

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Caracterización de Artefactos Metálicos Arqueológicos de
Excavación de la Zona de Yaguachi Ecuador Mediante
Microscopía.**

Proyecto de Investigación

Alvaro Yampier Leal Soria

Ingeniería Mecánica

Trabajo de titulación presentado como requisito

para la obtención del título de

Ingeniero Mecánico

Quito, 8 de agosto 2019

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ
COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍA

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Caracterización de Artefactos Metálicos Arqueológicos de Excavación de la
Zona de Yaguachi Ecuador Mediante Microscopía.**

Alvaro Yampier Leal Soria

Calificación:

Nombre del profesor:

Lorena Bejarano PhD.

Firma del profesor

Quito, 8 de agosto 2019

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante:

Nombres y apellidos:

Alvaro Yampier Leal Soria

Código:

00110815

Cédula de Identidad:

0401484738

Lugar y fecha:

Quito, 8 de agosto 2019

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios, que con su bendición supo darme una guía en todo este proceso, a mis madre, abuelita y hermana que con su ejemplo y dedicación han sabido darme su ejemplo en el trabajo, dedicación y amor.

Agradezco a mi enamorada por su continuo apoyo, paciencia y amor brindado, a mis amigos por las largas conversas, risas y apoyo.

Finalmente, agradezco a todos mis profesores en especial a Lorena Bejarano por su paciencia y dedicación conmigo junto con sus consejos en todo este tiempo.

Gracias Infinitas a todos los que forman parte de mi vida.

RESUMEN

Dieciocho muestras de varios metales hallados en una excavación arqueológica en Yaguachi Ecuador, de un período prehispánico son examinadas en este estudio. Análisis metalográfico utilizando microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), fueron usados para determinar la microestructura y tratar de inferir procesos de fabricación, algunas muestras fueron analizadas en su composición elemental usando espectroscopia de rayos-x por energía dispersiva (EDS), que servirán con el fin de dar un contexto histórico a la fabricación de los artefactos y muestras halladas en la excavación. Los resultados muestran que varios de los artefactos son de cobre con aleaciones de oro, plata, pequeñas cantidades de plomo y que después de su fundición pasaron por procesos de enriquecimiento en superficies, además, se fabrica una réplica utilizando un método de dorado por envejecimiento, con esto se pretende dar un antecedente en la elaboración de los metales prehispánicos en la zona de Yaguachi. Todos los procesos de caracterización fueron destructivos.

Keywords: Yaguachi, Ecuador, arqueología metalúrgica, caracterización, microscopía electrónica de barrido, SEM, microscopía óptica, metalurgia, microestructura.

ABSTRACT

Eighteen samples of various metals found in an archaeological excavation in Yaguachi Ecuador, from a pre-Hispanic period are examined in this study. Metallographic analysis using optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), were used to determine the microstructure and tried to infer manufacturing processes, some samples were analyzed in their elementary composition using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), which serve to give context historical to the samples found in the excavation. The results show that several of the artifacts are made of copper with alloys of gold, silver, small amounts of lead and that after their melting went through surface enrichment processes, in addition, a replica is manufactured using a depletion gilding. This is intended to give an antecedent in the manufacturing of pre-Hispanic metals in the Yaguachi area. All characterization processes were destructive

Keywords: Yaguachi, Ecuador, archaeological metallurgy, characterization, scanning electron microscopy, SEM, optical microscopy, metallurgy, microstructure.

Tabla de Contenidos

INTRODUCCIÓN	12
1.1. Antecedentes	12
1.2. Justificación.....	14
1.3. Marco Teórico	14
1.4. Objetivos	18
MATERIALES Y MÉTODOS	20
2.1. Proceso para el montaje de muestras.....	22
2.2. Construcción de la réplica y análisis de su micrografía.	24
RESULTADOS Y DISCUSIONES	28
3.1 Morfología de las muestras	28
3.2 Análisis de Muestras	32
3.3 Análisis de la Réplica.....	48
CONCLUSIONES	52
RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	54
REFERENCIAS	56

Lista de figuras

<i>Figura 1: Distribución de sitios arqueológicos (Delgado Espinoza, 2002).</i>	13
<i>Figura 2: Micrografía 1000x</i>	15
<i>Figura 3: Micrografía SEM 250x</i>	16
<i>Figura 4: Diagrama de fase Cobre-Plata, (Subramanian, Systems, & Perepezko, 1993)</i>	17
<i>Figura 5: Artefactos metálicos para estudio.</i>	21
<i>Figura 6: Procedimiento para toma de muestra. a) muestra J507. b) corte transversal de la muestra.</i>	23
<i>Figura 7: Modelo de montaje.</i>	23
<i>Figura 8: a) 1 gramo de oro, b) 4 gramos de cobre</i>	25
<i>Figura 9: Fundición del cobre y oro.</i>	25
<i>Figura 10: Fundición del cobre y oro.</i>	25
<i>Figura 11: Materiales para el ácido, sal y chulco.</i>	26
<i>Figura 12: a) Calentamiento de la muestra, b) limpieza de la muestra en la solución.</i>	27
<i>Figura 13: Modelos tentativos de: a) Nariguera, b) Argolla, c) Aguja, d) Pechera, e) Pechera. Barra de escala 1cm.</i>	32
<i>Figura 14: Microscopía electrónica de la Probeta P070: a) zona con ruptura interna, b) desprendimiento de capa superficial.</i>	33
<i>Figura 15: Microscopía óptica de la Probeta P070: a) 10x, b) 50x; barra de escala 50 um.</i>	33
<i>Figura 16: Microscopía Electrónica de muestra P3000: a) 150x, b) 1000x</i>	34
<i>Figura 17: Microscopía PLVM3 50x; barra de escala 50 um.</i>	34
<i>Figura 18: Microscopía electrónica de muestra P008: a) Toma completa, b) cavidades con corrosiones</i>	35

<i>Figura 19: Microscopía electrónica de muestra P1033: a)5x, b)10x.; barra de escala 100 um.....</i>	36
<i>Figura 20: Microscopía electrónica de muestra P2044 en su sección transversal</i>	36
<i>Figura 21: Microscopía electrónica de muestra P2044: a)20x, b)50x; barra de escala 50 um.</i>	37
<i>Figura 22: Microscopía electrónica de muestra P2044: a) Sección Transversal, b) Zona de Mapeado.</i>	37
<i>Figura 23: Espectro sobre la superficie de la figura39 b).</i>	37
<i>Figura 24: elementos sobre el mapeado a) plata, b) cloro, c) cobre, d) cadmio.</i>	38
<i>Figura 25: Microscopía óptica de la muestra P2005: a)10x; barra de escala 100 um. b)100x. barra de escala 50 um.</i>	39
<i>Figura 26: Microscopía óptica de la muestra P2005: a)10x; barra de escala 100 um. b)50x; barra de escala 50 um.....</i>	39
<i>Figura 27: a) Microscopía electrónica de la muestra P070a, b) Zona de mapeado y espectro.</i>	40
<i>Figura 28: Espectro sobre la superficie de la figura 47 (b).</i>	40
<i>Figura 29: Microscopía óptica de la muestra P070a: a)5x, b) 20x; barra de escala 100um.</i>	41
<i>Figura 30: Microscopía óptica de la muestra P083: 10x; barra de escala 50 um.</i>	41
<i>Figura 31: Microscopía óptica de la muestra J508: a)5x, barra de escala 100 um b)50x; barra de escala 50 um.....</i>	42
<i>Figura 32: Microscopía óptica de la muestra J562: a)10x, b)20x; barra de escala 100 um.</i>	42
<i>Figura 33: Microscopía óptica de la muestra J507: a)20x; barra de escala 100 um, b)50x; barra de escala 50 um.....</i>	43

<i>Figura 34: Microscopía electrónica: a) esferas alrededor de la muestra, b) esfera y cavidad vacía, c) diferentes fases del metal base, d) esfera completa, e) cavidad de una esfera, f) esfera cortada.</i>	44
<i>Figura 35: a) Microscopía electrónica de la muestra JM4000, b) Zona de mapeado y espectro.</i>	44
<i>Figura 36: a) Elementos sobre el mapeado a) Plata, b) Cobre, c) Bromo, d) Plomo.....</i>	45
<i>Figura 37: Espectro sobre la superficie de la figura 56 (b).</i>	45
<i>Figura 38: a) Microscopía electrónica de la muestra JM4000, b) Zona de mapeado y espectro.</i>	46
<i>Figura 39: a) Elementos sobre el mapeado a) Plata, b) Cobre, c) Plomo.....</i>	46
<i>Figura 40: Elementos sobre el mapeado a) Plata, b) Cobre, d) Plomo.</i>	47
<i>Figura 41: Microscopía óptica a)5x, b)10x, c)20x, d)20x, e)20x; barra de escala 100 um. ..</i>	47
<i>Figura 42: Cambio en el color de la superficie.</i>	48
<i>Figura 43: Microscopía SEM de la sección transversal (muestra enriquecida).....</i>	49
<i>Figura 44: Microscopía SEM cambio de fases por difusión (muestra enriquecida).</i>	49
<i>Figura 45: Microscopía óptica 5x cambio de fases por difusión (muestra enriquecida) muestra atacada con 5mL HNO₃ + 25 mL HCl +30 mL agua; barra de escala 100 um.</i>	50
<i>Figura 46: Microscopía SEM de la sección transversal (muestra sin enriquecimiento).</i>	50
<i>Figura 47: Microscopía óptica 10x cambio de fases por difusión (muestra sin enriquecimiento) muestra atacada con 5mL HNO₃ + 25 mL HCl +30 mL agua; barra de escala 100 um.</i>	51

Lista de Tablas

<i>Tabla 1: Descripción de las muestras</i>	21
<i>Tabla 2: Características morfológicas para selección de muestras</i>	28

INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

En la época prehispánica los artefactos metálicos fueron de suma importancia y significado. Algunos datos arqueológicos muestran una intensa circulación de estos objetos en la zona de América del sur. Se los transportaba llevándolos como piezas terminadas, lingotes y piezas no terminadas. Los metales con los que fueron realizados estos artefactos fueron principalmente: cobre, aleaciones de bronce, oro y plata. (Bonomo, Cabanillas, & Montero, 2017), estos metales, tienen actual e históricamente una fuerte representación simbólica e inclusive ideológica, que cambia de sentido según sea el lugar donde se encuentre.

Las propiedades simbólicas que se tienen de los metales, entre otras, tienen que ver con su transformación metalúrgica, y por lo mismo pueden estudiarse como propiedades o cualidades de los mismos, así, en nuestro caso como metales principales se tiene cobre, oro y plata que en conjunto se pueden asociar al Sol y la Luna (Falchetti, n.d.).

Grandes culturas metalúrgicas se expanden desde México hasta Chile, a pesar de que en estas zonas no se conocía el hierro o acero, nativos habían descubierto las propiedades del oro, plata, cobre, estaño, plomo, platino, sus aleaciones (La Niece, 1993) y su utilidad. Estos materiales repercutían en las relaciones entre estados y su participación política, social y económica (Zori, Tropper, & Scott, 2013).

El estudio que aquí se presenta, se lo realiza con muestras de una excavación realizada en el año 2000 (Delgado Espinoza, 2002). Estas muestras pertenecen al Período de

Integración, en la fase Milagro-Quevedo que data de 700dC-1600dC (Delgado Espinoza, 2002).

Yaguachi es una zona de la provincia del Guayas en Ecuador ubicado al sur este de la ciudad de Guayaquil, en la figura 1 se observa la zona y los diferentes entierros de donde se obtuvieron los artefactos (Delgado Espinoza, 2002).

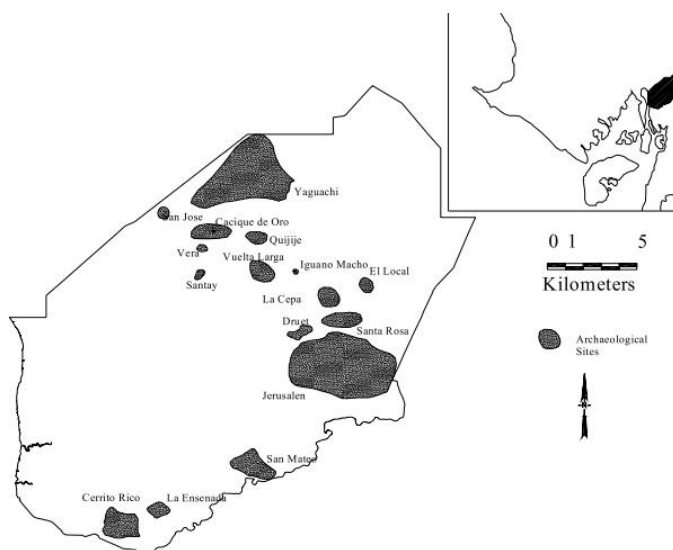


Figura 1: Distribución de sitios arqueológicos (Delgado Espinoza, 2002).

En la excavación se hallaron enterrados 104 individuos: 25 hombres, 26 mujeres y 53 de sexo indefinido, junto a estos se hallaron narigueras, vinchas, anillos, argollas y pecheras, todos estos artefactos se presentan en ciertos cadáveres adornados como ofrendas. Además de artefactos metálicos, se hallan objetos de obsidiana y conchas, a pesar de encontrarse en las mismas zonas, el 96% de metales encontrados son asociados a hombres (Delgado Espinoza, 2002) lo cual puede indicar un sistema social basado en posiciones jerárquicas que los hombres ocupaban. Algunas de estas piezas se muestran en este estudio.

1.2. Justificación

De los artefactos hallados no se tiene ninguna información metalúrgica, sin embargo, muchos de estos artefactos siguen patrones metalúrgicos reconocibles, comparables a la colección de artefactos metálicos del Museo Nacional Del Ecuador en Quito (Lleras, 2015), en función de esta exhibición, se realizará un análisis de la metalurgia y sus técnicas, enfocado en el procesamiento del material y sus aleaciones. Por esta razón en el presente estudio se realiza la caracterización microscópica de estos artefactos, usando microscopía óptica y microscopía electrónica. Además, se incluye la elaboración de una muestra dorada utilizando oro y cobre, similar al de los artefactos excavados. Para lograr el acabado dorado en toda la superficie de la muestra fabricada se utiliza materiales que fueron de uso cotidiano en estas culturas. A esta técnica se la conoce como dorado por envejecimiento.

La caracterización de las muestras será destructiva, pues el objetivo es obtener un análisis metalográfico de estos artefactos, para lo cual, se debe atravesar la corrosión superficial, que en algunos casos inclusive se puede extender en todo el artefacto, provocando que se encuentre en estado de mineralización, es decir completamente corroído (Scott, 2013) La mineralización es crítica, pues las muestras serán extremadamente frágiles, producto de la degradación al contacto prolongado con el suelo (Cvikel et al., 2017).

