

# Espectroscopia RAMAN y su aplicación en el análisis de pigmentos arqueológicos prehispánicos.

Michele Dinator Esterio

**Resumen**—El análisis de los pigmentos que forman parte del registro arqueológico prehispánico entrega información conductual y tecnológica relevante sobre las culturas que habitaban el territorio americano. La espectroscopia Raman es una de las técnicas más utilizadas para el análisis de estos pigmentos. En este trabajo se realiza una revisión de casos de aplicación de la técnica en pigmentos procedentes de diferentes materiales arqueológicos prehispánicos, identificando metodologías de análisis y sus principales resultados, los cuales incluyen el descubrimiento de características culturales de los grupos humanos antiguos a través del uso de cierta materias primas y fuentes de aprovisionamiento, junto con información relevante para la conservación de estos materiales.

**Palabras Claves**— Espectroscopia Raman, arqueometría, pigmentos, arqueología prehispánica, conservación.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las diferentes expresiones artísticas y rituales prehispánicas que componen el registro arqueológico, como son las cerámicas, el arte rupestre y las ofrendas fúnebres, son evidencia de las sociedades que han habitado el territorio americano. El estudio de los pigmentos en las pinturas que los componen permite obtener información valiosa sobre las costumbres [1], y las técnicas de elaboración y recursos de estas culturas [2], [3], [4]. Estos materiales arqueológicos forman parte del patrimonio cultural, por tanto, su análisis requiere considerar aspectos como su invasividad a fin de minimizar la alteración de los bienes [5], [4]. De las diferentes técnicas analíticas existentes para caracterizar pinturas arqueológicas, la espectroscopia Raman es una de las más usadas [6], [7] ya que posee ventajas que la convierten en una herramienta adecuada para estudios arqueométricos como son su rapidez, el ser no invasiva y no destructiva [5], [6], [7].

Este trabajo realiza una revisión de la aplicación de la espectroscopia Raman en el estudio de pigmentos sobre diferentes sustratos arqueológicos prehispánicos con el objetivo de identificar metodologías analíticas utilizadas, dimensionar sus alcances y potencial de aplicación en función de cómo la interpretación de los resultados generan aportes a la comprensión de estas culturas y los procesos de transformación del registro arqueológico.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Pigmentos y los componentes del registro arqueológico

Las cerámicas fueron una de las principales producciones

de las culturas sudamericanas precolombinas [8], siendo también una de las principales evidencias de dichas sociedades en el registro arqueológico [2]. Tal es el caso del análisis de fragmentos cerámicos de la Cultura Diaguita (siglos IX-XV) (Chile) [5]; la cerámica estilo Belén del valle El Bolsón (Catamarca, Argentina) producida entre los siglos XI y XVII [2]; las figuras de la cultura Jama-Coaque en la zona costera de Ecuador (240 a.C. -1532 d.C.) [8] y las cerámicas San José del valle de Yocavil (Argentina) [4].

Por otro lado, el arte rupestre es una de las formas de expresión más antiguas de la humanidad [6], teniendo un alto valor histórico y cultural [3]. Algunos casos en América son las pinturas rupestres del Limarí creadas por grupos de cazadores recolectores (2000 a.C.-500 d.C.) [3], las de cazadores-recolectores en la Patagonia Argentina [9], las de cazadores-recolectores arcaicos (10500-3700 A.P.) del norte grande de Chile [10] y las de Inkaterri en Machu Picchu (Perú).

Además de estas expresiones artísticas, los pigmentos forman parte de los rituales funerarios de varias culturas, pudiendo encontrarse como bloques en ofrendas como los pigmentos amarillos hallados en Playa Miller 7 (PLM7) del periodo formativo (3700–1500 A.P.) en la costa norte de Chile [5], ofrendas de pigmentos amarillos [5] y rojos [1] en conchas de molusco del periodo formativo temprano (800-200 A.P.) en el sitio Chorrillos (Calama, Chile) o en cuerpos intencionalmente momificados, como es el caso de la cultura Chinchorro que habitó el norte de Chile entre el 7020 y el 1500 a. C. [1], [10].

