

Bibliographica Americana

Revista Interdisciplinaria de Estudios Coloniales



DICIEMBRE 2021

17

SUMARIO

DOSSIER | pág. 3

La plástica del espacio religioso. El uso de pintura mural como articulador del aparato ornamental de los templos americanos, siglos XVI-XVIII
Juan Ricardo Rey Márquez

La agencia de las comunidades indígenas en la configuración de la pintura mural en las iglesias de la Ruta de la Plata, segunda mitad del siglo XVIII
Fernando Guzmán, Paola Corti, Marta Maier, Eugenia P. Tomasini, Magdalena Pereira, Gabriela Siracusano

La técnica pictórica en la pintura mural de la iglesia colonial de Orurillo (Perú)
Valeria Careaga, Gala Frecia Maudet, Diana Castellanos Rodríguez, Gabriela Siracusano, Marta S. Maier

Ilustración de tapa:

Pintura mural del interior de la Iglesia de Nuestra Señora de Copacabana de Andamarca, Oruro, Bolivia. En: Tomasini, Eugenia, "Procesos de identificación y caracterización de pigmentos usados en pintura mural andina colonial" de la presente edición.



Pintura mural, poder y materialidad en los baptisterios de Carabuco y Curahuara de Carangas, finales del s. XVIII
Camila Mardones, Carlos Rúa, Astrid Windus

Procesos de identificación y caracterización de pigmentos usados en pintura mural andina colonial
Eugenia Tomasini

Mantas, paredes y cuadros pintados en auxilio de las iglesias neogranadinas
Guadalupe Romero Sánchez, Adrián Contreras-Guerrero

Modelos para el dispositivo ornamental de los templos surandinos. Una hipótesis de trabajo sobre la pintura mural
Juan Ricardo Rey Márquez, Agustina Rodríguez Romero

ARTÍCULOS | pág. 93

Marmontel y su *Les Incas ou la destruction de l'empire*: leyendo Crónicas de Indias durante el último tercio del siglo XVIII
Fernanda Macchi

Ceremonial de la Audiencia de Buenos Aires de finales del siglo XVIII. Protocol of the Justice Court of Buenos Aires in the late 18th century
F. Javier Campos y Fernández de Sevilla

Ángela Carranza, revisitada: teología y vida
Juan C. Sánchez Sottosanto

Programa Nacional de Bibliografía Colonial

Biblioteca Nacional Mariano Moreno
Agüero 2502, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (C1425EID)
República Argentina
Tel.: 54 (011) 4808-6000, int. 1356

PROCESOS DE IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS USADOS EN PINTURA MURAL ANDINA COLONIAL

Eugenia Tomasini
CONICET / Centro Materia, UNTREF - Argentina
etomaisini@untref.edu.ar

Resumen

El estudio de estas pinturas murales coloniales representa un paso importante para comprender la disponibilidad de las materias primas a las que los artistas del momento tuvieron acceso. Cuando se identifican los pigmentos en este tipo de imágenes es importante determinar su origen, lo que permite establecer relaciones culturales y geográficas. Las pinturas murales coloniales se encuentran en iglesias situadas en una antigua carretera comercial que unía las ciudades de Potosí en Bolivia con Arica en Chile, conocida como la Ruta de la Plata, entre los siglos XVI y XVIII. Se presentarán aquí los resultados sobre la aplicación de diferentes técnicas analíticas que formaron parte de los procesos de identificación y caracterización de los pigmentos rojos, amarillos, naranjas, azules, negros y verdes, y que permitieron determinar la técnica de pintura mural usada. Los estudios se realizaron sobre micromuestras extraídas de los murales utilizando la espectroscopia micro-Raman e infrarroja (FTIR-ATR), complementada con la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopia electrónica de barrido con análisis espectroscópico de dispersión de energía (SEM-EDS). En este trabajo se presentan estudios químicos realizados, entre los cuales algunos fueron publicados, sobre muestras de pintura mural de algunas iglesias andinas de la Ruta de la Plata. Estos estudios se vinculan con un proyecto llevado a cabo en conjunto con investigadores de Chile, Bolivia y Argentina, y se destacan por ser el resultado de un trabajo sinérgico entre profesionales de la química, historia y conservación, basada en la discusión inmediata e interdisciplinaria de los resultados que se obtienen con aportes valiosos desde cada área.

Palabras clave: Murales andinos coloniales - pigmentos - técnicas analíticas - Ruta de la Plata

Abstract

The study of these colonial wall paintings represents an important step towards understanding the availability of the raw materials to which the artists of the time had access. When pigments are identified in such images, it is important to determine their origin, which allows cultural and geographical relationships to be established. Colonial mural paintings are found in churches located on an ancient trade road that connected the cities of Potosí in Bolivia with Arica in Chile, known as the Silver Route, between the 16th and 18th centuries. The results of the application of different analytical techniques that were used in the processes of identification and characterisation of the red, yellow, orange, blue, black and green pigments, and which made it possible to determine the mural painting technique used, will be presented here. The studies were carried out on micro-samples extracted from the murals using micro-Raman and infrared spectroscopy (FTIR-ATR), complemented by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopic analysis (SEM-EDS). This paper presents chemical studies carried out, some of which have been published, on samples of mural paintings from some Andean churches along the Silver Route. These studies are linked to a project carried out jointly with researchers from Chile, Bolivia and Argentina, and stand out for being the result of synergistic work between professionals in chemistry, history and conservation, based on the immediate and interdisciplinary discussion of the results obtained with valuable contributions from each area.

Recibido: 14/07/21
Aceptado: 26/10/21

PROCESOS DE IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS USADOS EN PINTURA MURAL ANDINA COLONIAL

Introducción

Durante el período comprendido entre los siglos XVI-XVIII, se abrió una ruta comercial construida sobre antiguos caminos incaicos, llamada hoy “Ruta de la Plata”. Por aquí se transportaba azogue, mineral de sulfuro de mercurio, desde Huancavelica en el actual Perú y minerales de plata desde Potosí en lo que hoy es Bolivia hasta la ciudad hoy chilena de San Marcos de Arica en el océano Pacífico para salir rumbo a España vía El Callao y Panamá. Esta ruta no solo se usaba para el transporte de minerales, sino que también sirvió para comercializar bienes y productos recorriéndola en mulas y en llamas, ya que comunicaba ciudades importantes como Cuzco, Arequipa, La Paz y Sucre. Este movimiento importante de personas, ideas, bienes y culturas promovió, en los pueblos andinos del camino, los estilos arquitectónicos y artísticos de las principales iglesias de la Ruta de la Plata para contribuir y promover la evangelización de la población originaria (Guzmán et al. 2016). En esta zona se conservan iglesias con sus programas de murales coloniales de mediados del siglo XVIII: Nuestra Señora de Copacabana de Andamarca, Santiago de Curahuara de Carangas, Santiago de Callapa, y San José de Soracachi en Bolivia, así como San Andrés de Pachama en Chile, entre otras. Estas pinturas se encuentran en los muros de las naves y presentan decoraciones con jarrones de flores, frutas y aves, junto con iconografías religiosas que sirvieron para la evangelización de los pueblos indígenas durante el dominio español en esa región. A diferencia de otros murales antiguos de otras regiones, las pinturas que se estudian carecen de cambios cromáticos evidentes, alteraciones o fenómenos de degradación de los materiales pictóricos utilizados. En este caso, las condiciones climáticas y atmosféricas resultaron ser agentes naturales de preservación. La geografía de la zona andina donde se encuentra esta ruta es muy particular, ya que muchas de las iglesias se encuentran en pueblos a más de 3000 metros sobre el nivel del mar y el clima es muy seco con temperaturas extremas. Fundamentalmente, debido a este clima y la poca concurrencia de personas fueron los factores que ayudaron a mantener una atmósfera invariable influyendo positivamente sobre las pinturas.

El estudio material del patrimonio cultural colonial andino es un tema de actualidad debido al creciente interés que ha despertado en los últimos años por su contribución al conocimiento de la historia cultural y social de esta región. En este contexto resulta importante el intercambio del conocimiento y la información que pueden brindar los estudios químicos y físicos abordados en forma integral e interdisciplinaria. En las últimas décadas, el desarrollo de nuevas técnicas analíticas y el avance de la investigación desde las ciencias exactas y naturales en el campo de los materiales usados en objetos con valor cultural e histórico, ha hecho significativas contribuciones a la historia del arte, la arqueología y la conservación, de bienes culturales que presentan un gran desafío por ser únicos e irremplazables (Madariaga 2015). Estos objetos, creados utilizando una amplia variedad de materiales, exhiben una heterogeneidad que se manifiesta en distintas escalas por lo que su estudio como sistemas complejos requiere el uso de técnicas de análisis complementarias no invasivas o que requieran únicamente la toma de micromuestras. (Trentelman 2017). El estudio de estas pinturas murales representa un paso importante para comprender la disponibilidad de las materias primas, en particular los pigmentos, a las que los artistas tenían acceso ya que cuando se identifican los pigmentos es importante determinar su origen, lo cual permite establecer relaciones culturales y geográficas. La caracterización de los materiales utilizados en la fabricación de las pinturas murales junto con la identificación de la técnica pictórica constituye una contribución significativa al estudio del patrimonio artístico andino, que en muchos casos es el resultado de la fusión de los conocimientos precolombinos con las prácticas de la pintura europea. Los estudios materiales que se describen aquí se vinculan con distintos proyectos llevados a cabo por investigadores de Chile, Bolivia y Argentina.¹ Estos proyectos confluyen en el objetivo de estudiar las

1. Detalles de los proyectos interdisciplinarios, algunos finalizados, se detallan en la sección Agradecimientos del presente trabajo. Estos proyectos se articulan en el plano internacional con un proyecto del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICYT) de Chile dirigido por el Dr. Fernando Guzmán de la Universidad Adolfo Ibáñez de Santiago de Chile y con la participación de las Dras. Paola Corti y Magdalena Pereira, y de la Fundación Altiplano. En el mismo participa la Dra. Marcela Sepúl-

imágenes de los murales de las iglesias que formaron parte de las estrategias visuales usadas en la evangelización de la zona de la Ruta de la Plata en la época colonial (Guzmán et al. 2020). En este trabajo, entonces, se presentarán estudios químicos realizados, entre los cuales algunos fueron publicados, sobre muestras de pintura mural de ciertas iglesias, seleccionando, en este caso, los resultados obtenidos en la identificación de pigmentos, de manera en que derive en una revisión sobre el tema. Estas investigaciones se destacan por ser el resultado de un trabajo sinérgico y horizontal entre profesionales de la química, la historia y la conservación, basada en la discusión inmediata e interdisciplinaria de los resultados que se van obteniendo con aportes valiosos desde cada área.

