

# Caracterización de pigmentos aplicados en material arqueológico de la Cultura Chíncha por Fluorescencia de Rayos X y Microscopia Electrónica de Transmisión

Paula Olivera<sup>1</sup> [polivera@ipen.gob.pe](mailto:polivera@ipen.gob.pe), Alcides López<sup>1</sup> [alopez@ipen.gob.pe](mailto:alopez@ipen.gob.pe)

<sup>1</sup> Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) Apartado Postal 1687 Lima 41. Lima – Perú

## Resumen

La técnica de análisis de materiales por Fluorescencia de Rayos X (FRX) por energía dispersiva, ha permitido la caracterización elemental de algunos pigmentos aplicados en la decoración de recipientes utilizados por nuestros antepasados de la Cultura Chíncha. Complementariamente a esta técnica, se ha hecho uso de la técnica de microscopia electrónica de transmisión (MET) tanto para la caracterización morfológica como de la microestructura cristalina. Al analizarse los pigmentos utilizados en la decoración de la superficie externa de vasijas de cerámica y mate, se identificó la presencia de sulfuro de mercurio (HgS) (cinabrio) en el pigmento rojo sobre mate, resultado corroborado mediante MET; los pigmentos negro y blanco están constituidos por materiales de aspecto orgánico, en el caso de colores como el marrón oscuro están constituidos por materia orgánica y óxido férrico. Este trabajo nos ha demostrado 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 o museo a un laboratorio analítico. Por otro lado la MET, haciendo uso de pequeñas cantidades de material ha permitido analizar las muestras en su morfología y su microestructura cristalina.

## 1. Introducción

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

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 Microscopia Electrónica de transmisión ha dado información tanto morfológica en la identificación de microorganismos y granular así como de la microestructura cristalina. [3].

El objetivo principal del trabajo fue identificar los componentes inorgánicos de los pigmentos presentes en las pinturas que utilizaron los hombres de la Cultura Chíncha y corroborar o corregir la hipótesis

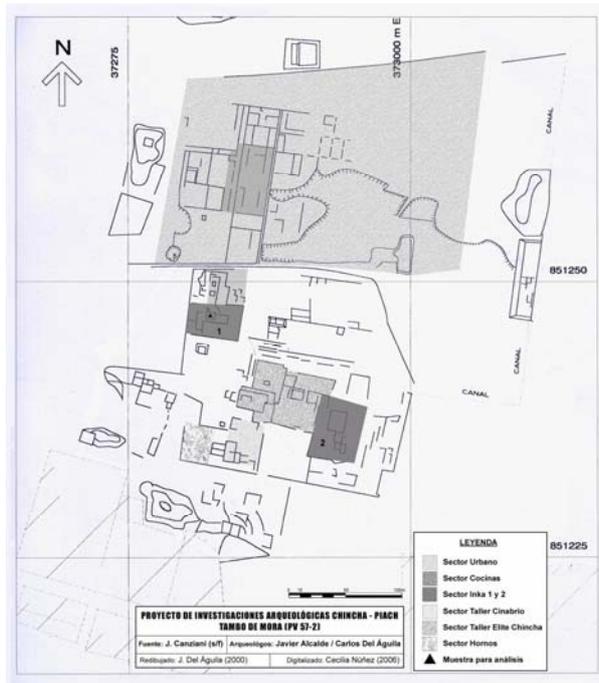
formulada desde el punto de vista arqueológico, de que ellos trabajaban básicamente con cinabrio, complementariamente, la caracterización de la morfología y la microestructura de fase cristalina fue logrado mediante la técnica de difracción de electrones.

Las muestras fueron halladas en la región costera del valle de Chíncha, en el litoral Peruano al sur de Lima y corresponden a la Cultura Chíncha que habitó dicha región entre los años 1100 y 1450 d.C.

## 2. Procedimiento Experimental

### 2.1 Adquisición de las Muestras

Las muestras fueron proporcionadas por el Arqueólogo Javier Alcalde del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos quien dirige el Proyecto de Investigaciones Arqueológicas Chíncha – PIACH, Tambo de Mora, (Figura 1). De este grupo de muestras se han escogido aquellas que por sus características arqueológicas resultaron ser las más representativas. De las cuatro muestras arqueológicas originales seleccionadas, tres son cerámicos sobre los cuales se han aplicado los pigmentos (muestras con código TM-825-73, TM-1130-100 y TM-1132-2) y el cuarto es un fragmento de mate (muestra con código TM-1131-1). Estas muestras pueden ser apreciadas en la Figura 2.



