

Aportes de la Voltametría de Micropartículas a la Identificación de Pigmentos Arqueológicos. Resultados Preliminares.

María Cecilia Páez¹, Yamile Rico², Juan Carlos Bidegain³

¹División Arqueología, Museo de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de La Plata. Paseo del Bosque s/n (1900) La Plata. CONICET ceciliapaez@gmail.com.

² y ³ CIC – Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica

Introducción

La Voltametría de Micropartículas (VMP) es actualmente una de las técnicas electroquímicas más apropiadas para la caracterización de sólidos de baja conductividad eléctrica y débilmente magnética. Se orienta a la identificación de óxidos y oxihidróxidos de hierro en muestras sintéticas y naturales. A diferencia de los métodos magnéticos, condicionados en gran medida por la presencia de magnetita, la VMP resulta sensible a la identificación de otras especies minerales de magnetismo débil como por ejemplo la goethita o la hematita (Grygar 1996b, 1997, Rico *et al.* 2009). Asimismo, requiere de pocos microgramos de muestra, sin limitación de su grado de cristalinidad –también pueden detectarse fases amorfas- obteniéndose una medición precisa y rápida.

Hasta el momento, la aplicación efectiva de esta técnica concierne fundamentalmente al área industrial, aunque ya fuera planteado su potencial exploración en otros campos como los estudios ambientales y paleoambientales (van Oorschot 2001, Bidegain *et al.* 2009). En este trabajo nos proponemos avanzar preliminarmente en la exploración de su utilidad en la investigación de muestras pigmentarias arqueológicas, comúnmente utilizadas en el recubrimiento de las piezas fabricadas en tiempos prehispánicos, particularmente en la forma de recubrimientos totales –engobes-, o parciales –pinturas-.

Materiales y Métodos

El equipo empleado para la aplicación de VMP está integrado por una celda electroquímica compuesta por tres electrodos inmersos en una solución salina (0.2M ácido acético + 0.2M acetato de sodio) que actúa como electrolito, y un potencióstato PAR modelo 273A controlado por el Software de corrosión Soft Corr, que realiza el monitoreo. Los electrodos utilizados son: un electrodo de alambre de platino, que actúa como ánodo (cede electrones mediante su oxidación), un electrodo de Calomel Saturado (utilizado como electrodo de referencia) y un electrodo de grafito o también llamado electrodo de trabajo (cátodo), donde ocurre la reducción de los óxidos de hierro. La reducción electroquímica de los óxidos presentes en la muestra se realiza mediante el barrido lineal del potencial 0,3 V(ECS) y -1,2 V(ECS), a una velocidad de barrido de 4mV.s⁻¹. El tiempo de barrido aplicado en las muestras de cerámicas fue del orden de seis minutos. A los fines de lograr una mejor definición de los picos de corriente y minimizar los efectos de la corriente de fondo se realizaron tres barridos sucesivos. Los resultados fueron obtenidos a partir de la diferencia entre el primero y el segundo y entre el segundo y el tercero (Grygar 1996b, 1998; Rico *et al.* 2009).

Las muestras analizadas se componen de polvo fino, correspondiente al engobe o pintura de tres fragmentos arqueológicos pertenecientes a los contextos LC(1) y LCZVIII S1, según se detalla en la Tabla 1. Ambos sitios se ubican hacia el este del valle de Tafí (Tucumán), en la localidad de Los Cuartos, asignados temporalmente al momento de expansión incaica en el Noroeste Argentino (Páez 2010).

Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CIC) y en el Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT-CONICET), y estuvieron a cargo del Dr. J.C. Bidegain y la Lic. Yamile Rico. El Equipo utilizado para medir la susceptibilidad magnética volumétrica, en unidades SIx10⁻⁵, fue un Susceptibilímetro de campo marca Bartington con sensor MS2F. La medición de susceptibilidad magnética sobre las piezas cerámicas proporcionó la información preliminar sobre la diferenciación mineralógica magnética a partir del color. El color negro arrojó valores de susceptibilidad SI notablemente superiores a la del color rojo, estas diferencias, según mediciones realizadas en sedimentos (Bidegain *et al.* 2007), indica en el primero caso mayor proporción de minerales de la serie de las titanomagnetitas, en el segundo fases más oxidadas, del tipo hematita. A partir de estos datos y en razón del tamaño de grano de la cerámica, se efectuó la aplicación de la Voltametría de Micropartículas para determinar los minerales responsables de las diferencias indicadas.

