

Identificación de pigmentos empleados en cerámica Nasca ornamental por Difracción y Fluorescencia de Rayos X

Paula Olivera^{1,*}, Luisa Vetter², Susana Petrick³

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

² Museo Nacional Sicán, Av. Batán Grande Cdra. 9, s/n, Carretera a Pítipo, Ferreñafe, Lambayeque, Perú

³ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Apartado Postal 31-139, Lima 31, Perú

Resumen

La cultura Nasca se desarrolló en la costa sur del Perú entre el 100 a. de C. a 650 d. de C. en el Período Intermedio Temprano. Entre los restos más relevantes de la cultura Nasca se encuentra la fina cerámica policroma. La finalidad de este estudio es identificar los pigmentos utilizados en la decoración de estos ceramios, para lo cual hemos aplicado Difracción de rayos X (DRX) y Fluorescencia de rayos X (FRX) en el análisis de 54 fragmentos procedentes de los sitios localizados en las cercanías de Palpa y Cahuachi. Las medidas de DRX se han realizado utilizando radiación sincrotrón, con la colaboración del grupo que opera en la Línea Española (SpLine) en la European Sincrotrón Radiation Facility (ESRF) en Grenoble, Francia. Mientras que la FRX se realizó en el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). El análisis no destructivo, por FRX, de las superficies coloreadas de marrón, anaranjado y amarillo revela la presencia predominante de Hierro, así como de Calcio y Manganeseo. La predominancia del Hierro se explica por el uso intensivo de óxidos, generalmente hematita (Fe_2O_3) que por DRX aparece casi pura en los pigmentos rojos y mezclados con otros minerales para obtener la gama de tonalidades.

Abstract

Nasca culture was developed in the southern coast of Peru (100 B.C to 650 A.D), during the Early Intermediate Period. The most significant remains of the Nasca Culture is the fine polychrome pottery. The purpose of this work is to identify the pigments used in 54 pottery fragments recovered nearby Palpa and Cahuachi, using XRF and XRD. XRD using synchrotron radiation was performed at the Spanish Line at the ESRF, Grenoble – France. XRF spectra were taken at IPEN. The non-destructive XRF analysis of the pottery surfaces colored of brown, orange and yellow showed a high content of iron, as well as calcium and manganese. The high proportion of iron is the result of intensive use of iron oxides, ordinarily hematite (Fe_2O_3) that seen by DRX is almost pure in the red pigments and mixed with other minerals to obtain different shades and colours.

1. Introducción

La cultura Nasca se desarrolló en el departamento de Ica, en la costa sur del Perú durante el Período Intermedio Temprano (100 a. de C. al 650 d. de C). Abarcó los valles de Ica y Nazca, aunque su influencia llegó hasta el valle de Cañete por el norte y el valle de Acarí por el sur e incluso hasta Ayacucho, siendo su centro la cuenca del Río Grande. Los alfareros nasca se caracterizaron por la elaboración de pastas muy finas y decoración policroma. Para plasmar la iconografía en sus ceramios utilizaron el color blanco y diferentes tonalidades de rojos y marrones.

El objetivo de este trabajo es la identificación de los pigmentos minerales usados para la decoración de los ceramios, los cuales fueron excavados en el marco del Proyecto Nasca-Palpa, en los sitios de La Muña, Hanap Pacha y Lucriche, además de los recolectados en superficie en el sitio de Cahuachi, PAP 73 y Los Molinos (Figura 1).

Otro objetivo fue comprobar hasta qué punto se pueden hacer análisis no destructivos por Fluorescencia de Rayos X en Energía Dispersiva con el mismo fin.

* Correspondencia autor: polivera@ipen.gob.pe

El arqueólogo alemán Max Uhle fue el primero en excavar cementerios nasca que contenían ceramios policromos. Esta tradición alfarera nasca es heredera de la tradición paracas, tanto en técnicas como en iconografía y morfología. En particular, los

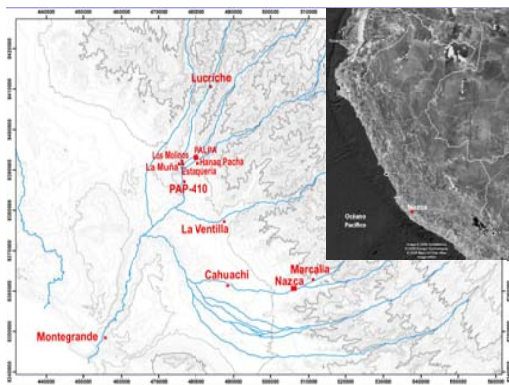


Figura 1. Mapa de los sitios arqueológicos estudiados.

alfareros nasca emplearon técnicas de manufactura donde se combinaron el anillado, estirado y otras técnicas manuales.