**Figura 1.** Ubicación de la zona de investigación arqueológica.



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

## 2.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X

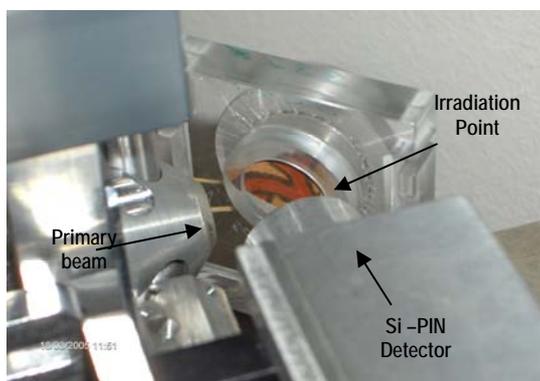
El trabajo se realizó con un equipo de Fluorescencia de Rayos X (Figura 3) portátil constituido por un Generador de Rayos X HVPS, con tubo de Pd; el sistema de detección por un detector de Si PIN, RX-100T/CR, Fuente de poder PX2T/CR y un analizador multicanal modelo MCA 8000A, el software PMCA Versión 2.02 de AMPTEKEL haz primario colimado con 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  $45^\circ$ , tal como podemos apreciar en las figuras 4 y 5, estos parámetros fueron los mismos en el análisis de todas las muestras.

Las imágenes macroscópicas fueron hechas 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.



**Figura 3.** Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X



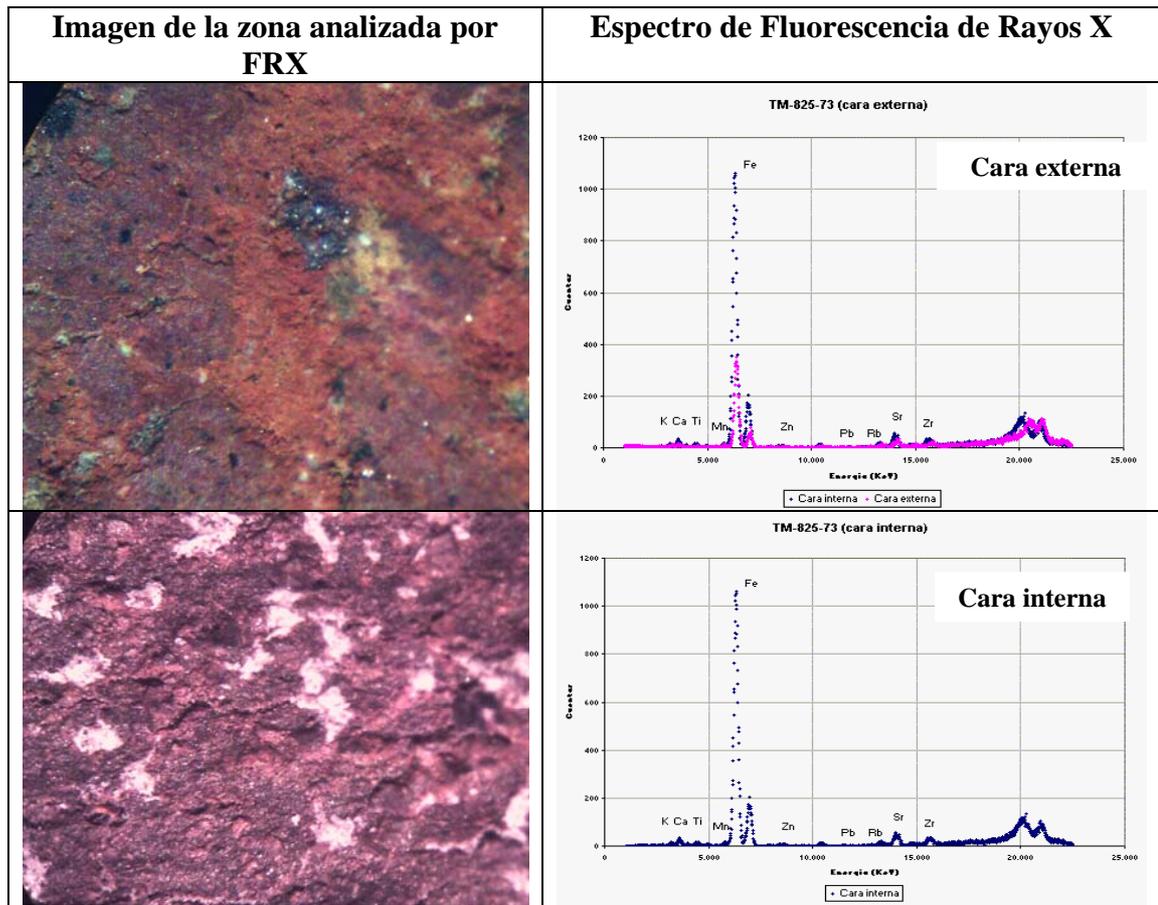
**Figura 4.** Geometría de irradiación de la muestra.



