

**Identificación de Pigmentos de Pinturas Rupestres
en Paja Colorada, Prov. Vallegrande, Depto. de Santa Cruz**

Ian N.M. Wainwright y Mati Raudsepp

Boletín, Sociedad de Investigación del Arte Rupestre de Bolivia,
No° 22, 2008, 41–45



Identificación de Pigmentos de Pinturas Rupestres en Paja Colorada, Prov. Vallegrande, Depto. de Santa Cruz¹

Introducción

El sitio arqueológico de Paja Colorada se ubica a 2,5 km en línea recta del pueblo de La Laja en el municipio de Moro Moro, provincia de Vallegrande, departamento de Santa Cruz, Bolivia. El sitio consiste en una cueva con arte rupestre y su área inmediata circundante. Se encuentra a una altura de 2.165 m.s.n.m. en una zona de transición entre las regiones fisiográficas interandina y subandina. La cueva tiene una profundidad aproximada de 5,80 m, varía en altura entre 3 m en la entrada y 1,90 m en su parte final, en su punto medio la altura mide 3,50 m. La entrada de la cueva mide 4,50 m y está orientada hacia el sur-sudeste.

Se llevaron a cabo investigaciones arqueológicas y medidas de conservación de parte de la Sociedad de Investigación del Arte Rupestre de Bolivia (SIARB) y otros trabajos desde 1997 (Taboada et al. 2007). Se ha protegido la cueva y su arte rupestre mediante una reja de metal con una puerta cerrada que fueron construidas en la entrada de la cueva en el año 2003. Se permite el acceso a visitantes acompañados por un guía. Vandalismo ocurrió en el sitio en forma de graffiti pintados o incisos cerca de las pinturas rupestres o encima de ellas. Se realizó una limpieza de los graffiti en septiembre de 2007 (ver el artículo de Freddy Taboada en este Boletín). Existe exfoliación y desprendimiento de forma enérgica de la superficie rocosa en varias áreas de la cueva.

Se han registrado 131 elementos de “arte rupestre” en la cueva, entre pinturas rupestres, petroglifos y “cúpulas” o “tacitas” que fueron ejecutados en las tres paredes, el piso y el techo (denominados Paneles 1-5). La mayoría de las pinturas son monocromas, de color rojo, blanco o negro, pero también existen pinturas bicromas (rojo-blanco y rojo-amarillo), algunas de las cuales se hallan en superposición encima de manifestaciones anteriores. Entre los motivos se destacan una figura antropomorfa larga que sostiene un hacha o una especie de palo y varias figuras zoomorfas. También existen improntas negativas de manos y motivos abstractos.

El objetivo de la investigación que reportamos en este informe fue la identificación – a partir de una cantidad reducida de muestras – de los pigmentos de pintura roja, blanca y amarilla y cualquier otro componente inorgánico como acreciones minerales que podrían haberse formado

encima de las pinturas rupestres. Este estudio no incluyó la caracterización de componentes orgánicos de pintura o secciones transversales (“cross sections”) para estudiar la superposición de pinturas y acreciones minerales. Los análisis de las muestras fueron realizados en la Universidad de British Columbia (Electron Microbeam/X-ray Diffraction Facility, Dept. of Earth & Ocean Sciences, UBC – Structural Chemistry Facility, UBC).

Método Experimental

El muestreo

Se obtuvo la autorización para el muestreo de la Unidad Nacional de Arqueología (UNAR), Viceministerio de Desarrollo de Culturas. Ocho muestras de partículas microscópicas (PC1 a PC8) fueron removidas en septiembre del 2007 de áreas no prominentes de los Paneles 1 (pared este), 3 (pared oeste) y 5 (techo), dejándolas caer directamente en bolsas de plástico usando una navaja quirúrgica de acero inoxidable. Se obtuvo una muestra de roca de fuera de la cueva en la cercanía del Panel 1 para confeccionar una sección, realizar una descripción petrográfica y fotografía microscópica de parte del Dr. J. F. Harris de la empresa Vancouver Petrographics Ltd.