Metodologías para el proceso de identificación

Teniendo como objetivo investigar los materiales y la técnica pictórica de los murales de iglesias de la Ruta de la Plata se fueron generando las preguntas formuladas desde la historia, la química y la conservación, que dieron origen a varias investigaciones publicadas en revistas especializadas (Tomasini, Siracusano y Maier 2012; Tomasini et al. 2012; Tomasini et al. 2016; 2018; 2021; Gómez et al. 2016). De estos trabajos, se presentará a continuación una mirada en relación con algunos estudios químicos.

Los primeros murales analizados corresponden a los de la iglesia andina de Nuestra Señora de Copacabana de Andamarca que está situada a 3800 msnm en el departamento boliviano de Oruro. El edificio fue construido en 1723 con cimientos de piedra y muros de ladrillo de adobe a partir de un mortero de barro y yeso. Más tarde, las paredes de la iglesia fueron decoradas con pinturas. Estas pinturas representan varios temas relacionados a los discursos escatológicos, incluyendo las almas devoradoras de Leviatán, San Miguel Arcángel, la Virgen del Carmen rescatando almas en el Purgatorio, escenas vitales para la evangelización católica en esta región. Del muro donde está representado San Miguel con la balanza y la boca abierta de Leviatán donde caen los réprobos, junto al camino al cielo y decoraciones con jarrones de flores, árboles y pájaros (Figura 1) se tomaron las primeras muestras en ser estudiadas en toda la región. En Bolivia también se encuentran a gran altura las iglesias de Santiago de Curahuara de Carangas, Santiago de Callapa y San José de Soracachi de donde se tomaron muestras de algunos murales. El programa de pintura mural de estas iglesias fue ejecutado durante la segunda mitad del siglo XVIII y se caracteriza por escenas de la vida de la Virgen, junto con santos e imágenes del infierno, también como en el caso de la iglesia de Santiago de Callapa se presentan decoraciones de flora y fauna. En estos casos distintas investigaciones rindieron trabajos con distintos enfoques y varios aún se encuentran en proceso de publicación (Tomasini et al. 2021; Rúa et al. 2018). Por otro lado, la iglesia de San Andrés de Pachama, ubicada en el pueblo de Pachama a 3423 msnm en la región de Arica-Parinacota en el extremo norte de Chile, fue construida en el siglo XVIII con muros de adobe. A finales de este siglo las paredes del interior de la iglesia fueron decoradas con pinturas con un programa iconográfico destinado a cristianizar los rituales de fertilidad de la tierra. Las representaciones de San Isidro, patrón de los campesinos, y San Cristóbal, protector de los árboles frutales, parecen cruciales para entender el significado de estas pinturas murales (Tomasini et al. 2018).

veda por parte del Laboratorio de Análisis e Investigaciones Arqueométricas (LAIA) de la Universidad de Tarapacá en Arica, Chile. En Argentina los proyectos de investigación son financiados por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica de Argentina, dirigido por las doctoras Gabriela Siracusano y Agustina Rodríguez Romero en el Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (MATERIA, IIAC) de la Universidad de Tres de Febrero, en colaboración con el Laboratorio de Investigación Aplicada a Materiales en Arte y Arqueología que dirige la Dra. Marta Maier en la Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a Química Orgánica (UMYMFOR) instituto del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICET) que funciona en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires en Argentina. Por último, cabe señalar que la colaboración establecida con el Ministerio de Culturas de Bolivia, y su jefe de restauración, el Prof. Carlos Rúa Landa permitió el desarrollo de estas investigaciones sobre el patrimonio artístico de la actual Bolivia.



Figura 1

Para reunir información sobre los materiales y la técnica pictórica, profesionales de la restauración y de la química recogieron con un bisturí fragmentos de las áreas coloreadas de las pinturas murales. Luego estas muestras, llamadas micromuestras, ya que tienen un tamaño de 2 o 3 mm de diámetro y de 1 a 3 mm de espesor, fueron incluidas en una resina acrílica polimérica transparente para preparar las estratigrafías o sección transversal. Para esto, las micromuestras incluidas fueron pulidas en una cara hasta quedar libre una sección transversal, observada mediante lupa estereoscópica, y estudiadas las distintas capas que las constituyen.²

Para identificar y caracterizar la paleta de colores e investigar la técnica de esta pintura mural se realizaron análisis con distintas técnicas. Para un análisis visual y morfológico se utilizó la microscopía óptica (MO) y la microscopía electrónica de barrido que con una sonda acoplada para espectroscopia de rayos X dispersiva en energía (SEM-EDS en sus siglas en inglés) permite a la vez un análisis elemental de la zona que se estudia³. También para un análisis elemental se utilizó *in situ* la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) mediante un equipo portátil (pFRX), como complemento en la elección de algunas zonas de muestreo y equipos de mesada de microscopía (μ -FRX) con los que pudieron obtenerse mapeos de la superficie de algunas muestras mediante la metodología de imagen.⁴ Las técnicas espectroscópicas vibracionales han sido las más usadas para la identificación de compuestos en todos los campos y en las últimas décadas han ganado un lugar importante en los laboratorios de instituciones donde se estudia patrimonio. La espectroscopia infrarroja, transformada de Fourier, en la modalidad de reflectancia total atenuada, (FTIR-ATR, en sus siglas en inglés) (Mazzeo et al. 2007) permite el análisis de pequeñas cantidades de muestra, sólidas y opacas y no requiere ningún tipo de preparación, mientras que la microespectroscopía Raman, es una técnica que permite analizar cualquier tipo de muestras y materiales, e incluso es óptima para analizar las capas de las estratigrafías (Rousaki y Vandenabeele 2021)⁵. Por otro lado, se encuentran las técnicas microdestruictivas

2. Las estratigrafías de todas las muestras estudiadas fueron realizadas por la Lic. en Conservación y Restauración Milagros Córdova en el Centro MATERIA (IIAC-UNTREF).

3. Se realizaron en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires en el laboratorio del Grupo LIAMA (UMYMFOR-CONICET) y en el Centro de Microscopías avanzadas (CMA), Buenos Aires, Argentina.

4. La técnica de FRX portátil fue usada solo por el equipo de LAIA, Universidad de Tarapacá, Arica, Chile, en la iglesia de San Andrés de Pachama y la técnica de imaging mediante FRX fue llevada a cabo por el grupo IBEA, Universidad del País Vasco, Bilbao, España.

5. La técnica de microespectroscopía Raman fue llevada a cabo en el Departamento de Química Fundamental en el Instituto de Química de la Universidad de San Pablo, San Pablo, Brasil; en el laboratorio de LAIA de la Universidad de Tarapacá, Arica, Chile; en

que requieren muy poca muestra pero solo pueden ser utilizadas en un único análisis, en general son útiles para identificar aglutinantes o colorantes orgánicos y entre las que se usaron se encuentran la cromatografía gaseosa (CG) y cromatografía gaseosa con espectrometría de masas (GC-EM)⁶.

El estudio material utilizando todas estas técnicas, en forma complementaria, se define metodológicamente como un estudio con enfoque multitécnico. Estas técnicas fueron aplicadas para estudiar las muestras de distintos murales mencionados aquí en diversas instituciones científicas, tecnológicas y académicas de distintos países, permitiendo la generación de un espacio de interacción que optimiza los recursos tecnológicos con los que cada una cuenta y así brindar un completo enfoque multitécnico.

Técnica de la pintura mural

Como se mencionó antes, las muestras de la iglesia de Nuestra Señora de Andamarca fueron las primeras en ser estudiadas en toda la región, por lo que aquí se resumen las observaciones sobre el estudio de la técnica mural empleada que luego se observa en la gran mayoría de los murales estudiados de las demás iglesias tanto en Bolivia como en Chile. Se comenzó con la observación del perfil estratigráfico de cada una de las estratigrafías de las muestras coloreadas mediante un análisis por microscopía óptica lo que resultó en la descripción por capas de la muestra como se observa en la Figura 2. Una primera inferior, coloreada y amorfa, que corresponde a restos de adobe provenientes de la pared de la iglesia que funciona como soporte de las pinturas. Este relleno se distingue por su composición heterogénea y pueden apreciarse visualmente en algunas de las muestras, restos de fibras vegetales, pequeñas piedras, también se observa cierta tonalidad roja. Estas características pueden tener alguna relación con los materiales de construcción de la iglesia y la forma tradicional de preparación del adobe, donde se utilizaron arcillas, *paja brava* y mucílago, un compuesto obtenido de cactus. Su composición elemental, determinada por el análisis SEM-EDS de las estratigrafías, está constituida principalmente por silicio, aluminio y calcio, característico de un suelo arcilloso. Se estudiaron las estratigrafías en el microscopio óptico mediante luz UV y no se observaron compuestos fluorescentes, como se muestra en la Figura 2.

