CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS APLICADOS EN MATERIAL ARQUEOLÓGICO DE LA CULTURA CHINCHA POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X Y MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Alcides López Milla*[a] y Paula Olivera de Lescano [b]

RESUMEN

El análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) Dispersiva en Energía, ha permitido la caracterización elemental de algunos pigmentos aplicados en la decoración de recipientes utilizados por nuestros antepasados de la Cultura Chincha. Complementariamente, mediante la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) ha sido posible la caracterización morfológica y cristalina. Los resultados han permitido identificar la presencia de sulfuro de mercurio (HgS) (cinabrio) en el pigmento rojo sobre mate; los pigmentos negro y blanco están constituidos por materiales de aspecto orgánico; en el caso de colores como el marrón oscuro se observó constituidos por materia orgánica y óxido férrico. Este trabajo también muestra que un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X, es el más indicado para el estudio de bienes de nuestro patrimonio cultural, sobre todo de aquellos que por sus dimensiones y estado de conservación sean difíciles de trasladar de un sitio arqueológico o museo a un laboratorio analítico.

Palabras clave: pigmentos, material arqueológico, Cultura Chincha, FRX, MET.

ABSTRACTS

The elementary characterization of some pigments applied in the decoration of recipients used by our ancestors of the Chincha Culture by Energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method was allowed. Additionally, the morphological and crystalline characterization by Transmission Electronic Microscopy (TEM) method has been possible. The results have allowed identifying the presence of mercury sulphur (HgS) (cinnabar) in the red pigment on the "mate"; the black and white pigments are constituted by materials of organic aspect; in the case the dark brown one they are constituted by organic matter and ferric oxide. This work also demonstrates that a portable EDXRF spectrometer is the most suitable for the study of pieces of our cultural patrimony, mainly of those that are difficult to transport from an archaeological place or museum to an analytic laboratory by reason of its dimensions and conservation conditions.

Key words: Pigments, archaeological material, Chincha Culture, XRF, TEM.

INTRODUCCIÓN

La caracterización de pigmentos utilizados en los objetos de arte, sobre todo en los antiguos, resulta de gran importancia, tanto para la autenticación y/o restauración como para la interpretación histórica. En muchos casos se conocen los pigmentos más usados en la época y el lugar al cual pertenecía el objeto en estudio, lo cual permite la identificación de éstos en una obra, el conocimiento de su origen y su autenticidad; incluso revelar la presencia de trabajos de restauración posteriores a su creación. [1-4]

*[a] Laboratorio de Microscopía Electrónica, IPEN; apartado postal 1687 - Lima 41
[b] Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, IPEN

El carácter multielemental y de invasión mínima (en muchos casos no destructivo) de la técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) Dispersiva en Energía [5, 6] , ha permitido que ésta haya sido empleada con éxito en numerosos estudios de identificación de restos arqueológicos y, en especial, de pigmentos [7, 8]; mientras que la Microscopía Electrónica de transmisión ha dado información morfológica en la identificación de microorganismos, granular y de la microestructura cristalina [3].

El objetivo principal del trabajo ha sido caracterizar los componentes inorgánicos de los pigmentos presentes en las pinturas que utilizaron los hombres de la Cultura Chincha y corroborar o corregir la hipótesis formulada por los arqueólogos [9], de que ellos trabajaban básicamente con cinabrio; complementariamente, la caracterización de la morfología y la microestructura de fase cristalina fue logrado mediante la técnica de difracción de electrones.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Selección del material de estudio

El material fue proporcionado por el Arqueólogo Javier Alcalde, del Museo de Arqueología y Antropología, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, quien dirige el PROYECTO DE INVESTIGACIONES ARQUEOLÓGICAS CHINCHA - PIACH, TAMBO DE MORA, (figura 1).

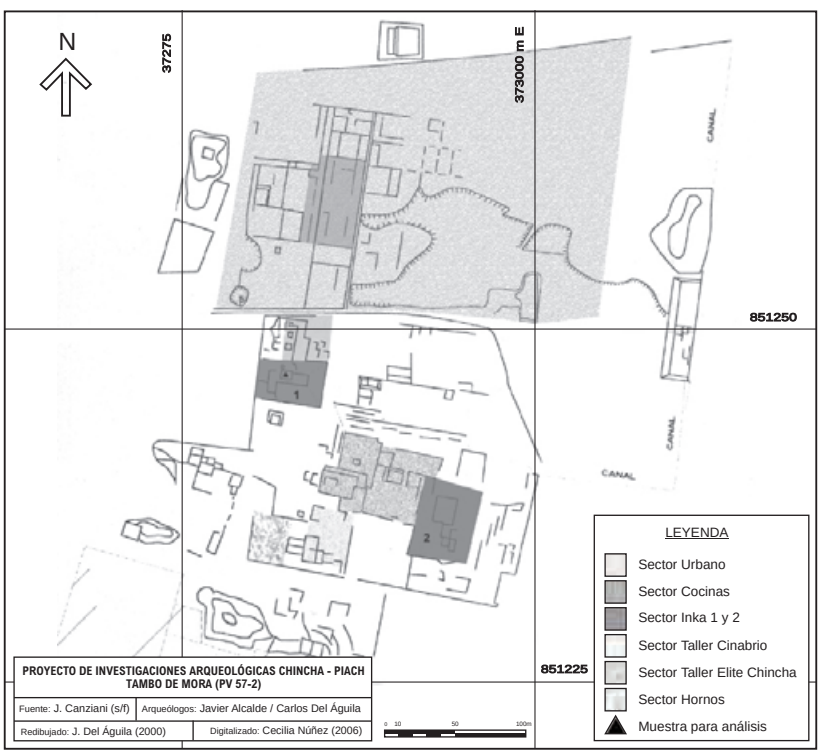


Figura 1. Ubicación de la zona de investigación arqueológica.