Identificación	Contexto	Tipo decorativo	Pigmento analizado
LC(1)21	LC(1)	Belén	Color rojo (engobe)
LC(1)109	LC(1)	Santa María	Color negro (pintura)
LC61b28	LCZVIIS1	Famabalasto N/R*	Color negro (pintura)

Tabla 1. Detalle de la muestra analizada. * Famabalasto N/R (negro sobre rojo)

Resultados

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de esta técnica dan cuenta de la presencia de óxidos de hierro del tipo hematita y magnetita en los pigmentos analizados.

Los potenciales de pico (Pp) de corriente indicados como Pp2:-0,44V, Pp3:-0,58V y Pp4:-0,71V, obtenidos para la muestra LC(1)109, evidencian la presencia de distintas fases cristalinas de hematita, mientras los picos Pp1:-0,15V y Pp5:-1,09V, corresponderían a magnetita (Figura 1). Para la muestra LC61b28, fue posible diferenciar dos picos de corriente que corresponderían a hematita (Pp2:-0,38V y Pp3: -0,62V), y otros dos a magnetita (Pp1:-0,16V y Pp4:-1,15V) (Figura 2). Para LC(1)21, dos picos de corriente, uno a -0,18V (Pp1) y otro a -0,65V (Pp2), este último determinado como el más característico de la fase hematita como se indica en los trabajos mencionados (Figura 3).

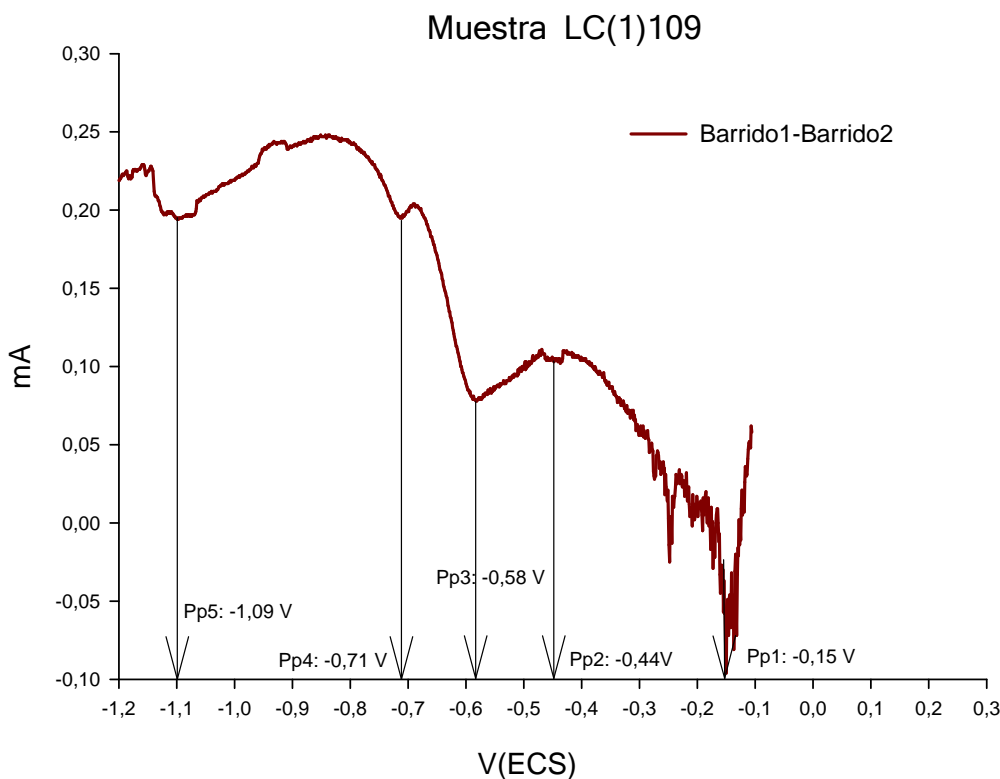


Figura 1. Voltammograma de la muestra LC(1)109.

