

## Determinación cualitativa y cuantitativa de la composición mineralógica de pigmentos arqueológicos por difracción de rayos X y modelamiento de las intensidades experimentales según el método de Rietveld

 Esteban Asto<sup>\*1</sup>, Luis Lizarraga<sup>1</sup>, Elvira Zeballos-Velásquez<sup>1</sup> y Gabriel Prieto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú

<sup>2</sup> Universidad de Florida, Departamento de Antropología, USA.

Recibido 25 Set 2022 – Aceptado 31 Oct 2022 – Publicado 02 Dic 2022

### Resumen

El sitio arqueológico Pampa la Cruz está situado sobre una terraza marina, a 200 metros del litoral del distrito de Huanchaco en la ciudad de Trujillo. Por la importancia de este complejo arqueológico, uno de los grandes retos es el estudio de sus pinturas murales y pigmentos para su preservación. En función de esta perspectiva, la presente investigación fue desarrollada con el propósito de estudiar y determinar cualitativa y cuantitativamente la composición mineralógica de los pigmentos de mural por difracción de rayos X de polvo y, de esta forma, determinar la presencia de agentes degradantes. El análisis cuantitativo fue realizado por el método de Rietveld, a fin de obtener información sobre los parámetros estructurales y el porcentaje en peso de cada fase identificada. Fue determinada la composición mineralógica de los pigmentos, encontrándose un alto porcentaje de cuarzo, diversas arcillas como fases minoritarias y sal halita; esta última en pequeña proporción y como contaminante externo. Se espera que estos resultados contribuyan con la preservación, restauración y mantenimiento de este sitio arqueológico.

**Palabras clave:** Pigmento, arcilla, difracción de rayos X, método de Rietveld.

### Qualitative and quantitative determination of the mineralogical composition of archaeological pigments by X-ray diffraction and modeling of the experimental intensities according to the Rietveld method

### Abstract

The Pampa la Cruz archaeological site is located on a marine terrace, 200 meters from the coast of the Huanchaco district in the Trujillo city. Due to the importance of this archaeological complex, one of the great challenges is the study of its mural paintings and pigments for its preservation. Based on this perspective, the present investigation was developed with the purpose of studying and qualitatively and quantitatively determining the mineralogical composition of mural pigments by powder X-ray diffraction and, in this way, determining the presence of degrading agents. The quantitative analysis was performed by the Rietveld method, in order to obtain information on the structural parameters and the weight percentage of each identified phase. The mineralogical composition of the pigments was determined, finding a high percentage of quartz, various clays as minor phases and halite salt; the latter in a small proportion and as an external contaminant. These results are expected to contribute to the preservation, restoration and maintenance of this archaeological site.

**Keywords:** Pigment, clay X-ray diffraction, Rietveld method.

\* esteban.asto@unmsm.edu.pe

© Los autores. Este es un artículo de acceso abierto, distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0) que permite el uso, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada de su fuente original.



## 1. Introducción

A lo largo de décadas han sido explorados múltiples sitios arqueológicos en la costa norte del Perú, realizándose extensas excavaciones. Como resultado, en varios de estos sitios se ha encontrado pinturas murales en estado de degradación y cerámicas, entre otros materiales. En el 2018 fueron realizados trabajos de excavación en el sitio arqueológico Pampa la Cruz, ubicado en Huanchaco, Trujillo (Figura 1), quedando en evidencia pinturas murales correspondientes al Período Moche con diversos colores, entre ellos el rojo y el blanco, los cuales son materia del presente estudio.



**Figura 1:** Ubicación geográfica del sitio arqueológico Pampa la Cruz.

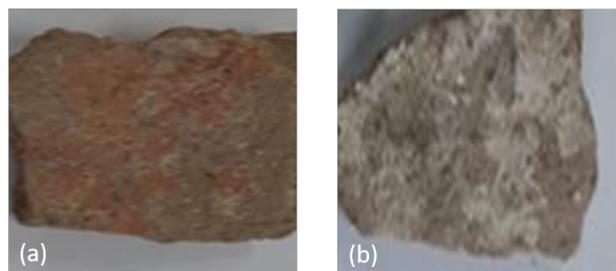
El trabajo de conservación de sitios arqueológicos ubicados en la costa norte peruana resulta complejo, particularmente debido a la salinidad del terreno por su proximidad al Océano Pacífico, lo cual contribuye a su degradación. Con el propósito de colaborar con el desarrollo de medidas preventivas o que reduzcan los efectos de factores degradantes o contaminantes, el presente trabajo abordó la investigación arqueométrica de pigmentos de pintura mural, de colores rojo y blanco, del sitio Pampa la Cruz. Este estudio está direccionado hacia la determinación cualitativa y cuantitativa de la composición mineralógica de estos materiales; tiene sus antecedentes en trabajos anteriores [1–8], los cuales reportaron resultados sumamente interesantes que han sido considerados como referencias para la realización de esta investigación.