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

Los Resultados experimentales obtenidos en la presente investigación se reportan en las tablas que se muestran a continuación.

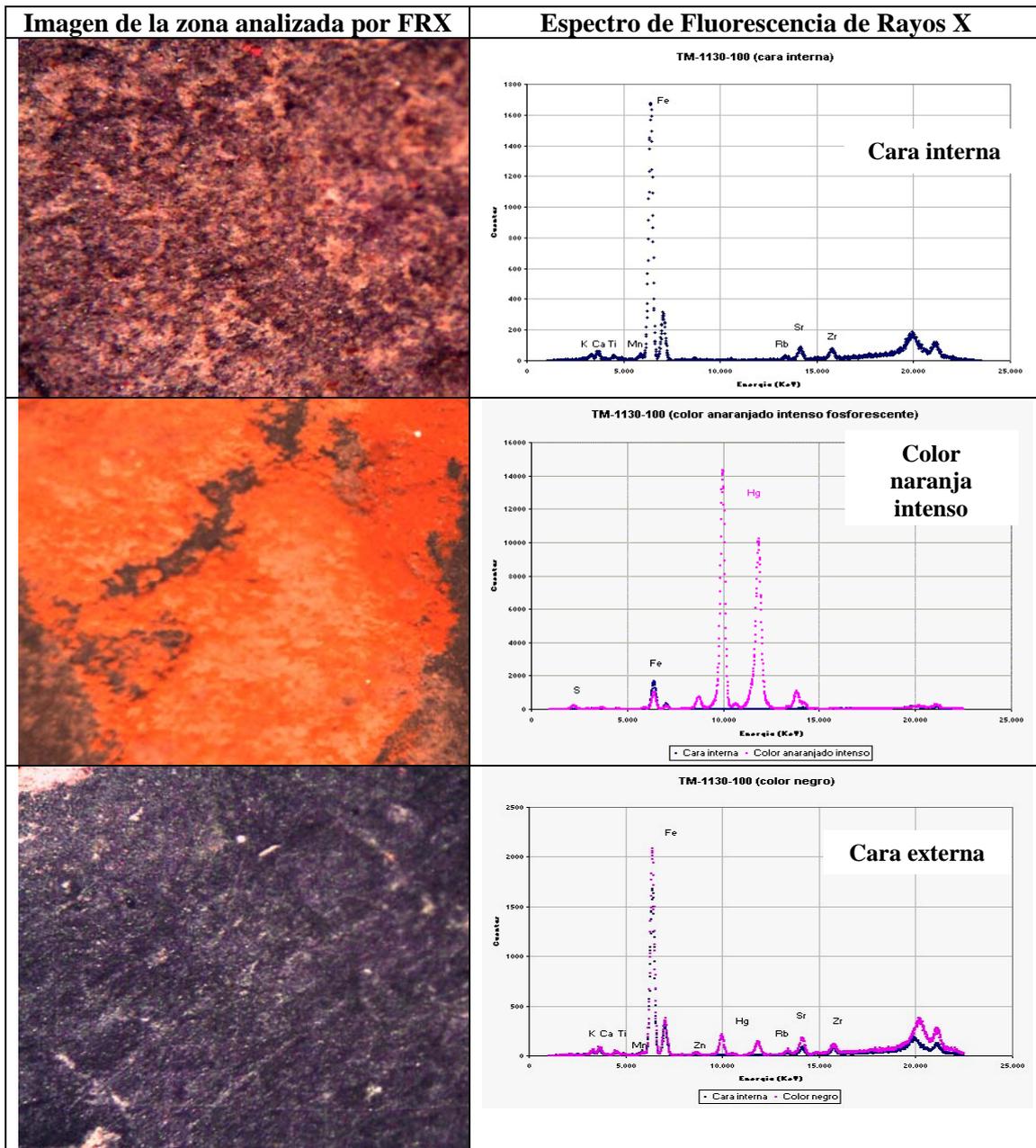
**Tabla 1a.** Resultados experimentales de imagen y espectros de FRX de la muestra TM-825-73 (Cerámico).



**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, cuya composición sea básicamente de C, H, O, N, etc.
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 contiene pigmentos.