Espectrometría de Rayos-X SEM-EDS (“scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectrometry”)

Se pusieron granos fuertemente colorados de las muestras de pigmento sobre un sustrato adhesivo de carbón, cubierto con carbón evaporado para su conductividad; se examinó su composición química en un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 equipado con un espectrómetro Rayos-X (“Bruker AXS Quantax 200 energy-dispersive X-ray analysis system”). Había una pequeña cantidad de sus-trato como contaminante.

Difracción de Rayos-X

Como la muestra era relativamente larga, cantidades pequeñas de material con pigmentos de las muestras PC3 (rojo), PC7 (amarillo) y PC8 (rojo) fueron

¹ Traducción del inglés de Matthias Strecker y Freddy Taboada

molidas en un mortero de aluminio y puestas sobre portaobjeto de cuarcita (“zero-diffraction quartz plate”) con etano. Se coleccionaron datos convencionales por difracción del polvo con Rayos-X (“step-scan X-ray powder diffraction”) de 3 hasta 80° 2 θ con radiación de Co K α en un difractómetro (“Siemens (Bruker) D5000 Bragg-Brentano diffractometer”) equipado con un folio (“Fe monochromator foil”), “divergence slit” de 0,60 mm (0,3°), “incident- and diffracted-beam Soller slits” y un detector (“VANTEC-1 strip detector”). El tubo largo de enfoque fino (“fine-focus Co X-ray tube”) era operado en 35 kV y 40 mA usando un ángulo inicial (“take-off angle”) de 6°.

Se pusieron algunos pocos granos del material fuertemente colorado de cada una de las ocho muestras encima de fibra de vidrio con epoxy; una cantidad pequeña de sustrato estaba presente como contaminante. Se coleccionaron datos del polvo por micro-difracción de Rayos-X entre 7 y 73° 2 θ con radiación Cu K α en un difractómetro (“Bruker AXS D8 Discover diffractometer”) con GADDS (“General Area Detector Diffraction System”) (Raudsepp 2008).

Resultados

Descripción petrográfica

La siguiente descripción del sustrato rocoso es del informe de J. F. Harris de la empresa Vancouver Petrographics Ltd. (2007). Se trata de roca arenisca sub-arcosica de color café con la siguiente distribución estimada de minerales: 80% cuarcita, 8% plagioclasa, 4% K-feldespato, 2% sericita, 1% biotita, 5% sub-opaco o limonita. “(La roca)... tiene características macroscópicas de una arenisca homogénea de color café, ligeramente endurecida. Una estructura laminar apenas visible sugiere estratificación con estructura no deformada. El análisis de una sección delgada indica que se compone esencialmente de agregado compacto de granos sub-angulares hasta sub-redondos, de un tamaño de 30-250 micrómetros (μ m). Se trata predominantemente de cuarcita, pero también existe un componente adicional significativo de granos de plagioclasa de tamaño parecido y K-feldespato (“microclina”) reconocibles por su patrón distinto de láminas unidas (“twinning”). Otros complementos menores son sericitas y biotitas menores visibles como escamas delgadas esparcidas, con una sub-orientación intergranular. Se observaron granos de minerales máfico² (horblenda, clorita y turmalina) como rasgos excepcionales. El color acentuado amarillo-café de la roca es causado por la presencia de un componente evasivo de material sub-opaco, supuestamente se trata de limonita terrosa (ocre) que llena una porosidad intergranular, existe como capa

delgada encima de granos de cuarcita y feldespato, mancha y sustituye algunas de las escamas de mica. Podría ser el resultado de la oxidación, por el desgaste supergénico atmosférico, de un componente menor de material original glauconítico.” (Harris 2007)

Resultados de SEM-EDS y XRD

Los resultados de SEM-EDS y XRD se presentan en la Tabla 1. Los difractogramas de Rayos-X fueron analizados usando la base de datos PDF-4 del Centro Internacional para Datos de Difracción y “Search-Match” software de Bruker AXS. Se cubrieron las muestras de SEM-EDS con carbón para su conductividad; existe una componente de carbón (C) en el espectro.

