67.
¿Cerámica estucada?: análisis RAMAN, SEM-EDS y DRX de muestras cerámicas estucadas del periodo Clásico Tardío de El Salvador

Michelle Toledo, Armida Sodo, Annalaura Casanova Municchia y Mario Micheli

XXX Simposio de Investigaciones
Arqueológicas en Guatemala

Museo Nacional de Arqueología y Etnología
18 al 22 de julio de 2016

Editores
Bárbara Arroyo
Luis Méndez Salinas
Gloria Ajú Álvarez

Referencia:

Toledo, Michelle; Armida Sodo, Annalaura Casanova Municchia y Mario Micheli
2017 ¿Cerámica estucada?: análisis raman, SEM-EDS y DRX de muestras cerámicas estucadas del periodo Clásico Tardío de El Salvador. En *XXX Simposio de Investigaciones Arqueológicas en Guatemala, 2016* (editado por B. Arroyo, L. Méndez Salinas y G. Ajú Álvarez), pp. 793-804. Museo Nacional de Arqueología y Etnología, Guatemala.

¿Cerámica estucada?: análisis RAMAN, SEM-EDS y DRX de muestras cerámicas estucadas del periodo Clásico Tardío de El Salvador

Michelle Toledo
Armida Sodo
Annalaura Casanova Municchia
Mario Micheli

Palabras clave
El Salvador, cerámica estucada, análisis RAMAN, SEM-EDS y DRX, Clásico Tardío.

Abstract
Pottery as a material essential in the interpretation of past societies, represents an excellent chronological and according to both manufacturing techniques and decorative exposed indicator intriguingly cultural changes they underwent over time. In El Salvador, as in the Mesoamerican area, ceramics commonly called "estucada" has been little studied both archaeological and chemically. Its particular decoration, texture and preservation, it has generated many discussions about its components and manufacturing techniques; for that reason in this article analysis by Raman, SEM-EDS and XRD 6 prehispanic pieces "stuccoed" belonging to Late Classic (600/650 A.D.-900 A.D.) from El Salvador, whose relevant results is presented to us will bring new discussions about their common association with stucco.

Introducción

Investigaciones científicas relacionadas con estudios cerámicos pueden contribuir de manera significativa en el conocimiento de las sociedades prehispánicas. En cualquier periodo histórico, de hecho, la cerámica representa uno de los materiales más abundantes, que brindan información sobre su utilización tanto para uso común, como en ceremonias religiosas y rituales, reflejando costumbres y creencias de las sociedades antiguas; además, se pueden identificar sus técnicas de producción, elementos de decoración que cambian con el tiempo dando referencia a la evolución de las habilidades tecnológicas y el gusto estético.

Las características de las materias primas, la naturaleza y la atmósfera de cocción, la clasificación de pigmentos y aglutinantes utilizados para la decoración son algunas de las investigaciones arqueométricas más importantes para la comprensión de las sociedades antiguas, ya que generan información sobre la datación, su fabricación y permiten establecer los mejores tratamientos para su conservación y restauración (Sendova *et al.* 2005:829-833).

Los estudios arqueométricos sobre cerámica prehispánica mesoamericana son fundamentales para reconstruir la evolución cronológica de los diferentes asentamientos y las rutas comerciales de los mismos, además, identificar si existe una tradición decorativa o de manufactura. La cerámica estucada representa uno de los productos más bellos y menos estudiados en el área mesoamericana, presentándose desde el periodo Preclásico Tardío (400 AC-200 DC) hasta, probablemente, el Clásico Tardío (600 DC-900 DC) (Vela 2010:6-8).

Cerámica con decoración de estuco se ha identificado a lo largo de Mesoamérica, como por ejemplo desde el centro de México (Teotihuacan), Guatemala (Tikal), Honduras (Copán) y en El Salvador (Tazumal, San Andrés y otros sitios del Valle de Zapotitán). Esta cerámica se caracteriza por una capa muy frágil a manera de baño o inmersión con una pasta o preparación de color blanco, generalmente poseen una decoración policroma compleja, de acuerdo con la literatura (Fletcher 2002:139-154), su tecnología radica en el trabajo en frío (decoración sin cocción), aunque esto aún no ha sido científicamente demostrado. Su policromía es muy rica y se compone generalmente de colores como amarillo, naranja, rojo, ocre, verde, diferentes tonos de azul y marrón.

La presencia de una capa de engobe / estuco entre el cuerpo de cerámica y la decoración, le da el nombre a este producto cerámico como "estucado o estucada" y además de ser reconocido entre los arqueólogos como uno de los materiales más delicados para su conservación. A pesar de la abundancia, la difusión y la importancia de estas cerámicas, hasta ahora sólo unos pocos documentos han sido publicados sobre el estucado, de este tipo de decoración (Rattray 2001, Dinator 1990:133-139). La técnica de trabajo en frío utilizado para su producción es rara, si no única. Curiosamente, el estado de conservación de los artefactos estucados es sumamente delicado, pero a su vez a pesar de su fragilidad aun se preserva, posiblemente debido a los ligantes utilizados o por el proceso de fabricación.

El objetivo de este trabajo es identificar los pigmentos y composición del "estuco" utilizados en la cerámica de este tipo provenientes de El Salvador, mediante el empleo de espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva (SEM/EDS) y polvo de difracción de rayos X (XRPD), con el fin de contribuir a los estudios históricos y arqueológicos de las antiguas civilización de El Salvador, mediante el establecimiento de la técnica de fabricación y los materiales utilizados para este tipo de cerámica. Este estudio es el primero sobre este tema, además del empleo de estudios arqueométricos.

La Espectroscopia Raman es una técnica no destructiva y no invasiva, que permite la identificación de compuestos moleculares, basado en la dinámica de sus vibraciones (Medeghini *et al.* 2013:881-893, Medeghini *et al.* 2014:1244-1250). SEM / EDS es una técnica no destructiva de gran alcance que, en el caso particular de artefactos de cerámica, generalmente se utiliza para determinar la distribución elemental a través de las muestras investigadas. Esto se puede hacer por EDS, después de la selección de un área, muestra su imagen SEM (Striova *et al.* 2006:1139-1145, Goodall *et al.* 2007:666-667). El análisis XRPD es una técnica no destructiva, que da acceso a la composición mineralógica de las muestras investigadas. Estas tres técnicas se utilizan a menudo juntas para investigar la decoración de los materiales cerámicos arqueológicos, por su complementariedad y teniendo en cuenta su grado de destructividad o poco invasivas.

