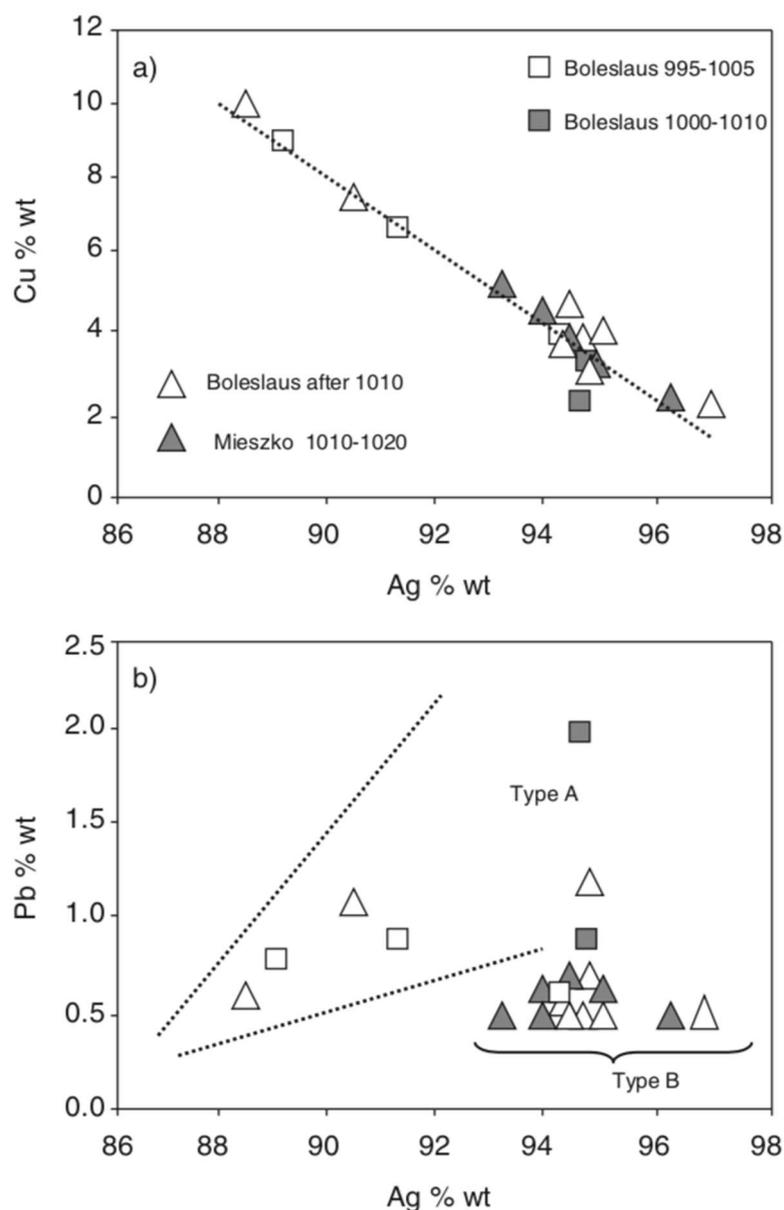


Figura II.14. Porcentajes de cobre frente a plata a) y de plomo frente a plata (arriba b) para el conjunto estudiado de monedas. Datos de XRF recogidos de Del Hoyo-Meléndez *et al.*, 2015. (Doménech-Carbó *et al.*, 2017).

Se puede observar que, si bien en la Figura II.14.a) existe una buena correlación entre los porcentajes de plata y cobre, en el caso de plomo frente a plata esta no relación no se observa, pero si se emplea la agrupación anterior de las muestras en A y B se observa un comportamiento distinto dentro de cada grupo. Esto daría fuerza a la hipótesis de que emplearon dos fuentes de metal distintas (Del Hoyo-Meléndez *et al.*, 2015). Donde el grupo A sería en el que se usó plata que contendría una proporción relativamente elevada de plomo mientras que el grupo B se trataría de aquellas monedas cuya plata procedería de un proceso de refinado más elaborado.

Aunque dichos procesos ya eran empleados desde la antigüedad en diferentes regiones (Uzonyi *et al.*, 2000; Ingo *et al.*, 2004), la hipótesis más razonable es que las monedas de grupo A corresponderían a una producción basada en minerales locales, con escaso o

nulo refino, mientras que las monedas del grupo B se habrían fabricado a partir de monedas de importación, que habrían estado sometidas a un proceso de refino más avanzado.

Se llevó a cabo un agrupamiento adicional cruzando datos de ambas técnicas. Este tratamiento serviría de base al realizado en un estudio posterior en estatuas de bronce en el que la relación entre las intensidades de las señales de reducción de los productos de corrosión de plomo y cobre ha podido emplearse como herramienta de datación (Doménech-Carbó *et al.*, 2016). Por lo que resultó pertinente la aplicación de la misma idea a objetos de Plata. En la Figura II.15 se representan los cocientes de las intensidades $i_p(C_{Cu})/i_p(C_{Pb})$ frente a los porcentajes en peso de Cobre y Plata respectivamente.

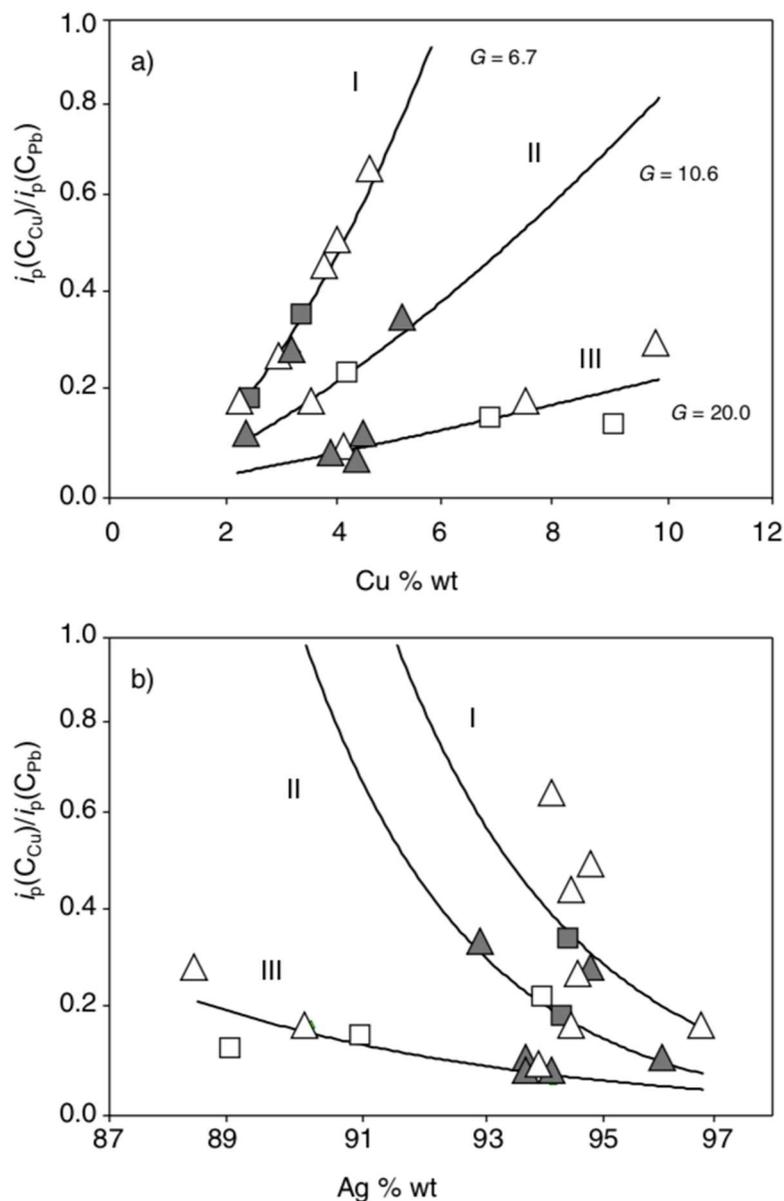


Figura II.15. Representaciones de $i_p(C_{Cu})/i_p(C_{Pb})$ frente al porcentaje de cobre y plata para el conjunto de monedas estudiadas. Cuadrados claros: Boleslaus 995-1005; Cuadrados oscuros: Boleslaus 1000-1010; Triángulos claros: Boleslaus después del 1010; Triángulos oscuros: Mieszko 1010-1020. Las líneas a las gráficas de las ecuaciones 11 con los parámetros siguientes: $g = 0,33$ y $G = 6,7; 10,6; 20,0$ respectivamente, (Doménech-Carbó *et al.*, 2017).

Estas representaciones muestran que el conjunto monetario estudiado puede dividirse en tres agrupaciones distintas (I-III) que se superponen con las agrupaciones composicionales (A-B) previas. Todo ello sería compatible con la hipótesis de que las diferencias texturales y de composición, que a su vez serían reflejo de las diferentes técnicas de producción metalográfica, estarían asociadas a tres procesos de acuñación diferenciados.

IV.II.V.II. Experimentos de VIMP y FIB-FESEM sobre monedas de Plata del S. XIX

Para refrendar la hipótesis de que cecas distintas darían señales voltamperométricas diferentes y dado que no se disponía de acceso al conjunto monetario polaco, se realizó una tanda de experiencias de VIMP y FIB-FESEM sobre una muestra de dos monedas de Plata del siglo XIX.

La técnica FIB-FESEM combina el grabado químico de la muestra mediante un haz de iones con la microscopía electrónica de barrido para obtener imágenes de alta resolución a nivel del nanómetro. Esta herramienta puede ser considerada como micro-invasiva ya que el haz de iones excava trincheras rectangulares de unos 10 μm de lado y una profundidad de hasta 15 μm , por lo que estas incisiones no son visibles a simple vista.

En estas trincheras, como puede observarse en la Figura II.16, aparecen a manera de estratos las capas de corrosión más externas y se obtiene una imagen en la que se percibe el contraste entre distintas fases, así como la estructura granular de las capas de productos de corrosión, pudiendo llegar eventualmente hasta el núcleo metálico.

En las fotografías b) y d), obtenidas a mayor número de aumentos, se muestran las monedas DF01 con un porcentaje en peso de cobre de 1,5 % y DF02 cuyo porcentaje es de hasta un 15 %. DF01 presenta una primera capa porosa seguida de otra surcada de galerías mientras que en DF02 solo estaría presente esa segunda capa. En paralelo, es posible trazar un perfil composición/profundidad utilizando la detección por dispersión de energías (EDX).

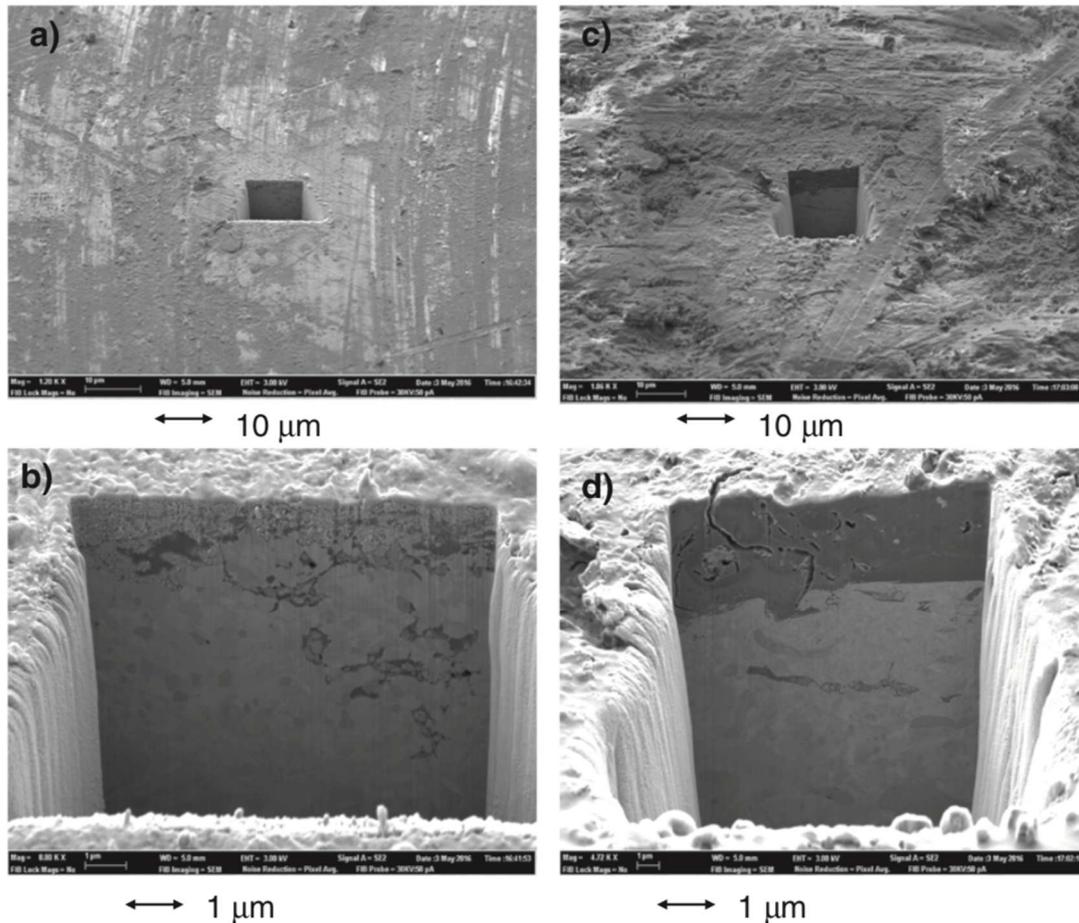


Figura II.16. Imágenes FIB-FESEM de una trinchera de 10 de lado y 15 de profundidad practicada mediante FIB en una región seleccionada en las monedas DF01 a) y b) y en DF02 c) y d) (Doménech-Carbó et al, 2017).

Los datos obtenidos indican que en ambos casos se produce un enriquecimiento gradual en Cobre al acercarse a la superficie llegando hasta 5,60 % en DF01 y 25 % en DF02. Sin embargo, la observación más destacada es que, peses a la semejanza en composición - se trata de monedas nominalmente de plata- existe una marcada diferencia en las características de las capas de corrosión, lo que sugiere una metalografía diferente.

La respuesta obtenida por VIMP sobre las mismas monedas se muestra en la figura II.7 y concuerda con los datos de FIB-FESEM ya que, aunque ambas monedas son de una edad y composición similares, las respuestas voltamperométricas son diferentes tanto en el recorrido anódico como en el catódico.

Por añadidura, el cociente de intensidades de los picos catódicos C_{Cu} y C_{Pb} , $i(C_{Cu}) / i(C_{Pb})$, es claramente mayor que los obtenidos para las mucho más antiguas monedas de Plata de la serie polaca estudiada, lo que está de acuerdo con la mayor antigüedad de las segundas y concuerda con el trabajo de datación antes mencionado (Doménech-Carbó et al., 2016).

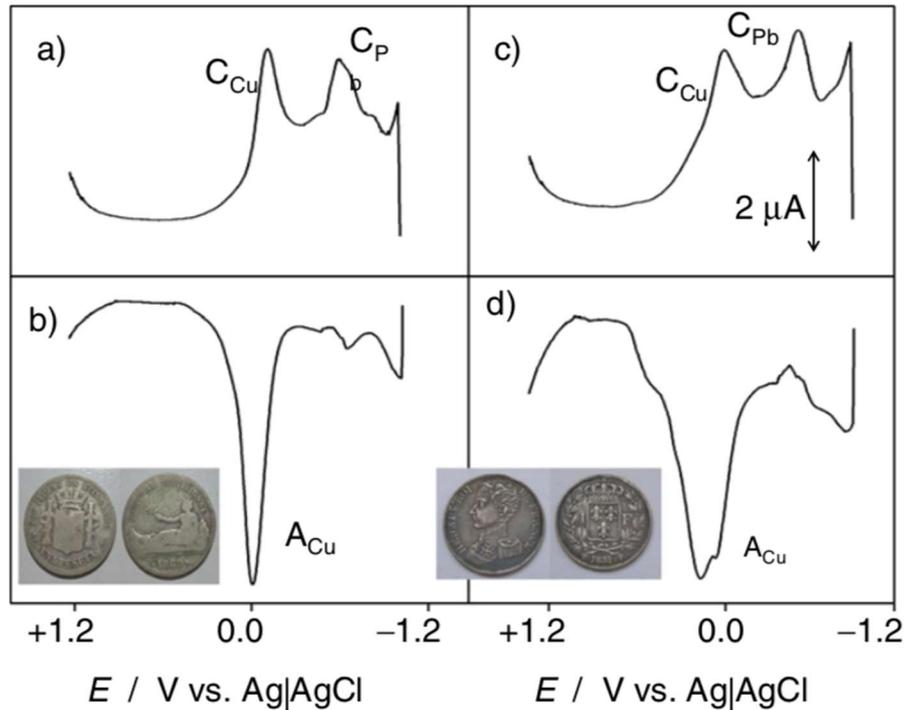


Figura II.17. Voltamperometrías de onda cuadrada: Moneda DF02 a y b) y DF01 c y d). Transferidos a electrodos de grafito por el protocolo "one-touch". En a) y c) se muestran los barridos catódicos iniciados a +1,25 V y en c) y d) los anódicos iniciados a -1,05 V. Altura del impulso de potencial 4mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV, (Doménech-Carbó et al., 2017).

IV.II.V.III. Modelos cinéticos para corrosión a largo plazo

Se trató, por último, de explicar las distintas agrupaciones que se muestran en la Figura II.15, empleando el modelo cinético de corrosión a largo plazo. Es bien sabido que bajo condiciones normales la corrosión de los metales es un proceso electroquímico en el cual la reacción anódica es la oxidación del metal y la catódica la reducción del oxígeno y que éstas ocurren en diversos lugares de la superficie del metal cubierta por una fina capa de electrolito y que en principio podríamos considerar aleatorios y esencialmente irreversibles.

Siguiendo el modelo de Venkatraman (Venkatraman *et al.*, 2011), las expresiones de Butler-Volmer para las densidades de corriente en el caso del metal oxidándose y el oxígeno reduciéndose serían (ecuaciones II.1 y II.2):

$$i_{M/M^{n+}} = i_{M/M^{n+}}^0 \exp\left(\frac{n(1-\beta_{M/M^{n+}})F}{RT} (E_{\text{corr}} - E_{M/M^{n+}}^0)\right) \quad (\text{II.1})$$

$$i_{O_2/OH^-} = i_{O_2/OH^-}^0 \exp\left(-\frac{Fm\beta_{O_2/OH^-}}{RT} (E_{\text{corr}} - E_{O_2/OH^-}^0)\right) \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2}^{\text{satur}}}\right) \quad (\text{II.2})$$

Donde:

- m , número de electrones transferidos durante la etapa de reducción del O_2 .

- $i_{M/Mn+}$, es la densidad de corriente en la oxidación del metal.
- $i_{O_2/OH-}$, es la densidad de corriente en la reducción del oxígeno.
- $\beta_{M/Mn+}$, es el coeficiente de transferencia electrónica del metal.
- $\beta_{O_2/OH-}$, es el coeficiente de transferencia electrónica del oxígeno.

En este modelo la corriente de corrosión $i_{corr} = i_{M/Mn+} = -i_{O_2/OH-}$ quedaría limitada por la difusión de O_2 a través de la capa de electrolito o cinéticamente por la velocidad de las reacciones de transferencia electrónica. Tras esta etapa inicial la modelización de la corrosión incluye la consideración de la conductividad, porosidad y grosor de las capas de óxido, la diferencia de potencial de contacto y la resistividad de la interfase metal-óxido (Cole *et al.*, 2011).

El análisis en detalle del anterior modelo resulta complicado por la necesidad de evaluar un cierto número de parámetros ajustables independientes. Es por ello que, en general, para describir la corrosión de metales a largo plazo se han empleado aproximaciones empíricas basadas en funciones potenciales a las cuales se trata de ajustar los datos experimentales (Spence *et al.*, 1992; Morcillo *et al.*, 1993).

En este contexto, la oxidación del metal M puede tratarse utilizando la cinética de reacciones en estado sólido, en la cual el grado de avance de una reacción se expresa como la fracción de conversión, α , que toma valores entre 0 y 1 y que se define como la fracción molar de producto obtenido, siendo 1 cuando todo el reactivo ha pasado a producto. Es habitual que muchas ecuaciones cinéticas sean expresadas como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^\gamma \quad (II.3)$$

Entonces, se puede inferir la cantidad neta de óxido metálico por unidad de superficie a partir de la disminución en la cantidad de metal. Sea C_M la cantidad inicial del metal M y $\alpha = x_{Mox}/C_M = 1 - x_M/C_M$ con lo que la ecuación anterior podría expresarse como:

$$\frac{dx_M}{dt} = -C_M K_M x_M^{-\gamma} \quad (II.4)$$

Ecuación que una vez integrada se transformaría en las siguientes expresiones:

$$x_M = [C_M^{1+\gamma} - (1+\gamma)C_M K_M t]^{-\frac{1}{1+\gamma}} \quad (II.5)$$

$$x_{Mox} = C_M - [C_M^{1+\gamma} - (1+\gamma)C_M K_M t]^{-\frac{1}{1+\gamma}} \quad (II.6)$$

Siendo K_M la constante cinética de velocidad representativa de la cinética para el proceso de oxidación en estado sólido. En el caso de las monedas que contienen, además, cobre y plomo la corrosión puede aproximarse a la de una aleación que contiene dos metales susceptibles de oxidarse, con concentraciones superficiales, C_{Cu} y C_{Pb} . Desde aquí se pueden plantear dos situaciones límite:

Caso límite 1

En primer lugar, los dos metales estarían concentrados en diferentes lugares y formarían “celdas” electroquímicas aisladas. Bajo esta suposición, el proceso de oxidación ocurriría de manera independiente con su propia constante cinética para cada uno de los metales. Esto supone que los productos de corrosión de cobre y plomo formarían depósitos independientes en la superficie metálica.

De acuerdo con ello, las corrientes de reducción de los productos de corrosión de cobre y plomo medidas en los experimentos voltamperométricos bajo unas condiciones fijas satisfarían la expresión (ecuación II.7):

$$\frac{i_p(\text{Cuox})}{i_p(\text{Pbox})} = g \frac{x_{\text{Cuox}}}{x_{\text{Pbox}}} = g \frac{C_{\text{Cu}} - [C_{\text{Cu}}^{1+\alpha} - (1+\alpha)C_{\text{Cu}}K_{\text{Cu}}t]^{\frac{1}{1+\alpha}}}{C_{\text{Pb}} - [C_{\text{Pb}}^{1+\delta} - (1+\delta)C_{\text{Pb}}K_{\text{Pb}}t]^{\frac{1}{1+\delta}}} \quad (\text{II.7})$$

Siendo g la constante electroquímica que expresa, que expresa la relación entre las respuestas voltamperométricas específicas de los productos de corrosión de cobre y plomo. La baja concentración de plomo provocó una gran dispersión de datos al utilizar la expresión anterior por lo que no se pudieron obtener resultados concluyentes.

Caso límite 2

Un segundo posible modelo de corrosión a largo plazo supone que los metales estarían mezclados íntimamente en tal grado que serían oxidados de manera simultánea estableciéndose una competencia entre ellos. La velocidad de corrosión sería entonces (ecuación II.8)

$$i_{\text{Corr}} = -i_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = i_{\text{Cu}/\text{Cuox}} + i_{\text{Pb}/\text{Pbox}} \quad (\text{II.8})$$

Que una vez transformada a una ecuación de velocidad en estado sólido quedaría:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_{\text{Cu}}(1-\alpha_{\text{Cu}})^{\alpha} + K_{\text{Pb}}(1-\alpha_{\text{Pb}})^{\delta} \quad (\text{II.9})$$

Donde α representaría el grado de avance de la reacción medido a partir de la cantidad de O_2 consumido hasta el momento. Suponiendo que todas las monedas han sufrido un historial de corrosión similar la ecuación II.7 se transforma en:

$$\frac{i_p(\text{Cuox})}{i_p(\text{Pbox})} = g \frac{C_{\text{Cu}} \left\{ 1 - [C_{\text{Cu}}^{\alpha} - h_{\text{Cu}}]^{\frac{1}{1+\alpha}} \right\}}{C_{\text{Pb}} \left\{ 1 - [C_{\text{Pb}}^{\delta} - h_{\text{Pb}}]^{\frac{1}{1+\delta}} \right\}} \quad (\text{II.10})$$

Siendo h_{Cu} y h_{Pb} constantes dependientes del tiempo de corrosión y que representarían el grado de recubrimiento de la superficie metálica por el óxido del metal en cuestión.

Para poder resolver la ecuación II.9 en el caso límite 2) sería necesario disponer de una relación entre α , α_{Cu} y α_{Pb} . Una posibilidad consiste en considerar la siguiente aproximación para un momento determinado en el tiempo de corrosión y que la cantidad de productos de corrosión de cobre, que es el componente mayoritario, puede ser aproximada por la ecuación II.6.

Entonces la cantidad de productos de corrosión de plomo sería la diferencia entre un término G , constante, y los productos de corrosión de Cobre generados de manera que se cumpliría:

$$\frac{i_p(\text{Cuox})}{i_p(\text{Pbox})} = g \frac{C_{Cu} \left\{ 1 - [C_{Cu}^\alpha - h_{Cu}]^{\frac{1}{1+\alpha}} \right\}}{G - C_{Cu} \left\{ 1 - [C_{Pb}^\delta - h_{Pb}]^{\frac{1}{1+\delta}} \right\}} \quad (\text{II.11})$$

Esta ecuación predice una relación entre el cociente de intensidades $i_p(\text{Cuox}) / i_p(\text{Pbox})$ con la composición de la aleación base que es consistente con los datos experimentales de la figura II.5 usando un valor de $g = 0,33 \pm 0,01$ que sería común para todas las monedas y un valor de G que dependería de los distintos tipos de muestra.

Como resultado, a igualdad de “historia de corrosión”, se podría relacionar el parámetro semiempírico G con la ceca de donde proviene una moneda, al reflejar los valores de dicho parámetro el efecto sobre el proceso de corrosión de la ceca de procedencia. Este planteamiento queda avalado por la diferente respuesta electroquímica de las monedas DF01 y DF02 que, a su vez, pese a su similar composición, manifiestan diferentes propiedades texturales (véase la Figura II.16 y la Figura II.17) por lo que estas diferencias podrían estar causadas por los procesos de fabricación distintos.

En el caso de las monedas polacas representadas en la Figura II.14, y dado que fueron producidas en un intervalo de tiempo relativamente corto y no parecen existir grandes diferencias en cuanto a su estado aparente de corrosión, cabe aceptar la suposición de que la velocidad con que ha ocurrido la corrosión podría estar influida por las diferentes propiedades composicionales y texturales que se generaron durante el proceso de fabricación de las diferentes monedas.

En suma, que los tres grupos electroquímicos mencionados con anterioridad pertenecerían a monedas fabricadas en diferentes cecas y/o con diferentes materiales de partida.

Esta sería la situación en el caso de las dos monedas de plata de referencia DF01 y DF02, que pese a ser de la misma época, tener una composición similar y visualmente no presentar diferencias, poseen propiedades texturales distintas como se observa en las imágenes obtenidas por FIB-FESEM (Figura II.16).

De todo esto se podría inferir que el conjunto de monedas estudiadas podría haberse producido en tres cecas diferentes (I-III) y en cuya fabricación se emplearon materiales de dos procedencias distintas (A y B). Si se cruza la información preliminar sobre las monedas con las dos formas de agrupamiento mencionadas (tres cecas y dos fuentes de materiales distintas) se puede esbozar el esquema cronológico que aparece en la Figura II.18 y que justificaría las agrupaciones empleadas.