A diferencia de la cerámica moche, la nasca se elaboró sin el uso de moldes [1] lográndose las forma más típicas que son botellas o cántaros globulares con dos picos cilíndricos verticales y con asa puente, también encontramos tazas acampanuladas, platos, vasos, ollas y piezas semifiguradas [2,3,4].

Entre los diseños que se plasmaron en las cerámicas figuran formas naturalistas de animales marinos y terrestres, aves, plantas, frutos, seres humanos (representando actividades económicas), figuras geométricas, seres antropomorfos y divinidades. La cerámica, elemento importante dentro de este estudio, fue clasificada por Lawrence E. Dawson en nueve fases, basando la clasificación en el estudio de los rasgos estilísticos. Esta clasificación que correlaciona cambios en forma y diseño es cualitativa y no cuantitativa; así la fase 1 representa la transición entre la decoración post y pre cocción, las fases 2 a 4 se caracterizan por el uso de temas naturalistas (pájaros, plantas, peces) y míticos. En la fase 5 se utilizan elementos como rayos, borlas y volutas que se vuelven cada vez más geométricos y ricos en las fases 6 y 7, hasta abreviarse radicalmente en las fases 8 y 9 caracterizadas por el uso de formas geométricas simples y elementos de la emergente cultura Wari [2].

La pintura usada por los ceramistas nasca fue aplicada antes de la cocción, a diferencia de los ceramistas paracas que la aplicaron postcocción. El engobe, suspensión de arcilla fina con agua con el que se aplicó la decoración debía tener la capacidad de adherirse a la superficie de las vasijas además de retener el color después de la cocción. Según Carmichael, el pigmento se aplicaba mezclado con el engobe. Los pigmentos utilizados fueron principalmente óxidos de Hierro (limonita, hematina y magnetita) y de manganeso así como arcillas blancas (caolín) Durante la cocción los tonos de minerales se transformaban en diferentes colores según la temperatura, atmósfera e impurezas constituyentes. El espectro de colores logrado por los ceramistas nasca fue bastante amplio, va desde el negro, blanco, morado, rojo, rojo oscuro, rojo claro, naranja, naranja claro, amarillo, gris, marrón, violeta, encarnado y rosado y el azul claro que se usó recién durante la fase cinco. En las dos primeras fases se nota una experimentación con la cerámica y la mezcla de pigmentos, las diferentes temperaturas de cocción se evidencian en engobes gruesos, polvorientos y quebradizos. Es en la tercera fase se puede observar un mejor control de mezclas y temperaturas logrando engobes más finos y sin defectos (1994:233).

Para Rice (1987, citado por Carmichael 1994), se siguió un patrón estandarizado para la aplicación del color, donde el color de fondo o base se aplicaba primero, seguidamente se trazaban bandas en el borde y parte baja que enmarcaban la zona del diseño propiamente dicho. Había dos maneras de colocar el color: para los motivos simples se delineaba primero y luego se rellenaba el diseño con el color, mientras que los dibujos más complejos se coloreaban y luego se delineaban en la etapa de acabado. Finalmente se procedía al bruñido, proceso por el cual el engobe se compactaba permitiendo su penetración por los poros de la superficie de la vasija logrando que la pintura dure más tiempo.

2. Procedimiento Experimental

a. Para el estudio por *Difracción de Rayos X (DRX)* analizamos muestras de pigmento extraídas de los fragmentos raspando las superficies con una hoja de bisturí, evitando mezclar colores diferentes y raspar la pasta. Las muestras de aproxi-madamente 100 mg fueron molidas en mortero y pilón de ágata y

colocadas en capilares de vidrio de 0.4 mm de diámetro interior (Figura 2). Los patrones de difracción se obtuvieron con



Figura 2. Capilar portamuestra de vidrio, con el cartucho de bronce que se coloca en el rotor para realizar la medida.

radiación sincrotrón de 0.8546325 de longitud de onda. La muestra colocada en el capilar se hizo girar permanentemente para evitar los efectos de la orientación de los cristales de la muestra (Figura 3).