Para el estudio fue utilizada la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) [9, 10] con radiación convencional y aplicando el método de polvo. La intensidad de los picos de difracción fue analizada cualitativamente me-

dante métodos analíticos y computacionales. El análisis cuantitativo fue realizado aplicando el método de Rietveld [11–17] para determinar los parámetros estructurales y el porcentaje en peso de las fases identificadas en las muestras.

## 2. Materiales y métodos

Las muestras de pigmentos fueron extraídas de fragmentos de mural, clasificadas y catalogadas (Figura 2). Los fragmentos fueron recolectados *in situ* por personal de planta del sitio arqueológico, del área de conservación. Previamente a las medidas de DRX, los pigmentos fueron pulverizadas y tamizadas para obtener muestras en polvo.



**Figura 2:** Fragmentos de mural con pigmentos en su superficie: pigmento rojo (a) y pigmento blanco (b).

Para las medidas de DRX, aplicando el método de polvo y la cinemática de difracción, fue utilizado un equipo Shimadzu XRD-7000, fuente de Cu ( $K \alpha$ ) de  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , contador de centelleo y geometría  $\theta$ - $\theta$ ; se utilizó un voltaje de 40 kV y corriente de 30 mA. Las medidas, realizadas a temperatura ambiente, cubrieron el rango angular de  $2.7^\circ$  a  $65^\circ$ , paso de  $0.02^\circ$  y 2 s por paso.

El análisis de las intensidades de difracción para la identificación de la composición mineralógica de las muestras fue realizado utilizando métodos analíticos y computacionales; entre ellos, el programa EVA de Bruker-AXS. Para la determinación cuantitativa de fases se aplicó el Método de Rietveld con el programa TOPAS [18, 19], el cual confirmó la composición mineralógica previamente identificada y proporcionó información sobre el porcentaje en peso de las fases, siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [18, 19].

## 3. Resultados y Discusión

Muestras de pigmento blanco (WPS) y pigmento rojo (RPS) correspondientes al Período Moche fueron caracterizadas; su composición fue determinada, identificándose fases de cuarzo, de arcilla y sal halita (Tabla 1).

Fases identificadas	PDF N°	Fases identificadas	PDF N°
Cuarzo	78-2315	Yeso	000-21-0816
Calcita	000-47-1743	Halita	01-071-3741
Ortoclasea	000-71-1540	Clorita	9010165
Riebeckita	9004132	Andalucita	000-83-1510
Albita	000-89-6424	Clinocloro	01-072-1235
Moscovita	000-80-0742	Anortita	000-70-0287
Illita	9009665		

**Tabla 1:** Fases identificadas en las muestras de pigmento blanco y rojo de pintura mural del Período Moche.

Fases	Simetría	Parámetros estructurales	
		Grupo espacial	Parámetros de la celda unitaria
Cuarzo	hexagonal	P3221	a: 4.912 Å c: 5.403 Å
Calcita	romboédrica	R-3c	a: 4.989 Å c: 17.061 Å
Ortoclasea	monoclínica	C2/m	a: 8.563 Å b:12.963 Å c: 7.209 Å $\beta$ : 116.07°
Riebeckita	monoclínica	C2/m	a:9.811 Å b:18.013 Å c: 7.209 Å $\beta$ : 103.68°
Albita	triclínica	C-1	a:8.141 Å b:12.795 Å c:7.145 Å $\alpha$ :94.04° $\beta$ : 103.68° $\gamma$ :87.98°
Moscovita	monoclínica	C2/c	a:5.191 Å b:9.006 Å c: 20.068 Å $\beta$ : 95.77°
Illita	monoclínica	C2/c	a:5.222 Å b:9.018 Å c: 20.143 Å $\beta$ : 95.66°
Yeso	monoclínica	C2/c	a:6.286 Å b:15.213 Å c: 5.678 Å $\beta$ : 114.1°
Halita	cúbica	Fm-3m	a:5.640 Å
Clorita	monoclínica	C2/m	a:5.304 Å b:9.190 Å c: 14.200 Å $\beta$ : 96.9°
Andalucita	ortorrómbica	Pnmm	a:7.797 Å b:7.903 Å c: 5.557 Å
Clinocloro	monoclínica	C2/m	a:5.350 Å b:9.267 Å c: 14.270 Å $\beta$ : 96.35°
Anortita	triclínica	C-1	a:8.186 Å b:12.876 Å c:14.182 Å $\alpha$ :93.30° $\beta$ : 115.79° $\gamma$ :91.12°