Se identificó el pigmento rojo de la muestra PC3 como mezcla de hematita y goethita. Esta muestra incluyó también cuarcita, gibsita, yeso y calcita, que podrían haber estado presentes en el pigmento original o en el sustrato o como acreciones más tardías. La muestra PC8 también contiene pigmento rojo de una fase de óxido de hierro, probablemente hematita. La muestra PC7 de pigmento amarillo contiene goethita como también cuarcita, caolinita e illita/moscovita. Este pigmento podría ser el resultado de una mezcla intencional de goethita con estos minerales blancos de arcilla. La muestra contiene también whewhellita.

El pigmento blanco de las muestras PC2 y PC5 es una mezcla de caolinita e illita/muscovita con cuarzo y yeso (PC5 también contiene whewhellita). La muestra PC6, que consiste en una acreción blanca con inclusiones de color rojo y amarillo-café es mayormente yeso, whewhellita y gibsita con cantidades menores de cuarzo, calcita y caolinita.

Parece que la muestra de acreción de superficie negra, PC1, está compuesta de material carbonatado amorfo. No se identificaron minerales de color negro como pirolusita (“negro de manganeso”). La muestra también incluye cuarzo, yeso, “boehmite”, gibsita, wedelita y whewhellita. Esta muestra podría ser el resultado de una acreción de hollín negro proveniente de un fuego. La presencia de calcio (Ca) y fósforo (P) en el espectro SEM-EDS sería consistente con negro de hueso (“bone black”, “hydroxyapatite”), sin embargo no se ha podido confirmar esto.

Discusión

Los pigmentos identificados en Paja Colorada - hematita, goethita, caolinita e illita/moscovita – también han sido identificados en sitios de pintura rupestre en otros

² conglomerado de magnesio y hierro, de color oscuro

países. Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y goethita ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) han sido identificados por XRD y SEM-EDS en muchos sitios de arte rupestre incluyendo sitios en la Argentina, Canadá, Australia y los EE.UU. (ver, por ejemplo, Aschero 1985, Iñiguez y Gradin 1977, Barbosa y Gradin 1987, McKee y Thomas 1973, Wainwright et al. 2000, 2002a, 2002b). Normalmente se refiere a los pigmentos cuyo colorante principal es hematita o goethita como “pigmentos de óxido férrico” o “pigmentos de tierra férrica”. En los estudios de arte rupestre muchas veces se denomina estos pigmentos “ocre rojo” o “ocre amarillo”. Son ubicuos en su naturaleza, se los encuentra de forma dividida finamente y adecuado para su uso inmediato con preparación mínima. La hematita, en particular, es extremadamente estable químicamente y respecto a su temperatura. No se observaron en Paja Colorada minerales “oxyhydroxide” tal como lepidocrocita, maghemita o “akaganeite” que fueron identificados en otros estudios (Iñiguez y Gradin 1977, Walton y Dolanski 1976, Zolensky 1982).

El pigmento blanco usado en Paja Colorada es una mezcla de caolinita e illita/muscovita. Estos minerales se encontraron en dos muestras. Kaolinita e illita/muscovita fueron encontrados por Watchman et al. (1993) en sitios de arte rupestre de Laura, North Queensland, Australia. Es posible que se utilizó un segundo tipo de mezcla de pigmento que incorpora yeso. Durante el muestreo se suponía de la observación visual que la muestra PC4 era de un área pintada. Esta muestra incluye yeso como también gipsita. Sin embargo, otra explicación es que el yeso resulta de la formación de una acreción encima de pintura rupestre. Acreciones de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) han sido observadas en muchos sitios de arte rupestre (Herranz et al. 2006, Scott y Hyder 1993, McKee y Thomas 1973). Las condiciones ambientales en el pasado – tales como niveles superiores de humedad o filtración de agua a la cueva – podrían haber causado la formación de una acreción de yeso.