1.3. Marco Teórico

1.3.1. Microscopía Óptica y Electrónica

En el microscopio óptico invertido metalúrgico utiliza el reflejo de un haz de luz sobre el metal para generar la imagen que es captada y amplificada por el lente, la muestra requiere ser pulida, y la magnificación máxima que se logra obtener es de 2000x (Tecla, Libertad, Salvador, De, & La, 2017). Con este tipo de micrografía se pudo observar en este estudio el

metal base, la corrosión, las fases presentes en el metal y determinar deformaciones aparentes en el material, como laminado. La (Figura 2), muestra una típica imagen captada con este tipo de microscopio, en la que se puede observar regiones claras y oscuras, que definen las fases en superficie del material.

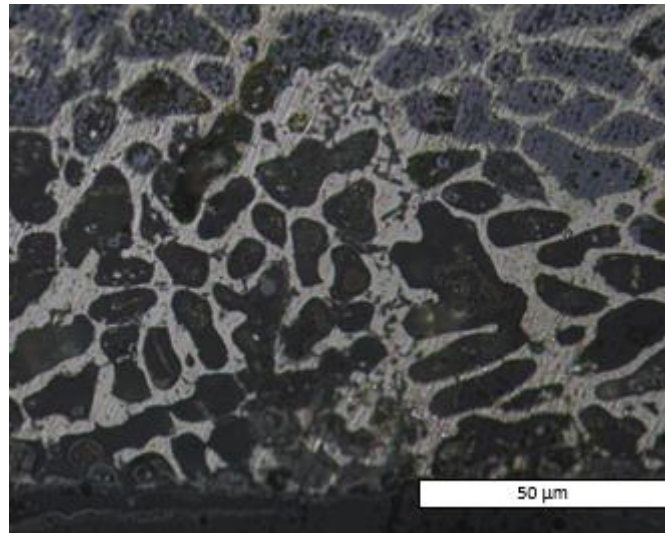


Figura 2: Micrografía 1000x

1.3.2. Microscopia Electrónica

En el Microscopio Electrónico de Barrido SEM, por sus siglas en inglés (Scanning Electron Microscopy). Se coloca la muestra en una cámara de vacío, para poder focalizar el haz de electrones que se bombardea a la muestra, los electrones del haz chocan sobre la superficie, de la interacción de estos electrones con la superficie del material se recauda información con detectores de los electrones secundarios que generan imágenes de alta resolución. También se puede evaluar la energía dispersiva analizando los rayos X generados por la colisión de los electrones del haz con electrones de alta energía en átomos de la muestra, esto se analizan con el detector EDS, por sus siglas en inglés (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) (Renau-piqueras & Faura, 1965). Con este detector se puede determinar la composición elemental del material. La operación de este microscopio requiere que las

muestras sean conductoras, para lo cual se las puede recubrir con finas capas de material conductor. Los resultados de estas micrografías se observan en la (figura 3), en donde se evidencia desprendimiento en el material por corrosión externa, El análisis de EDS permite identificar por efecto de la energía de rayos x emitidos elementalmente la composición del material en zonas específicas y de volumen muy pequeño, en el orden de micrómetros cúbicos de volumen de material, por lo que se considera un análisis referencial.

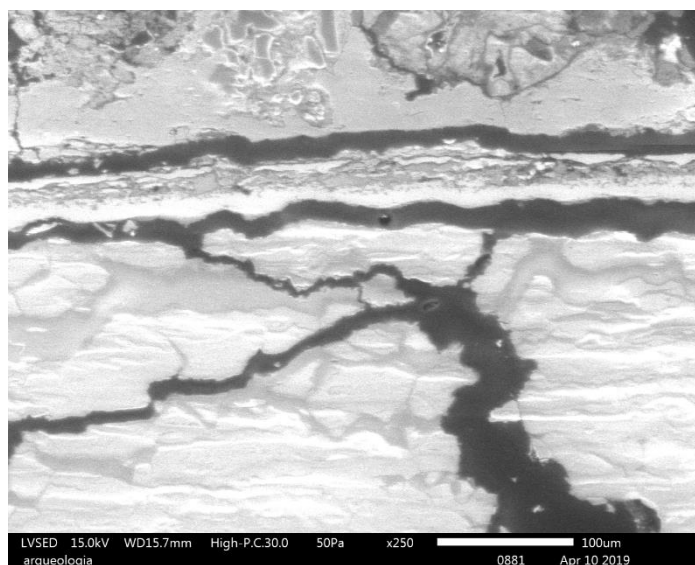


Figura 3: Micrografía SEM 250x

1.3.3. Diagramas de Fase

Diferentes culturas han desarrollado técnicas para fabricación de artefactos metálicos, muchos tomando el oro, plata y cobre como materiales base característicos, sin conocimientos previos sobre sus propiedades, únicamente se puede observar patrones similares en el tipo de aleaciones, por lo cual es necesario observar los diagramas de fase. El diagrama de fase escogido para una breve explicación es el sistema cobre-plata (figura 4), en el que se observa un punto eutéctico que ocurre a 779 °C con una composición de 28.1% wt

Cu, además, presenta dos fases alpha y beta, a partir de esto se presentará la estructura como Alpha + Eutéctico o Beta + Eutéctico, los puntos de fusión para el cobre es 1085°C y 961.9°C para la plata, de los diagramas no se obtiene mayor información, sin embargo, se puede obtener una idea de las temperaturas necesarias para poder fundir el metal y una aproximación de las fases que se podrían observar en su microestructura. Estos datos no son utilizados más que como referencias y serán correlacionados con la explicación de resultados obtenidos en una de las muestras que presenta estos elementos en la aleación.

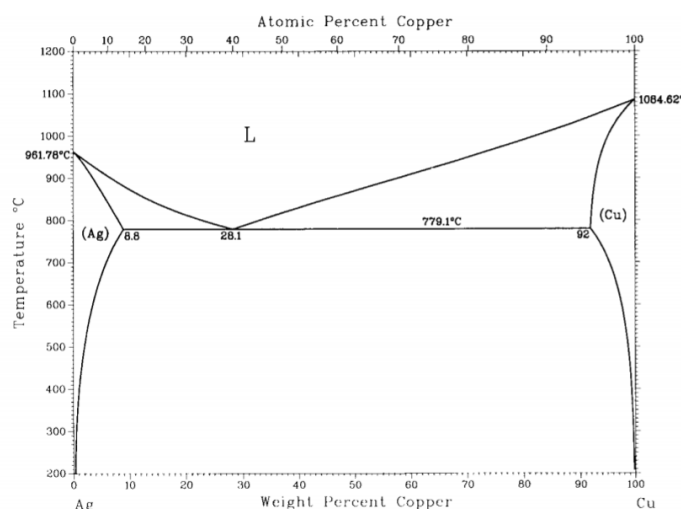


Figura 4: Diagrama de fase Cobre-Plata, (Subramanian, Systems, & Perepezko, 1993)

1.3.4. Procesos de Dorado

En América Latina, investigaciones como la realizada por Warwick Bray muestran que el enriquecimiento de superficie es bastante común en diferentes artefactos, como técnica prehispánica de metalurgia (La Niece, 1993). Los principales métodos son: Foil-Gilding, Fusion-Gilding y Depletion Gilding.

El dorado por papel de oro (foil-gilding) es posiblemente una de las primeras técnicas de dorado que consiste en realizar hojas de oro muy delgadas que después serán depositadas en el metal base calentándolo para mejorar su adherencia (José Ramírez Vieyra, 2013). Por

otra parte el dorado por fusión (fusión-gilding) consiste en verter metal fundido sobre la superficie base (La Niece, 1993) creando una capa en su superficie. Finalmente, el dorado por *envejecimiento* (depletion-gilding) es un proceso en una aleación generalmente de cobre y oro, frecuentemente se usa pequeñas cantidades de plata. Una vez realizada la forma del objeto, este se calienta hasta inducir oxidación superficial en el cobre, después de esto se realiza un ataque ácido a la muestra que generalmente se lo hacía con jugos ácidos de plantas mezclados con sal y agua. Éste último es el proceso que se usará en la réplica.

1.4. Objetivos

El estudio morfológico de los metales puede mostrar rasgos clave para determinar el tipo de proceso que se utilizó en la fabricación de un artefacto, por esta razón este estudio es necesario para seleccionar las muestras que serán evaluadas.

En la mayoría de los casos las muestras son piezas pequeñas o fragmentos representativos de la excavación, las cuales son seleccionadas evitando en lo posible tomar secciones completas, pues las mismas tienen gran importancia arqueológica por lo cual podrán ser estudiadas posteriormente con un diferente alcance. Con este objetivo se realizó el montaje de pequeñas secciones de las muestras caracterizadas.

El uso de herramientas metalúrgicas es clave para determinar ciertas características importantes en un material, una vez realizado el estudio morfológico y la posterior seccionamiento y montaje se usó microscopía óptica para observar rasgos importantes en los materiales tales como fases, rasgos relacionados procesos de fabricación, fracturas en el material, patrones de enfriamiento, etc. Junto con la microscopía óptica se realiza una selección de muestras con rasgos más característicos para determinar las muestras que fueron evaluadas con microscopía electrónica de barrido SEM

(Scanning Electron Microscopy), junto con el uso de la herramienta de EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) permiten un análisis químico que evalúa la composición elemental de la muestra mediante la detección de los rayos X emitidos por la muestra en un volumen micrométrico de análisis, este análisis es fundamental para determinar las aleaciones usadas en los metales.

Como punto final es importante probar la investigación realizada, por lo que una vez mostrado los resultados de la excavación y sus muestras metálicas se construirá una réplica a partir de la información recaudada y para probar una de las técnicas de enriquecimiento superficial que es el dorado por envejecimiento, finalmente, se observará la réplica a través del microscopio para marcar rasgos que pueden ser comparables con las muestras arqueológicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se discute acerca del proceso utilizado en la selección y el montaje de las muestras, además, los materiales y el procedimiento necesario para realizar la réplica.

Para este proyecto de investigación se propuso analizar 18 artefactos metálicos arqueológicos, los cuales se muestran en la figura 5 y se describen la tabla 1.

Las muestras de los artefactos metálicos fueron seleccionados de una gran cantidad de piezas resultado de la excavación dirigida por el Dr. Florencio Delgado, se las escogió principalmente por su representación y semejanza con otras del mismo tipo. Entre las 18 muestras se tiene 6 fragmentos de láminas una de ellas con la presencia de tejidos, dos fragmentos de argollas, tres argollas completas, un fragmento de cascabel, dos fragmentos de agujas, dos fragmentos de pinzas, una nariguera completa sólida, y un colgante de nariguera, todos estos artículos presentan un color cardenillo en su superficie resultado de la corrosión existente en todas las muestras, muchas de las láminas y fragmentos se pueden encontrar ya en estado mineral por lo cual no se las usarán para el estudio en esta tesis, el objetivo de este estudio morfológico es descartar las muestras que presenten grados altos de mineralización



Figura 5: Artefactos metálicos para estudio.

Tabla 1: Descripción de las muestras

Muestra #	Sitio	Procedencia	Descripción
1	Vuelta Larga	P070	Fragmento de lámina de metal
2	Vuelta Larga	P3000	Fragmento de argolla pequeña
3	Vuelta Larga	PVLM3	Argolla completa con agujero, está torcida
4	Vuelta Larga	P008	Argolla completa de alambre delgado
5	Vuelta Larga	P1033	Fragmento de cascabel
6	Vuelta Larga	P2044	Fragmento de lámina con tejido
7	Vuelta Larga	P2005	Fragmento de borde de lámina
8	Vuelta Larga	P036	Fragmento de lámina plateada
9	Vuelta Larga	P096	Fragmento de argolla del entierro R75
10	Vuelta Larga	P096a	Fragmento de aguja del entierro 2 R75
11	Vuelta Larga	P070a	Fragmento de pinza decorada con líneas incisas
12	Vuelta Larga	P083	Nariguera sólida R62
13	Jerusalén	J508	Fragmento de aguja
14	Jerusalén	J562	Lámina de nariguera triangular
15	Jerusalén	J507	Pata de pinza fragmentada

16	Jerusalén	J4652	Fragmento de colgante de nariguera
17	Jerusalén	J36	Fragmento de lámina de metal
18	Jerusalén	J210	Argolla fina, deformada

En algunos artefactos se realizó un análisis morfológico y un diseño 3D aproximado en CAD por sus siglas en inglés (Computer Aided Design), estimando la apariencia de lo que podría haber sido la pieza original. Las muestras se montan en resina para mejorar la manipulación en el pulido y se analizó microscopias. Fueron seleccionadas muestras con rasgos más representativos para observarlas con en el SEM, algunas de estas se analizaron en forma de composición elemental utilizando EDS.

2.1. Proceso para el montaje de muestras.

Para preparar las muestras se seccionó los artefactos seleccionados, para lo que se realizó cortos transversales que permitan analizar el interior de las muestras en donde se expone el material base del artefacto, la (figura 6) describe el proceso.



Figura 6: Procedimiento para toma de muestra. a) muestra J507. b) corte transversal de la muestra.
c) artefacto cortado.

Una vez cortada y fijada con el soporte, se procede a montar la muestra utilizando resina líquida EpoThin 2 con una mezcla en volumen de 2 partes de resina con una parte de endurecedor, además, se utiliza soportes metálicos como se ilustra en la (figura 7), ya que son conductores y se plantea utilizar el SEM para realizar el análisis más específico de la microestructura y el análisis elemental metalúrgico en algunas de las muestras.



Figura 7: Modelo de montaje.

Con la muestra montada se procede a pulir, el pulido se realiza en una sola dirección a bajas velocidades, utilizando abundante agua para evitar que el desprendimiento de capas de corrosión dañe la muestra. Todas las muestras fueron pulidas usando suspensiones de alúmina 5 μ m, 3 μ m, 1 μ m, 0.3 μ m y 0.05 μ m, seguido se limpia a las muestras con ultrasonido utilizando el equipo Branson 1800 ultrasonic cleaner manual.

Se toman las imágenes con el microscopio óptico invertido Nikon, Eclipse MA 100 que tiene integrada una cámara digital. Algunas muestras se evalúan con el microscopio SEM, JSM IT300 InTouchScope de JEOL, con una magnificación de hasta x300000, una capacidad de bajo vacío hasta de 10 a 650 Pa. También se realiza mapeo y análisis elemental sobre algunas muestras.

