



Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino

VOLUMEN 17 | NÚMERO 2

Santiago, 2012

ARQUEOMETRÍA DE PIGMENTOS:
CASOS ARQUEOLÓGICOS Y PROTOCOLOS
DE INVESTIGACIÓN

Editores asociados para este número

Mariel A. López

Guillermo A. de la Fuente

Dánae Fiore

ILUSTRE MUNICIPALIDAD DE SANTIAGO
FUNDACION FAMILIA LARRAIN ECHENIQUE





Contenido

9-10 Presentación
Foreword

- 11-25 Variabilidad en la utilización de pigmentos en entierros humanos del Holoceno Tardío en la cuenca superior del río Santa Cruz (Patagonia Argentina)**
Variability in the use of pigments in Late Holocene burials in the upper Santa Cruz river basin (Argentine Patagonia)
Nora Viviana Franco, Ana Lucía Guarido, Teresita Montenegro & Pablo Ambrústolo

- 27-38 Evidencias químicas de deterioro ambiental en manifestaciones rupestres: Un caso de estudio del oeste tinogasteño (Catamarca, Argentina)**
Chemical evidence of environmental deterioration in rock art: A case study in western Tinogasta (Catamarca, Argentina)
Eugenia Tomasini, Mara Basile, Norma Ratto & Marta Maier

- 39-51 Estudio de pigmentos en alfarería Estilo Negro sobre Rojo de Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina**
Study of pigments used in Black-on-Red ceramics from Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina
Verónica J. Acevedo, Mariel A. López, Eleonora Freire, Emilia B. Halac, Griselda Polla & María Reinoso

- 53-64 Técnicas arqueométricas combinadas aplicadas al análisis de diseños de alfarería "tricolor" de Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina**
Combined archaeometric techniques applied to the analysis of "tri-color" ceramic designs from Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina
Fernando Marte, Verónica J. Acevedo & Noemí Mastrangelo

- 65-74 Empleo de espectroscopia Raman, difracción de rayos X y microscopia electrónica para el análisis de pigmentos en cerámicas Vaquerías**
The use of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and electron microscopy in the analysis of pigments from Vaquerías ceramics
M. Fabiana Bugliani, Claudia Di Lello, Eleonora Freire, Griselda Polla, Alicia Petragalli, María Reinoso & Emilia B. Halac

- 75-81 Arqueometría del arte: Estudios fisicoquímicos de pigmentos arqueológicos**
Archaeometry of art: Physical and chemical studies of archaeological pigments
Mariel A. López, Guillermo A. de la Fuente & Dánae Fiore

In Memoriam



Betty J. Meggers
(1921-2012)

Presentación

En este número se reúnen algunos de los trabajos presentados en el simposio “Arqueometría de pigmentos: Casos arqueológicos y protocolos de investigación” que se desarrolló en el marco del IV Congreso Nacional de Arqueometría Argentina entre los días 8 y 11 de noviembre de 2011 en la ciudad de Luján, provincia de Buenos Aires. El mismo constituyó la continuación de un encuentro anterior, celebrado durante el XVII Congreso Nacional de Arqueología Argentina en el año 2010 en la ciudad de Mendoza. Fue un punto de reunión enriquecedor con los colegas especialistas en este tema, de los cuales se incluyen cinco trabajos en este volumen del *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino*. A todos ellos y muy especialmente al relator de este último simposio, Ingeniero Químico Fernando D. Marte, y los editores de esta revista, el Dr. José Berenguer y la Lic. Andrea Torres, les agradecemos la posibilidad de contribuir con esta publicación.

En los últimos años en la arqueología argentina se ha visto un incremento en los estudios relacionados con la caracterización de materiales arqueológicos mediante la investigación interdisciplinaria. Básicamente, estos estudios se han realizado a partir de la incorporación y la utilización de diversas técnicas analíticas procedentes de las ciencias fisicoquímicas para resolver problemas arqueológicos específicos.

Los trabajos presentados en este volumen son una prueba de la utilización complementaria de diferentes técnicas analíticas al estudio de pigmentos arqueológicos en diferentes soportes. El trabajo de Franco, Guarido, Montenegro y Ambrústolo analiza el uso de pigmentos en los sitios Río Bote 1 y Huyliche 1 (Provincia de Santa Cruz, Patagonia Argentina) para evaluar si existieron cambios en el uso de dichos materiales entre el 3740 AP (fecha del primer sitio) y el 430 AP (fecha del segundo). El de Tomasini, Basile y Ratto estudia la preservación de imágenes rupestres pintadas en Cueva de La Salamanca (Provincia de Catamarca, Noroeste Argentino) para mostrar de qué modo inciden los factores naturales y antrópicos en la alteración y el deterioro de las pinturas.

El manuscrito de Acevedo, López, Freire, Halac, Polla y Reinoso analiza los pigmentos de la alfarería del Estilo Negro sobre Rojo del sitio Pintoscayoc 1, Período de Desarrollos Regionales (ca. 1000-1480 DC) (Provincia de Jujuy, Noroeste Argentino) para interpretar cuáles podrían haber sido los precursores de esos colores y su naturaleza, planteando nuevas interrogantes en

torno a la tecnología de la cocción de la cerámica. El trabajo de Marte, Acevedo y Mastrangelo estudia las características pigmentarias de la cerámica del Estilo Negro y Blanco sobre Rojo del sitio Pintoscayoc 1 para definir las características generales de la ejecución del proceso de pintado y posibles repintes de las superficies cerámicas. El de Bugliani, Di Lello, Freire, Polla, Petragalli, Reinoso y Halac analiza los pigmentos rojo y negro de materiales cerámicos del Período Formativo (300 AC-900 DC), Estilo Vaquerías procedente de los sitios Cardonal y Bordo Marcial (Provincia de Catamarca, Argentina) para determinar su composición y forma de aplicación. Finalmente, un trabajo de síntesis por los compiladores de este volumen presenta una historia compendiada de las investigaciones arqueométricas sobre pigmentos, una evaluación bibliométrica de las publicaciones de congresos en Argentina respecto de este tema –insertada en dicho contexto–, para luego pasar a la presentación comparativa de los trabajos que constituyen esta edición.

La suma de estos seis artículos aporta entonces un conjunto cuya lectura ofrece información sobre el uso del color abarcando un interesante rango de casos, desde cazadores-recolectores que emplearon pigmentos en la producción de arte rupestre y en inhumaciones de personas, hasta poblaciones sedentarias que los utilizaron en la producción de alfarería. Asimismo, este volumen ofrece un valioso espectro de técnicas de laboratorio, que le permitirán al lector adentrarse en los alcances y las potencialidades de cada una de ellas.

Tal como demuestran estos trabajos, el uso del color ha estado presente en muy diversas formas en la vida cotidiana y ceremonial de los grupos humanos del pasado remoto y reciente: su abordaje mediante el análisis de pequeñas muestras arqueológicas permite adentrarnos en las cualidades naturales, tecnológicas e incluso simbólicas subyacentes a estos mundos visuales del pasado.

Mariel Alejandra López
Guillermo Adrián de la Fuente
Dánae Fiore



VARIABILIDAD EN LA UTILIZACIÓN DE PIGMENTOS EN ENTIERROS HUMANOS DEL HOLOCENO TARDÍO EN LA CUENCA SUPERIOR DEL RÍO SANTA CRUZ (PATAGONIA ARGENTINA)

VARIABILITY IN THE USE OF PIGMENTS IN LATE HOLOCENE BURIALS
IN THE UPPER SANTA CRUZ RIVER BASIN (ARGENTINE PATAGONIA)

NORA VIVIANA FRANCO*, ANA LUCÍA
GUARIDO**, TERESITA MONTENEGRO***
& PABLO AMBRÚSTOLO****

El objetivo de este trabajo es analizar la existencia de cambios en la forma de utilización de pigmentos en dos sitios en los que se han realizado entierros múltiples en la cuenca superior del río Santa Cruz, a comienzos y finales del Holoceno Tardío. Se efectuaron análisis macroscópicos, con microscopio binocular y de difracción de rayos X. Los resultados obtenidos sugieren la existencia de un cambio en la forma de aplicación de pigmentos entre ca. 3600 y 430 años AP, lo que se suma a las evidencias ya existentes referidas a variaciones en la selección de espacios para realizar las inhumaciones y a la utilización de termoalteración sobre los restos humanos.

Palabras clave: Patagonia, pigmentos, entierros humanos, Holoceno Tardío

This paper analyzes changes in pigment use for two multiple burial sites of the Upper Santa Cruz River Basin, dated at the beginning and end of the Late Holocene. Macroscopical, binocular microscope and XRD analyses were performed. The results obtained suggest that the way pigments were applied changed between ca. 3600 and 430 BP. These findings can be added to the existing evidence of changes in the selection of burial locations and the thermoalteration of human remains.

Key words: Patagonia, pigments, human burials, Late Holocene

INTRODUCCIÓN

La cuenca superior del río Santa Cruz ha sido objeto de investigaciones desde 1991 (por ejemplo, Belardi et al. 1992; Franco et al. 1999; Borrero & Franco 2000). Sin embargo, no fue hasta recientemente que se recuperaron restos humanos, gracias al aviso por parte de pobladores locales acerca de su existencia. En el momento del hallazgo, estos se encontraban en estado de riesgo por factores naturales y/o culturales (cf. Mehl & Franco 2009; Franco et al. 2010).

El objetivo de este trabajo es entonces analizar la existencia de cambios en la forma de utilización de pigmentos en dos entierros múltiples en la cuenca superior del río Santa Cruz, uno correspondiente a inicios y otro, a finales del Holoceno Tardío. Esperamos que este análisis, unido a los cambios registrados en las formas de inhumación de los cuerpos (Franco et al. 2010) y al tratamiento de los restos (Guarido 2013), pueda contribuir a la comprensión de los cambios en el comportamiento de los cazadores-recolectores en este espacio durante el mencionado período.

* Nora Viviana Franco, CONICET-Universidad de Buenos Aires, Saavedra 15, 5° piso, C. A. B. A. (C. P. 1083), Argentina, email: nvfranco2008@gmail.com

** Ana Lucía Guarido, Universidad de Buenos Aires, Facultad de Filosofía y Letras, Saavedra 15, 5° piso, C. A. B. A. (C. P. 1083), Argentina, email: analucia.guarido@gmail.com

*** Teresita Montenegro, CONICET (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales) y Universidad de Buenos Aires, Argentina, email: mon@gl.fcen.uba.ar

**** Pablo Ambrústolo, CONICET-Museo de Ciencias Naturales La Plata-UNLP, Paseo del Bosque S/N (C. P. 1900), Argentina, email: pambrustolo@hotmail.com

Los restos más antiguos analizados aquí corresponden al sitio Río Bote 1, localizado en la margen derecha del curso inferior del río homónimo, que desemboca en el curso superior del río Santa Cruz, en una cota de 215 m, aproximadamente (fig. 1). Este sitio fue afectado por un cambio en el curso del río, que dejó expuesta su secuencia sedimentaria (cf. Mehl & Franco 2009). En el mismo se recuperaron restos correspondientes a un número mínimo de 10 individuos, ocho de los cuales fueron datados entre *ca.* 3800 y 3620 ± 25 años AP (UGAMS7535) (Franco et al. 2010) (fig. 2). Esta inhumación incluye individuos adultos y subadultos (Salvarredy & Guarido 2012). El análisis se centralizará aquí en tres individuos recuperados en la base de las estructuras cavadas, datados en *ca.* 3740 AP (Franco et al. 2010), que se encontraban sobre una capa de cenizas y carbones (Franco 2008). Los huesos analizados con difracción de rayos X de estos tres individuos indicaron que habían sido sometidos a alteraciones térmicas entre 600°C y 750°C (Montenegro et al. 2010). Por otra parte,

los estudios referidos a la distribución de cambios de coloración ósea atribuidos a alteración térmica, que se compararon con el patrón propuesto por Symes y colaboradores (2008), sugieren que los tres individuos presentan signos de combustión que habría sido realizada en el sitio, cuando los cuerpos poseían aún tejido blando (Guarido 2013).

Entierros con características formales similares a los de Río Bote 1, aunque con menos individuos, han sido localizados más hacia el sur, en el espacio comprendido entre el río Santa Cruz y el estrecho de Magallanes (Bird 1983; Prieto 1991, 1993-1994; L'Heureux & Barberena 2008). Los mismos poseen cronologías comprendidas entre *ca.* 3900 y 3500 AP e involucran también adultos y subadultos (Prieto 1991; Hedges et al. 1992 en Massone 1996; L'Heureux & Barberena 2008; L'Heureux & Amorosi 2010). En algunos casos poseen pigmento y se ha sostenido la existencia de combustión de los restos humanos sobre base macroscópica, es decir, los investigadores observaron cambios de coloración de

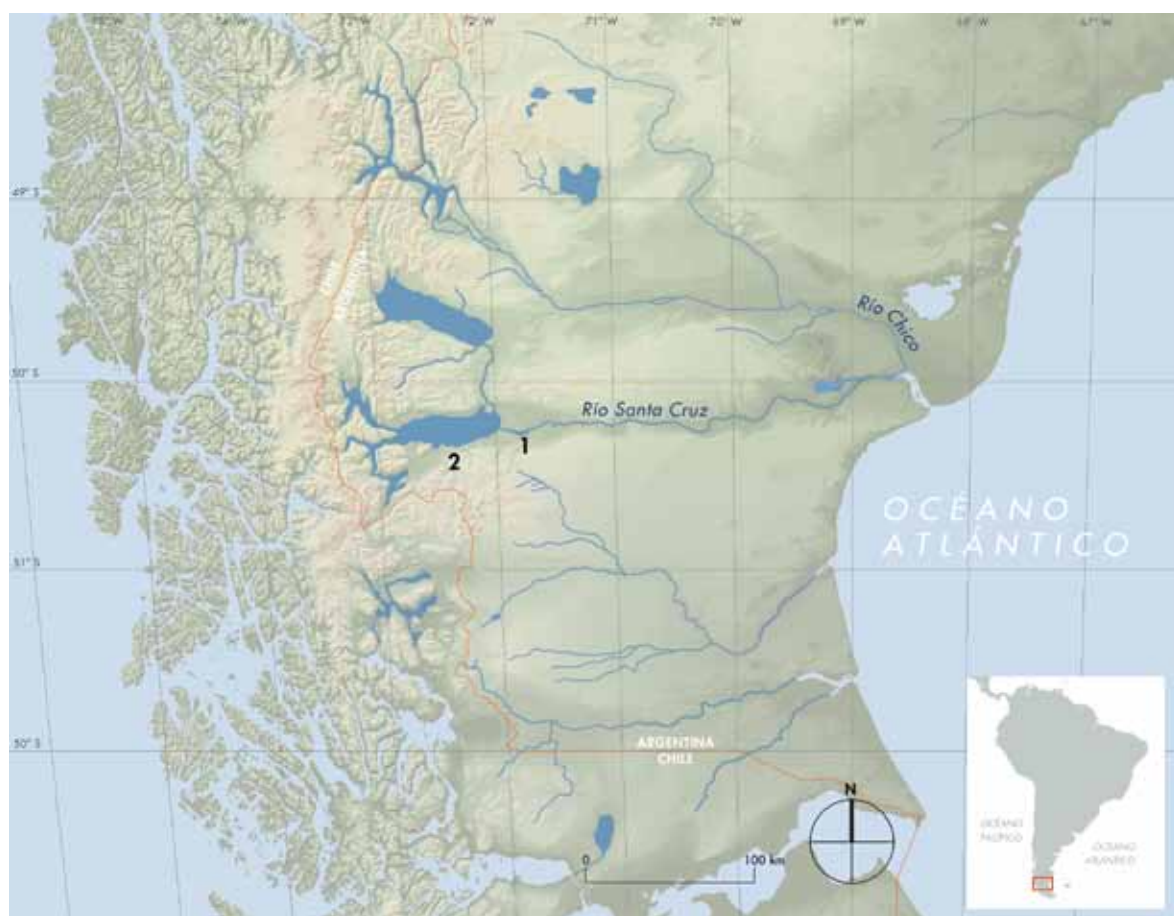


Figura 1. Localización de los sitios de entierro analizados: 1-Río Bote 1; 2-Huyliche 1.

Figure 1. Location of the burial sites analyzed: 1-Río Bote 1; 2-Huyliche.



Figura 2. Vista del sitio Río Bote 1 al momento del hallazgo en 2007.
 Figure 2. View of Río Bote 1 at the time of discovery in 2007.

la superficie ósea que interpretaron como alteraciones térmicas (Prieto 1991; L'Heureux & Amorosi 2010).