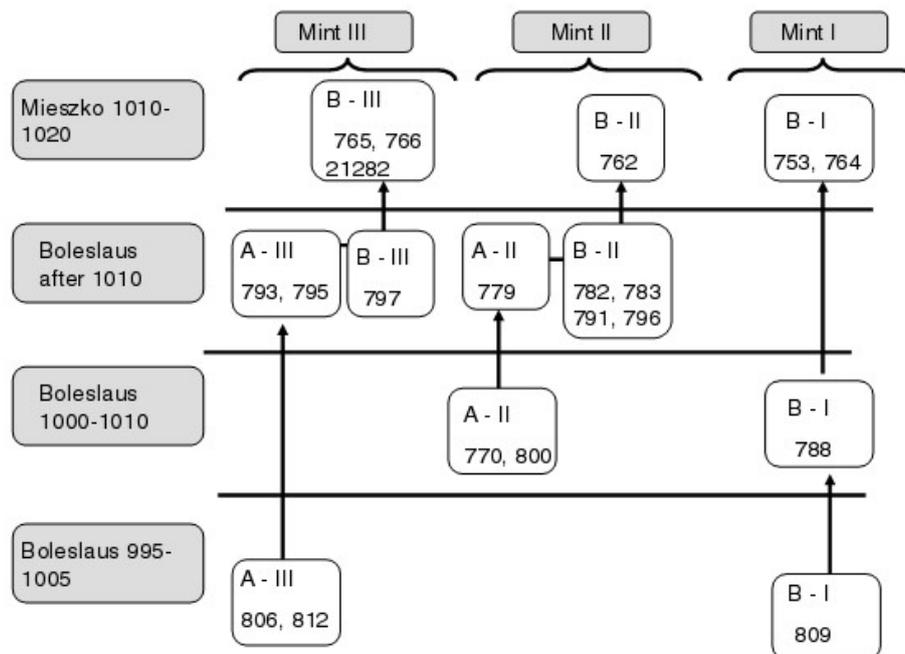


Figura II.18. esquema cronológico del agrupamiento de las monedas polacas estudiadas en el presente capítulo considerando que fueron acuñadas tres cecas distintas y se emplearon materiales procedentes de dos fuentes diferentes (Doménech-Carbó et al, 2012).

Estos resultados, que lógicamente deben ser contrastados con otros estudios numismáticos y arqueológicos, son consistentes con trabajos previos (Del Hoyo *et al.*, 2015; 2015) que señalaban la posibilidad de utilización en las mencionadas series monetarias de dos fuentes diferentes de materia prima, así como de una mejoría en las técnicas de fabricación con el tiempo.

El agrupamiento de esta producción monetaria en tres centros de producción diferenciados, derivado directamente de los datos voltamperométricos, evidencia la capacidad de la VIMP de proporcionar información arqueométrica que en principio resulta no accesible a otras técnicas analíticas.

V.III. Análisis electroquímico de dorados de altares valencianos de los siglos XV a XX

IV.III.I. Introducción

En la región que actualmente ocupa la Comunidad Valenciana se hizo un uso intensivo de láminas delgadas de oro en la ornamentación eclesial entre los siglos XV y XX (González, 1997; Baixauli-Juan, 2001) de tal manera que en dicha zona este tipo de objetos tiene un gran interés en los ámbitos de la conservación y restauración. Aparte de las dificultades asociadas al análisis que son consustanciales a los objetos metálicos arqueológicos, este tipo de piezas presenta dificultades adicionales, por un lado, está la inercia electroquímica del oro y por otro la particular estructura de los dorados que suelen estar configurados como capas sucesivas de diferentes materiales.

En el presente capítulo se presenta una aplicación de la VIMP junto al protocolo de muestreo *one-touch* para el estudio de un conjunto muestras de dorados pertenecientes a altares de iglesias de la Comunidad Valenciana.

Este conjunto muestral cubre una temporalidad de cinco siglos empezando en el S. XV y aunque puedan existir variaciones entre los distintos talleres o en las procedencias de los materiales empleados, los datos documentales existentes (contratos, memoriales, etc.) indican que la técnica se mantuvo básicamente inalterada tanto geográficamente como en el tiempo (Ferragud, 2015). En la Figura III.19 se muestra uno de los altares estudiados en el que se aprecia el uso intensivo que se hizo del dorado como elemento ornamental en las iglesias valencianas.

Existen dos características favorables a la hora de realizar un estudio comparativo en este grupo de muestras y es que por un lado existe información detallada de la autoría y la fecha de fabricación de los altares y, por otro, el área geográfica en la que se hallan distribuidos los altares es lo suficientemente reducida para suponer que las condiciones ambientales fueron -en principio- sensiblemente iguales para todas las muestras.

En este estudio se emplearon de nuevo la herramienta VIMP junto al protocolo de muestreo *one-touch* para transferir la muestra a electrodos de grafito que a su vez fueron parcialmente sumergidos en disoluciones acuosas de HCl y H₂SO₄.

Como han descrito otros autores la superficie de oro es sensible, entre otros factores, a los “procesos que supongan una inserción de energía en la muestra” (Burke y O’Mullane, 2000). Es a la luz de esto que se plantea la hipótesis de que los cambios composicionales del metal, en la técnica de preparación o en la edad de la pieza analizada pueden afectar a las señales voltamperométricas.

Para sustentar esta hipótesis y de manera simultánea se realizaron experiencias de microscopía de fuerza atómica (*atomic force microscopy*, AFM) y de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo con análisis de energía dispersiva de rayos X (*field-emission scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy analysis*, FESEM-EDX).



Figura III.19. Vista principal de el altar de San Jose en la Iglesia de la Asunción, Torrente (Valencia, España), creado en el año 1728 por Andreu Robres. Fotografía cortesía de X. Ferragud-Adam.

IV.III.II. Experimental

Las muestras estudiadas consistieron en fragmentos de dorados de aproximadamente 1 mm² de superficie extraídos de la vista principal de los retablos de origen con la ayuda de un escalpelo. Las extracciones se llevaron a cabo durante los procesos de restauración de los retablos por parte de profesionales del ramo a lo largo de diferentes campañas entre 2010 y 2016 habiéndose conservado para los diferentes análisis físico-químicos. La localización, autoría y fecha documentada de los altares se muestran en la tabla V.

Los dorados constan de una serie de capas superpuestas, la más interna está formada por una gruesa capa de yeso blanco, sobre ella una capa arcillosa, usualmente denominada “bol” y por último una finísima capa de oro, eventualmente cubierta de barniz o de pintura cuando se trata de dorados policromados. Esta estructura en capas puede apreciarse en una sección transversal de dorado en la Figura III.20

Tabla V Localización, autoría y fecha aproximada de finalización de los distintos altares estudiados.

Pieza	Descripción/localización	Autoría	Fecha
S1	Retaule de la Verge de L'Esperança, Iglesia de Santa María, Pego	Antoni Peris	1400-1405
S2	Retaule de la Verge de Gràcia, Iglesia de Sant Miquel Arcàngel, Enguera	Paolo de San Leocadio	1482-1484
S3	Retaule de la Verge de Gràcia, Iglesia de Nostra Senyora de Gràcia, Rugat	Nicolau Borràs	Ca. 1600
S4	Taules de Sant Vicent, Iglesia de Sant Jaume, Algemesí	Francisco Ribalta	1603-1605
S5	Organ, Iglesia de Sant Jaume, Algemesí	Gabriel Ximénez	Ca. 1609
S6	Retaule de Sant Martí, Iglesia de Sant Martí, Sogorb	Francisco Pérez	1630
S7	Retaule de les Ànimes, Iglesia de Sant Martí, Sogorb	Taller de Francisco Pérez	Ca. 1625
S8	Retaule de Santa Úrsula, Iglesia de Sant Martí, Sogorb	Taller de Francisco Pérez	Ca. 1625
S9	Retaule del Calvari, Instituto Luis Vives, València	Anónimo	Ca. 1675
S10	Retaule de Sant Pau, Institut Lluís Vives, València	Tomás Artigues	1723
S11	Retaule de la Pietat, Institut Lluís Vives, València	Anónimo	1723
S12	Retaule de Sant Josep, Iglesia de L'Assumpció, Torrent	Andreu Robres	1728
S13	Floró de la Capella de la Comunió, Iglesia de Sant Roc, Oliva	Anónimo	1749
S14	Retaule de la Verge de la Misericordia, Iglesia de Nostra Senyora de la Misericordia, Banyeres	Ramón Porta	1947
S15	Retaule de Sant Vicent, Iglesia de Sant Jaume, Algemesí	Ramón Porta	1954
S16	Retaule de Sant Bernat, Iglesia de Santa Caterina, Alzira	Elías Cuñat	1962

Para llevar a cabo las medidas electroquímicas pequeñas cantidades de oro fueron transferidas a electrodos de grafito aplicando el protocolo *one-touch*. Los electrodos así modificados se insertaron posteriormente en la celda electroquímica que contenían disoluciones de H₂SO₄ o HCl sin desoxigenar.

Esta no desoxigenación se realizó no solamente para poder mimetizar las posibles condiciones de operación en el caso de utilizar equipos portátiles, sino también para poder evaluar el efecto catalítico de dichos electrodos modificados con las muestras sobre la reacción de reducción electroquímica del oxígeno (*oxygen reduction reaction*, ORR), ampliando con ello el número de señales analíticas susceptibles de aportar información arqueométrica.

Las voltamperometrías se llevaron a cabo tanto en modo cíclico (*cyclic voltammetry*, CV), como de onda cuadrada (*square-wave voltammetry*, SWV). Además de las muestras también se analizaron de manera complementaria electrodos de oro que en determinados casos fueron sometidos a un proceso de pulido sobre mortero de ágata para simular el efecto del bruñido sobre la superficie de oro durante la fabricación de los dorados.

También se analizó la topografía de las muestras mediante AFM junto a análisis FESEM-EDX que se llevaron a cabo sobre diversos fragmentos de muestra dispuestos de forma que el análisis se llevara a cabo, respectivamente, sobre las superficies expuestas a la atmósfera de las láminas de oro y sobre secciones transversales del conjunto del dorado.

IV.III.III. Resultados y discusión

IV.III.III.I. Examen microscópico de las muestras

Primero se realizó una inspección de la estructura en capas de una sección transversal de las muestras mediante microscopías óptica y electrónica. En estas imágenes (Figura III.20.a) y Figura III.20.b)) se aprecian claramente las distintas capas de dorado. La primera capa es la lámina de oro en sí, seguida de otra capa formada por arcillas y colas de origen animal. Después, dos capas de yeso, la superior de yeso blanco mucho más delgada que la inferior de yeso más basto.

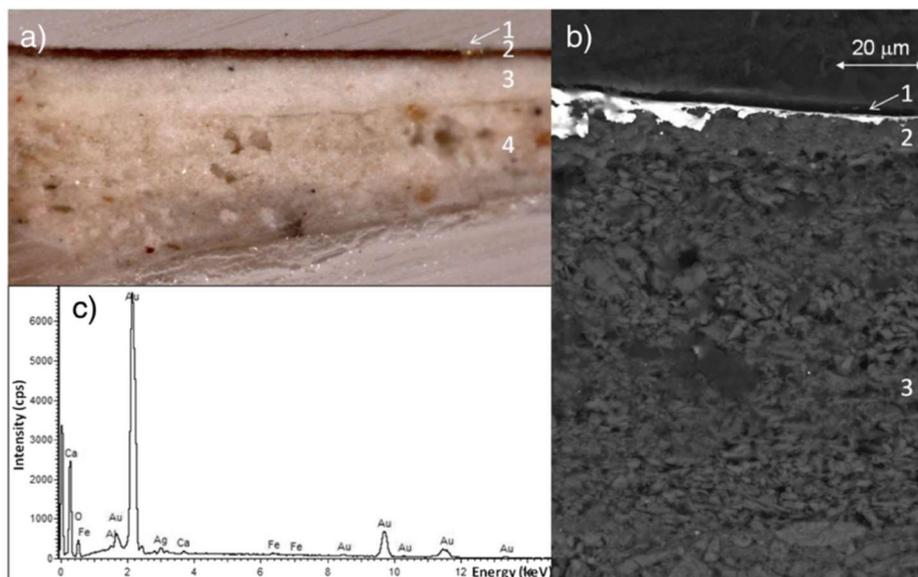


Figura III.20. Imágenes obtenidas mediante microscopía de la muestra S9, a) microscopía óptica, b) imagen de electrones secundarios mediante FESEM y c) Espectro EDX de la lámina de oro. Se han presentado numeradas las distintas capas: 1 lámina de oro, 2 capa de Bol, 3 lámina de oro, (Ferragud et al., 2017).

El análisis por FESEM/EDX reveló que las láminas de oro contenían este metal con elevada pureza, incluyendo mínimas proporciones de plata y/o cobre, lo que en principio no permitía establecer un criterio claro de agrupación muestral en base a datos de composición.

Con objeto de contrastar las posibles diferencias entre los dorados y realizar un agrupamiento de los mismos, se llevó a cabo en primer lugar un análisis de los datos de composición elemental de la capa arcillosa (segunda capa) mediante FESEM-EDX. Estos datos mostraron la posibilidad de realizar un agrupamiento de las muestras utilizando los porcentajes de Al_2O_3 y MgO , en la capa de bol junto al porcentaje de plata en la capa de oro.

La figura III.3 muestra un diagrama bidimensional combinando los porcentajes de Al_2O_3 y MgO en dicha capa. Puede observarse como las muestras parecen dividirse en dos

grandes grupos: las que muestran un bajo contenido en MgO (inferior al 5 % en masa), aparentemente independiente del porcentaje de alúmina (representados mediante cuadrados grises en el diagrama), y los que presentan mayores porcentajes de MgO (superiores al 5 % en masa) que además aparecen correlacionados con el porcentaje de Al_2O_3 (cuadrados blancos).

La distribución geográfica de estas muestras, que aparece como un inserto en la figura III.3, muestra que las primeras quedan al sur de la línea del río Xúquer, mientras que las segundas proceden de localidades al norte del mismo.

Cabe concluir entonces que se utilizaron materiales de al menos dos procedencias distintas en la preparación del bol, posiblemente incluso producciones locales. Sin embargo, del análisis elemental de la lámina de oro no se pudo obtener ningún agrupamiento a partir de la cantidad de plata presente aleada con oro.

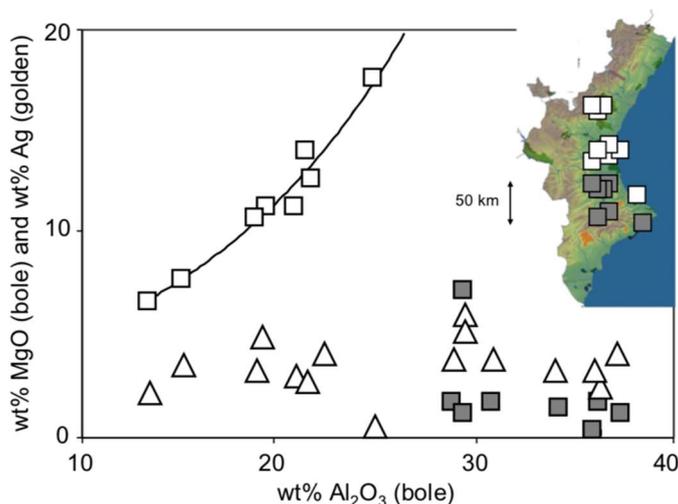


Figura III.3 Representación de los porcentajes en peso de MgO [cuadrados, cuadrados grises aquellas muestras con contenidos de alúmina mayor de 25 %] y Ag [triángulos] frente al de Al_2O_3 . Junto a la gráfica se ha insertado un mapa de la Comunidad Valenciana con la localización de las muestras. (Ferragud et al, 2017).

El examen por AFM de los dorados (figura III.4) reveló en todos los casos superficies con rugosidad suave o moderada con formaciones redondeadas de alrededor de unas 0,10 micras de tamaño. Las topologías de las muestras estudiadas puede considerarse coincidente con la observada en superficies de oro microcristalino sometidas a activación por plasma (Chen y Lipkowski, 1999), lo que estaría de acuerdo con la aplicación de un tratamiento mecánico de pulido y bruñido característico del proceso de dorado (Ferragud et al., 2017).

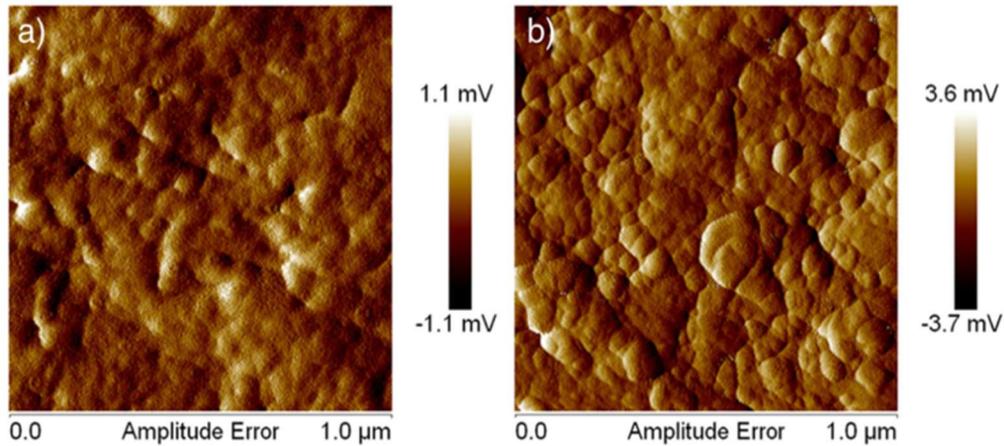


Figura III.4. Representación de los porcentajes en peso de MgO [cuadrados, cuadrados grises aquellas muestras con contenidos de alúmina mayor de 25 %] y Ag [triángulos] frente al de Al_2O_3 . Junto a la gráfica se ha insertado un mapa de la Comunidad Valenciana con la localización de las muestras. (Ferragud et al, 2017).

IV.III.III.II. Perfil voltamperométrico general

Para evaluar el efecto de los procesos de fabricación sobre las respuestas voltamperométricas de las muestras de dorados se partió de un electrodo de oro policristalino en contacto con disoluciones 0,10 M de H_2SO_4 (figura III.5.a)) y 0,10 M de HCl (figura III.5.b)). Durante el barrido anódico inicial aparece en ambos casos un pico de oxidación a +1,20 V (A_1) precediendo a un marcado incremento de la corriente a potenciales más positivos que, en principio, podemos atribuir a la reacción de evolución de oxígeno (*oxygen evolution reaction*, A_{OER}).

En el barrido catódico siguiente aparece un pico (C_1) a +0,60 V seguido de otro a -0,20 V que preceden a una intensa corriente catódica a partir de -0,50 V que corresponde a la reacción de evolución de hidrógeno (*hydrogen evolution reaction*, C_{HER}). El pico a -0,20 V puede atribuirse a la reducción del oxígeno presente en la disolución (*oxygen reduction reaction*, C_{ORR}).

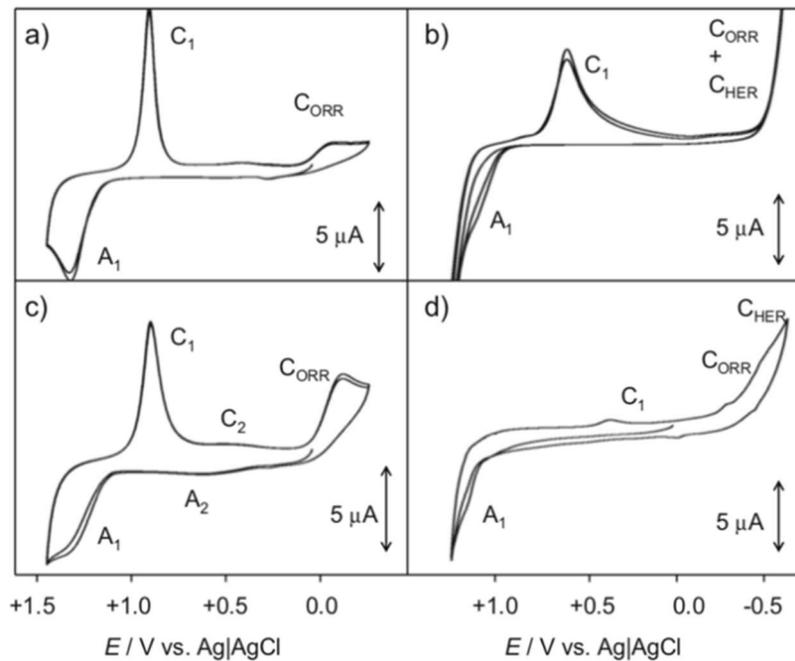


Figura III.5. Voltamperogramas cíclicos de: a) un electrodo de oro policristalino de oro en H_2SO_4 0,10 M, b) el mismo electrodo en HCl 0,10 M, c) el mismo electrodo sometido a un proceso de bruñido en HCl 0,10 M y d) una muestra de dorado en HCl 0,10 M. Velocidad de barrido 50 mVs^{-1} . (Ferragud et al, 2017).

Si el mismo electrodo (figura III.5.c) es sometido a un proceso de pulido sobre mortero de ágata (para simular el bruñido durante proceso de fabricación) se aprecia que la señal A_1 decrece en altura y se ensancha mientras que la señal C_{ORR} aumenta además de la aparición de un par de señales C_2/A_2 a +0,30 V.

Estos cambios, que reflejan la elevada sensibilidad de la respuesta electroquímica a los cambios en la superficie del oro, son asimismo consistentes con la posibilidad de generación de centros activos por vía electroquímica (Cherevko *et al.*, 2012; Jeyabharathi *et al.*, 2014).

Por último, se observó que una muestra de dorado actual transferida a un electrodo de nuevo por el protocolo *one-touch* produce respuestas similares, A_1 , C_1 , etc. (figura III.5.d)). Las muestras de dorados históricos, sin embargo, ofrecen una respuesta voltamperométrica algo más compleja, con apariencia de varias señales superpuestas en el pico A_1 y un incremento significativo de la señal A_2 como puede observarse en la figura III.24 en las que se comparan dos voltamperogramas cíclicos de la muestra S7 realizados en disoluciones 0,10 M de H_2SO_4 y HCl respectivamente.

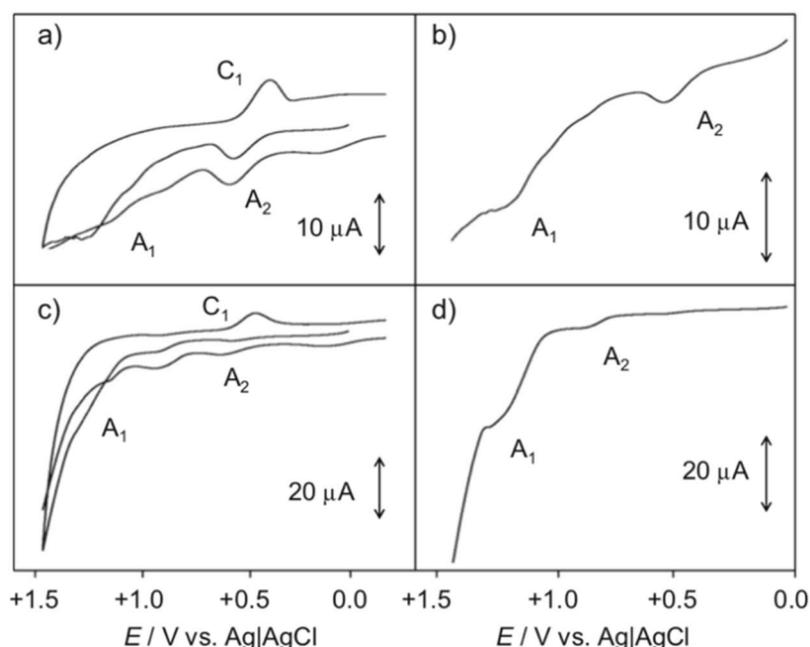
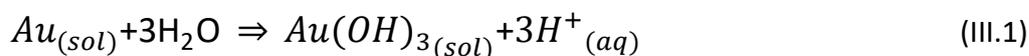


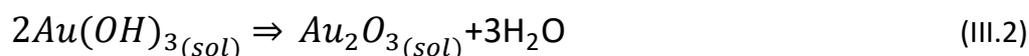
Figura III.6. Voltamperogramas cíclicos sobre electrodos de grafito modificados con alícuotas de la muestra S7 en contacto con disolución de H_2SO_4 0,10 M a) y b) o HCl 0,10 M c) y d). En b) y d) se muestran secciones ampliadas entre los -0,20 y +1,45 V durante el primer barrido anódico. Velocidad de barrido 50 mVs^{-1} . (Ferragud et al, 2017).

Para interpretar los resultados anteriores hay que remitirse a algunas características de la electroquímica del oro previamente descritas (véase el capítulo IV.III.). En las experiencias en que se empleó H_2SO_4 como electrolito la señal A_1 se debería a la oxidación del oro que consistiría en la formación de una película de óxido de oro (III) que, bajo ciertas condiciones (Burke y Nugent, 1997) forma una monocapa de óxido “impermeable” (óxido alfa) y una capa hidratada, porosa y amorfa (óxido beta) que crecería encima de la primera.

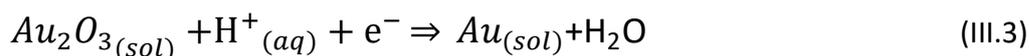
Tal y como se indicó anteriormente, por sencillez, se representará la oxidación del oro en el proceso A_1 como (Doyle et al, 2014):



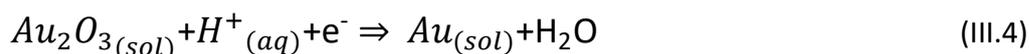
Simplificando (véase cap. IV.III.), el proceso anterior iría seguido de deshidratación para formar óxido áurico:



Que a su vez se reduciría nuevamente a Au metálico a través del proceso C_1 :



La señal C_1 está muy alejada de la señal A_1 , lo que corresponde a lo que se suele denominar una histéresis electroquímica. Este fenómeno se atribuye a la diferencia energética existente entre el óxido hidratado y el finalmente responsable del proceso C_1 (Doyle et al, 2014) (ecuación III.3):



Cuando se emplea HCl como electrolito se produce un aumento drástico de la señal A_1 aunque sin desplazamiento apreciable en la escala de potenciales. En este caso tendría lugar la oxidación del metal dando lugar a cloruro-complejos de oro (III) en disolución, pero parece plausible suponer que, en una primera etapa, o en paralelo a la anterior disolución oxidativa, se produce la oxidación con formación del mencionado óxido monocapa como surge el no desplazamiento de la señal A_1 y el mantenimiento de la elevada histéresis electroquímica con el pico C_1 claramente separado del anterior.

IV.III.III.III. Perfil voltamperométrico de dorados

En la figura III.7 se presentan los CV de: un electrodo de grafito sin modificar (figura III.7.a)), modificado con pan de oro moderno (figura III.7.b)) y modificado con la muestra S6 (figura III.7.c)) en contacto con HCl 0,10 M. De estas medidas se desprende que las señales A_1 y C_1 serían equivalentes a las obtenidas con electrodos de oro microcristalino, mientras que las señales A_2 y C_2 , que solamente están presentes en las muestras procedentes de altares, corresponderían a especies de oro asociadas a los procesos de envejecimiento del material.

En oro policristalino estas últimas señales podrían provocarse sometiendo a la muestra a un pretratamiento (por ejemplo, aplicando un potencial catódico durante un tiempo determinado (Burke y O'Mullane, 2000) y se interpretan como asociadas a centros activos o 'sitios activos' (*active sites*) de la superficie del metal. Se trataría de sitios con vacantes de átomos de oro, átomos intersticiales de oxígeno y/o defectos de coordinación.

Este fenómeno sería al menos parcialmente consistente con las imágenes de AFM donde se observa que las muestras de dorados antiguas presentan una topología más rugosa que las recientes.

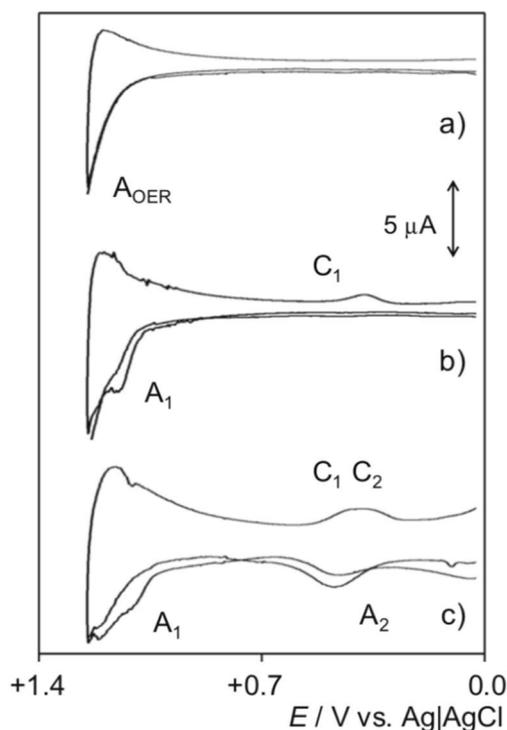


Figura III.7. Voltamperogramas cíclicos tras deconvolución semiderivativa de un electrodo de grafito sin modificar (a), modificado con pan de oro moderno (b) y modificado con la muestra S6 (c) en HCl 0,10 M. Velocidad de barrido 50 mVs^{-1} . (Ferragud et al, 2017).

En las muestras de dorados procedentes de altares se puede suponer que la intensidad relativa de las señales asociadas a los centros activos depende de dos causas que las afectarían de forma opuesta.