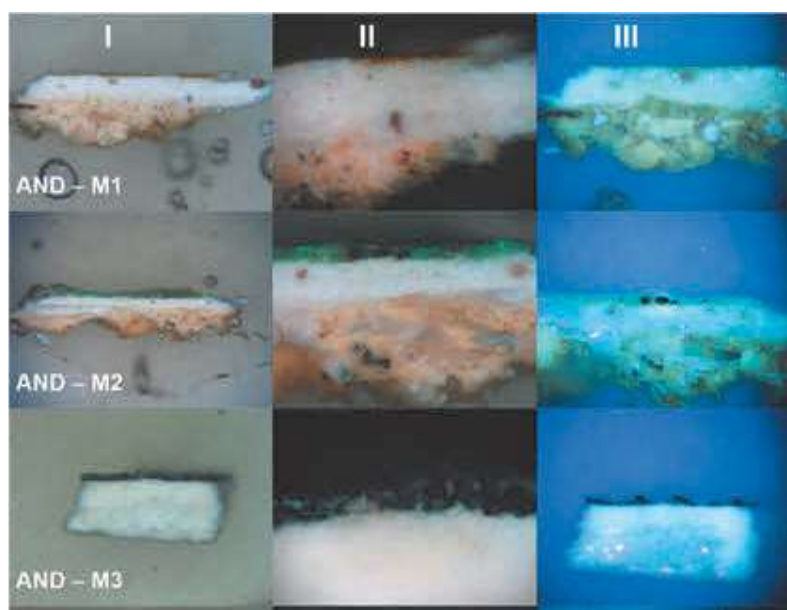


Figura 2

el Laboratorio de Espectroscopía Raman (LERa) del INQUINOA (CONICET) en la Universidad Nacional de Tucumán, Tucumán, Argentina y en los laboratorios del grupo IBEA, Universidad del País Vasco, Bilbao, España.

6. Estas técnicas cromatográficas fueron utilizadas por el grupo LIAMA en UMYMFOR (CONICET) en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

La capa blanca que se apoya sobre el soporte corresponde a la base de preparación, y se encontró en todas las muestras, se compone de dos capas que se diferencian en la textura como se muestra en la Figura 3: una primera capa angosta y blanca y una segunda mucho más ancha y heterogénea apoyada en el soporte. El examen detallado al microscopio electrónico (SEM) de la base en las estratigrafías confirmó la conformación de la base de preparación en estas dos capas y se puede apreciar en la Figura 3 también. Ambas capas se muestran heterogéneas con estructuras amorfas, pero difieren en el tamaño de las partículas. Su composición es muy similar con altas cantidades de calcio y azufre y cantidades menores de silicio y aluminio, lo que indica como principal componente un sulfato de calcio. Las capas blancas de todas las muestras de este mural fueron analizadas por microespectroscopía Raman y presentaron una banda importante en la zona de $1007\text{-}1014\text{ cm}^{-1}$ del espectro, característica de compuestos del sistema de los sulfatos de calcio con diferentes niveles de hidratación: como lo son el yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bassanita ($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4) (Tomasini et al. 2016; Prieto-Taboada et al. 2015). La Figura 4 muestra el espectro Raman de la capa pictórica y de la base de preparación de la muestra roja donde se muestra la banda de yeso a 1014 cm^{-1} . El análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) de la capa de preparación confirmó la presencia de sulfato de calcio a través de la observación de la presencia de las típicas bandas del anión sulfato y bandas típicas del agua de hidratación en el yeso y la bassanita. También se observaron bandas débiles en ciertas zonas del espectro que pueden ser indicativas de compuestos orgánicos probablemente utilizados como aglutinantes (Tomasini et al. 2016)⁷.

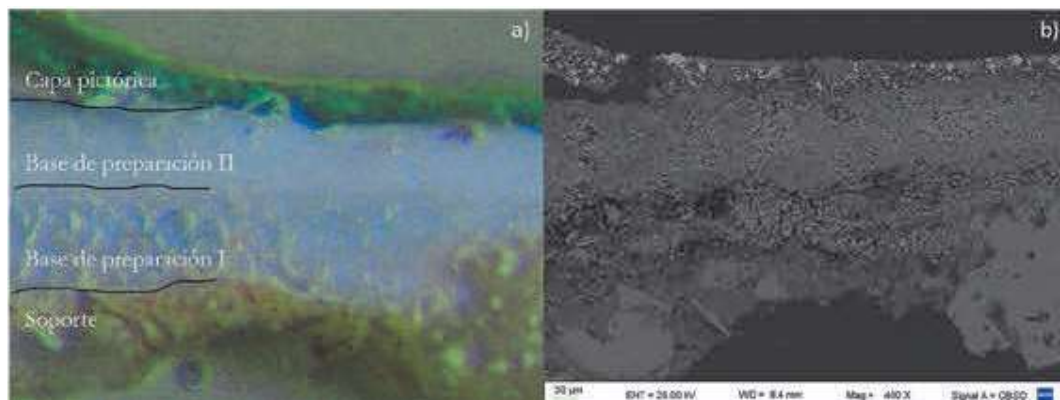


Figura 3

Para la identificación de los compuestos que se encuentran como aglutinantes tanto en la base de preparación como en los pigmentos, se realizaron experimentos en preparaciones de laboratorio con yeso y diversos aglutinantes para desarrollar una metodología que permitiera caracterizar este tipo de muestras. Este desarrollo implicó el análisis de lípidos y proteínas usando la técnica de Cromatografía Gaseosa (CG) y la de Espectrometría de Masa (EM), metodología posteriormente aplicada a las muestras de mural. Como resultado, pudieron identificarse ácidos grasos y colesterol, revelando el uso de una mezcla de aceite vegetal y huevo en la preparación del pigmento (Tomasini et al. 2016). Por otro lado, en la base de preparación se halló colágeno lo que indica, posiblemente, el uso de una cola animal especialmente en la capa más fina de la base de preparación (Levy y Maier 2020; Levy et al. 2018). Aunque el yeso en un medio proteico era una práctica característica para la fabricación de la escultura policroma en Italia y España, el uso de una capa de preparación de yeso en pintura mural es poco común, siendo los carbonatos de calcio el material de preferencia para ese uso. Es probable es que la cola animal se aplicara como imprimación sobre la capa de yeso y luego se utilizaran pigmentos mezclados con huevo y aceite para colorear los diferentes motivos. Estas observaciones revelan una técnica de pintura muy simple que consistía en la aplicación de una fina capa de

7. La experiencia demuestra que si en una misma zona, una vez identificado el pigmento, y sobre todo si es inorgánico, estas bandas observadas, que corresponden inequívocamente a compuestos orgánicos, pueden ser asociadas a los aglutinantes, a su vez pueden tener orígenes diferentes como lípidos, proteínas, etc. Por otro lado, estos compuestos se degradan fácilmente con lo que la identificación se vuelve más difícil aún.

pigmento sobre una capa de base de preparación, que se empleaba directamente sobre el revoque de la pared de adobe. Además, una clara diferenciación entre la capa de pigmento y la base de preparación apunta a una técnica de *secco* (temple), que requiere un medio aglutinante para fijar los pigmentos sobre el yeso seco (Pacheco 1982). Los pigmentos hallados y las metodologías usadas para su identificación y caracterización se describirán en las secciones siguientes y se presenta un resumen en la Tabla 1. Estas conclusiones acerca de la técnica de la fabricación del mural de la iglesia de Nuestra Señora de Copacabana se fueron repitiendo para el estudio de todos los murales encontrados en las iglesias de la Ruta de la Plata. Este procedimiento constituye un aporte a la historia del arte, al permitir la discusión sobre el uso diferencial de técnicas de pintura mural en las regiones del Collao y la Ruta de la Plata.

COLOR	MATERIALES IDENTIFICADOS
Amarillo	Óxidos de hierro (goethita) / Oropimente
Naranja	Óxido de hierro (hematita)/ Oropimente y Hematita
Rojo	Óxido de hierro (hematita)/ Bermellón/ Carmín
Negro	Carbón vegetal
Azul	Índigo / Esmalte
Verde	Sulfatos básicos de cobre (antlerita/brocantita)

Tabla 1: Compuestos identificados en la capa pictórica de las muestras estudiadas de murales de las iglesias ubicadas en la Ruta de la Plata.

Amarillos, naranjas y rojos

En general, el primer análisis que se realiza a las muestras y a sus estratigrafías para identificar los materiales usados como pigmento son los que dan información elemental⁸. Entonces gracias a los análisis por SEM-EDS se puede tener una estimación de la clase de material. Sin embargo, la técnica definitiva para aproximarse más al compuesto específico usado suele ser la espectroscopía Raman. Gracias a estas técnicas aplicadas sobre las estratigrafías de las muestras de la iglesia de Nuestra Señora de Copacabana de Andamarca, se revelaron una serie de óxidos de hierro usados como pigmentos ocre, así como en la gama que va del amarillo –la limonita y la goethita– al naranja y el rojo –hematita– (Tomasini et al. 2016). Las tierras amarillas o rojas, claras y oscuras, son muy utilizadas como pigmentos para estos colores en la región andina, como es el caso de la hematita o la almagra y han sido identificadas como pigmentos en las pinturas coloniales (Seldes, Abad y Maier 1998; Seldes et al. 2002; Siracusano 2005; Gómez et al. 2010) así como para la base de preparación en la escultura policromada, comúnmente conocido como “bol arménico”⁹ (Maier, Gómez y Parera 2010; Tomasini et al. 2013). Las distintas tonalidades se logran gracias a la mezcla de estos óxidos con cuarzo, yeso o aluminosilicatos como arcillas blancas (por ej. micas y feldespatos) para obtener los naranjas, aunque muchas veces estas mezclas se encuentran disponibles en la naturaleza y especialmente en la zona andina. Estas se han observado en la mayoría de los murales donde se usan los tonos de ocre que, por lo general, se presentan con cuarzo o arcillas. Los análisis elementales de estos tipos de pigmento muestran mayor cantidad de silicio y aluminio, con cantidades menores de sodio, potasio y magnesio, pero particularmente de hierro, ya que muchas veces no se necesita gran cantidad de los óxidos de este elemento para dar su coloración característica (Genestar y Pons 2005). Sin embargo, es más fácil detectar la presencia de estos óxidos por microespectroscopía Raman. Por ejemplo, en el espectro obtenido para la muestra roja que se ve en la Figura 4 se observan las bandas ubicadas en los números de onda 225, 292, 410, 610, y 1318 cm^{-1} junto con una banda débil en 657 cm^{-1} que han sido reportadas para estructuras desordenadas en la hematita natural ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (de Faria, Venâncio Silva, y de Oliveira 1997; Hernanz et al. 2012; Tomasini et al. 2016). Estos

8. El adjetivo “elemental” se refiere a la composición de elementos químicos de una muestra. Nota del editor.

9. El nombre de este material se refiere a su importación desde Armenia a Europa. Aunque el nombre se mantuvo con el tiempo, este dejó de indicar el origen para pasar a designar un tipo de arcilla. (N. del E.)