Las muestras fueron halladas en la región costera del valle de Chincha, en el litoral peruano al sur de Lima y corresponden a la Cultura Chincha que habitó dicha región entre los años 1100 y 1450 d.C. Se han seleccionado para el estudio un grupo de cuatro muestras que, por sus características arqueológicas, resultaron ser las más representativas, siendo tres de ellas cerámicos sobre los cuales han aplicado los pigmentos (muestras con código TM-825-73, TM-1130-100 y TM-1132-2) y la cuarta es un fragmento de mate (código TM-1131-1); se les puede apreciar en la figura 2.

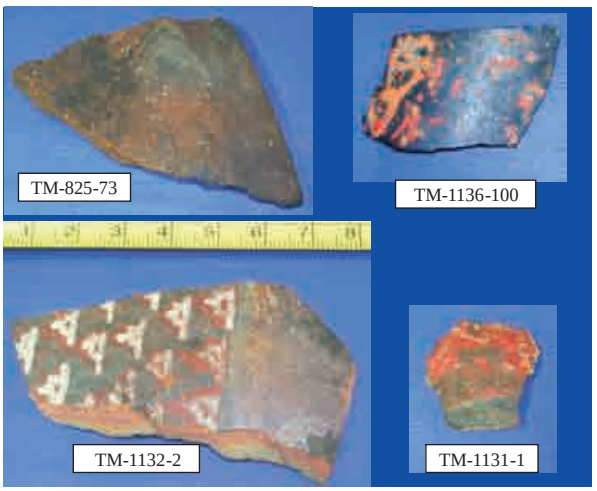


Figura 2. Fragmentos de muestras arqueológicas con acabados artísticos a base de pinturas decorativas pertenecientes a la Cultura Chincha.

Análisis por Fluorescencia de Rayos X

El trabajo se realizó con un equipo de Fluorescencia de Rayos X (figura 3) portátil constituido por un generador de rayos X HVPS, con tubo de Pd; el sistema de detección fue un detector de Si PIN, RX-100T/C; fuente de poder PX2T/CR y un analizador multicanal modelo MCA 8000ª; el software PMCA versión 2.02 de AMPTEKEl, cuyo haz primario colimado a un diámetro de 0.2 mm se hizo incidir directamente sobre cada color seleccionado previamente para el estudio, la muestra fue colocada a una distancia de 2 cm; el ángulo de incidencia empleado para el análisis fue de 45º, tal como podemos apreciar en las figuras 4 y 5; estos parámetros fueron los mismos en el análisis de todas las muestras.

Figura 3. Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X

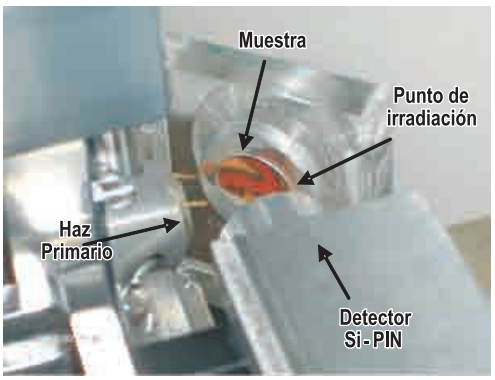


Figura 4. Geometría de irradiación de la muestra.

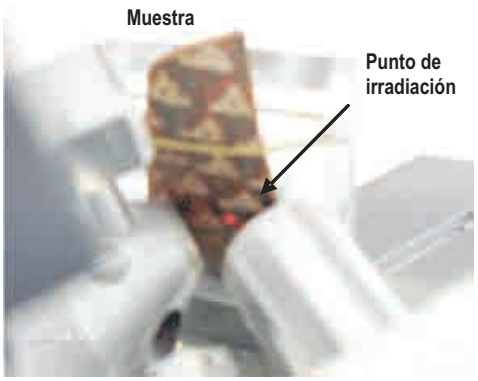
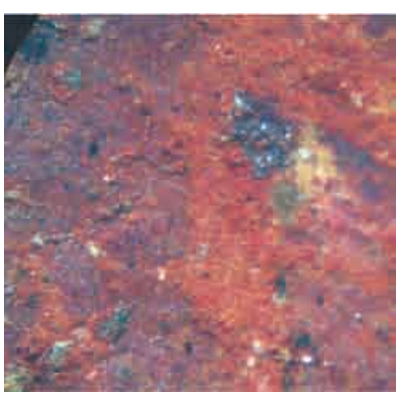
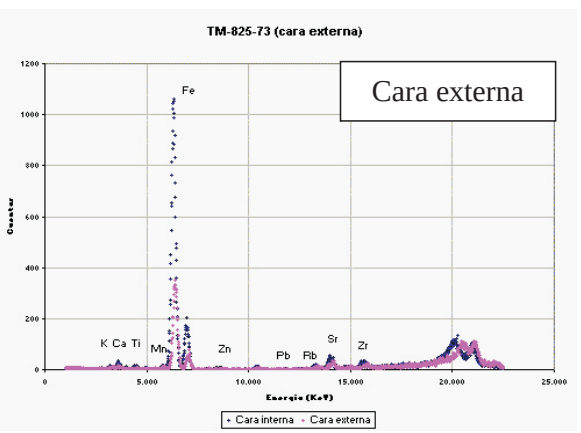


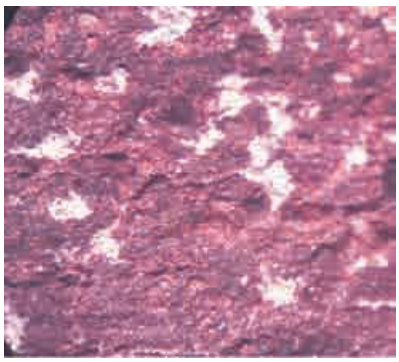
Figura 5. Muestra TM-1132-2 en irradiación, mostrando el punto analizado sobre la pintura.