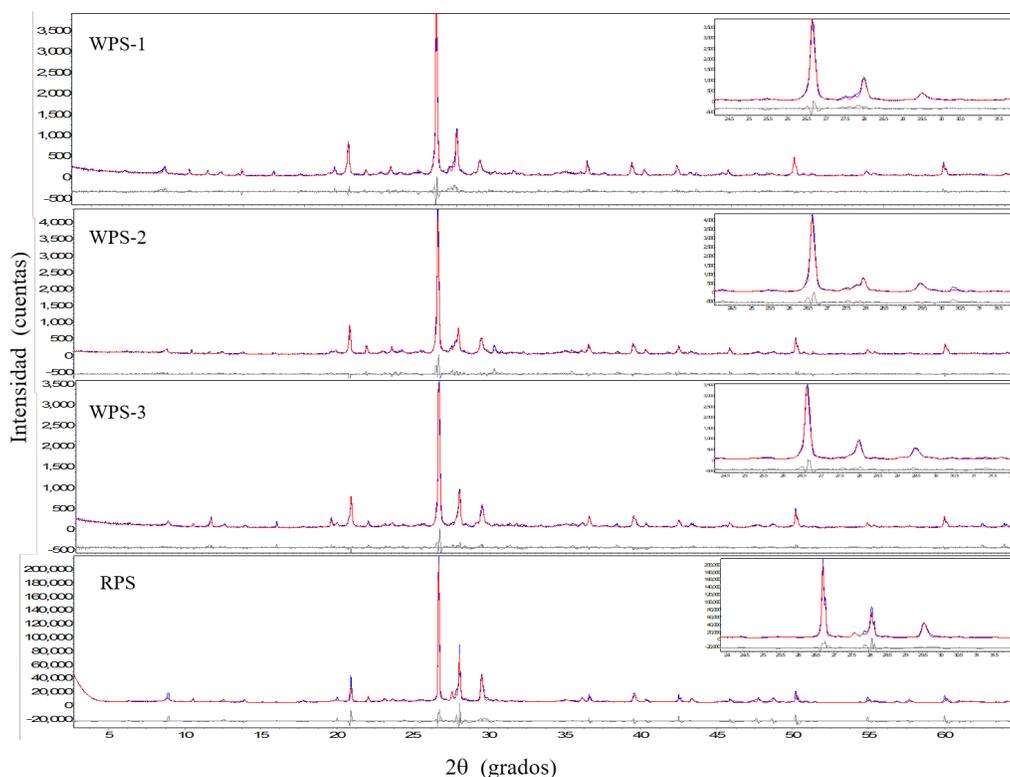
**Tabla 2:** Parámetros estructurales correspondientes a cada fase identificada.

Considerando estos resultados, se elaboró los modelos teóricos a partir de los datos estructurales de cada fase (Tabla 2) para luego proceder al refinamiento de las intensidades experimentales de difracción mediante el método de Rietveld. Para el ajuste fue aplicada la función PV-TCHZ (pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings) [20], con el refinamiento de los parámetros de la función, los cuales influyen en la forma del pico de difracción; no fueron refinadas las posiciones atómicas.

El refinamiento por el método de Rietveld confirmó la identificación de las fases de cada muestra y proporcionó información del porcentaje en peso de cada una de ellas. Estos resultados son presentados en la Figura 3 y en la Tabla 3. En la Tabla 4 se presenta los valores de los índices de ajuste  $R_{wp}$  y  $R_{exp}$  obtenidos en cada re-

finamiento, considerando algunos criterios, respecto a la calidad del refinamiento, reportados en la literatura [21].

De la Tabla 3 puede verse que los pigmentos blanco y rojo contienen un alto porcentaje de cuarzo (>33%) y fases de arcilla en porcentajes menores. En los pigmentos blancos fueron identificadas una mayor cantidad de arcillas respecto al rojo; estas fases están presentes en proporciones similares de una muestra para otra, con excepción de la anortita, la cual no se encontró en la muestra WPS-1. Adicionalmente, en los pigmentos blancos fue identificada una fase de sal halita en bajo porcentaje (<1%), probablemente debido a contaminación externa proveniente de la brisa marina por la proximidad al mar. En el pigmento rojo no fue identificada esta fase.