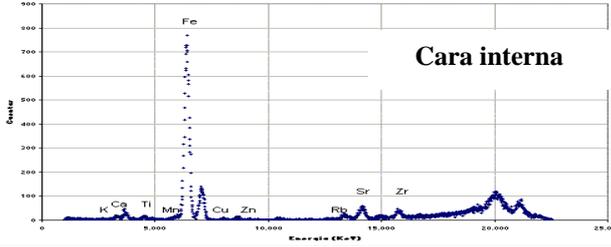
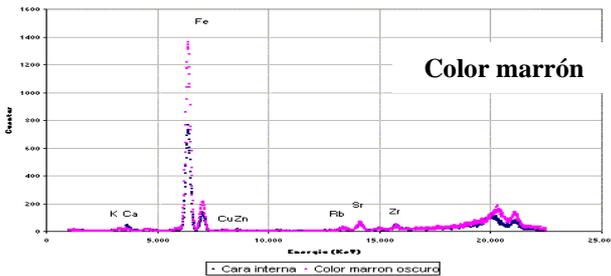
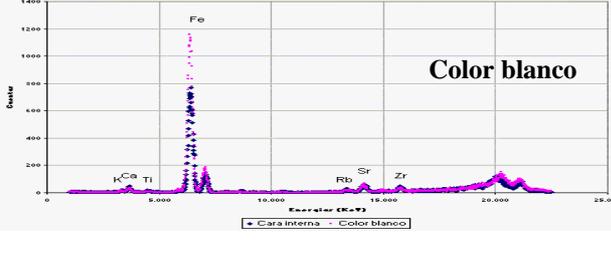
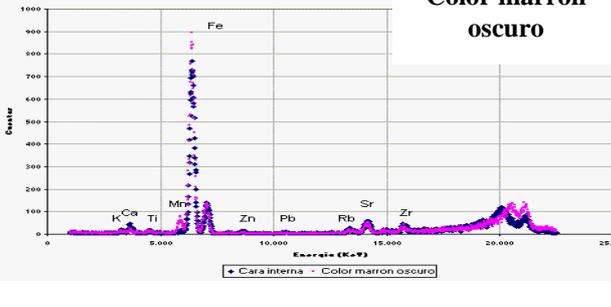
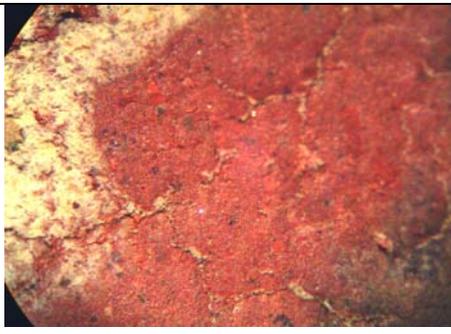
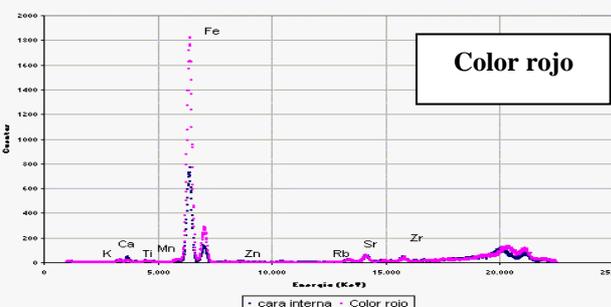
**Tabla 2a.** Resultados experimentales de imagen y espectro de FRX de la muestra TM-1130-100 (Cerámico).



**Tabla 2b.** Resultados experimentales de la muestra TM-1130-100 (Cerámico).

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.	Oxido mercurico HgO o HgS.
Cara externa: Negro	Zn, Sr, Hg.	Pigmento orgánico, tal vez a base de C, H, O, etc.