Por un lado, podría haber una generación inicial de centros activos durante el proceso de aplicación y bruñido del pan de oro que incrementaría su proporción respecto al oro policristalino inicial; por otro, el contacto con el entorno atmosférico produciría la adsorción de especies oxigenadas seguida de la inserción de átomos de oxígeno en el seno del metal mediante el conjunto de mecanismos englobados como *spillover* que determinaría un incremento paulatino de sitios activos con el tiempo.

IV.III.III.IV. Marcadores electroquímicos para la datación

El examen de los registros voltamperométricos a la luz de las anteriores consideraciones sugiere la posibilidad de plantear criterios electroquímicos de datación basados en el estudio de los procesos electroquímicos que afectan al oro.

Antes de ofrecer un modelo de datación se realizó un primer esbozo entre especímenes de dorados de distintas épocas. En la figura III.8 se muestran los SWV de superficies de oro modernas (un electrodo de oro policristalino y un electrodo de grafito modificado con una lámina de oro actual) sometidas a un proceso de abrasión en mortero de ágata para simular el proceso de bruñido en la fabricación del dorado.

Además, se realizaron SWV sobre muestras de dorados pertenecientes a siglos XVIII y XV. En ambos casos se empleó H_2SO_4 1,00 M como electrolito de soporte con el fin de incrementar la importancia relativa de las señales debidas a los centros activos de oro.

En el caso de las superficies de oro más recientes (las figura III.8.a) y figura III.8.b)), en el barrido anódico se observa un pico A_1 (+1,10 V) muy intenso precedido de picos de menor tamaño entre +0,20 y +0,70 V. Al continuar con el barrido esta vez hacia potenciales negativos se observan desdoblamientos en los picos C_1 y C_2 . En cambio, en las superficies de oro más antiguas (figura III.8.c) y figura III.8.d)) se pierden estos desdoblamientos quedando voltamperogramas más sencillos.

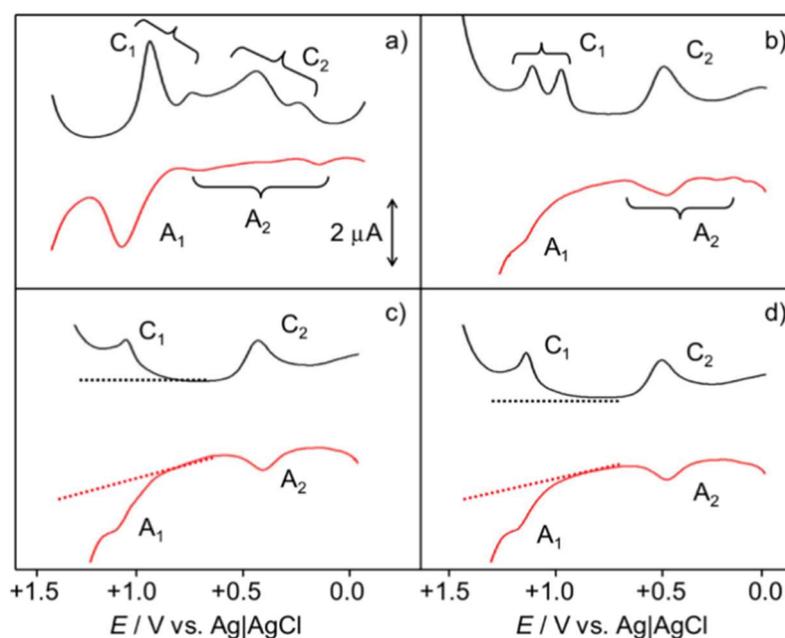


Figura III.8 SWV entre +1,45 y -0,05 V de a) electrodo policristalino de oro y de electrodo de grafito modificado con b) dorado actual bruñido con mortero de ágata, c) muestra S10 de 1723 y d) muestra S1 de 1405. Se empleó una disolución de H_2SO_4 0,10 M como electrolito. La línea negra corresponde al barrido catódico y la roja el anódico. Las líneas bases utilizadas en la medición de las intensidades de pico se han representado como líneas de puntos. Altura del impulso de potencial 4 mV. Frecuencia 5 Hz. Amplitud de onda cuadrada 25 mV. (Ferragud et al, 2017).

De lo dicho anteriormente se desprende que las superficies de oro más recientes presentan lugares de actividad electroquímica diferente, lo que lleva a desdoblamientos en los picos que no se observan en superficies de varios siglos de antigüedad. Por ejemplo, el desdoblamiento observado en el pico C_1 en la figura III.8.a) y figura III.8.b) procedería de la reducción de dos monocapas de óxido distintas.

Se ha sugerido que planos cristalográficos distintos, así como defectos cristalinos presentan diferentes potenciales de oxidación (Jeyabharati et al, 2014) lo que originaría el *splitting* de los picos. De hecho, se ha caracterizado cómo diferentes procesos de fundición y cristalización determinados que dan lugar a picos voltamperométricos (Jeyabharathi et al., 2014). Para nuestros propósitos interesa

destacar que parece producirse una variación sistemática de la respuesta voltamperométrica con la edad del dorado (*vide infra*).

De entrada, cabe esperar, que el efecto de un tratamiento abrasivo sobre la superficie de oro sería el dejar expuestos al electrolito planos y defectos que se encontraban a una pequeña distancia de la superficie. Piénsese que el protocolo *one-touch* es capaz de arrancar pequeñas porciones de oro de la superficie por lo que tratamientos más agresivos aun dejarían una huella mayor en la superficie.

De acuerdo con las consideraciones anteriores, se estudiaron una serie de parámetros electroquímicos que permitieran una relación unívoca con la edad de la pieza. En la figura III.9 se han representado el cociente de las intensidades de pico de las señales C_1 y A_1 , $i_p(C_1) / i_p(A_1)$ registradas en las muestras de dorados históricos estudiadas frente a la edad de los altares y, pese a la relativamente elevada dispersión de los datos se observa una tendencia a la disminución de dicho cociente con el aumento de la antigüedad de aquellos.

Dicha disminución podría interpretarse como resultado de un incremento progresivo de la irregularidad de la superficie metálica con la edad, lo que daría lugar a una mayor dificultad para la formación de Au_2O_3 a partir de la película de $Au(OH)_3$ generada electroquímicamente. Un efecto hasta cierto punto similar se ha descrito asociado al ataque a superficies de oro por parte de radicales OH generados durante la reacción de Fenton (Plumb *et al.*, 2011; Jeyabharathi *et al.*, 2014).

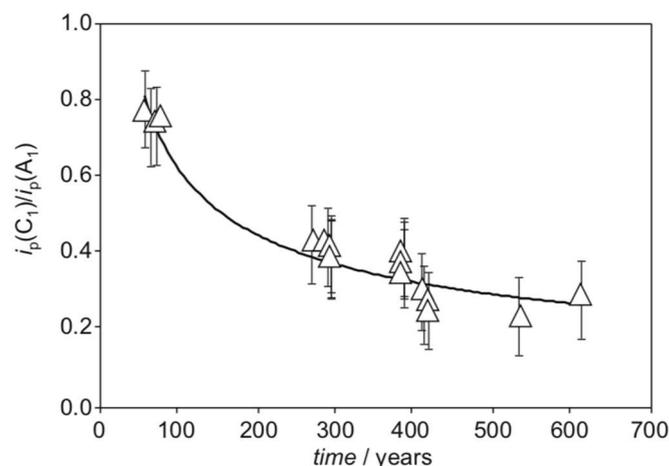


Figura III.9 Variación con la edad del cociente de corrientes $i_p(C_1)/i_p(A_1)$ de un voltamperograma como el de la **Error! No se encuentra el origen de la referencia..** (Ferragud *et al.*, 2017).

Otro parámetro estudiado fue la pendiente de las rectas de Tafel determinadas a partir de la parte inicial del pico anódico A_1 , midiendo la intensidad i que se registra a diferentes potenciales E . Para ello utilizaron las señales de onda cuadrada anteriores que permiten (figura III.9) una determinación satisfactoria de la línea base para la medida de intensidades.

Se utilizaron las representaciones de $\ln(i/i_p)$ frente a E en la región inicial de la señal A_1 (representaciones de Tafel) y las de $\ln((i_p-i)/i_p)$ frente a E en la región intermedia de dicha

señal (representación de Tafel modificada). Estas representaciones se han utilizado para la caracterización de productos de corrosión de plomo (Doménech-Carbó, *et al.*, 2016) y cobre (Doménech-Carbó *et al.*, 2010) por cuanto los respectivos parámetros de Tafel (pendiente y ordenada en el origen).

La figura III.9 muestra la variación de la pendiente de Tafel modificada con la edad de las piezas. Se ha utilizado esta representación ya que la pendiente de Tafel modificada es menos sensible a la selección de la línea base. Debe hacerse notar que en el caso de los electrodos de grafito durante la etapa de transferencia de muestra la superficie del electrodo sufre una abrasión más o menos intensa que hace que la corriente de fondo efectiva sea diferente para cada voltamperograma. Por ello no se puede suponer una línea base común en todas las experiencias.

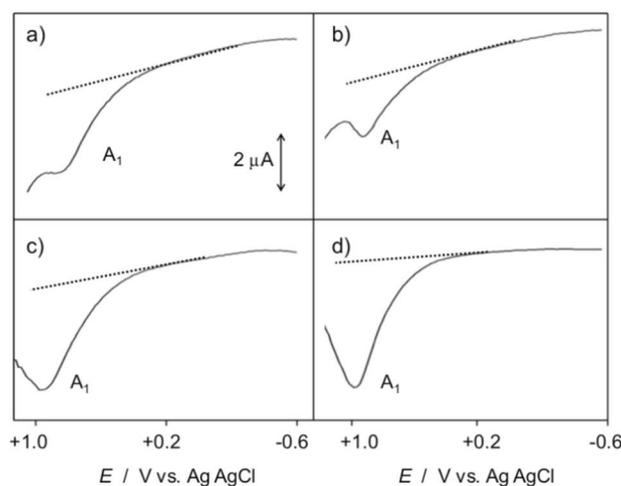


Figura III.10. SWV de electrodos de grafito modificados con las muestras a) S2, b) S4, c) S12 y d) S16 en contacto con una disolución 0,10 M de H_2SO_4 . Se llevaron a cabo barridos anódicos con un potencial inicial de -0,60 V. La línea punteada muestra la línea base utilizada en la medición de la altura de picos. Velocidad de barrido 50 mVs^{-1} (Ferragud *et al.*, 2017).

A partir de estos datos se representaron las pendientes de Tafel determinadas en las representaciones “modificadas” de $\ln((i_p - i)/i_p)$ frente a E respecto a la edad de las muestras que se recogen en la figura III.11. De nuevo aparece una elevada dispersión, aunque se observa una clara tendencia monótona descendente.

Esta tendencia puede achacarse a la acción ambiental determinante de la adsorción de especies oxigenadas y su posterior difusión hacia niveles sub-superficiales del metal (Burke *et al.*, 1994; Burke y Nugent, 1997) con la consiguiente formación de nuevos lugares activos, lo que hace variar la cinética del proceso de oxidación A_1 con formación de la monocapa de óxido.

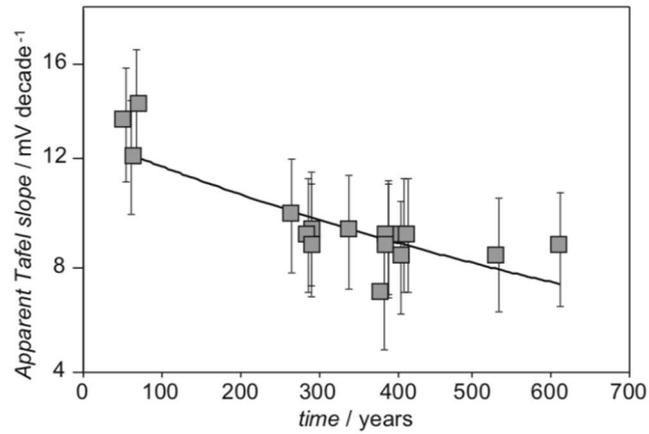


Figura III.11. Variación con la edad de la pendiente de Tafel modificada ($\ln[(i_p-i)/i_p]$ vs E) para las muestras estudiadas de dorados utilizando voltamperogramas como el de la figura III.8, (Ferragud et al, 2017).

En su conjunto, los datos voltamperométricos muestran regularidades que pueden asociarse a los procesos de envejecimiento de las superficies de oro y sugieren la posibilidad de establecer criterios electroquímicos de datación.

IV.IV. Análisis electroquímico de hilos de oro procedente de tejidos arqueológicos

IV.IV.I. Introducción

Conforme las técnicas orfebres se volvían más sofisticadas los usos ornamentales del oro avanzaban más allá de la fabricación de joyas, monedas o utensilios religiosos. Uno de estos nuevos usos era el empleo de oro en bordados, conocido desde la antigüedad y bien representado en el mundo romano, para el que se desarrollaron técnicas siendo algunas imitaciones parciales de otras, según algunos autores (Indictor *et al.*, 1988; Járó, 1990, 1995; Karatzani, 2006, 2007), utilizándose el oro como tejido propiamente dicho o acompañado de fibras orgánicas.

Las fibras (si se usaban) solían ser de origen animal (seda o lana) aunque también eran frecuentes las fibras vegetales como el cáñamo o lino. En los yacimientos arqueológicos estas fibras suelen estar ausentes y solo quedan los restos del metal.

Un caso interesante de estudio es el de varios restos de amortajamientos recuperados de varias necrópolis descubiertas en la ciudad de Valencia (España). Por un lado, se trata de cuatro muestras recuperadas de dos necrópolis de origen islámico y otra muestra obtenida de los restos de un recinto funerario que data de la época de ocupación romana.

Por ello se ha desarrollado una metodología de estudio de esta clase de tejidos que se basa en el empleo de microscopía electrónica de emisión de campo (FIB-FESEM) junto a la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas. FIB-FESEM ofrece información sobre la composición del núcleo metálico y las técnicas de manufactura empleadas mientras que la voltamperometría permite conocer la composición y propiedades texturales de la capa de corrosión.

Las respuestas voltamperométricas de electrodos de grafito modificados con las muestras son sensibles tanto a los cambios composicionales (principalmente el porcentaje de plata presente en la muestra que consiste en aleaciones mayoritariamente de oro y en menor proporción plata y cobre) como cambios texturales (rugosidad y porosidad) y que estarían relacionados tanto con las técnicas de fabricación empleadas como con la historia de envejecimiento de la muestra.

IV.IV.II. Experimental

En la tabla VI se muestra la información preliminar facilitada por los arqueólogos sobre las muestras de bordados de oro. Mientras que en la VII se describen las características morfológicas, así como el tipo de bordados de las distintas muestras, donde se pone de manifiesto las diferencias en métodos de bordado según el origen musulmán o romano de las muestras.

Tabla VI. Información preliminar facilitada sobre las muestras.

Código de la muestra	Periodo/yacimiento/fecha recuperación	Descripción
R.1 MIS004 U.E. 1389	Romano (S. II-III a.c)/Misericordia/Cañete	Fragmentos de hilos con longitudes entre 2 y 3mm, que consistían en tiras aplanadas mezcladas con sedimentos. No se encontraron restos de otros tejidos.
A.1 1ALM000U.E. 1464	Islámico (S. XI d.c.) / L'Almoína 1987	Fragmentos de tejido bordado alrededor de 30x5cm. Los hilos son tiras planas de una longitud máxima de 3mm.
T.1 1ALM000U.E. 10789	Islámico (S. XI-XIII d.c.) / L'Almoína 1987	Fragmentos de hilo separados de los sedimentos. Hay tiras simples T.1 o dobles T.2, de metal aplanadas, con longitudes entre 2 y 5 mm.
T.2 11ALM00 U.E. 10793	Islámico/ L'Almoína (2001)	Once fragmentos de tejido formando tiras aplanadas y espirales de oro (área 1-6 mm ²)
B.1 ALTA 48 U.E. 2318	Islámico/ Roterós-Alta (1997) 48-58	Varios fragmentos de tejidos, tiras aplanadas junto a restos de tierra.

En la figura IV.1 pueden observarse una serie de fotografías de las muestras R.1, A.1, B.1, T.1 y T.2 junto a distintos restos que los acompañaban.

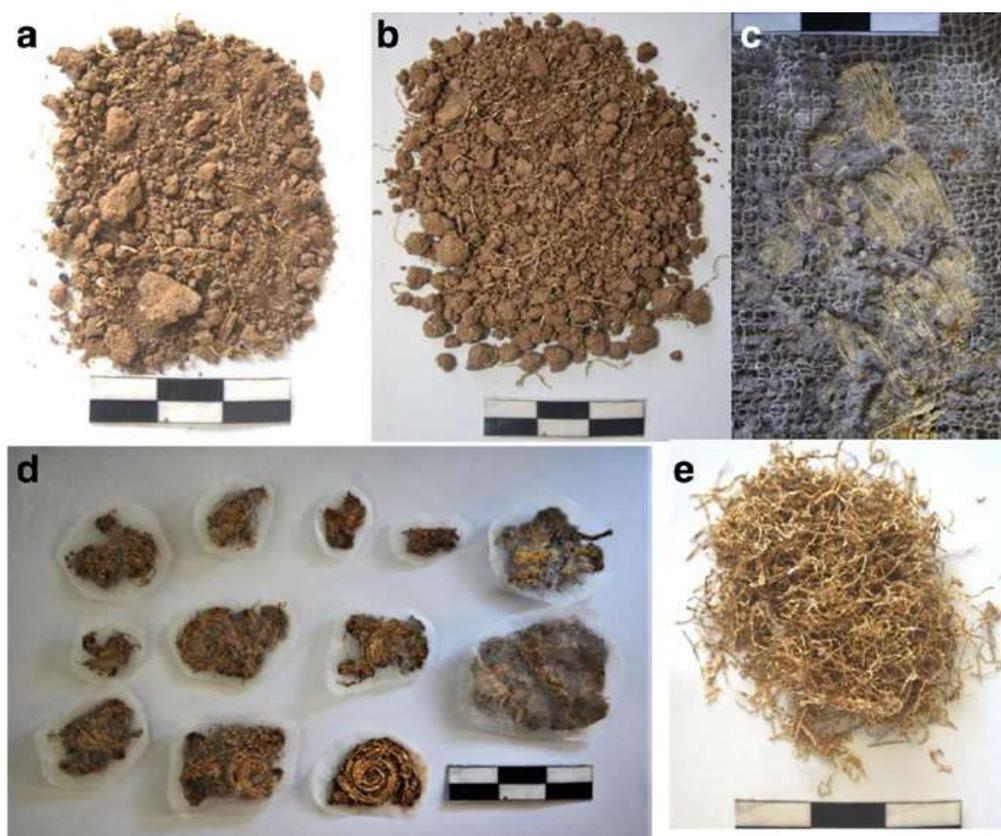


Figura IV.1 Imágenes de las muestras, a) origen romano R.1; b-e) origen islámico B.1, A.1, T.1 y T.2 respectivamente (Martínez et al., 2018)

De manera similar a como se procedió en el estudio de dorados procedentes de altares (véase capítulo IV.V.), se evaluaron las distintas respuestas obtenidas mediante la

aplicación de la voltamperometría de partículas inmovilizadas a electrodos de grafito modificados con las muestras descritas en la tabla VI en contacto con disoluciones de HCl y H₂SO₄.

Además, se obtuvieron imágenes y un análisis elemental de la superficie metálica mediante un microscopio electrónico de barrido (ULTRA 55 de Zeiss que llevaba acoplado un sistema para microanálisis mediante rayos X, Oxford-X Max). Se obtuvieron las imágenes de electrones secundarios trabajando a un potencial de 2 kV mientras que para el análisis elemental se empleó un voltaje de aceleración de 20 kV a una distancia de trabajo respecto al detector de rayos X de 6-7 mm.

Paralelamente se realizaron análisis semicuantitativos mediante el método ZAF para corregir errores en las medidas anteriores a causa de interacciones entre elementos. Como las muestras contenían incrustaciones de material del suelo de donde fueron recuperadas las muestras y en previsión de que podrían afectar a los análisis elementales se realizaron tres réplicas en distintas zonas a partir de las cuales se obtuvo el valor medio.

Se estudiaron también secciones transversales de algunos hilos, mediante FIB-FESEM equipado con un sistema dual que emplea simultáneamente un haz de electrones y otro de haz de iones de galio. Con este equipamiento se obtuvieron imágenes de electrones secundarios (también se llevaron a cabo análisis elementales con el mismo equipamiento descrito en el párrafo anterior).

Por último, se realizaron distintas experiencias electroquímicas sobre laminillas de oro que pudieron ser monitorizadas in-situ mediante un AFM multimodo (Digital Instruments VEECO *Methodology group*, USA) con un controlador *Nanoscope IIIa* que estaba equipado con un scanner tipo J. Se empleó H₂SO₄ 0,10 M como electrolito de contacto en una celda de tres electrodos. La topografía de las muestras se estudió en modo "contacto".

IV.IV.III. Resultados y discusión

IV.IV.III.I. FESEM-EDX y FESEM-FIB-EDX

En la tabla VII se recoge información sobre rasgos morfológicos obtenidos por medio de FESEM-EDX de las muestras de tejidos de oro. A continuación, se estudiaron los fragmentos de hilo mediante las imágenes de electrones secundarios.

La muestra R.1 presenta un patrón de bordado en Z que es característico tanto del origen romano como de la época de fabricación que se le atribuye. En otra imagen más ampliada se observan agregados microcristalinos de material que casi con total seguridad provienen del suelo del recinto funerario.

La ausencia de estrías u otras marcas de tensión sugiere que la técnica de fabricación consistió en martillar un trozo de oro hasta obtener una delgada lamina que posteriormente fue cortada en tiras del grosor deseado (Jaro *et al.*, 1990).

Por último, la presencia de poros muy pequeños estaría relacionada con procesos de corrosión de los elementos menos nobles de la terna Au-Ag-Cu. Esta causalidad se vería

avalada por estudios previos en los que se observaba la aparición de poros similares en aleaciones de platino y platino-cobre junto a otros elementos al aplicarle distintos potenciales (Meier *et al.*, 2012; Gallego *et al.*, 2013).

Tabla VII. Características morfológicas de los hilos de oro obtenidas por medio de FESEM-EDX.

Muestra	Grosor (μm)	Ancho (μm) tira	Ancho(μm) bordado	Giros/mm	Tipo trenzado
R.1	-	310	215-190	4	Z
A.1	-	330	210-150	5	S
T.1.1	4.1	410	-	3	S
T.1.2	4.0	320	350-570	3	S
T.2	3.4	410	370	3	S
B.1	2.6	490	420-440	5	S

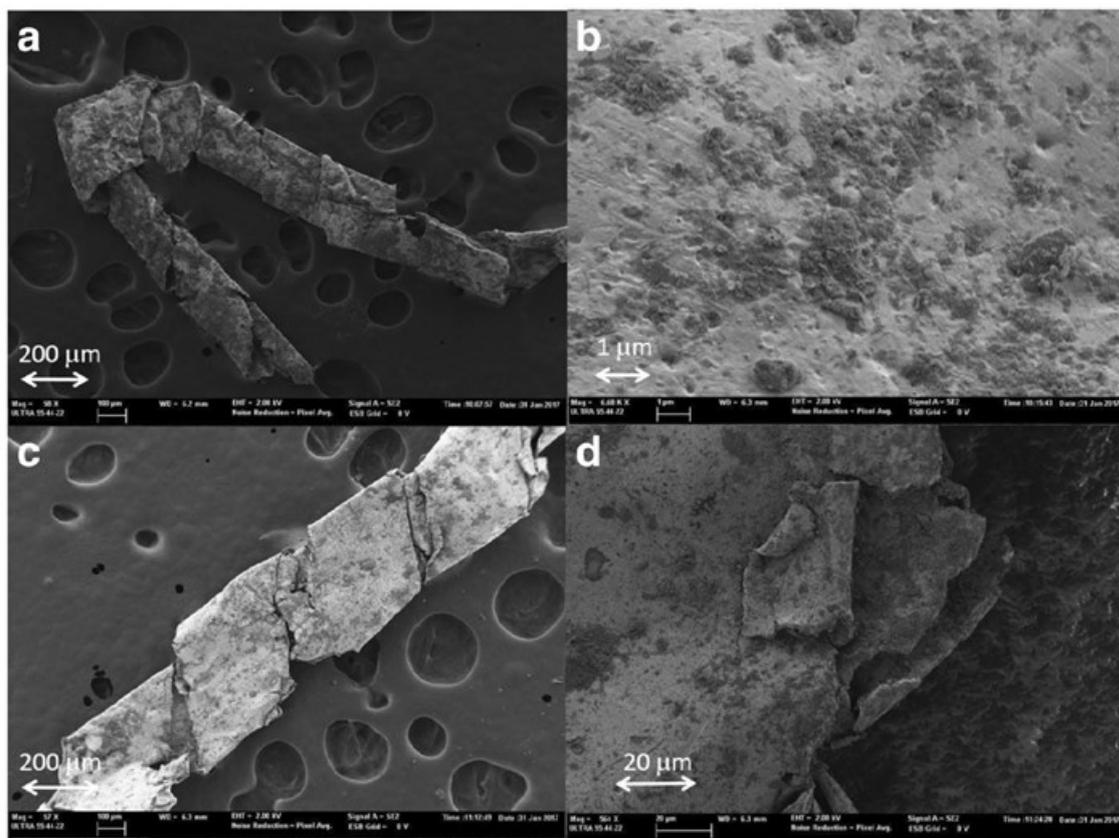


Figura IV.2. Imágenes de electrones secundarios de: a) tira de muestra R.1, b) detalle de la superficie de la muestra R.1, c) tira de muestra T.1.2 y d) detalle de la superficie de la muestra T.1.2. (Martínez *et al.*, 2018).

Las muestras T.1.1, T.2 y A.1 son de origen islámico, recuperadas del yacimiento de L'Almoína, de ellas se obtuvieron imágenes mediante electrones secundarios como se muestra en la Figura IV.21.

La muestra T.1.2 fue fabricada mediante la técnica de hilado del doble entorchado, en la figura IV.2.d) puede observarse como una tira de oro interna se encuentra envuelta en otra externa.

Las muestras T.2 y T.1.1 presentan micro estriaciones como se muestra en la Figura IV.21.b) que son características de aquellos tejidos fabricados mediante la técnica conocida como *'cast, drawn and rolled'*, estas mismas marcas también se encuentran presentes en la muestra B.1, perteneciente al yacimiento de Cisneros/Calle Alta, mientras que la muestra A.1 presenta una superficie suave por lo que habría seguido un proceso de fabricación similar al de la muestra R.1.

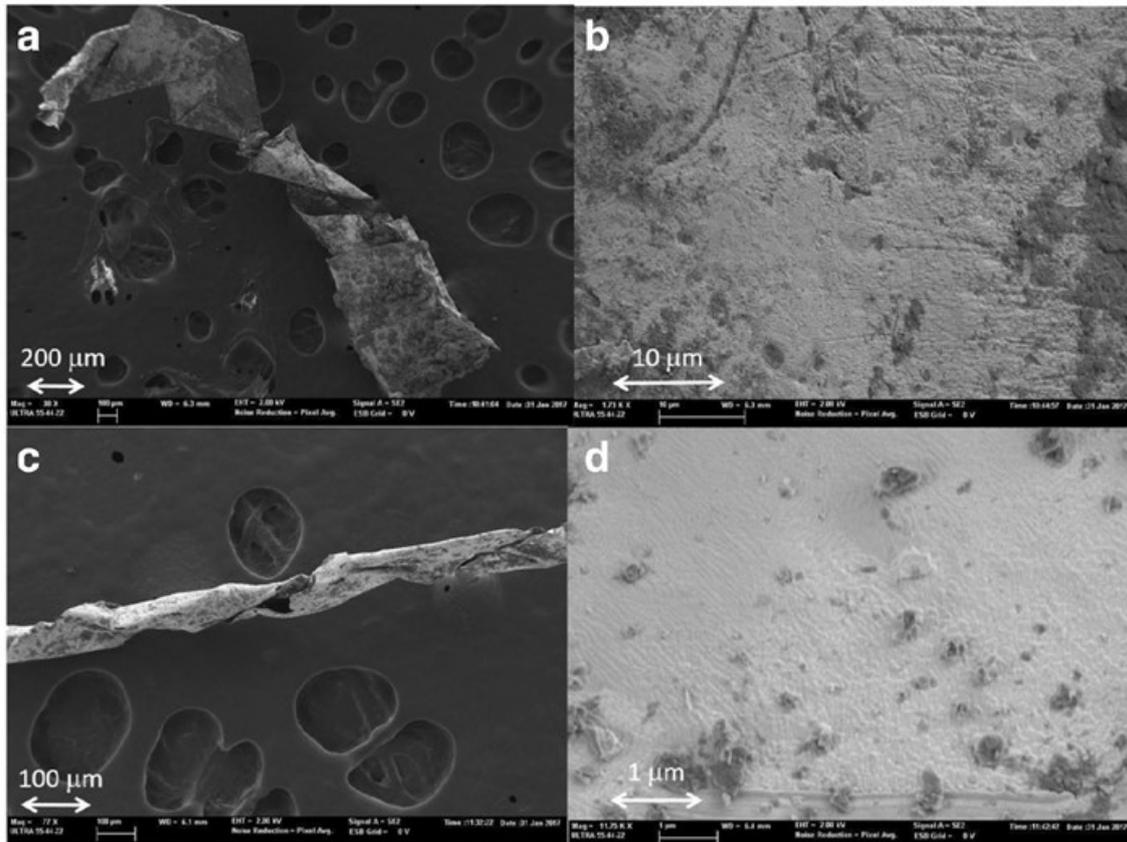


Figura IV.21. Imágenes de electrones secundarios de: a) tira de muestra T.2, b) detalle de la superficie de la muestra T.2, c) tira de muestra A.1 y d) detalle de la superficie de la muestra A.1. (Betlem et al, 2018).