**Figura 3:** Resultados del refinamiento Rietveld para las muestras de pigmento blanco (WPS-1, WPS-2, WPS-3) y de pigmento rojo (RPS). En el recuadro se muestra una ampliación para la región angular 24°-32°.

Fases	Porcentaje en peso de Fases (%)			
	WPS-1	WPS-2	WPS-3	RPS
Cuarzo	41.82	42.50	39.80	33.71
Calcita	8.89	10.99	13.62	21.08
Ortoclasa	4.96	4.88	1.78	0.71
Riebeckita	1.47	1.08	0.69	2.31
Albita	15.70	13.08	10.71	11.12
Illita	10.88	9.90	10.39	31.06
Moscovita	4.12	3.61	2.93	
Yeso	2.48	0.76	4.83	
Halita	0.82	0.22	0.56	
Clorita	4.50	3.07	2.94	
Andalucita	2.23	2.08	3.42	
Clinocloro	2.14	1.46	3.06	
Anortita		6.36	4.74	

**Tabla 3:** Porcentaje en peso de las fases identificadas, obtenido por el método de Rietveld.

Estos resultados difieren cualitativa y cuantitativamente de nuestros resultados obtenidos en investigación anterior sobre pigmentos blanco y rojo del sitio Huaca de La Luna [22]. Una importante diferencia es que la fase de

hematita, fase frecuente en pigmentos rojos como los del sitio de Huacas de Moche [23] y presente también en el pigmento rojo de Huaca de La Luna, no fue identificado en el pigmento rojo de Pampa la Cruz.

Muestras	Índices de ajuste (%)	
	$R_{wp}$	$R_{exp}$
WPS-1	16.02	9.96
WPS-2	18.01	10.11
WPS-3	16.89	10.23
RPS	11.68	2.39

**Tabla 4:** Índices R de ajuste.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo plantean nuevas expectativas sobre la investigación más intensa de los diversos factores que contribuyen a la degradación de la policromía mural de los sitios arqueológicos costeros de la región norte del Perú. Esto incluye el impulso de metodologías y técnicas más eficaces orientadas a la prevención y mantenimiento de este importante patrimonio cultural.

#### 4. Conclusiones

Pigmentos de mural de colores blanco y rojo del sitio Pampa la Cruz fueron estudiados mediante la técnica de difracción de rayos X, según el método de polvo y la cinemática de difracción. Las intensidades de los picos de difracción experimentales fueron evaluadas aplicando el método de Rietveld, a fin de obtener información cuantitativa de las fases identificadas en cada muestra.

La evaluación cualitativa y cuantitativa reportó la presencia de cuarzo como fase mayoritaria (mayor a

33%) en todas las muestra. Asimismo, fueron identificadas diversas arcillas como fases minoritarias. En los pigmentos blancos adicionalmente fue identificada fase de halita en baja proporción (menor a 1%), lo que induce a concluir que esta sal actúa sobre el mural como agente contaminante proveniente de la brisa marina, se deposita en su superficie y provoca su degradación.

Los resultados obtenidos en este trabajo se suman a muchos otros que plantean la necesidad de desarrollar medidas preventivas y de conservación de sitios arqueológicos afectados por la degradación en el tiempo. Como parte del mantenimiento de este patrimonio se requiere implementar técnicas cada vez más eficientes, entre otras alternativas, que contribuyan con este propósito y constituyan un aporte al mejor entendimiento de la dinámica social, económica y cultural de la época en la región.

#### Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Proyecto Concytec-Banco Mundial “Mejoramiento y Ampliación de los Servicios del Sistema Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación Tecnológica” 8682-PE, a través de su unidad ejecutora ProCiencia [contrato número 07-2018-FONDECYT-BM-IADT-MU]. Asimismo, este trabajo fue financiado por el Vicerrectorado de Investigación y Posgrado de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (RR-01686-R-20, proyecto con código B20130291; RR 005753-2021-R/UNMSM, proyecto con código B21131621).