La muestra fabricada como réplica del proceso de dorado por envejecimiento también fue evaluada con microscopía óptica y electrónica. La aleación fue preparada con 80%Cu y 20% Au, según los porcentajes de la aleación se define el ataque químico según el estándar ASTM E407 (Standard practice for microetching metals and alloys) para observar su estructura, identificar formación de fases, segregación de oro y comparar la microestructura después del proceso de envejecimiento.

2.2. Construcción de la réplica y análisis de su micrografía.

Como se mencionó antes se utilizó 80% wt Cu y 20%wt Au, para 1g de oro se utilizó 4g de cobre (figura 8), el porcentaje recomendado para realizar dorado por envejecimiento.

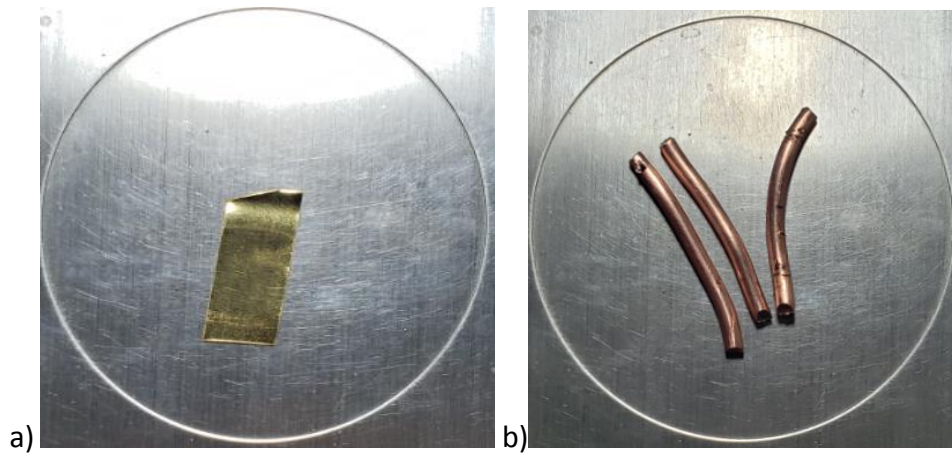


Figura 8: a) 1 gramo de oro, b) 4 gramos de cobre

Con las cantidades adecuadas se procede a fundir el metal (figura 9). Luego la solidificación, el material se lo lleva a un rodillo (figura 10) para laminación y terminar la probeta que se va a usar.

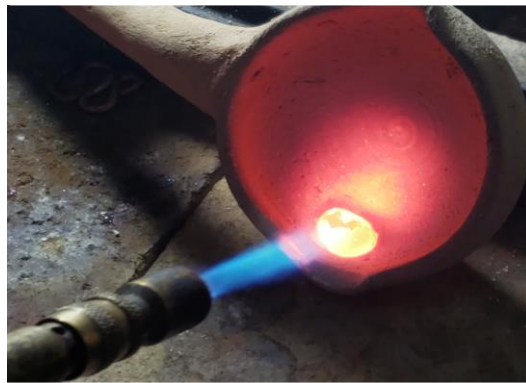


Figura 9: Fundición del cobre y oro.



Figura 10: Fundición del cobre y oro.

Para el dorado por envejecimiento, será necesario tener una fuente directa de calor, y como parte importante realizar posteriormente el ataque ácido, para lo que se preparó una solución acida utilizando hierbas de chulco machacadas, las cuales pertenecen al grupo de plantas oxalis (para este caso se utilizará el Oxalis Medicaginea, que es una de las plantas culturalmente usada en la zona), la importancia de este grupo de plantas es el ácido oxálico que es propio de las mismas. La solución se prepara mezclando las hierbas junto con sal marina y agua caliente como se muestra en la (figura 11).



Figura 11: Materiales para el ácido, sal y chulco.

Una vez fundido el metal y creada la muestra, se procede a calentarla, con llama directa, hasta dejarla con un color opaco, como se muestra en la figura 12 a), se sumerge en la solución, se procede a limpiar la muestra (figura 12 b) y se repite el procedimiento 20 veces para que se puedan observar mejores resultados.

El proceso puede realizarse cuantas veces sea necesario, llegará un punto en el que la capa superficial se sature y el color que se obtenga ya no presente cambios.

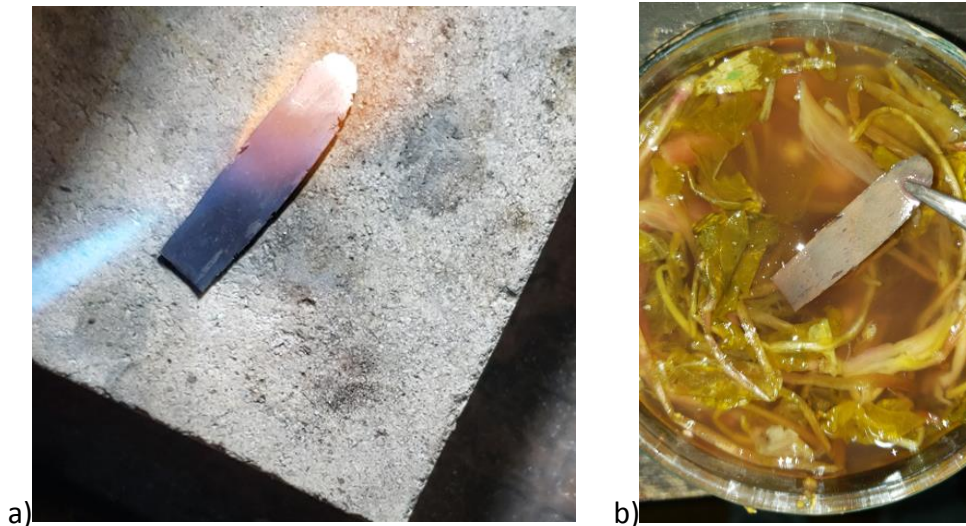


Figura 12: a) Calentamiento de la muestra, b) limpieza de la muestra en la solución.

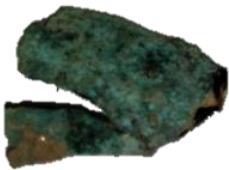



Después de terminada la muestra se procede al seccionamiento, montaje y pulido para la evaluación microscópica. En este caso se realiza el ataque químico según la ATSM E407-07, número 64, que recomienda (sumergir de 1 a 5 min una mezcla de 5mL HNO₃ + 25 mL HCl +30 mL agua) se lo realizará para marcar las zonas en donde predomine el oro, y así poder observar de mejor manera qué sucede con la difusión al hacer el dorado por envejecimiento (depletion gilding).

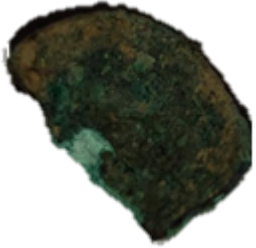



RESULTADOS Y DISCUSION

Los artefactos metálicos estudiados presentaron varias características, a continuación, se presenta los resultados obtenidos.


3.1 Morfología de las muestras

Tabla 2: Características morfológicas para selección de muestras

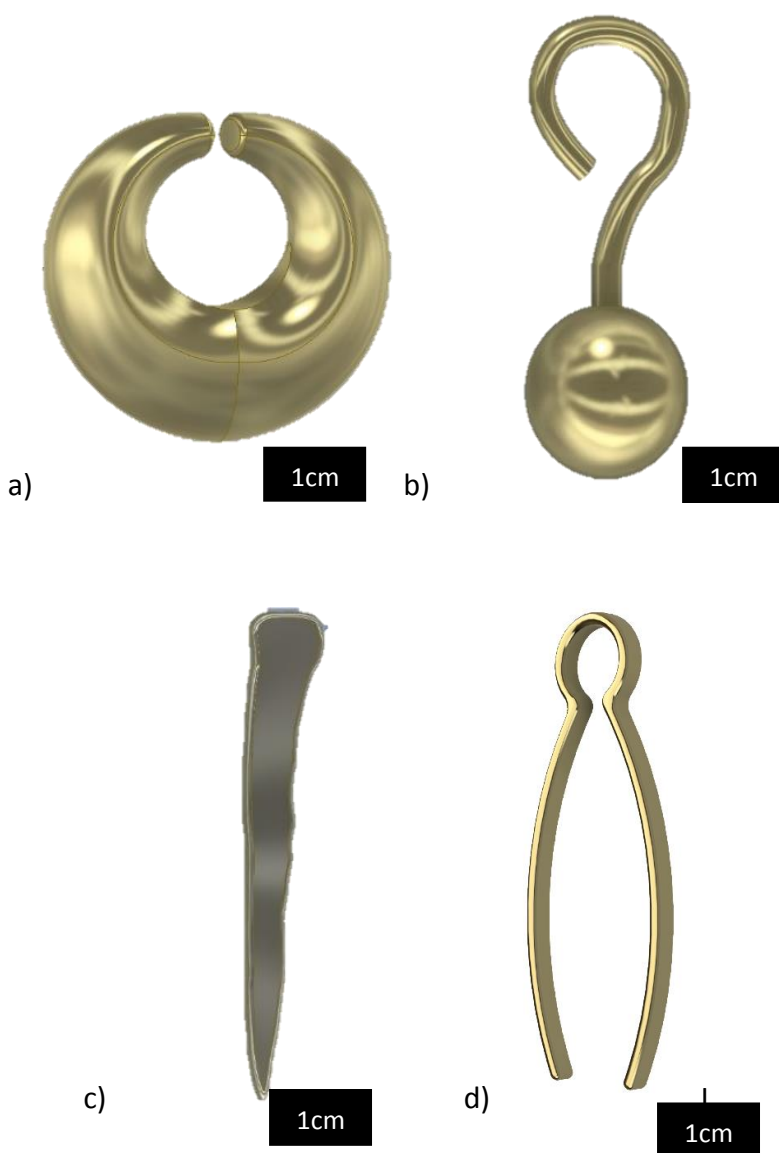
Muestra	Procedencia	Descripción
P070		Fragmento de lámina de metal, presenta una pequeña lámina de oro adherida a su superficie, toda la demás superficie presenta un color cardenillo propio de la corrosión del cobre, si presenta material en su interior no es una muestra completamente corroída.
P3000		Este fragmento de argolla es frágil con corrosión color cardenillo, está mineralizada casi en su totalidad.
PVL3		Argolla completa, está torcida y presenta corrosión en su superficie, sin embargo, es sólida en su interior presentando metal base, su color es plateado.
P008		Esta argolla está completa, pero presenta un doblez, es sólida con pequeños rastros de corrosión.

P1033		Fragmento de cascabel frágil, se realiza un corte en el que se puede observar una estructura base similar al cobre, en muchas de sus partes está mineralizado esto determinado por su fragilidad.
P2044		Fragmento de lámina, presenta corrosión, además la presencia de tejido en su superficie es frágil sin embargo no está mineralizada.
P2005		Como en todas las muestras se presenta un color cardenillo propio de la corrosión, no es frágil y se puede observar una estructura cobriza en su interior
P036		Fragmento de lámina delgado, no presenta mucha corrosión en su interior, su color interno es plateado
9	P096	Fragmento de argolla completamente mineralizado (se excluye del estudio)
10	P096a	Fragmento de aguja completamente mineralizado (se excluye del estudio)
P070a		Fragmento de pinza decorada con líneas incisas, presenta un doblez, su corrosión no es muy profunda y se observa gran cantidad de material base para su estudio

P083		Nariguera completamente sólida, presenta corrosión únicamente en sus superficies
J508		Fragmento de aguja con estructura y color similar a la muestra P070a
J562		Lámina de nariguera triangular, lámina muy delgada que presenta un orificio, presenta corrosión, pero no tan profunda, existe metal en su interior con un color similar al de cobre
J507		Similar a una aguja, presenta una sección sin corrosión, muestra gran cantidad de metal base semejante al cobre.
16	J4652	Fragmento de colgante de nariguera, muestra gran cantidad de sedimentos en sus bordes, frágil y completamente mineralizada (se excluye del estudio)
17	J36	Lámina frágil completamente mineralizada (se excluye del estudio)

JM400		Argolla deformada unida a una esfera del mismo material, sólida, con corrosión únicamente superficial
-------	---	---

Se plantea también realizar un modelado de algunos artefactos para poder observar cómo podrían ser con el dorado por envejecimiento, los artefactos realizados son: una nariguera, una argolla, una aguja y una pechera que posteriormente era usada con tela.



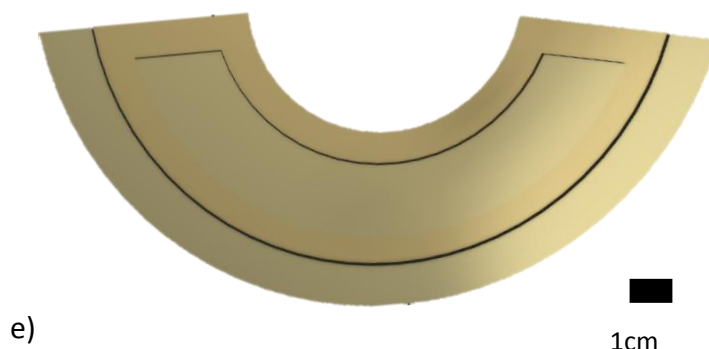


Figura 13: Modelos tentativos de: a) Nariguera, b) Argolla, c) Aguja, d) Pinza para cabello, e) Pechera. Barra de escala 1cm.

Las muestras que se seleccionan para el análisis son 15 incluyendo la réplica, las que se excluyen son las muestras en estado mineral, producto de la corrosión: P096, J4652 P096a, J36

3.2 Análisis de Muestras

A continuación, se presentan las micrografías de los artefactos estudiados

Artefacto P070

En las micrografías se presenta una pequeña lámina adherida a la superficie, en la figura 14 b) se observa que la capa en ciertas zonas se ha desprendido por completo, esto, sugiere que es una lámina añadida al metal base de la superficie, pasó por procesos de laminado, existe una fractura figura 14, de aquí se puede observar que la lámina no es uniforme presenta porosidades en la superficie; en el metal base se puede observar las diferentes fases alpha y beta (figura 15 b).

Externamente una pequeña lámina de oro sugiere que el oro en la superficie existía, pero debido a la corrosión del material interno ésta se desprendió.