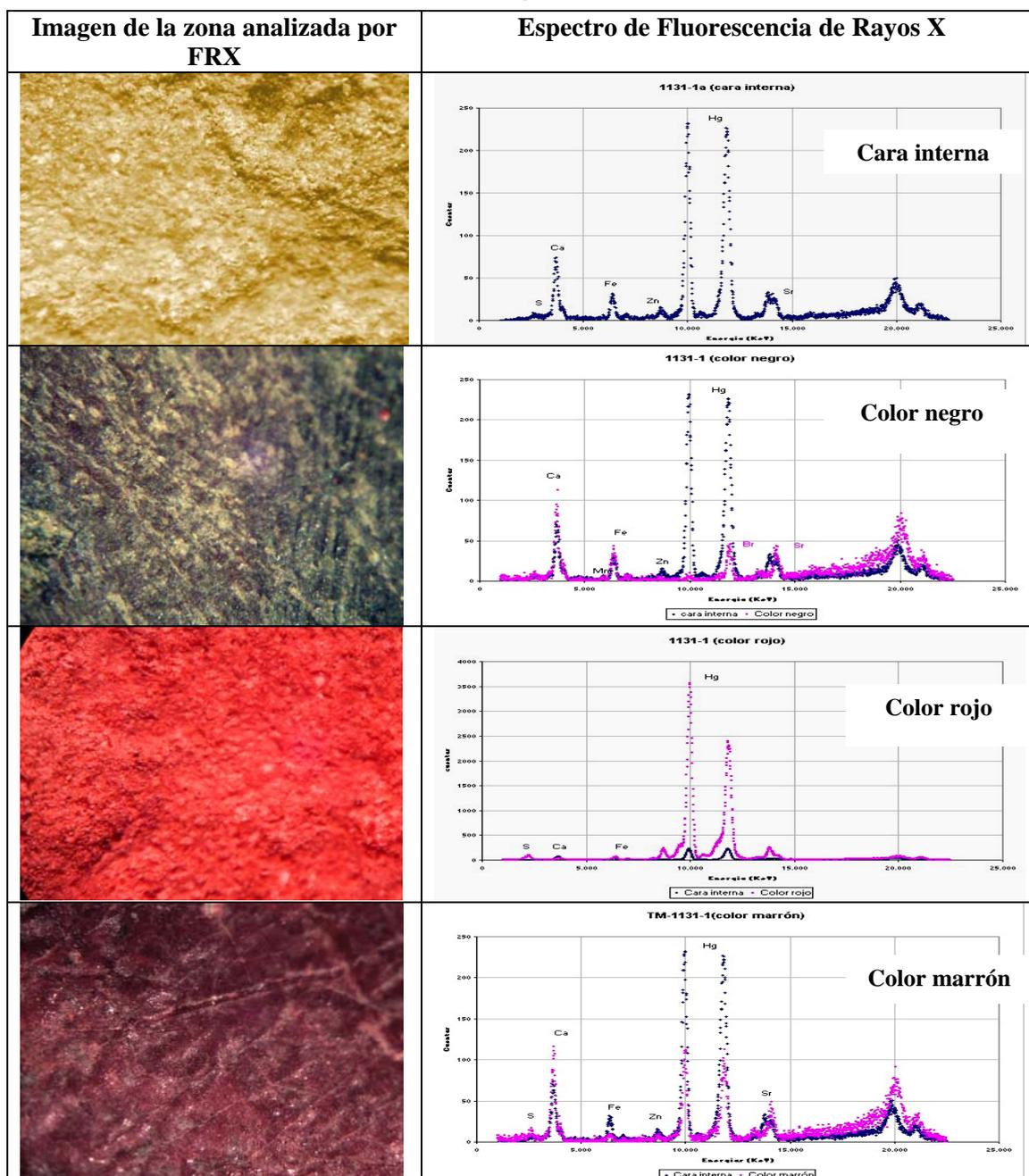
**Tabla 3a.** Resultados experimentales de imagen y espectro FRX de la muestra TM-1132-2 (Cerámico).

Imagen de la zona analizada por FRX	Espectro de Fluorescencia de Rayos X
	<p style="text-align: center;"><b>TM-1132-2 (cara interna)</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>Cara interna</b></p>
	<p style="text-align: center;"><b>TM-1132-2 (color marrón)</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>Color marrón</b></p> <p style="text-align: center;">- Cara interna - Color marrón oscuro</p>
	<p style="text-align: center;"><b>TM-1132-2 (color blanco)</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>Color blanco</b></p> <p style="text-align: center;">- Cara interna - Color blanco</p>
	<p style="text-align: center;"><b>TM-1132-2 (COLOR MARRÓN O)</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>Color marrón oscuro</b></p> <p style="text-align: center;">- Cara interna - Color marrón oscuro</p>
	<p style="text-align: center;"><b>TM-1132-2 (color rojo)</b></p>  <p style="text-align: right;"><b>Color rojo</b></p> <p style="text-align: center;">- cara interna - Color rojo</p>

**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 contiene pigmentos.
Cara exterior: Marrón oscuro	Fe.	Oxido férrico, (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).
Cara interna: Blanco	Fe.	Pigmento orgánico, tal vez a base de C, H, O, etc. sobre el color marrón.
Cara externa: Marrón oscuro	Mn, Fe.	Probablemente Linoleato de manganeso, y/o Oxido de Hierro.
Cara externa: Rojo	Mn, Fe.	Oxido férrico, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