Experimentación

Las muestras

Se contabilizó una muestra de 22 piezas entre completas, parciales y fragmentos, provenientes de las colecciones del Museo Nacional de Antropología "Dr. David J. Guzmán", de las cuales se tomaron muestras de aquellas que poseían el material estucado sin alteración por consolidantes. Cronológicamente, de acuerdo a sus características, las muestras probablemente correspondan al periodo Clásico en El Salvador (200/250 DC hasta el 900 DC) y a continuación se describen cada una de ellas:

a. Fragmento de vaso policromo "estucado" con decoración incisa, se observa los colores blanco y rojo. No posee contexto arqueológico y probablemente pertenezca al periodo Clásico Tardío (600/650 DC-900 DC).
b. Cuenco policromo "estucado" de silueta compuesta. Paredes curvo divergentes y base hueca (Sonaja). Posee tastros de estuco color verde azul y diseño de numeración representando al numero "7". Proviene del Departamento de Cuscatlan y probablemente pertenezca al periodo Clásico Tardío (600/650 DC-900 DC).
c. Vaso policromo cilíndrico "estucado". Paredes rectas, borde directo y base plana. Posee restos de estuco en color rojo, amarillo y azul. Proviene del municipio de Nuevo Cuscatlan y probablemente pertenezca al periodo Clásico Tardío (600/650 DC-900 DC).
d. Vaso cilíndrico doble silbador "estucado". Paredes rectas, base plana y borde redondeado. Posee restos de estuco en color rojo, rosado y blanco. No posee contexto arqueológico y probablemente pertenezca al periodo Clásico Tardío (600/650 DC-900 DC).

e. Cuenco de silueta compuesta "estucado", posee restos de estuco en color negro y blanco. En la base posee con estos colores un diseño en espiral. Proviene del Sitio Arqueologico San Andres y probablemente pertenezca al periodo Clásico Tardío (600/650 DC-900 DC).
f. Fragmento de vaso policromo "estucado" con decoración incisa, se observa los colores rojo, azul y amarillo. No posee contexto arqueológico y probablemente pertenezca al periodo Clásico Tardío (600/650 DC-900 DC) (colección Sr. Ricardo Recinos).

Los fragmentos de cerámica investigados han sido muestreados a partir de seis objetos estucados diferentes, de aquí en adelante etiquetados como "A, B, C, D, E, F" (ver Fig.1). Todos estos objetos tienen una decoración de colores vivos y una capa de engobe blanco sobre la matriz cerámica, típico de este tipo de cerámica. Proceden de las colecciones del Museo Nacional de Antropología "Dr. David J. Guzmán" en El Salvador. Probablemente esta cerámica se remonta al Periodo Clásico (200-250 DC a 900 DC).

Diecisiete fragmentos de diferentes colores han sido muestreados por el personal experimentado. En detalle, se han estudiado seis especímenes de color rojo (muestras 1, 2, 5, 7, 10, 15), un fragmento de color rosa (muestra 11), tres fragmentos verdes (muestras 4, 5, 6), dos muestras de color azul (muestras 9, 16), dos fragmentos de color amarillo (muestras 8, 17), dos muestras de blanco (muestras 12, 13) y dos fragmentos negros (muestras 3, 14). Debido a la toma de muestras, sólo 12 muestras presentan la capa de engobe o estuco.

Con el fin de discriminar las diferentes capas presentes en las muestras, se investigó también secciones transversales pulidas. Estos se obtuvieron después de la inclusión en una resina de poliéster según la norma UNI 10922 (2011).

Para la caracterización de los fragmentos de cerámica y preparar las secciones transversales pulidas, las imágenes de todas las muestras han sido tomadas con un microscopio estereoscópico Olympus SZX16, las imágenes digitales se han tomado con un color de la opinión II (Soft Imaging System GmbH, Münster, Alemania) cámara digital acoplada a la célula B ^ software. Se observaron las secciones transversales pulidas con un microscopio Leitz Orthoplan y fotografías digitales fueron tomadas con una cámara digital Leica DC300 y procesados por el software IM100.

Con el fin de obtener los mejores resultados, las condiciones de medida se optimizaron en cada punto de la muestra, debido a la falta de homogeneidad de la superficie y la forma del fragmento. Varios espectros Raman y EDS en diferentes puntos de cada muestra se registraron, y en este trabajo se reportan sólo los más representativos.

Espectroscopía RAMAN

Las mediciones Raman se han realizado mediante el uso de un espectrómetro Raman LabRAM Micro-por Horiba, equipado con una fuente láser de He-Ne a 632,8 nm (nominal de salida de potencia 18 mW). La iluminación y la recogida de la óptica del sistema consisten en un micro-alcance en configuración confocal. El sistema logra el alto contraste necesario para el rechazo del componente elásticamente dispersado por un filtro de borde fi. La luz retrodispersada se dispersa por una línea de 1.800 / mm rejilla y se detecta la señal Raman por un elemento Peltier de 1024 × 256 detector (-70 ° C) CCD de píxeles. La resolución espectral nominal es de alrededor de 1 cm-1. Con el fin de evitar la degradación de la muestra, filtros neutros se han utilizado para reducir la potencia del láser en las muestras. Adquisiciones espectrales (tres acumulaciones, 30 s cada una, en el rango de 100-2000 cm-1) se han realizado con 20 ×, 50 × 100 × y objetivas. El software LabSpec se ha utilizado para la adquisición de espectros y el software Origen 8 para la elaboración de espectros (corrección de línea de base para eliminar el fondo de fluorescencia).

Microscopía electrónica de barrido acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva (SEM / EDS)

Todas las muestras se han colocado en un SEM, trozo de aluminio, y bombardeada con oro bajo vacío usando la unidad K550 (Emitech Technolo-gías Ltd., Kent, Inglaterra) y luego se observa con un microscopio SEM XL30 (FEI Company, Eindhoven, Países Bajos), con la espalda. Los detectores de electrones Dispersado, están equipados con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS análisis), electrones retrodispersados (BSE). Imágenes han sido adquiridas con el fin de obtener información sobre la distribución elemental de las muestras, utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV y una distancia de trabajo de 11 mm. Para identificar la distribución elemental de los puntos de interés, un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X fluorescencia

EDS fue utilizado para microanálisis en los puntos individuales o en pequeñas áreas utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV; filamento actual: 1,80 A; corriente de emisión: 20 mu; abertura actual: 300 nA; distancia de trabajo: 11 mm.