El otro caso tratado en este trabajo es el sitio Huyliche 1, ubicado en el cerro homónimo, en una cota de altura de *ca.* 850 m, al sur de la cuenca superior del río Santa Cruz, en cercanías de la ciudad de El Calafate (fig. 1). Se trata de un entierro múltiple, en un lugar con muy buena visibilidad, en una estructura que comúnmente se conoce como “chenque” (fig. 3).¹ Ha sido fechado en *ca.* 430 AP (Franco et al. 2011). Este entierro contenía los restos de por lo menos seis individuos adultos y subadultos, que en algunos casos se encontraban en posición primaria, pero también había restos aislados (Franco et al. 2010). Las observaciones de campo indican que, en este caso, se había depositado pigmento sobre los cuerpos, los sedimentos y las rocas que cubrían el chenque. Al sudoeste de este espacio se detectó la presencia de un chenque en Cerro Guido (Morano Büchner et al. 2009). Contenía los restos de siete individuos (adultos y subadultos) y fue reutilizado recurrentemente entre *ca.* 1155 y 495 AP (Morano Büchner et al. 2009).

A diferencia de estos ejemplos, más hacia el sur se han identificado otras formas de entierro para las mismas cronologías. Sería el caso, por ejemplo, de Cerro Johnny, en el campo volcánico de Pali Aike, en el que un individuo –en el que se observó la utilización de colorantes– fue depositado en el interior de una pequeña cueva (Martinic 1976). Se han hallado también entierros bajo rocas al aire libre aunque, en esta ocasión, en cotas bajas. En algunos casos también presentan colorante rojo, como por ejemplo en San Gregorio 11 en cercanías del estrecho de Magallanes y Juni Aike, en el campo volcánico de Pali Aike (Massone et al. 1985-1986; Gómez Otero 1991; Aguilera & Grendi 1996). Al norte del río Santa Cruz se encontraron evidencias de entierros en chenques con presencia de pigmentos en el curso inferior del río Ibáñez (Chile), con fechados de *ca.* 370 AP (Reyes 2002). A su vez, en el lago Salitroso se detectaron cuatro casos de entierros en chenque con pigmentos colocados sobre los restos humanos, dos de los cuales fueron fechados entre *ca.* 350 y 390 AP (Tessone et al. 2005).



Figura 3. Vista del sitio Huyliche 1, al fondo se observan el lago Argentino y la ciudad de El Calafate.
 Figure 3. View of Huyliche 1 site, with Lago Argentino and the city of El Calafate in the distance.

En lo que se refiere al contexto regional de estos entierros, cabe señalar que aquellos datados entre *ca.* 3800 y 3620 AP en Río Bote 1, corresponden a un lapso en que los espacios más occidentales de esta área, al sudoeste de lago Roca, han sido atribuidos a la ocupación efectiva del área sobre la base de los fechados obtenidos en distintos sitios arqueológicos y las características del registro arqueológico lítico (Franco 2002, 2004). Por su parte, los correspondientes a Huyliche 1 pertenecen a un lapso temporal posterior a la Anomalía Climática Medieval (Stine & Stine 1990; Stine 1994), para el que se ha postulado un abandono o reposicionamiento de las poblaciones humanas (cf. Borrero & Franco 2000).

METODOLOGÍA

Para dar cuenta de las variaciones en la forma de aplicar los pigmentos, se realizaron análisis y tomas de muestras en campo y en laboratorio. En campo se registró la

presencia de lo que fue interpretado preliminarmente como pigmento, tomándose muestras de sedimento con fines comparativos, tanto en el sector adyacente a los restos humanos como no adyacente. Los restos humanos recuperados fueron fotografiados.

El análisis posterior en laboratorio incluyó la observación macroscópica de lo que había sido interpretado preliminarmente como pigmento en los restos humanos y en el sedimento, el estudio de las muestras mediante microscopio binocular y el análisis de difracción por rayos X.

Los sedimentos adyacentes a los cuerpos fueron observados con microscopio binocular con la finalidad de determinar, en primera instancia, la presencia de material colorante. En las muestras que resultaron fértiles en este contenido, se determinó, utilizando el mismo instrumental óptico, el porcentaje de sustancia colorante por método de comparación visual con patrones habitualmente utilizados en descripciones petrográficas. La naturaleza del material colorante se identificó mediante el análisis de difracción de rayos X,

tanto de los sedimentos seleccionados como del material óseo. Para este análisis, la selección de las muestras óseas humanas se concentró solamente en aquellos fragmentos que se habían separado naturalmente del resto del hueso, eligiéndose fracciones pequeñas que no afectarían la reconstrucción del hueso, en caso de ser necesaria. Debido a que los óseos son destruidos durante el análisis, se tomaron múltiples fotografías de cada fragmento. También se tomaron muestras de la sustancia roja que se encontraba adherida en los huesos, extrayéndola con ayuda de un cepillo y una espátula plástica, para evitar contaminar la muestra.

El material –fragmentos óseos y sedimentos– fue molido en mortero de ágata y tamizado a malla 200. Los análisis de difracción se realizaron en el Instituto de Química y Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN), Universidad de Buenos Aires (UBA) con difractor Siemens D 5000 y en el Laboratorio de Difracción de Rayos X, CIGA, INTEMIN, SEGEMAR, utilizando difractor Philips, modelo X'Pert MPD, con radiación de Cu-K α , a 40Kv/40mA, y colimadores de divergencia de 1°, de recepción de 0,1 mm y monocromador secundario de grafito. En ambos laboratorios el patrón de difracción fue tomado para un rango de 2 θ entre 4° y 70° en pasos de 0,01°/7s utilizando portamuestra circular y giratorio, de fondo cero. El análisis de los datos se llevó a cabo mediante el programa High Score Plus de Panalytical con la base de datos PDF del ICDD Año 2001. Tanto el instrumental como el programa fueron operados por personal idóneo de sendos laboratorios.

En este análisis, los datos se obtienen en forma de un patrón de difracción que representa la estructura cristalina de cada mineral, ya sea que este se encuentre en una mezcla mineral o aislado. La identificación se realiza a través de la comparación del diagrama obtenido con la base de datos del equipo o bibliografía pertinente (fichas JCPDS) (Bayliss et al. 1993). La interpretación de los resultados fue realizada por la Dra. T. Montenegro, autora del presente trabajo.

RESULTADOS

Sintetizaremos aquí los resultados obtenidos tanto en campo como en laboratorio para cada uno de los sitios bajo análisis.

Observaciones en campo

Las observaciones realizadas en campo tendían a sustentar la aplicación de pigmento sobre los cuerpos en

el caso de Río Bote 1, no observándose presencia de los mismos en los sedimentos adyacentes (figs. 4-7). En el caso del sitio Huyliche 1, el pigmento se encontraba tanto sobre los cuerpos, como sobre las rocas que lo cubrían y sobre los sedimentos (fig. 8).

Análisis de gabinete

Los análisis macroscópicos

Estos análisis indicaron que los tres individuos examinados en Río Bote 1 tenían presencia de pigmento rojo en la mayoría de sus restos, aunque las observaciones realizadas a ojo desnudo indicaban que no estaba distribuido homogéneamente en todos los huesos. En el caso del individuo J, los pigmentos rojizos se encontraban en mayor abundancia en el cráneo, aunque casi todos los elementos recuperados presentaban una coloración rojiza a simple vista. En el caso del individuo I se recuperó un bajo número de elementos debido a la acción de la erosión previa al hallazgo. La mayoría también presentaba coloración rojiza. En el caso del individuo H, la concentración de sustancia rojiza era mucho mayor en el cráneo que en cualquiera de los demás elementos, si bien la mayoría de los huesos identificados tenían una coloración rojiza o rosada. En cualquiera de los tres casos de individuos analizados, se detectó que la sustancia rojiza no se presentaba homogéneamente en la superficie de todo el hueso, sino que se generaban puntos de concentración y áreas sin pigmento o con muy poco.

Los individuos recuperados en Huyliche 1 presentan, en todos los casos, una coloración rojiza sobre las superficies óseas, tanto en el caso de individuos en su posición anatómica como en los restos aislados. En este caso, la presencia de pigmento es más homogénea sobre toda la superficie y solo se observó una concentración mayor en uno de los cráneos recuperados.

Los análisis mediante microscopio binocular

Las observaciones en lupa binocular mostraron diferencias en los porcentajes de hidróxidos y óxidos de hierro en los sedimentos de los dos entierros. Se analizaron cuatro muestras en el caso de Río Bote 1 y cinco en el caso de Huyliche 1.

Como puede verse, en el caso de Río Bote 1 tres de las cuatro muestras de sedimentos analizadas tienen menos del 10% de hidróxidos e óxidos de hierro; en el caso de Huyliche 1, tres de las cinco muestras de sedimento presentan más de un 40% de compuestos oxidados de hierro.



Figura 4. Río Bote 1, individuo H.

Figure 4. Río Bote 1, individual H.



Figura 5. Río Bote 1, individuo J, vista desde el perfil.

Figure 5. Río Bote 1, individual J, side view.



Figura 6. Río Bote 1. Se observa el individuo I a la izquierda y el J a la derecha de la imagen.
Figure 6. Río Bote 1. Individual I can be seen on the left and individual J on the right of the photo.



Figura 7. Río Bote 1. Vista sagital del cráneo del individuo J en el momento del hallazgo.
Figure 7. Río Bote 1. Saggital view of the cranium of individual J at the time of discovery.



Figura 8. Huyliche 1, foto de planta con algunos de los esqueletos recuperados.
 Figure 8. Huyliche 1, photo of burial site with some of the skeletons recovered.

En el caso de Río Bote 1, las muestras provenientes de sedimentos inmediatamente adyacentes a los restos esqueléticos de los individuos H e I tenían una concentración de 5% de hidróxidos y óxidos de hierro. En el caso del individuo J, los sedimentos asociados a fragmentos de costillas carecían de hidróxidos y óxidos de hierro, en cambio la muestra de los sedimentos relacionados con el cráneo presentaba una concentración de 50%.

En el caso de Huyliche 1, las tres muestras que tienen más de un 40% de óxidos e hidróxidos de hierro corresponden tanto a sedimentos asociados con los individuos como a muestras que se encuentran entre rocas o fuera de la estructura rocosa. Las muestras que presentan una concentración de óxidos e hidróxidos entre 25% y 15% se encontraban en la capa superficial, entre las rocas de la estructura.

Los resultados de estos análisis apuntan a la diferente forma de aplicación de pigmentos, estando en el caso de Río Bote 1 asociado a los individuos, mientras que en el de Huyliche 1 habría sido aplicado sobre la estructura de rocas, sedimentos y a los individuos.

Los análisis de difracción de rayos X

Se estudiaron, aplicando este método, muestras de sedimentos adyacentes y alejados de los restos óseos, así como también muestras de material coloreado que se encontraba sobre los huesos, interpretado como probable pigmento.

Río Bote 1

Individuo J

En este caso se analizaron, por un lado, dos muestras de sedimento asociado a costillas y cráneo y, por otro, dos muestras de probables pigmentos adheridos al cráneo y a cuerpos vertebrales.

El sedimento asociado a las costillas (fig. 9) y al cráneo (fig. 10) de este individuo está compuesto por cuarzo, feldespatos, zeolitas, apatita, calcita, arcillas, hidroxiapatita, y hematita (óxido de hierro). En el material cercano al cráneo el pigmento es más abundante.

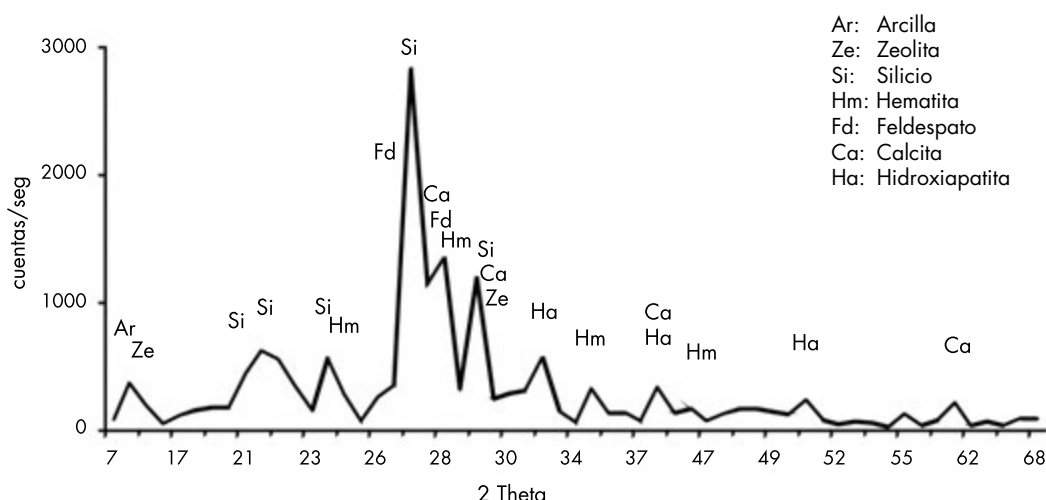


Figura 9. Diagrama de difracción de rayos X del sedimento asociado a las costillas correspondiente al individuo J.

Figure 9. X-ray diffractogram of sediment associated with the ribs of individual J.

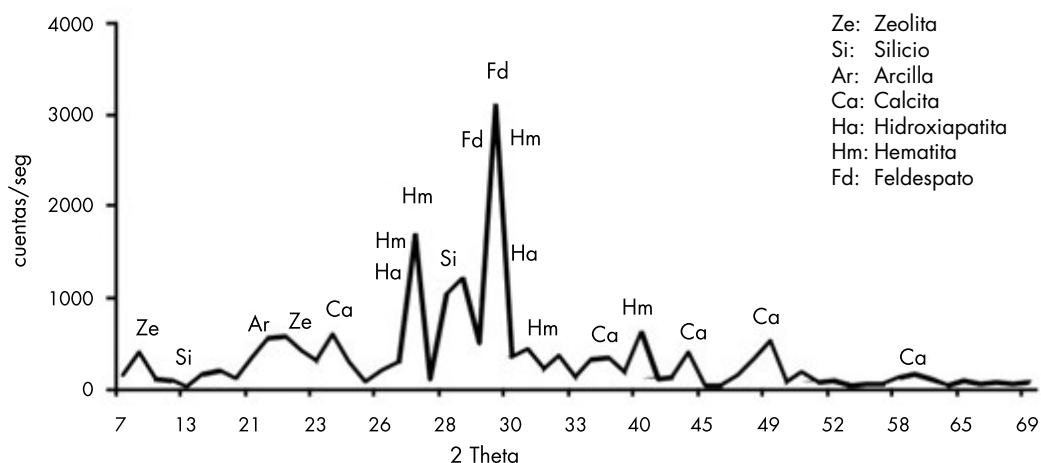


Figura 10. Diagrama de difracción de rayos X del sedimento asociado al cráneo correspondiente al individuo J.

Figure 10. X-ray diffractogram of sediment associated with the cranium of individual J.

En lo que se refiere a los probables pigmentos adheridos a este individuo, la muestra correspondiente al cráneo dio como resultado la presencia de hematita, yeso y feldespato de tipo albita (fig. 11), mientras que la muestra adherida al cuerpo vertebral evidenció la presencia de hematita (fig. 12), además de hidroxiapatita y calcita.

Individuo H

El análisis de material de la clavícula dio como resultado la presencia de hidroxiapatita, goethita, vaterita, alofano, y fosfatos de hierro hidratados (fig. 13). Hidroxiapatita es el material componente de los huesos; vaterita, alofano y los dos fosfatos de hierro hidratados serían productos de la diagénesis. La goethita (óxido de hierro hidratado) es el compuesto colorante.

El sedimento extraído por debajo de la escápula izquierda contiene calcita, cuarzo, feldespato, yeso, zeolitas, hidroxiapatita y óxido de manganeso (fig. 14). No se evidencia en el difractograma la presencia de pigmento probablemente por la escasa cantidad presente (observada con lupa binocular).

Individuo I

El análisis de difracción de rayos X de un fragmento de diáfisis ósea dio como resultado la presencia de goethita e hidroxiapatita (fig. 15).

Por su parte, el sedimento asociado a ilion e isquion contiene feldespato, zeolitas, calcita, yeso, cuarzo, arcillas y hematita en reducida proporción (fig. 16).

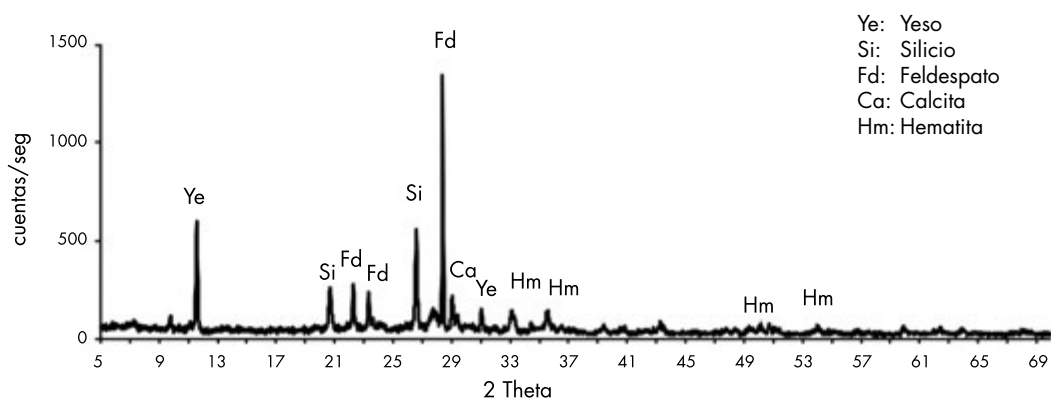


Figura 11. Diagrama de difracción de rayos X. Material adherido al cráneo del individuo J.