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



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

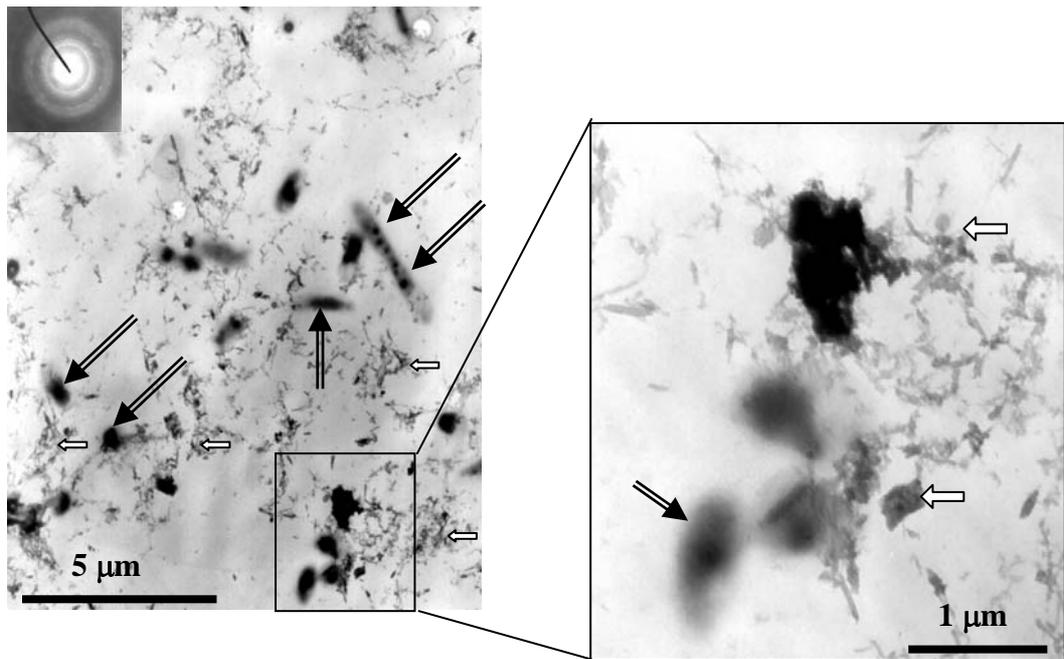
Color analizado	Elementos observados	Pigmentos probables
Cara interna	S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Sr, Zr, Hg.	La presencia de los elementos observados puede deberse a la manipulación del fragmento.
Cara Externa: Negro	Ca, Br, Sr.	Pigmento orgánico, tal vez a base de C, H, O, etc. además de Ca, Br y Sr.
Cara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

### *2.3 Análisis complementario de la muestra TM-1131-1 por Microscopia Electrónica de Transmisión*

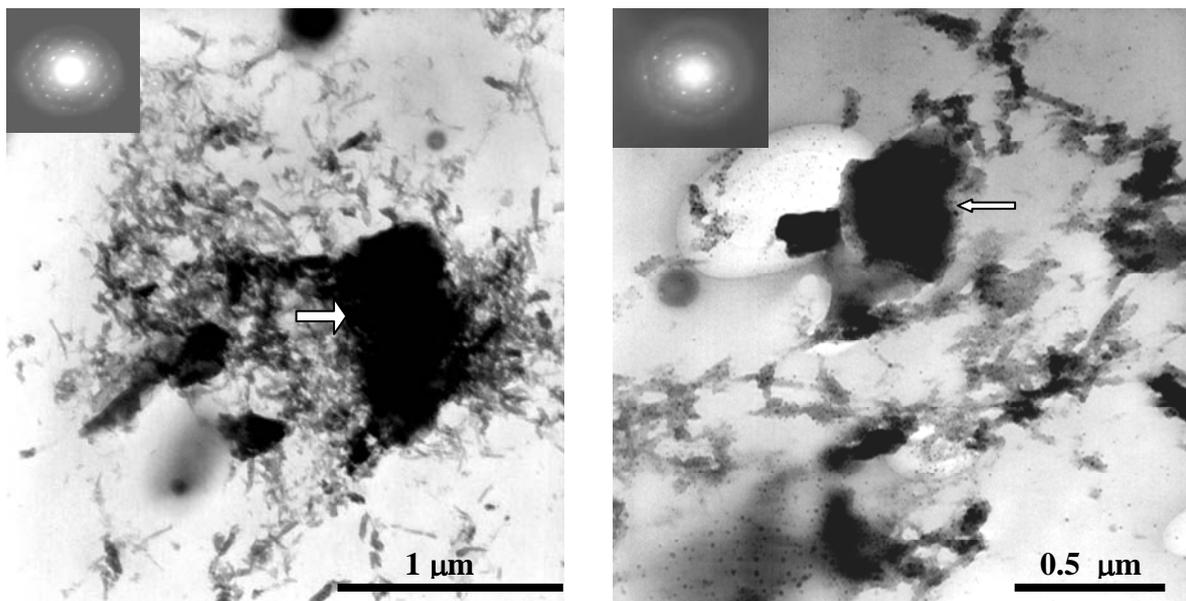
Este análisis se llevo a cabo en el Laboratorio de Microscopia Electrónica del IPEN, haciendo uso del Microscopio Electrónico de Transmisión Philips EM 400, los análisis fueron realizados tanto en el modo Imagen como en el modo de Difracción de Electrones de Área Selecta.