#### Referencias

- [1] G. Prieto, V. Wright, L. Burger, C. Cooke, E. Zeballos-Velasquez, A. Watanave, M. Suchomel, L. Suescun. The Source, Processing and use of Red Pigment based on hematite and cinnabar at Gramalote, an Early Initial Period (1500-1200 cal, B.C.) maritime community, north coast of Peru. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 5, 45-60 (2016).
- [2] V. Wright, G. Pacheco, H. Torres, O. Huaman, A. Watanave, E. Zeballos-Velasquez, P. Sandoval. Mural paintings in ancient Peru: The case of tambo colorado, pisco valley. *STAR: Science & Technology of Archaeological Research*, 1(2), 11-21 (2015).
- [3] S. Uceda, R. Morales, E. Mujica. Huaca de la luna: templos y dioses mochos. WM, World Monuments Fund Perú (2016).
- [4] V. Wright. Pigmentos y tecnología artística mochicas: una nueva aproximación en la comprensión de la organización social. *Bulletin de l'Institut français d'études andines*, 39(2), 299-330. (2010).
- [5] R. Gamarra. Arquitectura prehispánica de tierra: conservación de las Huacas de Moche, Perú. *Revista Gremium*, 7(14), 11-24. (2020).
- [6] R. Gamarra. Conservación de arquitectura prehispánica de tierra policromada: deslindes teóricos y metodológico y resultados, caso de estudio de huacas de Moche, Perú. en *La cooperación francesa en Latinoamérica. Avances recientes en datación y arqueometría de los Andes*. I. Ghezzi & L.Salcedo editores, Instituto Frances de Estudios Andinos, La Paz, 101-118 (2018).
- [7] R. Morales. Investigaciones en la Huaca de la Luna 2016-2017. Uceda, S., Morales, R. & Rengifo C. editores. Facultad de Ciencias Sociales, Universidad Nacional de Trujillo. (2018).
- [8] R. Morales. Componente investigación en la Huaca de la Luna 2015. Uceda, S., Morales, R. & Rengifo

- C. editores. Facultad de Ciencias Sociales de la Universidad Nacional de Trujillo y Patronato Huacas del Valle de Moche, 319-462 (2016).
- [9] H. Klug, L. Alexander. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Sons USA. (1974).
- [10] D. Moore, R. Reynolds Jr. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press. (1989).
- [11] H. Rietveld. The Rietveld method. *Physica Scripta*, 89(9), 098002. (2014).
- [12] S. Mandal, A. Pramanick, S. Chakraborty, P. Dey. Phase determination of ZrB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C ceramic composite material using XRD and Rietveld refinement analysis. *Materials Today: Proceedings*, 33, 5664-5666. (2020).
- [13] K. Sabri, A. Rais, K. Taibi, M. Moreau, B. Oudane, A. Addou. Structural Rietveld refinement and vibrational study of  $MgCr_xFe_{2-x}O_4$  spinel ferrites. *Physica B: Condensed Matter*, 501, 38-44. (2016).
- [14] T. Santini. Application of the Rietveld refinement method for quantification of mineral concentrations in bauxite residues (alumina refining tailings). *International Journal of Mineral Processing*, 139, 1-10. (2015).
- [15] G. Will. Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Springer Science & Business Media. (2006).
- [16] H. Rietveld. The Rietveld method? A historical perspective. *Australian Journal of Physics*, 41(2), 113-116. (1988).
- [17] E. Fancio. Aplicação do Metodo de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X. Mestrado (Dissertação). São Paulo. (1999).
- [18] DIFFRACplus. TOPAS/TOPAS R/TOPAS P. Version 3.0. Technical Reference, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany (2005).
- [19] TOPAS User's Manual, BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany. [http://topas.dur.ac.uk/topaswiki/doku.php?id=manual\\_part\\_1](http://topas.dur.ac.uk/topaswiki/doku.php?id=manual_part_1) (2005).
- [20] P. Thompson, D. Cox, J. Hastings. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $Al_2O_3$ . *Journal of Applied Crystallography*, 20(2), 79-83 (1987).
- [21] B. Toby. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder diffraction*, 21(1), 67-70 (2006).
- [22] E. Zeballos-Velásquez, V. Wright, A. Watanave, P. Melero. Análisis arqueométrico de pigmentos de murales de la Huaca de la Luna por Difracción de rayos-X y refinamiento Rietveld. En Tiahuanaco 1903 - La Paz 2013: 110 años de colaboraciones arqueológicas franco-americanas, La Paz, Bolivia. (2013).
- [23] V. Wright. Étude de la polychromie des reliefs sur terre crue de la Huaca de la Luna Trujillo, Pérou. Oxford, Inglaterra: Archaeopress. *British Archaeological Reports (BAR S1808)*, Paris Monographs in American Archaeology. (2008).