Las imágenes macroscópicas fueron obtenidas con una cámara digital MIRAY 3,1M y las imágenes de los pigmentos se obtuvieron con ayuda de un microscopio binocular MEIJI EMT a 30X.

Los resultados experimentales obtenidos en la presente investigación se reportan en las tablas mostradas a continuación.

Tabla 1a. Resultados experimentales de imagen y espectros de FRX de la muestra TM-825-73 (cerámico)

Imagen de la zona analizada por FRX	**Espectro de Fluorescencia de Rayos X**
	



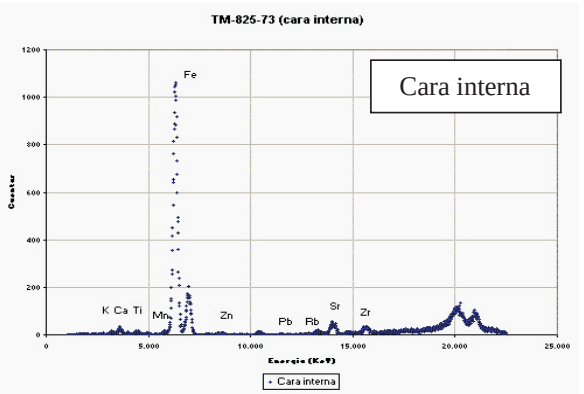


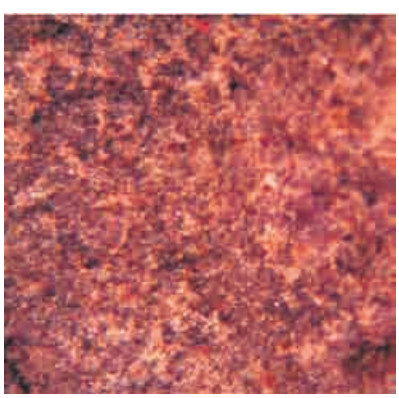
Tabla 1b. Resultados experimentales de la muestra TM-825-73 (cerámico)

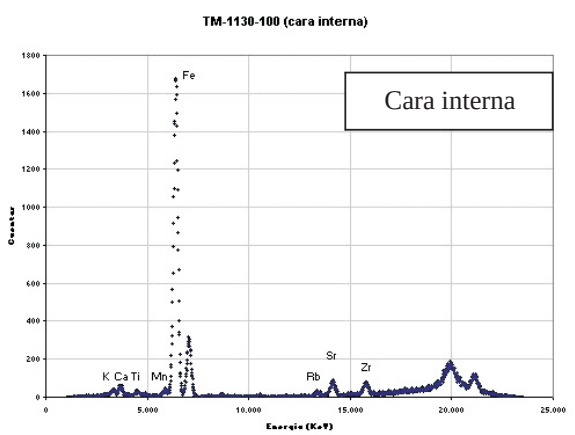
Color analizado	Elementos observados	Pigmentos probables
Cara externa	Se observan los picos de los mismos elementos que en la cara interna, pero atenuados.	Pigmento de aspecto orgánico.
Cara interna	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Nb, Zr, Ba, Pb.	Los elementos que se observan corresponden a la pasta y no contienen pigmentos.

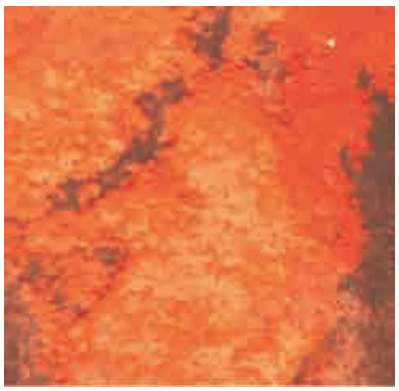
Tabla 2a. Resultados experimentales de imagen y espectro de FRX de la muestra TM-1130-100 (cerámico)