La preparación de la muestra TM-1131-1 para MET se efectuado de la siguiente manera: con ayuda de un bisturí se desprendió minúsculos fragmentos del pigmento de color rojo, estos fragmentos 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 hacia 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 °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, algunos de forma acicular, la cristalinidad de estas partículas ha sido confirmada mediante la difracción de electrones de área selecta practicada en ellos, estos patrones se pueden ver en la esquina superior de la figura 5, los resultados del análisis difractométrico coinciden con las estructuras cristalinas del Fe y del Ni metálicos [9], se muestran con flechas blancas. 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  $\mu\text{m}$ , 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 otras densas con un recubrimiento difuso de aspecto orgánico.



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

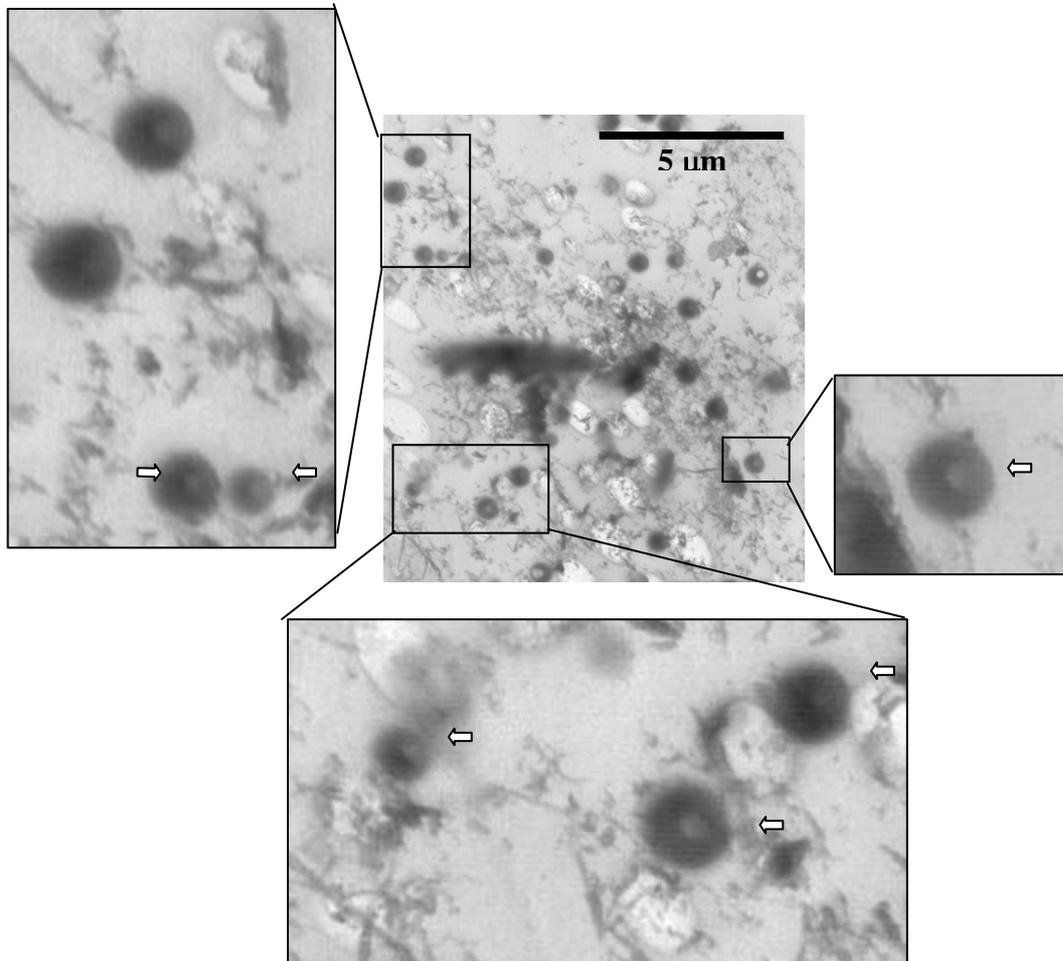
Un análisis más exhaustivo hace notar partículas de tamaño prominente entre 0,5 y 1 µm, que han sido distinguidos morfológicamente diferentes a las partículas de aspecto acicular de menor tamaño, tal como se gráfica en la figura 5, el análisis por difracción de electrones practicado en el monocristal de la

figura 6 a) mostró características cristalográficas coincidentes con la estructura del HgS [9], mientras que el monocristal de la figura 7 b) ha mostrado coincidencias con los del Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub> [9]. Adicionalmente, se han vuelto a encontrar coincidencias cristalográficas con la