Cinco de las ocho muestras analizadas contenían el mineral de calcio oxalato wedelita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o whewellitita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o ambos. Oxalatos de calcio han sido identificados anteriormente en sitios de arte rupestre y otros sitios arqueológicos (Scott y Hyder 1993, Wainwright et al. 2002b). En Paja Colorada podrían resultar de deposiciones debido a procesos microbiológicos del pasado involucrando algas, hongos o líquenes (Hess et al. 2008, Russ et al. 1995, 1999, Watchman 1991). Esto podría indicar que la cueva tenía condiciones ambientales muy diferentes. Por la presencia de oxalatos también surge la posibilidad de datar el arte rupestre a través de la datación de las acreciones de oxalato (Herranz et al. 2006). De una manera parecida, podría haber una concentración suficiente de depósitos carbonatados en partes de la cueva que harían posible la datación radiocarbónica (^{14}C) con la espectrometría de acelerador de masas (AMS) (Watchman et al. 2000).

Los resultados de este estudio sugieren que una investigación más detallada de la secuencia de las pinturas rupestres en Paja Colorada podría permitir a los especialistas investigar las posibilidades de datación relativa y absoluta usando el análisis de pigmentos, microanálisis de secciones transversales y datación AMS ^{14}C . Estas dataciones tentativas podrían ser correlacionadas con otros datos arqueológicos del sitio y sus alrededores como también con los datos de otros sitios de arte rupestre como aquellos donde han sido encontradas improntas negativas de manos incluyendo la Cueva de las Manos de la Patagonia argentina. Tales estudios serían complejos y requerirían fondos considerables pero probablemente significarían una contribución importante para entender mejor la arqueología y el arte rupestre en Vallegrande y en Bolivia.

Agradecimiento

Datos de SEM/EDS y difracción del polvo con Rayos-X (“X-ray powder diffraction”) fueron tomados en la Universidad de British Columbia (Electron Microbeam/X-ray Diffraction Facility, Dept. of Earth & Ocean Sciences, UBC), Vancouver, Canadá. Datos de difracción del polvo con Rayos-X (“X ray powder diffraction”) fueron tomados por Anita Lam en la Facultad de Química Estructural, Depto. de Química de la UBC. Los autores agradecen a las siguientes instituciones y personas por su colaboración, interés y apoyo al proyecto: Sociedad de Investigación del Arte Rupestre de Bolivia (SIARB), Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada por su beca (Discovery Grant) otorgada a M. Raudsepp, Freddy Taboada Téllez, Matthias Strecker, Claudia Rivera y Primitivo Alanoca. El trabajo de campo para esta investigación se realizó como parte de una misión con la Canadian Executive Service Organization (CESO). Agradecemos especialmente al Gobierno Municipal de Moromoro, Prov. Vallegrande, Depto. de Santa Cruz, Bolivia.

Referencias

Aschero, C. A.: Nota sobre el uso de pigmentos minerales 1985 en el sitio CCP-5, Prov. de Santa Cruz, Argentina. En: Estudios en Arte Rupestre, Primeras Jornadas de Arte y Arqueología, El Arte Rupestre en Chile, Santiago, 1983 (C. Aldunate del S., J. Berenguer R. y V. Castro R., eds.): 13-24. Museo Chileno de Arte Precolombino, Santiago (con apéndice de C. E. Barbosa y G. E. Rial, Análisis mineralógico por difracción de rayos X de muestras de pintura de Cerro Casa de Piedra, sitio CCP-5. Provincia de Santa Cruz, República Argentina).

