

“Termometría Arqueológica” aplicada a pastas de cerámicas Nasca mediante difracción electrónica

Alcides López^{1,2,*}, Julio Santiago^{1,3}

¹ Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru S/N, Lima 25, Perú

³ Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú

Resumen

Se han estudiado fragmentos de 10 vasijas cerámicas provenientes de la Cultura Nasca por medio de la Microscopía Electrónica de Transmisión en el modo de Difracción de Electrones de Área Selecta y nos ha permitido identificar los minerales utilizados en su fabricación. Se identificó la presencia de illita en todas las muestras, lo que indica que la temperatura de cocción a la que fueron sometidos los fragmentos analizados no superaron los 800 °C.

Abstract

Fragments from ceramics of the Nasca Culture have been studied by transmission electron microscopy in Selected Area Electron Diffraction mode, allowed us to detect minerals used in the fabrication. The presence of illita in all the samples suggests the firing temperature for preparing the Nasca Ceramic did not surpass 800°C.

1. Introducción

La Cultura Nasca se desarrolló a 49 km de la actual ciudad de Nazca (500 km al sur de Lima), sobre la cuenca del río Grande. Esta cultura floreció entre los años 50 y 650 D.C. [1]. Es particularmente conocida por los grandes geoglifos (líneas de Nazca) encontrados en las Pampas de Nazca. Su cerámica ha sido clasificada en nueve fases estilísticas [2], aunque en la actualidad se sabe que sólo siete fases (de 1 a 7) pertenecen al estilo Nasca mientras que las otras dos (8 y 9) corresponden a la cultura Wari.

Para poder diferenciar los cerámicos Nasca de los cerámicos Wari, los arqueólogos se basan en la iconografía, aspectos morfológicos o características del hallazgo de la muestra para deducir la procedencia de un cerámico. Sin embargo estos aspectos son a veces muy subjetivos.

Para un estudio analítico de procedencia de cerámicos generalmente se analiza las diferencias encontradas en la composición elemental de la pasta de un gran grupo de cerámicos, empleando para ello herramientas estadísticas (análisis multivariado) en base a la identificación de ciertos elementos presentes en ellos [2-4]. Entre las técnicas analíticas que permiten la caracterización elemental de la pasta de cerámicos tenemos el

Análisis por Activación Neutrónica (AAN) [3, 4], la Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) [5, 6] y la Espectrometría de Masas de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-MS) [7-9]. Estas técnicas son multielementales y tienen alta sensibilidad.

Adicionalmente, la pasta puede ser estudiada por diferentes técnicas que hacen uso de microscopios. Estas técnicas son variadas y tienen un carácter no destructivo, su fácil manejo y los bajos costos de la microscopía de luz [10, 11], permiten realizar análisis de muestras o fragmentos de ellas. Se puede observar las características de la matriz, pero sobretodo la naturaleza y características de los agregados presentes en ella. De otro lado, la observación de láminas delgadas de la pasta entre 0,003 y 1,00mm de espesor, a través de un microscopio con luz polarizada constituye la técnica conocida como petrografía y permite identificar los minerales utilizados en su fabricación así como los procesos sufridos por los tratamientos térmicos [11-14].

Otras técnicas microscópicas más sofisticadas son la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), ambas técnicas dan

* Correspondencia autor: alopez@ipen.gob.pe

información sobre la morfología de la pasta a escalas mucho más pequeña que la microscopía de luz. Adicionalmente, cuando la MEB y la MET están acoplados a un analizador elemental por espectroscopia de rayos X característicos (EDX o EDS) permite la caracterización de los elementos presentes en la zona de estudio [12, 15]. La MET permite también determinar la microestructura cristalina aprovechando la difracción de los electrones [16]. Es una técnica costosa pero en cambio requiere de cantidades pequeñísimas de muestras, del orden de los microgramos y permite obtener información sobre los compuestos cristalinos presentes en los materiales estudiados pudiendo realizarse una caracterización mineralógica de gran parte de ellos, así como estimar el tamaño de partícula, densidad, permeabilidad, porosidad, calidad de mezclado, calidad del calcinado, entre otras. Tanto la MEB como la MET se han empleado con éxito en numerosos estudios de identificación de muestras arqueológicas [17-20]. Como en muchas otras técnicas, la información obtenida por la difracción de electrones es complementaria con la información obtenida por la difracción de rayos X.