El uso de FESEM asistido por FIB permitió obtener imágenes de electrones secundarios de secciones transversales de las muestras figura IV.4. Para ello se excavaron pequeñas trincheras en la superficie de la muestra. Las imágenes sirvieron para obtener el grosor de las muestras tabla VII que osciló entre 2,60 y 4,10 μm para el conjunto muestral.

Además, también sirvió para la confección de un perfil de concentraciones elementales con la profundidad como se ilustra en la figura IV.4.d).

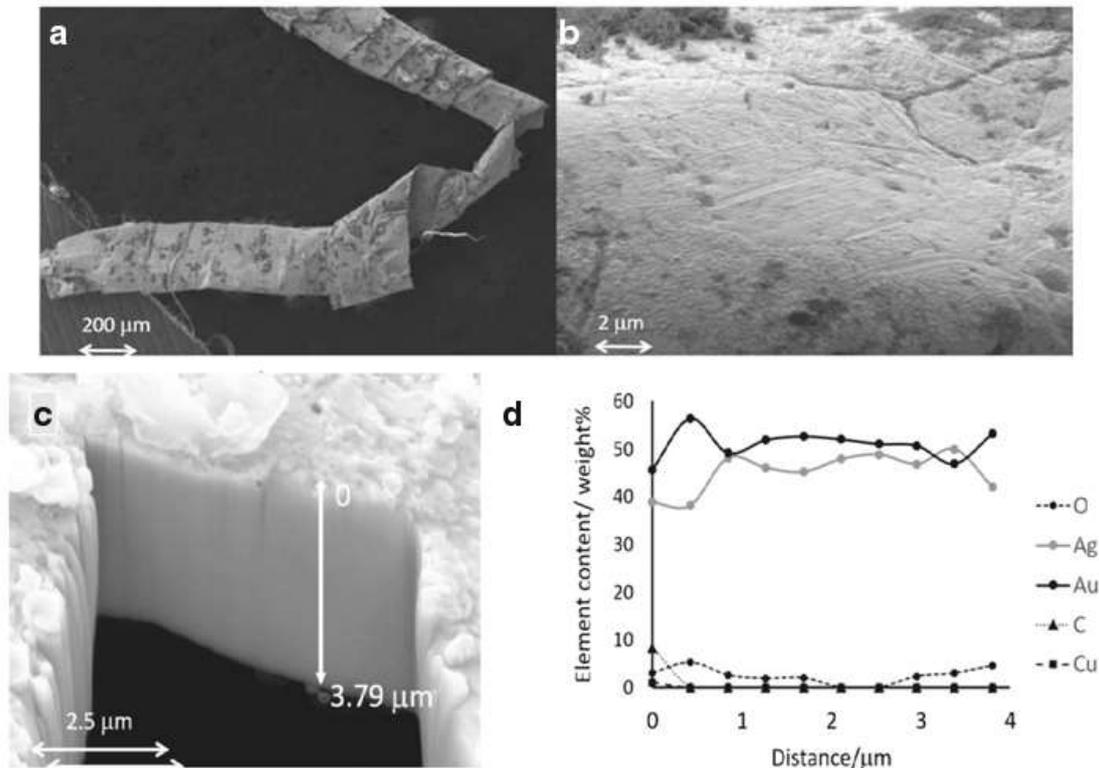


Figura IV.4. a) imagen de electrones secundarios de un fragmento una tira de la muestra B.1, b) detalle de la superficie de la muestra B.1, c) imagen de electrones secundarios de una trinchera practicada con FIB-FESEM en la muestra T.2 y d) variación con la profundidad de la concentración, análisis llevado a cabo mediante rayos X en la trinchera. (Betlem et al, 2018).

En la tabla VIII se recogen la composición química media (porcentaje másico) de la superficie de las muestras de hilo de oro obtenidas por FESEM-EDX-FIB. Todas las muestras están compuestas de una aleación de Au-Ag-Cu, aunque las proporciones varían enormemente entre ellas. Se distinguen dos grupos, aquellas muestras en las que el porcentaje en oro es superior al 80 % y aquellas en las que es inferior. Al primer grupo pertenecerían las muestras A.1 y R.1.

En el segundo grupo el porcentaje de plata es mayor que en el primer grupo. También se encontraron otros elementos como carbono, silicio y aluminio y que cabe atribuir a agregados microcristalinos de calcita y aluminosilicatos que se han ido transfiriendo desde el suelo a la muestra con el paso de los años.

Los análisis elementales llevados a cabo en las trincheras muestran que en la superficie y en sus inmediaciones hay una cierta disminución de la proporción de plata pero que ésta se mantiene sensiblemente constante en capas subsuperficiales. La disminución superficial de plata vendría causada por la mayor susceptibilidad de este elemento a los procesos de corrosión.

De manera similar el aumento de la cantidad de cobre en la superficie vendría dado por la acumulación de los productos de corrosión en la interfase de la aleación con el exterior.

Tabla VIII. Composición elemental, en %masa, obtenida mediante FIB-FESEM-EDX sobre las superficies de las tiras de oro.

Elemento	R.1	A.1	T.1.2.1	T.1.2.2	T.2	B.1
Au	89,50	94,54	62,02	73,19	52,01	58,23
Ag	7,20	2,46	32,98	22,18	42,11	35,50
Cu	0,80	1,79	0,93	0,41	-	2,37
O	2,50	1,01	3,86	3,73	1,20	0,75

IV.III.III.II. Perfiles voltamperométricos

Se compararon los voltamperogramas cíclicos de por un lado del electrodo de grafito desnudo y por otro el electrodo modificado con muestra A.1 según el protocolo *one-touch*, parcialmente sumergidos en una disolución de HCl 0,10 M. Si consideramos el electrodo desnudo (figura IV.5, línea roja) aparecen varias señales a resaltar. Tras comenzar el barrido anódico en 0,00 V aparece un pico a +0,55 V (A_C) que precede a un aumento brusco de corriente a 1,20 V (A_{OER}) causado por la reacción de evolución del oxígeno, después comienza el barrido catódico hacia potenciales negativos apareciendo un pico a +0,45 V (C_C) y que formaría junto a A_C un par de elevada reversibilidad.

Este estaría relacionado con la elevada concentración de cloruros en disolución y sería resultado de la actividad de compuestos oxigenados en la superficie del grafito (Villalba y Davis, 2008; Noked *et al.*, 2011) en la que seguramente participarían los cloruros intercalándose en la estructura del grafito (Kang *et al.*, 1998; Urbaniak *et al.*, 2010). Un pico parcialmente oculto a -0.50 V (C_{OX}) que corresponde a la reducción del oxígeno disuelto precede a la reacción de evolución de hidrogeno (C_{HER}).

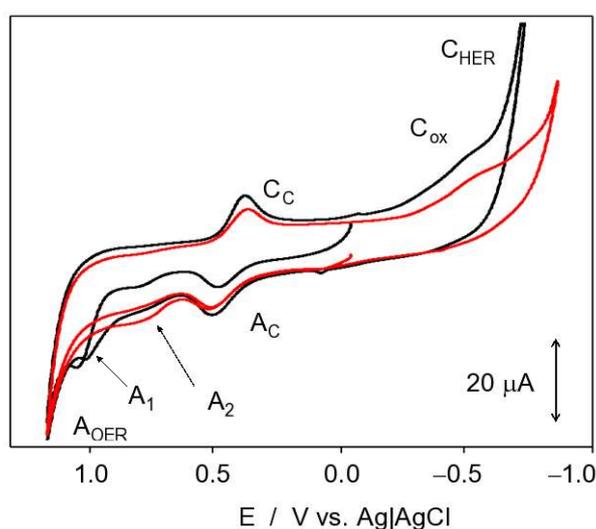


Figura IV.522 Voltamperometría cíclica de electrodo de grafito modificado con la muestra A.1 (línea color negro) en contacto con una disolución 0,10 M de HCl. En la línea de color rojo se muestra la voltamperometría del electrodo sin modificar. Potencial inicial 0,00 V. Dirección positiva, velocidad de barrido 50 mV/s.

El electrodo modificado con la muestra A.1 presentaría las mismas señales a las que se le suman otras nuevas (A_1 y A_2) y que han de ser atribuidas a la presencia de la muestra, además del incremento en la intensidad de las señales C_{OX} y C_{HER} .

En la figura IV.6 se muestran las señales para diferentes muestras (R.1, A.1, B.1 y T.2) sometidos a una voltamperometría de barrido lineal anódico en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. En éstos voltamperogramas se ha llevado a cabo una deconvolución semiderivativa con objeto de incrementar la resolución de las señales. El pico A_1 aparece desdoblado a +1,00 V, A_{11} y A_{12} . La señal de oxidación de la plata, A_{Ag} a +0,11 V y va acompañada de la señal de stripping de cobre a +0,00 V.

Estas señales presentan mucha variabilidad entre las muestras y sus alturas relativas se mantienen en concordancia con las composiciones obtenidas por FESEM-FIB-EDX en la tabla VIII.

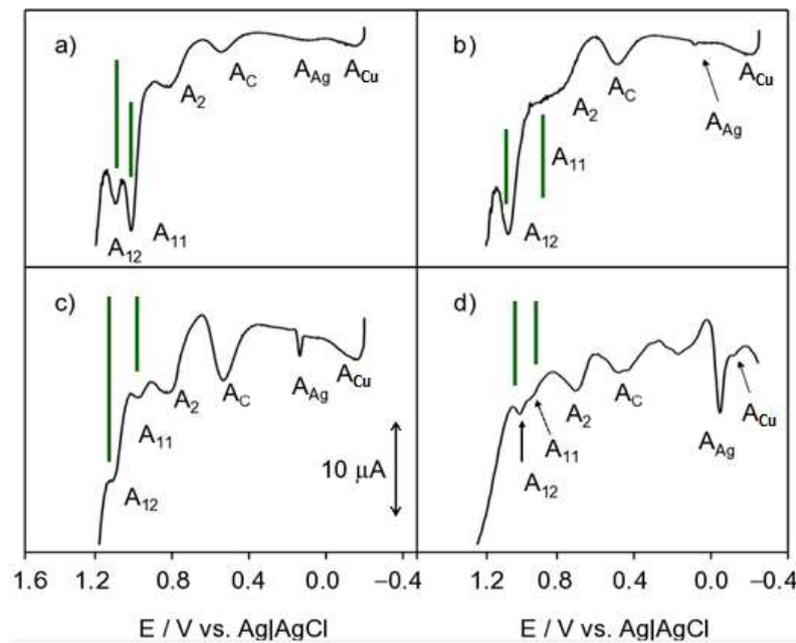


Figura IV.6. Voltamperogramas de barrido lineal de potencial, tras deconvolución, de distintos electrodos de grafito modificado con las muestras: a) R.1, b) A.1, c) B.1 y d) T.2 en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. Potencial inicial -0,25 V, dirección positiva, velocidad de barrido 50 mV/s. Se realizó la semiderivada para resaltar los picos.

En cambio, si se procede de manera similar, pero utilizando H_2SO_4 0,10 M se obtiene una respuesta ligeramente distinta. Por un lado, no se observa el desdoblamiento del pico A_1 siendo ahora A_2 el que parece estar formado por el solapamiento de por lo menos dos picos (figura IV.7).

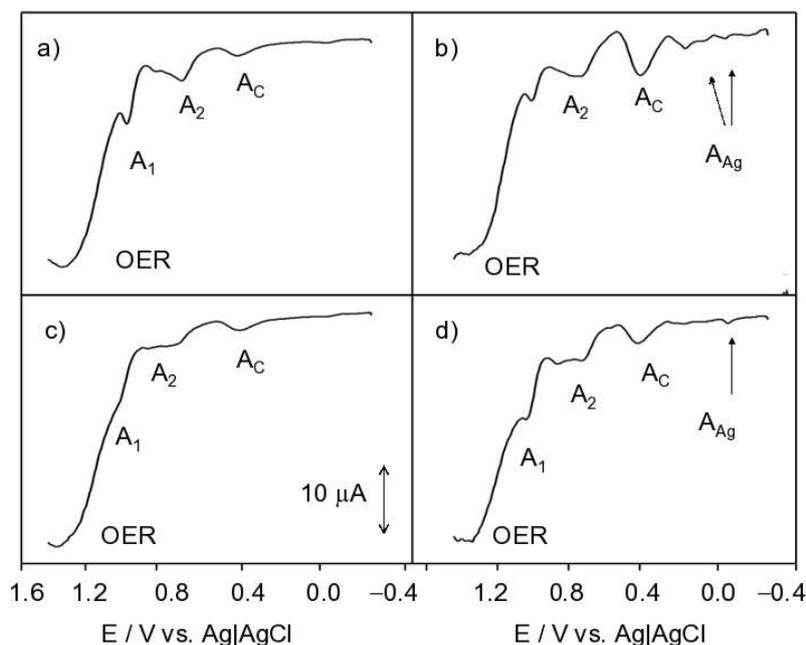


Figura IV.7. Voltamperogramas de barrido lineal de potencial, tras deconvolución, de distintos electrodos de grafito modificado con las muestras: a) R.1, b) A.1, c) B.1 y d) T.2 en contacto con una disolución de H_2SO_4 0,10 M. Potencial inicial -0,25 V, dirección positiva, velocidad de barrido 50 mV/s. Se realizó la semiderivada para resaltar los picos

La electroquímica de las superficies de oro ha sido ampliamente estudiada (Burke *et al.*, 1994; Burke y Nugent, 1998; Chen y Lipkowski, 1999; Burke y O'Mullane, 2000; Hoogvliet y Van Bennekom, 2001; Gallego *et al.*, 2013; Hasse *et al.*, 2013; Jeyabharathi *et al.*, 2013, 2016) aunque existen diferentes interpretaciones de las respuestas observadas. La señal A_1 corresponde a la oxidación directa del oro y consiste en la formación de una monocapa de óxidos de oro.

Si en el medio existen cloruros disueltos estos pueden participar en la disolución oxidativa mediante la formación de cloro-complejos de oro (III). Estos procesos, descritos en capítulo anterior, se sintetizan en las ecuaciones I.9 a I.14.

Recientemente se ha sugerido (Hasse *et al.*, 2013; Jeyabharathi *et al.*, 2016) que los distintos planos cristalográficos tendrían a su vez distinta reactividad esto se refleja en el desdoblamiento de A_1 que correspondería a las señales debidas a dos planos cristalinos diferentes. Mientras que en la bibliografía (Burke y O'Mullane, 2000) se señala que la señal A_2 estaría relacionada con átomos de oro, Au^* , especialmente reactivos y poseerían posiciones de coordinación vacantes.

Estos "sitios activos" aparecen asociados a defectos cristalinos y pueden generarse por vía electroquímica mediante la aplicación de potenciales lo suficientemente catódicos.

En los electrolitos utilizados la generación de sitios activos requiere la aplicación de potenciales inferiores a -0,20 V, pero en las muestras de hilo de oro la señal A_2 aparece sin necesidad de aplicarle dichos potenciales por lo que estos átomos de oro especialmente reactivos, Au^* , debieron generarse durante el proceso de fabricación, como ya se vio en el capítulo anterior donde se estudiaron los dorados de altares valencianos.

Para sustentar las relaciones entre las señales anódicas y las reacciones electroquímicas que se acaban de mencionar se procedió a tomar imágenes mediante SEM de las muestras transferidas mediante el protocolo *one-touch* a un electrodo de grafito. Parte de la muestra se transfirió en forma de bloques laminares de 5-10 μm como se observa en la figura IV.9 y donde, además, puede verse la distribución homogénea de los metales de la aleación.

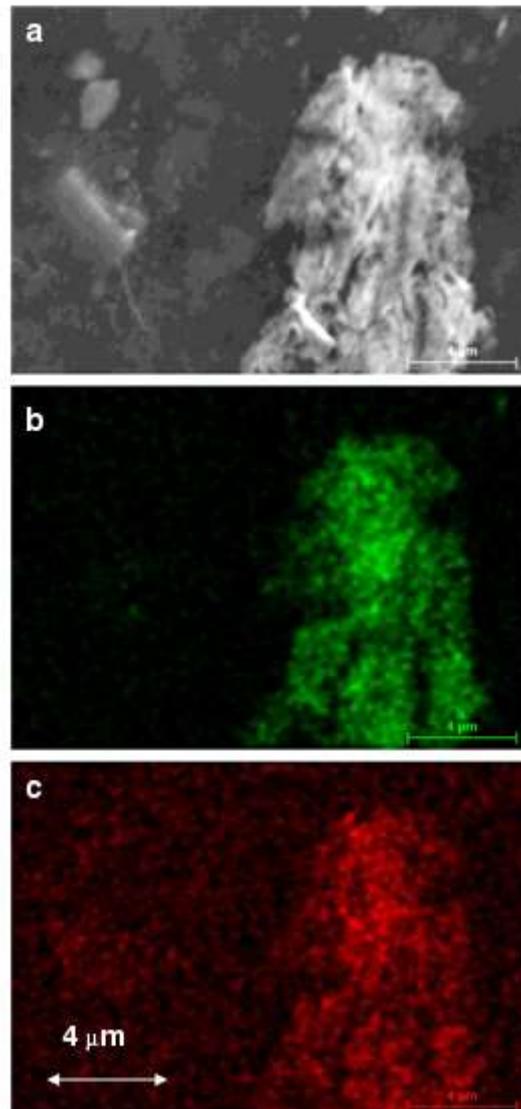


Figura IV.8. a) Imagen SEM de un electrodo de grafito después de ser modificado con la muestra T.1.1, b) mapeo de oro y c) mapeo de plata. (Martínez et al., 2018).

Para hacer un seguimiento más detallado del proceso de oxidación se realizaron una serie de experiencias de AFM sobre unos discos de oro de 3 mm de radio en H_2SO_4 0,10 M a los que se sometió a un barrido anódico de potenciales equivalente a los aplicados en las figuras IV.6 y IV.7. En las imágenes a y c de la figura IV.9, se observa un suavizado de la superficie como consecuencia de la formación de la monocapa de óxidos de oro.

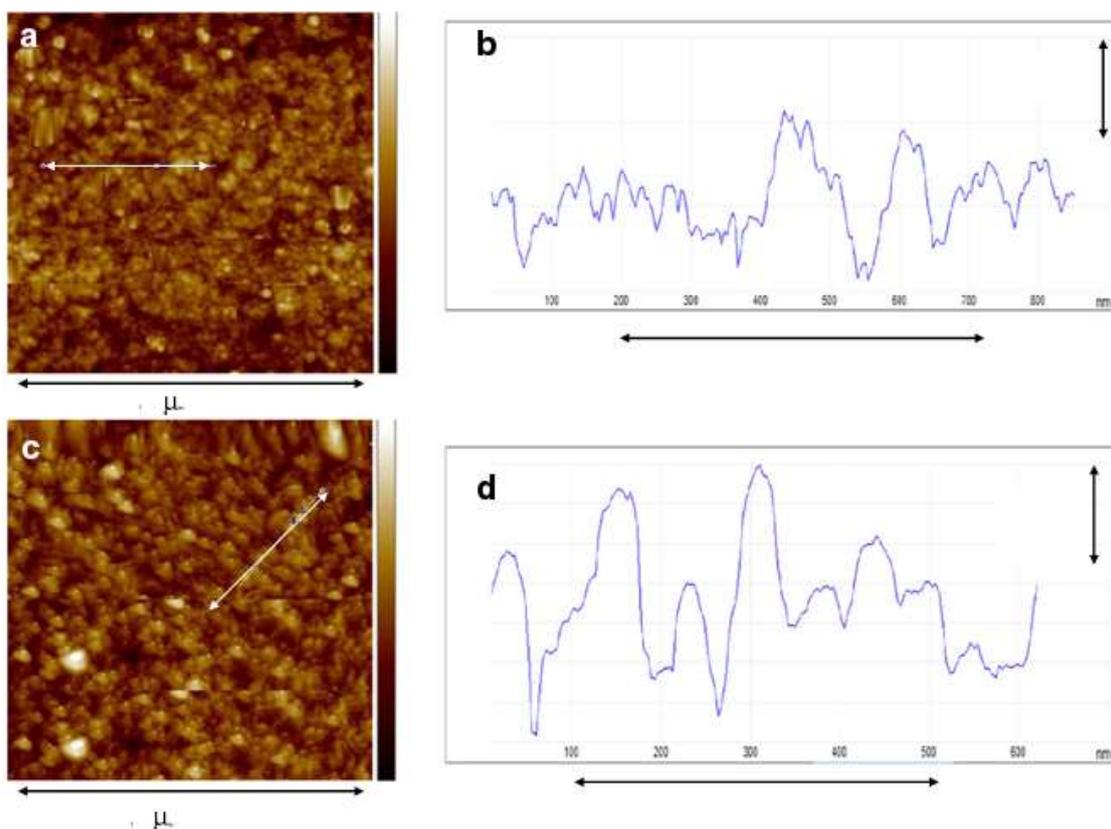


Figura IV.9. Análisis AFM de una placa de oro en contacto con disoluciones 0,10 M de HCl o H₂SO₄, antes a) y b), y después c) y d) de aplicar un potencial de oxidación de +1,25 V durante 5 minutos. En a) y c) se muestran las imágenes AFM y b) y d) los perfiles topográficos de las regiones bajo las flechas blancas. (Martínez et al., 2018).

IV.III.III.III. Caracterización de tejidos de oro

Las señales voltamperométricas de la figura IV.7 sugieren que los distintas muestras producen señales voltamperométricas distintas. Ya que no se puede controlar la cantidad de muestra transferida al electrodo, es preciso trabajar con cocientes de intensidades en lugar de con los valores absolutos de las corrientes de pico individuales. Así, la relación plata/oro de la aleación está relacionada con el cociente $i(A_{Ag})/i(A_1)$.

Mientras que la distribución de los planos cristalográficos expuestos vendría determinada por los procesos mecánicos ocurridos durante la manufactura por lo que la diferencia en las técnicas de fabricación también se vería reflejada en las señales voltamperométricas. De esta manera el cociente $i(A_{11})/i(A_{12})$ serviría para distinguir entre distintas técnicas de fabricación.

De manera similar, al considerar que la señal A₂ se debe a la presencia de defectos (o átomos de oro especialmente reactivos) por lo que $i(A_2)/i(A_1)$ también sería representativo de la forma específica de fabricación.

Se realizaron estudios de repetibilidad consistentes en la realización de tres medidas diferentes sobre cada muestra, arrojando resultados satisfactorios, al diferir los cocientes entre intensidades de pico en porcentajes siempre inferiores al 5%. En la figura IV.10 se muestra una representación gráfica de los cocientes $i(A_{Ag})/i(A_{11} + A_{12})$ frente al

cociente $i(A_{11})/i(A_{12})$, utilizando el valor medio de las réplicas anteriormente mencionadas.

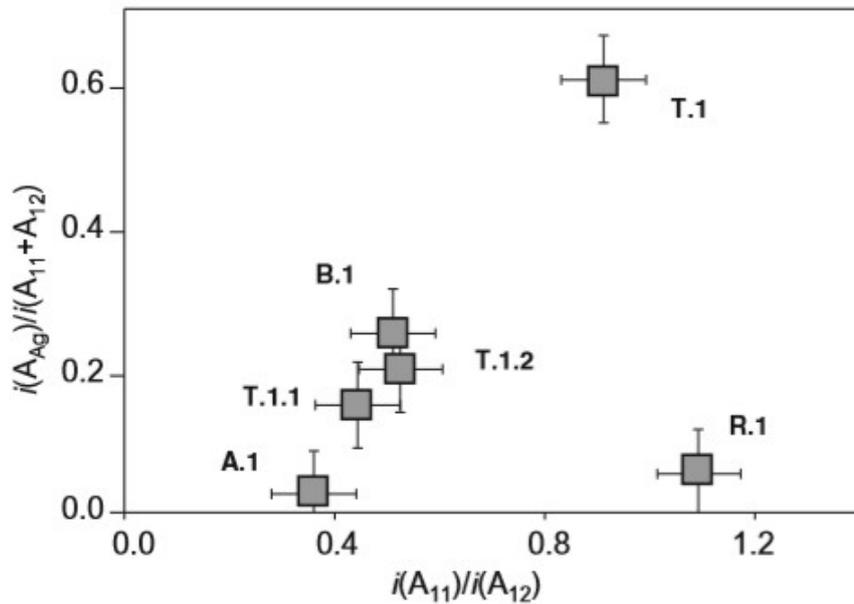


Figura IV.10. Gráfica bi-dimensional de los cocientes de intensidades $i(A_{Ag})/i(A_{11} + A_{12})$ frente $i(A_{11})/i(A_{12})$ obtenidos a partir de voltamperogramas como los representados en la figura IV.7. Se representan los valores medios de tres experimentos replicados (cuadrados) marcando los valores extremos de dicha medidas. (Martínez et al., 2018).

La concentración de plata en las muestras A.1 y R.1 (tabla VIII) es menor que en el resto de las muestras del conjunto y así se confirma en la figura IV.10, donde estas dos muestras se encuentran en la porción más baja de la gráfica. En el resto de muestras no parece existir correlación entre las señales y la concentración de plata determinada mediante SEM/EDX, lo que en principio puede atribuirse a la variación de concentración de plata con la profundidad.

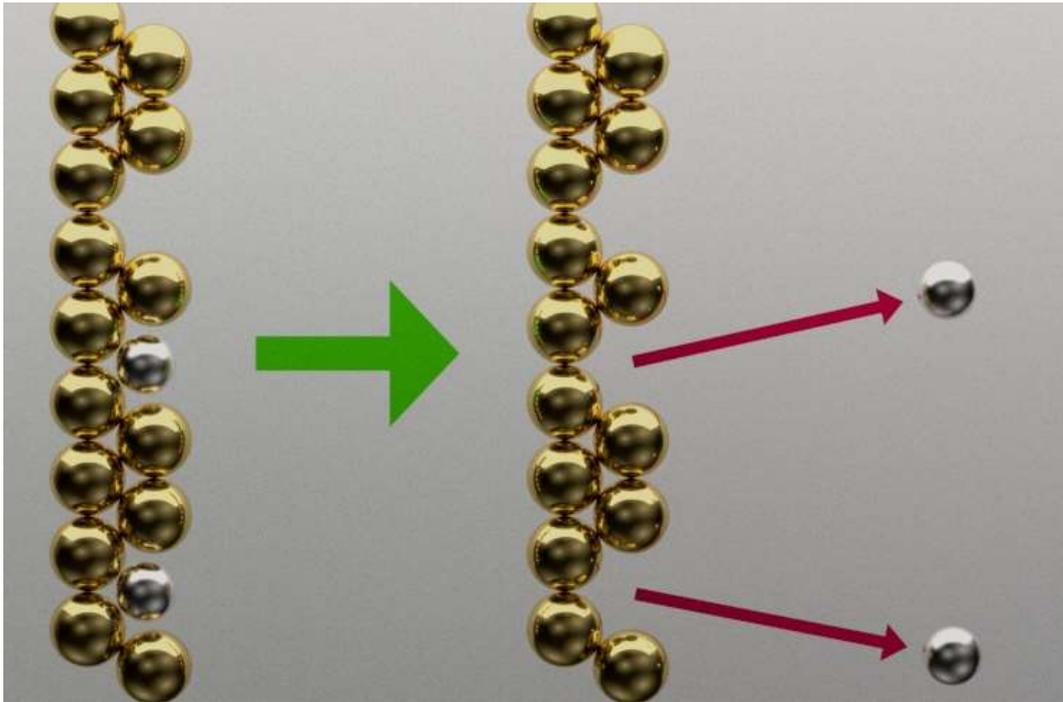


Figura IV.11. Esquema de eliminación de átomos de plata de la superficie de oro. Se pone de manifiesto como estos huecos generan sitios activos de cara a la oxidación del metal.