Figure 11. X-ray diffractogram of material adhering to the cranium of individual J.

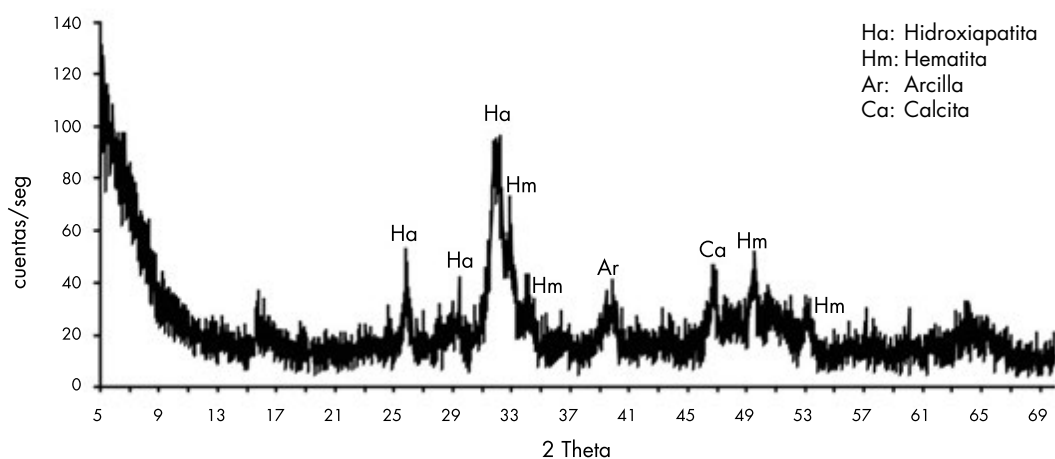


Figura 12. Diagrama de difracción de rayos X. Material adherido a cuerpo vertebral del individuo J.

Figure 12. X-ray diffractogram of material adhered to the vertebral body of individual J.

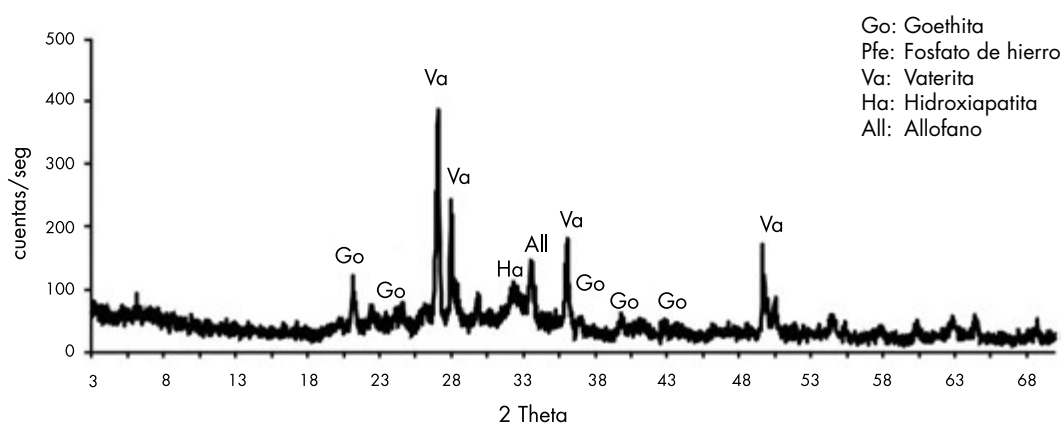


Figura 13. Difractograma de rayos X correspondiente a la clavícula izquierda del individuo H.

Figure 13. X-ray diffractogram corresponding to the left clavicle of individual H.

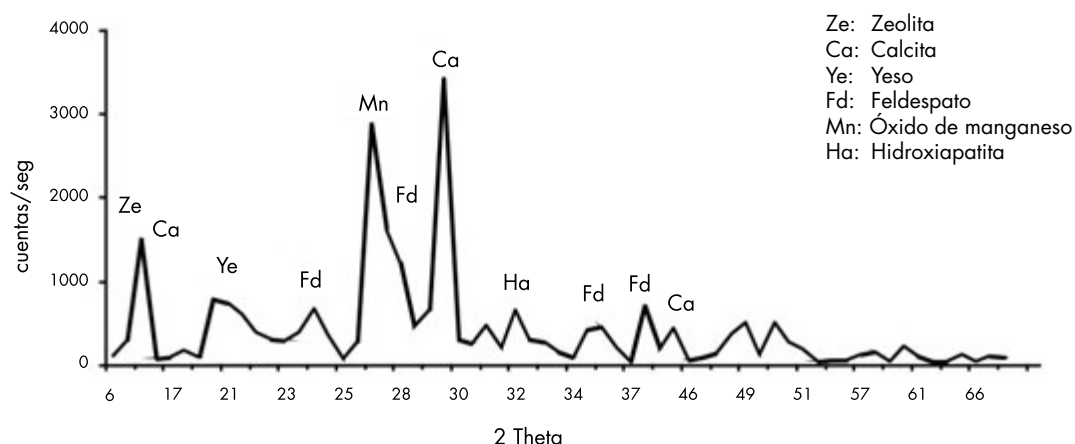


Figura 14. Difractograma de rayos X correspondiente al sedimento ubicado debajo de la escápula izquierda del individuo H.
 Figure 14. X-ray diffractogram corresponding to the sediment located under the left scapula of individual H.

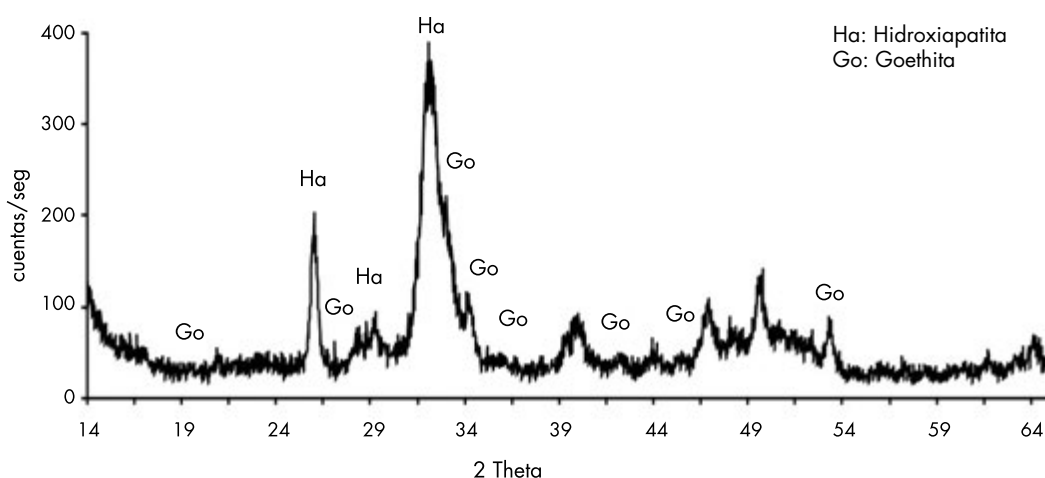


Figura 15. Difractograma de rayos X correspondiente al individuo I.
 Figure 15. X-ray diffractogram corresponding to individual I.

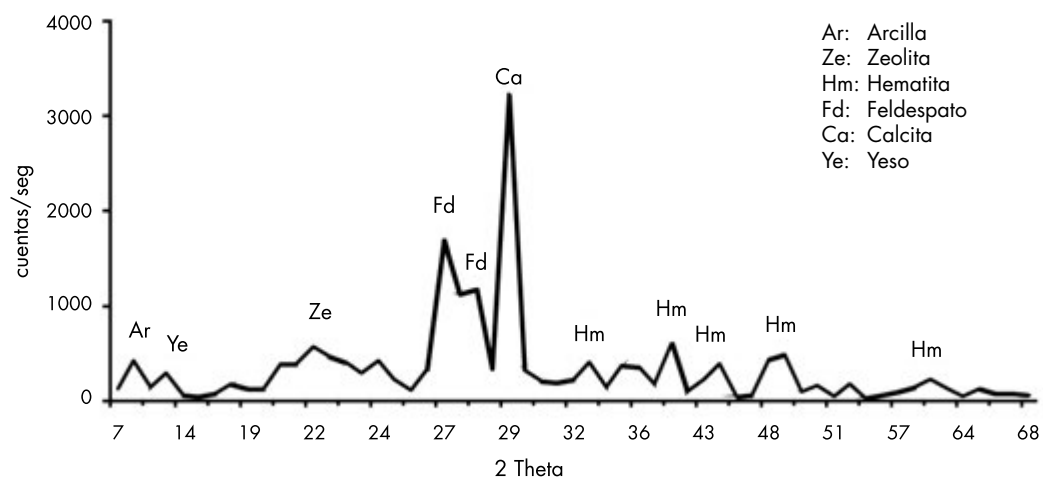


Figura 16. Difractograma de rayos X correspondiente a sedimento adyacente al individuo I.
 Figure 16. X-ray diffractogram of sediment found beside individual I.

Huyliche 1

Como ya mencionamos, en este caso la presencia de pigmento es homogénea sobre toda la superficie de los huesos y solo se observó una concentración mayor en uno de los cráneos recuperados. En esta oportunidad no se realizaron análisis de difracción sobre los huesos, ya que, por las características de la presentación del material, su extracción afectaría una parte importante de la superficie ósea. A su vez, los fragmentos óseos no identificables no podían ser asignados a un individuo indiscutiblemente, ya que el entierro pudo haber sido reutilizado a lo largo del tiempo y podríamos caer en errores al asignar las muestras a un individuo al que no le corresponden.

El material sedimentario extraído de este sitio contiene pigmento hematita en cantidad variable, además de los componentes cuarzo, feldespatos, arcillas y zeolitas (figs. 17-21). Se analizaron muestras correspondientes a distintas profundidades dentro de la estructura funeraria.

CONSIDERACIONES GENERALES

Los análisis realizados sobre muestras procedentes de los dos entierros permiten observar diferencias en las formas de aplicar los pigmentos entre *ca.* 3700 y 400 AP en la cuenca superior del río Santa Cruz, confirmando las observaciones realizadas en campo.

El primero de los casos corresponde a tres entierros realizados *ca.* 3740 AP, en un lugar utilizado recurrentemente con fines funerarios entre *ca.* 3800 y 3620 (cf. Franco et al. 2010). Los resultados de los análisis macroscópicos y de rayos X efectuados tienden a sustentar que los pigmentos fueron colocados exclusivamente sobre los cuerpos o que estuvieran envueltos en una sustancia orgánica que contuviera colorante. Esta afirmación se basa en la ausencia o muy baja presencia en sectores muy localizados en los sedimentos asociados (análisis con microscopio binocular y DRX), lo que haría que el colorante no se dispersara en el sedimento. Cabe señalar que los huesos de estos individuos presentan alteración térmica a más de 700°C (Montenegro et al. 2010), probablemente cuando todavía estaban presentes los tejidos blandos (Guarido 2013).

El otro caso analizado corresponde al entierro múltiple a cielo abierto bajo rocas (chenque) efectuado en el sitio Huyliche 1, datado en *ca.* 430 AP. Los estudios realizados (análisis macroscópicos, microscopio binocular y DRX) muestran que el pigmento se esparce tanto sobre los restos óseos como sobre las rocas que cubren

el entierro y los sedimentos. No existen evidencias de alteración térmica.

Cabe mencionar que los estudios realizados no permiten establecer diferencias de composición entre los pigmentos utilizados en ambos sitios, ya que los análisis de difracción de rayos X indicaron la presencia de hematita y goethita. En el primer caso se trata de un óxido de hierro, mientras que el segundo es un hidróxido de hierro, el cual se logra a partir de la incorporación de agua en las moléculas, lo que puede ocurrir naturalmente en ambientes húmedos, como es el caso de Río Bote 1.

Los resultados obtenidos en estos dos sitios apuntan a sustentar la existencia de diferencias en la forma de inhumar a los muertos durante el Holoceno Tardío. A manera de síntesis estas se refieren a:

- a) la selección de los lugares que se utilizan para las inhumaciones, con un cambio de la realización de los mismos en reparos bajo rocas a entierros al aire libre bajo rocas (chenque) (cf. Franco et al. 2010);
- b) el abandono en la práctica de termoalteración de los restos humanos (Guarido 2013), y
- c) el cambio en la forma de aplicación de los pigmentos, que pasan de ser utilizados directamente sobre los cuerpos –que probablemente fueron envueltos en material orgánico– a colocarlos tanto sobre los cuerpos como sobre los sedimentos adyacentes y rocas que cubren al mismo. En el último caso, la aplicación del pigmento se mantiene dentro de los límites del chenque.

Cabe recordar que, para los comienzos del Holoceno Tardío, formas de entierro similares a las existentes en Río Bote 1 han sido registradas hacia el sur, sugiriendo la existencia de redes sociales estables entre el río Santa Cruz y el estrecho de Magallanes entre *ca.* 3900 y 3500 AP (Franco et al. 2011). En estos casos localizados más al sur (Orejas de Burro 1, Cerro Sota y Lago Sofía 1), también se describe la utilización de pigmentos como parte integral del entierro (Bird 1983, 1988; Prieto 1991; L'Heureux & Barberena 2008; L'Heureux & Amorosi 2010). En algunos de estos casos se ha registrado también la presencia de termoalteración, aunque solo se han efectuado observaciones macroscópicas (Bird 1983, 1988; Prieto 1991; L'Heureux & Barberena 2008; L'Heureux & Amorosi 2010).

Las semejanzas más cercanas para el final del Holoceno Tardío en la cuenca superior del río Santa Cruz, se limitan por ahora a ambas vertientes de la Sierra Baguales, en que se han encontrado entierros de tipo chenque en sectores elevados del paisaje. Resta hacer estudios más detallados a efectos de evaluar en

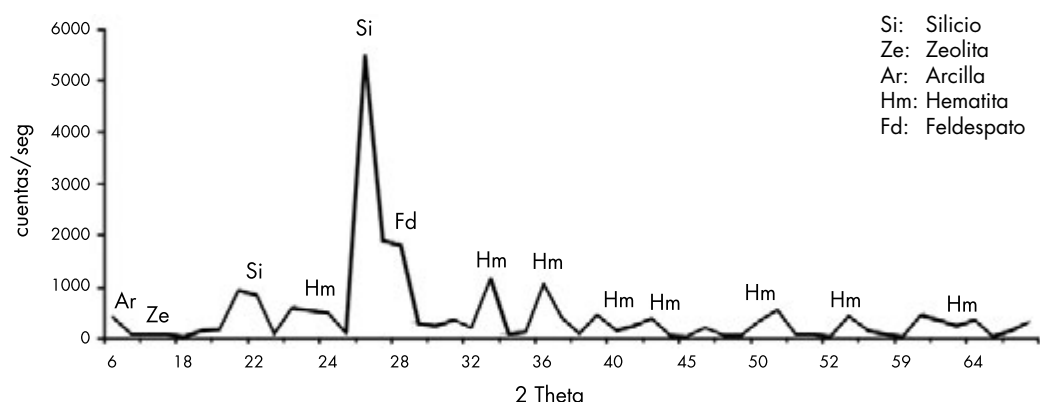


Figura 17. Difractograma de rayos X correspondiente a sedimento por debajo de rocas. Esta muestra estaba asociada a restos dispersos, uno de los cuales corresponde a un subadulto perinato.

Figure 17. X-ray diffractogram of sediment found under rocks. This sample is associated with dispersed human remains, one of which corresponds to a perinatal subadult.

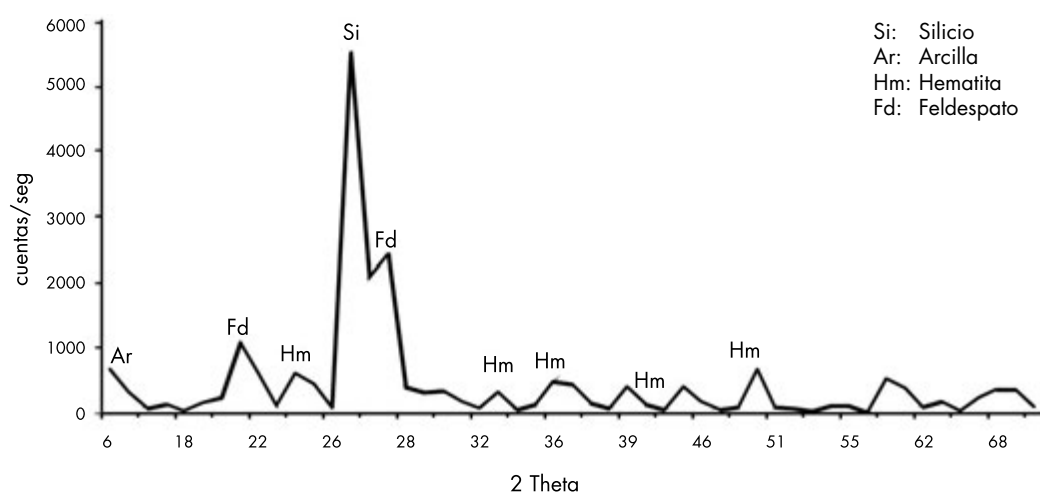


Figura 18. Difractograma de rayos X correspondiente a sedimento recuperado debajo de las rocas que formaban parte de la estructura del entierro en proximidad subadulto (individuo 1).