óxidos usados como pigmento se observaron también en murales de las iglesias de Santiago de Callapa, San José de Soracachi y San Andrés de Pachama (Tomasini et al. 2018; Rúa et al. 2018).

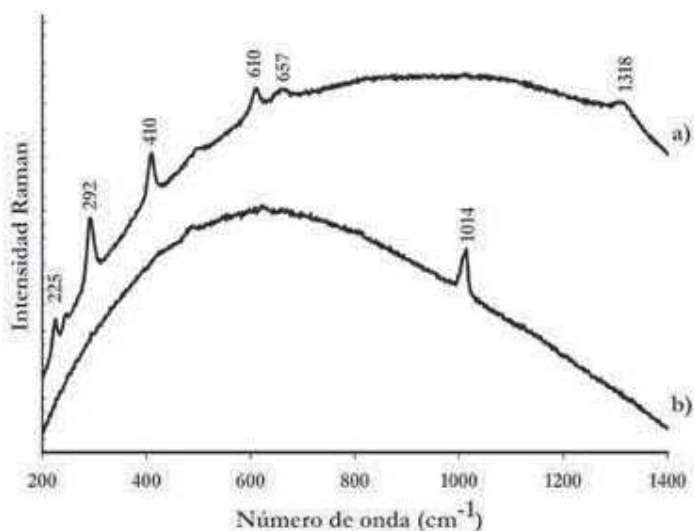


Figura 4

En otros murales como en el que se representa a San Miguel de la iglesia de San Andrés de Pachama el análisis SEM-EDS de la capa de pintura de una muestra amarilla indicó la presencia de azufre y arsénico, con cantidades menores de calcio, silicio y potasio. La identificación de arsénico para el color amarillo sugirió la presencia de oropimente, un sulfuro de arsénico (As_2S_3) (Tomasini et al. 2018). Este dato se confirmó con el análisis por microespectroscopía Raman de esa capa en la estratigrafía ya que este pigmento presenta un espectro muy característico (Frost, Martens y Klopogge 2002). El oropimente era uno de los pigmentos más apreciados y empleados en la paleta colonial andina, a pesar de su carácter venenoso (Siracusano 2005). No solo se utilizaba como color amarillo, sino también en mezclas con índigo o azul de Prusia para obtener diferentes tonos de verde (Seldes, Abad y Maier 1998; Seldes et al. 2002; Siracusano 2005; Maier, Gómez y Parera 2010; Marte et al. 2014). El oropimente se ha detectado también en la mayoría de las ilustraciones del manuscrito del siglo XVII de la *Historia General del Piru* de Murúa (Phipps, Turner y Trentelman 2010) y su hallazgo en objetos funerarios de una mujer encontrados en un antiguo enterramiento en Chorrillos en Chile (Ogalde et al. 2014) habla de la disponibilidad del oropimente como pigmento desde la época prehispanica en la región andina. En este mismo mural pudo identificarse una mezcla de oropimente y hematita para obtener el tono anaranjado de algunas zonas y esta fue la primera vez que se identificó esta mezcla en zonas de este color en el arte colonial (Tomasini et al. 2018).

Otro pigmento rojo muy usado en la zona andina es el bermellón que es un pigmento sintético que se obtiene al tostar una mezcla de mercurio y sulfuro, pero que puede hallarse en la naturaleza como mineral con el nombre de cinabrio (HgS) (Gettens, Feller y Chase 1993). La identificación de este pigmento rojo es inequívoca tanto por SEM-EDS como por espectroscopía Raman (Frost, Martens y Klopogge 2002) y se encontró en los murales de las iglesias de San Andrés de Pachama, Curahuara de Carangas y San José de Soracachi, y en otros de la Ruta de la Plata, junto con la presencia de hematita en otras zonas (Tomasini et al. 2018; Rúa et al. 2018). Aunque en general los estudios analíticos realizados no diferencian entre el cinabrio y el bermellón, en estas muestras se advirtió la presencia de impurezas, como compuestos con silicio, silicatos o sílice, que pueden estar ocasionalmente asociadas al mineral indicando un origen natural (Gettens, Feller y Chase 1993; Nöller 2015). La fuente de cinabrio en América eran las minas de Huancavelica en Perú, que ya para el siglo XVIII se habían agotado, aunque también se había explotado en otras minas cerca de Guamanga en Perú (Burger, Lane y Cooke 2017) y su uso previo antes de la llegada de los españoles a la región está probado en contextos mortuorios y sobre todo como pintura corporal en Perú en rituales y ceremonias sagradas (Siracusano 2005; Cesareo et al. 2010; Galli et al. 2011) y luego, vuelve a aparecer en varias pinturas y esculturas policromadas coloniales como es muy sabido (Seldes, Abad y Maier 1998; Seldes et al. 2002).

Por otro lado, también en el mural de la iglesia de San Andrés de Pachama se observó el uso de un color rojo oscuro donde el análisis elemental de las superficies de micromuestras mediante SEM-EDS indicó la presencia de calcio, azufre, silicio y aluminio, junto con pequeñas cantidades de otros elementos como sodio, potasio, hierro, fósforo, magnesio y cloro. Este resultado mostró que el origen del color no correspondía a ninguno de los compuestos antes mencionados, ya que no se identificó un elemento cromóforo como el hierro, el mercurio o el arsénico, lo que sugirió la presencia de un compuesto orgánico. Efectivamente, mediante el uso de espectroscopía Raman sobre la zona coloreada se identificó el uso de carmín, una laca roja preparada a partir del ácido carmínico, el principal glucósido de antraquinona que se encuentra en el insecto *Dactylopius coccus* Costa conocido como cochinilla (Guzmán et al. 2016; Tomasini et al. 2016; 2018; Svobodová et al. 2012). Para confirmar la presencia de este compuesto orgánico se realizó la técnica cromatográfica de alta resolución (comúnmente identificada por siglas en inglés HPLC) en forma destructiva y con preparación previa pero sobre una parte de la micromuestra y cuya forma de detección mediante espectroscopia UV mostró la coincidencia con la presencia de ácido carmínico (Tomasini et al. 2018; 2016; Maier et al. 2020). Volviendo al análisis elemental, se pudo determinar, ante la presencia de carmín, que el azufre, aluminio y potasio sugiere el uso de alumbre ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) como mordiente aplicado en la preparación de la laca, una sal bastante usada como sustrato según recetas históricas europeas (Kirby, Spring y Higgitt 2005). La presencia de fósforo, magnesio y cloro en la muestra es contribución de la materia prima del colorante, específicamente de la composición misma del insecto. La cochinilla se ha utilizado como tinte textil desde la época preincaica y como pigmento en pinturas, esculturas y en objetos textiles coloniales de los siglos XVII y XVIII (Siracusano 2005; Seldes, Abad y Maier 1998; Siracusano y Maier 2015). Este hallazgo añade nueva información sobre el uso de la laca de ácido carmínico como pigmento en una pintura mural colonial.

Negros

Cuando se estudiaron por primera vez los pigmentos negros de murales mediante análisis elemental de las superficies de las muestras por SEM-EDS se observó que el alto porcentaje de carbono presente y la ausencia de elementos como manganeso o hierro suponía la presencia de un pigmento negro basado en carbono. La muestra negra tomada del rostro con escamas del Leviatán del mural de la iglesia de Copacabana de Andamarca indica que fue creada a partir de trazos negros entre los que se intercalan zonas verdes (Figura 1). Como tradicionalmente se identificaban como negro de carbón o *carbon black* cuando no se identificaban minerales como compuestos de manganeso o hierro, a partir de una serie de preguntas preliminares, se planteó avanzar en la posibilidad de una mayor definición de los pigmentos negros en cuanto a su caracterización material y brindar posibles caminos para identificar pigmentos basados en carbono a través del uso de diferentes técnicas. Esta propuesta fue enriquecida por el cruce con distintas fuentes históricas que permitieron avanzar sobre el estudio de las prácticas asociadas a la manufactura de estos pigmentos y, al mismo tiempo, proporcionaron indicios de la significación simbólica del color negro en el período colonial (Tomasini et al. 2020).