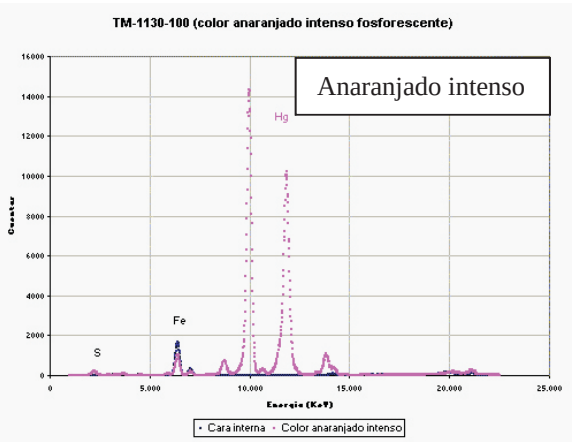
Imagen de la zona analizada por FRX

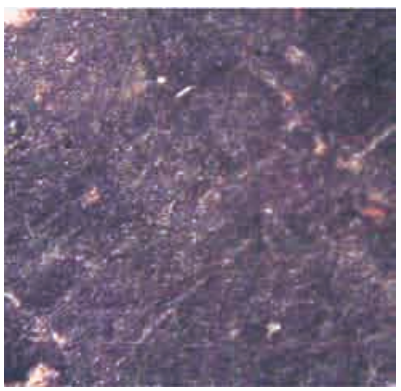
Espectro de Fluorescencia de Rayos X

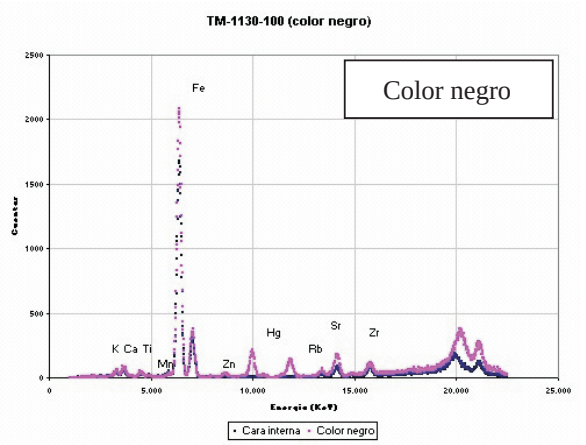






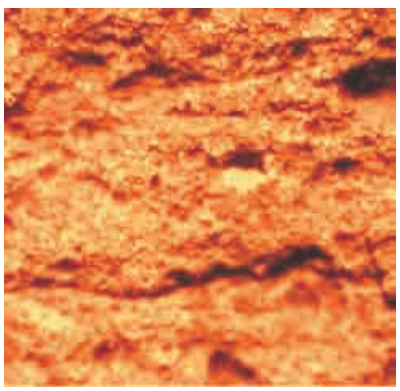
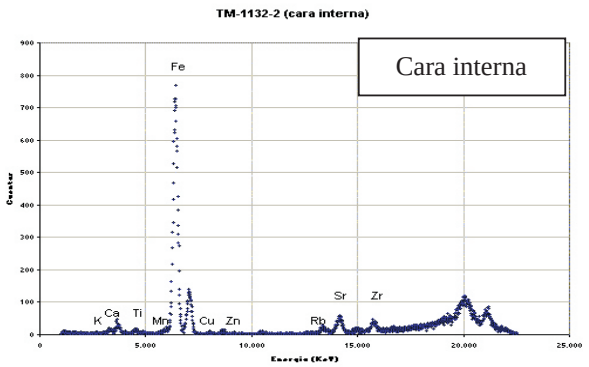
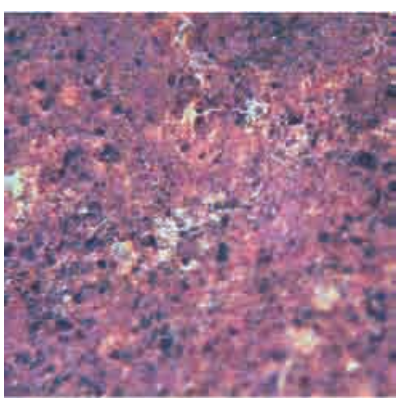
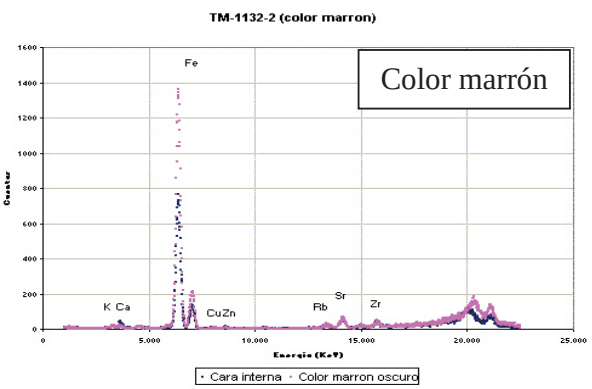
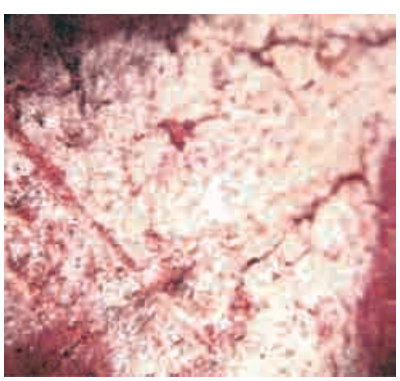
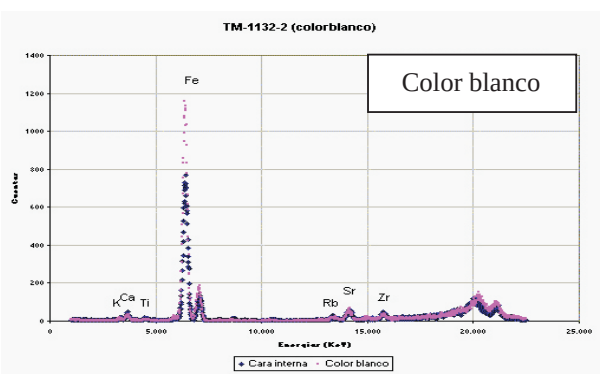


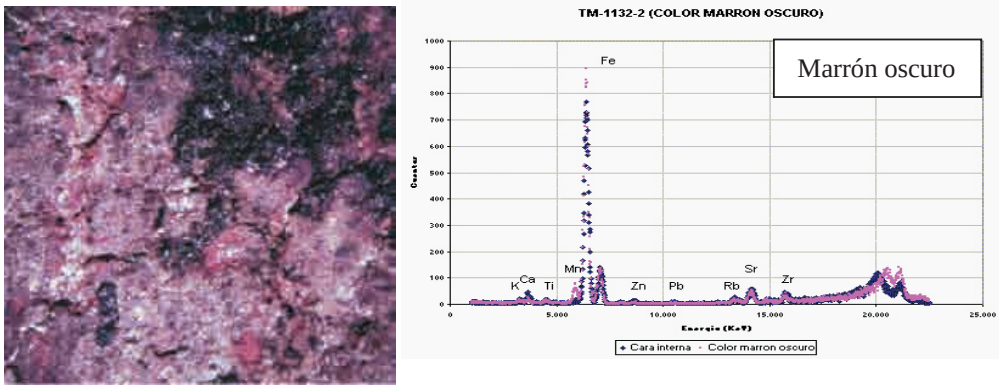




Color analizado	**Elementos observados**	**Pigmentos probables**
Cara interna	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Nb, Pb.	Los elementos que se observan corresponden a la pasta y no contiene pigmentos.
Cara externa: Anaranjado intenso fosforescente	S, Hg.	Óxido mercúrico HgO o HgS.
Cara externa: Negro	Zn, Sr, Hg.	Pigmento orgánico.