Figure 18. X-ray diffractogram of sediment recovered from underneath the rocks comprising the burial structure, near the subadult (individual 1).

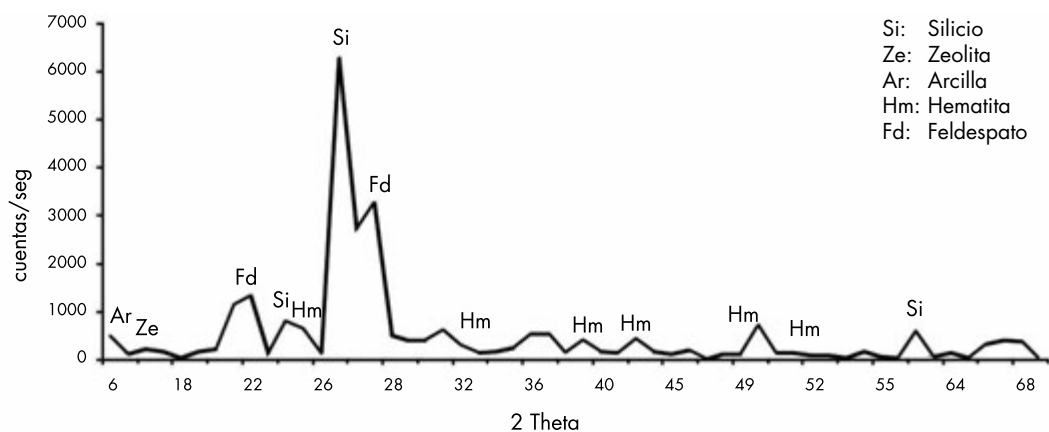


Figura 19. Difractograma de rayos X correspondiente a sedimento superficial correspondiente al entierro.

Figure 19. X-ray diffractogram of surface sediment from the burial site.

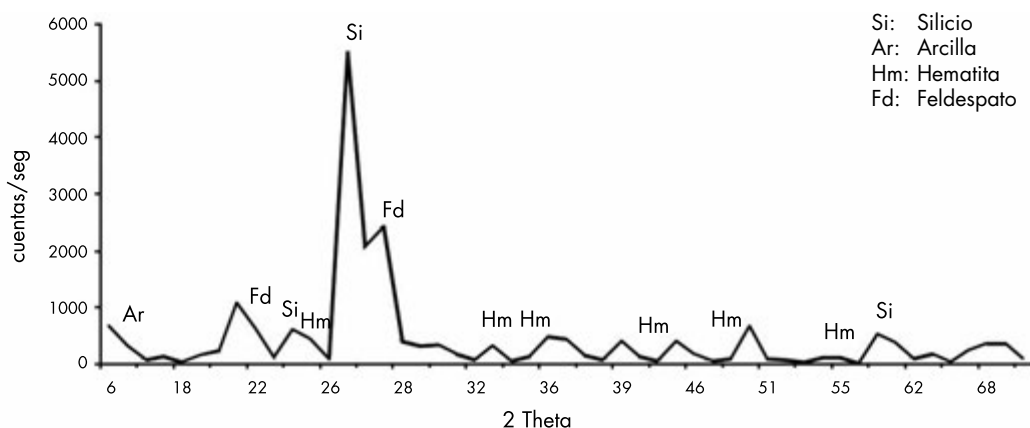


Figura 20. Difractograma de rayos X correspondiente a sedimento ubicado debajo de individuo 1.

Figure 20. X-ray diffractogram corresponding to sediment located under individual 1.

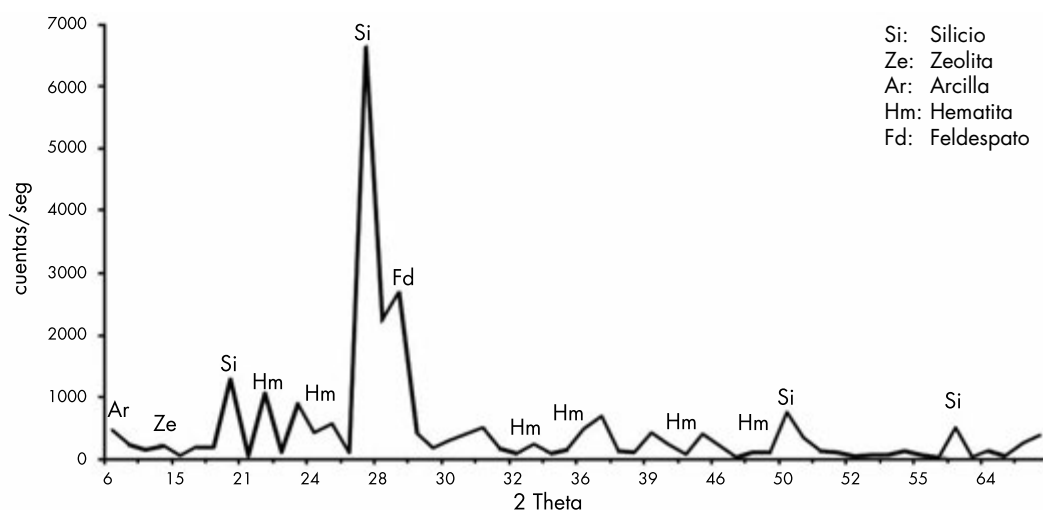


Figura 21. Difractograma de rayos X de sedimento en relación con la estructura del entierro.

Figure 21. X-ray diffractogram of sediment related to the burial structure.

mayor profundidad las semejanzas existentes. Por el momento, los fechados son más tempranos al sur de la Sierra Baguales, debiendo señalarse que hasta el momento se posee un único fechado en Huyliche 1, estando en curso la realización de nuevas dataciones debido a la presencia de restos que se encuentran en posición desarticulada. En ambas vertientes de Sierra Baguales, el uso de colorante es abundante (Morano Büchner et al. 2009; Franco et al. 2010).

La suma de estos resultados tiende a sugerir, entonces, la existencia de un cambio en las prácticas funerarias en la cuenca superior del río Santa Cruz y espacios adyacentes hacia el sur, entre ca. 3600 y 400 AP. Entendemos que los análisis de las mismas, sumadas a otros referidos a

los cambios en la forma de utilización de los espacios contribuirán a conformar una imagen más vívida del comportamiento de estos cazadores-recolectores.

RECONOCIMIENTOS Estos trabajos fueron realizados en el marco de los proyectos UBACyT 01/W404 y National Geographic 8397-08. Agradecemos a la Dirección de Patrimonio de la Provincia de Santa Cruz y a la Dirección de Cultura de la Municipalidad de Calafate. A la arquitecta Silvia Mirelman y a la Sra. Mariela Sabio. A los evaluadores anónimos cuyas sugerencias contribuyeron a mejorar este trabajo. Al dueño y personal de la estancia Río Bote. A Austral S. A. y a MIL Outdoor Adventure por el alojamiento brindado durante las tareas de campo. La empresa Austral construyó también la estructura necesaria para la excavación en el caso de Río Bote 1. A los pobladores locales, quienes dieron cuenta de la existencia de estos restos y colaboraron de distintas maneras en su recuperación. En particular, a Gerardo Povazsan, Berni Roil y Christian Soto. A todos los que participaron en los trabajos de campo.

NOTAS

¹ Se denomina chenque a un cúmulo de piedras dispuestas en pila, creando una formación concéntrica en ciertos casos, bajo las cuales los indígenas depositaban restos humanos (Morano Büchner et al. 2009).

REFERENCIAS

- AGUILERA, N. & P. GRENDI, 1996. Hallazgo de un chenque protoaonikenk en Juni Aike, Magallanes. *Anales del Instituto de la Patagonia* 24: 163-175.
- BAYLISS, P.; D. C. ERD, M. E. MROES, A. P. SABINA & D. K. SMITH, 1993. *Mineral Powder Diffraction file. Compiled for the Joint Committee on Powder Diffraction Standard, in cooperation with the American Society for Testing and Materials*. Swarthmore, Pa: JCPDS International Centre for Diffraction Data.
- BELARDI, J. B.; L. A. BORRERO, P. CAMPAN, F. CARBALLO MARINA, N. V. FRANCO, M. F. GARCÍA, V. D. HORWITZ, J. L. LANATA, F. M. MARTIN, F. E. MUÑOZ & F. SAVANTI, 1992. Archaeological Research in the Upper Santa Cruz Basin, Patagonia. *Current Anthropology* 33 (4): 451-454.
- BIRD, J., 1983. Enterratorios paleoindios con cremación en las cuevas de Pali Aike y Cerro Sota en Chile meridional. *Anales del Instituto de la Patagonia* 14: 55-63.
- 1988. *Travels and Archaeology in South Chile*. Iowa: University of Iowa Press.
- BORRERO, L. A. & N. V. FRANCO, 2000. Cuenca superior del río Santa Cruz: Perspectivas temporales. En *Desde el país de los gigantes. Perspectivas arqueológicas en Patagonia*, tomo II, pp. 345-356. Río Gallegos: Unidad Académica Río Gallegos de la Universidad Nacional de la Patagonia Austral.
- FRANCO, N. V., 2002. Estrategias de utilización de recursos líticos en la cuenca superior del río Santa Cruz. Tesis doctoral inédita. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- 2004. Rangos de acción, materias primas y núcleos preparados al sur de Lago Argentino. En *Contra viento y marea. Arqueología de la Patagonia*, M. T. Civalero, P. Fernández & A. G. Guráieb, Comps., pp. 105-116. Buenos Aires: Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano y Sociedad Argentina de Antropología.
- 2008. La estructura tecnológica regional y la comprensión de la movilidad humana: Tendencias para la cuenca del río Santa Cruz. En *Arqueología del extremo sur del continente americano*, L. A. Borrero & N. V. Franco, Comps., pp. 119-154. Buenos Aires: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Instituto Multidisciplinario de Historia y Ciencias Humanas.
- FRANCO, N. V.; L. A. BORRERO, J. B. BELARDI, F. CARBALLO MARINA, F. M. MARTIN, P. CAMPAN, C. FAVIER DUBOIS, N. STADLER, M. I. HERNÁNDEZ, H. CEPEDA, A. S. MUÑOZ, F. BORELLA, F. MUÑOZ & I. CRUZ, 1999. Arqueología del Cordón Baguales y sistema lacustre al sur del Lago Argentino. *Praehistoria* 3: 65-86.
- FRANCO, N. V.; A. L. GUARIDO, S. GARCÍA GURÁIEB, M. MARTUCCI & M. OCAMPO, 2010. Variabilidad en entierros humanos en la cuenca superior y media del río Santa Cruz (Patagonia, Argentina). En *Actas del XVII Congreso Nacional de Arqueología Argentina*, Tomo V, pp. 1901-1906, Mendoza.
- FRANCO, N. V.; N. CIRIGLIANO & P. AMBRÚSTOLO, 2011. Semejanzas en tecnologías, diseños y prácticas funerarias al sur de la cuenca superior del río Santa Cruz: Algunos ejemplos correspondientes al Holoceno Tardío. En *Bosques, montañas y cazadores: Investigaciones arqueológicas en Patagonia Meridional*, L. A. Borrero & K. Borrazzo, Eds., pp. 155-178. Buenos Aires: Instituto Multidisciplinario de Historia y Ciencias Humanas (CONICET).
- GÓMEZ OTERO, J., 1991. Cazadores tardíos en la zona fronteriza del paralelo 52 Sur. I. El paraje de Juni Aike. *Anales del Instituto de la Patagonia* 19: 47-71.
- GUARIDO, A. L., 2013. Alteración térmica en restos humanos fechados en ca. 3740 años AP en el sitio Río Bote 1. En *Tendencias teórico-metodológicas y casos de estudio en la arqueología de la Patagonia*, A. F. Zangrando, R. Barberena, A. Gil, G. Neme, M. Giardina, L. Luna, C. Otaola, S. Poulides, L. Salgán & A. Tívoli, Eds., pp. 397-404. Buenos Aires: Museo de Historia Natural de San Rafael, Sociedad Argentina de Antropología e Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano.
- L'HEUREUX, G. L. & R. BARBERENA, 2008. Evidencias bioarqueológicas en Patagonia meridional: El sitio Orejas de Burro 1 (Patagonia, Provincia de Santa Cruz). *Intersecciones en Antropología* 9: 11-24.
- L'HEUREUX, G. L. & T. AMOROSI, 2010. El entierro de Cerro Sota (Magallanes, Chile) a más de setenta años de su excavación. *Magallania* 38 (2): 133-149.
- MARTINIC, M., 1976. Hallazgo y excavación de una tumba aonikenk en Cerro Johnny ("Brazo Norte"), Magallanes. *Anales del Instituto de la Patagonia* 7: 87-94.
- MASSONE, M., 1996. Hombre temprano y paleoambiente en la región de Magallanes: Evaluación crítica y perspectivas. *Anales del Instituto de la Patagonia (Ser. Cs. Hs.)* 24: 81-98.
- MASSONE, M.; A. PRIETO & P. CÁRDENAS, 1985-1986. Contexto arqueológico de un enterratorio tehuelche excavado en la localidad de San Gregorio, Magallanes. *Anales del Instituto de la Patagonia* 16: 95-101.
- MEHL, A. & N. V. FRANCO, 2009. Cambios en la morfología de los reparos rocosos: El caso de los sitios arqueológicos Chorrillo Malo 2 y Río Bote 1 (Provincia de Santa Cruz, Argentina). En *Arqueología de Patagonia: Una mirada desde el último confin*, tomo 2, M. Salemm, F. Santiago, M. Álvarez, E. Piana, M. Vázquez & M. Mansur, Comps., pp. 893-900. Ushuaia: Editorial Utopías.
- MONTENEGRO, T.; A. L. GUARIDO & N. V. FRANCO, 2010 Ms. ¿Combustión en entierros humanos a comienzos del Holoceno Tardío en la margen sur del río Santa Cruz (Patagonia, Argentina)?
- MORANO BÜCHNER, S.; V. SIERPE GONZÁLEZ & A. PRIETO IGLESIAS, 2009. Rescate del Chenque Cerro Guido. En *Arqueología de Patagonia: Una mirada desde el último confin*, tomo 2, M. Salemm, F. Santiago, M. Álvarez, E. Piana, M. Vázquez & M. Mansur, Comps., pp. 661-668. Ushuaia: Editorial Utopías.
- PRIETO, A., 1991. Cazadores tempranos y tardíos en Cueva del lago Sofía 1. *Anales del Instituto de la Patagonia* 20: 75-99.
- 1993-1994. Algunos datos en torno a los enterratorios humanos de la región continental de Magallanes. *Anales del Instituto de la Patagonia* 22: 91-100.
- REYES, O., 2002. Funebría indígena en el curso inferior del valle del río Ibañez, margen occidental de la estepa centropatagónica (XI Región de Aisén). *Anales del Instituto de la Patagonia*. 30: 87-101.
- SALVAREDDY, A. & A. L. GUARIDO, 2012. Análisis de la composición de sexo y edad de un nuevo entierro múltiple datado en ca. 3740 años en la cuenca superior del río Santa Cruz. En *Entre pasados y presentes III. Estudios contemporáneos en ciencias antropológicas*, N. Kuperszmit, T. Lagos Mármol, L. Mucciolo M. Sacchi, Comps., pp. 526-537. Buenos Aires: Mnemosyne.
- STINE, S., 1994. Extreme and persistent drought in California and Patagonia during Medieval Time. *Nature* 369: 546-549.
- STINE, S. & M. STINE, 1990. A record from Lake Cardiel of climate change in Southern South America. *Nature* 345: 705-708.
- SYMES, S. A.; C. W. RAINWATER, E. N. CHAPMAN, D. R. GIPSON & A. L. PIPER, 2008. Patterned thermal destruction of human remains in a forensic setting. En *The analysis of burned human remains*, C.W. Schmidt & S. A. Symes, Eds., pp. 15-54. Londres: Academic Press.
- TESSONE, A.; F. SANGRANDO, G. BARRIENTOS, S. VALENCIA, H. PANARELLO & R. GOÑI, 2005. Isótopos estables del carbono en Patagonia meridional: Datos de la cuenca del lago Salitroso (provincia de Santa Cruz, República Argentina). *Magallania* 33 (2): 21-28.