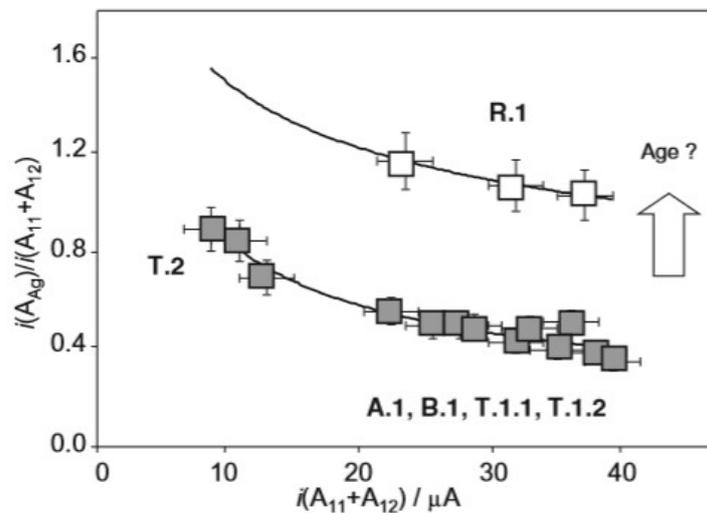


Figura IV.12. Gráfica bi-dimensional de los cocientes de intensidades $i(A_{11})/i(A_{12})$ frente $i(A_{11} + A_{12})$ obtenidos a partir de voltamperogramas como los representados en la IV.7. Se hicieron dos o tres réplicas para cada muestra y se representaron acompañados de líneas de tendencia obtenidas mediante un ajuste a una función potencial. (Martínez et al., 2018).

En la figura IV.12 se han representado los valores de $i(A_{Ag})/i(A_{11} + A_{12})$ frente a los de $i(A_{11}) + i(A_{12})$, empleando valores medios de tres réplicas de cada muestra. Esta representación muestra la variación de la relación plata/oro, dado por el cociente $i(A_{Ag})/i(A_{11} + A_{12})$, con el valor absoluto de la suma de las intensidades de pico $i(A_{11} + A_{12})$. Este valor es representativo de la cantidad de muestra transferida sobre el electrodo de grafito y puede suponerse que cuanto mayor sea esta mayor será la profundidad a la que se habrá muestreado en la superficie del metal.

Las gráficas muestran un descenso de la relación plata/oro al aumentar la intensidad de las señales de oro, lo que podría indicar que el muestreo se centra en la región subsuperficial próxima (véase la figura IV.5).

Los datos representados en la figura IV.12 evidencian que los puntos experimentales de la muestra de origen romano (R.1) se ajustan a una curva diferente a aquella en que se agrupan los del resto (de origen islámico) lo que es consistente con los diferentes modos de producción y la fabricación de todas las muestras islámicas en un período temporal relativamente estrecho (siglos XI a XIII).

IV.V. Estudio de objetos de oro arqueológico procedentes de los museos de Borriana y Castellón

IV.V.I Introducción

Los museos Provincial de Castellón y Municipal de Borriana pusieron a disposición de esta investigación un conjunto de objetos de oro arqueológico recuperados de yacimientos situados en el norte de la Comunidad Valenciana con antigüedades estimadas que se concentran en el intervalo que va de los siglos IV A.C. al XVI de nuestra era. En este estudio se realizaron una serie de experiencias voltamperométricas para obtener las respuestas características de este tipo de muestras bajo la perspectiva inicial de tratar de distinguir entre objetos antiguos y modernos lo que permitiría detectar falsificaciones de objetos de oro sin necesidad de recurrir a métodos de análisis isotópico (Eugster *et al.*, 2009).

Cabe destacar que la toma de muestra se realizó en las correspondientes sedes museísticas bajo la supervisión del personal técnico responsable. Dadas las características de los objetos estudiados, no resultaba posible su alejamiento del museo, por lo que dichos objetos no resultaban accesibles para ninguna otra técnica analítica.

IV.V.II. Experimental

La toma de muestras se llevó a cabo en los propios emplazamientos museísticos mediante el protocolo *one-touch* que resulta conveniente en este tipo de objetos pues es mínimamente invasivo ya que la cantidad de muestra extraída, que puede estimarse a partir de la carga transferida en las señales voltamperométricas, es del orden de pocos nanogramos.

Las barras de grafito utilizadas como electrodos se transportaron en viales de vidrio para llevar a cabo las medidas voltamperométricas en la Facultad de Química del campus de Burjassot de la Universidad de Valencia. La información previa sobre las muestras se recoge en la tabla IX.

Dado que, como se ha mencionado, no era posible trasladar los objetos fuera de los recintos museísticos respectivos, no fue posible aplicar otras técnicas analíticas. Es por ello que la estimación de la composición elemental se realizó a partir de las intensidades relativas de las señales de oro, plata y cobre previamente descritas (véase la figura IV.7). Las composiciones estimadas se recogen igualmente en la tabla X.

Además, se estudiaron una medalla y anillo de oro modernos como muestras de referencia.

Tabla IX. Muestras de oro de origen arqueológico estudiadas. MB: Museu Municipal de Borriana, MC: Museo Provincial de Castellón, CP: Colección privada. Los porcentajes de oro y plata se estimaron a partir de las áreas de sus respectivos picos voltamperométricos.

Referencia	Descripción y procedencia	Fecha estimada	Au/Ag/Cu (%m)
s/n	Pendiente, Orley ^{MB}	S. IV A.C.	91,3/6,0/2,7
MC1675	Pendiente , Puig de la Nau, Benicarló ^{MC}	400-375 A.C.	92,3/4,8/2,9
MC1676	Pendiente , Puig de la Nau, Benicarló ^{MC}	400-375 A.C.	91,0/7,0/2,0
MC1678	Pendiente , Puig de la Nau, Benicarló ^{MC}	400-375 A.C.	91,0/6,9/2,1
MC0224	Plato, Borriol, Tossalet de les Forques ^{MC}	100 A.C.	92,6/6,2/1,2
MC430	Anillo, La Punta, La Vall d'Uixó ^{MC}	100 A.C.	91,6/6,5/2,9
MC2213	Pendiente, La Morranda del Ballestar ^{MC}	100 A.C.	91,0/6,0/3,0
MC2233	Pendiente, La Morranda del Ballestar ^{MC}	100 A.C.	89,8/8,0/2,2
MC1082	Anillo, El Pilonet de Santa Bàrbara de Vilavella, Imperio Romano ^{MC}	100 D.C.	89,0/7,4/2,6
MC2373a	Aguja, Hostalots de Villanueva de Alcolea, Imperio Romano ^{MC}	S. III-IV D.C.	90,2/7,0/2,8
MC2373a	Aguja, Hostalots de Villanueva de Alcolea, Imperio Romano ^{MC}	S. III-IV D.C.	90,6/7,2/2,2
s/n	Plato, Torre del Rey, Oropesa ^{MC}	1531	89,0/7,8/4,2
s/n	Medalla ^{CP}	1903	94,1/4,0/1,9
s/n	Anillo ^{CP}	1988	91,6/5,4/3,0

Las barras de grafito así modificadas fueron introducidas en celdas electroquímicas normales de tres electrodos y donde se emplearon disoluciones de HCl 0,10 M como electrolito de soporte. Las disoluciones se emplearon sin desoxigenar de cara al empleo de dispositivos portátiles de medida.

Se obtuvieron un par de voltamperogramas en la modalidad de barrido de potencial lineal (*linear potential scan voltammograms*, LSV), primero en dirección anódica desde -1,25 V hasta 1,45 V y sin modificar el electrodo se realizó un nuevo barrido esta vez en dirección catódica desde -1,25 V hasta 1,45 V.

IV. V.III. Resultados y discusión

IV.V.III.I. Respuestas voltamperométricas

Como ya se ha mencionado reiteradamente (véase I.I.III, Plata y oro como materiales arqueológicos) el comportamiento electroquímico de las superficies de oro es muy complejo y aún no está completamente entendido (Burke *et al.*, 1994; Burke y Nugent, 1997; Burke y O'Mullane, 2000). Los resultados obtenidos en las muestras procedentes de los museos de Borriana y el Provincial de Castellón fueron, en cualquier caso, semejantes a los descritos para muestras de oro en capítulos anteriores.

En la figura V.1 se presenta un LSV de un electrodo de grafito modificado una submicromuestra procedente de un anillo de oro actual, fabricado en 1988, en contacto con HCl 0,10 M. Aparece una señal principal de oxidación de oro a +1,15 V (A_1) precedida de una señal más débil a +0,85 V (A_2) estaría relacionado con centros activos en la

superficie de la muestra de oro (Burke y Nugent, 1998) y como se ha señalado anteriormente estos defectos se introducen por un lado en el momento de su fabricación y por otro, se irían generando nuevos como consecuencia de la acción de especies oxigenadas ambientales.

Dichas especies son adsorbidas en la superficie del metal, pero también pueden difundirse hacia el interior mediante el fenómeno de *spillover* (Conner y Falconer, 1995). En el pico principal pueden distinguirse hasta tres señales que podrían atribuirse a los planos cristalográficos Au(100), Au(110) y Au(111), respectivamente según Scholz (Jeyabharathi *et al.*, 2016).

La figura V.2 muestra el LSV de una submicromuestra extraída de un pendiente de origen ibérico (siglo IV A.C.) procedente del yacimiento Orley y perteneciente a los fondos del Museo Municipal de Borriana. En este caso se aprecia un ligero cambio en la morfología del pico de oxidación principal (A_1) y una elevación de la señal A_2 , que aparece ahora como varios picos entre +0,40 y +0,90 V. Aparecen débiles señales adicionales entre 0,00 y +0,20 V, que corresponde a la disolución oxidativa de cobre y plata, demostrativo de la presencia de estos metales aleados con el oro.

Se realizó una estimación de la relación Cu/Ag/Au a partir del cociente de las intensidades de pico de las respectivas señales voltamperométricas. Los porcentajes de plata en masa estimados (véase tabla IX) se sitúan alrededor del 6 % que está dentro de los valores habituales presentes de manera natural (en el intervalo 3-20 %, (Chapman *et al.*, 2006)).

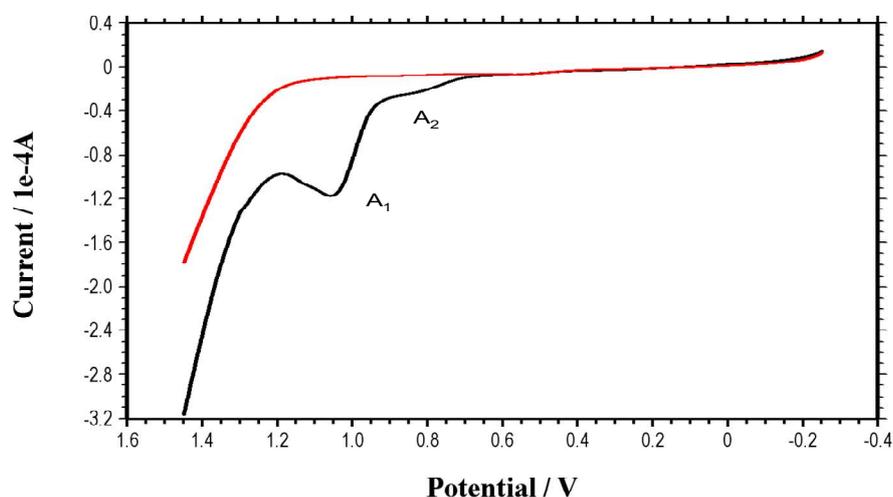


Figura V.123. Voltamperometría de barrido de potencial lineal en dirección anódica de un electrodo de grafito sin modificar (línea roja) y modificado tras muestreo 'one-touch' sobre un anillo de oro fabricado en 1988 en contacto con HCl 0,10 M. El barrido se inicia en -0,25 a 1,45 V; velocidad de barrido, 50 mV s⁻¹.

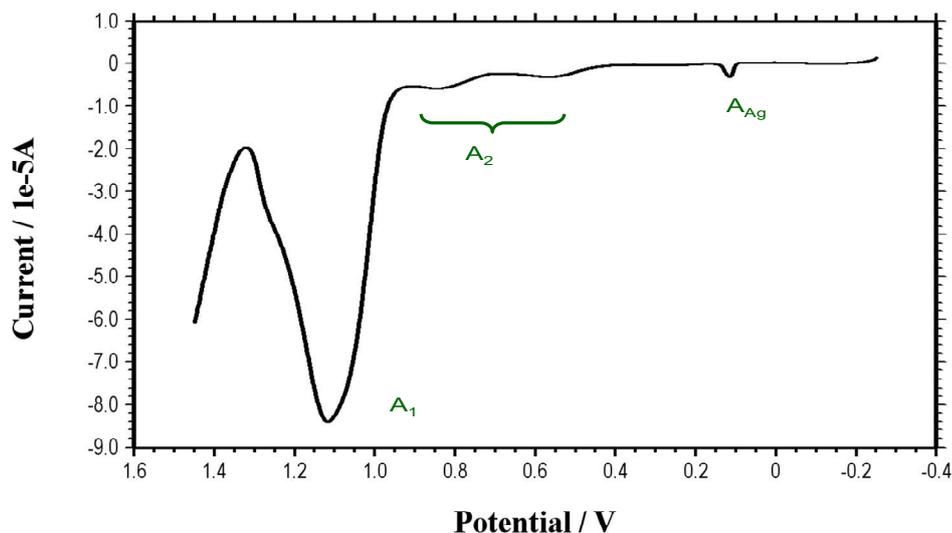


Figura V.2. Voltamperometría de barrido de potencial lineal en dirección anódica de un electrodo de grafito modificado tras muestreo "one-touch" sobre un pendiente de época ibérica de Orley (siglo IV A.C.) del Museo Municipal de Borriana en contacto con HCl 0,10 M. El barrido se inicia en -0,25 a 1,45 V; velocidad de barrido, 50 mVs⁻¹.

IV.V.III.II. Criterios de autenticación

En la figura V.3 se muestran los voltamperogramas de onda cuadrada de dos muestras de oro correspondientes a las muestras MC1678, tomada de un pendiente encontrado en el yacimiento del Puig de la Nau (Benicarló), cuyo origen se remonta entre los años 400-475 A.C., y MC2373, tomada de una aguja del yacimiento romano dels Hostalots de Villanueva de Alcolea, fechado entre los siglos III y IV de nuestra era, ambas de los fondos del Museo provincial de Castellón.

Puede observarse que ambas voltamperogramas muestran los picos A₁ y A₂ bien definidos, apareciendo ahora la señal A₂ claramente aumentada respecto a la A₁ en relación a los voltamperogramas de barrido lineal (figura V.1 y figura V.2).

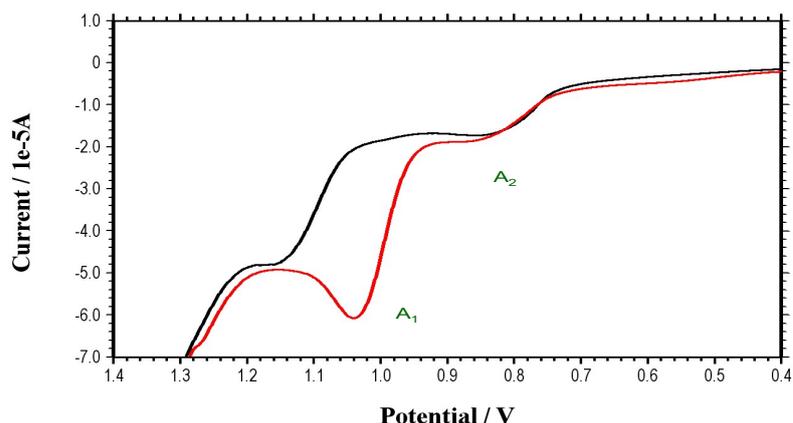


Figura V.3. Voltamperometría de onda cuadrada en dirección anódica de electrodos de grafito modificados con las muestras MC1678 (línea negra, pendiente del yacimiento del Puig de la Nau, 400-375 A.C.) y MC2373 (línea roja, una aguja del yacimiento dels Hostalots de Villanueva de Alcolea, III-IVA.C.) en contacto con HCl 0,10 M. El barrido de potencial se inicia a -0,25 V; altura del impulso de potencial 4 mV; amplitud de onda cuadrada 25 mV; frecuencia 5 Hz.

Todas las muestras estudiadas mostraron perfiles voltamperométricos similares. Esta aplicación de VIMP serviría para detectar falsificaciones de objetos de oro modernos que se intentarían hacer pasar por más antiguos. En particular, se tomó como caso de estudio un torque, de origen presuntamente ibérico, perteneciente a los fondos del Museo Municipal de Borriana. Se trata de un torque (figura V.4) que en algún momento se atribuyó al yacimiento ibérico de la Muntanyeta de Sant Antoni de Betxí (Castellón) aunque fue hallado fuera de contexto arqueológico (Mesado, 2004).



Figura V.4. Imagen fotográfica del torque de la colección del Museo Municipal de Borriana. Cortesía del Dr. José Manuel Melchor Montserrat, Museo Municipal de Borriana.

Una inspección visual de la pieza, posiblemente en los fondos del museo desde 1991, sugería dudas acerca de su autenticidad, pero, dado el carácter singular de la misma, la contrastación analítica de la misma requería de métodos no destructivos de análisis. La figura V.5 compara el voltamperograma de barrido lineal de una micromuestra tomada del torque sobre electrodo de grafito con el voltamperograma del electrodo previo a la toma de muestra. La coincidencia entre ambos es clara (pueden verse las diferencias con la figura V.1), revelando la ausencia de oro en la composición de la pieza, posteriormente identificada como de latón (Doménech-Carbó, *et al.*, 2018).

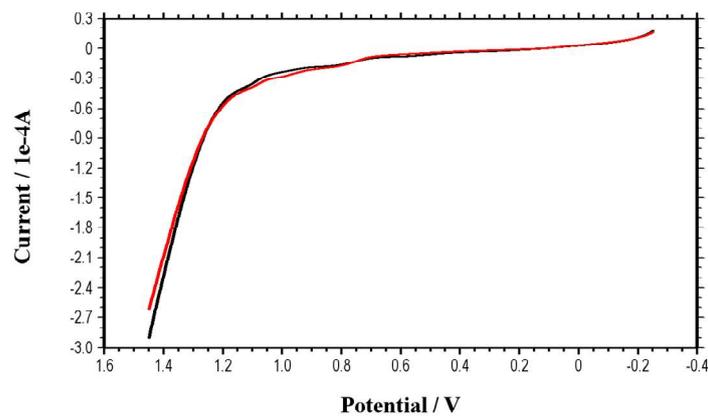


Figura V.5. Voltamperometría de barrido de potencial lineal en dirección anódica de un electrodo de grafito sin modificar (línea roja) y modificado tras muestreo “one-touch” sobre el torque del Museo Municipal de Borriana representado en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, en contacto con HCl 0,10 M. El barrido se inicia en -0,25 a 1,45 V; velocidad de barrido, 50 $mV s^{-1}$.

IV.VI. Estudio de un conjunto monetario de oro (Museo Prehistoria de Valencia)

IV.VI.I. Introducción

Se estudió un conjunto de monedas de oro procedentes del museo de Prehistoria de Valencia con antigüedades que van desde el siglo VI A.C hasta el siglo XVIII de nuestra era. Las monedas poseen una concentración de oro de alrededor del 90 % siendo plata y cobre los otros dos componentes mayoritarios.

El presente capítulo se centra en la caracterización electroquímica de dicho conjunto monetario, que, a priori, debe formar un conjunto más homogéneo que el estudiado en el capítulo precedente. Aunque la horquilla de tiempo que abarca el conjunto es lo suficientemente amplia para que las técnicas de fabricación sufrieran cambios más o menos significativos, la procedencia de las monedas, circunscrita a la región Mediterránea, permite suponer una razonable homogeneidad en el conjunto.

IV.VI.II. Experimental

A modo de prueba del protocolo experimental del capítulo anterior se ha vuelto a realizar la toma de muestras mediante el protocolo *one-touch* en la misma sala del museo que contenía la colección de monedas de oro pues este proceder resulta conveniente en este tipo de objetos pues es mínimamente invasivo y la cantidad de muestra extraída se limita, como ya se ha indicado con anterioridad, del orden de pocos nanogramos.

La información previa sobre las muestras, así como una estimación de su composición en base a las alturas relativas de las señales anódicas de Au, Ag y Cu (véase la figura IV.7) se muestra en la tabla X. Nuevamente se utilizaron una medalla y anillo de oro modernos como muestras de referencia.

Tabla X. Monedas de oro sobre las que se realizó el muestreo y que proceden de la colección que se exhibe en el museo de Prehistoria de Valencia. Los porcentajes de oro y plata se estimaron a partir de las áreas de sus respectivos picos voltamperométricos.

Referencia	Descripción y procedencia	Fecha estimada	Au/Ag/Cu (%m)
MPV28926	Hekte, Jonia	650-600 A.C.	87,8/8,0/4,2
MPV25923	Estátera, Cartago	310-290 A.C.	89,5/8,5/2,0
MPV28968	Áureo de Nerón, Roma	64-65 A.C.	91,5/6,0/2,5
MPV31042	Sólido de Honorio, Mediolanum	394-395 D.C.	90,0/7,1/2,9
MPV27657	Tremís de Sisebuto, Toledo	612-621 D.C.	88,5/7,4/4,6
s/n	Dinar, tesoro de Santa Elena	1018 D.C.	89,6/8,1/2,3
s/n	Dinar, tesoro de Santa Elena	Siglo XI D.C.	89,8/8,2/2,2
MPV26660	Ducado de Antonio Venier, Rep. De Venecia	1382-1400 D.C.	91,0/5,5/3,5
MPV25914	Florín de Alfonso V, Valencia	1416-1418 D.C.	91,1/6,0/2,9
MPV28941	Escudo de Francisco I, Rouen	1519 D.C.	91,3/5,1/3,6
MPV22136	Ocho escudos de Carolus IV, Nuevo Reino	1794 D.C.	88,6/7,4/4,0
s/n	Medalla ^{CP}	1903	94,1/4,0/1,9
s/n	Anillo ^{CP}	1988	91,6/5,4/3,0

Las barras de grafito modificadas con las muestras se introdujeron en la celda electroquímica empleándose el equipamiento descrito en capítulos anteriores. Como electrolito de soporte se emplearon disoluciones de HCl 0,10 M. Las disoluciones se emplearon sin desoxigenar de cara al empleo de dispositivos portátiles de medida.

Se obtuvieron un par de voltamperogramas en la modalidad de barrido de potencial lineal (*linear potential scan voltammograms*, LSV), primero en dirección anódica desde -1,25 V hasta +1,45 V y sin modificar el electrodo se realizó un nuevo barrido esta vez en dirección catódica desde -1,25 V hasta +1,45 V.

Las imágenes topográficas mediante fueron realizadas en un equipo de AFM multimodal (*Digital instruments VEECO Methodology Group, USA*) equipado con controlador (*Nanoscope IIIa*) y escáner de clase J, se empleó una sonda de silicio (*Bruker*, modelo OTESPA-R3).

Las muestras observadas correspondieron a secciones rectangulares (1 x 1 x 0,01 μm) de una lámina de oro que se mantuvieron sumergidas en una disolución de H_2SO_4 0,10 M. Se capturaron imágenes de tres momentos distintos, una antes y otra después de la aplicación de un potencial de +1,25 V durante 2 minutos y de nuevo tras 2 minutos a potencial +0,10 V.

IV.VI.III. Resultados y discusión

IV.VI.III.I. Respuesta voltamperométrica

A modo de control se realizaron las experiencias voltamperométricas arriba descritas sobre una muestra de oro moderno (anillo de oro, año 1988). En la figura VI.1 se muestran el primer y segundos barridos de potencial lineales anódicos registrados sobre un electrodo de grafito modificado con una submicromuestra de una medalla de oro fechada en 1903. En ella se observan el habitual pico de oxidación de oro (A_1) acompañada, en el segundo barrido, de la señal de oxidación de átomos de oro pertenecientes a sitios activos de la superficie y que aparece desplazada a potenciales sensiblemente más bajos (+0,80 V, A^*).

Entre el primer y segundo barrido anódico se intercaló un barrido catódico que, como muestra la figura VI.1, da lugar a varias señales solapadas correspondientes a la reducción de las especies de Au(III) a Au metálico (C_1) acompañadas de una intensa señal catódica a 0,00 V que cabe atribuir a la reducción de AgCl.

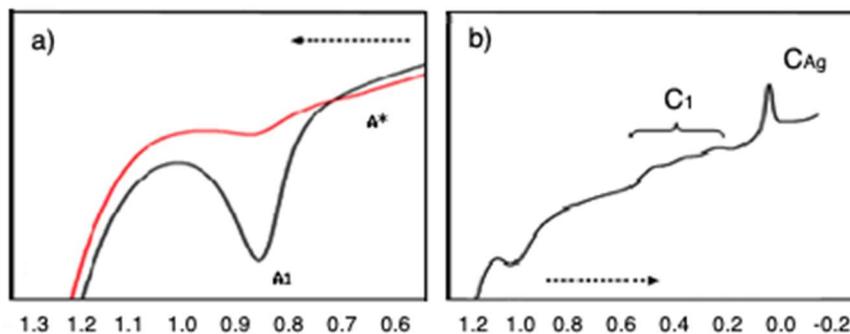


Figura VI.1. Voltamperometría de barrido lineal de un electrodo de grafito sin modificar tras muestreo “one-touch” sobre una medalla fechada en 1903 en contacto con HCl 0,10 M. a) primer (negro) y segundo (rojo) barridos anódicos; b) barrido catódico intercalado entre los anteriores. Velocidad de barrido, 50 mV s^{-1} .

En la figura VI.2 se muestran los LSV en dirección anódica de electrodos de grafito modificados con submicromuestras procedentes de un Tremís de Sisebuto, producido en Toledo en el siglo VII (línea de color negro) y de ocho escudos de Carlos IV, emitida en 1794 (línea de color rojo). En las curvas a) se recogen los datos del primer barrido anódico donde ambas muestras presentan los mismos picos de oxidación “estándar” del oro (A_1 y A_2) mientras que los picos relacionados con la oxidación de centros activos (A^*), que aparecen a potenciales más bajos, solo se observan en la curva de la muestra más antigua.

Esto sugiere diferencias texturales posiblemente causadas por la acción en el tiempo de los agentes ambientales habituales (sobretudo especies oxigenadas) y las diferencias en las técnicas de fabricación (Ferragud *et al.*, 2017). Además, se observa en los picos A_1 una ligera diferencia en los potenciales de pico que de nuevo habría de atribuirse a las técnicas de fabricación empleadas durante la creación de las monedas que dejarían expuestas distribuciones de planos cristalográficos distintas (con perfiles de oxidación distintos (Angerstein-Kozłowska *et al.*, 1986).

En las curvas de la figura VI.2.b) se muestran los voltamperogramas del tercer y último barrido, en el segundo barrido anódico, se mantiene el perfil voltamperométrico, aunque se produce un descenso general de las intensidades, lo que cabe atribuirse a la oxidación disolutiva de la muestra de oro en un electrolito rico en cloruros.

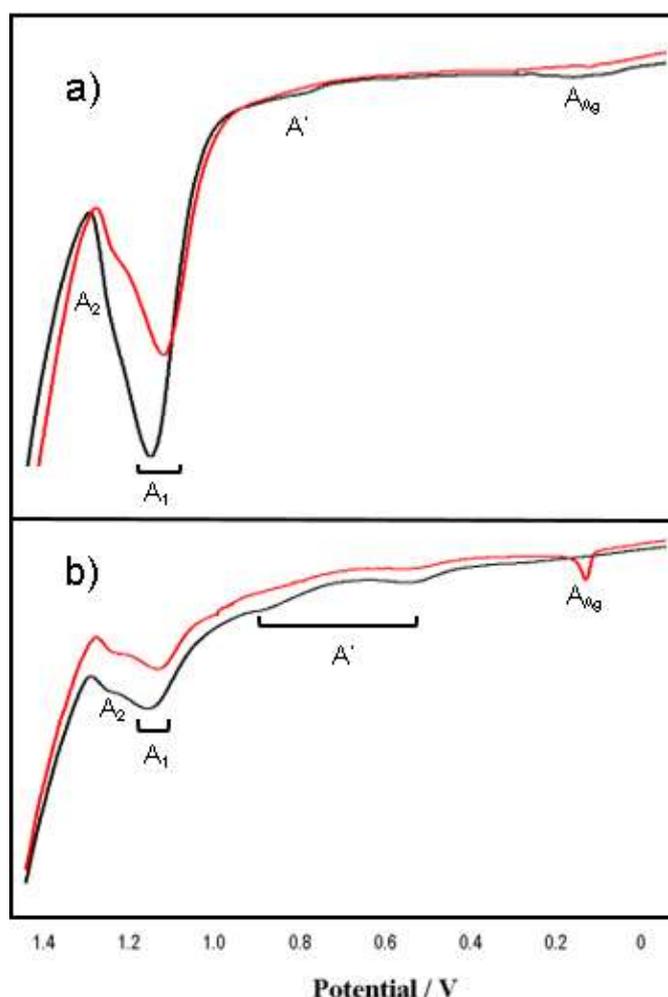


Figura VI.2. LSVs de dos electrodos modificados con con submicromuestras procedentes de: a) un Tremís de Sisebuto, producido en Toledo en el siglo VII y b) de ocho escudos de Carlos IV, emitida en 1794 que se pusieron en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. Se recoge el barrido anódico inicial (líneas negras) y el segundo barrido anódico (líneas rojas) entre los que se intercaló un barrido catódico como el indicado en la figura VI.1. Velocidad de barrido, 50 mV s^{-1} .