### 2.2. Metodologías de Análisis instrumental

Para la identificación de pigmentos arqueológicos micro-Raman y Raman portátil poseen como principales ventajas bajos tiempos necesarios para realizar mediciones, la posibilidad de estudiar materias primas

sin tratar, el ser no invasivas y el que permiten estudiar diferentes tipos de materiales (cristalinos, amorfos, orgánicos e inorgánicos) ampliamente heterogéneos gracias a su resolución espacial micrométrica [7]. En la aplicación de la técnica, para pigmentos arqueológicos, se buscan condiciones que minimicen daños en la muestra, por tanto, usualmente el poder del laser se mantiene bajo para evitar alteraciones [9] siendo la línea láser de 785 nm una de las más usadas [1], [2], [5], [6], [10] por ser menos energética y por tanto, con menos probabilidad de inducir resonancia o fluorescencia a fin de obtener mejor calidad espectral en las condiciones más suaves posibles [5], [7].

El análisis de pigmentos mediante Raman suele complementarse con técnicas de espectroscopia por infrarrojo (FT-IR), técnicas elementales (FRX, EDS) y de microscopía electrónica (SEM, TEM), entre otras. En la tabla 1 se resumen las técnicas utilizadas en metodologías de análisis de pigmentos arqueológicos para diferentes soportes, de acuerdo a los casos revisados.

**TABLA 1**  
METODOLOGÍAS DE ANÁLISIS Y MATERIALES DEL REGISTRO ARQUEOLÓGICOS ESTUDIADOS.

	Arte rupestre	Cerámica	Cuerpo momificado	Bloque de Pigmento
Raman portátil [9]	x			
Micro-Raman [3], [2], [4], [6], [5], [10]	x	x	x	x
Microscopía óptica [1], [3], [5]	x		x	x
Microscopía electrónica de barrido con espectrómetro de energía dispersiva de Rayos X (SEM-EDS) [1], [4],[5],[6], [8]	x	x	x	x
Microscopía electrónica de transmisión (TEM) [8]		x		
Resonancia magnética nuclear (RMN) [5]				x
Difracción de Rayos X (DRX) [1], [2], [4],[5],[6]	x	x	x	x
Fluorescencia de Rayos X (FRX) [4],[5]		x		x
Espectroscopia infrarroja (FT-IR) [1], [5], [8]		x	x	x

### 3. RESULTADOS

Los análisis por Raman, complementados con otras técnicas, realizados a los pigmentos de diferentes materiales prehispánicos entregan información relevante sobre la naturaleza material que se vincula a aspectos tecnológicos y conductuales de las culturas que los crearon, como sucede con la variabilidad material de pigmentos detectada en las cerámicas estilo San José [4]. En el caso de las cerámicas Diaguita los datos obtenidos por Raman permitieron distinguir bandas características de óxido de cobre (II) o tenorita, lo que contradice la idea inicial de que el pigmento negro estaba compuesto por sales de manganeso ( $MnCl(OH)_2$ ) y corresponde a un rasgo único de esta cultura [5]. Algo similar sucede con las cerámicas tipo Belén, siendo el primer caso en el noroeste argentino donde se identifica el uso de hueso calcinado en pigmento negro, además se detectó la presencia de bandas características de yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) que corresponden a productos de procesos de alteración en el contexto arqueológico [2]. En las cerámicas Jama-Coaque se encontraron indicadores

tecnológicos como tratamientos de calor y la presencia de pigmentos sintéticos modernos (ftalocianina azul, litopón y blanco titanio), corroborados con FT-IR y análisis elementales [8].

Por otro lado en el arte rupestre patagónico se encontraron productos de alteración (yeso y calcita) que interfieren en la conservación de las pinturas [9]. En el caso de las pinturas de Inkatererra, sorprendentemente los pigmentos analizados revelaron que las bandas de Raman del color naranja, que en primera instancia se creían parte de la composición, corresponden a pigmentos orgánicos beta-caroteno (Fig. 1), lo cual se debe a la presencia de microorganismos que secretan este tipo de pigmento biogénico. Mediante SEM se corroboró la presencia de algas colonizando la micro superficie de las muestras [6].