Rayos X difractometría en polvo (XRPD)

La difracción en polvo de rayos X se ha realizado utilizando un X1 mod Scintag con radiación Cu Ka, voltaje de aceleración 45 kV y la corriente del tubo 40 mA. Los análisis se han realizado en dos etapas de 0,05°, con un tiempo de grabación de 1 s por paso, en un rango 2 entre 0 y 30. Las imágenes de todas las muestras han sido tomadas por un microscopio estereoscópico Olympus SZX16, las imágenes digitales se han tomado con un color de la opinión II (Soft Imaging System GmbH, Münster, Alemania) cámara digital coupledtoCell ^ Bsoftware.

Resultados y discusión

La Espectroscopia Raman y la microscopía SEM / EDS se han utilizado para identificar la composición molecular y elemental de la capa de engobe presente bajo la decoración de las 17 muestras y de la decoración de pigmentos (rojo, verde, azul, amarillo, blanco, negro). El análisis de XRPD se ha realizado sólo en los casos ambiguos, debido a su enfoque destructivo. Presentamos nuestros resultados agrupados en subsecciones en función de la especificidad de cada tema investigado.

Capa de engobe

Una capa de engobe delgada, entre la decoración de color y el cuerpo de cerámica, (ver Fig.2), se ha observado en los fragmentos (es decir, muestras 1, 2, 7, 9, 10, 11, 12, 13 14, 15, 16, 17), donde el muestreo fue más grueso y alcanzó también las capas más profundas del artefacto. Dependiendo de la toma de muestras, el espesor de la capa de engobe se extiende desde 120 hasta 280 micras. El análisis Raman y SEM/EDS se realizó tanto en secciones transversales y en el lado posterior de los fragmentos decorados donde la capa de engobe era evidente.

El elemental análisis SEM/EDS, muestra la presencia de silicio, aluminio, titanio y una pequeña cantidad de hierro, lo que sugiere la presencia de una arcilla. El análisis Raman de todas las muestras muestran la presencia de anatasa, con bandas a 147, 400, 519, 641 cm-1, como los que se muestran en la Fig.3A. Esta es una de las tres formas minerales de óxido de titanio, TiO_2, siendo los otros dos el rutilo más común y la brookita es raro. Sin embargo, estas formas minerales pueden distinguirse fácilmente y sin ambigüedades, por espectroscopia Raman, como se muestra en la Fig.3B, ya que se vuelven formas lineales y picos bien diferenciados. En particular, la brookita tiene bandas Raman en 125, 152, 194, 246, 323, 366, 412, 492, 461, 542, y 640 cm-1 y el rutilo en 237, 442, y 610 cm-1. Debido a la extrema sensibilidad de la espectroscopia Raman para los óxidos de titanio, que dan muy intensas bandas Raman, y pueden enmascarar la dispersión de otros minerales de arcilla (Middleton *et al.* 2005:984-987, Murad 1997:203-206), no se pudo obtener información sobre los componentes de arcilla distintos de anatasa mediante esta técnica.

Anatasa y rutilo son constituyentes comunes de muchos suelos, sedimentos y arcillas y su identificación pueden proporcionar información geológica sobre las fuentes de arcilla (Edwards *et al.* 2006:1356-1365). Anatasa transforma irreversiblemente a rutilo en aire a aproximadamente 600 °C (Hanaor 2011:855-874), pero cuando se asocia con materiales de arcilla, la temperatura de transformación entre las dos formas de dióxido de titanio (anatasa a rutilo) aumenta hasta 1.100 °C (Sendova *et al.* 2005:829-833, Hanaor 2011:855-874, Shoval y Panczer 2011:404-409). Como consecuencia, la presencia de anatasa y la ausencia de rutilo por sí mismos no son suficientes para confirmar que esta decoración haya sido fabricada por una técnica de trabajo en frío.

Para identificar la naturaleza de la arcilla asociada a anatasa, se llevaron a cabo mediciones de XRPD que revelaban, junto con restos de anatasa, la presencia de un mineral de arcilla de filosilicatos, a saber, el caolinita ($Al_2Si_2O_5$ (OH) 4).

En la Fig.4, se presenta el patrón de XRPD de la muestra 10, donde se reveló la presencia de caolinita, cuarzo y anatasa. Como se muestra por el patrón de difracción, el componente principal de la arcilla es caolinita, cuarzo y anatasa como rastro. En nuestro caso, es importante subrayar que la detección de anatasa, rápida y fácilmente identificados por Raman, puede ser considerado como un marcador de la caolinita, como se sugiere en la obra de Bordignon *et al.* (2008:23-29).

La presencia de caolinita en la capa de engobe puede resultar ya sea de una técnica de trabajo en frío o de una cocción a baja temperatura. De hecho investigaciones de XRPD no han mostrado evidencia de metacaolinita o mullita, aunque es bien conocido que la caolinita se transforma en estas fases minerales a aproxi-

madamente 500 °C y 1200 °C, respectivamente (Shoval y Panczer 2011:404-409).

Decoración roja

Seis fragmentos rojos (muestras 1, 2, 5, 7, 10, 15 en la Fig.1) y sus secciones transversales se han investigado para identificar la naturaleza del pigmento. Para todas estas muestras, el análisis elemental SEM/EDS en las secciones transversales se ha demostrado la presencia de hierro, como el elemento más abundante, además de silicio y aluminio, lo que sugiere que el pigmento es un ocre rojo. Esto ha sido confirmado por espectroscopia de Raman, ya que todos los espectros adquiridos a partir de las muestras de color rojo muestra la firma del mineral hematita roja (-Fe_2O_3), con las bandas características a 224, 290, 408, 497, 611, y 1320 cm- 1(Goodall *et al.* 2007:666-673, Crider 2013:20-25).

Decoración verde

Se han analizado fragmentos verdes (muestras 4, 5, 6 en la Fig.1). El análisis SEM / EDS en las secciones transversales ha demostrado la presencia de silicio, aluminio, potasio y hierro como los elementos más abundantes y de magnesio, calcio y titanio como el menos abundante. La presencia de estos elementos y, en particular de potasio sugiere que el agente colorante es una tierra verde, de hecho, los espectros muestran bandas Raman a 150, 178, 276, 395, 552 y 705 cm-1, lo que sugiere la presencia del mineral celadonita (K [(Al, Fe_3 +), (Fe_2 +, Mg)] ($AlSi_3$, Si_4) O_{10} (OH) 2) (), a menudo se utilizan como pigmento en el área Maya (Goodall *et al.* 2007:666-673). Además, el análisis XRPD ha revelado la presencia de una zeolita natural, probablemente una clinoptilolita (Na, K, Ca) $_{23}Al_3$ (Al, Si) $_2Si_{13}O_{36}$ $12H_2O$, a menudo asociada a celadonita en ocurrencia natural.