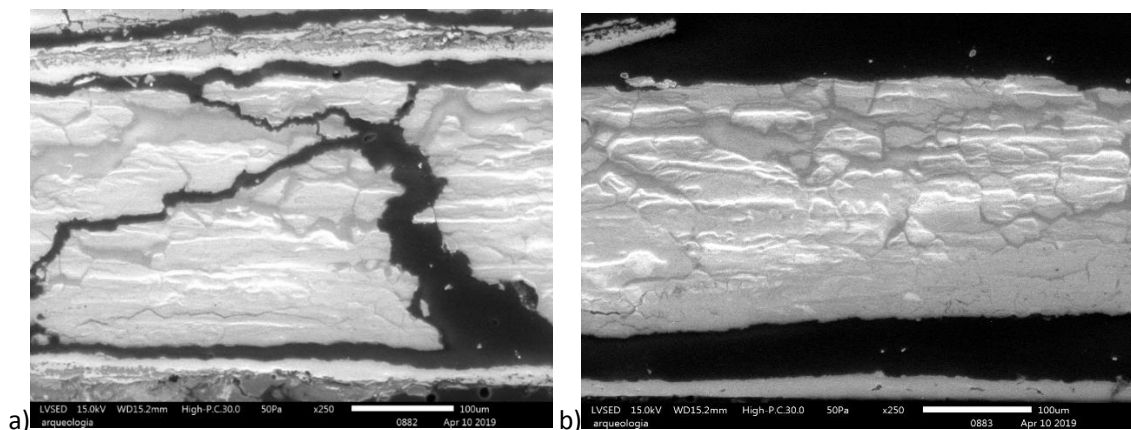


Figura 14: Microscopía electrónica de la Probeta P070: a) zona con ruptura interna, b) desprendimiento de capa superficial.

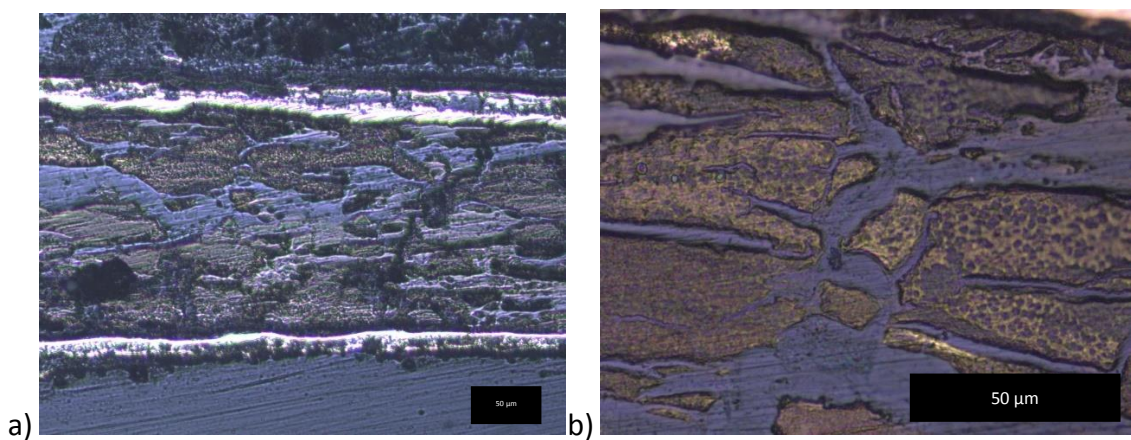


Figura 15: Microscopía óptica de la Probeta P070: a) 10x, b) 50x; barra de escala 50 µm

Artefacto P3000

Este pequeño fragmento de argolla es frágil, con corrosión por toda su superficie y puntos donde casi esta mineralizada, presenta cavidades (Figura 16 a, b) resultado de posible fusión incompleta.

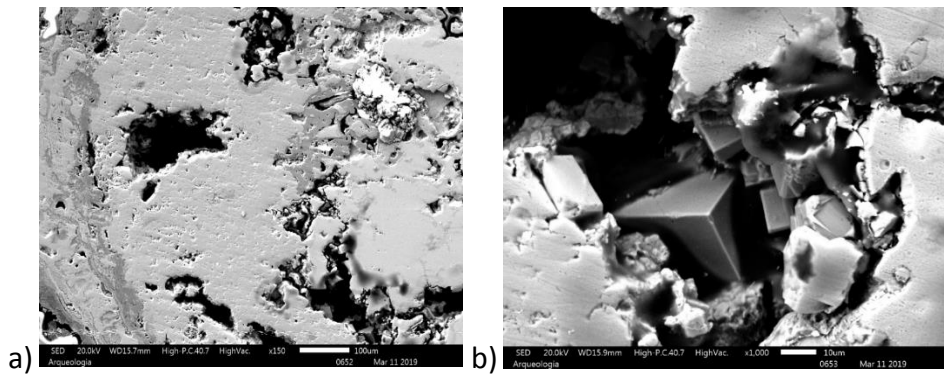


Figura 16: Microscopía Electrónica de muestra P3000: a) 150x, b) 1000x

Artefacto PVL3M3

Esta argolla, presenta dos fases resultado de una segregación con precipitados que muestran una gran cantidad de α en la matriz debido a su saturación figura 17 b); sus bordes presentan gran corrosión y seguido de esto se puede observar un crecimiento axial en su estructura que sucede por el patrón de enfriamiento figura 17 a), esto sugiere que la muestra tuvo contacto con una superficie fría que incita este comportamiento, no se presentan dendritas bien marcadas lo que sugiere que no tuvo un enfriamiento muy brusco; existe corrosión, no solo en los bordes, sino también, a lo largo de toda la muestra, junto a esto se presentan porosidades propias resultado de la fundición.

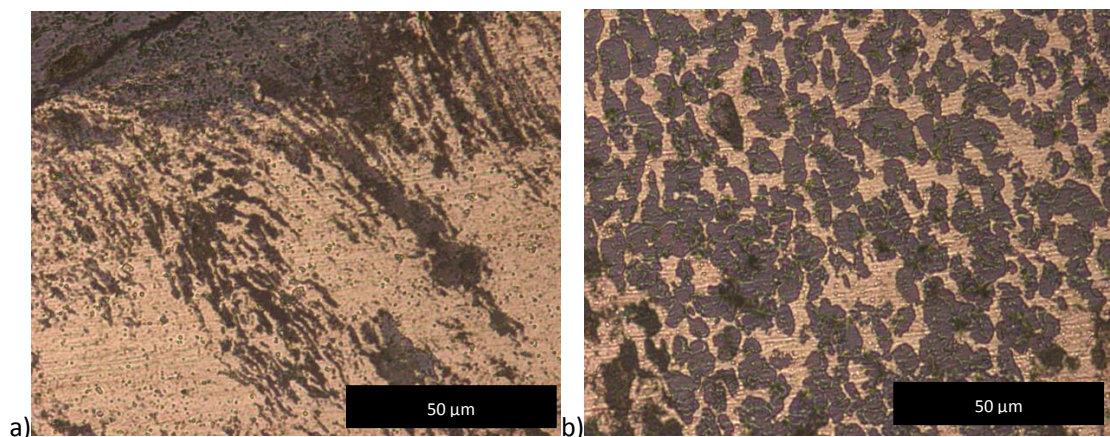


Figura 17: Microscopía PLVM3 50x; barra de escala 50 μ m.

Artefacto P008

Esta argolla presenta similar corrosión, color cardenillo verdoso, sin embargo, el material no presenta una corrosión tan profunda en su superficie pues se puede observar el material base desde su superficie. En su microestructura no se presentan rasgos de trabajo manual con mucha carga, similar a la estructura de la réplica figura 18 b) y dentro de las mismas se observa rastros de corrosión (zona irregular) y porosidades (zona redondeada)

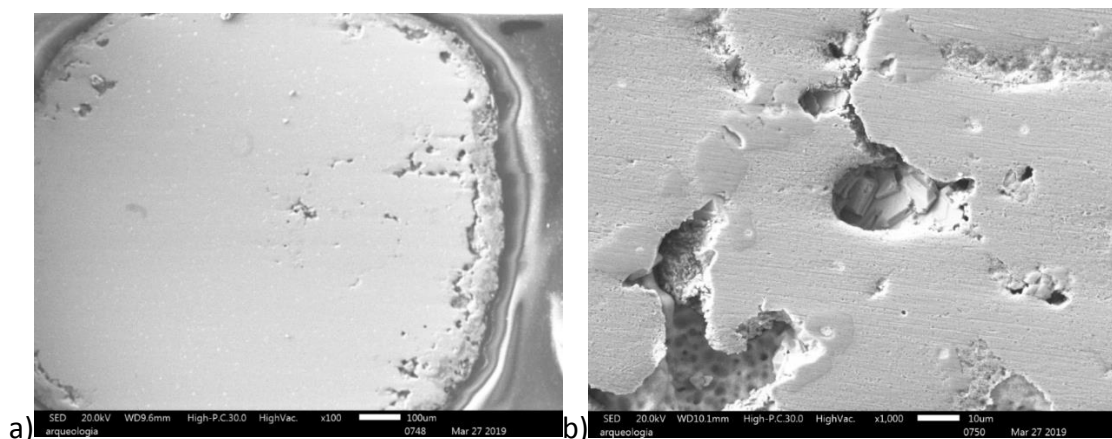


Figura 18: Microscopía electrónica de muestra P008: a) Toma completa, b) cavidades con corrosiones

Artefacto P1033

Este fragmento presenta una base de cobre, su microestructura en la superficie se ve afectada por la temperatura y corrosión por lo que se muestra de diferente color (figura 19 b), además, la presencia de porosidades son el resultado de la fundición. Las zonas oscuras indican ausencia del material (figura 19 a), esto ocurre por el estado corrosivo en el que se encontraba esta muestra.

El color característico en la superficie puede ser el resultado de un enriquecimiento en la superficie o un cambio de color intencional.

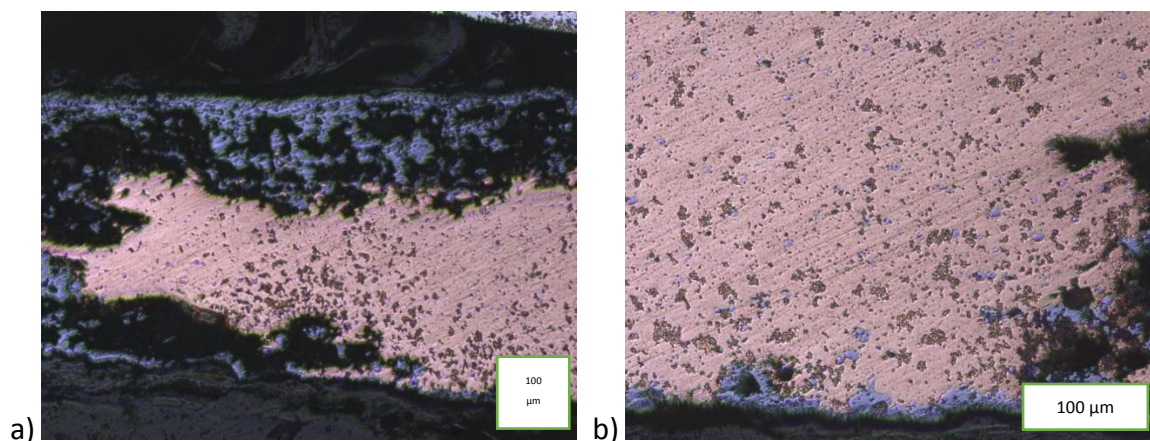


Figura 19: Microscopía electrónica de muestra P1033: a)5x, b)10x.; barra de escala 100 um.

Artefacto P2044

Este fragmento de pechera tiene una base de plata con cobre figura 23, su microestructura presenta trabajos de laminado (fuerte mecanizado en frío) que lleva a una segregación figura 20 y pérdida de material debido a la corrosión figura 21 a), se observa la presencia de cloro (figura 24 b) que es resultado de la corrosión de la plata.

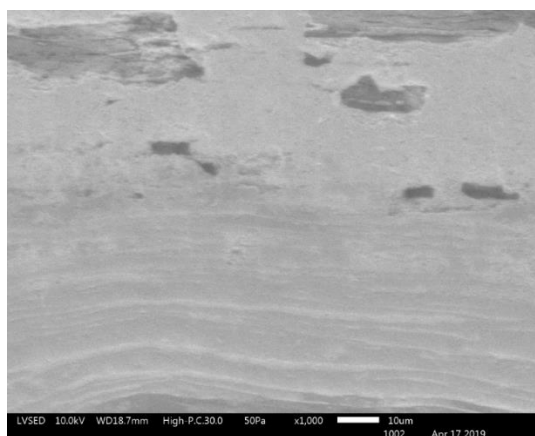


Figura 20: Microscopía electrónica de muestra P2044 en su sección transversal

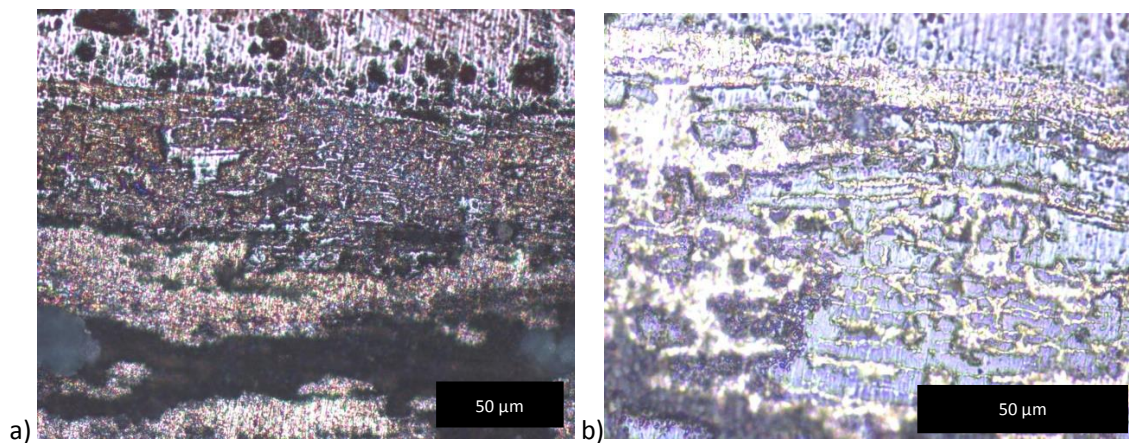


Figura 21: Microscopía electrónica de muestra P2044: a)20x, b)50x; barra de escala 50 μm .