Dado que este grupo de pigmentos históricos negros basados en carbono han sido usados y descriptos en regiones, tiempos y espacios diferentes, el primer paso fue utilizar una definición que acompañara la caracterización material, y que al mismo tiempo simplificara la terminología. Para esto, resultó útil la clasificación propuesta por Winter en 1983, quien define subgrupos según el material de partida para la fabricación de los pigmentos (Winter 1983; Eastaugh 2013), ya que muchos están compuestos por sustancias formadas a partir de la quema o la pirólisis de materiales de origen biológico donde se obtienen productos sólidos altamente carbonizados. De acuerdo con esta clasificación se distinguieron los siguientes grupos: carbones cristalinos (naturales o artificiales, como el grafito), carbones de llama (negro de humo, bistre), carbones vegetales (*chars*, en inglés como carbón vegetal, negro de vino), coques (bitumen, negro de huesos) y se incluyeron las tierras negras (Cassel y Van Dyck). Se estudiaron, entonces, un grupo de pigmentos negros basados en carbono de referencia adquiridas a Zecchi, Belle arte e restauro (Florencia, Italia) y a Kremer Pigment (Aichstetten, Alemania) e incluso se trabajó con carbón vegetal comercial (típicamente usado para cocinar a las brasas) que es la carbonización de madera de la especie *prosopis sp.* (Tomasini, Siracusano y Maier 2012). Si bien se recomienda el uso combinado de técnicas, se realizó un análisis detallado con cada

técnica, de modo de poder obtener la máxima información posible para la identificación de cada pigmento, ya que estos muchas veces están formados por una mezcla muy compleja con material orgánico e inorgánico. Entre las técnicas utilizadas para el desarrollo de una metodología adecuada para la identificación y caracterización de estos pigmentos SEM-EDS y la difracción de rayos X (DRX) que son técnicas usadas tradicionalmente pero que, muchas veces, los resultados que se obtienen resultan ambiguos, debido a que poseen algunas limitaciones. Para obtener información más precisa sobre la composición, se incorporaron las técnicas espectroscópicas vibracionales, técnicas bien establecidas ya para la identificación de pigmentos y otros materiales del legado cultural e histórico (Rousaki y Vandenabeele 2021; Arana y Madariaga 2021). Asociada a la espectroscopía infrarroja, la técnica de FTIR-ATR es una técnica muy recomendable para el estudio de materiales de alta absorptividad¹⁰ como son estos materiales (Ferrer y Vila 2006; Mazzeo et al. 2007; Tomasini, Siracusano y Maier 2012). El espectro Raman de este grupo de pigmentos es muy similar ya que todos presentan dos bandas características llamadas D y G alrededor de 1350 y 1580 cm^{-1} respectivamente (Figura 5). Determinar por esta técnica el origen de ese material involucró el estudio detallado del espectro basado en la observación de las propiedades de estas bandas, como las posiciones, los anchos y las intensidades (Tomasini et al. 2012). Cada técnica brinda información diferente, por lo que el camino de identificación es particular para cada una, pero su uso en forma complementaria permitió el desarrollo de una metodología analítica para discriminar entre la fabricación y el origen de estos pigmentos. El pigmento negro de la muestra del mural de la iglesia de Copacabana de Andamarca fue sometido a este enfoque metodológico y pudo ser identificada sin ambigüedades como carbón vegetal o de leña. Por microscopía pudo observarse en su superficie unas partículas negras cuya estructura recuerda a la madera quemada y el análisis elemental indicó un valor del 84% de carbón junto con menores cantidades de azufre, calcio y potasio, lo que podría indicar un origen vegetal del pigmento. El espectro infrarrojo presentó solamente bandas correspondientes a yeso, la ausencia de otras bandas bien resueltas sugiere la presencia tanto de grafito como de carbón vegetal. Los parámetros espectrales adquiridos en el análisis por Raman de la muestra (Figura 5) coincidieron con los valores obtenidos para la referencia de carbón vegetal (Tomasini et al. 2012). Por lo tanto, todas las técnicas usadas coinciden con la identificación del pigmento negro como carbón vegetal. Esta metodología fue aplicada en diferentes muestras de zonas de color negro de varios murales y se encontró que todos coincidían con el uso de este pigmento negro basado en carbono.

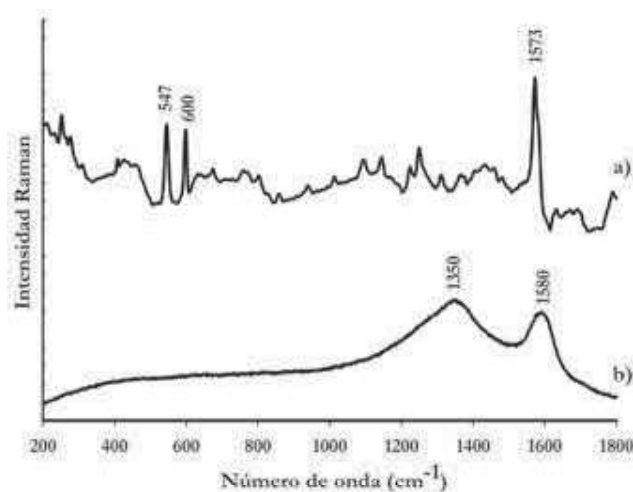


Figura 5

La aplicación con éxito de esta metodología de estudio sobre los pigmentos utilizados en pintura mural, sobre lienzo, y escultura del período colonial nos permite profundizar en los diferentes procesos tecnológicos llevados a cabo para la creación de pigmentos negros, establecer vínculos entre las obras y conocer más acerca del origen de un pigmento (Tomasini, Siracusano y Maier 2012; Tomasini et al. 2012; 2015; 2020; Siracusano et al. 2020).

10. La absorptividad es un parámetro relacionado con la capacidad que tienen los compuestos para absorber luz.

Azules

El análisis por SEM-EDS de la capa azul de la estratigrafía de la muestra azul del mural de la iglesia de Nuestra Señora de Andamarca indicó la ausencia de cobre y hierro, descartando la presencia del mineral azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) o azul de Prusia sintético ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) como pigmentos, y sugiriendo el uso del pigmento orgánico, como lo es el índigo o añil. Las técnicas vibracionales como la microespectroscopía Raman indicaron la presencia de índigo gracias a la observación de las bandas características de añil, principalmente 547 , 600 y 1573 cm^{-1} como se muestra en la Figura 5 (Baran et al. 2010). El índigo es un colorante natural preparado a partir de la fermentación en agua de hojas de plantas de las familias Papilionaceae, Brassicaceae y Polygonaceae, principalmente la especie *Indigófera tinctoria* (Schweppe 1997) y ha sido uno de los pigmentos azules más ampliamente usados como se desprende de su identificación en varias pinturas del siglo XVIII en Sudamérica (Seldes et al. 1999; Seldes 1994; Marte et al. 2014; Schweppe 1997). Si bien se comercializaba añil desde distintas zonas de América, principalmente Centroamérica, puede pensarse en un mercado local en la zona de estudio debido a la alta demanda, especialmente para teñir y para pintar lienzos (Siracusano 2005). A partir de estos resultados se avanzó en el desarrollo de una metodología para la de determinación de índigo por espectrometría de masa de inserción directa (DI-MS) y HPLC-DAD, especialmente cuando este colorante se encuentra en mezclas con aglutinantes lipídicos y proteicos (Gómez et al. 2016). Estas técnicas colaboraron con la identificación de índigo en un medio aglutinante al temple de huevo en esta pintura de la iglesia de Copacabana de Andamarca. Luego la presencia de índigo fue un descubrimiento constante en murales tanto de Bolivia, como de Chile y Perú (Tomasini et al. 2016; 2018; Rúa et al. 2018). Es notable observar en estas pinturas murales la gran estabilidad del índigo y su tono profundo como se ve en la imagen de la estratigrafía de la muestra del mural de la iglesia de Nuestra Señora de Copacabana (Figura 6), este fenómeno, aún hoy, está siendo investigado.

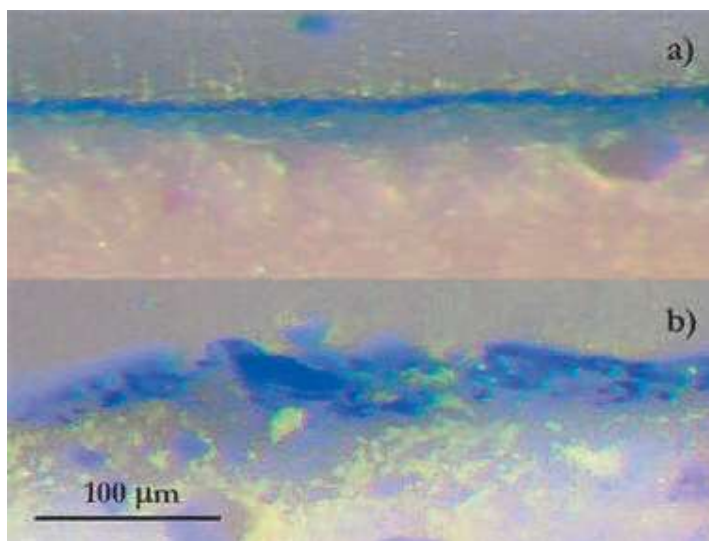


Figura 6

Aunque estos resultados se repiten para la mayoría de los murales ubicados en las iglesias bolivianas, en el mural de San Miguel en la iglesia de San Andrés de Pachama en Chile, se obtuvieron datos novedosos en cuanto a los pigmentos azules encontrados (Tomasini et al. 2018). El examen por microscopía óptica de la sección transversal de una de las muestras bajo luz polarizada (Figura 6) reveló la presencia de cristales azules en la capa de pigmento la cual mediante un análisis por SEM-EDS mostró la presencia de silicio, potasio y arsénico como elementos principales junto con cobalto. Esta composición elemental es característica del esmalte, un vidrio azulado cuyo color es debido a la presencia de iones cobalto (II) de coordinación tetraédrica. En este caso la espectroscopía Raman de la capa azul no mostró la banda de esmalte a 472 cm^{-1} , porque es de difícil observación en condiciones normales de medición (Robinet, Spring y Pagès-Camagna 2013), de manera de que en general este pigmento se identifica por su morfología bajo microscopio óptico y

por su composición elemental característica. La presencia de silicio y potasio responde a su manufactura, el esmalte se producía en Europa tostando minerales de cobalto para obtener óxido de cobalto, que se fundía con cuarzo y potasa y se vertía en agua fría para obtener las partículas de pigmento (Muhlethaler y Thissen 1993). En el Virreinato del Perú no se producía por lo que probablemente tuvo que ser importado de Europa (Bargalló 1955). Como parte de las investigaciones del grupo sobre la paleta cromática de las obras de arte coloniales, se ha identificado el esmalte en varias pinturas andinas de los siglos XVII y XVIII (Seldes et al. 1999) y en el manto de la Virgen de la escultura policromada dorada de Nuestra Señora de Copacabana en Bolivia (Tomasini et al. 2016) por nombrar algunos ejemplos en nuestro grupo de investigación.