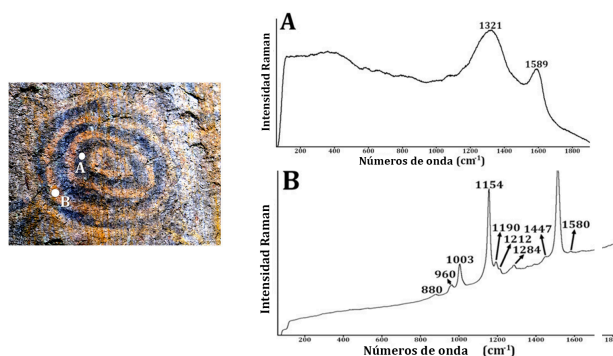


Fig. 1. Espectros Raman de pintura rupestre Inkatererra mostrando A) bandas Raman características de carbón vegetal (1321 and 1589  $cm^{-1}$ ) en área negra y B) Espectro Raman de  $\beta$ -caroteno detectado en áreas naranja (modificado de Morillas et al. [6]).

El análisis de los bloques de pigmentos del sitio PLM7 identificó natrojarosita y K-jarosita como los principales componentes, lo cual fue corroborado mediante FRX, SEM-EDX y DRX, siendo los primeros resultados que sustentan la idea que minerales de la familia de las jarositas se utilizaron en Chile en tiempos antiguos [5]; la comparación espectral entre estas muestras y las del área geotermal Jurasi muestran correspondencias, permitiendo proponer que esta última fue utilizada como fuente de aprovisionamiento de pigmento amarillo por los habitantes prehispánicos del periodo formativo (3700-1500 A.P.) [5], por otro lado, en los pigmentos de Chorrillos se identificó oropimente, material tóxico para los humanos; su uso por los habitantes de Calama (Chile) durante el periodo formativo dan paso a futuros estudios que pueden enfocarse en las fuentes de origen, extracción y manejo de estos minerales peligrosos [5].

La investigación de Ogalde et al. [1] identificó que la hematita corresponde al cromóforo del pigmento utilizado en la tradición Chinchorro de momificación en la región de Iquique (período Arcaico) y que en Calama usaban el mismo pigmento (período Formativo). Finalmente, el análisis comparativo de pigmentos negros en tres sitios del norte de Chile procedentes de arte rupestre y un cuerpo momificado concluyó que el criptomelano detectado en los pigmentos se obtuvo de la minera Los Pumas [10].

## 4. DISCUSIÓN

La espectroscopia Raman, en muchos de los casos, constituye la primera aproximación para caracterizar pigmentos en los materiales prehispánicos [2], [3], [4], [5], [9] y entrega indicadores tecnológicos característicos de las culturas precolombinas, a través del uso de ciertos materiales por parte de estas [5], [2], [8]. Esta información también permite establecer relaciones entre tradiciones mortuorias según período y ubicación geográfica [1]. Otro aspecto relevante es la posibilidad de identificar prácticas vinculadas al aprovisionamiento de materias primas mediante la comparación de las características composicionales entre muestras con diferentes orígenes a nivel geográfico y de yacimientos geológicos [5], [10].

Si bien mucha de la información obtenida esta necesariamente vinculada a los datos contextuales recabados de los sitios, el análisis por espectroscopia Raman también puede aportar información en materiales descontextualizados [5], [8].

Los estudios para caracterizar pigmentos también han generado aportes para la conservación de los materiales, ya sea mediante la detección de intervenciones anteriores como restauraciones y repintes [8], la detección de indicadores de alteración de procesos ocurridos durante el contexto arqueológico [2], [9] y la identificación de una alteración cromática provocada por colonización [6].

Sumado a los casos presentados, nuevos desarrollos tecnológicos de la técnica como la espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS) tienen potenciales de aplicación en identificación de pigmentos en otros materiales arqueológicos como son los textiles [11], así como su complementación con espectroscopia de plasma inducido por láser (LIBS) para análisis y diferenciación de pigmentos naturales de artificiales, que resulta ideal para materiales del registro arqueológico con intervenciones previas [12], situación común en los objetos arqueológicos sudamericanos [8].

## 5. CONCLUSIONES

El análisis de pigmentos permite resolver interrogantes arqueológicas claves relacionadas con aspectos tecnológicos, estilísticos y temporales de las culturas prehispánicas. Así mismo, para el diagnóstico y tratamiento de conservación del patrimonio arqueológico es necesario conocer las características materiales de este.