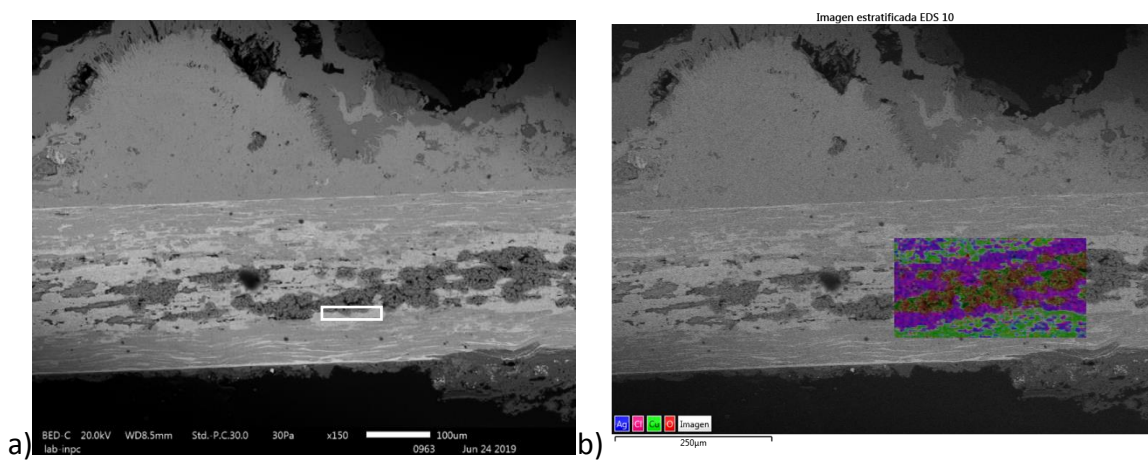


Figura 22: Microscopía electrónica de muestra P2044: a) Sección Transversal, b) Zona de Mapeado.

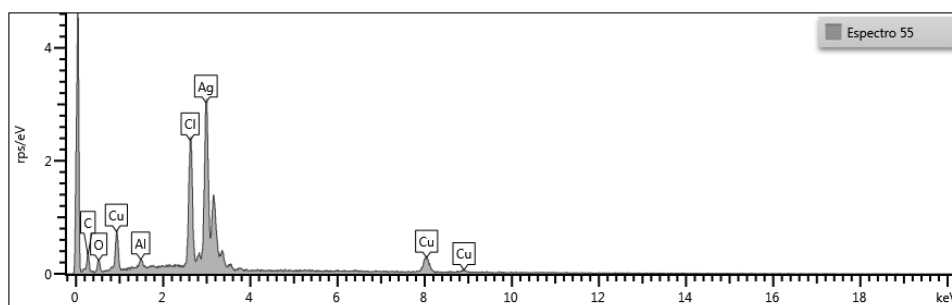


Figura 23: Espectro sobre la superficie de la figura 39 b).

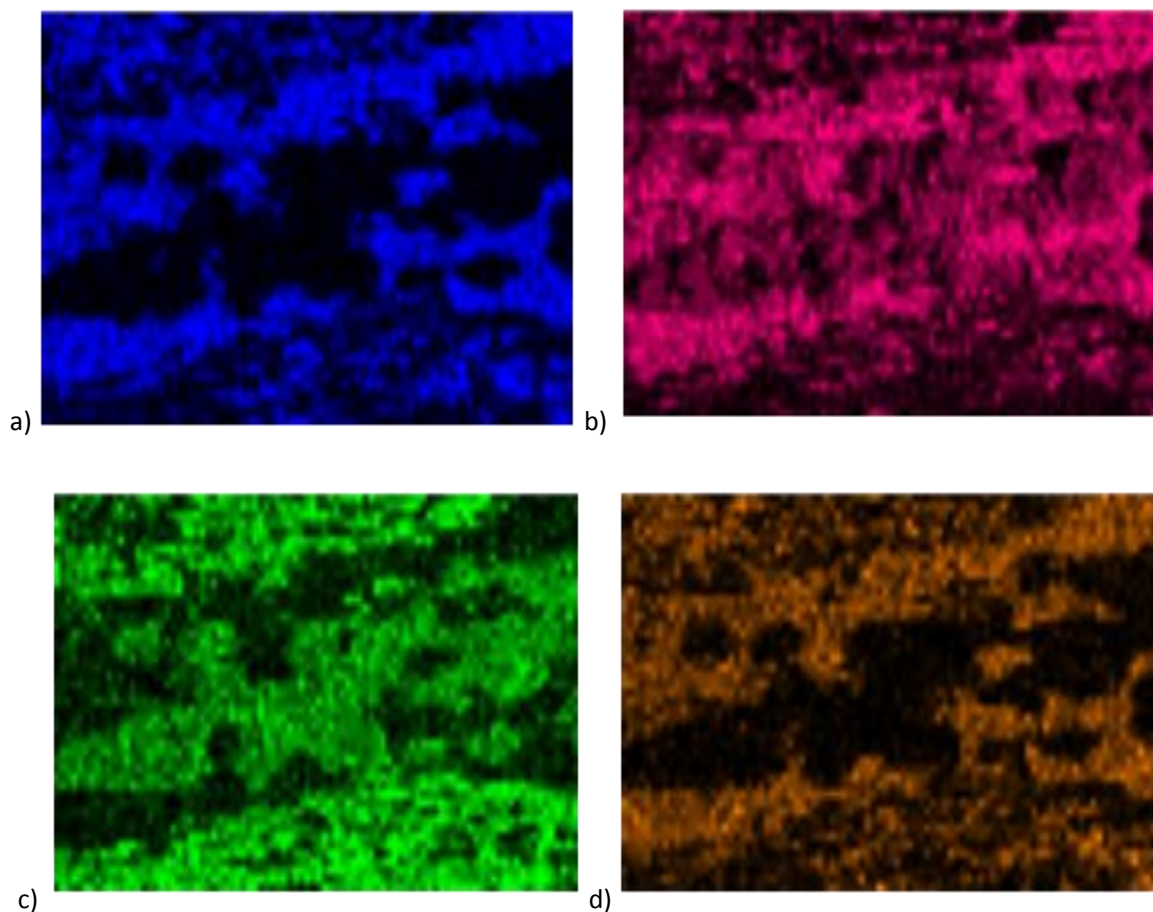


Figura 24: elementos sobre el mapeado a) plata, b) cloro, c) cobre, d) cadmio.

Artefacto P2005

Este fragmento de lámina es similar al de la muestra P1033 presenta una matriz de cobre (figura 25 b), trabajada para realizar su laminación, además, un procedimiento superficial en el que se calienta nuevamente el artefacto para realizar un enriquecimiento en la superficie el mismo utilizado en la réplica que también fue laminada en frío, se puede observar el mismo color sobre los bordes alrededor de toda la muestra (figura 25 a).

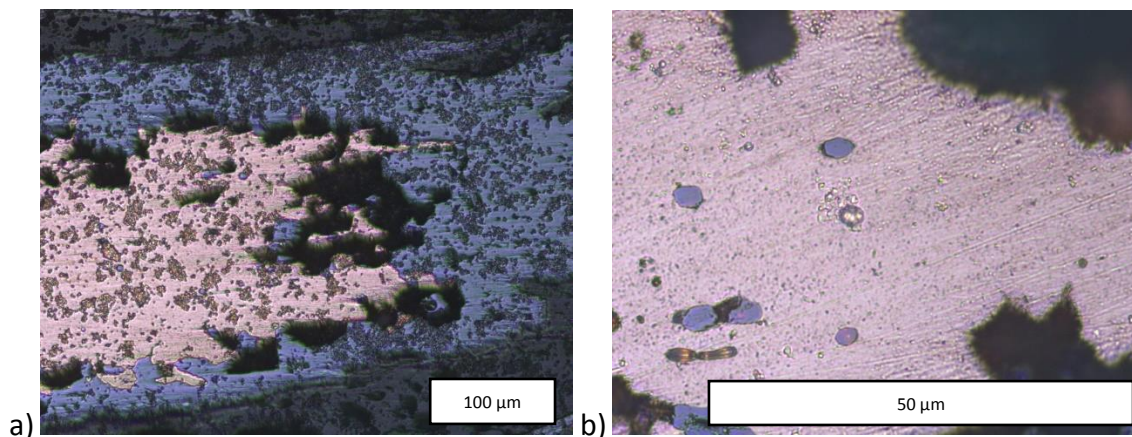


Figura 25: Microscopía óptica de la muestra P2005: a)10x; barra de escala 100 μm . b)100x. barra de escala 50 μm .

Artefacto P036

En este fragmento se observan trabajos de laminado a lo largo de toda la muestra (figura 26 b), se presenta como diferentes fases, bien marcadas una de otra, sin embargo, su estructura no es homogénea a lo largo de la misma (figura 26 a). Se observa corrosión en la superficie y un desprendimiento de la lámina debido a esfuerzos residuales resultado del laminado.

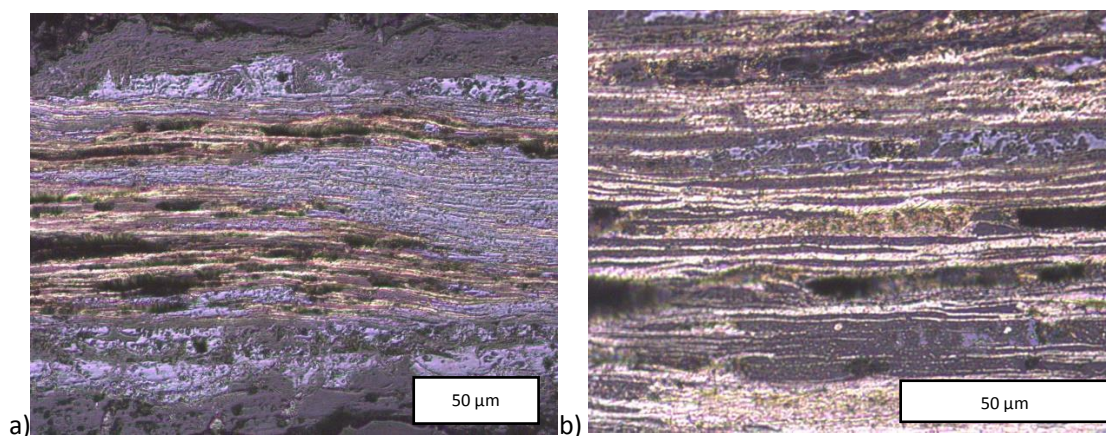


Figura 26: Microscopía óptica de la muestra P2005: a)10x; barra de escala 100 μm . b)50x; barra de escala 50 μm .

Artefacto P070a

En este fragmento de pinza se observa que su elemento base es cobre (figura 27), se muestra sobre la superficie un color más opaco similar a gris (figura 29) propio de los resultados de corrosión sumado a temperaturas inducidas en el artefacto, se realiza un mapeo para verificar los elementos presentes (figura 27), su resultado muestra que en las zonas opacas (gris) se tiene la misma composición del material base junto con productos de corrosión

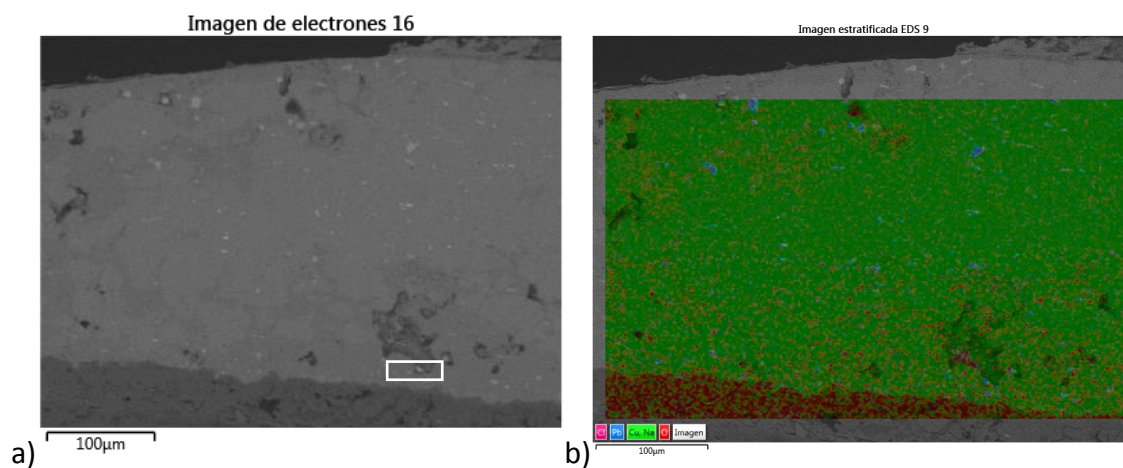


Figura 27: a) Microscopía electrónica de la muestra P070a, b) Zona de mapeo y espectro.

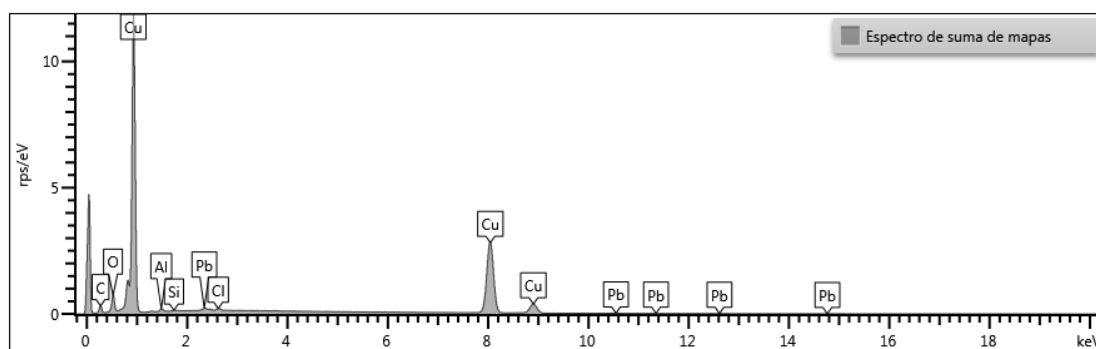


Figura 28: Espectro sobre la superficie de la figura 47 (b).

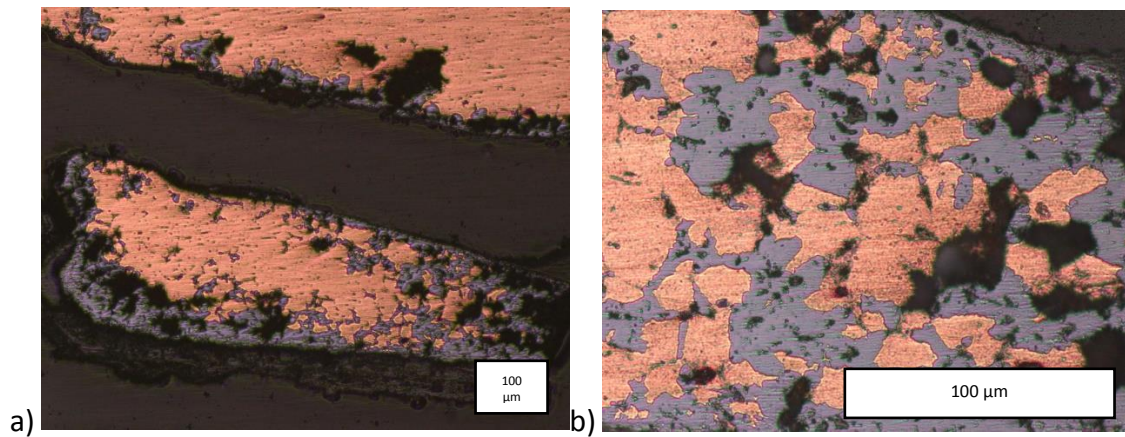


Figura 29: Microscopía óptica de la muestra P070a: a) 5x, b) 20x; barra de escala 100um.