En la figura VI.2.b) se observa claramente la aparición de un pico de redisolución anódica (o de *stripping*) en la muestra más moderna y que procede de la oxidación de depósitos de plata metálica formados durante el barrido catódico precedente.

En su conjunto, estos resultados sugieren que la respuesta voltamperométrica es representativa de las características de la superficie del oro metálico tanto en lo relativo a su topología (mayor o menor exposición de unos u otros planos cristalográficos, rugosidad) como de la presencia de impurezas y adsorbatos. Con objeto de contrastar estas ideas se llevó a cabo una experiencia de seguimiento de una secuencia de oxidación reducción sobre una lámina de oro. Aunque los experimentos en muestras arqueológicas se llevaron a cabo en HCl por proporcionar señales mucho más intensas, con el fin de evitar una disolución oxidativa drástica, se reemplazó el HCl por H_2SO_4 como electrolito dado que las ideas generales derivadas del mismo son, en principio, aplicables con matices a ambos.

En la figura VI.3.a) se recoge el voltamperograma cíclico de un electrodo de oro policristalino en contacto con una disolución de ácido sulfúrico 0,10 M. En dicho voltamperograma puede observarse las señales correspondientes a la oxidación “ordinaria” del oro y de los centros activos junto a un prominente pico catódico correspondiente a la reducción de la película monomolecular de óxido formada electroquímicamente.

El seguimiento mediante imágenes de microscopía de fuerza atómica de una lámina de oro de dimensiones de 1 x 1 x 0,01 cm sometida a un ciclo voltamperométrico de oxidación-reducción (Doménech-Carbó *et al.*, 2018) en contacto con una disolución 0,10 M de H₂SO₄ no desoxigenada revela cambios superficiales significativos en el metal.

La superficie original (figura VI.3.b)) aparece con un aspecto granulado relativamente uniforme de acuerdo con la estructura microcristalina del material. Tras aplicar una etapa anódica +1,25 V (figura VI.3.c)), el tamaño de las granulaciones aumenta y se intercalan algunos pináculos o granos mayores que cabe identificar como gránulos de óxido(s) de oro.

Tras aplicar a continuación un potencial catódico de 0,10 V (figura VI.3.d)), la superficie del metal no recobra su estado original, sino que muestra una granulación ligeramente suavizada acompañada de gránulos espaciados e irregularmente distribuidos. Estas observaciones son consistentes con los registros del segundo barrido anódico que aparece claramente diferenciado del primero tanto utilizando H₂SO₄ como HCl como electrolito.

En el caso de utilizar HCl como electrolito, cabe esperar una disolución significativa de las capas exteriores del metal lo que dejaría expuestas capas más internas cuya respuesta voltamperométrica diferiría de las anteriores, como se discutirá en detalle más adelante.

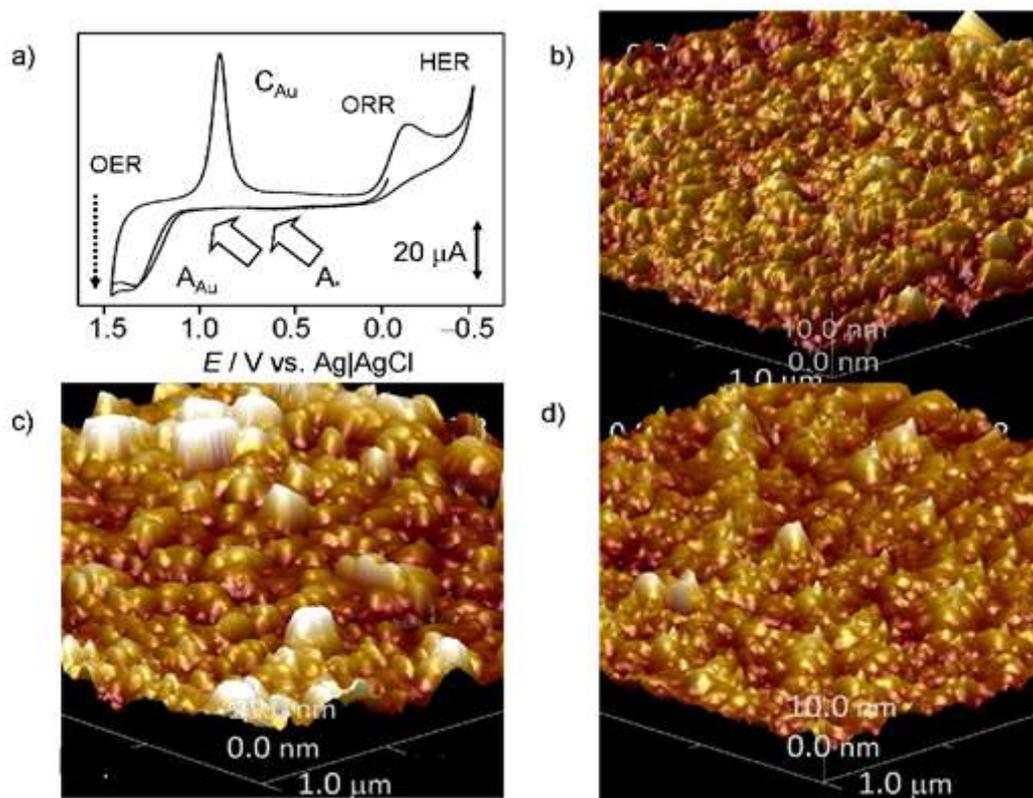


Figura VI.3. a) voltamperograma cíclico de un electrodo de oro policristalino en contacto con una disolución de ácido sulfúrico 0,10 M sin desairear, las flechas marcan los potenciales donde ocurre oxidación de centros activos. b-d) imágenes topográficas por AFM de una sección de $1 \times 1 \times 0,01 \mu\text{m}$ de una superficie de oro en contacto con una disolución 0,1 M de H_2SO_4 sin desairear, b) antes, c) después de aplicar durante 2 minutos un potencial de +1,25 V y d) tras aplicar un potencial de 0,10 V durante dos minutos (Doménech-Carbo et al, 2018).

Esto puede apreciarse en la figura VI.4 en la que se muestran superpuestos dos voltamperogramas de electrodos de grafito modificados con la misma moneda (muestra MPV28968) correspondientes al primer y tercer barridos anódicos de potencial (tras intercalar entre ambos el correspondiente barrido catódico, véase la figura VI.1) en contacto con HCl 0,10 M. La señal correspondiente a la oxidación “normal” de la superficie de oro (A_1) ha sufrido una disminución de intensidad de pico en el tercer barrido (el segundo anódico) respecto el primero.

Aparentemente, el primer proceso anódico genera no solamente una película monomolecular de óxido (Burke et al., 1994; Burke y Nugent, 1997; Chen y Lipkowski, 1999) sino acumulaciones de óxido (formalmente, Au_2O_3). El barrido catódico posterior “suaviza” la textura superficial, aunque subsisten gránulos de óxido de forma que en un segundo barrido anódico se genera una superficie oxidada con menor densidad de gránulos de óxido, pero presumiblemente con mayor número de sitios activos de forma que la secuencia de barridos de potencial utilizada actuaría como un proceso amplificador de la respuesta de los centros activos (Doménech-Carbó et al., 2018).

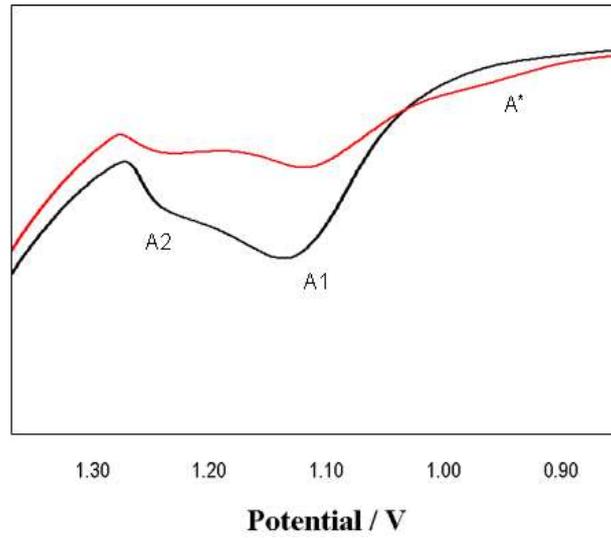


Figura VI.424 LSVs del mismo electrodo modificado con una submicromuestra de un escudo de oro del siglo XVI (referencia: MPV28941). Primer barrido voltamperométrico (línea negra) y tras el tercer barrido voltamperométrico (línea roja) respectivamente. El electrodo estuvo en todo momento en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. Ambos barridos anódicos se iniciaron en -0,25 y llegaron hasta 1,45 V; velocidad de barrido, 50 mV s^{-1} .

IV.VII. Datación de oro arqueológico mediante electroquímica de estado sólido

IV.VII.I. Introducción

Como se ha observado anteriormente, la voltamperometría de micropartículas inmovilizadas es sensible a las diferencias texturales entre distintas superficies de oro. A su vez, la interacción del medio ambiente puede provocar la aparición de “defectos” en la red cristalina en las capas más superficiales de una pieza de oro por motivos diversos como la oxidación de átomos de otros metales embebidos en la red cristalina y que al desaparecer dejan huecos (Plumb y Thakkar, 1965), la adsorción y posterior difusión de compuestos oxigenados hacia el interés de la superficie (Conner y Falconer, 1995) entre otros.

Estos defectos no comparten la inercia química del resto de la superficie de oro (Burke *et al.*, 1994; Burke y O’Mullane, 2000). Esto abriría la puerta a distinguir electroquímicamente entre muestras antiguas (aquellas que han estado sometidas durante más tiempo a los agentes ambientales) y modernas. Por ello resulta lógico que el siguiente paso sea tratar de desarrollar un método de datación para objetos arqueológicos de oro. Cabe mencionar sin embargo que las diferencias entre métodos de fabricación y/o procedencia del oro empleado deja asimismo su impronta en la superficie de las piezas de oro (Ferragud, 2015).

La elaboración de un método de datación de oro posee un interés particular debido a la baja alterabilidad de dicho metal. A diferencia de otros metales como cobre, plomo, plata, hierro, etc., que por su elevada corrosividad ofrecen muestras muy sensibles a las condiciones locales de corrosión, el envejecimiento de las superficies de oro parece muy poco influido por estas condiciones locales, lo que facilita su uso como indicador de edad “universal”, que se vería escasamente influenciado por la “historia de corrosión” del objeto estudiado.

Para ello se partió de un conjunto de artefactos de oro procedentes de los Museos Provincial de Castellón, Municipal de Borriana y de Prehistoria de Valencia. En la tabla X se suministra información sobre la procedencia y edad de las piezas que, en el caso de las monedas las sitúa en su fecha de emisión con márgenes de solamente uno o dos años en la mayoría de los casos. La tabla recoge asimismo la composición elemental estimada a partir de las áreas de las señales anódicas correspondientes a la oxidación de oro, cobre y plata (véase la figura IV.7).

IV.VII.II. Experimental

El muestreo se llevó a cabo mediante la transferencia de unos pocos nanogramos de las muestras mediante el protocolo *one touch*. Las experiencias voltamperométricas se llevaron a cabo en disoluciones HCl 0,10 M sin desairear y se realizaron tandas de voltamperogramas de barrido de potencial lineal (LSV, *linear potential scan*

voltammograms) para ello se realizó primero un barrido anódico, después otro barrido catódico y por último de nuevo un barrido anódico en las condiciones descritas en capítulos anteriores.

IV.VII.III. Resultados y discusión

IV.VII.III.I. Respuestas voltamperométricas

En la Figura VII. se muestran los LSVs registrados sucesivamente sobre una submicromuestra de un anillo de oro moderno (fabricado en 1988) transferida sobre electrodo de grafito. En el barrido anódico inicial (Figura VII..a)) aparece un pico a +1,05 V ($A_{Au}(1)$) que se encuentra precedido por otro pico más débil a +0,85 V ($A^*(1)$) y seguido de un súbito aumento de la corriente a +1,20 V asociado al conocido proceso de evolución del oxígeno (*oxygen evolution reaction*, OER).

Seguidamente se realizó el barrido catódico (Figura VII..b), en el que el pico de reducción de oro aparece a +0,45 V ($C_{Au}(1)$) acompañado por un segundo pico a -0,05 V y que corresponde a la reducción de productos de corrosión de plata, esencialmente, cloruro de plata (C_{Ag}).

A continuación se realizó un segundo barrido anódico sobre el mismo electrodo en el que se observó el pico de *stripping* de los depósitos de plata generados en el paso anterior (A_{Ag}) así como los picos anódicos del primer barrido ($A_{Au}(2)$, +1,05 V y $A^*(2)$, +0,85 V). Estas dos señales aparecen atenuadas respecto al primer barrido anódico.

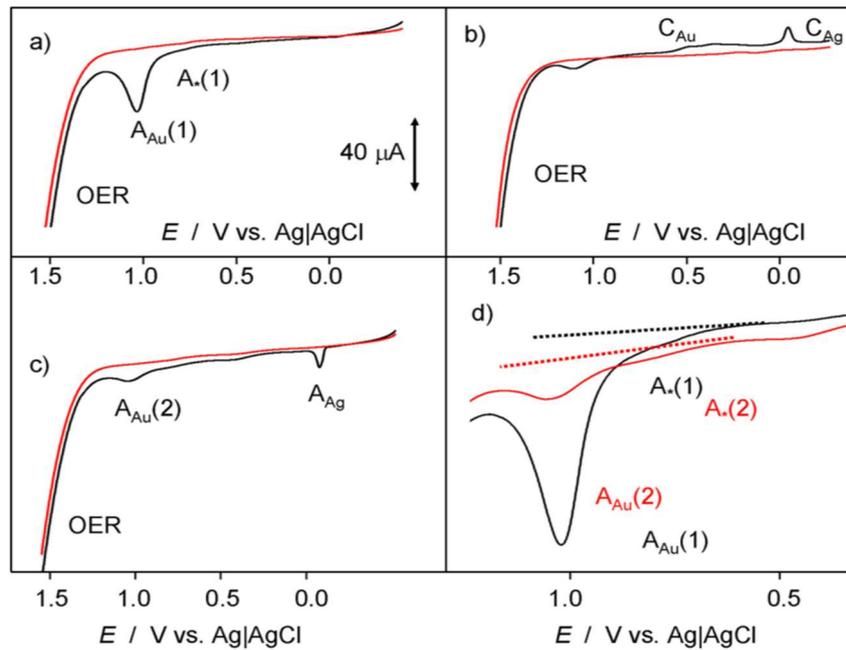


Figura VII.1. Tanda de LSV de un electrodo de grafito modificada con una submicromuestra de un anillo de oro moderno en contacto con una disolución de HCl 0,10 M. Línea negra: electrodo modificado; línea roja: electrodo sin modificar; a) barrido anódico inicial; b) Barrido catódico; c) barrido anódico final; d) detalle de la región del pico A_1 mostrando superpuestos el primer (línea negra) y segundo (línea roja) barrido anódico. Velocidad de barrido de potencial 50 mVs^{-1} . (Doménech-Carbó et al, 2018).

Si se aplica la misma secuencia de voltamperogramas descrita sobre los objetos de la tabla X se obtienen perfiles distintos dentro del anterior patrón general, manifestándose una clara tendencia al aumento de la señal A^* respecto a la señal A_1 con la antigüedad del objeto, lo que sugiere que la respuesta electroquímica varía de forma sistemática con la edad del objeto en estas condiciones experimentales.

Se estudiaron los cocientes entre las intensidades de pico (medidas según los criterios que se esquematizan en la Figura VII.) de diferentes parejas de señales siendo el cociente entre corrientes de picos anódicos de oxidación del oro, $i(A^*(2))/i(A_{Au}(1))$, una cantidad fácilmente determinable a partir de los datos obtenidos, el que muestra la mayor dependencia con la edad de la pieza.

Para justificar las diferencias entre el primer y el segundo barrido anódico se parte del predominio de la redisolución oxidativa del oro en HCl frente a la oxidación de la superficie de oro para formar una monocapa de $\text{Au}(\text{OH})_3$, lo que provoca que durante ese primer barrido se elimine parte de la capa más superficial del metal. Lo que dejaría expuestos los defectos asociados con el envejecimiento antes mencionados.

Durante el siguiente barrido, en la dirección catódica, se forman nuevos depósitos de oro sobre la superficie de este, manteniéndose o incluso aumentando el número de defectos (que se comportan como sitios activos). Es a consecuencia de esto que, durante el último barrido, esta vez anódico, se produzca un aumento de la señal asociada a los defectos (o sitios activos), $A^*(2)$. La Figura VII.25 presenta un esquema de los procesos indicados.

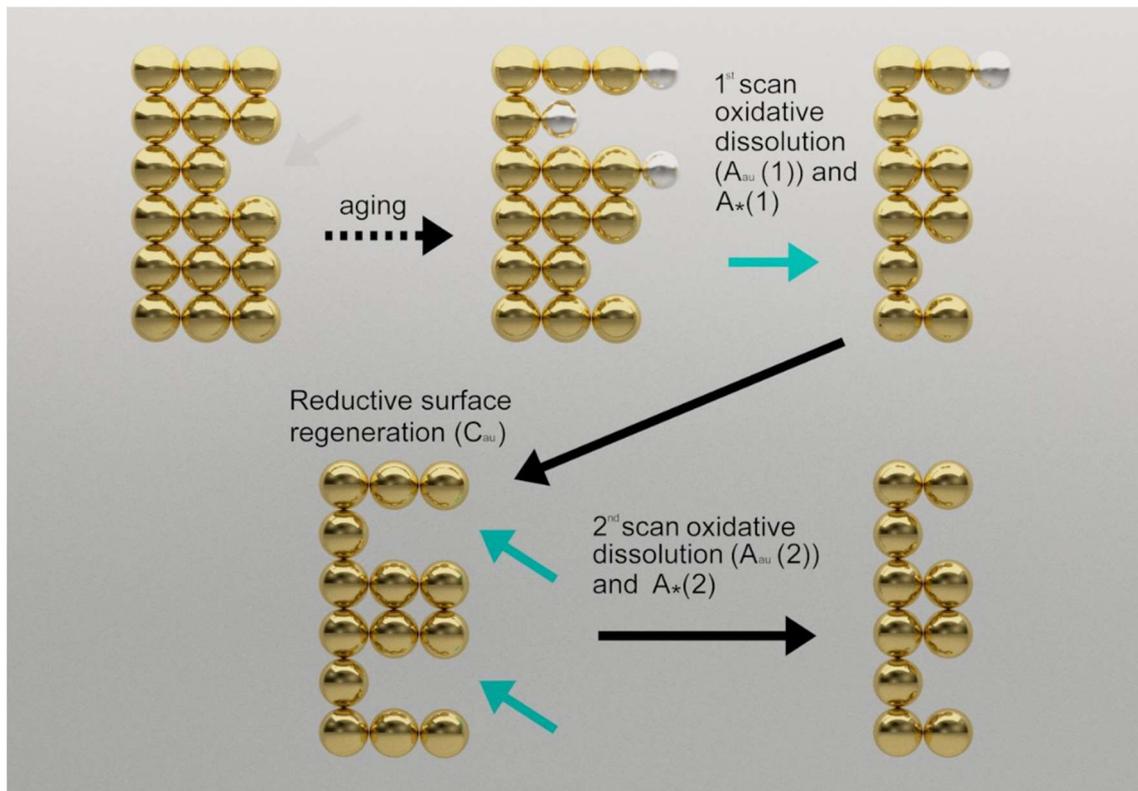


Figura VII.25. Esquema de envejecimiento de una superficie de oro. Seguido de la secuencia de LSV indicada en el apartado experimental (barrido lineal de potencial: Anódico-Catódico-Anódico. Las flechas blancas hacen referencia a los defectos generados por la acción del tiempo y las azules las generadas durante las experiencias electroquímicas.

En la Figura VII.26 se representa la relación de $i(A^*(2))/i(A_{Au}(1))$, en función de $i(A_{Au}(1))$, para un conjunto de electrodos de grafito modificados con las muestras contacto con HCl 0,10 M. Estas cantidades fueron obtenidas a partir de las corrientes de los picos de las series de voltamperogramas (en la secuencia descrita en el apartado experimental).

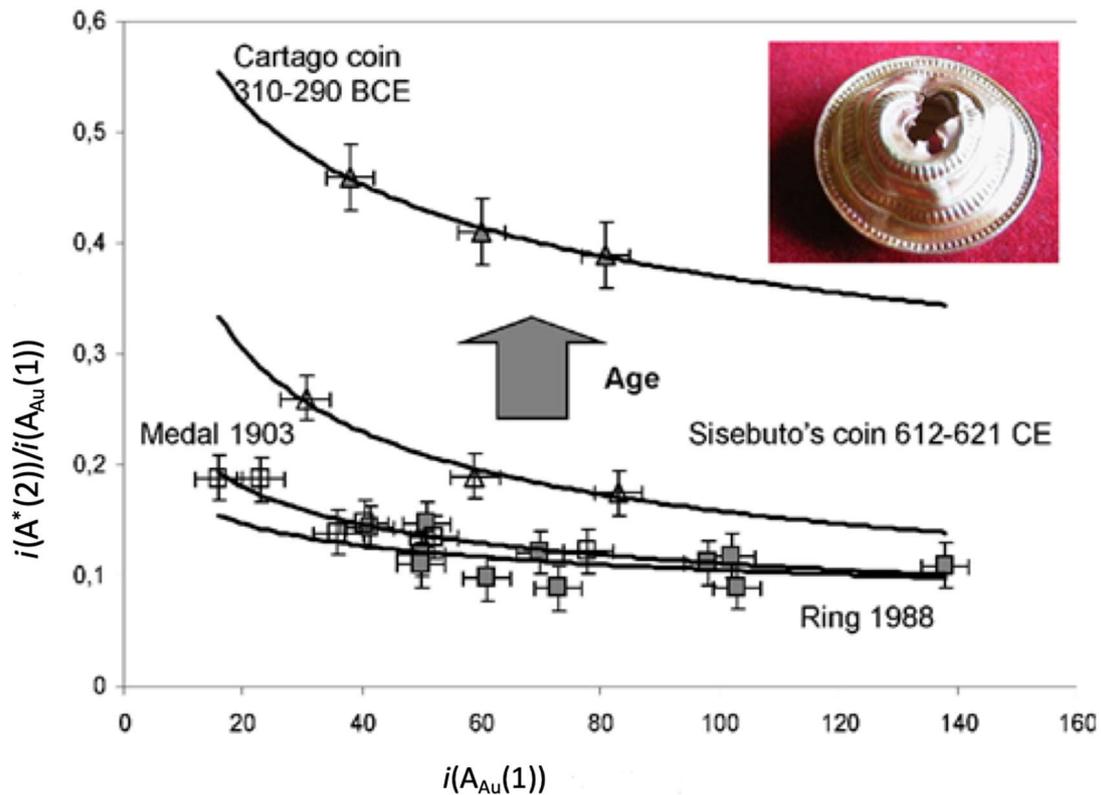


Figura VII.26 Variación del cociente de intensidades de los picos $A^*(2)/A_{Au}(1)$ con el valor de intensidad de $A_{Au}(1)$ determinados en los voltamperogramas de barrido lineal de varios objetos arqueológicos de oro. Datos obtenidos de secuencias voltamperométricas en las condiciones descritas en el apartado de procedimiento experimental. (Doménech-Carbó et al, 2018). La fotografía insertada corresponde a la muestra MC1675, un pendiente Íbero-romano recuperado en el yacimiento del Puig de la Nau, Benicarló (España).

En dicha figura se comparan las réplicas de las medidas de electrodos de grafito modificados con nanomuestras procedentes de una moneda cartaginesa (310-290 A.C.), una moneda visigoda (612-621 A.C.) y una medalla y un anillo de origen más moderno, 1903 y 1988 respectivamente. Se observa que el valor del cociente $i(A^*(2))/i(A_{Au}(1))$ disminuye al aumentar $i(A_{Au}(1))$. Este resultado puede explicarse atendiendo al siguiente esquema, al muestrear se transfieren cantidades variables de muestra.

En algunas ocasiones se transferirá poca cantidad, por lo que puede suponerse que solo se transfieren las capas más superficiales. Mientras que en otras ocasiones se transfiere una mayor cantidad de muestra lo que supone que material de capas más profundas pasa al electrodo de grafito.

Dado que en principio la generación de sitios activos debidos al envejecimiento puede asociarse (aunque no exclusivamente) a la adsorción y posterior *spillover* de especies oxigenadas, cabe esperar una disminución de la concentración de sitios activos con la profundidad, lo que llevaría consigo una disminución del cociente $i(A^*(2))/i(A_{Au}(1))$ con la extensión de la toma de muestra y, por tanto, con $i(A_{Au}(1))$.

Si consideramos que el envejecimiento del oro implica un aumento del número de sitios activos entonces la distribución de sitios activos con la profundidad será igualmente dependiente del tiempo.

Los datos experimentales han podido ajustarse a una ecuación potencial que correspondería a la distribución en profundidad tanto de sitios activos/defectos como de especies oxigenadas. Esta ecuación es similar a la aplicada de manera satisfactoria a los productos de corrosión de cobre/bronce (Di Turo *et al.*, 2017) y puede expresarse como:

$$\frac{i(A_*(2))}{i(A_{Au}(1))} \approx B + Di(A_{Au}(1))^\delta \quad (\text{VII.1})$$

En esta ecuación B y D son constantes que dependen de las condiciones electroquímicas y de la densidad de especies oxigenadas y de sitios activos en la superficie de oro. Como estas cantidades varían con la edad de la superficie, los parámetros B y D serán dependientes del tiempo.

IV.VII.III.II. Construcción de una curva de calibrado

La elaboración de un método de datación bajo las condiciones antes indicadas requiere de la construcción de una curva de calibrado que refleje la variación de algún parámetro electroquímico con la edad del objeto y que permita determinar la edad de otros objetos de edad desconocida.

Las gráficas de la figura VII.4 representan la respuesta voltamperométrica de muestras individuales de oro de una antigüedad determinada. En ella puede observarse que existe una relativamente elevada incertidumbre en relación $i(A^*(2))/i(A_{Au}(1))$ para valores bajos de $i(A_{Au}(1))$, esta incertidumbre se propaga hasta el parámetro B que se obtiene a partir del ajuste de las curvas de calibrado. Con objeto de poder asignar un valor fijo de dicho cociente a cada muestra, se toman valores interpolados a partir de una corriente de $i(A_{Au}(1))$, de $60 \mu\text{A}$

En la figura VII.4 se muestra una curva de calibrado obtenida a partir de valores de $i(A^*(2))/i(A_{Au}(1))$ para una $i(A_{Au}(1))$ de $60 \mu\text{A}$ y en la que se emplearon objetos (tabla X) (básicamente monedas) cuya antigüedad se conoce con una incertidumbre de 20 años (cuadros grises) incorporando también las muestras cuya edad se conoce con una incertidumbre mucho mayor (rectángulos amarillos).