En el caso particular de los cerámicos Nasca, se están estudiando muestras provenientes de los sitios de Marcaya y Cahuachi por AAN y LA-ICP-MS [4, 21, 22]. En la presente investigación se muestran los resultados del estudio microcristalino de la pasta de 10 fragmentos de vasijas cerámicas de la Cultura Nasca por MET en sus modos de imagen y de difracción de electrones.

2. Experimental

2.1 Muestras arqueológicas

Las muestras estudiadas corresponden a fragmentos de vasijas cerámicas halladas en el valle de Nazca, Ica, y fueron proporcionados por el Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Los códigos de las muestras que se usan en este trabajo son los mismos códigos del museo.

2.2. Preparación de las muestras para análisis por MET

Las muestras fueron limpiadas con aire comprimido para eliminar el polvo y material contaminante, la zona elegida para la extracción de la muestra fue la parte

fracturada. Una vez elegida la zona representativa se hizo un decapado de aproximadamente 0,5mm de espesor con ayuda de una fresa carburada de forma esférica de 2mm de diámetro, montado sobre un taladro miniatura de velocidad variable. La muestra a ser estudiada por MET fue preparada a partir del polvo obtenido con la fresa en la zona decapada de la muestra. Posteriormente se añadió agua para formar una suspensión y luego decantar las partículas más grandes. Una gota de esta suspensión fue colocada sobre una rejilla portamuestras estándar para microscopía electrónica de 300 mesh con membrana de parlodion, dejándolo secar una hora a temperatura ambiente. La muestra se analizó con un Microscopio Electrónico de barrido-transmisión, STEM EM400 Philips, operando a 80kV.

Los análisis fueron realizados tanto en el modo *Imagen* como en el modo de *Difracción de Electrones de Área Selecta* (DEAS). En el análisis se miden las distancias interplanares de cada familia de planos de los componentes cristalinos de cada muestra y se correlacionan con el tipo de fases cristalinas presentes [23].

3. Resultados y Discusión

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 y algunos de forma acicular. La cristalinidad de estas partículas ha sido confirmada mediante el análisis de los patrones de difracción de electrones de área selecta aplicada en ellos, figura 1. A partir de estos patrones de difracción se han identificado un gran número de distancias interplanares. Estas distancias constituyen rasgos característicos de cada muestra, mientras más altos sean sus valores son más discretos entre ellos y pueden servir para identificarlos en la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* JCPDF [23]. Con esta metodología se ha determinado los minerales mostrados en la tabla 1.

En todas las muestras se han encontrado componentes comunes como el cuarzo, illita [$K_{0,5}(Al, Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$], y dos tipos de micas, la lepidonita (K-Mg-Fe-Al-Si-O-H₂O) y la lepidomelana (KMgAlFe_{2,3}O₁₃.86H₂O). Esta última se ha encontrado en los fragmentos catalogados por los arqueólogos como pertenecientes a las

fases tempranas (II-IV), mientras que la lepidonita se ha encontrado en fases posteriores (IV-VII). Algunos de los fragmentos también presentaban arcillas como la montronita ($\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) y montmorillonita ($(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), además de la ferripirofilita ($\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

La presencia de Illita en todas las muestras analizadas sugiere que en el proceso de

cocido de dichas cerámicas no se alcanzó los 800°C , ya que a esta temperatura la illita cambia de fase [24]. Sin embargo, cuando los artefactos cerámicos son cocidos en hornos artesanales la temperatura que se alcanza es bastante variada pudiendo encontrarse diferencias hasta de 250°C en un solo proceso, haciendo que no todas los artefactos tengan las mismas condiciones de cocido ni los mismos resultados [25].