Artefacto P083

Esta Nariguera presenta irregularidades y corrosión a lo largo de toda su superficie se puede observar esto, en su microestructura (figura 30) presenta una base de cobre y en su superficie se observa un color gris propio de la corrosión y resultado de tratamientos superficiales.

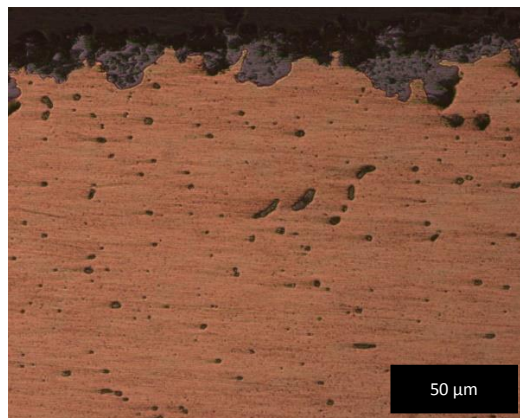


Figura 30: Microscopía óptica de la muestra P083: 10x; barra de escala 50 um.

Artefacto J508

Este fragmento en su presenta una base de cobre con un color gris (figura 31a) en su superficie debido a corrosión y tratamientos superficiales similar a muestras (figura 31b) anteriores.

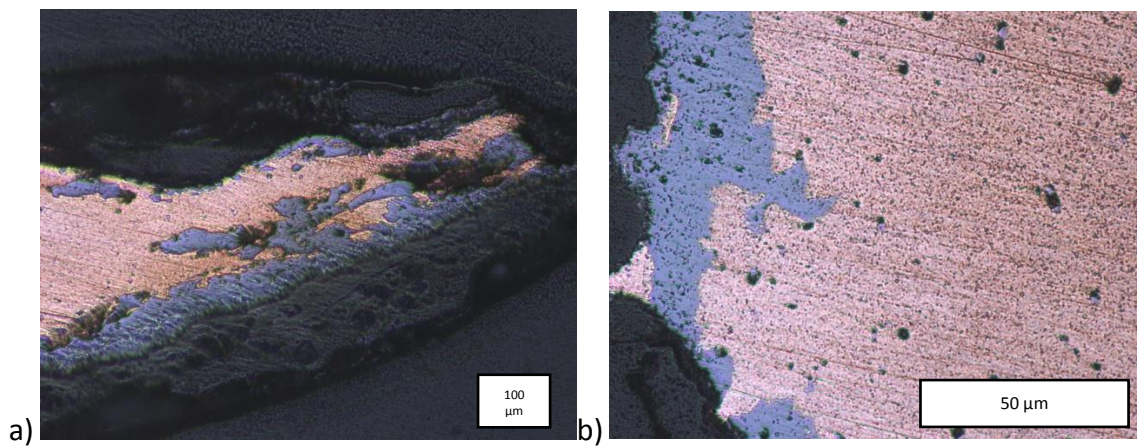


Figura 31: Microscopía óptica de la muestra J508: a)5x, barra de escala 100 μm b)50x; barra de escala 50 μm .

Artefacto J562

Lámina frágil en su estructura una base de cobre (figura 32a) con un color gris en su superficie (figura 32b) debido a corrosión y tratamientos superficiales similar a muestras anteriores

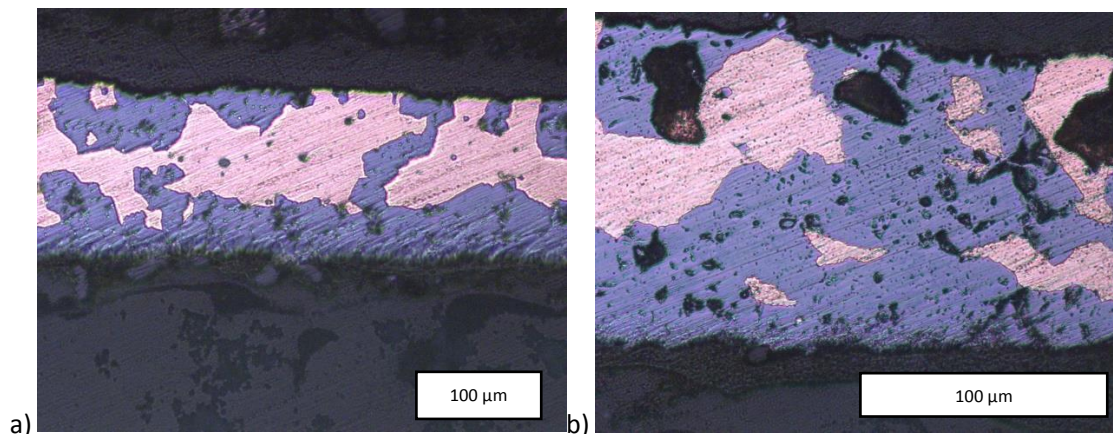


Figura 32: Microscopía óptica de la muestra J562: a)10x, b)20x; barra de escala 100 μm .

Artefacto J507

Esta aguja en su estructura una base de cobre (figura 33 a) con un color gris en su superficie (figura 33 b) debido a corrosión y tratamientos superficiales similar a muestras anteriores.

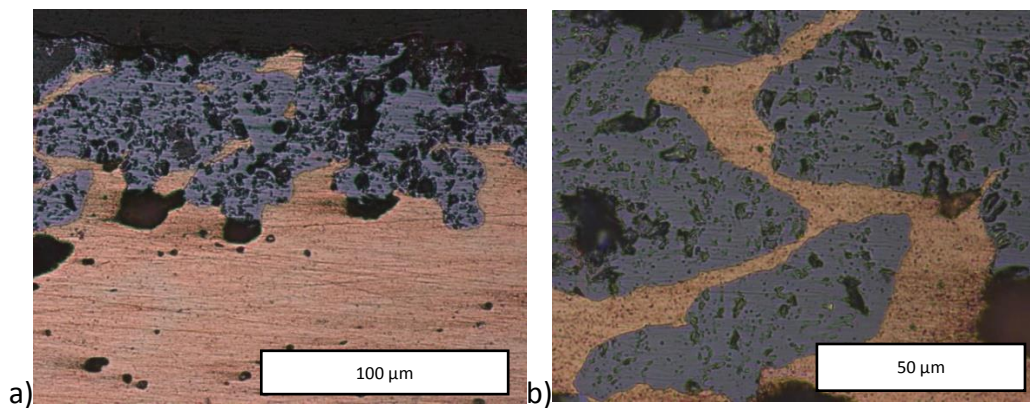
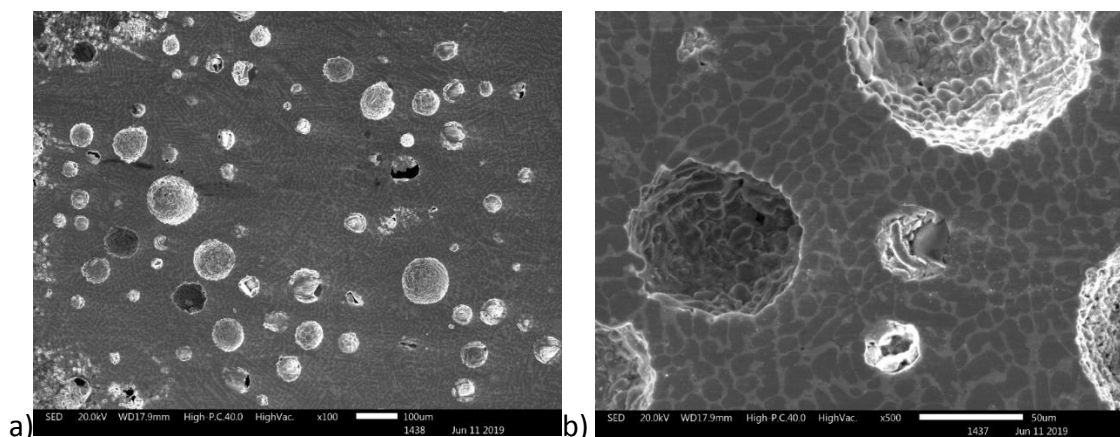


Figura 33: Microscopía óptica de la muestra J507: a)20x; barra de escala 100 um, b)50x; barra de escala 50 um.

Artefacto JM4000

El artefacto JM400 muestra en su estructura pequeñas esferas (figura 34 a-f), se decide realizar un análisis elemental sobre éstas y sobre el material base, en general el material base presenta una estructura cobre-plata (figura 35-36-37) sin embargo existen muchas zonas que presentan pequeñas cantidades de plomo (figura 38-39).



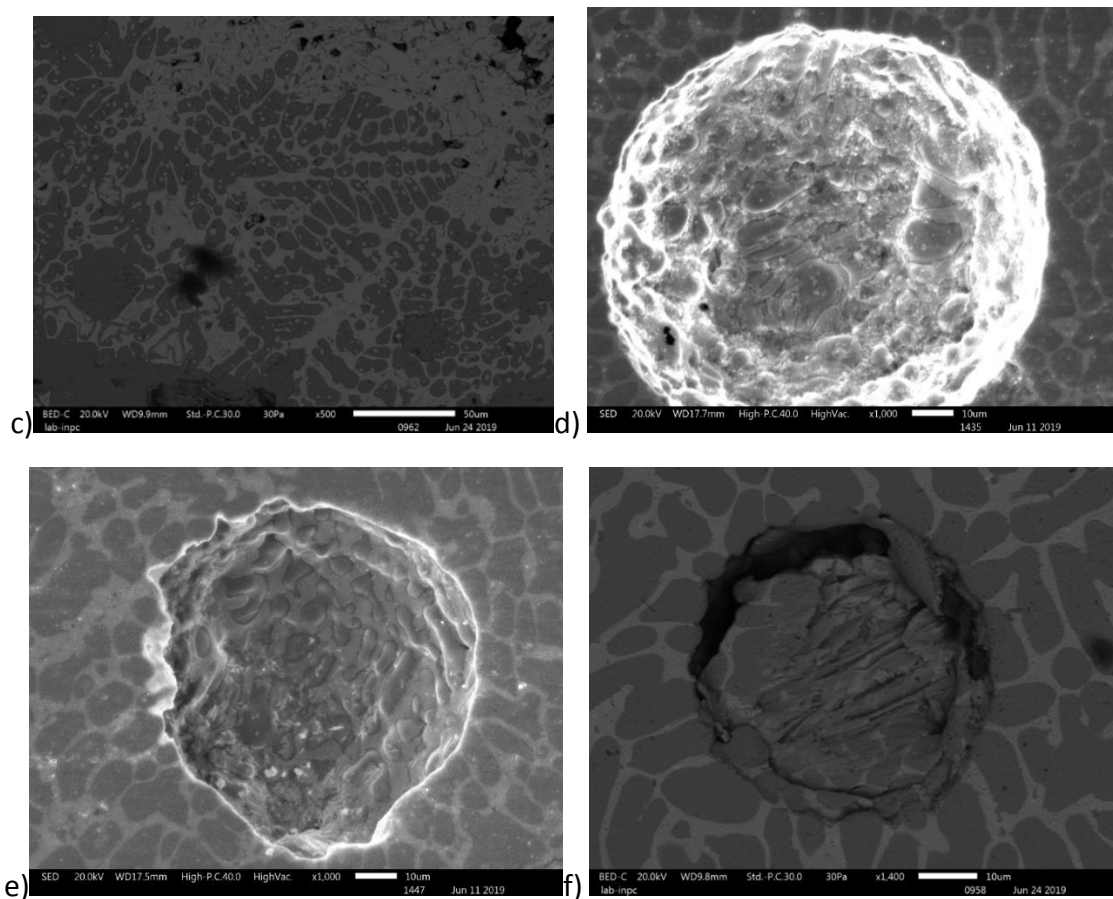


Figura 34: Microscopía electrónica: a) esferas alrededor de la muestra, b) esfera y cavidad vacía, c) diferentes fases del metal base, d) esfera completa, e) cavidad de una esfera, f) esfera cortada.

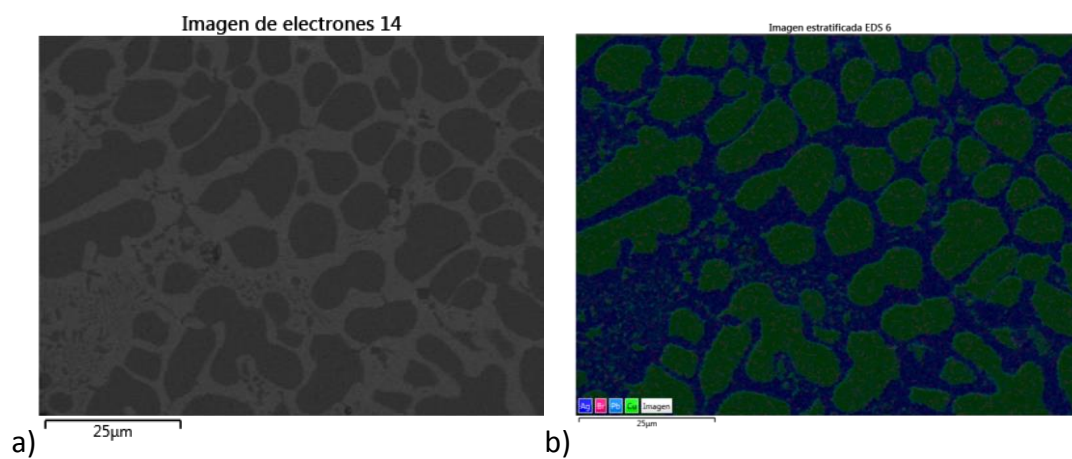


Figura 35: a) Microscopía electrónica de la muestra JM4000, b) Zona de mapeado y espectro.