Decoración azul

Dos fragmentos azules (muestras 9, 16 en la Fig.1) se analizaron. El análisis SEM / EDS ha mostrado solamente la presencia de silicio y aluminio, y no hay rastro de pigmentos azules inorgánicos, lo que sugiere el uso de un colorante orgánico.

Los espectros Raman adquiridos en ambas muestras han revelado la presencia de azul Maya, identificado por las bandas a 552, 600, 670, 760, 1106, 1148, 1218, 1252, 1315, 1361, 1462,1493, 1573, 1633 y 1680 cm-1, según ha informado en la literatura (Manciu *et al.* 2007:1193-1198, Vandenabeele *et al.* 2005:2349-2356).

El azul Maya es un antiguo pigmento producido probablemente por la población Maya y se utilizó en muchos artefactos mesoamericanos en el periodo prehispánico. Este pigmento se obtiene mezclando el índigo en un mineral de arcilla paligorskita [(Mg, Al) $_2Si_4O_{10}$ (OH) $4H_2O$]. El azul Maya ha sido identificado también en la muestra 1 en el borde gris cerca de la zona roja. Es probable que aquí el pigmento se mezclara con otros, para conseguir un color final grisáceo.

Decoración amarilla

Se han analizado dos fragmentos de color amarillo (muestras 8, 17 en la Fig.1). El análisis SEM / EDS en las secciones transversales ha demostrado la presencia de silicio, aluminio y hierro. La presencia de estos elementos sugiere el uso de color amarillo ocre. Hemos tenido algunos problemas para recoger los espectros Raman de estas dos muestras, debido a un intenso fondo de fluorescencia. Sólo después de muchos intentos, por focalización, el láser, en algunos granos amarillos, hemos obtenido un espectro atribuible a goethita (bandas a 300, 387, 482, 553 cm-1). Tal fluorescencia de fondo de alta fl no se puede asociar a un mineral como goethita y no se ha observado en las otras muestras investigadas. Esto sugiere que un colorante orgánico amarillo no identificado se mezcló con goethita, durante la decoración del artefacto. La misma hipótesis ha sido propuesta por Vandenabeele *et al.* (2005:2349-2356) en un estudio de pigmentos precolombinos. La baja cantidad de material amarillo disponible no permitió una investigación XRPD.

Decoración negro

Dos fragmentos negros (muestras 3, 14 en la Fig.1) se han investigado. En ambas muestras de corte transversal, el análisis SEM / EDS no ha revelado ningún elemento. Los espectros Raman han mostrado, en cambio, las dos grandes bandas características en 1330 y 1566 cm-1 atribuible al carbono amorfo. Esto está presente en varios pigmentos negros, tanto de origen vegetal y animal: como, por ejemplo, negro de humo, betún, negro de marfil, carbón, negro de hueso y marfil negro (Caggiani y Colomban 2011:839-843). Sobre la base de la ausencia de la banda Raman a 960 cm-1 (característica del estiramiento simétrico del ion fosfato [PO_4] 3-), se pueden excluir los pigmentos marfil negro y negro de hueso,

ya que ambos están compuestos de hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$) (Ospitali *et al.* 2008:1063-1071). El carbono amorfo ha sido identificado también en otros fragmentos (muestras 1, 5, 13), donde no es claro si se ha mezclado con otros pigmentos con el fin de obtener tonos más oscuros (Vandenabeele *et al.* 2005: 2349-2356), o se ha depositado, debido a la contaminación por polvo.

Otra área de color negro se ha observado en la muestra 10, dentro de la decoración de color rojo. Curiosamente, esta área muestra un pigmento completamente diferente en comparación con todas las otras muestras. De hecho, el análisis SEM / EDS ha mostrado, además de silicio, aluminio, potasio, calcio y hierro, también la presencia de una gran concentración de manganeso. Un mapa EDS se informa en la Fig.5, que muestra la distribución homogénea de Mn en el área de color negro que se puede atribuir a la presencia de óxido de manganeso utilizado como pigmento negro (Flecher 2002:139-154).

Como se informó en la literatura (Centeno *et al.* 2012:119-124, Caggiani y Colomban 2011:839-843), la identificación por espectroscopia Raman de óxido de manganeso es una cuestión bastante difícil, debido a la transformación térmica causada por la interacción láser. Sin embargo, después de muchos intentos, bajando la potencia del láser a 1 mW, hemos tenido éxito en la grabación de un espectro Raman que se caracteriza por dos amplias bandas alrededor de 645 y 698 cm^{-1} (Fig.5C), atribuible a la presencia de bixbyíta (- Mn_2O_3) (Julien *et al.* 2004:659-700).

Decoración blanca

Se han investigado dos fragmentos blancos (muestras 12, 13 en la Fig.1). El análisis SEM / EDS ha demostrado la presencia de silicio, aluminio, titanio y hierro. En ambas muestras, el espectro Raman muestra la fuerte banda característica a 147 cm^{-1}, atribuibles a anatasa y ya observados en la capa de engobe.

Según la investigación, sólo un documento de caracterización de los pigmentos de color en la cerámica precolombina (Dinator y Morales 1990:133-139) se ha publicado hasta el momento. En este estudio, las muestras de pigmentos se obtuvieron a partir de fragmentos de cerámica por el raspado de partes de las superficies coloreadas, de Investigación por PIXE. Los autores informan como resultado notable que el pigmento blanco se preparó con algunos compuestos de titanio, posiblemente óxidos. Como cuestión de hecho, la literatura informa que existe un intenso debate sobre el uso del mineral natural TiO_2, principalmente se debate si realmente se utilizó como pigmento en artefactos antiguos y en qué momento se dio el caso (Clark *et al.* 2007:1787-1793, Zou *et al.* 1999:1053-1055). Por otra parte, se sabe que el dióxido de titanio sintético es el pigmento blanco más utilizado debido a su brillo y muy alto índice de refracción, desde 1920. En consecuencia, el posible uso de TiO_2 como pigmento blanco en las producciones estucadas merece una investigación más profunda, ya que esta podría ser la primera evidencia experimental de una aplicación temprana de TiO_2 natural.