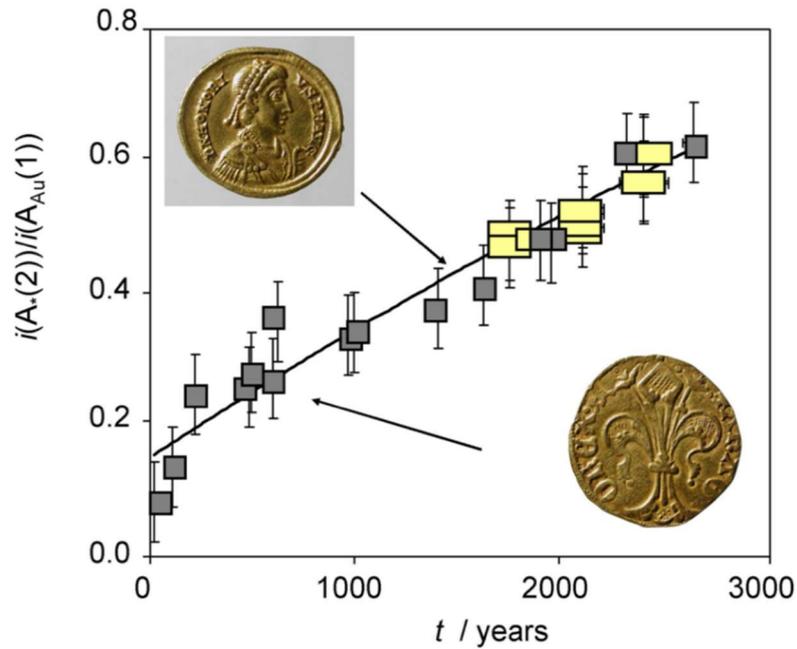


Figura VII.27. Curva de calibrado en la que se representa como varía con el tiempo $i(A^*(2))/i(A_{Au}(1))$ para ello se empleó el valor de ese cociente para $i(A_{Au}(1)) = 60 \mu A$ de un conjunto de objetos para los que se conoce su antigüedad con una incertidumbre de 20 años (cuadros grises) y otros objetos cuya antigüedad no se conoce con tanta precisión (rectángulos amarillos).

Se obtiene una curva de calibrado temporal razonable. Con objeto de atribuir un posible mecanismo físico al proceso de envejecimiento, se probaron distintos modelos cinéticos de adsorción obteniéndose el mejor ajuste con la ecuación de Lagergren (Plazinski y Rudzinski, 2009), correspondiente a una cinética de pseudo-primer orden que puede expresarse como:

$$\frac{i(A_*(2))}{i(A_{Au}(1))} = H - Qe^{-kt} \quad (\text{VII.2})$$

En esta ecuación, H y Q son dos constantes a determinar a partir del ajuste de la curva a los datos experimentales, al igual que la constante de velocidad, k . Los datos experimentales se han podido ajustar a la ecuación anterior tomando $H = 0,71 \pm 0,05$; $Q = 0,6 \pm 0,6$ y $k = 5,8 \pm 0,4 \text{ años}^{-1}$, (Doménech-Carbó *et al.*, 2017).

IV.VIII. Caracterización electroquímica de muestras de oro natural mediante voltamperometría de partículas inmovilizadas

IV.VIII.I. Introducción

El oro es uno de los pocos elementos que se encuentra en forma metálica en la naturaleza, estos depósitos son erosionados por los agentes geológicos habituales. Lo que resulta en un transporte de material que a su vez puede depositarse en forma de pepitas. El oro nativo suele ir acompañado de trazas de otros elementos, en particular de plata y cobre.

Existen numerosas técnicas que pueden emplearse para conocer la composición elemental de muestras de oro (XRF, ICP-MS y otras técnicas espectroscópicas). La presencia y composición en elementos-traza acompañantes aporta información sobre la procedencia e historia de formación de las diferentes muestras de oro, objetivos que igualmente se persiguen mediante análisis isotópico.

No obstante, no es en principio posible una datación directa. Una alternativa plausible es la de utilizar técnicas que sean sensibles a las diferencias texturales en la superficie de la muestra estudiada. La idea esencial es que la respuesta voltamperométrica de la superficie del oro debe ser representativa de su composición (a su vez determinada por la historia geológica de la muestra) y del grado de alteración.

Lógicamente, en el caso de oro geológico, la superficie habrá sufrido una alteración tanto química –o, más propiamente, fisicoquímica- (adsorción/difusión de especies oxigenadas) como mecánica por efecto de la abrasión en el caso del oro separado de sus estratos madre.

En este capítulo se emplearon los mismos métodos empleados en capítulos anteriores bajo la suposición de que las diferentes muestras han seguido diferentes caminos geológicos y que estos han dejado su impronta en la superficie. Para ello, se aplicó de nuevo el protocolo de muestreo *one touch* conveniente a causa del valor de las muestras en particular de aquellas en forma de veta mucho más infrecuentes que en forma de pepita.

IV.VIII.II. Experimental

En la tabla XI se recoge la procedencia y tipo de las distintas muestras de oro estudiadas, hay que mencionar que los investigadores no tuvieron acceso a las muestras de oro, sino que recibieron las barras de grafito ya modificadas con las muestras que se remitieron desde los diferentes museos con los que se contactó: *Museum für Naturkunde* de Berlín; MUV, Museu de Geologia de la Universitat de València; LSV, Museu de Geologia de La Salle, València. Se llevaron a cabo voltamperometrías en modo de barrido de potencial

lineal sobre las barras de grafito que a su vez estaban en contacto con una disolución de HCl 0,10 M.

Tabla XI. Lista de muestras de oro estudiadas. Procedencias: MfN, Museum für Naturkunde Berlin; MUV, Museu de Geologia de la Universitat de València; LSV, Museu de Geologia de La Salle, València. Tipo de fragmento de oro: pd, depósito de placer; vd, depósito de vena cristalina; fl, filiforme. Datos geológicos extraídos de la bibliografía [Viladevall, 2004; Wanhainen et al, 2003; Biste, 2004; Anikina et al, 2014].

Muestra	Procedencia	Tipo	Detalles
S01	Neinei, Omarou, (Namibia). MfN	Pd	Pepita redondeada.
S02	Zapata, Ciudad Guayana (Venezuela). MfN	Pd	Cristal ligeramente redondeado
S03	Nome, Alaska (EEUU). MfN	Pd	Pepita redondeada
S04	Stockton, California (EEUU) MfN	Pd	Piedra ligeramente redondeada sobre cuarzo
S05	Brasil, MfN	Pd	Oro en disposición dendrítica sobre cuarzo
S06	Sangambia, Riva, Distrito de Cunya (Tanzania), MfN	Pd	Pepita redondeada
S07	Nizhny Tagil, Ural (Rusia), MfN	pd	Cristal ligeramente redondeado, encontrado en placer cercano a un depósito de la era Vendiana tardía (Antigüedad: 0,40-0,56 Ga)
S08	Santa Elena, Bolívar (Venezuela), MUV	Pd	Pepita redondeada
S09	Alaska (EEUU)	Pd	Pepita redondeada
S10	Sierra de Gata, Almería (España), MUV	Pd	Pepita ligeramente redondeada, posiblemente cerca de depósito del Neógeno (Antigüedad: 0,01 Ga)
S11	Río Orbigo, Llamas de la Ribera, León (España), MUV	Pd	Pepita redondeada cerca de depósito de placer
S12	Venezuela, LSV	Pd	Pepita redondeada
S13	Füzes, Sacaramb (Rumania), MfN	Vd	Placas de oro en argilita, posible era Neógena (antigüedad: 0,05 Ga)
S14	Rosia Montana, Alba (Rumania) MfN	Vd	Cristales de oro sin matriz de era Neógena (antigüedad: 0,05 Ga)
S15	California (EEUU), MUV	Vd	Oro y cuarzo. Probablemente de la era paleozoica (antigüedad: 0,54 Ga)
S16	Bolivia, LSV	Vd	Cristales de oro procedente de depósitos posiblemente de las eras Meso o Neoproterozoico (antigüedad: 1,80-1,90 Ga)
S17	Gällivare (Suecia), LSV	Vd	Cristales de oro de una anfibolita de la era paleoproterozoica (antigüedad: 1,80-1,90 Ga)
S18	California (EEUU)	Fl	Fragmentos filiformes de una veta cristalina

IV.VIII.III. Resultados y discusión

A continuación, se muestran dos voltamperogramas en los que se han superpuestos tres réplicas. En el primero (figura VIII.1.a)) se ha realizado un barrido anódico del electrodo

de grafito modificado con la muestra S12 (pepita encontrada en Venezuela de procedencia indeterminada) y muestra las ya conocidas señales A_1 , A_2 y OER.

En esta figura, al igual que en algunas otras muestras, existe un pico correspondiente a la oxidación de la plata situado en $+0,10$ V (A_{Ag}), indicativo de la presencia significativa de este elemento en la composición del oro.

Una vez completado el barrido anódico se realiza un nuevo barrido, sin manipular la celda, esta vez en dirección catódica. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..b**) se muestran dos picos catódicos a $+0,55$ V (C_1) y a $-0,05$ V (C_{Ag}) respectivamente.

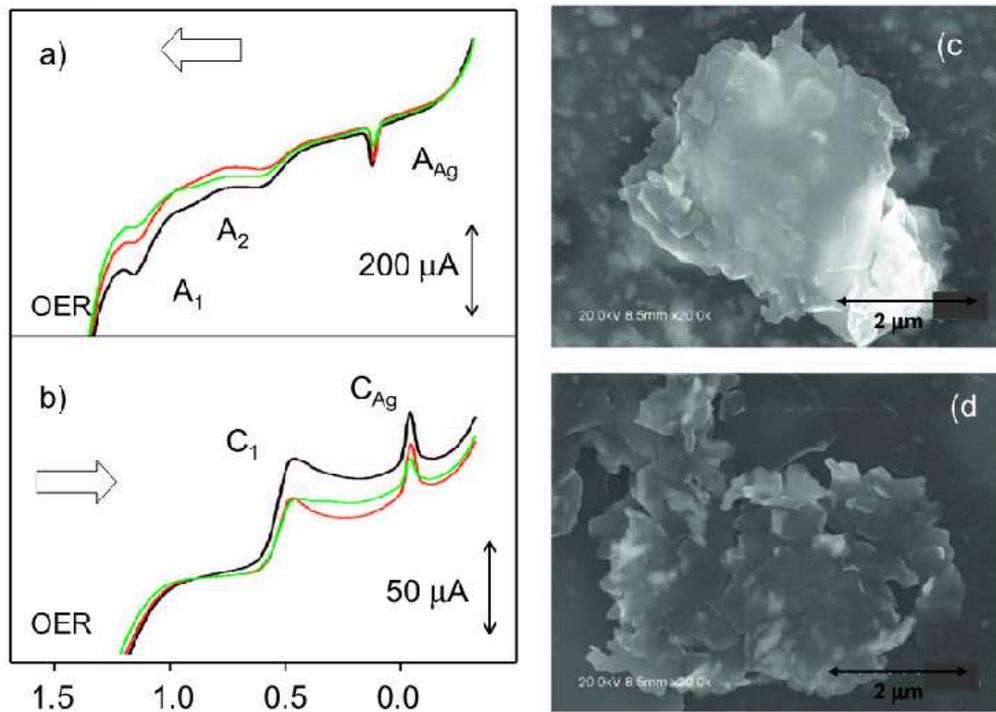


Figura VIII.1 . a, b) LSV de un electrodo modificado con la muestra S12 (por triplicado). Barrido de potencial de $-0,25$ V a $+1,45$ V (a) y de $+1,45$ V a $-0,25$ V (b). Velocidad de barrido, 50 mVs^{-1} . c, d) imágenes por SEM del electrodo de grafito modificado con la muestra S12, antes (a) y después (b) de la aplicación de un potencial de $+1,25$ V durante 5 minutos manteniéndose en contacto con una disolución HCl $0,10$ M (Doménech-Carbó et al, 2017).

El pico A_1 se vería relacionado con dos procesos que ocurrirían de manera simultánea por un lado con la oxidación superficial de oro para formar una monocapa de óxido de oro (Burke *et al*, 1997; 2001; Desilvestro y Weaver, 1986) y por otro la redisolución oxidativa del oro mediada por cloruros (Gallego *et al.*, 1975). Estas observaciones parecen consistentes con las imágenes obtenidas por SEM (figura VIII.1.c) y figura VIII.1.d)) en las que se observa como se ha eliminado las capas más superficiales después de someter esa superficie a un potencial lo suficientemente elevado como para llevar a cabo la oxidación del oro ($1,25$ V) durante 5 minutos. La señal A_2 corresponde a la oxidación de sitios activos en la superficie de oro.

Las señales C_1 y C_{Ag} corresponden a la reducción de los óxidos de oro generados en la etapa anterior y a la reducción de productos de corrosión de plata, básicamente, AgCl. Cabe señalar a este respecto que, a diferencia del oro, la plata si sufre corrosión química propiamente dicha.

Al comparar las respuestas voltamperométricas de diferentes muestras se constatan ligeras variaciones en los potenciales de pico del proceso A_1 así como diferencias significativas en la intensidad de las señales A_2 , A_{Ag} y OER respecto a la altura de A_1 . Estas diferencias se pueden achacar a la diferente “historia termomecánica” de las muestras a través de las distintas eras geológicas, así como de las diferencias en contenido de plata.

Al representar las corrientes de pico de las señales A_1 frente a la de OER (i_1 y i_{OER} respectivamente) se obtiene una separación entre muestras según estas fueran pepitas obtenidas de placeres o de vetas como se muestra en la figura VIII.2.a). Mientras las muestras procedentes de vetas (o pepitas que aún no han sufrido una elevada erosión) se distribuyen en una banda relativamente estrecha de valores, las pepitas ocupan una región muy amplia.

Existe una anomalía, la muestra S07, que corresponde a un fragmento encontrado próximo a una veta por lo que probablemente habría sufrido ya un proceso erosivo que aproximaría su respuesta electroquímica a la de las muestras procedentes de placeres auríferos.

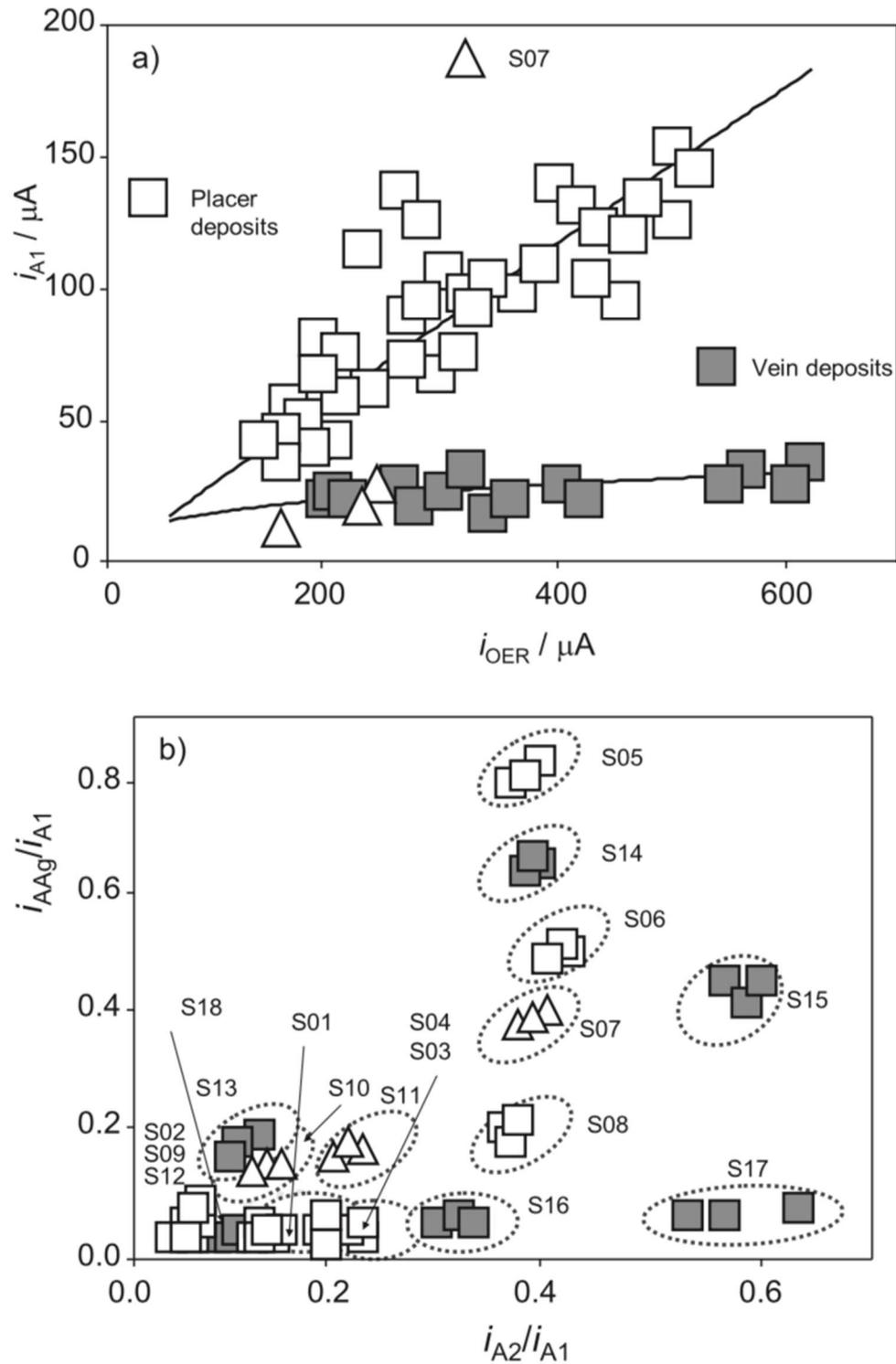


Figura VIII.2. Representaciones de: a) i_{A1} frente i_{OER} y b) i_{AAgs}/i_{A1} frente i_{A2}/i_{A1} de las muestras de oro de la tabla XI. Se tomaron 3 o 4 réplicas de cada muestra (cuadrados: pepitas muy redondeadas; cuadrados oscuros: depósitos en veta; triángulos: pepitas poco redondeadas). (Doménech-Carbó et al, 2017)

Para explicar estas dos tendencias hay que considerar la variación en la topología de las superficies y como estas afectan a la electroquímica del oro (además de a su actividad catalítica), la concentración de plata presente en la muestra y la antigüedad de esta.

En principio, la actividad catalítica respecto a la evolución de oxígeno debería ser mayor (con respecto a la oxidación “normal” del oro, A_1) en muestras procedentes de vetas ya que están aún dispondrían de una gran cantidad de planos expuestos en comparación con otras muestras (en forma de pepita) que a causa de una intensa erosión habrían visto disminuir la cristalinidad de su superficie, disminuyendo con ello su capacidad electrocatalítica.

Se pueden emplear otros parámetros voltamperométricos con los que obtener nuevas agrupaciones que en última instancia ayuden a determinar la procedencia de las muestras. Por ejemplo, en la figura VIII.2.b) se representan la relación entre dos cocientes de corrientes, $i(A_{Ag})/i(A_{A1})$ y $i(A_{A2})/i(A_{A1})$, obtenidos a partir de las muestras estudiadas. Los puntos corresponden a 3 o 4 réplicas de cada una de las muestras. Cabe destacar que los puntos correspondientes a las muestras de Zapata (S02 y S12) y las de Alaska (S03 y S09) se sitúan próximos entre si.

A su vez, el cociente $i(A_{Ag})/i(A_{A1})$ en la figura VIII.2.b) está relacionado con la cantidad de plata presente en la muestra. Esta cantidad viene determinada por un lado por la cantidad original de este elemento, pero al tratarse de un metal menos noble que el oro puede ir oxidándose con el tiempo sobre todo en la superficie (Plumb y Thakkar, 1965), tanto en la interfase con el medio ambiente como en capas un poco más profundas como consecuencia de la difusión de oxígeno y especies oxigenadas en el seno del metal. El cociente $i(A_{A2})/i(A_{A1})$ expresa la proporción de sitios activos respecto a la superficie que presenta un comportamiento normal.

El número de sitios activos aumenta conforme aumenta la abrasión de una superficie de oro, tanto en intensidad como en duración reflejando la historia abrasiva desde el momento que esa muestra abandonó la veta cristalina en la que se originó hasta el momento de que se depositó en forma de placer. La combinación de ese par de parámetros debería expresar las condiciones únicas de formación de los depósitos de los que fueron extraídas las muestras.

Por otra parte, y procediendo de manera análoga al estudio de metales de origen arqueológico (Doménech-Carbó *et al.*, 2011; Doménech-Carbó *et al.*, 2014) parece posible, en principio, evaluar la antigüedad de las muestras estudiadas. La figura VIII.3 mostraría una posible curva de calibrado.

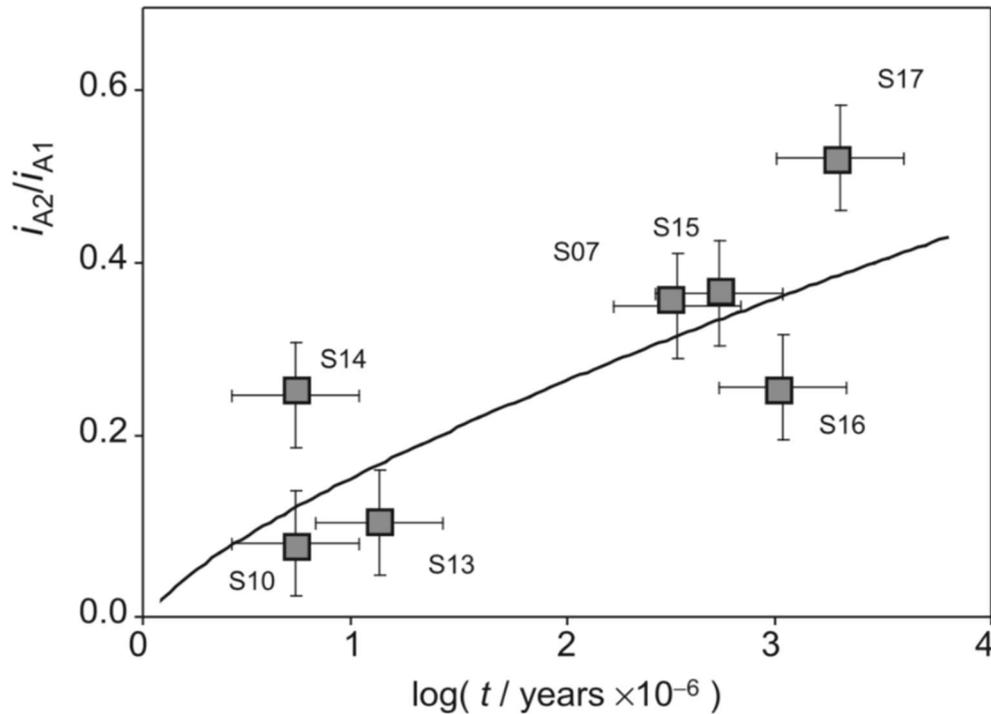


Figura VIII.3. Curva de calibración de un subconjunto de las muestras estudiadas (aquellas que proceden de una veta cristalina) frente al logaritmo de la edad estimada de las muestras. (Doménech-Carbó et al, 2017).

Una superficie de oro en veta cristalina contendría, idealmente, un cierto número inicial de defectos en el momento de su cristalización que dependerían de las condiciones geológicas de formación. El número de defectos, incluyendo en los mismos los asociados a la adsorción de especies oxigenadas, aumentaría a partir de la interacción con la atmosfera, radiación cósmica etc. Por ello, el cociente $i(A_{A2})/i(A_{A1})$ aumentaría de manera gradual con el tiempo.

Este criterio de datación sería aplicable a las muestras procedentes de vetas. Las muestras procedentes de depósitos fluviales seguirían un modelo mucho más complejo en la generación de lugares activos ya que los periodos de abrasión son generadores más potentes de defectos en la superficie y no serían susceptibles de ser datadas.

V. Conclusiones

Se ha empleado de forma sistemática la voltimetría de micropartículas inmovilizadas en muestras arqueológicas de plata y oro, así como en muestras de oro de origen natural utilizando submicromuestras ancladas sobre electrodos de grafito en contacto con disoluciones acuosas de H_2SO_4 y HCl . Como conclusiones más significativas cabe señalar:

La respuesta electroquímica de los objetos de plata aparece dominada por la reducción de sus productos de corrosión y de los productos de corrosión de cobre y plomo que acompañan a la plata habitualmente en su composición.

La respuesta voltamperométrica es sensible tanto a la composición como a las propiedades texturales (rugosidad y porosidad) de las capas de corrosión, que a su vez dependen de la composición del metal de base y de la "historia de corrosión" de la pieza objeto de estudio.

La aplicación de esta técnica a un conjunto monetario de plata perteneciente a la época fundacional del reino de Polonia permitió establecer un agrupamiento correspondiente al uso de dos fuentes de metal diferenciadas (locales y reutilización de monedas foráneas) y su acuñación en tres centros diferentes.

La respuesta voltamperométrica del oro en contacto con H_2SO_4 como electrolito está dominada por la oxidación con formación de una monocapa de óxido hidratado que genera finalmente un óxido anhidro cuya reducción regenera el metal, pero dando lugar a un proceso de histéresis electroquímica.

La voltamperometría del oro en contacto con HCl , aún mostrando características similares al caso anterior, incorpora en su etapa inicial un componente significativo de disolución oxidativa dando lugar a complejos Au(III)-Cloruro .

En ambos casos aparecen procesos de oxidación secundarios que cabe atribuir a la presencia de centros activos asociados a defectos superficiales. Estos centros activos estarían asimismo relacionados con los procesos de envejecimiento debidos a la adsorción progresiva de especies oxigenadas y su difusión (spillover) hacia capas internas.

El estudio de la respuesta voltamperométrica de muestras de dorados procedentes de retablos de iglesias de la Comunidad Valenciana fechados entre los siglos XV y XIX permite una caracterización de la presencia de oro y una aproximación a la edad de los mismos.

Las respuestas voltamperométricas de submicromuestras procedentes de tejidos de oro de épocas romana e islámica procedentes de distintas necrópolis de la ciudad de Valencia confirman la presencia de plata y oro, así como la existencia de diferentes técnicas de manufactura.

La respuesta voltamperométrica de objetos de oro arqueológico permite caracterizar las señales asociadas a centros activos cuya abundancia relativa puede considerarse

dependiente tanto del proceso termomecánico de manufactura como de la alteración fundamentalmente asociada al contacto atmosférico.

El estudio de diferentes conjuntos muestrales de objetos de oro pertenecientes a las colecciones de los Museos de Prehistoria de Valencia, Municipal de Borriana y Provincial de Castellón proporciona una metodología electroquímica para la datación de objetos arqueológicos de este metal.

La aplicación de la voltamperometría de partículas inmovilizadas a muestras naturales de oro, tanto pepitas como procedentes de vetas, permite la discriminación entre diferentes procedencias y, en el caso de las segundas, una primera aproximación a la evaluación de su edad geológica.

Cabe añadir que la elaboración de un método de datación de oro posee un interés particular debido a la baja alterabilidad de dicho metal. A diferencia de cobre, plomo, plata, hierro, etc., que por su elevada tendencia a la corrosión ofrecen muestras muy sensibles a las condiciones locales de corrosión, el envejecimiento de las superficies de oro parece muy poco influido por las condiciones locales, lo que facilita su uso como indicador de edad “universal”, escasamente influenciado por el “historial de corrosión” del objeto en estudio.

VI. Bibliografía

Ager F. J., Gómez-Tubío B., Paúl A., Gómez-Morón A., Scrivano S., Ortega-Feliu I., Respaldiza M. A. (2016) «Combining XRF and GRT for the analysis of ancient silver coins», *Microchemical Journal*, 126, pp. 149-154.

Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E., Hamelin A., Stoicoviciu L. (1986) «Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au-I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces», *Electrochimica Acta*, 31(8), pp. 1051-1061.

Anikina E.V, Malitch K.N., Pushkarev E.V., Shemelev V.R. (2014) «The Nizhny Tagil and Volkovsky massifs of the Uralian Platinum Belt, and related deposits», 12th International Platinum Symposium, Compass Press.

Arjmand F., Adriaens A. (2012) «Electrochemical quantification of copper-based alloys using voltammetry of microparticles: Optimization of the experimental conditions», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(2), pp. 535-543.

Baixauli-Juan I. (2001) «*Els artesans de la València del segle XVII: Capítols dels oficis i col·legis*», Publicacions de la Universitat de València, Colecció: Fonts històriques Valencianes.

Bastidas J. M., Polo J. L., Cano E., Torres C. L., Mora N. (2000) «Localised corrosion of highly alloyed stainless steels in an ammonium chloride and diethylamine chloride aqueous solution», *Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion*, 51(10), pp. 712-718.

Ben-Yosef E., Tauxe L., Levy T. E. (2010) «Archaeomagnetic dating of copper smelting site f2 in the timna valley (israel) and its implications for the modelling of ancient technological developments», *Archaeometry*, 52(6), pp. 1110-1121.

Biste M.H. (1985) «Strata-bound gold mineralization in the Precambrian basement of Eastern Bolivia and the Rondonia/Pará Region (Brazil)», Monograph Series of Mineral deposits 25, geochemical aspects of Ore Formation in Recent and Fossil Sedimentary Environments, Gebrüder Borntrager, Berlin-Stuttgart, pp. 137-150.

Blanchard I. (2001) «*Mining, Metallurgy and Minting in the Middle Ages*», Franz Steiner Verlag.