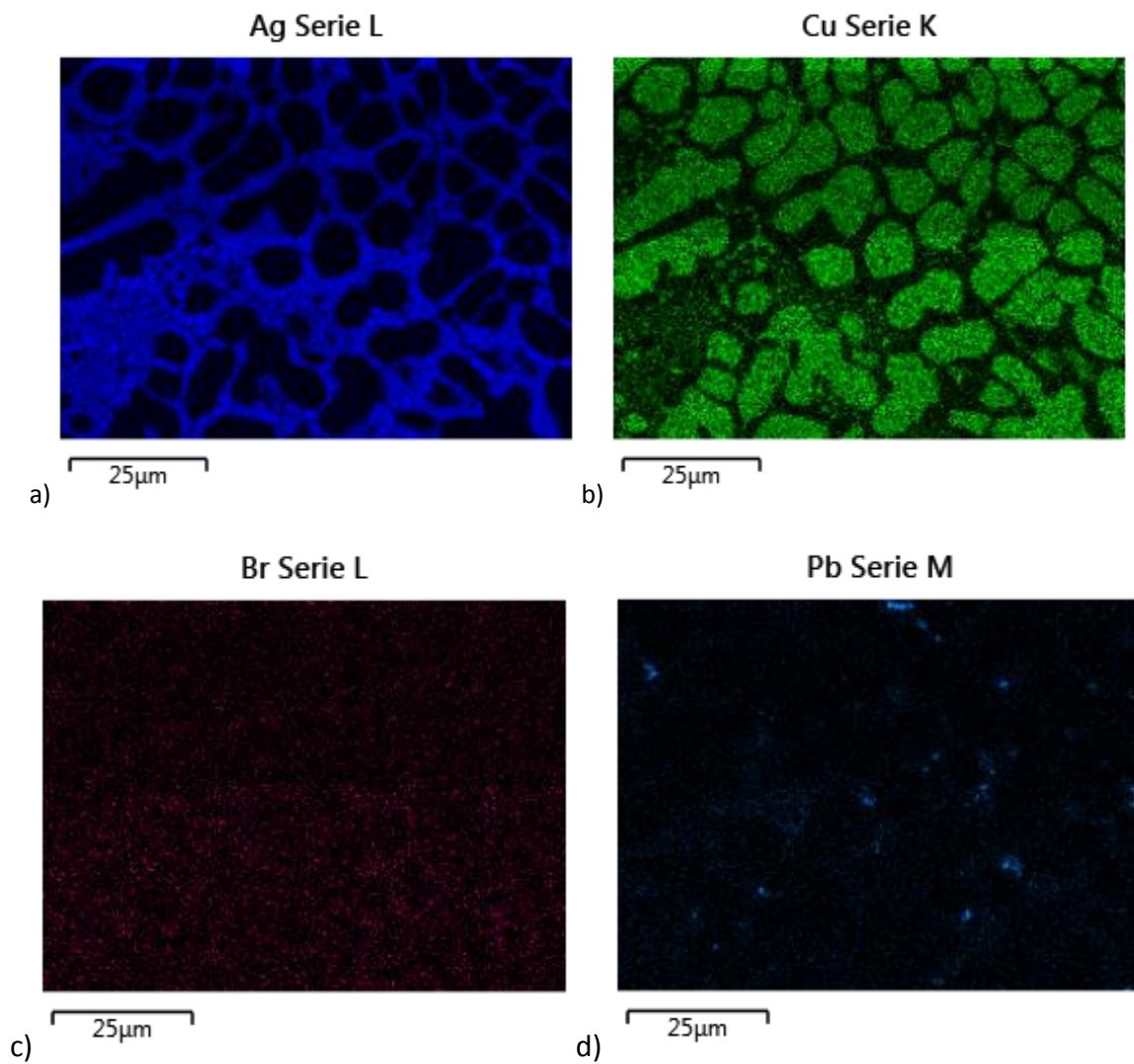


Figura 36: a) Elementos sobre el mapeado a) Plata, b) Cobre, c) Bromo, d) Plomo.

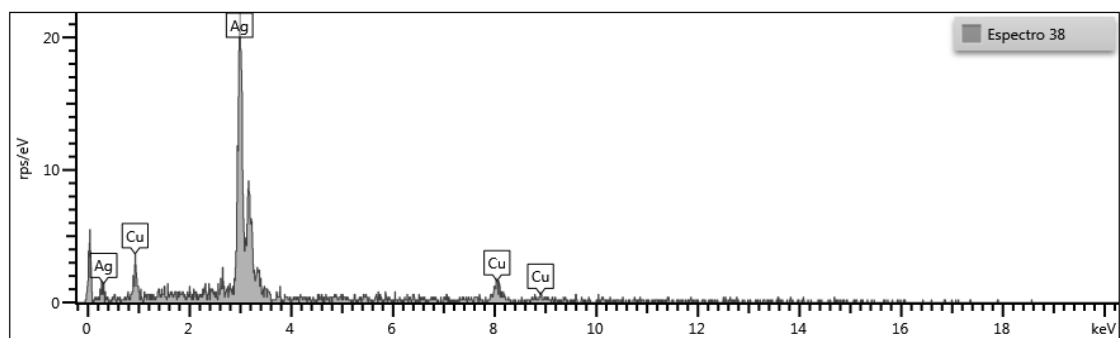


Figura 37: Espectro sobre la superficie de la figura 56 (b).

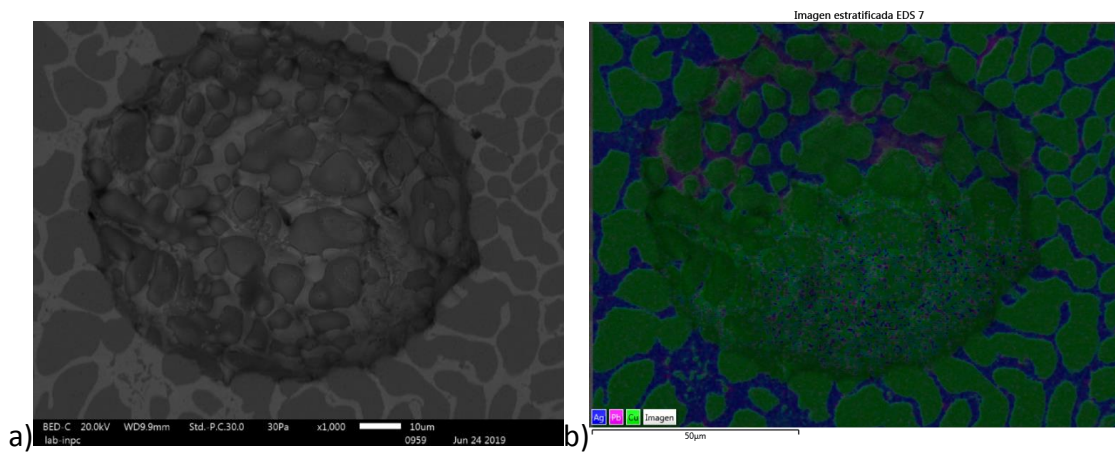


Figura 38: a) Microscopía electrónica de la muestra JM4000, b) Zona de mapeado y espectro.

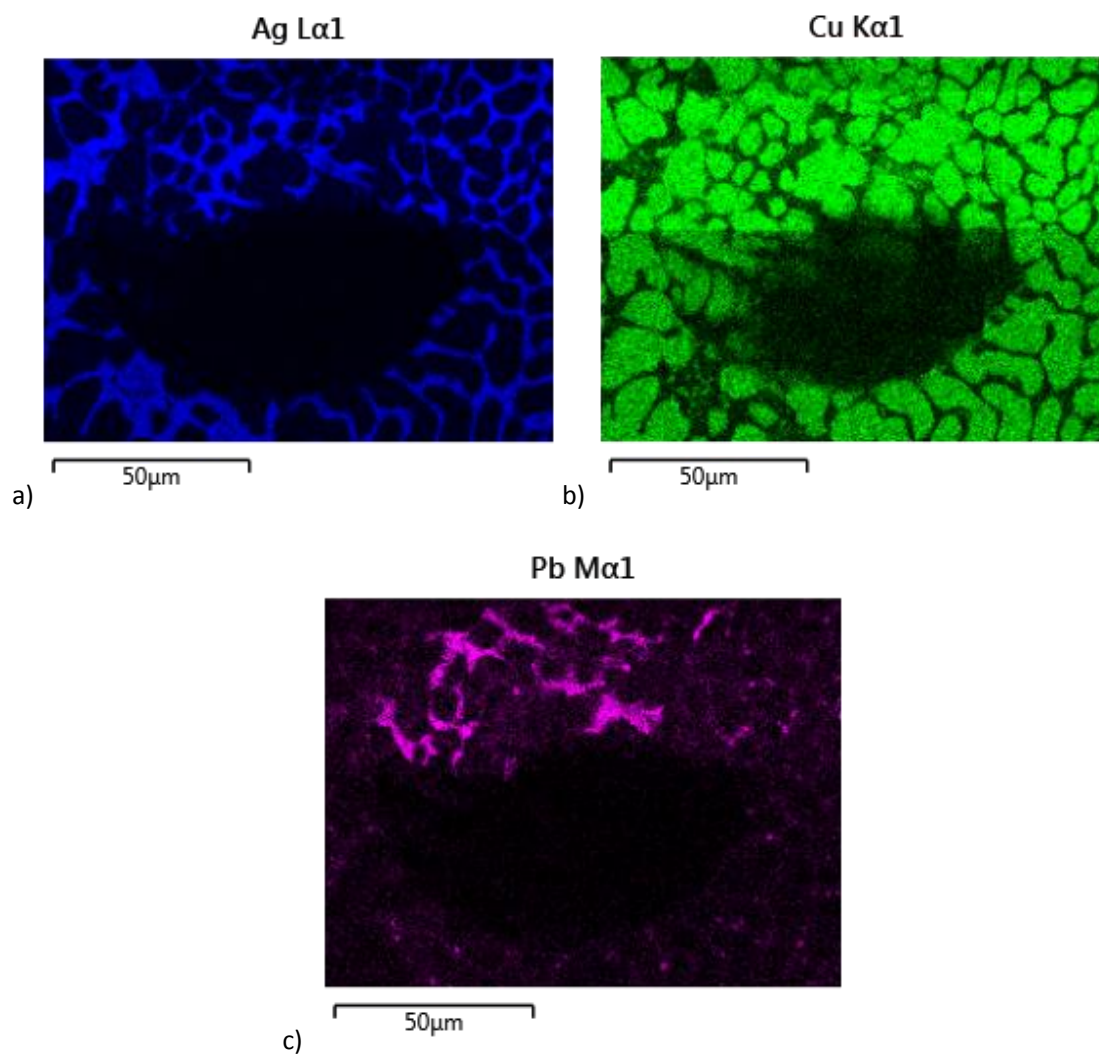


Figura 39: a) Elementos sobre el mapeado a) Plata, b) Cobre, c) Plomo.

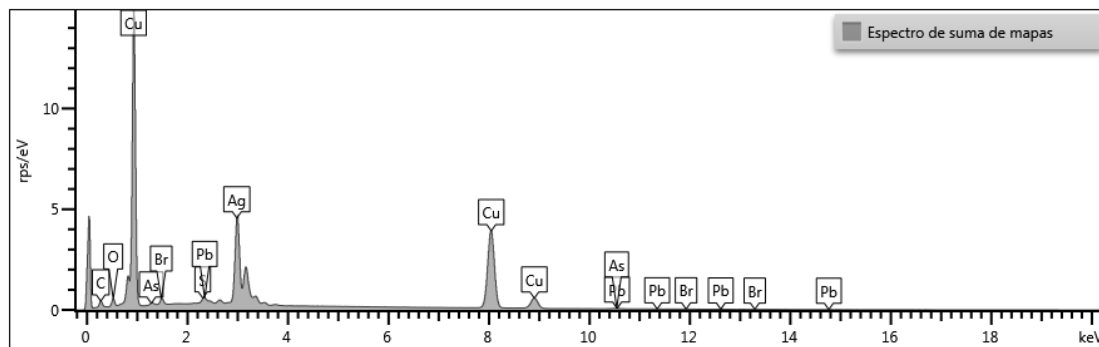


Figura 40: Elementos sobre el mapeado a) Plata, b) Cobre, d) Plomo.

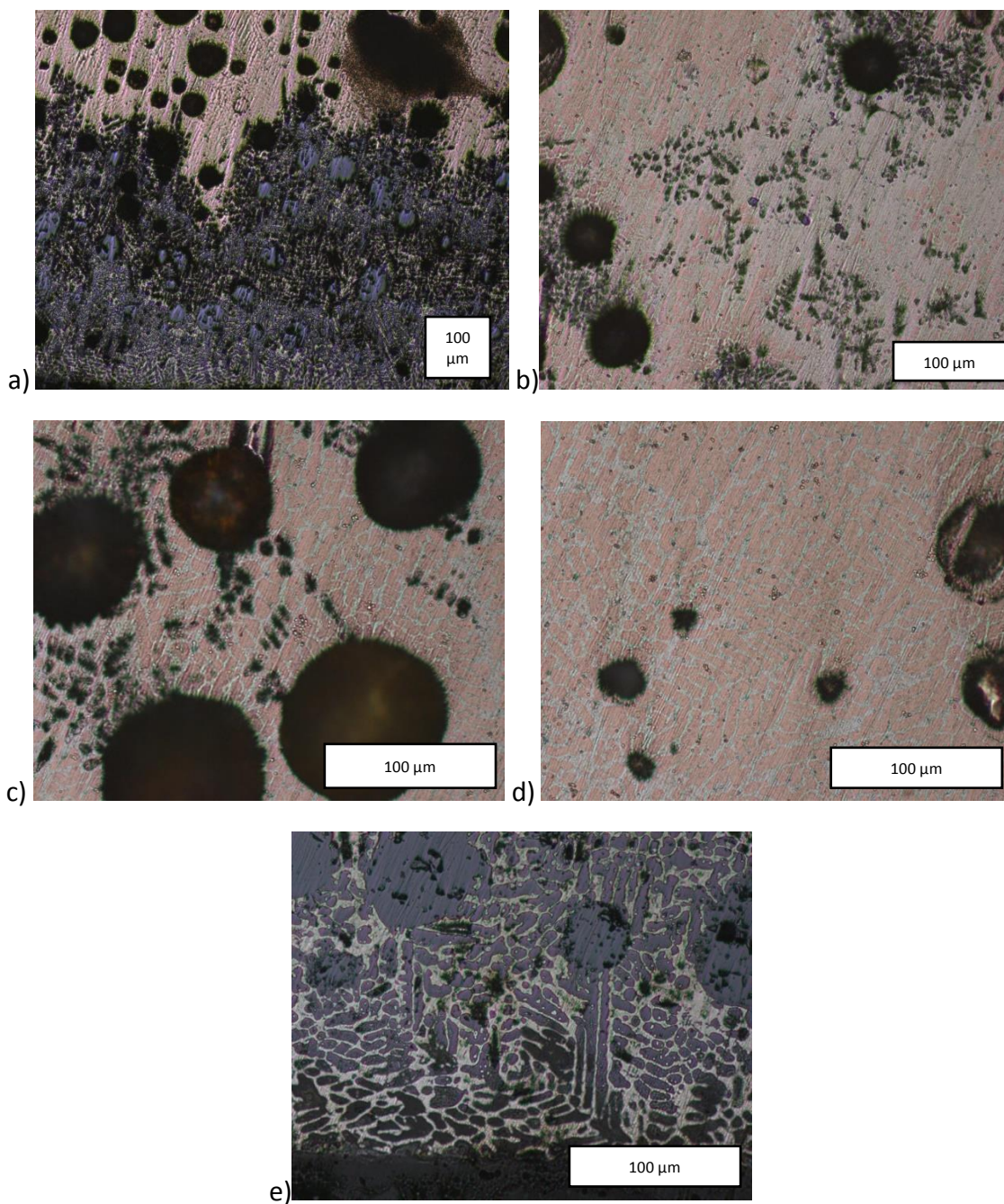


Figura 41: Microscopía óptica a)5x, b)10x, c)20x, d)20x, e)20x; barra de escala 100 μm.