- Barbosa, C. E. y C. J. Gradín: Estudio composicional por difracción de rayos X de los pigmentos provenientes de la excavación del Alero Cárdenas (Provincia de Santa Cruz). En: *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología, Nueva Serie* 17(1): 143–171. Buenos Aires.
- Harris, J. F.: Unpublished petrographic description of rock sample from Paja Colorado, Bolivia. Ms. Report 07099, Vancouver Petrographics Ltd., Vancouver.
- Hernanz, A., J. M. Gavira-Vallejo y J. F. Ruiz-López: Introduction to Raman microscopy of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain. En: *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(10), 1054-1062.
- Hess, D., D. J. Coker, J. M., Loutsch y J. Russ: Production of oxalates in vitro by microbes isolated from rock surfaces with prehistoric paints in the Lower Pecos Region, Texas. En: *Geoarchaeology*, 23(1), 3–11.
- Iñíguez, A. M. y C. J. Gradín: Análisis mineralógico por difracciones de rayos X de muestras de pinturas de la Cueva de las Manos, Estancia Alto Río Pinturas (Provincia de Santa Cruz). En: *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología, Nueva Serie*, 11: 121–128. Buenos Aires.
- McKee, E. H. y D. H. Thomas: X-ray diffraction analysis of pictograph pigments from Toquima Cave, Central Nevada. En: *American Antiquity*, 38(1), 112–113.
- Raudsepp, M.: Scanning Electron Microscope/Energy-dispersion X-ray and X-ray Powder Diffraction Analysis of Pigments from Paja Colorada. Ms. Department of Earth and Ocean Sciences, The University of British Columbia, Vancouver, British Columbia.
- Russ, J., R. L. Palma, D. H. Loyd, D. W. Farwell y H.G.M. Edwards: Analysis of the rock accretions in the Lower Pecos region of southwest Texas. En: *Geoarchaeology*, 10(1): 43–63.
- Russ, J., W. D. Kaluarachchi, L. Drummond y H.G.M. Edwards: The nature of a whewellite-rich rock crust associated with pictographs in southwestern Texas, *Studies in Conservation*, 44(2): 91–103.
- Scott, D.A., S. Scheerer, y D.J. Reeves: Technical examination of some rock art pigments and encrustations from the Chumash Indian site of San Emigdio, California. En: *Studies in Conservation*, 47(3): 184–194.
- Scott, D. A. y W. D. Hyder: A study of some Californian Indian rock art pigments. En: *Studies in Conservation* 38(3): 155–173.
- Spades, S. y J. Russ: GC-MS analysis of lipids in prehistoric rock paints and associated oxalate coatings from the Lower Pecos region, Texas. En: *Archaeometry*, 47(1): 115–126.
- Taboada Téllez, F., M. Strecker, C. Rivera Casanovas e I. N. M. Wainwright: Preservación de los sitios de arte rupestre de Vallegrande, Depto. de Santa Cruz (Bolivia) y su aprovechamiento para el turismo sostenible. Ms. SIARB, La Paz.
- Wainwright, I. N. M., K. Helwig, M. M. Podestá y C. Bellelli: Analysis of pigments from rock painting sites in Rio Negro and Chubut Provinces. En: *Arte en las Rocas: Arte Rupestre, menhires y piedras de colores en Argentina* (M. M. Podestá y M. de Hoyos, eds.): 203-206. Sociedad Argentina de Antropología y Asociación Amigos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano, Buenos Aires.
- Wainwright, I. N. M., K. Helwig, D. S. Rolandi, C.A. Aschero, C. Gradín, C., M. M. Podestá, M. Onetto, M. y C. Bellelli: Identification of pigments from rock painting sites in Argentina. en: *L'art avant l'histoire: La conservation de l'art préhistorique, 10^{es} journées d'études de la Section française de l'institut international de conservation*: 15-24. Paris.
- Wainwright, I. N. M., K. Helwig, D. S. Rolandi, C. Gradín, M. M. Podestá, M. Onetto y C. A. Aschero: Rock paintings conservation and pigment analysis at Cueva de las Manos and Cerro de los Indios, Santa Cruz (Patagonia), Argentina. En: *Preprints, ICOM Committee for Conservation, 13th Triennial Meeting, Rio de Janeiro* (R. Vontobel, ed.), vol. 2: 582-589. James and James (Science Publishers), Londres.
- Walston, S. y J. Dolanski: Two painted and engraved sandstone sites in Australia. En: *Studies in Conservation* (21)1: 1–17.
- Watchman, A. L.: Age and composition of oxalate-rich crusts in the Northern Territory, Australia. En: *Studies in Conservation* 36(1): 24–32.
- Watchman, A. L., B. David, I. J. McNiven y J. M. Flood: Micro-archaeology of engraved and painted rock surface crusts at Yiwarlarlay (the Lightning Brothers site), Northern Territory, Australia. En: *Journal of Archaeological Science*, 27(4): 315–325.