Tabla 3a. Resultados experimentales de imagen y espectro FRX de la muestra TM-1132-2 (cerámico)

Imagen de la zona analizada por FRX	**Espectro de Fluorescencia de Rayos X**
	
	
	



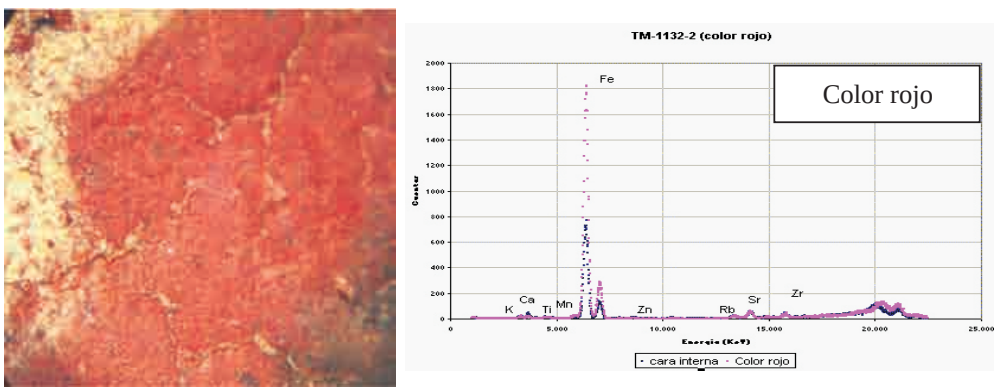
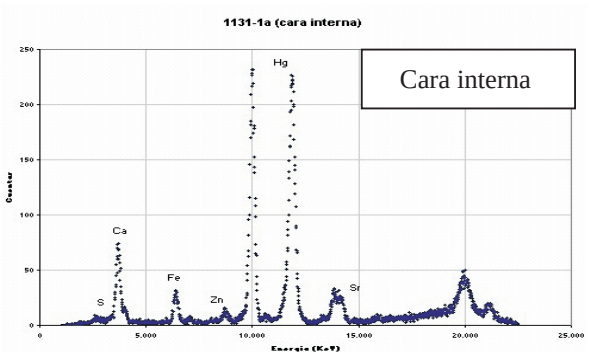
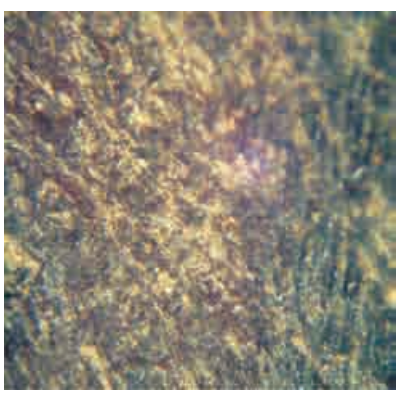
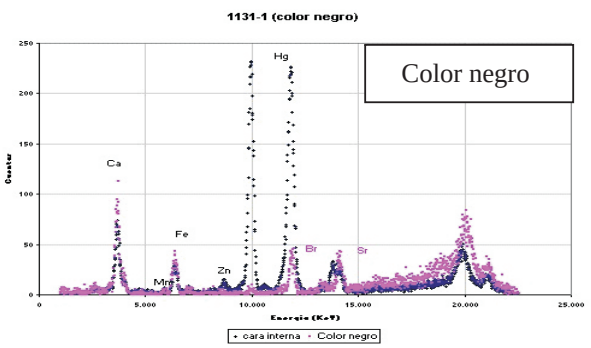
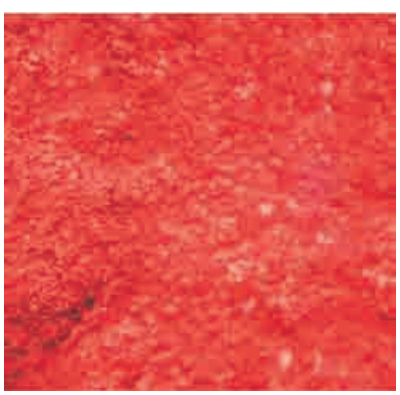
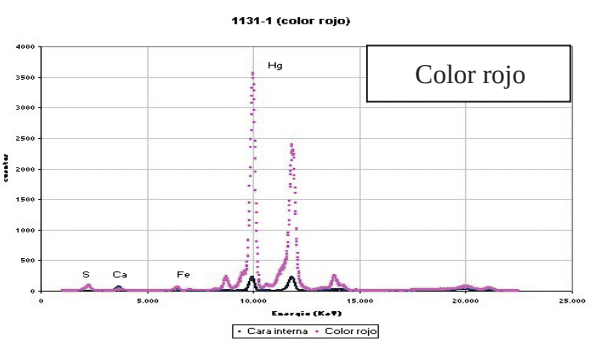