EVIDENCIAS QUÍMICAS DE DETERIORO AMBIENTAL EN MANIFESTACIONES RUPESTRES: UN CASO DE ESTUDIO DEL OESTE TINOGASTEÑO (CATAMARCA, ARGENTINA)

CHEMICAL EVIDENCE OF ENVIRONMENTAL DETERIORATION IN ROCK ART: A CASE STUDY IN WESTERN TINOGASTA (CATAMARCA, ARGENTINA)

EUGENIA TOMASINI*, MARA BASILE**,
NORMA RATTO*** & MARTA MAIER****

Desde el punto de vista de los estudios químicos y espectroscópicos se discuten los diferentes pasos del trabajo de caracterización analítica de las muestras, focalizándose en los procesos fisicoquímicos que ocurren en las manifestaciones rupestres expuestas a factores ambientales. Se destaca el uso de técnicas vibracionales, tales como la microscopía Raman y la espectroscopía infrarroja, para el análisis de materiales orgánicos e inorgánicos. Se presentan como ejemplo los resultados del análisis realizado sobre las muestras de las imágenes pintadas en dos de los paneles de la cueva de La Salamanca (Depto. Tinogasta, Catamarca) explicitando las evidencias de deterioro mediante la realización de análisis fisicoquímicos.

Palabras clave: deterioro, microscopía Raman, manifestaciones rupestres, hematita, yeso, weddellita, Catamarca

From the chemical and spectroscopic studies perspective, the article discusses the different steps taken to analyze the samples, focusing on the physical-chemical processes occurring in rock art exposed to environmental factors. The study emphasizes the use of vibrational techniques such as Raman microscopy and infrared spectroscopy in the analysis of organic and inorganic materials. As an example, the results of our analyses of samples taken from images painted on two panels in La Salamanca cave (Tinogasta Department, Catamarca) are presented and related to the paintings' deterioration.

Key words: deterioration, Raman microscopy, rock art, hematite, gypsum, weddellite, Catamarca

INTRODUCCIÓN

A partir de estudios químicos y espectroscópicos puede determinarse la composición de pigmentos y otros materiales utilizados en la realización de las manifestaciones rupestres, contribuyendo así a la definición de los instrumentos y las técnicas de ejecución (Scott & Hyder 1993; Guineau et al. 2001; Chalmin et al. 2003; Garate et al. 2004; Vignaud et al. 2006). Una investigación arqueológica suele estar orientada a la determinación, por un lado, de la dimensión práctica vinculada con las formas de resolución de las imágenes, contemplando el origen y la preparación tanto del soporte, como de los pigmentos y su aplicación; por otro lado, de la dimensión temporal de su ejecución. En este marco es que surge la necesidad del análisis y la caracterización fisicoquímica de ciertos materiales para contribuir así a la definición de estas dos dimensiones que articulan las interrogantes arqueológicas. En esta línea se encuentra una diversidad de trabajos que han avanzado en la aplicación de distintas técnicas analíticas para profundizar el conocimiento sobre pigmentos y la tecnología utilizada para su preparación y aplicación en la realización de este tipo de manifestaciones visuales (Aschero

* Eugenia Tomasini, UMYMFOR-CONICET. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, (1428) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, email: eugeniatomasini@gmail.com

** Mara Basile, CONICET. Museo Etnográfico Juan B. Ambrosetti, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Moreno 350 (1091) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, email: mara_basile@yahoo.com.ar

*** Norma Ratto, Museo Etnográfico Juan B. Ambrosetti, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Moreno 350 (1091) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, email: nratto@filo.uba.ar

**** Marta Maier, UMYMFOR-CONICET. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Pabellón 2, Ciudad Universitaria, (1428) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina, email: maier@qo.fcen.uba.ar

1983-1985; Rial & Barbosa 1983-1985; Aschero & Podestá 1986; Edwards et al. 2000; Wainwright et al. 2000, 2002, 2004; Boschín et al. 2002; Smith & Clark 2004; Maier et al. 2007; Vázquez et al. 2008; Galván Josa et al. 2010; Darchuk et al. 2010).

Sin embargo, durante el análisis fisicoquímico de muestras arqueológicas se generan nuevas preguntas que abren perspectivas de trabajo interdisciplinario tanto para los análisis en laboratorio, como respecto al lugar de emplazamiento del sitio donde se desplegaron las imágenes documentadas. El trabajo conjunto entre los profesionales del área de las ciencias naturales y de las humanas requiere el intercambio constante de preguntas y respuestas ancladas en puntos de vista distintos sobre el mismo objeto. De esta manera es posible generar observaciones que puedan describirse de forma objetiva, como así también que la información obtenida pueda ser comunicada en los ámbitos propios de cada disciplina.

El conocimiento del ambiente de emplazamiento de un sitio es de gran aporte a este tipo de investigaciones, ya que los materiales que componen las imágenes y los que se encuentran en su entorno están en constante interacción. El ambiente, concebido como la interacción permanente entre los componentes del medio natural y sociocultural, contiene muchos de los factores que causan alteraciones y pueden conducir al deterioro de las pinturas. Al respecto, los naturales se relacionan con las condiciones climáticas, geológicas, atmosféricas y ecológicas a las que está expuesto el sitio; mientras que

los culturales o antrópicos, con las actividades como el turismo, el vandalismo o con la influencia de un ambiente modificado a partir de actividades industriales. Asimismo, las evidencias de alteraciones sobre una imagen o panel pueden ser macroscópicas o microscópicas. Las primeras se observan directamente en el momento de la toma de la muestra; mientras que las segundas son resultado de la aplicación en laboratorio o in situ de técnicas analíticas específicas (Smith et al. 1999; Pérez Alonso et al. 2004; Doménech-Carbó et al. 2009). A partir de ambas observaciones es posible plantear hipótesis sobre los procesos de alteración en las pinturas del sitio.

Sobre la base de lo expuesto consideramos que la conservación de las imágenes demanda un estudio fisicoquímico que considere tanto la identificación de los materiales que las componen, como el estudio de los procesos de alteración que determinan el estado de preservación de las mismas.

ALTERACIONES EN LAS MANIFESTACIONES RUPESTRES

La alteración y el posterior deterioro de sitios de arte rupestre involucran una gran variedad de factores. Entre los naturales se encuentran los factores climáticos, los gases atmosféricos, la composición de la roca, las condiciones ambientales a las que está expuesto el sitio (humedad, sol, temperatura, viento) y los biológicos (líquenes,



Figura 1. Ubicación de la cueva La Salamanca y referencias principales del oeste tinogasteño mencionadas en el texto.
Figure 1. Location of La Salamanca cave and main points of reference in Western Tinogasta mentioned in the text.

microorganismos, animales o vegetales). Por su parte, los factores antrópicos refieren al vandalismo (graffitis, roturas, extracciones), la actividad turística (cambios en la humedad del ambiente, fuego intencional, desgaste por roces, entre otros) y las actividades humanas con influencia en el ambiente, como la industrial (lluvia ácida y generación de gases de polución en el aire) y las obras de infraestructura (modificación de cursos de ríos, voladuras, entre otras) (Bednarik 1995, 2003; Wainwright 1995). De lo expuesto surge que el deterioro es un proceso que se genera a partir de la acción combinada de diversos factores, requiriendo para su identificación del trabajo en conjunto de las distintas disciplinas involucradas. Las evidencias de la acción de estos factores sobre las imágenes y los soportes rupestres pueden ser, como se mencionó anteriormente, macroscópicas o microscópicas. En relación con las macroscópicas, es muy importante la documentación de irregularidades en el momento del relevamiento cuando se describen el sitio y la muestra, por ejemplo, si hay filtraciones de agua, humedad, exposición al sol o al viento, si se observa el crecimiento de plantas o líquenes, y si hay evidencias de presencia de animales (nidos, deposiciones, entre otras). Microscópicamente, los procesos químicos producen cambios de coloración en zonas específicas, formaciones superficiales, acreciones o depósitos de sales y descamaciones. Estas alteraciones muchas veces se manifiestan en forma macroscópica evidenciándose directamente en el momento de la toma de la muestra; mientras que en otros casos su presencia se infiere a partir de la interpretación de los análisis fisicoquímicos.

EL CASO DE LA CUEVA LA SALAMANCA

La Salamanca (3385 msnm) es una cueva emplazada en formación granítica en ambiente precordillerano, específicamente en la vertiente oriental de las sierras de Las Planchadas y Narváz (departamento Tinogasta, Catamarca).¹ Esta formación montañosa es la divisoria natural y conectora entre el valle mesotérmico de Fiambalá (1900 msnm) y la puna transicional de Chaschuil (3500 msnm) (figs. 1, 2). Su techo y laterales superiores presentan 60 representaciones pintadas en color rojo, distribuidas en 11 paneles delimitados por fisuras o irregularidades del soporte, que definen un espacio plástico total de 313,85 m² (Tabla 1 y fig. 3). Los laterales bajos no fueron utilizados aunque estuvieron disponibles para su intervención, como así tampoco los de los sectores más internos de la cueva. El contexto general indica que, probablemente, solo se marcaron los lugares que recibían mejor iluminación natural.

Durante el relevamiento se tomaron muestras pigmentarias en diversas imágenes de cinco de los paneles y se realizó una excavación de cuatro m² debajo del área de localización de las pinturas que no arrojó ningún tipo de evidencia material (Basile & Ratto 2009, 2011).

La cueva está localizada en una quebrada estrecha de acceso restringido y elevada 20 m respecto del nivel del cauce del río Pie de la Cuesta por el que se ingresa. Su interior no recibe luz solar en forma directa, ya que la boca orienta al sur mientras que el talud-alero, al oeste. En conjunto conforman un lugar frío y húmedo, lo que se ve sustentado por la ausencia del registro de



Figura 2. a) Vista del lugar de emplazamiento de la cueva La Salamanca; b) Detalle de las pinturas observándose al fondo la segunda abertura (ver fig. 3).

Figure 2. a) View of La Salamanca cave site; b) Detail of paintings, with second opening in the background (see fig. 3).

Tabla 1. Descripción de los paneles y las representaciones registradas en la cueva La Salamanca. Referencias:

(*) Identificación de los motivos de donde provienen las muestras pigmentarias analizadas en este trabajo.

*Table 1. Description of rock art panels and representations recorded in La Salamanca cave. References:**(*) Indicate the motifs from which the pigment samples analyzed herein were taken.*

PANELES					REPRESENTACIONES	
N°	Altura (m)	Distancia (m)		Ubicación	Cantidad	Descripción
		1ª Abertura (m)	Eje oeste/ este			
1	3,35	−0,2	0,08	Techo del lateral oeste	1	Cruces de contorno curvilíneo
					3	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos simples aislados
2	2,6	0,8	0,35	Lateral oeste	1	Cruces de contorno curvilíneo
					2	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos simples aislados
					2	Zigzag en reflexión axial
3	2,35	1,9	1,1	Techo del centro-oeste	1	Círculo o circunferencia simple, con punto o elementos interiores
					1	Trazados combinados rectilíneos-curvilíneos irregulares
					9	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos simples aislados
					1	Zigzag en reflexión axial
4	1,8	2,25	1,15	Techo centro/ Centro-oeste	1	Círculo o circunferencia simple, con punto o elementos interiores
					2	Zigzag en reflexión axial
5	2,1	1,7	2,33	Techo/Lateral	1	Trazados combinados rectilíneos-curvilíneos irregulares ^(*)
					7	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos simples aislados
					1	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos agrupados
6	2,2	0,9	3,10	Lateral este	1	Trazados combinados rectilíneos-curvilíneos irregulares ^(*)
7	2,7	0,35	2,83	Techo	4	Trazados combinados rectilíneos-curvilíneos irregulares
					1	Cruces de contorno curvilíneo
					1	Meandros de trazado simple o doble, abiertos y/o cerrados
					2	Puntos aislados, puntiformes alineados
					1	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos simples aislados
					1	Circunferencia con apéndice(s) inferior(es) simple o concéntrica
8	2,21	0	3,65	Lateral este en resalte	1	Círculo o circunferencia simple, con punto o elementos interiores
					5	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos simples aislados
9	2,3	−0,15	3,6	Techo	1	Rectangulares o subrectangulares enmarcados con o sin elementos interiores (cartuchos)
					2	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos simples aislados
10	2,45	−0,1	3,30	Lateral este en resalte	1	Trazados combinados rectilíneos-curvilíneos irregulares
11	2,6	−0,9	3,32	Lateral este	3	Círculo o circunferencia simple, con punto o elementos interiores
					3	Trazos rectilíneos y/o curvilíneos simples aislados
Total de representaciones					60	

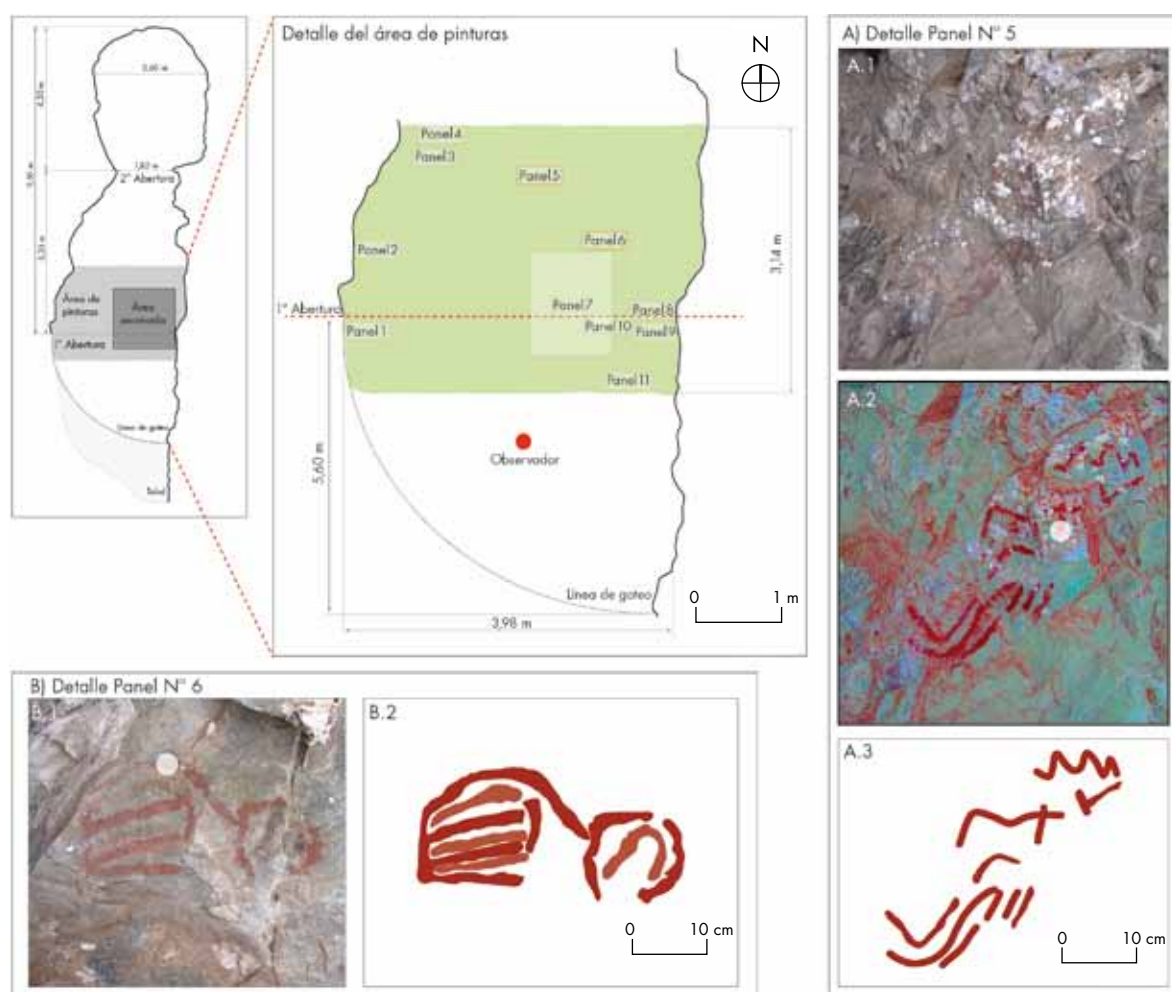


Figura 3. Planta del área de ubicación de los paneles y pinturas de la cueva La Salamanca. Detalle de los paneles de procedencia y del sector de toma de las muestras analizadas. La fotografía A.2 fue procesada digitalmente con el programa D-Stretch-Image J (Harman 2008 [2005]).
 Figure 3. Layout of the panels and paintings of La Salamanca cave. Detail of source panels and sampling area. Photograph A.2 was digitally processed using the D-Stretch-Image J program (Harman 2008 [2005]).

artefactos, ecofactos y rasgos en la excavación realizada; tampoco se han documentado manchas de hollín adheridas a las paredes rocosas (Basile & Ratto 2011).