Blum D., Leyffer W., Holze R. (1996) «Pencil-Leads as new electrodes for abrasive stripping voltammetry», *Electroanalysis*. John Wiley & Sons, Ltd, 8(3), pp. 296-297.

Bouchard M., Smith D. C. (2003) «Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass», *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59(10), pp. 2247-2266.

Budd P., Gale D., Pollard A. M., Thomas R. G., Williams P. A. (1993) «Evaluating lead isotope data: further observations», *Archaeometry*, 35(2), pp. 241-247.

Buko A. (2008) «Tribal societies and the rising of early medieval trade: Archaeological

evidence from polish territories (eighth-tenth centuries)», *Post-Roman Towns, Trade and Settlements in Europe and Byzantium. 1: The Heirs of the Roman West*, pp. 431-450.

Burke L. D., Buckley D. T., Morrissey J. A. (1994) «Novel view of the electrochemistry of gold», *The Analyst*, 119(5), pp. 841-845.

Burke L. D., Hurley L. M. (2002) «An investigation of the electrochemical responses of superactivated gold electrodes in alkaline solution», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6(2), pp. 101-110.

Burke L. D., Nugent P. F. (1997) «The electrochemistry of gold: I. The redox behaviour of the metal in aqueous media», *Gold Bulletin*, 30(2), pp. 43-53.

Burke L. D., Nugent P. F. (1998) «The electrochemistry of gold: II The electrocatalytic behaviour of the metal in aqueous media», *Gold Bulletin*, 31(2), pp. 39-50.

Burke L. D., O'Mullane A. P. (2000) «Generation of active surface states of gold and the role of such states in electrocatalysis», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 4(5), pp. 285-297.

Cano E., Lafuente D., Bastidas D. M., (2010) «Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage: A review», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(3), pp. 381-391.

Capelo S., Homem P. M., Cavaleiro J., Fonseca I.(2013) «Linear sweep voltammetry: A cheap and powerful technique for the identification of the silver tarnish layer constituents», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(1), pp. 223-234.

Carl M., Young M. L. (2016) «Complementary analytical methods for analysis of Ag-plated cultural heritage objects», *Microchemical Journal*, 126, pp. 307-315.

Cepriá G., Abadías O., Pérez-Arantegui J., Castillo J. R. (2001) «Electrochemical behavior of silver-copper alloys in voltammetry of microparticles: A simple method for screening purposes», *Electroanalysis*, 13(6), pp. 477-483.

Chapman R. J., Leake R. C., Warner R. A., Cahill M. C., Moles N. R., Shell C. A., Taylor J. J. (2006) «Microchemical characterisation of natural gold and artefact gold as a tool for provenancing prehistoric gold artefacts: A case study in Ireland», *Applied Geochemistry*, 21(6), pp. 904-918.

Chen A., Lipkowski J. (1999) «Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode», *Journal of Physical Chemistry B*, 103(4), pp. 682-691.

Cheng H., Edwards R. L., Hoff J., Gallup C. D., Richards D. A., Asmerom Y. (2000) «The half-lives of uranium-234 and thorium-230», *Chemical Geology*, 169(1-2), pp. 17-33.

Cherevko S., Kulik N., Chung C. H. (2012) «Utilization of surface active sites on gold in preparation of highly reactive interfaces for alcohols electrooxidation in alkaline media», *Electrochimica Acta*, 69, pp. 190-196.

Chervins'Ka N., Zakharchuk V. G., Bassarab A. I., Pokhmurs'Ky V. I., Yas'Kiv O. I., Polyakov S. G., Radkevych O. I., Tsylybuya S. D., Nykyforchyn G. M. (2000) «Scientific seminar "corrosion and corrosion protection of metals"», *Materials Science*, 36(1), pp.

150-152.

Chiavari C., Rahmouni K., Takenouti H., Joiret S., Vermaut P., Robbiola L. (2007) «Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments», *Electrochimica Acta*, 52(27 SPEC. ISS.), pp. 7760-7769.

Cole I. S., Venkatraman M., Ganther W. D., Corrigan P., Azmat N., Raslton K. D., Paterson D. A., Muster T., Schindelholz E., Emmanuel B. (2011) «Advances in a multi-scale model of corrosion», en *18th International Corrosion Congress 2011*, pp. 1460-1471.

Conner W. C., Falconer J. L. (1995) «Spillover in Heterogeneous Catalysis», *Chemical Reviews*, 95(3), pp. 759-788.

Corsi J., Grazi F., Lo-Giudice A., Re A., Scherillo A., Angelici D., Allegretti S., Barello F. (2016) «Compositional and microstructural characterization of Celtic silver coins from northern Italy using neutron diffraction analysis», *Microchemical Journal*, 126, pp. 501-508.

Costa V., Leyssens K., Adriaens A., Richard N., Scholz F. (2010) «Electrochemistry reveals archaeological materials», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(3), pp. 449-451.

De silvestro J., Weaver M.J. (1986) "Surface structural changes during oxidation of gold electrodes in aqueous media as detected using surface-enhanced Raman spectroscopy", *J. Electroanal. Chem.*, 1986, vol. 209, pp. 377-386

Del Hoyo-Meléndez, J. M., Wit P., Matosz M., Wozniak M., klisinska-Kopacz A., Bratasz L. (2015) «Micro-XRF analysis of silver coins from medieval Poland», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 349, pp. 6-16.

Diaz-Morales O., Calle-Vallejo F., De-Munck C., Koper M. T. M. (2013) «Electrochemical water splitting by gold: Evidence for an oxide decomposition mechanism», *Chemical Science*, 4(6), pp. 2334-2343.

Domenech-Belda, C. (2016) «Coins, rebels and ribat-s at the end of the emirate in al-Andalus », *Archeologia Medievale*, 43, pp. 277-287.

Doménech-Carbó, Doménech-Carbó M. T., Martínez-Lázaro I. (2008) «Electrochemical identification of bronze corrosion products in archaeological artefacts. A case study», *Microchimica Acta*, 162(3-4), pp. 351-359.

Doménech-Carbó, A. Doménech-Carbó M. T., Costa V. (2009) «Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration, Monographs in Electrochemistry», *Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Martínez-Lázaro I. (2010) «Layer-by-layer identification of copper alteration products in metallic works of art using the voltammetry of microparticles», *Analytica Chimica Acta*, 680(1-2), pp. 1-9.

Doménech-Carbó, A. (2010) «Voltammetric methods applied to identification,

speciation, and quantification of analytes from works of art: An overview», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(3), pp. 363-379.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Peiró-Ronda, M. A. (2011) «Dating archeological lead artifacts from measurement of the corrosion content using the voltammetry of microparticles», *Analytical Chemistry*, 83(14), pp. 5639-5644.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Peiró-Ronda, M. A. (2011) «“One-Touch” Voltammetry of Microparticles for the Identification of Corrosion Products in Archaeological Lead», *Electroanalysis*, 23(6), pp. 1391-1400.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Peiró-Ronda M. A., Osete-Cortina L. (2011) «Electrochemistry and authentication of archaeological lead using voltammetry of microparticles: Application to the Tossal de Sant Miquel Iberian plate», *Archaeometry*, 53(6), pp. 1193-1211.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Pasíes-Oviedo T., Bouzas M. C. (2011) «Application of modified tafel analysis to the identification of corrosion products on archaeological metals using voltammetry of microparticles», *Electroanalysis*, 23(12), pp. 2803-2812.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Pasíes-Oviedo T., Bouzas M. C. (2012) «Modeling Corrosion of Archaeological Silver-Copper Coins Using the Voltammetry of Immobilized Particles», *Electroanalysis*, 24(10), pp. 1945-1955.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Peiró-Ronda M. A., Martínez-Lázaro I., Barrio-Martín J. (2012) «Application of the voltammetry of microparticles for dating archaeological lead using polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(7), pp. 2349-2356.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Capelo S., Pasíes T., Martínez-Lázaro I. (2014) «Dating archaeological copper/bronze artifacts by using the voltammetry of microparticles», *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(35), pp. 9262-9266.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Pérez M. L., Herrero-Cortell M. (2015) «Detection of archaeological forgeries of Iberian lead plates using nanoelectrochemical techniques. The lot of fake plates from Bugarra (Spain)», *Forensic Science International*, 247, pp. 79-88.

Doménech-Carbó A., Capelo S., Doménech-Carbó M. T., Piquero-Cilla J., Barrio J., Fuentes A., Al-Sekhaneh W. (2016) «Dating archaeological copper using electrochemical impedance spectroscopy. Comparison with voltammetry of microparticles dating», *Materials and Corrosion*, 67(2), pp. 120-129.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Redondo-Marugan J., Osete-Cortina L., Vivancos-Ramon M. V. (2016) «Electrochemical Characterization of Corrosion Products in Leaded Bronze Sculptures Considering Ohmic Drop Effects on Tafel Analysis», *Electroanalysis*, 28(4), pp. 833-845.

Doménech-Carbó, A., del Hoyo-Meléndez, J. M., Doménech-Carbó M. T., Piquero-Cilla J. (2017) «Electrochemical analysis of the first Polish coins using voltammetry of immobilized particles», *Microchemical Journal*, 130, pp. 47-55.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó, M. T., Álvarez-Romero C., Montoya N., Pasíes-Oviedo T., Buendía M. (2017) «Electrochemical Characterization of Coinage Techniques the 17th Century: The maravedís Case», *Electroanalysis*, 29(9), pp. 2008-2018.

Doménech-Carbó, A., Scholz, F., Schmitt R. T., Usera J., Forner A. M. G., De la Fuente-Arévalo E., Chinnaya J., Piquero-Cilla J., Montoya N. (2017) «Electrochemical characterization of natural gold samples using the voltammetry of immobilized particles», *Electrochemistry Communications*, 85, pp. 23-26.

Doménech-Carbó A., Scholz F., Doménech-Carbó M. T., Piquero-Cilla J., Montoya N., Pasíes-Oviedo T., Gozalbes M., Melchor-Montserrat J. M., Oliver A. (2018) «Dating of Archaeological Gold by Means of Solid State Electrochemistry», *ChemElectroChem*, 5(15), pp. 2113-2117.

Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M. T., Redondo-Marugan J., Osete-Cortina L., Barrio J., Fuentes A., Vivancos-Ramón M. V., Al-Sekhaneh W., Martínez B., Martínez-Lázaro I., Pasíes-Oviedo T. (2018) «Electrochemical Characterization and Dating of Archaeological Leaded Bronze Objects Using the Voltammetry of Immobilized Particles», *Archaeometry*, 60(2), pp. 308-324.

Domínguez I, Doménech-Carbó A., Cerisuelo J. P., López-Carballo G., Hernández-Muñoz P., Gavara R. (2014) «Contact probe electrochemical characterization and metal speciation of silver LLDPE nanocomposite films», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(8), pp. 2099-2110.

Doyle R. L., Lyons M. E. G. (2014) «The mechanism of oxygen evolution at superactivated gold electrodes in aqueous alkaline solution», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(12), pp. 3271-3286.

Eugster O., Pernicka E., Brauns M., Shukolyukov A., Olive V., Roellin S. (2009) «Detecting forgeries among ancient gold objects using the U,Th-4He dating method», *Archaeometry*, 51(4), pp. 672-681.

Fediuk F., Balogh K. (2009) «Contribution to petrology and K/Ar amphibole data for plutonic rocks of the haggier Mts., Socotra island, Yemen», *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 6(4), pp. 441-451.

Ferragud, X. (2015) «Estudi de les tècniques del daurat i la policromia sobre l'or a l'escola valenciana del segle XV al segle XIX Anàlisi dels materials», *Tècniques i procediments*.

Ferragud X., Piquero-Cilla J., Doménech-Carbó M. T., Blay V., Company X., Doménech-Carbó A. (2017) «Electrochemical analysis of gildings in Valencia altarpieces: a cross-age study since fifteenth until twentieth century», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(5), pp. 1477-1487.

Ferrer-Eres M. A., Peris-Vicente J., Valle-Algarra F. M., Gimeno-Adelantado J. V., Sánchez-Ramos S., Soriano-Piñol M. D. (2010) «Archaeopolymetallurgical study of materials from an Iberian culture site in Spain by scanning electron microscopy with X-ray microanalysis, chemometrics and image analysis», *Microchemical Journal*, 95(2), pp. 298-305.

Flexer V., Grayburn R., De-Keersmaecker M., Mohammed E. A. A., Dowsett M. G.,

Adriaens A. (2015) «A New Strategy for Corrosion Inhibition Coatings for Lead Heritage Metal Objects», *Electrochimica Acta*, 179, pp. 441-451.

Fuchs M., Wagner G. A. (2005) «The chronostratigraphy and geoarchaeological significance of an alluvial geoarchive: Comparative OSI and AMS 14C dating from Greece», *Archaeometry*, 47(4), pp. 849-860.

Gallego J. H., Castellano C. E., Calandra A. J., Arvia A. J. (1975) «The electrochemistry of gold in acid aqueous solutions containing chloride ions», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 66(3), pp. 207-230.

Giovannelli G., Natali S., Bozzine B., Siciliano A., Sarcinelli G., Vitale R. (2005) «Microstructural characterization of early western Greek incuse coins», *Archaeometry*, 47(4), pp. 817-833.

González, E. (1997) «*Tratado del dorado, plateado y su policromía*», (*Tecnología, conservación y restauración*), Universitat Politecnica de València serv. publ.

Guillou H., Carracedo J. C., Pérez-Torrado F., Rodriguez-Badiola E. (1996) «K-Ar ages and magnetic stratigraphy of a hotspot-induced, fast grown oceanic island: El Hierro, Canary Islands», *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 73(1-2), pp. 141-155.

Hasse U., Wulff H., Helm C. A., Scholz F. (2013) «Formation of gold surfaces with a strongly preferred {100}-orientation», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(12), pp. 3047-3053.

Hoogvliet J. C., Van Bennekom W. P. (2001) «Gold thin-film electrodes: An EQCM study of the influence of chromium and titanium adhesion layers on the response», *Electrochimica Acta*, 47(4), pp. 599-611.

Indictor N., Koestler R. J., Blair C., Wardwell A. E. (1988) «The Evaluation of Metal Wrappings from Medieval Textiles Using Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive x-ray Spectrometry», *Textile History*, 19(1), pp. 3-22.

Ingo G. M., Angelini E., De-Caro T., Bultrini G. (2004) «Combined use of surface and micro-analytical techniques for the study of ancient coins», *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 79(2), pp. 171-176.

Jaro, M. (1990) «Gold embroidery and fabrics in europe: XI - XIV centuries», *Gold Bulletin*, 23(2), pp. 40-57.

Jaro M., Toth A., Gonder E. (1990) «Determination of the Manufacturing technique of a 10th Century Metal Threads», *ICOM-CC*, pp. 299-301.

Jaro M. (1995) «Manufacturing technique of gold threads and their imitations on museum textiles-chronology of the preparation of metal threads», *Results of the Scientific Investigations in Endrei W, Ed. Yearbook of the Textile Museum, Budapest*, p. 31.

Jeyabharathi C., Hodnik N., Baldizzone C., Meier J. C., Heggen M., Phani K. L., Bele M., Zorko M., Hocevar S., Mayrhofer K. J. J. (2013) «Time evolution of the stability and oxygen reduction reaction activity of ptcu/c nanoparticles», *ChemCatChem*, 5(9), pp. 2627-2635.

Jeyabharathi C., Hasse U., Ahrens P., Scholz F. (2014) «Oxygen electroreduction on polycrystalline gold electrodes and on gold nanoparticle-modified glassy carbon electrodes», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(12), pp. 3299-3306.

Jeyabharathi C., Ahrens P., Hasse U., Scholz F. (2016) «Identification of low-index crystal planes of polycrystalline gold on the basis of electrochemical oxide layer formation», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20(11), pp. 3025-3031.

Johnson B. J., Miller G. H. (1997) «Archaeological applications of amino acid racemization», *Archaeometry*, 39(2), pp. 265-287.

Kang F., Leng Y., Zhang T., Li B. (1998) «Electrochemical synthesis and characterization of ferric chloride-graphite intercalation compounds in aqueous solution», *Carbon*, 36(4), pp. 383-390.

Karatzani, A. (2006) «*Metal Threads: The Historical Development*», Conferences: The Saxon Institute.

Karatzani, A. (2007) «*The evolution of a craft: The use of metal threads in the decoration of late and post Byzantine ecclesiastical textiles*», Conferences: The Saxon Institute.

De Keersmaecker M., Dowsett M., Grayburn R., Banerjee D., Adriaens A. (2015) «In-situ spectroelectrochemical characterization of the electrochemical growth and breakdown of a lead dodecanoate coating on a lead substrate», *Talanta*, 132, pp. 760-768.

Di Turo F., Montoya N., Piquero-Cilla J., De Vito C., Coletti F., Favero G., Doménech-Carbó A. (2017) «Archaeometric analysis of Roman bronze coins from the Magna Mater temple using solid-state voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy», *Analytica Chimica Acta*, 955, pp. 36-47.

Komorsky-Lovrić Š., Lovrić M., Bond A. M. (1992) «Comparison of the square-wave stripping voltammetry of lead and mercury following their electrochemical or abrasive deposition onto a paraffin impregnated graphite electrode», *Analytica Chimica Acta*, 258(2), pp. 299-305.

Komorsky-Lovrić Š., Lovrić M., Scholtz F. (2001) «Cyclic voltammetry of decamethylferrocene at the organic liquid aqueous solution graphite three-phase junction», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 508(1-2), pp. 129-137.

Komorsky-Lovrić Š., Lovrić M. (2014) «Theory of Kinetically Controlled Electrode Reaction Coupled to Ion Transfer across the Liquid/Liquid Interface», *ChemElectroChem*, 1(2), pp. 436-440.

Letardi P., Beccaria A., Marabelli M., D'Ercoli G. (2000) «2nd Int. Congr. Sci. Technol. for the safeguard of cultural heritage in the Mediterranean Basin, Paris», en Elsevier (ed.). Amsterdam, pp. 407-411.

Linke R., Schreiner M. (2000) «Energy dispersive x-ray fluorescence analysis and x-ray microanalysis of medieval silver coins: An analytical approach for non-destructive investigation of corroded metallic artifacts», *Mikrochimica Acta*, 133(1-4), pp. 165-170.

Linke R., Schreiner M., Demortier G., Alram M. (2003) «Determination of the

provenance of medieval silver coins: Potential and limitations of x-ray analysis using photons, electrons or protons», *X-Ray Spectrometry*, 32(5), pp. 373-380.

Linke R., Sehreiner M., Demortier G., Alram M., Winter H. (2004) «Chapter 13 The provenance of medieval silver coins: analysis with EDXRF, SEM/EDX and PIXE», *Comprehensive Analytical Chemistry*, pp. 605-633.

Linke R., Schreiner M., Demortier G. (2004) «The application of photon, electron and proton induced X-ray analysis for the identification and characterisation of medieval silver coins», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226(1-2), pp. 172-178.

Lovrić M., Scholz F. (2003) «Modeling cyclic voltammograms of simultaneous electron and ion transfer reactions at a conic film three-phase electrode», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 540, pp. 89-96.

Lutterotti L., Dell'Amore F., Angelucci D. E., Carrer F., Gialanella S. (2016) «Combined X-ray diffraction and fluorescence analysis in the cultural heritage field», *Microchemical Journal*, 126, pp. 423-430.

MacDonald D. D. (2011) «The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects», *Electrochimica Acta*, 56(4), pp. 1761-1772.

Mancini C., Serafin P. P. (1976) «Identification of ancient silver-plated coins by means of neutron absorption», *Archaeometry*, 18(2), pp. 214-217.

Mata A. L., Salta M. M., Neto M. M. M., Mendonça M. H., Fonseca I. T. E. (2010) «Characterization of two Roman coins from an archaeological site in Portugal», *Materials and Corrosion*, 61(3), pp. 205-210.

Matias J. G. N., Juliao J. F. Soares D. M., Gorenstein A. (1997) «CdTe electrodeposition and stripping: An electrochemical quartz crystal analysis», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 431(2), pp. 163-169.

Meier J. C., Galeano C., Katsounaros I., Topalov A. A., Kostka A., Schüth F., Mayrhofer K. J. J. (2012) «Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions», *ACS Catalysis*, 2(5), pp. 832-843.

Meier J. C., Katsounaros I., Galeano C., Bongard H. J., Topalov A. A., Kostka A., Karschin A., Schüth F., Mayrhofer K. J. J. (2012) «Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale», *Energy and Environmental Science*, 5(11), pp. 9319-9330.

Mesado N. (2004) «Alquerías y su entorno en época prerromana», en. Castelló, pp. 21-73.

Milazzo M. (2004) «Radiation applications in art and archaeometry: X-ray fluorescence applications to archaeometry. Possibility of obtaining non-destructive quantitative analyses», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 213, pp. 683-692.

Morcillo M., Felio S., Simancas J. (1993) «Deviation from bilogarithmic law for atmospheric corrosion of steel», *British Corrosion Journal*, 28(1), pp. 50-52.

Murray J. N. (1997) «Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on

metals: An update. Part II: single test parameter measurements», *Progress in Organic Coatings*, 31(3), pp. 255-264.

Noked M., Soffer A., Arubach D., (2011) «The electrochemistry of activated carbonaceous materials: Past, present, and future», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7-8), pp. 1563-1578.

Perea A. (2006) «The visigothic treasure of Torredonjimeno (Jaén, Spain): A study with IBA techniques», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 249(1-2), pp. 638-641.

Peris-Vicente J., Valle-Algarra F. M., Ferrer-Eres M. A., Gimeno-Adelantado J. V., Mateo-Castro R., Soriano-Piñol M. D. (2008) «Archaeometrical study of paleometallurgical materials from the archaeological site “Cerro de las Balsas - Chinchorro” (La Albufereta, Alacant, Spain)», *Microchemical Journal*, 90(2), pp. 142-146.

Phillips D., Matchan E. L., Honda M., Kuiper K. F. (2017) «Astronomical calibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ reference minerals using high-precision, multi-collector (ARGUSVI) mass spectrometry», *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196, pp. 351-369.

Plazinski W., Rudzinski W. (2009) «Kinetics of adsorption at solid/Solution interfaces controlled by intraparticle diffusion: A theoretical analysis», *Journal of Physical Chemistry C*, 113(28), pp. 12495-12501.

Plumb R. C., Thakkar N. (1965) «Volta potential studies of the aging of gold surfaces», *Journal of Physical Chemistry*, 69(2), pp. 439-441.

Ponting M., Evans J. A., Pashley V. (2003) «Fingerprinting of Roman mints using laser-ablation MC-ICP-MS lead isotope analysis», *Archaeometry*, 45(4), pp. 591-597.

Rabinovich D. (1998) «Descriptive Inorganic Chemistry (Rayner-Canham, Geoff)», *Journal of Chemical Education - J CHEM EDUC*, 75.

Redondo-Marugán J., Piquero-Cilla J., Doménech-Carbó M. T., Rámirez-Barat B., Al-Shekaneh W., Capelo S., Doménech-Carbó A. (2017) «Characterizing archaeological bronze corrosion products intersecting electrochemical impedance measurements with voltammetry of immobilized particles», *Electrochimica Acta*, 246, pp. 269-279.

Rehren T. H., Pernicka E. (2008) «Coins, artefacts and isotopes-archaeometallurgy and archaeometry», *Archaeometry*, 50(2), pp. 232-248.

Reich S., Leitus G., Shalev S. (2003) «Measurement of corrosion content of archaeological lead artifacts by their Meissner response in the superconducting state; a new dating method», *New Journal of Physics*, 5, pp. 99.1-99.9.

Riutort J., Cau-Ontiveros M. A., Roig-i-Buxó J. (2018) «Archaeometric characterization of regional late antique cooking wares from the area of Vallès (Catalonia, Spain): The case of two rural sites», *Journal of Archaeological Science: Reports*, 21, pp. 1091-1102.

Rizzo F., Cirrone G. P., Cuttone G., Esposito A., Garraffo S., Pappalardo G., Pappalardo L., Romano F. P., Russo S. (2011) «Non-destructive determination of the silver content in Roman coins (nummi), dated to 308-311 A.D., by the combined use of PIXE-alpha, XRF and DPAA techniques», *Microchemical Journal*, 97(2), pp. 286-290.

Rodríguez-Acuña F., Genescá J., Uruchurtu J., (2010) «Electrochemical evaluation of patinas formed on nineteenth century bronze bells», *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(2), pp. 311-320.

Roév V. G., Gudín N. V (1996) «New aspects of zinc-nickel alloy co-deposition», *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 74(5), pp. 153-157.

Rozmus, D. (2010) «Srebrne zamieszanie», *Ilcusiana*, 3, pp. 7-16.

Rublinetskaya Y. V., Il'Inykh E. O., Slepishkin V. V. (2011) «A standardless method for the local electrochemical analysis of homogeneous alloys», *Journal of Analytical Chemistry*, 66(1), pp. 84-87.

Scholz F., Meyer B. (1998) «Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces», *Electroanalytical Chemistry*, 20, pp. 1-86.

Scott D. A. (1991) «*Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*» Getty Publications, 1992.

Serghini-Idrissi M., Bernard M. C., Harif F. Z., Joiret S., Rahmouni K., Srhiri A., Takenouti H., Vivier V., Ziani M. (2005) «Electrochemical and spectroscopic characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin», *Electrochimica Acta*, 50(24), pp. 4699-4709.

Sharifi-Asl S., Taylor M., Mattew L., Lu Z., Engelhardt G. R., Kursten B., McDonald D. D. (2013) «Modeling of the electrochemical impedance spectroscopic behavior of passive iron using a genetic algorithm approach», *Electrochimica Acta*, 102, pp. 161-173.

Souissi N., Boussemi L., Khosrof S., Triki E. (2003) «Electrochemical behaviour of an archaeological bronze alloy in various aqueous media: New method for understanding artifacts preservation», *Materials and Corrosion*, 54(5), pp. 318-325.

Souissi, N. (2006) «Comparison between archaeological and artificially aged bronze interfaces», *Materials and corrosion*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, [etc, 57(10), pp. 794-799.

Spence J. W., Haynie F. H., Lipfert F. W., Cramer S. D., McDonald L. G. (1992) «Atmospheric corrosion model for galvanized steel structures», *Corrosion*, 48(12), pp. 1009-1019.

Urbaniak J., Skowronski J. M., Olejnik B. (2010) «Preparation of Fe₂O₃-exfoliated graphite composite and its electrochemical properties investigated in alkaline solution», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(9), pp. 1629-1635.

Ustarroz J., Kang M., Bullions E., Unwin P. R. (2017) «Impact and oxidation of single silver nanoparticles at electrode surfaces: one shot versus multiple events», *Chemical Science*, 8(3), pp. 1841-1853.

Uzonyi I., Bugoi R., Sasianu A., Kiss A. Z., Constantinescu B., Torbágyi M. (2000) «Characterization of Dyrrhachium silver coins by micro-PIXE method», *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 161, pp. 748-752.

Venkatraman M. S., Cole I. S., Emmanuel B. (2011) «Model for corrosion of metals

covered with thin electrolyte layers: Pseudo-steady state diffusion of oxygen», *Electrochimica Acta*, 56(20), pp. 7171-7179.

Viladevall Solé M. (2004) “La prospección de placeres de oro y otros minerales densos”, Universidad de Barcelona, Barcelona.

Villalba M. M., Davis J. (2008) «New directions for carbon-based detectors: Exploiting the versatility of carbon substrates in electroanalysis», *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12(10), pp. 1245-1254.

Walter, G. W. (1981) «Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solutions», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118(C), pp. 259-273.

Wanhainen C., Kontturi M., Martinsson O. (2003) «Copper and Gold distribution at the Aitik Deposit, Gällivare Area, Northern Sweden», *Applied Earth Science*, 112(3), pp 260-267.

Wójtowicz G., Wójtowicz A. (2003) «Historia Monetarna Polski», *Historia Monetarna Polski*.

Wood J. R., Charlton M. F. Murillo-Barroso M., Martín-Torres M. (2017) «Iridium to provenance ancient silver», *Journal of Archaeological Science*, 81, pp. 1-12.

Zakharchuk N., Meyer S., Lange B., Scholz F. (2000) «A comparative study of lead oxide modified graphite paste electrodes and solid graphite electrodes with mechanically immobilized lead oxides», *Croatica Chemica Acta*, 73(3), pp. 667-704.

Zaykov V. V., Kotlyarov V. A., Zaykova E. V., Meleskestseva I. Y. U. (2017) «The Phenomenon of the Influence of Gold Melt on Microinclusions of Platinum Group Minerals in Ancient Gold Objects», *Archaeometry*, 59(1), pp. 96-104.

Zwicky-Sobczyk C. N., Stern W. B. (1997) «X-ray fluorescence and density measurements on surface-treated Roman silver coins», *Archaeometry*, 39(2), pp. 393-405.