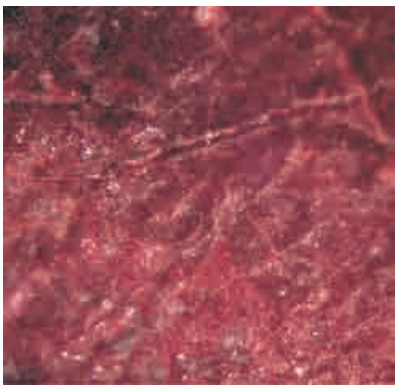
Tabla 3b. Resultados experimentales de la muestra TM-1132-2 (cerámico)

Color analizado	**Elementos observados**	**Pigmentos probables**
Cara interior	K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Rb, Sr, Nb, Zr, Ba, Pb.	Los elementos que se observan corresponden a la pasta y no contienen pigmentos.
Cara exterior: Marrón oscuro	Fe.	Óxido férrico, Fe_2O_3.
Cara interna: Blanco	Fe.	Pigmento orgánico sobre el color marrón.
Cara externa: Marrón oscuro	Mn, Fe.	Probablemente linoleato de manganeso, y/o óxido de hierro.
Cara externa: Rojo	Mn, Fe.	Óxido férrico, Fe_2O_3.

Tabla 4a. Resultados experimentales de imagen y espectro FRX de la muestra TM-1131-1 (Mate: producto orgánico)

Imagen de la zona analizada por FRX	**Espectro de Fluorescencia de Rayos X**
	
	
	

(Cont. Tabla 4a)



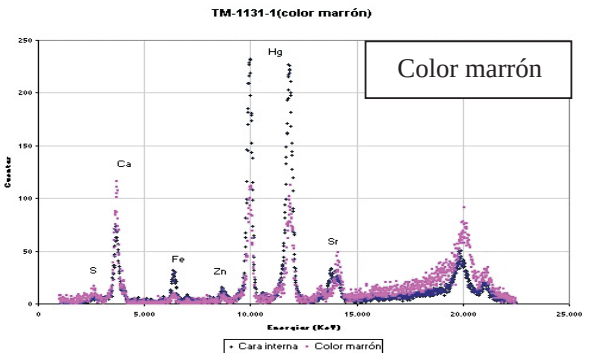


Tabla 4b. Resultados de la muestra TM-1131-1 (Mate: producto orgánico)

Color analizado	Elementos observados	Pigmentos probables
Cara interna	S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Sr, Zr, Hg.	La presencia de los elementos observados puede deberse a la manipulación del fragmento.
Cara Externa: Negro	Ca, Br, Sr.	Pigmento orgánico.
Cara externa: Rojo	S, Hg.	Sulfuro de mercurio (HgS) (cinabrio).
Cara externa: Marrón	S, Ca, Sr.	Pigmento orgánico.

Análisis complementario de la muestra TM-1131-1 por Microscopía Electrónica de Transmisión

La preparación de la muestra TM-1131-1 para MET se efectuó de la siguiente manera: con ayuda de un bisturí se desprendió minúsculos fragmentos del pigmento de color rojo; estos fueron triturados finamente en un mortero de ágata en 3 ml de agua destilada; se notó una manifiesta impermeabilidad inicial al agua por parte de la muestra pero a medida que se iba moliendo se hacía notable la suspensión; posteriormente esta suspensión fue extraída con una pipeta Pasteur y se depositó una gota sobre una rejilla portamuestras de Cu para TEM, la cual tenía una membrana de soporte de parlodión, se dejó secar a 40 ^{o}C.

En el análisis de la muestra en el modo imagen se pudo apreciar una gran cantidad de partículas de aspecto inorgánico de tamaño muy pequeño, algunas de forma acicular (se muestran con flechas blancas en la figura 6), la cristalinidad de estas partículas ha sido confirmada mediante la difracción de electrones de área selecta (DEAS), practicada en ellos; estos patrones pueden verse en la esquina superior de la figura 6; los resultados del análisis difractométrico coinciden con las estructuras cristalinas del Fe y del Ni metálicos[10]. También se observan partículas de aspecto orgánico, densas al centro y rodeados de material que se difunde; el tamaño de estas partículas varían entre 0,5 y 1 mm, las mismas que se encuentran señaladas con flechas negras, (figura 6).

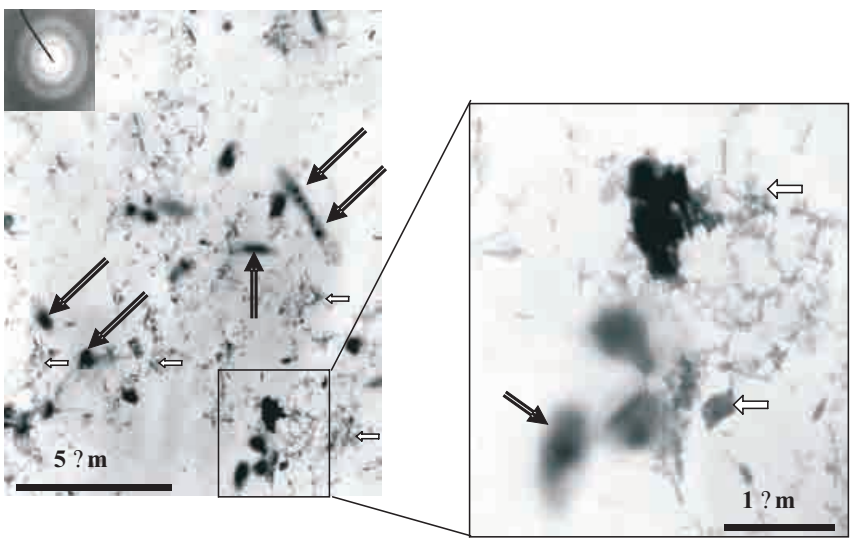


Figura 6. Micrografía MET panorámica y de acercamiento del pigmento; se observan partículas finas y otras densas con un recubrimiento difuso de aspecto orgánico.