Las imágenes relevadas son exclusivamente no-figurativas, ya que no fue posible reconocer en ellas elementos totales o parciales que remitieran a algún referente en el mundo natural, que pudiera haber funcionado como modelo, sin que esto implique suponer la intención de sus autores de realizar una copia mimética. Por el contrario, consideramos que los límites precisos entre la figuración y la no figuración son muy difíciles de establecer y, en consecuencia, esta distinción reside simplemente en que –debido a la distancia semántica y temporal de nuestro análisis respecto del contexto cultural de producción de estas imágenes– no pudimos detectar unidades que nos permitieran remitir ciertos

diseños a algún modelo conocido por nosotros (Aschero 1975). Entre ellas destacan los trazos lineales, las figuras circulares, las figuras en zigzag, los puntos y las cruces de contorno curvilíneo (Basile & Ratto 2011).

No se registraron evidencias de superposiciones, mantenimiento o reciclado entre las representaciones, ni discrepancias en las tonalidades de las pátinas que pudieran indicar eventos de intervención visual diferenciales (Basile & Ratto 2011). Tampoco fue posible datar por Espectrometría de Acelerador de Masa (AMS - Accelerator Mass Spectrometry) una muestra de pintura desprendida del panel N° 2 (Laboratorio University of Arizona, muestra CVS-21), ya que no contenía materia orgánica en cantidad suficiente. Así, la posibilidad de asignación cronológica de estas representaciones se restringe al establecimiento de similitudes de diseño

entre ellas y las registradas en: (i) otros soportes materiales procedentes del área de investigación regional cuyos contextos cuenten con fechados radiocarbónicos, o (ii) los soportes rupestres de la vecina región de Antofagasta de la Sierra (ANS) que posee la ventaja de contar con una secuencia cronológica calibrada de más de diez mil años. Al respecto, solo algunas de las imágenes relevadas brindan elementos diagnósticos que permiten postular su asignación cronológica relativa (Basile & Ratto 2011). Nos referimos específicamente a los rectángulos de contornos lineales cerrados que presentan altas similitudes con las figuras que Aschero y colaboradores (2006) denominaron “cartuchos” y que las ubican cronológicamente entre los años 500 AC y 500 DC. Estas imágenes han sido registradas en asociación con caminos, espacios productivos, residenciales o funerarios e interpretadas como marcadores espaciales legitimadores de derechos de acceso a ciertos lugares o como elementos de protección necesarios tanto para el viaje en vida como en la muerte. El resto de las imágenes documentadas en La Salamanca no tiene antecedentes dentro de los repertorios regionales conocidos (Basile 2011) y se correlaciona con las modalidades estilísticas más antiguas definidas por Aschero (1999, 2006, 2013) para ANS. Estas particularidades, junto con la llamativa ausencia de fragmentos cerámicos durante las intervenciones realizadas, nos permiten plantear, en forma preliminar, que los diseños pintados de La Salamanca podrían remitir a tiempos del Arcaico final o inicios de las primeras sociedades agropastoriles del noroeste catamarqueño (*ca.* 1000 AC). Sin embargo, cabe aclarar que si bien las representaciones rupestres tienen la peculiaridad de ser potencialmente “aditivas” (Aschero 1996), es decir, que pueden ser recicladas o incorporadas a nuevos conjuntos en los que se suman nuevas imágenes, en este caso puntual se observa una discontinuidad en la marca. Esto se argumenta basándose en que no existen evidencias de imágenes que puedan correlacionarse con los repertorios regionales y extrarregionales esperables para momentos posteriores al año 1250 DC (Aschero 1996; Ratto et al 2000-2002; Basile 2011).

MUESTRAS Y TÉCNICAS APLICADAS

Para el análisis fisicoquímico se tomaron 12 muestras pigmentarias de cinco de los 11 paneles en los que se disponen las representaciones, además de una muestra del soporte rocoso sin pintura. Las muestras se extrajeron con un escalpelo de carburo de silicio tratando de provocar el menor impacto posible. Para ello se privilegiaron aquellos lugares que presentaban procesos de

desprendimiento o descascaramiento natural. Las muestras se envolvieron en papel celofán y se conservaron en envases plásticos. Todas las muestras fueron analizadas por microscopia de barrido electrónico con detección de rayos X (SEM-EDS) observándose composiciones similares para todas las muestras. En este trabajo se presentan los resultados de dos de las muestras de las zonas pigmentadas de color rojo de los paneles N° 5 y N° 6 localizados en el techo y el lateral este de la cueva, respectivamente (Tabla 1 y fig. 3). Durante el relevamiento se realizó una descripción de las características del sitio y de su entorno y se documentaron y registraron los depósitos de sales en la superficie, así como de otras formaciones cristalinas. El primer objetivo del análisis consistió en determinar la composición del pigmento rojo para luego caracterizar las formaciones cristalinas.

La muestra del panel N° 5 fue analizada directamente sin tratamiento previo, mientras que la del N° 6 se incluyó en una resina acrílica y se pulió hasta obtener en forma nítida su secuencia estratigráfica. Las muestras fueron observadas bajo un estereomicroscopio Leica MZ6 y registradas con una cámara digital Canon S50. Se usó, además, un microscopio Carl Zeiss Axio Imager Z2m equipado con fuentes de luz visible y ultravioleta en modos normal y polarizado. Las imágenes fueron tomadas con una cámara AxioCam HRC usando el programa AxioVision para su adquisición y proceso.

La morfología de la superficie de las muestras se registró con un microscopio electrónico de barrido de campo ambiental (FE-SEM) Zeiss: Supra 40 acoplado con un microanalizador por espectroscopia de dispersión de energía (SEM-EDS) INCA X Sight, Oxford Instrument para el análisis elemental. Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un espectrómetro con transformada de Fourier (FTIR) Nicolet Magna 550. La medición por transmitancia de la muestra involucró la preparación de una pastilla con KBr (bromuro de potasio) y los espectros fueron registrados usando el programa Omnic 7.3 (Thermo Electron Corporation). Las medidas de espectroscopia Raman se llevaron a cabo en un equipo Renishaw System 1000 acoplado con un microscopio Leica DM LM del Museo de Arte Metropolitano de Nueva York.

RESULTADOS DEL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO

La muestra del panel N° 6 es de color rojo 10R 4/4 en la escala de Munsell (2000), conformando una partícula que también incorpora una parte del soporte rocoso (fig. 4a). Una imagen de microscopia óptica con un

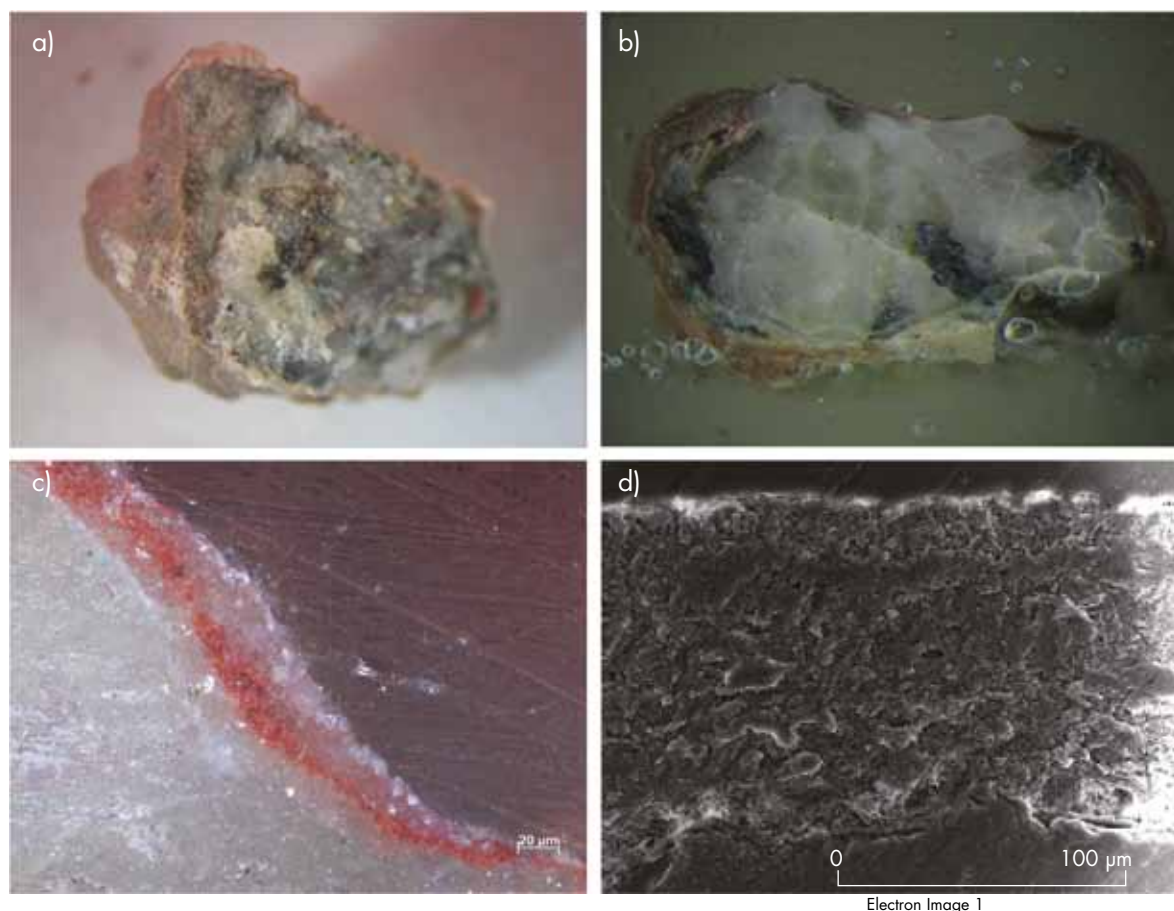


Figura 4. Muestra del panel N° 6. a) Imagen de la muestra con microscopio estereoscópico; b) Imagen de la estratigrafía con microscopio estereoscópico; c) Imagen de la zona pigmentada de la estratigrafía de la muestra con microscopio óptico; d) Imagen de la zona pigmentada de la estratigrafía de la muestra con microscopio electrónico de barrido.

Figure 4. Sample from panel 6. a) Image of the sample under a stereoscopic microscope; b) Stratigraphic image under a stereoscopic microscope; c) Image of the pigment zone of the sample's stratigraphy under optical microscope; d) Image of the pigment zone of the sample's stratigraphy under scanning electron microscope.

aumento de 50 X mostró que la estratigrafía presentaba tres capas visibles, ubicándose la de coloración rojiza en la zona intermedia (figs. 4b, c). El análisis por SEM determinó la existencia de una morfología diferente para cada capa (fig. 4d). El análisis elemental mediante espectroscopia de dispersión de energía (EDS) reveló la presencia de hierro en la capa roja, mientras que las zonas blancas mostraron la presencia de calcio y azufre, correspondiente a yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). El hierro podría formar parte de una especie cromófora como la hematita (Fe_2O_3), compuesto que en baja cantidad puede conferir un intenso color rojo (Legodi & De Waal 2007). El análisis por espectroscopia Raman confirmó la presencia de hematita como pigmento rojo y de yeso en cantidad apreciable en las capas blancas (fig. 5). Además, el análisis petrográfico de la roca soporte mostró la presencia de

compuestos graníticos como componentes principales y la ausencia de yeso en su composición.

Por su parte, la muestra del panel N° 5 es una escama de la superficie pigmentada que también presenta un color rojo 10R 4/4 de la escala Munsell (2000). En las imágenes del microscopio óptico y electrónico (SEM) se visualizaron claramente las heterogeneidades de la muestra (fig. 6). El análisis elemental, al igual que en el caso anterior, mostró la presencia de calcio y azufre en una relación uno a uno característica del yeso. El análisis también mostró la presencia de silicio, aluminio y metales alcalinos que sugieren la presencia de aluminosilicatos, posiblemente feldespatos de potasio (K) (ortoclasas), magnesio (Mg) y sodio (Na) (plagioclasas) en coincidencia con los resultados del análisis petrográfico de la roca soporte. Si bien el porcentaje

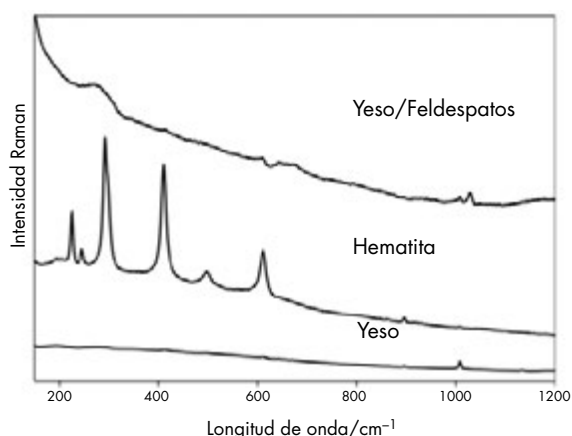


Figura 5. Muestra del panel N° 6. Espectro Raman de las zonas interna blanca, intermedia roja y externa blanca (de arriba hacia abajo).
Figure 5. Sample from panel 6. Raman spectrum of the interior black zone, middle red zone, and exterior white zone (from top to bottom).

atómico de hierro es bajo, puede corresponder también a la presencia de hematita responsable del color rojo de las imágenes plasmadas. Parte de la muestra fue pulverizada y analizada por espectroscopia infrarroja en modo transmitancia (FTIR) mostrando la presencia de las bandas de yeso como componente mayoritario (fig. 7) (Van der Marel & Beutelspacher 1976; Anbalagan et al. 2009) y bandas de carbonato de calcio (calcita) y weddellita, una forma hidratada de oxalato de calcio (Frost 2004; Hernanz et al. 2006). Dado que las bandas que corresponden a yeso son muy intensas fue difícil distinguir las correspondientes a hematita y a los aluminosilicatos (Van der Marel & Beutelspacher 1976). El espectro Raman (fig. 8) confirmó la presencia de yeso y weddellita (Frost 2004) en concordancia con lo observado por FTIR.

DISCUSIÓN

A partir de los resultados del análisis fisicoquímico se generaron distintas hipótesis sobre la presencia de calcita, yeso y wedellita en las muestras analizadas. En ambas se determinó que el compuesto responsable del color rojo es la hematita, mezclada probablemente con calcita, carbonato de calcio, identificado por espectroscopia infrarroja. La presencia de calcita se asocia a su agregado intencional como carga en la preparación del pigmento (Chalmin et al. 2003; Garate et al. 2004). Dado que la calcita es un componente minoritario en las muestras, su concentración pudo haber disminuido a lo largo del tiempo, considerando que los carbonatos son sustancias básicas que pueden reaccionar con gases ácidos de la

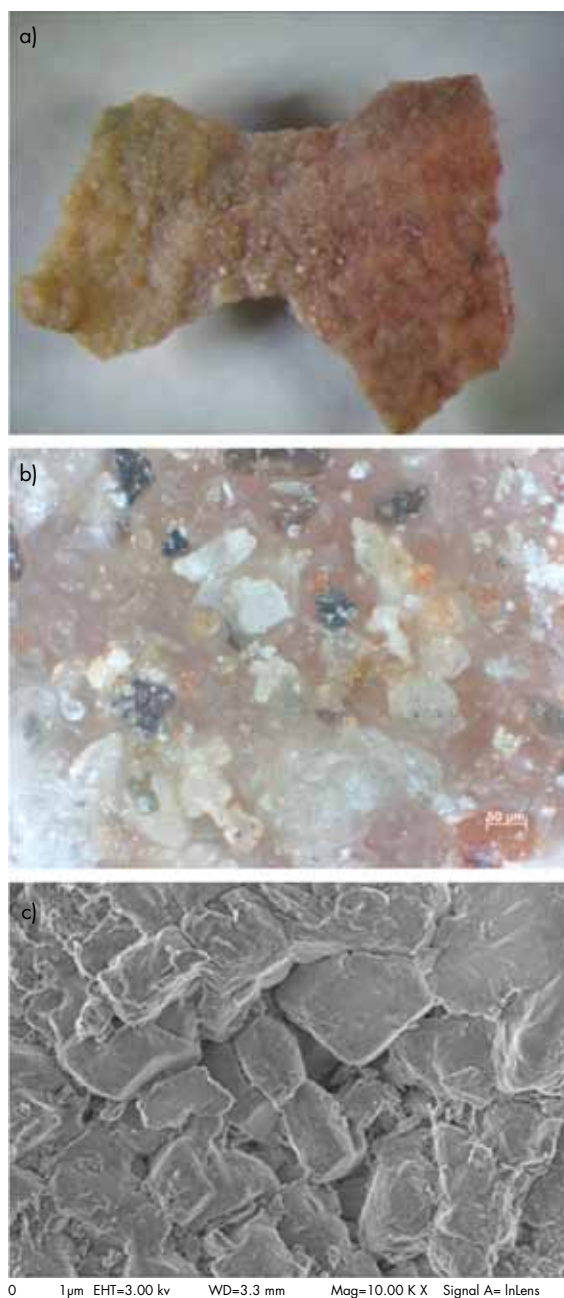


Figura 6. Muestra del panel N° 5. a) Imagen de la muestra con microscopio estereoscópico; b) Imagen de la muestra con microscopio estereoscópico; c) Imagen de la muestra con microscopio electrónico de barrido.
Figure 6. Sample from panel 5. a) Image of the sample under a stereoscopic microscope; b) Image of the sample under a stereoscopic microscope; c) Image of the sample under a scanning electron microscope.

atmósfera. Muchos trabajos postulan que la presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sobre las superficies es producto de la reacción ácido-base entre la calcita y el ácido sulfúrico (H_2SO_4) generado a partir de la disolución de trióxido

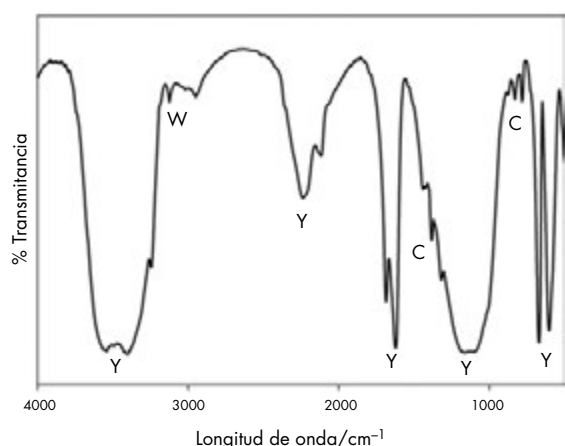


Figura 7. Muestra del panel N° 5. Espectro infrarrojo de la muestra. (Y: yeso, W: weddellita, C: calcita).