Como se informó anteriormente, en la "capa de engobe" la presencia de anatasa se asoció a un mineral de arcilla de filosilicato (caolinita). Por lo tanto, la pregunta es si aquí estamos frente a la primera aplicación de anatasa natural como pigmento blanco, o la aplicación de la misma arcilla, que contiene anatasa, en la capa de preparación ("engobe") y como pigmento.

Para responder a esta pregunta es necesaria una técnica estratigráfica y los espectros Raman no ayudan en este caso, debido a que las bandas de una anatasa son muy intensas también cuando está presente en trazas y oscurece todas las otras contribuciones. También las investigaciones de XRPD no son útiles en este caso, ya que es imposible discriminar entre el engobe y la capa de color. En consecuencia, se han realizado mapas SEM / EDS en las secciones transversales en la región resaltada por el rectángulo blanco en el panel central de la Fig.6, que contiene tanto la capa de engobe y el pigmento blanco externo. Los cuatro pequeños paneles en la parte superior e inferior de la Fig.6 son los mapas que muestran la distribución espacial de Al, Si, Fe y Ti en la sección transversal de la muestra investigada. Los dos mapas en los paneles superiores demuestran que Al y Si se distribuyen homogéneamente sobre toda la sección transversal, incluyendo la capa externa blanca. Al mismo tiempo, Ti y Fe están presentes en puntos distribuidos sobre toda la sección transversal (mapas en la parte inferior de la Fig.6), lo que sugiere que estos elementos están presentes como impurezas del material homogéneo que ha sido usado tanto en la capa de preparación y como agente colorante. Desde Al y Si son los principales componentes de las arcillas de caolinita, evaluamos que el pigmento blanco utilizado en estucado en cerámica es el mismo mineral (caolinita que contiene anatasa) que se utiliza para el engobe.

Anatasa también ha sido identificado por la espectroscopia Raman en varias muestras de color (4, 5, 7,9, 10, 11, 14, 16), lo que sugiere que se utilizó la arcilla blanca asociada, que contiene anatasa, también en mezcla

con otros pigmentos con el fin de obtener tonos más pálidos, como la tonalidad de color rosado o grisáceo. Se presenta, como ejemplo, el caso de la muestra 11 (ver Fig.7), que tiene un tono rosado que se ha obtenido mediante la mezcla de un rojo y un pigmento blanco, de acuerdo con la observación del microscopio. Para esta muestra la investigación SEM / EDS ha revelado la presencia de hierro, silicio, aluminio y titanio, mientras que la espectroscopia Raman muestra la presencia de hematita y anatasa. En la Fig.4b, de hecho, se pueden observar las bandas de Raman típicas de hematita junto con el pico característico de anatasa (marcador de la arcilla blanca), que se ha utilizado al desaparecer el tono rojo.

Conclusiones

Diecisiete muestras de seis piezas estucadas diferentes se han analizado con el fin de identificar sus pigmentos y la composición de la capa de engobe, mediante la combinación de Espectroscopia Raman, y análisis SEM / EDS y XRPD.

Se ha demostrado que la capa de engobe está hecho de un mineral de arcilla de filosilicato en forma mineralógica de caolinita ($Al_2Si_2O_5$ (OH) 4). Esta arcilla contiene anatasa, como se revela por ambas técnicas Raman y XRPD. La presencia de caolinita y anatasa en la capa de engobe sugiere que el estucado de artefactos de cerámica fueron realizados por trabajo en frío o la técnica de baja temperatura, de hecho, la caolinita se convierte en mullita a 1200 °C, y la anatasa se transforma en la forma de rutilo más estable cuando se calienta más de 1.100 °C (Sendova *et al.* 2005:829-833) (Shoval y Panczer 2011:404-409).

Interesantemente, se ha encontrado que el pigmento blanco utilizado en la decoración tiene la misma composición que la capa de engobe. Por lo tanto la caolinita, con la presencia de anatasa en traza, se ha utilizado en la decoración en blanco y para diluir los otros pigmentos, cuando fuera necesario. En consecuencia, todo el proceso de fabricación se ha logrado mediante una técnica en frío.

Por otra parte, en contradicción con lo que se evaluó en trabajos anteriores (Edwards *et al.* 2006:1356-1365, Zou *et al.* 1999:1053-1055), que pueden contribuir al debate sobre la aplicación de anatasa como pigmento en artefactos antiguos, habiendo establecido que en la producción de estucado prehispánico analizado en este trabajo, la anatasa no se ha utilizado por sí mismo como un pigmento. En cambio, es presente como impureza en la arcilla blanca utilizada como pigmento.

En conclusión, la caolinita ha sido usada tanto como agente colorante y aglutinante y no se ha encontrado ninguna evidencia de otros aglutinantes. Esto, junto con la tecnología de temperatura fría o baja, puede ser el secreto del estado de conservación sorprendente de esta producción de cerámica, como la hipótesis de Striova *et al.* (2006) sobre la cerámica de nativos americanos prehistóricos. Por otro lado, gracias a sus características físicas y químicas, la caolinita es hoy en día ampliamente utilizada en varios campos como papel, cerámica y refractarios, plásticos, caucho, adhesivos e industrias de pinturas (Prasad *et al.* 1999:87-119).

En lo que se refiere a los otros componentes de colores, se ha encontrado un amplio uso de ocres naturales (rojo, amarillo y verde) y de los más famosos pigmentos en la cultura prehispánica como el azul Maya. Sólo en el caso de la tierra amarilla, suponemos que un colorante orgánico no identificado que se ha mezclado con el ocre. Las decoraciones en negro se han realizado mediante el uso de un pigmento de carbono amorfo de origen vegetal u óxido de manganeso (bixbyíta).

Agradecimientos

En memoria a Leticia Escobar, quien tuvo siempre el interés sobre el estudio de la cerámica estucada en El Salvador, sin su inquietud, este estudio no hubiera dado inicio.

Los autores desean agradecer al Prof. E. Bemporad, responsable del Laboratorio de Microscopia Interdipartimentale Elettronica (CAL), por el apoyo técnico y a todas las demás personas involucradas en el proyecto.

Referencias

Bordignon, F. *et al.*
2008 The White Colour in Etruscan Polychromes on Terracotta: Spectroscopic Identification of Kaolin. *Journal of Cultural Heritage* 23-29.

Caggiani, M.C. y Colomban, P.
2011 Raman identification of strongly absorbing phases: the ceramic black pigments. J. Raman *Spectrosc*. 42: 839-843.

Centeno, S.; V.I. Williams, N.C. Little y R. Speakman
2012 *Vibrational Spectroscopy*. 58:119-124.