Los datos obtenidos se analizaron utilizando la base de datos Powder Diffraction File PDF-2, sets 1-47 (International Centre for Diffraction Data ICDD, 1997).

Se analizaron en total cuatro muestras de pigmentos blancos, siete de rojo, cuatro de marrón y algunas de colores intermedios



Figura 3. Vista del capilar portamuestra, frente a la rendija del detector, en el goniómetro de la línea BM25 - SpLine.

como una blanco-crema, una de gris y una rosada además de cuatro muestras de pasta de cerámica (Figura 4).

b. Por *Fluorescencia de Rayos X (FRX)* se analizaron 12 fragmentos de cerámico procedentes de Palpa (PAP 733 y PAP 73), 20 fragmentos de cerámicos de Wari (PAP 180) obtenidos de excavaciones llevadas a cabo por el Proyecto Nasca-Palpa y 20

cerámicos de Cahuachi procedentes de recolecciones de superficie. Los fragmentos fueron lavados con agua bi destilada y secados a temperatura ambiente. La irradiación con una fuente anular de Cd-109 y medición se hizo por color individualmente durante 3000 segundos en áreas de 5 mm de diámetro. La adquisición de datos se llevó a cabo con un sistema de espectrometría de rayos X, constituido principalmente por un



Figura 4. Fragmento N° 9, del grupo Wari mostrando colores.

detector de alta resolución, de Si (Li) marca ORTEC Modelo SLP 10190 (Resolución 190 eV para 5.89 KeV) y un Analizador Multicanal PCAII The Nucleus. (Figura 5).

La evaluación de los espectros e identificación de los elementos presentes en las muestras se hizo utilizando el Software **Quantitative X Ray Analysis System (QXAS)** proporcionado por el Organismo Internacional de Energía Atómica.



Figura 5. Sistema de FRXED para análisis no destructivo de pigmentos.

3. Resultados y Discusión

En los difractogramas de todos los colores, menos el blanco, se identificaron picos de cuarzo (SiO_2) y de arcillas. Estos minerales,

mezclados con los óxidos de hierro en proporciones que varían de 10% a 90%, constituyen los pigmentos naturales que conocemos como ocre. En los pigmentos rojos, marrones y negros se observa la predominancia de hematita (Fe_2O_3), además de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) en algunos casos puntuales. No se observaron picos correspondientes a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), pigmento anaranjado común en las tierras.

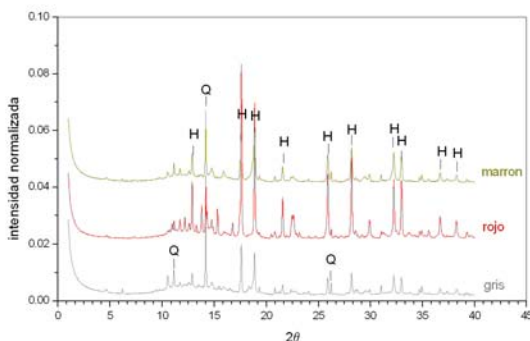


Figura 6. Difractogramas de pigmentos obtenidos del fragmento Wari N° 9, colores gris, rojo y marrón terracota.

El predominio de la hematita sobre las otras fases se explica debido a que es la forma más estable de óxido de hierro, y resulta de la deshidratación o dehidroxilación de otras fases de hierro (óxidos u óxidos-hidróxidos) luego de la cocción del pigmento [5].

Según Cornell [5] todas las formas de FeOOH se transforman a Fe_2O_3 por efectos del calor, siendo la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) el producto final en todos los casos. La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ocurre como fase intermedia en la dehidroxilación de la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) a temperaturas bajas (200-280 °C), lo que explicaría la ausencia de este óxido-hidróxido común en los suelos. Esta ausencia, lo mismo que los picos de líneas delgadas, son indicios de que las cerámicas se cocieron a temperaturas mayores a 600 °C [6].