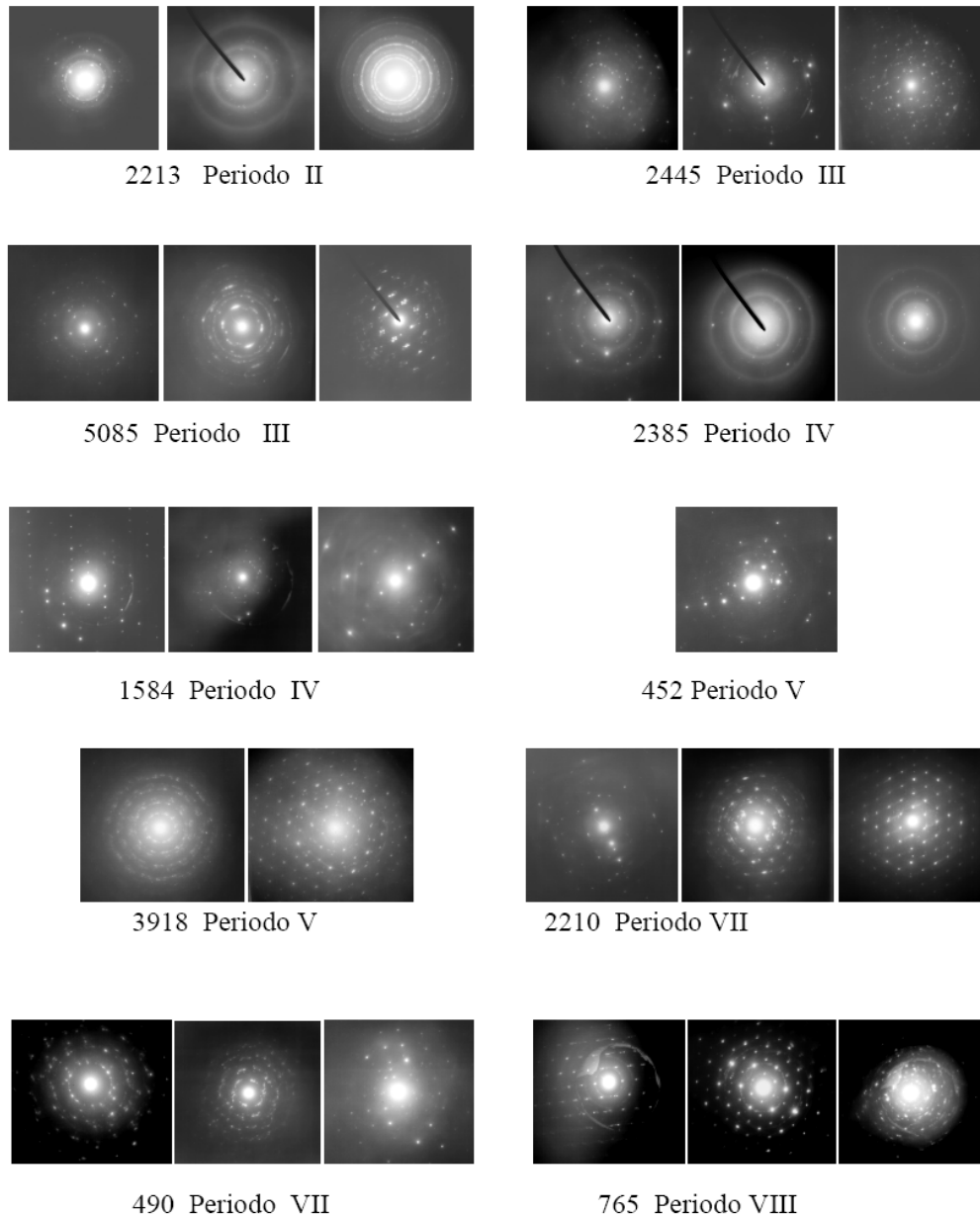


Figura 1: Patrones de difracción de electrones de área selecta de las diez muestras de cerámicas Nasca.