Clark, R.J.H.; Q. Wang y A. Correia, J.
2007 *Archeol. Sci*. 34:1787-1793.

Crider, D
2013 Assessing Mexican pottery paint recipes using particle-induced X-ray emission. *Open J. Archaeom*. 1. 20-25.

Dinator, M.I. y J. R. Morales
1990 *Characterization of colour pigments in pre-columbian 1990 chilean potteries by pixe elemental analysis*. Bolivia. Tulahue. Argentina 140, 133-139.

Edwards, H.G.M.; N.F. Nik Hassan y P.S. Middleton
2006 *Anal. Bioanal. Chem*. 384:1356-1365.

Fletcher, J.M. y J. Am
2002 *Inst. Conserv*. 41:139-154.

Goodall, R.A.; J. Hall, H.G.M. Edwards, R.J. Sharer, R. Viel y P.M. Fredericks, J.
2007 *Archeol. Sci*. 34:666-673.

Hanaor, D.A.H.; C.C. Cornell y J. Mater.
2011 *Sci*. 46:855-874.

Julien, C.; Massot, M., y Poinsignon, C.
2004 Lattice vibrations of manganese oxides. Spectrochim. Acta Part A Mol. *Biomol. Spectrosc*. 60: 689-700.

Manciu, F.S.; L. Reza, L. A. Polette, B. Torres y R. R. Chianelli
2007 Raman and infrared studies of synthetic Maya pigments as a function of heating time and dye concentration. J. Raman *Spectrosc*. 38:1193-1198.

Medeghini, L.; S. Mignardi, C. De Vito, D. Bersani, P.P. Lottici, M. Turetta, J. Costantini, Bacchini, *et al.*
2013 *Eur. J. Mineral*. 25:881-893.

Medeghini, L.; P.P. Lottici, C. De Vito, S. Mignardi y D. Bersani, J.
2014 *Raman Spectrosc*. 45:1244-1250.

Middleton, A. P.; H.G.M. Edwards, P. S. Middleton y J. Ambers
2005 Identification of anatase in archaeological materials by Raman spectroscopy: implications and interpretation. J. *Raman Spectrosc*. 36: 984-987.

Murad, E.
1997 Identification of minor amounts of anatase in kaolins by *Raman spectroscopy*, Am. Miner. 82: 203-206.

Ospitali, F.; D. Bersani, G. Di Lonardo y P. P. Lottici
2008 *Green earths: vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments*. 1066-1071.

Prasad, M.S.; K.J. Reid y H.H. Murray
1991 *Appl. Clay Sci*. 6:87-119.

Rattray Childs, Evelyn
2001 *Teotihuacan: Ceramics, Chronology and Cultural Trends*. Instituto Nacional de Antrologia e Historia, Universidad de Pittsburgh, editado en Mexico.

Sendova, M.; V. Zhelyaskov, M. Scalera y M. Ramsey
2005 *Raman Spectroscopy* (36):829-833.

Shoval, S.; M. Boudeulle y G. Panczer,
2011 *Opt. Mater*. 34:404-409.

Striova, J.; C. Lofrumento, A. Zoppi, M. Castelucci, J.
2006 *Raman Spectrosc*. 37:1139-1145.

UNI 10922
2001 *Beni Culturali. Materiali lapidei naturali ed artificiali. Allestimento di sezioni sottili e sezioni lucide di materiali lapidei colonizzati da biodeteriogeni*. UNI, Milano.

Vandenabeele, P.; S. Bodé, A. Alonso y L. Moens
2005 Raman spectroscopic analysis of the Maya wall paintings in Ek'Balam, Mexico. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 61(10):2349-2356.

Vela Ramirez, E.
2010 *Revista de Arqueología Mexicana: Culturas Prehispánicas de México*. Edición especial 34, Editorial Raíces S.A de C.V. Mexico D.F. (2010)

Zuo, J., C. Xu, C. Wang y Z. Yushi
1999 *Identification of the Pigment in Painted Pottery from the Xishan Site by Raman Microscopy* 1055, 1053-1055.

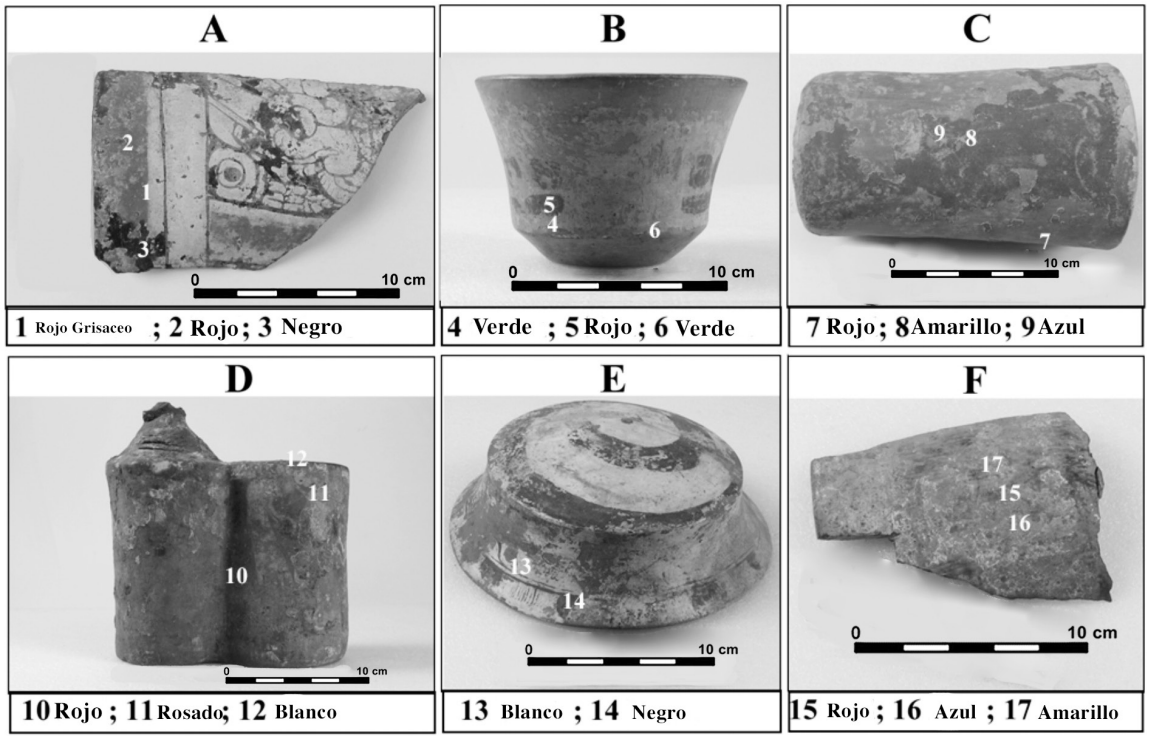

Fig.1: Fotografía de las seis piezas de cerámica estucada analizadas (denominadas A, B, C, D, E, F). De cada pieza, se tomaron muestras de diferentes colores presentes en ellas (marcado con los números del 1 al 17). Las etiquetas numéricas se encuentran en el punto exacto de muestreo.