Se puede observar un crecimiento dendrítico en los bordes del artefacto (figura 41 e) además existen grandes agujeros ocurridos por el desprendimiento de las pequeñas esferas (figura 41 c). Existe un cambio importante en el borde del objeto, esto se debe a la corrosión de la muestra principalmente en el cobre, presenta una distribución aleatoria del material con precipitados de cobre altos mostrando un grado de saturación, los bordes presentan una diferente estructura, aquí, se tiene una saturación de cobre, sin embargo, se presenta el cobre con otro color debido al tratamiento de enriquecimiento sobre su superficie.

3.3 Análisis de la Réplica

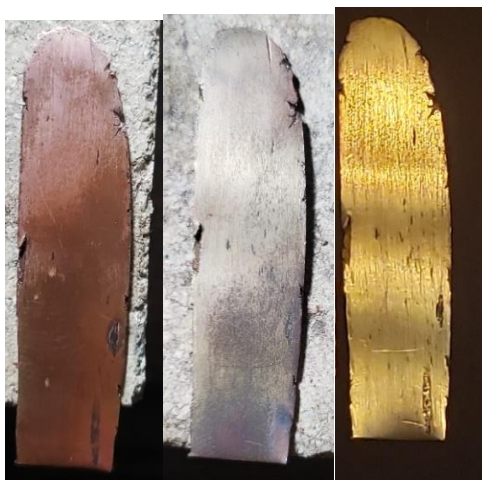
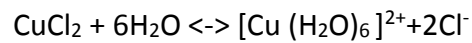
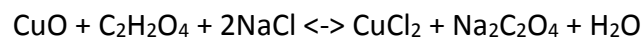


Figura 42: Cambio en el color de la superficie.

La importancia de la réplica y su microestructura es mostrar cómo se ve afectado el material internamente una vez realizado el procedimiento, se observa que en la superficie se tiene un color distinto al del metal base figura 43, el ancho de esta lámina es bastante uniforme sin embargo es muy delgada (13 μm aproximadamente) figura 43, en los bordes, figura 44, existe un cambio de fase que ocurre debido a la difusión sólida que sucede en el dorado por envejecimiento, cuando se realiza el enriquecimiento de superficie, a medida que el calor se deposita en la muestra su color se torna opaco indicando la presencia de óxidos de

cobre una vez que éste se sumerge a la solución ácida sucede la siguiente reacción (José Ramírez Vieyra, 2013) en la solución:



Como resultado se obtenía una capa porosa de oro en la superficie que posteriormente se compactaba para que sea más uniforme.

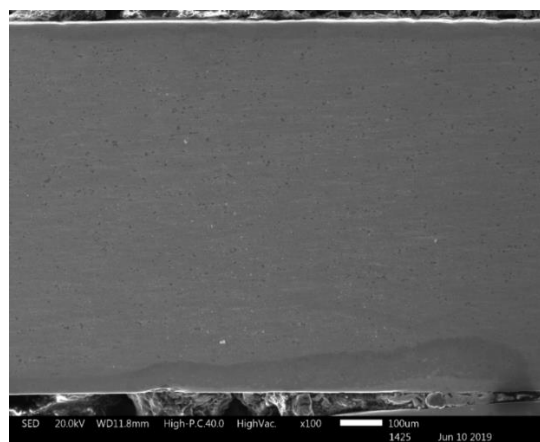


Figura 43: Microscopía SEM de la sección transversal (muestra enriquecida).

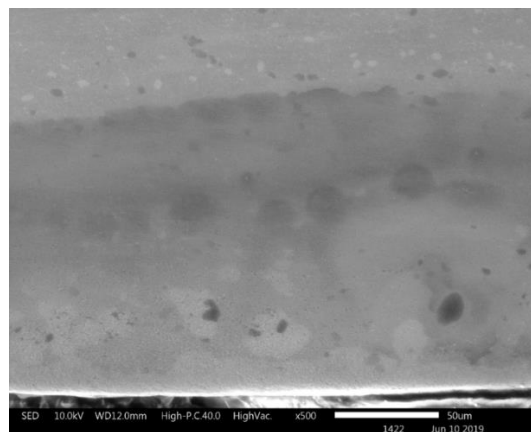


Figura 44: Microscopía SEM cambio de fases por difusión (muestra enriquecida).

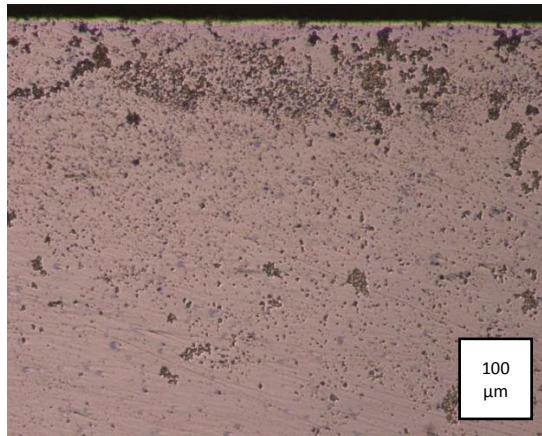


Figura 45: Microscopía óptica 5x cambio de fases por difusión (muestra enriquecida) muestra atacada con 5mL HNO_3 + 25 mL HCl +30 mL agua; barra de escala 100 μ m.

La lámina sin el tratamiento muestra que su distribución, de oro, no se centra únicamente en los bordes, sino que se encuentra dispersado por toda la muestra, no se observa la presencia de una lámina superficial, y el color que se observa es el mismo alrededor de toda la muestra. Las porosidades que se observan en las microestructuras ópticas se deben al ataque químico realizado, el objetivo de este ataque es mostrar las zonas en las que más se acumula el oro que justamente son las partes con poros.

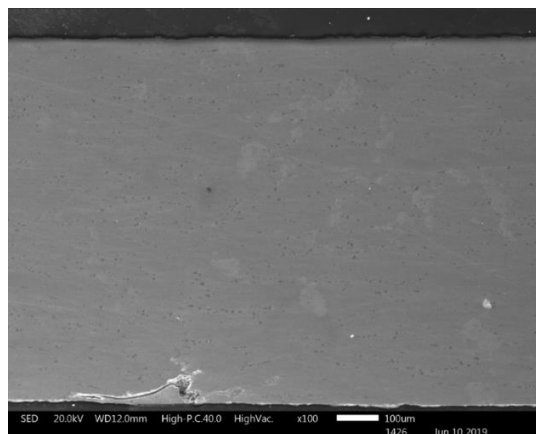


Figura 46: Microscopía SEM de la sección transversal (muestra sin enriquecimiento).

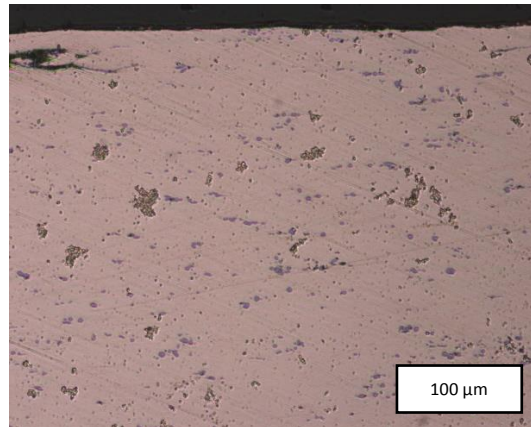


Figura 47: Microscopía óptica 10x cambio de fases por difusión (muestra sin enriquecimiento) muestra atacada con 5mL HNO_3 + 25 mL HCl +30 mL agua; barra de escala 100 um.

CONCLUSIONES

De todas las muestras obtenidas en la excavación, únicamente se toma 18 como referencia para este estudio, entre las que están fragmentos de argollas, narigueras, fragmentos de pinzas y fragmentos de pecheras, todas las muestras seleccionadas presentaban corrosión en toda su superficie y cuatro de éstas (P096, J4652 P096a, J36) estaban completamente mineralizadas.

Se logró obtener un buen proceso para el montaje de las muestras, principalmente para tener una buena exposición del material utilizando pequeños fragmentos y conservándolos para futuros estudios.

Los metales arqueológicos presentan diferentes estructuras, no se los puede comparar directamente con un diagrama de fase pues el calor con el que el artefacto se enfría no está en equilibrio sin embargo fueron una buena herramienta para su análisis, principalmente para determinar procesos de manufactura, observar grietas y determinar su composición.

Las principales aleaciones encontradas son de cobre-plata, cobre-oro y cobre puro, muchas de los objetos tienen la presencia de plomo en poca medida y también están presentes materiales relacionados netamente con la corrosión de los metales como sulfatos y cloruros.

Las principales técnicas metalúrgicas son el martillado, laminado, y el dorado superficial, de las 18 muestras una de ellas presentó la técnica de foil-gilding, se observa recocido también en algunas muestras y en otras no se logra una fundición completa.

Se manufactura una réplica para la cual se utilizó una aleación 20wt% Au -80wt% Cu, además se realizó un proceso de dorado por envejecimiento utilizando la muestra expuesta al calor junto con una mezcla ácida de sal, ácido oxálico obtenido de un juego de plantas oxalis (chulco). Junto a la construcción se realiza el montaje de dos muestras, una en la que no se realizó el dorado y otra en la que sí se lo realizó, los resultados muestran una capa dorada regular y porosa a lo largo de toda la superficie.

RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

Es importante montar las muestras en resinas y no en baquelitas, esto para evitar el uso de altas presiones que pueden romper la muestra.

Limpiar las muestras previo a su montaje quitando excesos de tierra y sedimentos.

Utilizar un sujetador de muestras preferiblemente de metal para mejorar la conducción en la microscopía SEM.

En el montaje de muestras, es preferible utilizar la razón de volumen entre la resina y el endurecedor, el uso de jeringas hace más sencillo su uso exacto; al momento de la mezcla de evitar movimientos bruscos para no crear burbujas.

El uso de una sierra de joyería es indispensable al momento de realizar un corte a las muestras debido a la mayor precisión en muestras pequeñas.

En la manufactura de la réplica evitar fundir el metal en un horno pues el cobre se corroerse perdiendo así la muestra, esto puede evitarse utilizando grandes cantidades de material.

Como trabajo futuro se plantea darles un contexto histórico a las muestras siguiendo los resultados obtenidos, junto con un estudio a profundidad para cada tipo de artefacto.

Realizar una réplica utilizando una huayra que es un horno usado por comunidades antiguas.

Finalmente, mostrar los resultados en un museo itinerante junto con todos los artefactos hallados en la excavación.

REFERENCIAS

- Berhanu, T. (2018). Working Principle of Scanning Electron Microscope.
- Bonomo, M., Cabanillas, E. D., & Montero, R. (2017). Archaeometallurgy in the Paraná Delta (Argentina): Composition, manufacture, and indigenous routes. *Journal of Anthropological Archaeology*, 47, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jaa.2017.02.001>
- Chakrabarti, D. J., Laboratories, A., Laughlin, D. E., & Masselski, T. B. (1987). The Au-Cu (Gold-Copper) System, 8(5), 454–474.
- Lleras Pérez, R. (Ed.) 2007. Metalurgia en la América Antigua : Teoría, arqueología, simbología y tecnología de los metales prehispánicos. Bogotá : Institut français d'études andines. doi :10.4000/books.ifea.5853
- Cvikel, D., Cohen, M., Inberg, A., Klein, S., Iddan, N., & Ashkenazi, D. (2017). Metallurgical characterization of brass sheet from the 19th-century Akko Tower Wreck (Israel). *Materials Characterization*, 131(May), 175–187. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.06.036>
- Delgado Espinoza, F. (2002). Intensive Agriculture and Political Economy of the Yaguachi Chiefdom of Guayas Basin, Coastal Ecuador., 220. Retrieved from <http://d-scholarship.pitt.edu/7649/6/Texto.pdf>
- Falchetti, A. M. (n.d.). El poder simbolico de los metales: la, 53–82.
- Gira, A. V, Caputo, G., Ferro, M. C., & Outline, C. (2017). Application of Scanning Electron Microscopy e Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, 75.

<https://doi.org/10.1016/bs.coac.2016.10.002>

José Ramírez Vieyra, J. C. B. (2013). El dorado por oxidación: el punto de vista de la difusión en el estado sólido.

La Niece, S. (1993). Silvering. *Metal Plating and Patination. Cultural, Technical and Historical Developments*, 201–210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-1611-9.50015-7>

Renau-piqueras, J., & Faura, M. (1965). Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido, 73–92.

Holm, O. (1981.). Cultura Milagro-Quevedo. Talleres Del Museo Antropologico Y Pinacoteca Del Banco Central Del Ecuador.

Scott, D. A. (2013). *The use of metallographic and metallurgical investigation methods in the preservation of metallic heritage artefacts. Corrosion and Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*. Woodhead Publishing Limited.

<https://doi.org/10.1533/9781782421573.2.82>

Subramanian, P. R., Systems, U. E., & Perepezko, J. H. (1993). The Ag-Cu (Silver-Copper) System, *14*(1), 62–75.

Tecla, S., Libertad, L. A., Salvador, E. L., De, I. T., & La, D. P. (2017). *Conversión de Microscopio Metalográfico Convencional en Innovador Microscopio Metalográfico Digital*.

Zori, C., Tropper, P., & Scott, D. (2013). Copper production in late prehispanic northern Chile. *Journal of Archaeological Science*, *40*(2), 1165–1175.

<https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.09.012>