Tabla 1: Muestras analizadas y materiales cristalinos que muestran coincidencia con las distancias interplanares encontradas experimentalmente.

<i>Códigos</i>	<i>Período</i>	<i>Materiales cristalinos</i>
765	VIII	Cuarzo, Illita, $Pb_8Bi_6S_{17}$, CaO, $CaFeO_2$, $3K_2S_2O_3 \cdot H_2O$, Mn_3GaNO_5
490	VII	Cuarzo, Illita, Ferripirofilita, Nontronita, $Pb_3FeSi_3O_{10}(Cl,OH)$, $(Pb,Mo)_8O_8C_{12}$
2210	VII	Cuarzo, Illita, Lepidolita, $NaMgAlSiO_2(OH)H_2O$, Montmorillonita
3918	V	Cuarzo, Illita, Lepidolita
452	V	Cuarzo, Illita, Lepidolita, Hg_2OCl , Fucalita
1584	IV	Cuarzo, Illita, Nontronita, Ferripirofilita, Lepidolita
2385	IV	Cuarzo, Illita, Lepidomelana, Lepidolita
5085	III	Cuarzo, Illita, Lepidomelana
2445	III	Cuarzo, Illita, Lepidomelana, $2MgHBO_3$, $Ca_4B_{10}Si_2O_{23} \cdot 5H_2O$, Be_2SiO_4
2213	II	Cuarzo, Illita, Lepidomelana, $2MgHBO_3$, $Ca_4B_{10}Si_2O_{23} \cdot 5H_2O$, Be_2SiO_4

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos por MET han permitido la identificación de una variedad de materiales de naturaleza cristalina en los cerámicos Nasca, entre ellos la illita. La presencia de este mineral nos permite concluir que la temperatura que alcanzaron los artefactos cerámicos al momento de su cocción no superaron los 800°C.

5. Agradecimientos

Al Arqueólogo Javier Alcalde del Museo de Arqueología y Antropología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por facilitar las muestras. Al Ing. J. Gago del Lab. de MET del IPEN por el cálculo de las distancias interplanares. Al Organismo Internacional de Energía Atómica por el financiamiento parcial a este proyecto: CRP PER13058.

6. Bibliografía

[1] Silverman H, Proulx D. The Nasca. The Peoples of America. Blackwell Publishers. 2002.

[2] Rowe J. Nuevos datos relativos a la cronología del estilo Nasca, en "Antiguo Perú: espacio y tiempo". Mejía Baca J, editor. Lima: Perú, 1960. p. 29-45.

[3] Barone G, Lo Giudice A, Mazzoleni P, Pezzino A, Barilaro D, Crupi V, Triscari M. Chemical characterization and statistical multivariate analysis of ancient pottery from

messina, catania, lentini and siracusa (sicily). *Archaeometry*. 2005; 47:745-762.

[4] Vinagre U, Latini R, Bellido A, Buarque A, Borges A. Ancient Ceramic Analysis by Neutron Activation in Association with Multivariate Methods. *Braz. J. Phys.* 2005; 35:779-781.

[5] Vaughn K, Neff H. Moving beyond iconography: Neutron activation analysis of ceramics from Marcaya, Perú, an early domestic Nasca site. *J. Field Archaeol.* 2000; 27:75-90.

[6] Feliu M, Edreira M, Martín J. Application of physical-chemical analytical techniques in the study of ancient ceramics. *Anal. Chim. Acta.* 2004; 502:241-250.

[7] Pérez-Arantegui J, Uruñuela M, Castillo J, Roman Glazed. Ceramics in the Western Mediterranean: Chemical Characterization by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry of Ceramic Bodies. *J. Archaeol. Sci.* 1996; 23: 903-14.

[8] James W, Dahlin E, Carlson D. Chemical compositional studies of archaeological artifacts: Comparison of LA-ICP-MS to INAA measurements. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005; 263:697-702.