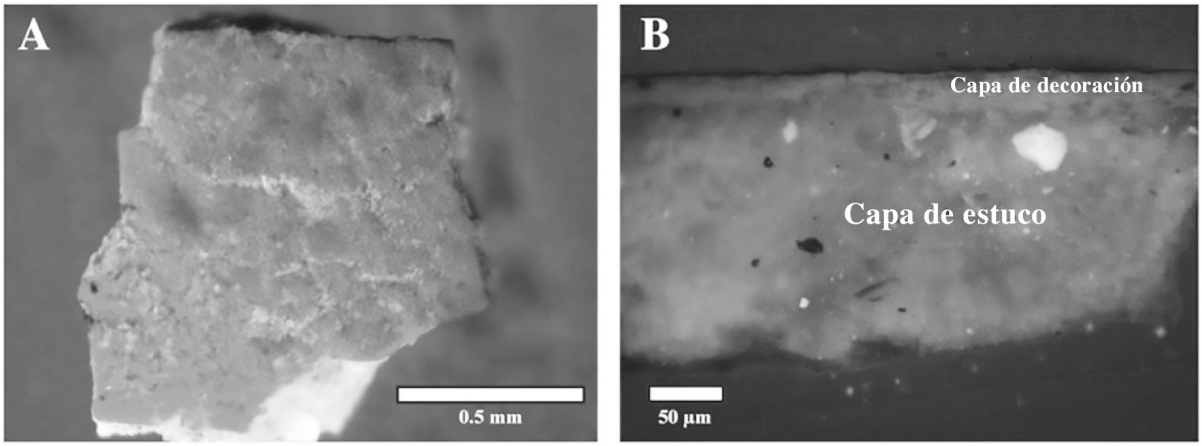

Fig.2: a) imagen del Estereomicroscopio de la muestra 2; b) imagen de microscopio óptico (20 ×) de sección transversal de la muestra 2 en que el color y las capas engobes son evidentes (engobe capa ~ 160 micras).

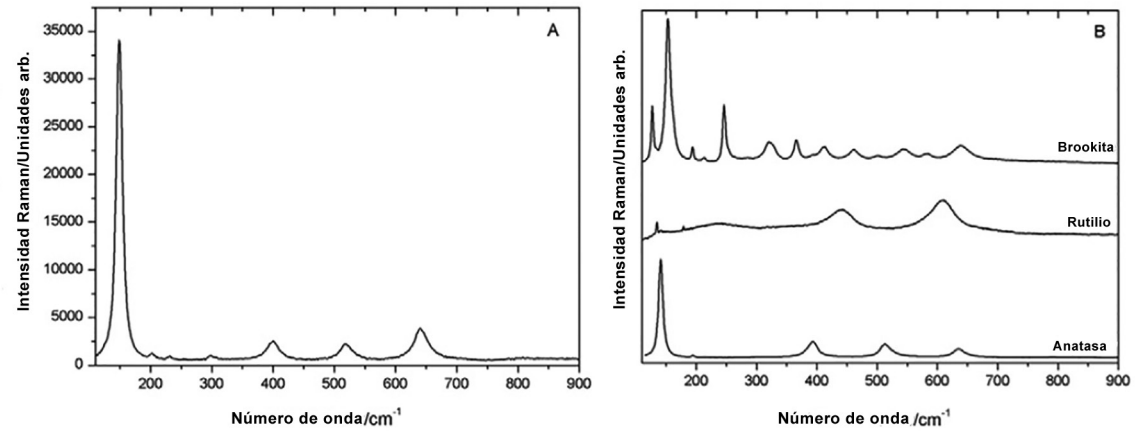

Fig.3: a) Espectro Raman de un grano blanco de la muestra 10 (capa de engobe) en su lado posterior. Evidencia de bandas de Anatasa que son características a 147, 400, 519, y 641 cm-1. B) Espectros Raman de tres formas minerales de óxido de titanio (brookita, rutilo y anatasa) de manera arbitraria para mayor claridad.

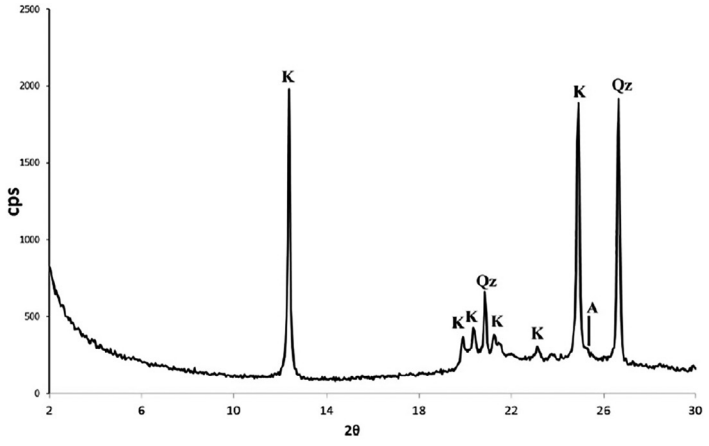

Fig.4: Patrón de XRPD de la muestra 10. La etiqueta K marca las líneas debido a la caolinita, Qz, las líneas de cuarzo y una línea de la anatasa.