Figure 7. Sample from panel 5. Infrared spectrum of the sample. (Y: gypsum, W: weddellite, C: calcite).

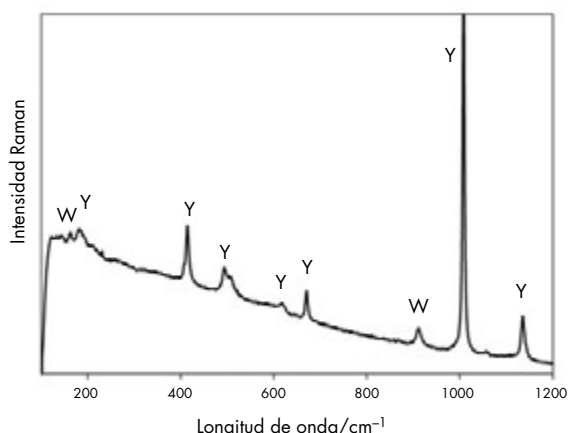


Figura 8. Muestra del panel N° 5. Espectro Raman de la superficie de la muestra. (Y: yeso, W: weddellita).

Figure 8. Sample from panel 5. Raman spectrum of the surface of the sample. (Y: gypsum, W: weddellite).

de azufre (SO_3) gaseoso en agua o en un ambiente húmedo. En esta reacción, el carbonato se transforma en dióxido de carbono (CO_2) gaseoso que se libera a la atmósfera (Charola 2000, Charola & Centeno 2002; Pérez Alonso et al. 2004).

De esta manera, el yeso reemplaza gradualmente al carbonato y migra desde la superficie exterior hacia la roca quedando el pigmento confinado entre dos capas de yeso que se ubican por encima y por debajo del material pigmentario (Charola 2000). La presencia de yeso en las muestras también podría ser el resultado de la incorporación intencional en la preparación de la mezcla pigmentaria o por infiltración del mineral a través de grietas, ya que el yeso está presente en las

rocas sedimentarias del Paleozoico Superior y Cenozoico de la formación Las Planchadas (comunicación personal Dr. Fernando Hongn, febrero 2012). Sin embargo, la disposición estratigráfica del yeso, por arriba y por debajo de las pinturas, junto con su ausencia en la composición mineralógica de la roca soporte, permiten descartar tanto su origen geológico como su agregado intencional para la preparación de la mezcla pigmentaria.

Es factible suponer entonces que el ambiente que rodeaba a la cueva debió presentar niveles altos de óxidos de azufre gaseosos para que la reacción química se produjera. Dichos gases pueden provenir de la actividad industrial y/o de las emisiones de erupciones volcánicas (Amigo Ramos 2007). La actividad antrópica queda descartada dado que la cueva está emplazada en un lugar en el que no existen ni asentamientos rurales ni urbanos ni fábricas a menos de cien kilómetros de distancia.

Con respecto a la actividad volcánica es sugestivo que la cueva se emplaza al oriente del área conocida como "Los Seismiles" del oeste tinogasteño, donde se encuentran las montañas y los volcanes más altos de América en plena cordillera de los Andes (fig. 1). Asimismo, se encuentra a 70 km lineales en dirección sur-sudoeste de la cordillera de San Buenaventura donde se localizan las calderas del complejo volcánico Cerro Blanco, cuyo segundo evento ocurrió en una edad más joven que 5500 años AP (Montero et al. 2009, 2010; Ratto et al. 2012) (fig. 1). Por lo tanto, es posible sostener a modo hipotético que los niveles ricos en gases de dióxido de azufre provengan de actividad volcánica aunque se deberían realizar otro tipo de estudios, como por ejemplo de relaciones isotópicas de azufre (Thode 1991), para profundizar en este tema.

Además, el deterioro causado por la presencia de yeso se relaciona con los procesos de descamación, tal como se observa en las pinturas relevadas (Bednarik 2003; Mol & Viles 2010).

En resumen, el yeso en las pinturas da cuenta de la acción de gases atmosféricos de origen natural volcánico que estuvieron presentes en el entorno de la cueva probablemente luego de haberse ejecutado las mismas. Este aspecto es muy interesante dado que este tipo de deterioro en regiones cercanas a zonas urbanas, que no es el caso de la cueva que nos ocupa, es causado por gases atmosféricos generados por la acción humana (Ausset et al. 1998).

Existe además otra evidencia clara de deterioro en las pinturas, pero producto de un factor biológico. La mayoría de los estudios sobre la formación de películas de oxalato de calcio sobre superficies de pinturas murales, monumentos y edificios coinciden en dar a este

compuesto un origen metabólico de hongos y líquenes (Russ et al. 1999). El contenido de restos de weddellita (oxalato de calcio) sobre la superficie de las pinturas sugiere que estas han tenido contacto con líquenes cuyo crecimiento se favorece por la presencia de yeso (Ortega et al. 1994).

CONCLUSIONES

Las imágenes cuyas muestras aquí se analizan son trazos lineales, no figurativos, que no tienen antecedentes en los repertorios locales y cuyas características permitirían postular su correlación con las modalidades estilísticas más antiguas definidas por Aschero (2006, 2013) para la vecina región de Antofagasta de la Sierra.

Más allá de que la presencia de yeso pueda ser explicada a través de hipótesis alternativas, es posible afirmar que es producto de la historia ambiental de la cueva en la que se desplegaron las imágenes, descartándose que formara parte del agregado intencional para la preparación de las pinturas. Esto refuerza la idea de que los procesos químicos que alteran el aspecto o la composición de los materiales de una imagen dependen de las condiciones climáticas, geológicas, atmosféricas y ecológicas en las que se encuentra. Esto pone una luz de alerta hacia la interpretación directa de la presencia de yeso en pinturas rupestres como resultado de prácticas culturales dado que los resultados que aquí presentamos indican que, al menos en este caso, su registro es resultado de la historia ambiental de la cueva.

Consideramos también que la calcita identificada en una de las muestras habría sido mezclada con el compuesto responsable del color rojo (hematita) durante la preparación de los pigmentos.

Queda pendiente, como agenda de trabajo a futuro, analizar las muestras del resto de los paneles de esta cueva para determinar si las tendencias aquí registradas son constantes en todos ellos o si, por el contrario, hay variaciones interpaneles. Esto último tiene especial relevancia, ya que podría constituirse en un indicador temporal relativo de valor fundamental para la investigación arqueológica.

La potencialidad del trabajo interdisciplinario conduce a que surjan también nuevas interrogantes que demandan integrar en la discusión a otras disciplinas. Particularmente, cuestiones referidas a la relación entre la realización de las pinturas y el vulcanismo regional o la implicación de cambios climáticos vinculados con el registro de oxalato de calcio producto de la presencia de líquenes que no se observaron en el sitio en el

momento de su relevamiento (Moore et al. 2000). Esta sal puede permanecer sobre la superficie de las pinturas aun cuando el organismo productor ya no esté presente.

Consideramos que el procedimiento de adquisición, documentación y registro de las muestras como así también la continua interacción entre los profesionales de las ciencias humanas y químicas constituyeron los pilares que permitieron identificar los síntomas de deterioro y generar hipótesis que dieran cuenta de su presencia. En este trabajo los análisis químicos y espectroscópicos se utilizaron no solo para determinar la composición de pigmentos y otros compuestos, sino también para conocer y comprender las transformaciones que ocurrieron, es decir, permitieron identificar los distintos factores que causaron el deterioro.

Finalmente, la preservación y conservación de objetos culturales requiere un conocimiento profundo tanto de los materiales con los que fueron manufacturados, como de los factores que causaron su deterioro. Esto revela la necesidad de generar un protocolo de trabajo cuyos lineamientos pauten e integren diferentes aspectos relevantes y significativos durante el relevamiento de las pinturas rupestres y en la elección y secuencia de aplicación de cada una de las técnicas analíticas a ser utilizadas. Esto redundará seguramente en la interpretación de los resultados obtenidos, permitiendo además responder preguntas que guíen las investigaciones de ambas disciplinas.

RECONOCIMIENTOS Las autoras agradecen a la Dra. Silvia Centeno, del Scientific Department of the Metropolitan Museum of Art of New York, cuyo aporte fue fundamental en el uso de la espectroscopia Raman; a la Dra. Sonia Quenardelle, del Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires; a Matthias Strecker, de la Sociedad de Investigación del Arte Rupestre de Bolivia (SIARB), por su colaboración en el mejoramiento digital de la fotografía del panel N° 5; a los coordinadores del simposio "Arqueometría de pigmentos" del IV Congreso Argentino de Arqueometría, M. A. López, G. de la Fuente y D. Fiore; al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT) por el financiamiento. Eugenia Tomasini y Mara Basile agradecen al CONICET por la beca posdoctoral; Marta Maier es Investigadora de CONICET. Los relevamientos arqueológicos se realizaron en el marco del PICT-2007-1539 y el UBACyT F-139.

NOTAS

¹ La Dra. Sonia Quenardelle (Cátedra Petrografía, Depto. de Cs. Geológicas, FCEN-UBA) realizó el análisis del corte petrográfico de una muestra del soporte rocoso de la cueva. Se trata de un granito con presencia de plagioclasa, ortosa, cuarzo, biotita, anfíbol, hornblenda, titanita o esfena (silicato de calcio y titanita), minerales opacos (óxidos de Fe), magnetita e ilmenita, clorita (mineral de alteración de la biotita), sericita y esmectita (alteración de plagioclasas).

REFERENCIAS

- AMIGO RAMOS, A., 2007. Volcán Lascar: Aporte de dispersión de azufre oxidado a la atmósfera regional. Memoria para optar el título de Geólogo, Departamento de Geología, Universidad de Chile.
- ANBALAGAN, G.; S. MUKUNDAKUMARI, K. SAKTHI MURUGESAN & S. GUNASEKARAN, 2009. Infrared, optical absorption and EPR spectroscopic studies on natural gypsum. *Vibrational Spectroscopy* 50: 226-230.
- ASCHERO, C., 1975. Motivos y objetos decorados del sitio precerámico Inca Cueva 7 (Provincia de Jujuy). *Antiquitas* 20-21: 2-7, Buenos Aires.
- 1983-1985. Pinturas rupestres en asentamientos cazadores-recolectores. Dos casos de análisis aplicando difracción de rayos X. *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano* 10: 291-306, Buenos Aires.
- 1996. Arte y arqueología: Una visión desde la Puna argentina. *Chungara* 28 (1 y 2): 175-197.
- 1999. El arte rupestre del desierto puneño y el Noroeste Argentino. En *Arte Rupestre en los Andes de Capricornio*, J. Berenguer & F. Gallardo, Eds., pp. 97-136. Santiago: Museo Chileno de Arte Precolombino.
- 2006. De cazadores y pastores. El arte rupestre de la modalidad río Punilla en Antofagasta de la Sierra y la cuestión de la complejidad en la Puna Meridional argentina. En *Tramas en la piedra. Producción y usos del arte rupestre*, D. Fiore & M. M. Podestá, Eds., pp. 103-140. Asociación Amigos del Instituto Nacional de Antropología (AINA), World Archaeological Congress (WAC) y Sociedad Argentina de Antropología. Buenos Aires: Altuna Impresores.
- 2013. Arte rupestre, contexto y sociedad en el desierto puneño. Tesis doctoral en preparación. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires.
- ASCHERO, C. & M. M. PODESTÁ, 1986. El arte rupestre en asentamientos precerámicos de la puna argentina. *Runa* XVI: 29-57, Buenos Aires.
- ASCHERO, C.; A. MARTEL & S. LÓPEZ CAMPENY, 2006. Tramas en la piedra: Rectángulos con diseños geométricos en Antofagasta de la sierra (puna meridional, Argentina). En *Tramas en la piedra. Producción y usos del arte rupestre*, D. Fiore & M. M. Podestá, Eds., pp. 141-156. Asociación Amigos del Instituto Nacional de Antropología (AINA), World Archaeological Congress (WAC) y Sociedad Argentina de Antropología. Buenos Aires: Altuna Impresores.
- AUSSET, P.; F. BANNERY, M. DEL MONTE & R. A. LEFEVRE, 1998. Recording of pre-industrial atmospheric environment by ancient crusts on stone monuments. *Atmospheric Environment* 32 (16): 2859-2863.
- BASILE, M., 2011. Continuidades y rupturas en las representaciones plásticas del Formativo (ca. 200 AD) a la ocupación incaica (ca. 1480 AD) en la Región de Fiambalá (Catamarca). Tesis Doctoral inédita. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires.
- BASILE, M. & N. RATTO, 2009. Interacting images: Analysis of rock-art paintings and engravings in western Tinogasta from 2500 to 1300 BP (province of Catamarca, Argentina). *Fundamentos* IX (4): 1269-1283. Piauí: Fundação Museu do Homem Americano.
- 2011. Imágenes sobre rocas del sudoeste tinogasteño (Catamarca, ca. 2500 y 1300 AP). *Revista Arqueología* 17: 13-34. Instituto de Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires.
- BEDNARIK, R., 1995. Conservación del arte rupestre en Australia. *Administración y conservación de sitios de arte rupestre: Contribuciones al estudio del arte rupestre sudamericano* 4: 9-21. La Paz: Sociedad de Investigación del Arte Rupestre en Bolivia.
- 2003. Natural deterioration of rock art. *Rock art conservation* [online] <<http://mc2.vicnet.net.au/home/conserv/web/natural.html>> [Citado 07-04-10].
- BOSCHIN, M. T.; A. M. SELDES, M. S. MAIER, R. M. CASAMIQUELA, R. LEDESMA & G. ABAD, 2002. Análisis de las fracciones inorgánica y orgánica de pinturas rupestres y pastas de sitios arqueológicos de la Patagonia Septentrional Argentina. *Zephyrus* 55: 183-198, Salamanca.
- CHALMIN, E.; M. MENU & C. VIGNAUD, 2003. Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters. *Measurement Science and Technology* 14: 1590-1597. Londres: Institute of Physics Publishing.
- CHAROLA, A. E., 2000. Salts in the Deterioration of Porous Materials: An Overview. *Journal of the American Institute for Conservation* 39 (3): 327-343.
- CHAROLA, A. E. & S. A. CENTENO, 2002. Analysis of Gypsum-Containing Lime Mortars: Possible Errors Due to the Use of Different Drying Conditions. *Journal of the American Institute for Conservation* 41 (3): 269-278.
- DARCHUK, L.; Z. TSYBRII, A. WOROBIEC, C. VÁZQUEZ, O. M. PALACIOS, E. A. STEFANIAK, G. GATTO ROTONDOA, F. SIZOV & R. VAN GRIEKEN, 2010. Argentinean prehistoric pigments' study by combined SEM/EDX and molecular spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 75: 1398-1402.
- DOMÉNECH-CARBÓ, A.; M. T. DOMÉNECH-CARBÓ & V. A. COSTA, 2009. *Application of Instrumental Methods in the Analysis of Historic, Artistic and Archaeological Objects* in Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration, Monographs in Electrochemistry Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- EDWARDS, H. G. M.; E. M. NEWTON & J. RUSS, 2000. Raman spectroscopic analysis of pigment and substrata in prehistoric rock art. *Molecular Structure* 245: 550-551.
- FROST, L., 2004. Raman spectra of natural oxalates. *Analytical Chimica Acta* 207-214.
- GALVÁN JOSA, V.; S. R. BERTOLINO, A. LAGUENS, J. A. RIVEROS & G. CASTELLANO, 2010. X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from the Aguada culture, Argentina. *Microchemical Journal* 96: 259-268.
- GARATE, D.; E. LAVAL & M. MENU, 2004. Etude de la matière colorante de la grotte d'Arenaza. *L'anthropologie* 108: 251-289, París.
- GUINEAU, B.; M. LORBLANCHET, B. GRATUZE, L. DULIN, P. ROGER, R. AKRICH & F. MULLER, 2001. Manganese black pigments in prehistoric paintings: The case of the Black Frieze of Pech Merle (France). *Archaeometry* 43: 211-225.
- HARMAN, J., 2008 [2005]. Using Decorrelation Stretch to Enhance Rock Art Images. <<http://dstretch.com/AlgorithmDescription.html>> [Citado 16-01-2013].
- HERNANZ, A.; J. M. GAVIRA-VALLEJO & J. F. RUIZ-LÓPEZ, 2006. Introduction to Raman microscopy of prehistoric rock paintings from the Sierra de las Cuerdas, Cuenca, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 37: 1054-1062.
- LEGODI, M. A. & D. DE WAAL, 2007. Raman spectroscopy study of ancient South African domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta A* 66: 135-142.
- MAIER, M. S.; D. L. A. DE FARIA, M. T. BOSCHIN, S. D. PARERA, M. F. DEL CASTILLO & M. F. BERNAL, 2007. Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia. *Vibrational Spectroscopy* 44: 182-186.
- MOL, L. & H. A. VILES, 2010. Geoelectric investigations into sandstone moisture regimes: Implications for rock weathering and the deterioration of San Rock Art in the Golden Gate Reserve, South Africa. *Geomorphology* 118: 280-287.
- MONTERO LÓPEZ, M. C.; F. HONGN, R. SEGGIARO, R. MARRET & N. RATTO, 2009. Relación entre el volcanismo y los registros arqueológicos en el bolsón de Fiambalá (Departamento Tinogasta, Catamarca). En *Entrelazando ciencias: Sociedad y ambiente antes de la conquista española*, N. Ratto, Comp., pp. 131-158. Buenos Aires: Eudeba.
- MONTERO LÓPEZ, M. C.; F. HONGN, J. A. BROD, R. SEGGIARO, R. MARRETT & M. SUDO, 2010. Magmatismo ácido del Mioceno Superior-Cuaternario en el área de Cerro Blanco-La Hoyada, Puna Sur. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 67 (2): 327-346, Buenos Aires.
- MOORE, S.; M. J. BEAZLEY, M. R. MCCALLUM & J. RUSS, 2000. Can calcium oxalate residues from lichen activity reflect past climate