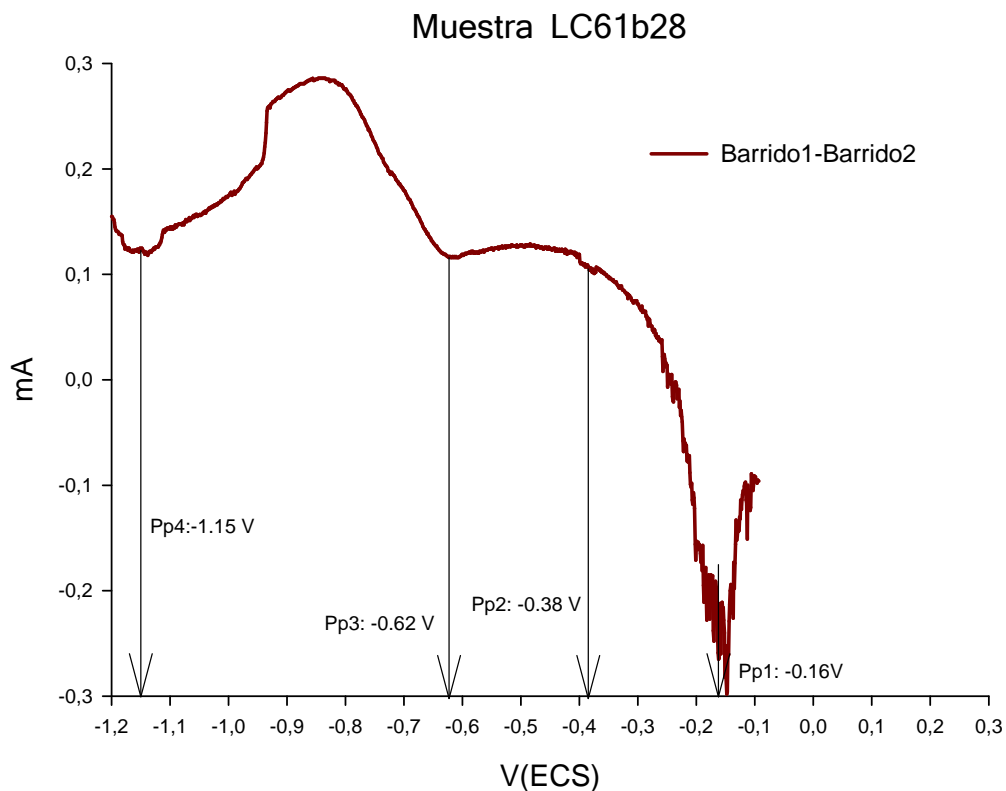


Figura 2. Voltammograma de la muestra LC61b28

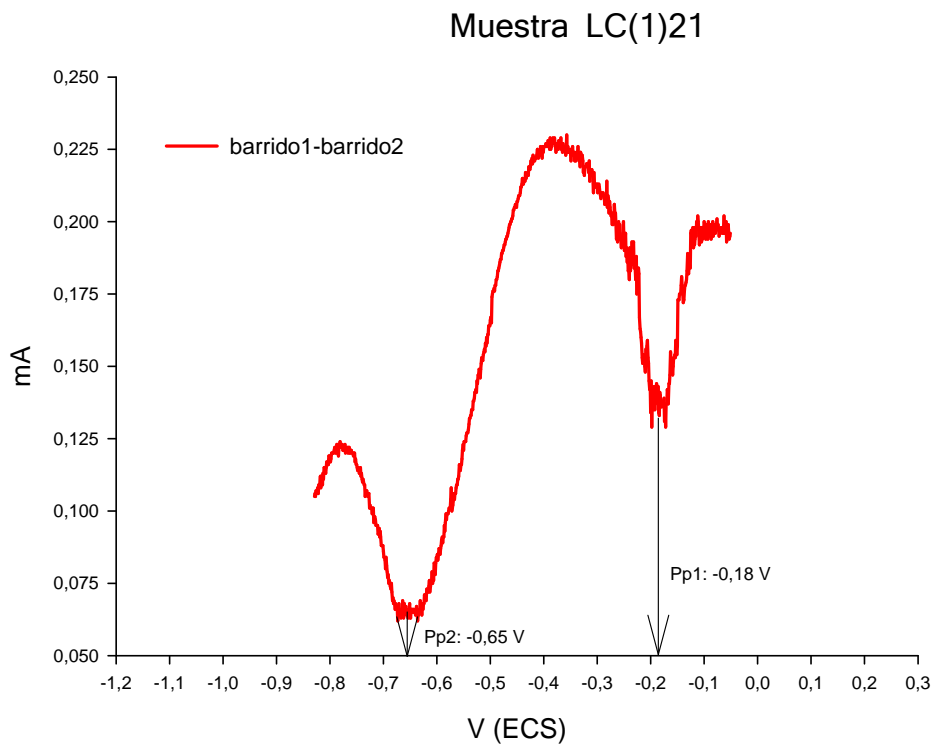


Figura 3. Voltammograma de la muestra LC(1)21.