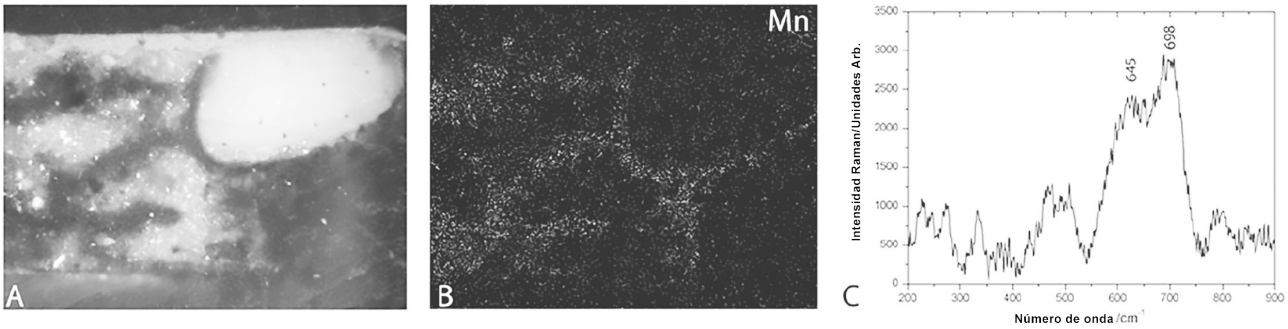

Fig.5: a) y b) son mapas EDS que muestran la distribución espacial de los elementos de manganeso en la sección transversal de la muestra 10; c) muestra el Espectro Raman del área de color negro.

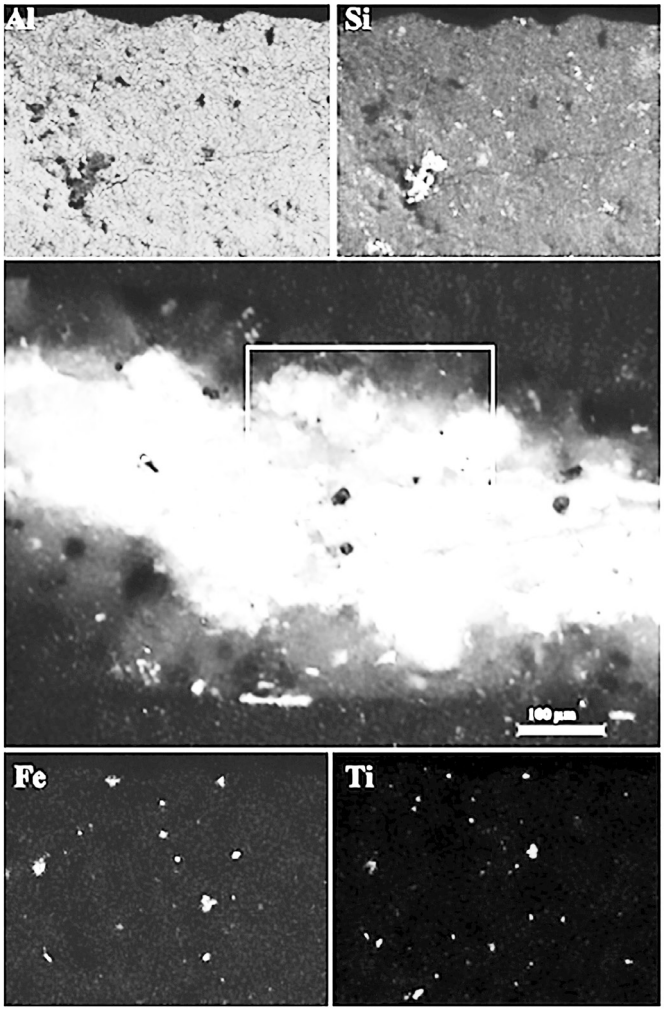

Fig.6: Mapa EDS que muestra la distribución espacial de los elementos Al, Si, Ti y Fe en correspondencia con el rectángulo blanco de la sección transversal de la muestra 12.

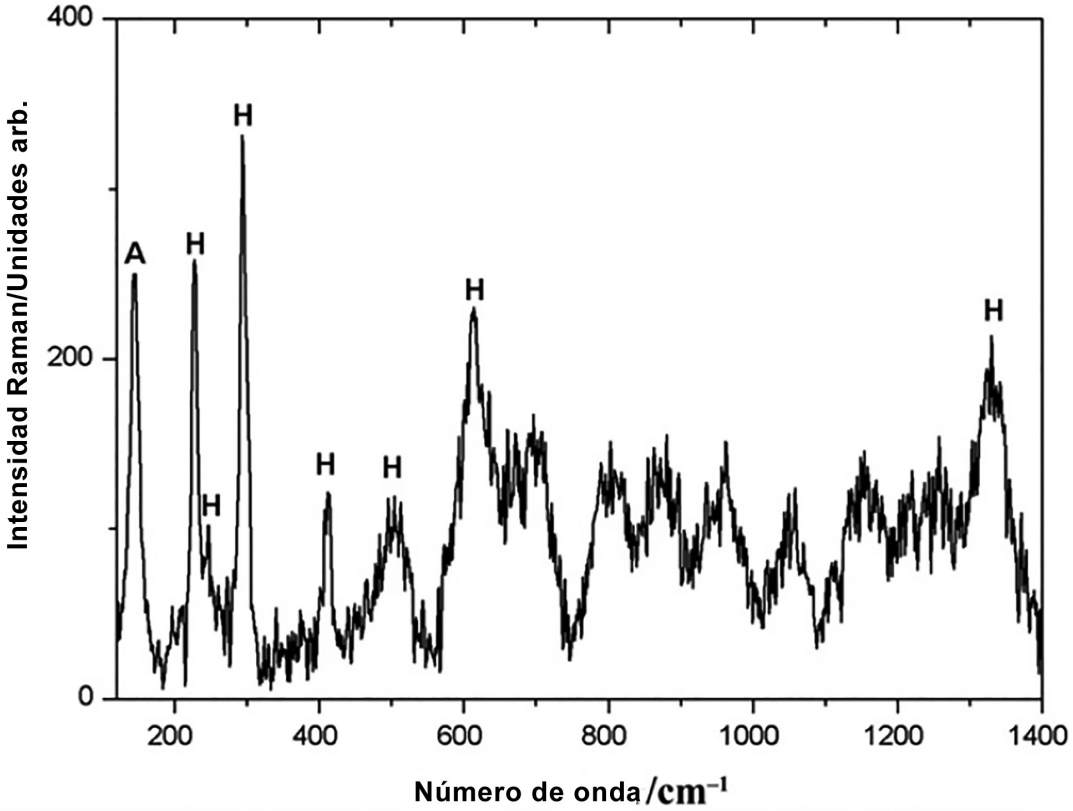

Fig.7: Espectro Raman de la decoración color rosa (muestra 11): las bandas de 147, 400, 519, y 641 cm-1 se atribuyen a anatasa, mientras que las bandas marcadas con H se asignan a hematita. La estructura de "diente de sierra", visible en el rango de 750-1300 cm-1, se debe a la transmisión del borde de filtro del aparato de medición, que es visible en el caso de baja dispersión de la muestra.