En un análisis más exhaustivo se notan partículas entre 0,5 y 1 μm de longitud, que se distinguen morfológicamente de las partículas de aspecto acicular, de menor tamaño, tal como se vio en la figura 6; el análisis DEAS del monocristal de la Figura 7a) mostró características cristalográficas coincidentes con la estructura del HgS [9], mientras que el monocristal de la figura 7b) lo hace con los del Hg_3S_2 [9]. Adicionalmente, se han encontrado coincidencias cristalográficas con la del Fe y del Ni, tal como se aprecia en la figura 6.

El análisis morfológico dio más características especiales de la muestra, apreciándose la presencia de partículas discoidales (señaladas con flechas en la figura 8), delgadas en la parte central, dando un aspecto toroidal y con diámetro exterior promedio de 0,5 μm. La difracción de electrones sólo ha revelado su naturaleza amorfa como era de esperar para partículas de aspecto orgánico. La figura 9 vuelve a mostrarnos la presencia de la estructura cristalina del HgS [9].

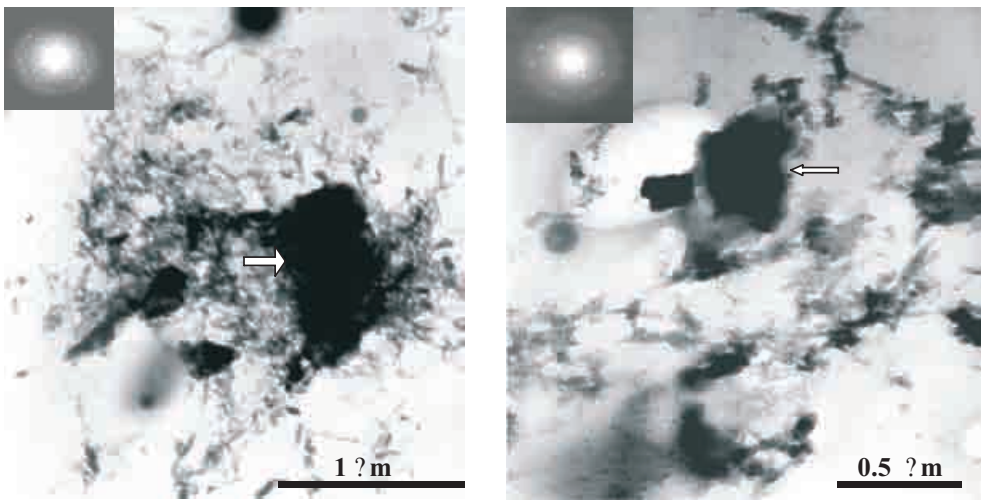


Figura 7. a) Micrografía MET de partículas de tamaños prominentes de aprox. 1 µm de longitud con su patrón de electrones de área selecta.
b) Otra micrografía MET de características morfológicas similares al anterior.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A partir de los resultados de FRX se observan elementos idénticos tanto en la cara externa como interna; se asume que la cara interna de cada objeto no ha recibido pintura alguna y los elementos que se observan corresponden a la composición elemental de una arcilla; esto se debe a contaminación inevitable ocasionada en la manipulación, tal como lo demuestran las micrografías con microscopio de luz que revelan la presencia de pigmentos dispersados por las caras internas.

La presencia de los picos característicos correspondientes a los elementos propios de las arcillas en los espectros tomados a cada color (línea en color azul), se debe a la transmitancia de la capa de pintura a los rayos X, cuya intensidad es proporcional al espesor de la misma y viene a constituir el ruido de fondo esperado.

En el pigmento rojo sobre mate se identificó la presencia de sulfuro de mercurio (HgS) (cinabrio), Hg_3S_2, y pequeñas partes de Fe y Ni, lo cual fue corroborado mediante DEAS; los pigmentos negros están constituidos, en apariencia por compuestos orgánicos; en el caso de colores, como el marrón oscuro, está constituido por materia orgánica y óxido férrico.