Cabe señalar la similitud observada entre los voltammogramas obtenidos para las muestras LC(1)109 y LC61b28, y su diferencia respecto al voltammograma de la muestra LC(1)21. Esto permite inferir una composición mineralógica similar para los dos primeros pigmentos, diferente al último mencionado. Estos resultados estarían apoyados por mediciones de susceptibilidad magnética realizadas previamente a la aplicación de VMP, que indicaron para los pigmentos negros - LC(1)109 y LC61b28- valores que duplicaban aquellos correspondientes al color rojo -LC(1)21-.

La información obtenida a partir del análisis de las tres muestras nos permite inferir el uso de hematita y magnetita en la composición de las mezclas pigmentarias que componen el color rojo y negro respectivamente. El tamaño de las muestras analizadas no nos permite hacer extensibles estas observaciones al conjunto de fragmentos que integran los estilos referidos (Belén, Santa María bicolor y Famabalasto negro sobre rojo), para los cuales se pudieron haber utilizado, además, otro tipo de componentes minerales u orgánicos. No obstante, esta información amplía nuestro conocimiento acerca de los recursos que habrían intervenido en las composiciones iconográficas analizadas.

Conclusiones

Los análisis realizados constituyen una aproximación preliminar a la aplicación de VMP a muestras pigmentarias arqueológicas. La técnica utilizada no permite la identificación de otros compuestos minerales que no sean óxidos; tal es el caso por ejemplo de carbonatos identificados en la preparación de pigmentos con coloración blanquecina. No obstante, se constata su utilidad para el reconocimiento de algunos compuestos utilizados en los recubrimientos arqueológicos, lo que transforma a la VMP en una técnica complementaria adecuada para el análisis pigmentario. El ajuste de los aspectos metodológicos en este campo alienta la posibilidad de desarrollo de la investigación en aspectos relacionados con la manufactura cerámica en tiempos pre y poshispánicos.

Bibliografía

- Bidegain, J.C., Y. Rico, 2009. La Voltametría de Micropartículas en el Estudio de Óxidos y Oxihidróxidos de Hierro, Avances y Perspectivas. IV Congreso Argentino de Cuaternario y Geomorfología. XII Congreso Da Associacao Brasileira de Estudos do Quaternario. II Reunión sobre el Cuaternario de América del Sur (Del 21 al 23 de septiembre de 2009).
- Grygar, T., 1995: Kinetics of electrochemical reductive dissolution of Iron (III) hydroxy-oxides. *Collections of Czechoslovak Chemical Communications*, 60, 1261-1273.
- Grygar, T., 1996b. Electrochemical dissolution of Iron (III) hydroxy-oxides: more information about the particles. *Collections of Czechoslovak Chemical Communications*, 61, 93-106.
- Grygar, T., 1997. Dissolution of pure and substituted goethite controlled by the surface reaction under conditions of abrasive stripping voltammetry. *Journal of Solid State Electro-chemistry*, 1, 77-82.
- Grygar, T., 1998. Phenomenological kinetics of Irreversible electrochemical dissolution of metal-oxide microparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2, 3, 127-136.
- Grygar, T. and J. H. M. van Oorschot, 2002. Voltammetric identification of pedogenic Iron oxides in paleosol and loess. *Electroanalysis* 14, 339-344.
- Páez, M. C., 2010. Tecnología alfarera del último milenio de ocupación aborigen del valle de Tafí (prov. De Tucumán). Tesis doctoral inédita, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- Rico, Y.; J.C. Bidegain and C.I. Elsner, 2009. Synthetic and natural Iron oxide characterization through microparticle voltammetry. *Geofísica Internacional* 48 (2), 221-226. México.
- Van Oorschot, I.H.M., 2001. Chemical distinction between lithogenic and pedogenic Iron oxides in environmental magnetism. *Geologica Ultraiectina* N° 208. Utrecht, Netherlands.
-