Verdes

Al momento de analizar los pigmentos verdes del mural de la iglesia de Nuestra Señora de Copacabana, se observó mediante el análisis por microscopía óptica y electrónica de la estratigrafía (Figura 3) una capa fina verde pero heterogénea, revelando partículas de diferente tamaño y morfología, lo que podría sugerir su origen mineral natural. Las partículas ricas en cobre y azufre estaban mezcladas con otras constituidas principalmente por silicio y atribuidas a cuarzo, o dióxido de silicio. Al realizar el análisis por Raman en la superficie de la muestra se pudo determinar la presencia de dos sulfatos básicos de cobre polimórficos: antlerita ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) y brocantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$). Ambos minerales tienen espectros Raman muy similares, pero se pueden distinguir por el hecho de que la banda más intensa se encuentra a 989 cm^{-1} para la antlerita y a 973 cm^{-1} para la brocantita (Figura 7) (Frost 2003). En esta investigación fue la primera vez que se identificaron estos minerales en el arte colonial. Este hallazgo expandió el conocimiento sobre la paleta de pigmentos verdes que nuestro grupo interdisciplinario ya había identificado en las pinturas de caballete coloniales y esculturas policromadas, como los que están basados en cobre, donde se tienen el cardenillo o verdigrís, malaquita y la atacamita, por otro lado las tierras verdes y también los verdes como resultados de la mezclas de oprimente e índigo o azul de Prusia (Seldes, Abad y Maier 1998; Seldes et al. 2002; Gómez et al. 2010; Maier, Gómez y Parera 2010; Tomasini et al. 2013). Luego la antlerita se identificó también en muestras verdes de las pinturas murales de la iglesia de San Pedro de Pachama en Chile, encontrado en la columna alrededor de la figura de San Miguel (Tomasini et al. 2018; Guzmán et al. 2016).

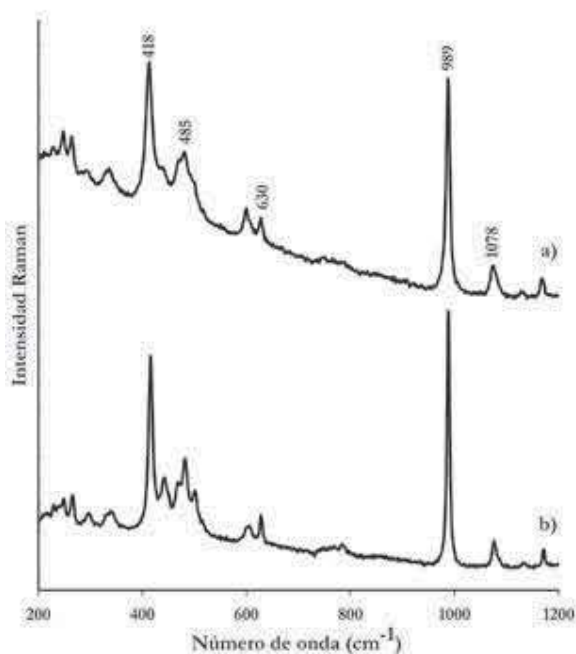


Figura 7

Este resultado sugirió pensar sobre la posibilidad del desarrollo de prácticas tecnológicas relativas a la producción de pigmentos a partir de minerales basados en el cobre dada su disponibilidad en la región andina que se extendieron desde la época prehispánica hasta el período colonial. Se planteó, entonces, un nuevo objetivo que involucró la caracterización de este compuesto y la determinación de su origen y proveniencia y con este enfoque se continuó con el análisis de las muestras verdes de los murales de las otras dos iglesias en Bolivia, la iglesia de San José de Soracachi y la iglesia de Santiago de Callapa (Figura 8). Al análisis de identificación por Raman y SEM-EDS se le sumaron estudios por FTIR-ATR de la superficie de las muestras, que mostraron solo bandas características de la antlerita y algunas de brocantita como muestra la Figura 9. También se estudiaron por DRX confirmando la presencia de una antlerita muy cristalina junto a partículas de cuarzo.



Figura 8

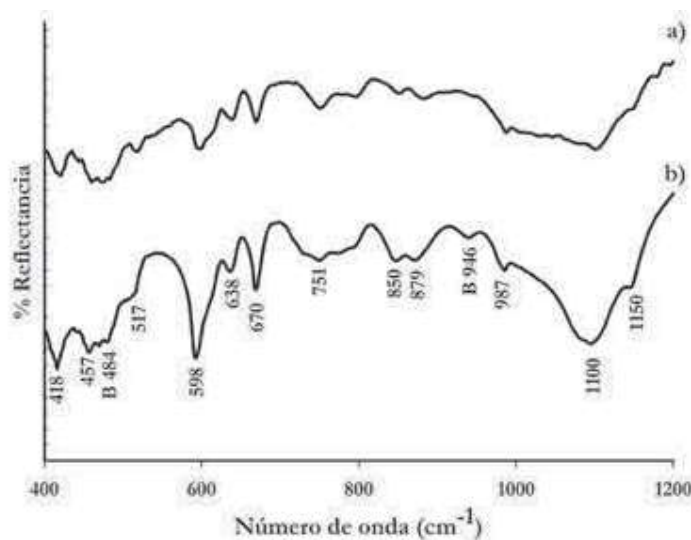


Figura 9

Cuando se identifican los pigmentos en este tipo de obras es importante determinar su origen ya que los pigmentos pueden ser naturales, productos de degradación o pueden ser sintéticos. Se sabe que la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) puede sufrir una transformación en sulfatos de cobre básicos (brocantita, antlerita, posnjakita y connellita) en presencia de sulfato de calcio y que los líquenes y otros microorganismos que excretan ácido oxálico en forma de weddellite, podrían ser responsables de este proceso de degradación (Castro et al. 2008; Costantini et al. 2021). Sin embargo, en ninguna muestra se detectó la presencia de malaquita ni weddellite en los espectros Raman de las muestras verdes. Aunque también algunos autores sugieren el uso de sulfatos de cobre básicos fabricados o sintetizados como pigmentos verdes, la brocantita y la antlerita estaban disponibles como minerales en el desierto de Atacama, en el norte de Chile, que es rico en minas de cobre explotadas desde la época prehispánica (Salazar, Berenguer y Vega 2013; Audrieth y Martens 1925). Por otro lado, se han identificado pigmentos a base de mineral de cobre en pinturas verdes en máscaras prehispánicas de cuero de animales (Sepúlveda, Figueroa y Cárcamo 2014). Sin embargo, la falta de una base de datos de pigmentos de fuentes minerales, caracterizada por una metodología apropiada, así como el estudio de los procesos y productos de degradación, se constituye en uno de los principales problemas para la identificación tanto de estos materiales como para la determinación de su fuente. La hipótesis sobre el origen mineral de este pigmento impulsó a analizar muestras de mineral de antlerita provenientes de la mina de Chuquimata (norte de Chile) que forman parte de la colección de muestras del Museo de Mineralogía “Dra. Edelmira Mórtola” del Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires y que fueron consideradas como referencia de muestras minerales naturales de la zona. Con un enfoque multianalítico basado en el uso combinado de SEM-EDS, μ -FRX y la microespectroscopía Raman se identificaron y caracterizaron las muestras verdes de pinturas murales de las iglesias de Santiago de Callapa y de San José de Soracachi, y las muestras minerales de referencia (Tomasini et al. 2021). Se obtuvieron espectros Raman con fuente láser de dos longitudes de onda, 532 y 785 nm, para caracterizar mejor ambos tipos de muestras y comparar los resultados para verificar el origen natural de la antlerita (Figura 7). El análisis elemental, tanto por SEM-EDS como a través de técnicas de imagen por μ FRX, de las muestras de los murales reveló la presencia de partículas heterogéneas con las que se podía postular la presencia del sulfato de cobre básico junto con aluminosilicatos, cuarzo y óxidos de hierro entre otros compuestos, lo que apuntaba a un origen mineral del pigmento verde, ya que los mismos compuestos se encontraron en las muestras de referencia recogidas de la mina. Por otro lado, la cristalinidad de las muestras naturales y de los murales contrasta siempre con pigmentos sintetizados a partir de pátinas, y esto se observa usando tanto técnicas de espectroscopía vibracional como de difracción de RX.

Estos resultados y nuestros hallazgos anteriores sugieren una preferencia por el uso de estos minerales como pigmentos verdes en las pinturas murales de las iglesias andinas, sugiriendo un origen natural del pigmento y el desarrollo de prácticas tecnológicas para la producción de este a partir de estos minerales en la región andina desde la época prehispánica. La razón de esta selección puede estar relacionada con la disponibilidad local de estos minerales en comparación con otros pigmentos verdes.

Conclusión

El desarrollo y la aplicación de una metodología en la que se resalta el enfoque interdisciplinario y multianalítico permitió establecer la paleta de pigmentos y obtener información precisa y detallada sobre la técnica de la pintura mural andina en iglesias de los siglos XVI-XVIII ubicadas en la Ruta de la Plata. Se determinó que la técnica de manufactura involucra el uso del yeso como base de preparación mediante la técnica *secco* donde se aplican una *tempera grassa* como vehículo de los pigmentos. Se identificaron los minerales de hematita, oropimente, cinabrio, el negro de carbón vegetal y el índigo y se determinaron como pigmentos establecidos para colorear estas imágenes, a su vez, en algunos murales aparecieron el carmín y el esmalte pero con menos frecuencia. Se destaca la identificación del uso de la antlerita y brocantita, dos sulfatos de cobre básicos, como pigmentos verdes. La disponibilidad local de ambos sulfatos, la composición heterogénea, la mezcla natural con otros óxidos y la cristalinidad en las muestras de la pintura mural apuntan a un origen mineral del pigmento antlerita, ya que han sido estudiadas, con el mismo enfoque, las muestras minerales originarias de la mina de Chuquicamata, en el norte de Chile, que se tomaron como referencias.