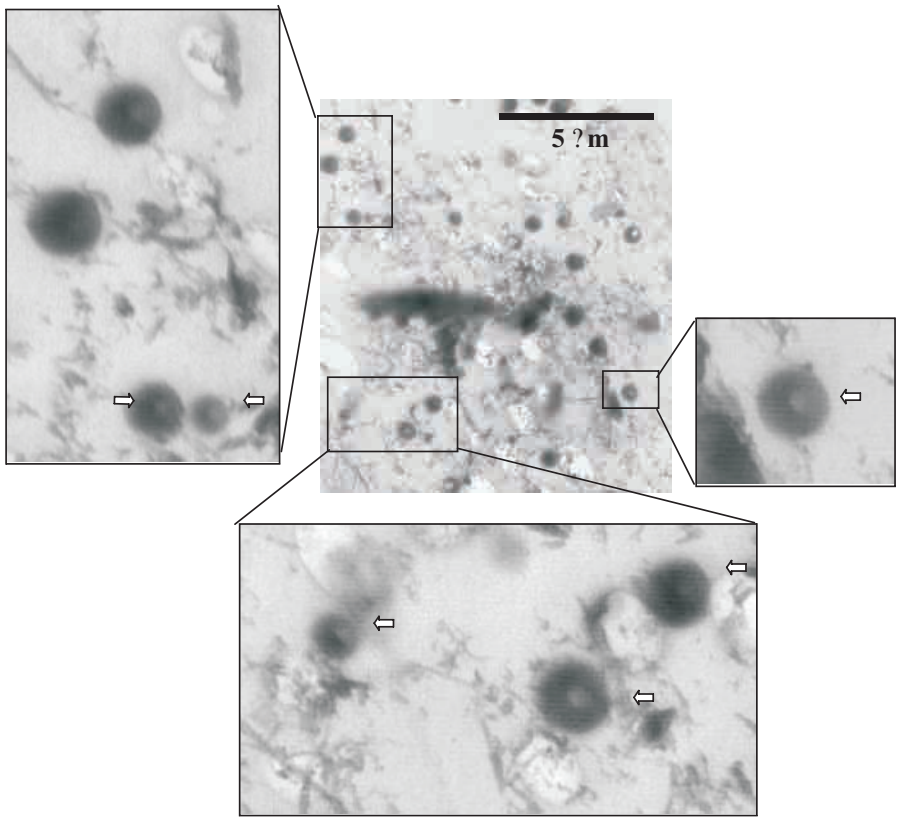


Figura 8. Micrografía MET donde se observan partículas de aspecto inorgánico de tamaño muy fino y partículas de forma discoidal.

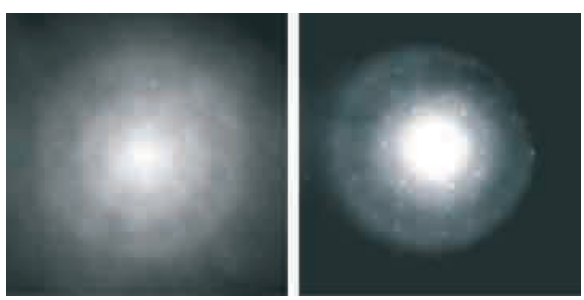


Figura 9. Patrones de difracción de electrones cuyos parámetros cristalinos coinciden con los del HgS.

En el caso de los cerámicos, para el color anaranjado se observa también la presencia de S y Hg lo que hace suponer que podría tratarse de cinabrio u óxido de mercurio; el color negro tiene aspecto de material orgánico; el color marrón, óxido férrico, y el blanco, de materia orgánica.

CONCLUSIONES

La identificación del cinabrio logrados en la caracterización de los pigmentos usados por nuestros antepasados de la cultura Chincha no sólo confirman la hipótesis, desde el punto de vista arqueológico, de que ellos usaron dicho material, sino que se amplía a otros materiales como óxidos de hierro y pigmentos orgánicos.

La técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X dispersiva en energía es una técnica analítica conveniente para la determinación e identificación de pigmentos debido a su alta sensibilidad y versatilidad en sus geometrías de irradiación que en la mayoría de los casos puede ser no destructivo.

Un equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X es el más adecuado para el estudio de bienes de nuestro patrimonio cultural que por sus dimensiones y estado de conservación sean difíciles de trasladar de un museo a un laboratorio analítico. La microscopía de luz ayuda sustancialmente en el análisis morfológico en la escala micrométrica y es una técnica de fácil aplicación y de costos bajos; por otro lado, la MET, por ser una técnica que requiere instalaciones muy especiales, tiene la ventaja de requerir para sus análisis cantidades muy pequeñas de muestras (del orden de algunos centigramos y eventualmente de algunos miligramos) las misma que las puede caracterizar en la morfología hasta escalas nanométricas y la microestructura cristalina por medio de la difracción de electrones.

AGRADECIMIENTOS

Al Arqueólogo Javier Alcalde del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos; al Grupo de Fluorescencia de Rayos X de los Laboratorios de Seibersdorf del Organismo Internacional de Energía Atómica que permitieron la ejecución de este trabajo y al Ing. Javier Gago C. del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión del IPEN por su colaboración.

REFERENCIAS

1. A. C. Felici, G. Fronterotta, M. Piacentini, Ch. Nicolais, S. Sciuti, M. Vendittelli, C. Vazio, “The wall paintings in the Refectory of the Trinita dei Monti convent in Rome: ralating observations from restoratio and archaeometric analyses to Andrea Pozzo´s own treatise on the art of mural painting”. *Journal of Cultural Heritage 5* (2004) 17-25.
2. G. A. Mazzocchin, D. Rudello, C. Bragato, F. Agnoli. “A short note on Egyptian blue”. *Journal of Cultural Heritage 5* (2004) 129-133.

3. A. Polette, G. Meitzner, M. J. Yacaman, R. R. Chianelli. "Maya blue: application of XAS and HRTEM to materials science in art and archaeology". *Microchem J.*, 71(2-3): (April 2002)167-174.
4. C. Deeb, P. Walter, J. Castaing, P. Penhoud and P. Veyssière ¨Transmission Electron Microscopy (TEM) investigations of ancient Egyptian cosmetic powders" *PACS* (2004) 61-72.
5. S. Domínguez-Bella y L. B. Pingarrón, *Revista Atlántica-Mediterránea de Prehistoria y Arqueología Social, 6*, (2003) 391-412.
6. V. Grieken, R. E.; Markowicz, A. A., "Handbook of X-Ray Spectrometry" 2nd ed.; ISBN 0824706005 *Marcel Dekker Inc*: New York, (2002) Vol. 29.
7. J. B. Lambert, Ch. D. McLaughlin, C. E. Shawl. L. Xue "Analytical Chemistry News & Features" *American Chemical Society* (1999) 614A-620A.
8. E. Ciliberto and G. Spoto (Editors) "Modern Analytical Methods in Art and Archaeoly". Vol 155. *Wiley Interscience A John Wiley* & SONS, INC., Publication Canada 2000.
9. J. Alcalde. *Museo de Arqueología y Antropología - UNMSM* (próximo a ser publicado). JCPDF X-Ray diffraction database.