Las diferentes tonalidades de rojo, incluyendo el púrpura, se deben a los efectos de los tamaños de grano así como a la presencia de cationes como el Mn^{III} que entran en la estructura cristalina en reemplazo del Fe en los óxidos, principalmente goethita y hematita. Debido a que el Mn puede substituir al Fe alcanzando proporciones máximas de hasta 0.47 mol mol^{-1} en la goethita y en la hematita producto

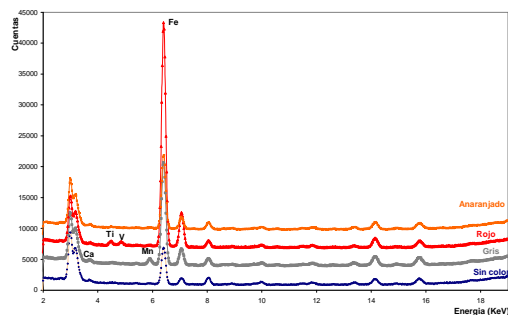


Figura 7. Espectros de pigmentos Nasca.

de la descomposición de la goethita, especulamos que el Mn detectado por FRX, pero no identificado en las fases específicas por DRX, estaría como catión sustituto de Fe en los óxidos de Fe.

Las fases minerales que constituyen los colores blanco o crema son el yeso (sulfato de calcio) y la calcita (carbonatos de calcio), mezclados con las arcillas.

La presencia de arcillas en los difractogramas (Figura 6) es coherente con la técnica de aplicación de pigmentos descrita en el párrafo anterior y en la bibliografía.

El análisis elemental por FRX revela la presencia de hierro en los pigmentos rojo, marrón y gris en diferente proporción. Para el caso de los pigmentos marrón y anaranjado, tanto en los ceramios de los diferentes períodos de la cultura Nasca como los modernos, solo se observa la presencia de hierro, probablemente como óxido en diferentes proporciones. Esto difiere de los ceramios de Palpa y Wari en los que además se detecta presencia de Mn.

En el caso de los pigmentos blancos se puede apreciar la presencia de calcio en el yeso (sulfato de calcio) y el carbonato de calcio (Ca CO_3).

En la coloración amarilla en los ceramios de los diferentes períodos de la cultura Nasca, no se observa ningún elemento adicional al hierro, que podría corresponder a Fe_2O_3 , según lo determinado por DRX (Figura 7).

4. Conclusiones

Los pigmentos rojos y marrones están constituidos por óxidos de hierro, principalmente por hematita. En las muestras pigmentadas de marrón oscuro se identifica también claramente goethita.

El color marrón aplicado sobre las muestras proveniente de Wari, en el que se detecta Mn

por FRX, no se han identificado fases de óxido de Mn por DRX, por lo que el elemento estaría como impureza en los óxidos de Fe (Mn - goethita) que se caracteriza por un tono más oscuro que la goethita sin impurezas) [5].

La base blanca está constituida por cuarzo, carbonatos y arcilla, posiblemente caolín, que presenta distancias interplanares menores que en tablas debido a la cocción a temperaturas no menores de 700° C [6].

5. Agradecimientos

Al Museo de Arqueología de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y al Proyecto Arqueológico Nasca-Palpa por haber puesto a disposición del proyecto algunas de sus muestras para los estudios realizados.

A Germán R. Castro y Ana Gutierrez León, del Spanish CRG BM25 Beamline – SpLine, European Synchrotron Radiation Facility, por la invitación y las facilidades prestadas para realizar las medidas de DRX.

Al Organismo Internacional de Energía Atómica - OIEA por el soporte técnico brindado en el marco del Contrato de Investigación CRP PER/13058, “Applications of Nuclear Analytical Techniques to Investigate the Authenticity of Art Objects”

6. Bibliografía

- [1]. Carmichael Patrick. Cerámica Nasca: producción y contexto social. En: Tecnología y organización de la Producción de cerámica prehispánica en los Andes. Ed. Shimada. Pontificia Universidad Católica del Perú. Fondo Editorial, pp. 229. 1994.
- [2]. Proulx Donald. The Nasca Culture: An introduction. En: Nasca: Geheimnisvolle Zeichen im Alten Peru. Edited by Judith Rickenbach, pp. 59-77. Zürich: Museum Rietberg Zürich. 1999.
- [3]. Proulx Donald. Nasca ceramic iconography: An overview. The Studio Potter. 2007; 29(1):37-43.
- [4]. Reindel Markus, Günther Wagner, Eds. Nasca: desarrollo y adaptación de técnicas arqueométricas para la investigación de la Historia Cultural. Palpa-Perú. 2004.
- [5]. Cornell RM, Schwertmann U. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. VCH. 1966.
- [6]. Huaypar Yezeña, Trujillo Alejandro, Mejía Mirian, Fabián Julio, Torres Eusebio, Bravo Jorge. Caracterización mineralógica y determinación de la temperatura de cocción original de cerámicas Nasca. [Comunicación Interna].2008.