Este hallazgo amplía nuestros conocimientos sobre la paleta de pigmentos verdes en imágenes coloniales, por lo cual los resultados obtenidos se pondrán a disposición para la construcción de una base de datos de pigmentos de origen mineral utilizados, contribuyendo al estudio del patrimonio cultural artístico colonial andino, proporcionando información valiosa para la futura restauración de las pinturas.

Agradecimientos

La autora agradece a todas las personas que forman parte de los equipos de Chile, Bolivia y Argentina, especialmente a las Dras. Gabriela Siracusano y Marta Maier. También el soporte financiero al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) (PIP 11220130100288), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) (PICT-2016-0349 y PICT-2017-1716), la Universidad de Buenos Aires (20020130100008BA y 20020130300010BA), en Argentina, al Consejo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (FONDECYT 1150974 y 1180293) del estado chileno y a la Agencia Española para la Investigación (AEI) (MINEICO/FEDER-UE Grant PID2020-113391GB-I00) de España. A la Lic. M.M. Córdova (Centro MATERIA-UNTREF) por la preparación y observación de estratigrafías de las muestras y a la Dra. T. Montenegro y al Dr. P. Leal por facilitar las muestras minerales del Museo de Mineralogía “Dra. Edelmira Mórtola”, Departamento de Geología FCEN, UBA. Eugenia Tomasini es miembro del CONICET.

Bibliografía

- Arana, G. y J. M. Madariaga. 2021. Infrared Spectroscopy-Based Techniques. *Analytical Strategies for Cultural Heritage Materials and Their Degradation*, Juan Manuel Madariaga (ed.). Royal Society of Chemistry.
- Audrieth, L. F. y J. H.C. Martens. 1925. Antlerite from Chuquicamata, Chile. *Journal of the Mineralogical Society of América* 10: 161. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- Baran, A.; A. Fiedler; H. Schulz and M. Baranska. 2010. In Situ Raman and IR Spectroscopic Analysis of Indigo Dye. *Analytical Methods* 2 (9): 1372–76. <https://doi.org/10.1039/c0ay00311e>.
- Bargalló, M. 1955. *La minería y la metalurgia en la América Española durante la época colonial*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Burger, R.; K. Lane y C. A. Cooke. 2017. Ecuadorian Cinnabar and the Prehispanic Trade in Vermilion Pigment: Viable Hypothesis or Red Herring. *Latin American Antiquity* 27 (1): 22-35. <https://doi.org/10.7183/1045-6635.27.1.22>.
- Castro, K.; A. Sarmiento; I. Martínez-Arkarazo; J. M. Madariaga y L. Á. Fernández. 2008. Green Copper Pigments Biodegradation in Cultural Heritage: From Malachite to Moolooite, Thermodynamic Modeling, X-Ray Fluorescence, and Raman Evidence. *Analytical Chemistry* 80 (11): 4103-10. <https://doi.org/10.1021/ac800255w>.
- Cesáreo, R.; Á. Bustamante; J. Fabián; C. Calza; M. Dos Anjos; R. T. Lopes; C. Elera; I. Shimada; V. Curay y M. A. Rizzutto. 2010. Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis of a Pre-Columbian Funerary Gold Mask from the Museum of Sicán, Perú. *X-Ray Spectrometry* 39 (2): 122-26. <https://doi.org/10.1002/xrs.1192>.
- Costantini, I.; J. Aramendía; E. Tomasini; K. Castro; J. M. Madariaga y G. Arana. 2021. Detection of Unexpected Copper Sulfate Decay Compounds on Late Gothic Mural Paintings: Assessing the Threat of Environmental Impact. *Microchemical Journal* 169: 106542. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106542>.
- Eastaugh, N. 2013. *Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments*. *Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments*. <https://doi.org/10.4324/9780080454573>.
- Faria, D. L. A. de; S. Venâncio Silva y M. T. de Oliveira. 1997. Raman Microspectroscopy of Some Iron Oxides and Oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28 (11): 873-78. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4555\(199711\)28:11<873::aid-jrs177>3.3.co;2-2](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4555(199711)28:11<873::aid-jrs177>3.3.co;2-2).
- Ferrer, N. y A. Vila. 2006. Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to Ink Characterization of One-Penny Postage Stamps Printed 1841-1880. *Analytica Chimica Acta* 555 (1): 161-66. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.080>.

- Frost, R. L. 2003. Raman Spectroscopy of Selected Copper Minerals of Significance in Corrosion. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59 (6): 1195-1204.
- Frost, R. L.; J.H.C. Martens y J. T. Kloprogge. 2002. Raman Spectroscopic Study of Cinnabar (HgS), Realgar (As₄S₄), and Orpiment (As₂S₃) at 298 and 77K. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie* 10: 469-80. <https://doi.org/10.1127/0028-3649/2002/2002-0469>.
- Galli, A.; L. Bonizzoni; E. Sabilia y M. Martini. 2011. EDXRF Analysis of Metal Artefacts from the Grave Goods of the Royal Tomb 14 of Sipán, Perú. *X-Ray Spectrometry* 40 (2): 74-78. <https://doi.org/10.1002/xrs.1298>.
- Genestar, C. y C. Pons. 2005. Earth Pigments in Painting: Characterisation and Differentiation by Means of FTIR Spectroscopy and SEM-EDS Microanalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382 (2): 269-274. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3085-8>.
- Gettens, R. J.; R. L. Feller y W. T. Chase. 1993. Vermilion and Cinnabar. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics, Volume 2*, edited by Ashok Roy, 159-82. Oxford: Oxford University Press.
- Gómez, B. A.; D. Castellanos Rodríguez; V. P. Careaga; G. Siracusano y M.S. Maier. 2016. Direct Inlet Mass Spectrometry for a Rapid Characterization of Indigo in Lipidic and Proteinaceous Matrices. *Microchemical Journal* 125: 21-28. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.11.006>.
- Gómez, B. A.; S. D. Parera; G. Siracusano y M. S. Maier. 2010. Integrated Analytical Techniques for the Characterization of Painting Materials in Two South American Polychrome Sculptures. *E-Preservation Science* 7 (1): 1-7.
- Guzmán, F.; M. Maier; M. Pereira; M. Sepúlveda; G. Siracusano; J. Cárcamo; D. Castellanos; S. Gutiérrez; E. Tomasini y C. Rúa. 2016. Programa iconográfico y material en las pinturas murales de la iglesia de San Andrés de Pachama, Chile. *Colonial Latin American Review* 25 (2). <https://doi.org/10.1080/10609164.2016.1205256>.
- Guzmán, F.; P. Corti; M. Pereira; M. Sepúlveda; J. Cárcamo; S. Gutiérrez; M. Maier y G. Siracusano. 2020. Materialidades en la pintura mural de las iglesias de la Ruta de la Plata: Bitácora de una investigación. *Materia Americana. El cuerpo de las imágenes hispanoamericanas: siglos XVI a mediados del XIX*, Gabriela Siracusano and Agustina Rodríguez Romero (eds.), 435-41. Sáenz Peña: Universidad Nacional de Tres de Febrero.
- Hernanz, A.; J. M. Gavira-Vallejo; J. F. Ruiz-López; S. Martín; Á. Maroto-Valiente; R. de Balbín-Behrmann; M. Menéndez y J.J. Alcolea-González. 2012. Spectroscopy of Palaeolithic Rock Paintings from the Tito Bustillo and El Buxu Caves, Asturias, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (11): 1644-50. <https://doi.org/10.1002/jrs.3145>.
- Kirby, J.; M. Spring y C. Higgitt. 2005. The Technology of Red Lake Pigment Manufacture: Study of the Dyestuff Substrate. *National Gallery Technical Bulletin* 26: 71-87. https://www.nationalgallery.org.uk/upload/pdf/kirby_spring_higgitt2005.pdf.
- Levy, I. K. y M. Maier. 2020. Metodologías para el análisis de aglutinantes proteicos en una pintura mural colonial utilizando espectrometría de masa. *Materia americana. El cuerpo de las imágenes hispanoamericanas: siglos XVI a mediados del XIX*, G. Siracusano and A. Rodríguez Romero (eds.), 443-49. Sáenz Peña: Universidad Nacional de Tres de Febrero.
- Levy, I. K.; R. Neme; M. P. Valacco; S. Moreno; G. Siracusano y M. S. Maier. 2018. Investigation of Proteins in Samples of a Mid-18th Century Colonial Mural Painting by MALDI-TOF / MS and LC-ESI / MS (Orbitrap). *Microchemical Journal* 143 (July): 457-66. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.030>.
- Madariaga, J. M. 2015. Analytical Chemistry in the Field of Cultural Heritage. *Analytical Methods* 7 (12): 4848-76. <https://doi.org/10.1039/C5AY00072F>.
- Maier, M.; V. Careaga; B. Gómez y G. Siracusano. 2020. 'Linda grana, y finos colores de flores, con que no se queman lo que tiñen': Usos del índigo y la cochinilla en el territorio andino. Un enfoque interdisciplinario. *Materia americana. El cuerpo de las imágenes hispanoamericanas: siglos XVI a mediados del XIX*, G. Siracusano and A. Rodríguez Romero (eds.), 97-103. Sáenz Peña: Universidad Nacional de Tres de Febrero.
- Maier, M. S.; B. Gómez y S. D. Parera. 2010. Análisis científico de las capas pictóricas. *La paleta del espanto*. G. Siracusano (ed.), 85-95. Buenos Aires: UNSAM Edita.
- Marte, F.; V. P. Careaga; N. Mastrángelo; D. L.A. de Faria y M. S. Maier. 2014. The Sibyls from the Church of San Pedro Telmo: A Micro-Raman Spectroscopic Investigation. *Journal of Raman Spectroscopy* 45 (11-12): 1046-51. <https://doi.org/10.1002/jrs.4616>.