[9] Speakman R, Neff H. The Application of Laser Ablation-ICP-MS to the Study of Archaeological Materials--An Introduction. En *Laser Ablation-ICPMS in Archaeological Research*. Speakman R, Neff H, editors.

Albuquerque: University of New Mexico Press, 2005. p. 1-14.

[10] Pillay A. Analysis of archaeological artefacts: PIXE, XRF or ICP-MS?, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001; 247: 593-595.

[11] Sanhueza L, Falabella F, Fonseca E, Andon O. Aplicación de análisis de pastas microscópicas, petrográficas y de composición de elementos químicos al problema de la procedencia de cerámica en el periodo alfarero temprano de Chile central y Cuyo, Argentina. *Estudios Atacameños.* 2004; 28:121-132.

[12] Cremonte M, Baldini M, Díaz A. Caracterización petrográfica de una muestra de pastas aguada. Variaciones de manufactura y tipológicas. *Chungará (Arica).* 2004; 36 Supl. Espect 2.

[13] De la Fuente G, Kristcautzky N, Toselli G, Riveros A. Petrología cerámica comparativa y análisis composicional de las pinturas por MEB-EDS de estilo Aguada Portezuelo (ca. 600-900 DC) en el valle de Catamarca (Noroeste Argentino). *Estudios Atacameños.* 2005; 30:61-78.

[14] Stoltman J, Marcus J, Flannery K, Burton J, Moyle R. Petrographic evidence shows that pottery exchange between the Olmec and their neighbors was two-way. *Proceed. Nat. Acad. Sci.* 2005; 102:11219-11223.

[15] Cau M, Day P, Baxter M, Papageorgiou I, Iliopoulos I, Montana G. Exploring automatic grouping procedures in ceramic petrology. *J. Archaeol. Sci.* 2004; 31:1325-38.

[16] López A, Nicolás G, Mateo M, Piñón V, Ramil A, Yáñez A. Análisis de cerámicas romanas Terra Sigillata mediante espectroscopía de plasmas inducidos por láser (LIPS). *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 2005; 44:373-78.

[17] Deeb C, Walter P, Castaing J, Penhoud P, Veyssièrre P. Transmission electron microscopy (TEM) investigations of ancient Egyptian cosmetic powders. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proces.* 2004; 79:393-96.

[18] López A, Olivera de Lescano P. Caracterización de pigmentos de material arqueológico de la Cultura Chíncha por fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. *Rev. Soc. Quím. Per.* 2007; 73:3-17.

[19] Liu K, Chan H, Notis M, Pigott V. Analytical electron microscopy of early steel from the Bacqah valley, Jordan. *Microbeam Analysis.* 1984: 1-3.

[20] Ownby M, Ownby C, Miksa E. Use of scanning electron microscopy to characterize schist as a temper in Hohokam pottery. *J. Archaeol. Sc.* 2004; 31: 31-38.

[21] Campos G., Malheiros M., Solorzano G., Microanalytical study of a ferrous agricultural tool recovered from a historical site in Rio de Janeiro. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proces.* 2004; 79:315-18.

[22] Vaughn K., Neff H., Tracing the clay source of Nasca polychrome pottery: results from a preliminary raw material survey, *J. Archaeol. Sci.*, 2004; 31: 1577-1586.

[23] Vaughn K, Conlee C, Neff H, Schreiber K. A compositional analysis of nasca pigments: implications for craft production on the prehispanic south coast of Peru, in *Laser Ablation ICP-MS: A New Frontier in Archaeological Characterization Studies.* Speakman R, Neff H, editors, Albuquerque: University of New Mexico Press, 2005.

[24] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995.

[25] Jordán M, Sanfeliú T, De la Fuente C. Firing transformations of tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 2001; 20:87-95.

[26] Salazar J, López E, Vreeland J. Medida de las temperaturas de un horno artesanal de Mórrope, departamento de Lambayeque, utilizado para la fabricación tradicional de alfarería. *Bull. Inst. Fr. Études Andines.* 1993; 22:685-99.