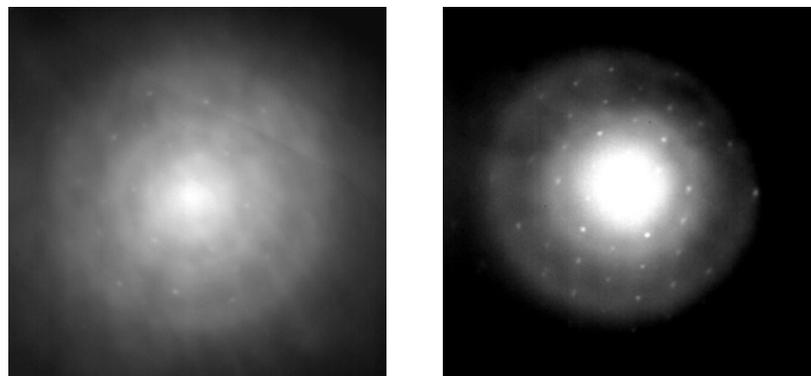
del Fe y del Ni, tal como se aprecia en la figura 6.

El análisis morfológico dio más características especiales de la muestra, apreciándose la presencia de partículas discoidales (señalados con flechas en la figura 7), delgados en la

parte central, dando un aspecto casi toroidal y con diámetro exterior promedio de 0.5  $\mu\text{m}$ . La difracción de electrones solo ha revelado su naturaleza amorfa como era de esperar para partículas de aspecto orgánico. La figura 8 vuelve a mostrarnos la presencia de la estructura cristalina del HgS [9].



**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.

### 3. Análisis y discusión de resultados

A partir de los resultados experimentales obtenidos por FRX se observan componentes 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, sin embargo, la explicación de elementos propios de los pigmentos no esperados en los espectros, es que aparecen debido a que existen fragmentos muy pequeños dispersos por los sitios supuestos sin pintura, 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 transparencia de la capa de pintura a estos rayos X, cuya intensidad es proporcional al espesor de la misma.

En el pigmento rojo sobre mate se identificó la presencia de Sulfuro de mercurio (HgS) (cinabrio),  $\text{Hg}_3\text{S}_2$ , y pequeñas partes de Fe y Ni lo cual fue corroborado mediante la técnica de Difracción de Electrones de Área Selecta (en MET); 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.

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

### 4. Conclusiones

Se ha confirmado la hipótesis de que nuestros antepasados de la Cultura Chíncha trabajaban básicamente con el cinabrio para la decoración de sus vasijas, además de 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) la misma que las puede caracterizar en la morfología hasta escalas manométricas y la microestructura cristalina por medio de la difracción de electrones.

### 5. 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.

### 6. Referencias

- [1] A. C. Felici, G. Fronterotta, *et al.* "The wall paintings in the Refectory of the Trinita dei Monti convent in Rome: relating observations from restorative and archaeometric analyses to Andrea Pozzo's own treatise on the art of mural painting". *J. of Cultural Heritage* 5 (2004) 17-25.
- [2] G. A. Mazzocchin, D. Rudello, *et al.* "A short note on Egyptian blue". *Journal of Cultural Heritage* 5 (2004) 129-133.
- [3] A. Polette, G. Meitzner, M. J., *et al.* "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, *et al.* "Transmission Electron Microscopy (TEM) investigations of ancient Egyptian cosmetic powders" *PACS* (2004) 61-72.
- [5] S. Dominguez-Bella, 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., *Marcel Dekker Inc:* New York, (2002) Vol. 29.
- [7] J. B. Lambert, Ch. D. McLaughlin, *et al.* "Analytical Chemistry News & Features" *American Chemical Society* (1999) 614A-620A.
- [8] E. Ciliberto and G. Spoto (Editors) "Modern Analytical Methods in Art and Archaeology". Vol 155. *Wiley Interscience A John Wiley & SONS, INC.*, Publication Canada 2000.
- [9] JCPDF X-Ray diffraction database.