- Mazzeo, R.; E. J.; S. Prati y A. Millemaggi. 2007. Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Microspectroscopic Mapping for the Characterisation of Paint Cross-Sections. *Analytica Chimica Acta* 599 (1): 107-17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.076>.
- Muhlethaler, B. y J. Thissen. 1993. Smalt. *Artists' Pigments, Vol. 2*, Ashok Roy (ed.), 113-30. Oxford University Press.
- Nöller, R. 2015. Cinnabar Reviewed: Characterization of the Red Pigment and Its Reactions. *Studies in Conservation* 60 (2). <https://doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000089>.
- Ogalde, J. P.; C. Salas; N. Lara; P. Leyton; C. Paipa; M. Campos-Vallette y B. Arriaza. 2014. Multi-Instrumental Identification of Orpiment in Archaeological Mortuary Contexts. *Journal of the Chilean Chemical Society* 59: 2571-73. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072014000300010>.
- Pacheco, F. 1982. *Arte de la pintura*. Barcelona: LEDA. Las ediciones de arte.
- Phipps, E.; N. Turner y K. Trentelman. 2010. Colors, Textiles, and Artistic Production in Murúa's Historia General Del Piru. *The Getty Murúa: Essays on the Making of Martín de Murúa's "Historia General Del Piru"*, T. Cummins and B. Anderson (eds.), 125-41. Los Angeles: The Getty Research Institute.
- Prieto-Taboada, N.; A. Larrañaga, O. Gómez-Laserna y I. Martínez-Arkarazo. 2015. Raman Spectroscopy for the Characterization of the CaSO₄-H₂O System Compounds. *Microchemical Journal* 122: 102-9. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.04.010>.
- Robinet, L.; M. Spring y S. Pagès-Camagna. 2013. Vibrational Spectroscopy Correlated with Elemental Analysis for the Investigation of Smalt Pigment and Its Alteration in Paintings. *Anal. Methods* 5 (18): 4628-38. <https://doi.org/10.1039/C3AY40906F>.
- Rousaki, A. y P. Vandenabeele. 2021. Raman Spectroscopy. *Analytical Strategies for Cultural Heritage Materials and Their Degradation*, J. M. Madariaga (ed.), 124-46. Royal Society of Chemistry.
- Rúa, C., J. Surco-Luque; M. Campos-Vallette; F. Guzmán; P. Conti; V. Mar y M. Pereira. 2018. Raman Identification of Pigments in Wall Paintings of the Colonial Period from Bolivian Churches in the Ruta de La Plata. *Conservation science in cultural heritage* 17 (1): 117-37. <https://doi.org/https://doi.org/10.6092/issn.1973-9494/7945>.
- Salazar, D., J. Berenguer y G. Vega. 2013. Paisajes minero-metalúrgicos incaicos en Atacama y el altiplano sur de Tarapacá (Norte de Chile). *Chungara* 45 (1): 83-103. <https://doi.org/10.4067/S0717-73562013000100004>.
- Schweppe, H. 1997. Indigo and Woad. *Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics, Volume 3*, E. Fitz Hugh (ed.), 81-107. Washington DC: National Gallery of Art.
- Seldes, A.; G. Abad y M. S. Maier. 1998. Composición química de las capas de pintura. *Una serie de pinturas cuzqueñas de Santa Catalina: historia, restauración y química*, 37-52. Buenos Aires: Fundación TAREA.
- Seldes, A.; J. E. Burucúa; G. Siracusano; M. S. Maier y G. E. Abad. 2002. Green, Yellow, and Red Pigments in South American Painting, 1610-1780. *Journal of The American Institute for Conservation* 41 (3): 225-42. <https://doi.org/10.2307/3179920>.
- Seldes, A.; J. E. Burucúa; M. S. Maier; G. Abad; A. Jáuregui y G. Siracusano. 1999. Blue Pigments in South American Painting (1610-1780). *Journal of the American Institute for Conservation* 38 (2): 100-123. <https://doi.org/10.2307/3180041>.
- Seldes, A. 1994. A Note on the Pigments and Media in Some Spanish Colonial Paintings from Argentina. *Studies in Conservation* 39 (4): 272-76. <https://doi.org/10.1179/sic.1994.39.4.272>.
- Sepúlveda, M.; V. Figueroa y J. Cárcamo. 2014. Pigmentos y pinturas de mineral de cobre en la región de Tarapacá, Norte de Chile: nuevos datos para una tecnología pigmentaria prehispánica. *Estudios Atacameños* 1 (48): 23-37. <https://doi.org/10.4067/S0718-10432014000200004>.
- Siracusano, G. 2005. *El poder de los colores*. Buenos Aires: Fondo de Cultura Económica.
- Siracusano, G.; M. Maier; E. Tomasini y L. Etchelecu. 2020. Entre todas las manos. La dimensión material de la imaginería jesuítica guaraní. *Materia americana. El cuerpo de las imágenes hispanoamericanas: siglos XVI a mediados del XIX*. G. Siracusano and A. Rodríguez Romero (eds.), 259-69. Sáenz Peña: Universidad Nacional de Tres de Febrero.
- Siracusano, G. y M. Maier. 2015. More Reddish than Grain. Cochineal in Colonial Andean Painting. *A Red like No Other. How Cochineal Colored the World*. C. Padilla and B. Anderson (eds.), 212-19. Santa Fe: Skira Rizzoli Publications Inc.

- Svobodová, E.; Z. Bosáková; M. Ohlidalová; M. Novotná e I. Němec. 2012. The Use of Infrared and Raman Microspectroscopy for Identification of Selected Red Organic Dyes in Model Colour Layers of Works of Art. *Vibrational Spectroscopy* 63: 380-89. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.09.003>.
- Tomasini, E.; G. Siracusano y M. S. Maier. 2012. Spectroscopic, Morphological and Chemical Characterization of Historic Pigments Based on Carbon. Paths for the Identification of an Artistic Pigment. *Microchemical Journal* 102: 28-37. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.11.005>.
- Tomasini, E.; J. Cárcamo; D. M. Castellanos Rodríguez; V. Careaga; S. Gutiérrez; C. Rúa Landa; M. Sepúlveda; F. Guzmán; M. Pereira; G. Siracusano y M. S. Maier. 2018. Characterization of Pigments and Binders in a Mural Painting from the Andean Church of San Andrés de Pachama (Northernmost of Chile). *Heritage Science* 6 (1): 1-12. <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0226-x>.
- Tomasini, E.; B. Gómez; E. B. Halac; M. Reinoso; E. J. Di Liscia; G. Siracusano y M. S. Maier. 2015. Identification of Carbon-Based Black Pigments in Four South American Polychrome Wooden Sculptures by Raman Microscopy. *Heritage Science* 3 (1): 4-11. <https://doi.org/10.1186/s40494-015-0049-y>.
- Tomasini, E.; E. B. Halac; M. Reinoso; E. J. Di Liscia y M. S. Maier. 2012. Micro-Raman Spectroscopy of Carbon-Based Black Pigments. *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (11): 1671-75. <https://doi.org/10.1002/jrs.4159>.
- Tomasini, E.; C. Rúa Landa; G. Siracusano y M. S. Maier. 2013. Atacamite as a Natural Pigment in a South American Colonial Polychrome Sculpture from the Late XVI Century. *Journal of Raman Spectroscopy* 44 (4): 637-42. <https://doi.org/10.1002/jrs.4234>.
- Tomasini, E.; F. Marte; V. P. Careaga; C. Rúa Landa; G. Siracusano y M. S. Maier. 2016. Virtuous Colours for Mary. Identification of Lapis Lazuli, Smalt and Cochineal in the Andean Colonial Image of Our Lady of Copacabana (Bolivia). *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 374 (2082). <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0047>.
- Tomasini, E.; A. Rodríguez Romero; G. Siracusano y M. Maier. 2020. Entre tinieblas oscuras, sombras y manchas. Avances en la caracterización simbólica y material de los pigmentos negros en la pintura colonial andina. *Materia americana. El cuerpo de las imágenes hispanoamericanas: siglos XVI a mediados del XIX*, G. Siracusano and A. Rodríguez Romero (eds.), 403-17. Sáenz Peña: Universidad Nacional de Tres de Febrero.
- Tomasini, E.; D. Castellanos Rodríguez; B. A. Gómez; D. L.A. de Faria; C. Rúa Landa; G. Siracusano y M. S. Maier. 2016. A Multi-Analytical Investigation of the Materials and Painting Technique of a Wall Painting from the Church of Copacabana de Andamarca (Bolivia). *Microchemical Journal* 128: 172-80. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.04.020>.
- Tomasini, E.; I. Costantini; C. Rúa Landa; F. Guzmán; M. Pereira; K. Castro; G. Siracusano; J. M. Madariaga y M. S. Maier. 2021. Identification and Characterization of Basic Copper Sulphates As Mineral Green Pigments In Andean Colonial Mural Paintings: Use of Temperature-Controlled Stage For The Study Of Thermal Induced Antlerite Degradation. *Journal of Raman Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1002/jrs.6218>.
- Trentelman, K. 2017. Analyzing the Heterogeneous Hierarchy of Cultural Heritage Materials: Analytical Imaging. *Annual Review of Analytical Chemistry* 10 (1): 247-270. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-071015-041500>
- Winter, J. 1983. The Characterization of Pigments Based on Carbon. *Studies in Conservation* 28 (2): 49-66. <https://doi.org/10.1179/sic.1983.28.2.49>.