La espectroscopia Raman es una técnica adecuada para el análisis de pigmentos que se complementa con otros análisis de identificación de compuestos y sus estructuras, como son técnicas de microscopía óptica y electrónica (SEM, TEM), espectroscopia infrarroja (FT-IR), indagación sobre las fases cristalinas de los materiales (DRX) y técnicas elementales (FRX, EDS).

Si bien esta técnica es mínimamente invasiva, siempre se debe evaluar la información a obtener respecto a la necesidad de extraer muestras, prefiriendo, de ser posible instrumental que no lo requiera.

## REFERENCIAS

- [1] J. P. Ogalde *et al.*, "Multi-instrumental characterization of two red pigments in funerary archaeological contexts from northern Chile," *Interciencia*, vol. 40, no. 12, pp. 875–880, 2015.
- [2] V. Puente, P. M. Desimone, J. P. Tomba, and J. M. Porto López, "Compositional variability of pigments of Belén-style prehispanic ceramics from El Bolsón Valley, Catamarca Province, Argentina," *J. Archaeol. Sci. Reports*, vol. 12, no. October, pp. 553–560, 2017, doi: 10.1016/j.jasrep.2017.03.007.
- [3] F. Moya, A. Troncoso, M. Sepúlveda, J. Cárcamo, and S. Gutiérrez, "Rock art paintings in the semiarid north of Chile: A first physical and chemical approach from the limari's river basin," *Bol. del Mus. Chil. Arte Precolomb.*, vol. 21, no. 2, pp. 47–64, 2016, doi: 10.4067/S0718-68942016000200004.
- [4] E. Tomasini, V. Palamarczuk, M. M. Zalduendo, E. B. Halac, J. M. Porto López, and M. C. Fuertes, "The colors of San José pottery from Yocavil valley, Argentine Northwest. Strategy for the characterization of archaeological pigments using non-destructive techniques," *J. Archaeol. Sci. Reports*, vol. 29, no. July 2019, p. 102123, 2020, doi: 10.1016/j.jasrep.2019.102123.
- [5] M. M. V. Campos and T. A. Aguayo, "Vibrational spectroscopy for the study of Chilean cultural heritage," *Herit. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1186/s40494-015-0047-0.
- [6] H. Morillas *et al.*, "Characterization of the Inkaterra rock shelter paintings exposed to tropical climate (Machupicchu, Peru)," *Microchem. J.*, vol. 137, pp. 422–428, 2018, doi: 10.1016/j.microc.2017.12.003.
- [7] D. Bersani and P. P. Lottici, "Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 47, no. 5, pp. 499–530, 2016, doi: 10.1002/jrs.4914.
- [8] A. Sánchez-Polo *et al.*, "An Archaeometric Characterization of Ecuadorian Pottery," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41598-018-38293-w.
- [9] A. Rousaki *et al.*, "On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art: Pigments, alteration products and substrata," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 105, pp. 338–351, 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.05.011.
- [10] M. Sepúlveda, S. Gutiérrez, M. C. Vallette, V. G. Standen, B. T. Arriaza, and J. J. Cárcamo-Vega, "Micro-Raman spectral identification of manganese oxides black pigments in an archaeological context in Northern Chile," *Herit. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1186/s40494-015-0061-2.
- [11] J. Lee, M. J. Kim, E. Van Elslande, P. Walter, and Y. Lee, "Identification of natural dyes in ancient textiles by time-of-flight secondary ion mass spectrometry and surface-enhanced Raman spectroscopy," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 11, pp. 8701–8705, 2015, doi: 10.1166/jnn.2015.11508.
- [12] K. M. Muhammed Shameem *et al.*, "Echelle LIBS-Raman system: A versatile tool for mineralogical and archaeological applications," *Talanta*, vol. 208, no. October 2019, p. 120482, 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120482.



Michele Dinator Esterio es alumna del Máster en Diagnóstico del Estado de Conservación del Patrimonio Histórico. Recibió el título de Diseñadora Gráfica en 2014 y el postítulo en Restauración del Patrimonio Cultural Mueble en 2018, ambos de la Universidad de Chile. Desde el 2018 trabaja en el área de estudio e intervención de la Unidad de Patrimonio Arqueológico y Etnográfico del Centro Nacional de Conservación y Restauración (Chile).