Watchman A., J. Sirois y N. Cole: Mineralogical examination of Aboriginal rock-painting pigments near Laura, North Queensland. En: Archaeometry, Current Australasian Research, Occasional Papers in Prehistory, no. 22: 141-150. Department of Prehistory, Research School of Pacific Studies, The Australian National University, Canberra.

Zolensky, M.: Analysis of pigments from prehistoric pictographs, Seminole Canyon State Historical Park. En: S. Turpin, Seminole Canyon: The Art and the Archaeology: 279-284. Texas Archeological Survey and The University of Texas at Austin.

TABLA 1

Muestra – tamaño - localización	Descripción de muestra	SEM-EDS	XRD	Resultados Principales
sustrato (PC4)	sustrato rocoso típico amarillo (referencia)	mayor: O, Si, Al, S, Ca, K, Fe, Mg, Na; menor: P, C de cubierta (“conductive coating”)		datos referenciales del sustrato de la muestra PC4
PC1 2 x 1 mm parte superior del Panel 1	acreción negra de la superficie rosa	mayor: O, Si, S, Ca, P, K; menor rasgos de K, Na, Mg, Fe; ninguna evidencia de elementos característicos de mineral negro	cuarzo, yeso, “boehmite”, gibsita, “weddellite”, whewhellita	posiblemente material amorfo de carbón con cuarzo, yeso, “boehmite”, gibsita, “weddellite”, whewhellita; faltan minerales de color negro
PC2 1 x 1 mm parte central del Panel 1	pigmento blanco	mayor: O, Al, Si y K consistentes con minerales blancos illita/moscovita, caolinita; menor: Na, Mg, S, Ti, Fe	cuarzo, yeso, caolinita, illita/moscovita; dominan caolinita y illita/moscovita	mezcla de caolinita y illita/moscovita con cuarzo y yeso
PC3 1,5 x 1 mm Panel 1, motivo 46	pigmento rojo	mayor: O, Fe indicando probablemente hematita; mayor: Mg, Al, Si, P, S; menor: Na, Ti	cuarzo, yeso, gibsita, hematita, calcita, goethita; presencia débil de hematita detectada por análisis Rietveld	mezcla de goethita y hematita con cuarzo, gibsita, yeso, calcita
PC4 2 x 1 mm	pigmento blanca (área frágil)	mayor: O, Si, Mg, Al, S, Ca, K, Fe; menor: Na, P	cuarzo, yeso, gibsita, whewhellita, calcita, caolinita; dominan yeso, whewhellita y caolinita	mayormente yeso; whewhellita y gibsita con cuarzo, calcita y caolinita
PC5 1 x 1 mm	pigmento blanco	mayor: O, Si, Al, K, Mg, Fe; menor: Na, P, S, Ca, Ti	cuarzo, yeso, whewhellita, caolinita, illita/moscovita; dominan caolinita y illita/moscovita	mezcla de caolinita y illita/moscovita con cuarzo, yeso, whewhellita
PC6 2 x 1 mm	acreción blanca (muy pequeña muestra con granos rojos, amarilla y café)	mayor: O, Si, Ca, Al, Fe, Mg; menor: Na, S, Cl, K, Ti	cuarzo, yeso, whewhellita, calcita, caolinita; dominan yeso, whewhellita y caolinita	mayormente yeso, pero abunda también óxido de hierro rojo y café; whewhellita, caolinita, cuarzo, calcita
PC7 2 x 1 mm Panel 1, parte inferior	pigmento amarillo	mayor: Si, O, Ca, Al, K; menor: Na, Mg, P, S, Cl; menor Fe, probablemente goethita	cuarzo, caolinita, illita/moscovita, whewhellita, goethita; prominente goethita para color amarillo	goethita con cuarzo, caolinita, illita/moscovita, whewhellita
PC8 2 x 1 mm Panel 1, encima de figura antropomorfa grande	partícula roja en pigmento rojo	mayor: Fe, O, Si, P, Ca; fase dominante es óxido de hierro, probablemente hematita; menor: Ca, P, Al, Mg, K	cuarzo, yeso, hematita; probablemente hematita por análisis Rietveld	probablemente hematita con cuarzo y yeso