- change? In *Preprints of Extended Abstracts Presented at the 220th ACS National Meeting*, Washington, DC, August 20–24, 2000, M. L. Trehry Ed., 4–5. Preprints of Extended Abstracts, Vol. 40, N° 2. [United States]: American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry.
- MUNSELL COLOR, 2000. *Munsell Soil color charts*. New Windsor, N. Y.: Gretag Macbeth.
- ORTEGA, J. J.; X. ARINO, L. J. STAL & C. SAIZ, 1994. Cyanobacterial Sulfate Accumulation from Black Crust of a Historic Building. *Geomicrobiological Journal* 12: 15–22, Philadelphia.
- PÉREZ ALONSO, M.; K. CASTRO, I. MARTÍNEZ ARKARAZO, M. ANGULO, M. A. OLAZÁBAL & J. M. MADARIAGA, 2004. Analysis of bulk and inorganic degradation products of stones, mortars and wall paintings by portable Raman microprobe spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379: 42–50. Nueva York: Springer.
- RATTO, N.; M. ORGAZ & S. CALETTI, 2000–2002. Relevamiento arqueológico del campo de grabados de Guanchincito (Fiambalá, depto. Tinogasta, Catamarca). *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano* 19: 551–572, Buenos Aires.
- RATTO, N.; C. MONTERO & F. HONGN, 2012. Environmental instability in western Tinogasta (Catamarca) during middle Holocene and its relation to regional cultural development. *Quaternary International* [online] <<http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2012.09.014>> [Citado 16-01-2013].
- RIAL, G. E. & C. E. BARBOSA, 1983–1985. Análisis mineralógico por difracción de rayos X de muestras de pinturas del sitio Inca Cueva 4 (departamento Humahuaca, provincia de Jujuy). *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano* 10: 313–317, Buenos Aires.
- RUSS, J.; W. D. KALUARACHCHI, L. DRUMMOND & H. G. M. EDWARDS, 1999. The nature of a whewellite-rich rock crust associated with pictographs in southwestern Texas. *Studies in Conservation* 44: 91–103. Londres: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- SCOTT, D. A. & W. D. HYDER, 1993. A study of some Californian Indian rock art pigments. *Studies in conservation* 38: 155–173, Londres: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works.
- SMITH, D. C.; M. BOUCHARD & M. LORDBLANCHET, 1999. An initial Raman microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy District, S. W., France. *Journal of Raman Spectroscopy* 30: 347–354.
- SMITH, G. D. & R. J. H. CLARK, 2004. Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science* 31: 1137–1160.
- THODE, H. G., 1991. Sulphur isotopes in nature and the environment: an overview. En *Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulphur in the environment*, H. R. Krouse & V. A. Grinenko, Eds., pp. 1–26. Chichester: John Wiley & Sons.
- VAN DER MAREL, H. W. & H. BEUTELSPACHER, 1976. *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Amsterdam / Oxford / New York: Elsevier Scientific Publishing Company.
- VÁZQUEZ, C.; M. S. MAIER, S. D. PARERA, H. YACOBACCIO & P. SOLÁ, 2008. Combining TXRF, FT-IR and GC-MS information for identification of inorganic and organic components in black pigments of rock art from Alero Hornillos 2 (Jujuy, Argentina). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391: 1381–1387. Nueva York: Springer.
- VIGNAUD, C.; H. SALOMON, E. CHALMINE, J. M. GENESTÉ & M. MENU, 2006. Le groupe des "bisons adossés" de Lascaux. Étude de la technique de l'artiste par analyse des pigments. *L'anthropologie* 110: 482–499, Paris.
- WAINWRIGHT, I. N. M., 1995. Conservación y registro de pinturas rupestres y petroglifos en Canadá, *Administración y conservación de sitios de arte rupestre, Contribuciones al estudio del arte rupestre sudamericano* 4: 52–81. La Paz: Sociedad de Investigación del Arte Rupestre de Bolivia.
- WAINWRIGHT, I. N. M.; K. HELWIG, M. M. PODESTÁ & C. BELELLI, 2000. 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 la Argentina*, M. M. Podestá & M. de Hoyos, Eds., pp. 203–206. Buenos Aires: Sociedad Argentina de Antropología y Asociación de Amigos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano.
- WAINWRIGHT, I. N. M.; K. HELWIG, D. S. ROLANDI, C. GRADIN, M. M. PODESTÁ, M. ONETTO & C. ASCHERO, 2002. Rock paintings conservation and pigment analysis at Cueva de las Manos and Cerro de los Indios, Santa Cruz (Patagonia), Argentina. En *Preprints, 13th Triennial Meeting Rio de Janeiro*, Vol. 2, ICOM Committee for Conservation, R. Vontobel, Ed., pp. 582–589. Londres: James and James.
- WAINWRIGHT, I. N. M.; K. HELWIG, D. S. ROLANDI, C. GRADIN, M. M. PODESTÁ & M. ONETTO, 2004. Analysis of rock paintings pigments at Valle de las Pinturas (Lihue Calel National Parks) and the Chicalco sites La Pampa, Argentina. En *La región pampeana. Su pasado arqueológico*. Selección de trabajos presentados al I Congreso de Arqueología de la Región Pampeana Argentina (Venado Tuerto, Santa Fe, 1998), C. J. Gradín & F. Oliva, Eds., pp. 417–421. Buenos Aires: Sociedad Argentina de Antropología, CEAR, Laborde Editor.



ESTUDIO DE PIGMENTOS EN ALFARERÍA ESTILO NEGRO SOBRE ROJO DE QUEBRADA DE HUMAHUACA, JUJUY, ARGENTINA

STUDY OF PIGMENTS USED IN BLACK-ON-RED CERAMICS FROM QUEBRADA
DE HUMAHUACA, JUJUY, ARGENTINA

VERÓNICA J. ACEVEDO*, MARIEL A. LÓPEZ**,
ELEONORA FREIRE***, EMILIA B. HALAC****,
GRISelda POLLÁ***** & MARÍA REINOSO*****

En las piezas cerámicas Negro sobre Rojo de la Quebrada de Humahuaca pueden observarse atributos tecnológicos que aportan información sobre su variabilidad local y cronológica. En este trabajo se realiza el análisis de pigmentos sobre muestras cerámicas procedentes de dicha región, mediante diversas técnicas arqueométricas. Algunas de uso ya común, como la microscopía óptica y la difracción de rayos X, y otras de más reciente aplicación, como la espectroscopia Raman y la microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva. La aplicación combinada de diversas técnicas y la discusión del caso con los distintos especialistas permitió establecer interpretaciones significativas a partir de los resultados obtenidos.

Palabras clave: cerámica Estilo Negro sobre Rojo, Quebrada de Humahuaca, DRX, espectroscopia Raman, SEM-EDS

Technological attributes that provide information about local and chronological variability can be observed in ceramic pieces Black-on-Red style from the Quebrada de Humahuaca. In this paper we offer an analysis of pigments from ceramic samples from that region that was carried out using a variety of archaeometric techniques, including traditional ones such as optical microscopy and X-ray diffraction, as well as more recently developed ones such as Raman spectroscopy and SEM-EDS. The combined application of several archaeometric techniques and the case discussion with several experts yielded significant interpretations of the results obtained.

Keywords: Black-on-Red ceramic style, Quebrada de Humahuaca, XRD, Raman Spectroscopy, SEM-EDS

INTRODUCCIÓN

Desde principios del siglo xx, el análisis del material cerámico en el Noroeste Argentino estuvo vinculado a aspectos tipológicos y descriptivos relacionados con la forma y la decoración de piezas enteras, en general, pertenecientes a contextos funerarios. A partir de esto, se establecieron clasificaciones que fueron utilizadas como indicativas de grupos culturales adscribibles a ciertos períodos de tiempo. En la actualidad esta perspectiva ha sido revisada y criticada por varios investigadores en vista de nuevas líneas teóricas de análisis, con las cuales se desarrollan estudios sobre materiales cerámicos arqueológicos (Cremonte 1985, 1991, 2006; Rivolta 1997; López 2004; Cremonte & Bugliani 2010; Acevedo 2011, entre otros).

Desde hace algo más de dos décadas han comenzado a aplicarse técnicas fisicoquímicas en el estudio de material cerámico, lo que ha contribuido considerablemente a resolver problemas arqueológicos referidos al origen, la producción, el uso y la depositación de piezas cerámicas (Cremonte 1985, 1991; López 2004).

* Verónica J. Acevedo, Instituto de Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, 25 de Mayo 217, 3^{er} piso of. 3, (1002) Capital Federal, Argentina, email: veronicaacevedo@speedy.com.ar

** Mariel A. López, Instituto de Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina, email: marielarqueologia@yahoo.com.ar

*** Eleonora Freire, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de San Martín. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina, email: freire@tandar.cnea.gov.ar

**** Emilia B. Halac, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de San Martín, Argentina, email: halac@cnea.gov.ar

***** Griselda Polla, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina, email: grispoll@cnea.gov.ar

***** María Reinoso, Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Comisión Nacional de Energía Atómica. Universidad Nacional de San Martín. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina, email: reinoso@cnea.gov.ar

La tecnología cerámica, como estudio de la alfarería en términos de sus materiales y métodos de manufactura, es actualmente un campo especializado de la investigación arqueológica en el Noroeste Argentino (Cremonte 1985, 1991, 2006; López 2004; De la Fuente 2005; De la Fuente et al. 2007; Cremonte & Bugliani 2010; Acevedo 2011, entre otros). La perspectiva de análisis de la tecnología cerámica desde la ciencia de los materiales implica un conjunto racionalmente ordenado de conocimientos científicos, conocimientos empíricos, técnicas y especificaciones de los medios de producción que permiten su fabricación. En este sentido, se estudian sus características, estructuras, propiedades, procesos de fabricación y comportamiento en todas las situaciones posibles (Mari 1998). Es decir, los procedimientos analíticos que se utilizan en este tipo de investigación refieren a estudios mineralógicos y fisicoquímicos, trabajos de experimentación y empleo de datos etnográficos. Los mismos pueden desarrollarse en forma conjunta o en razón de las disponibilidades y del tipo de información que se desea obtener para resolver determinados problemas arqueológicos (Cremonte 1985, 1991; López 2004; Cremonte & Bugliani 2010; Acevedo 2011).

En este trabajo hacemos referencia al Estilo Negro sobre Rojo, enfocándonos en los aspectos tecnológicos de la cerámica analizada y tomando como referencia las líneas teóricas sobre tecnología cerámica expresadas anteriormente.

Las vasijas pintadas con motivos en negro sobre rojo son consideradas como el estilo característico de las sociedades de la Quebrada de Humahuaca. Este estilo se consolida durante la segunda fase del Período de Desarrollos Regionales (*ca.* 900-1430 DC) y perdura hasta la época poscontacto con el europeo (Nielsen 1997, 2001; Cremonte 2006). Según Nielsen (2010), se estima que las piezas diseñadas anteriores al 1200 DC, Período Desarrollos Regionales I (*ca.* 900-1250 DC), han sido regularmente encontradas en un área que excede al valle de Humahuaca, abarcando desde San Salvador hasta la Puna en la frontera de Argentina y Bolivia. En cambio, las posteriores a esta fecha se corresponderían con diseños propios de la Quebrada de Humahuaca.

Sin pretender otorgar a esos objetos el lugar de insignias identitarias, pareciera que en la sencilla experiencia de comer y beber de estas vasijas en el siglo XIII hubo un cambio en la concepción que las personas tuvieron de sí mismas, en la que establecen fronteras entre el parecerse y el diferenciarse (Nielsen 2010).

Hay que considerar que, si bien, el estilo es considerado como representativo de las sociedades que

habitaron la Quebrada de Humahuaca en el Período de Desarrollos Regionales II (*ca.* 1250-1430 DC), hay variantes temporales y locales en lugares que, aunque cercanos, pudieron tener historias diversas (Cremonte 2006; Nielsen 2010). Por ello se considera que algunas de sus características podrían estar reflejando diferencias entre las entidades sociales de una región (Cremonte 2006). Si bien visualmente este estilo estaría indicando una aparente homogeneidad estilística quebradeña, las nuevas líneas de evidencia relacionadas con los estudios tecnológicos han ido aportando información sobre las sutiles maneras locales de hacer dentro de la Quebrada de Humahuaca.

Al Estilo Negro sobre Rojo lo acompaña otro estilo que ha sido denominado Estilo Negro y Blanco sobre Rojo o Tricolor (entre otras denominaciones, ver Marte et al. en este *Boletín*). No obstante, hacia finales del Período de Desarrollos Regionales la variedad tricolor es menos frecuente, mientras que el Estilo Negro sobre Rojo continúa teniendo una amplia distribución en la Quebrada de Humahuaca con algunas variables, tal como se describió con anterioridad (Nielsen 1997, 2001, 2010; Cremonte 2006).

Los motivos o diseños representados en las piezas cerámicas Estilo Negro sobre Rojo corresponden a bandas reticuladas, triángulos negros o reticulados, espirales, “manos o alas”, cruces, dameros, entre los principales, los cuales están organizados en diferentes configuraciones (figs. 1a, b y c). Las decoraciones pueden aparecer tanto en el interior de pucos como en el exterior de cántaros, ollas y, además, en bordes de diversas piezas (Nielsen 1997, 2001; Palma 1998; Cremonte 2006).

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente mencionado, el objetivo de este trabajo es aportar información a la problemática relacionada con la tecnología cerámica de la región, contribuyendo con resultados sobre las composiciones pigmentarias utilizadas en el Estilo Negro sobre Rojo. Consideramos que a partir de estos y de otros datos aportados por investigadores de la región podemos plantear algunas hipótesis, que deberán seguir siendo revisadas, acerca de las mezclas pigmentarias y del proceso térmico usado en la realización de este tipo de decoraciones. Para ello se han empleado –junto con las técnicas tradicionales de microscopía óptica y difracción de rayos X (DRX)– la espectroscopia Raman (RS) y la microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (MEB-EDS). Además, se tuvo en cuenta la vinculación entre los resultados de las diversas técnicas aplicadas con el fin de profundizar en las ventajas y las limitaciones de las mismas, como así también en los tipos de muestreo utilizados.



Figura 1. a), b) y c). Piezas representativas del Estilo Negro sobre Rojo. Procedencia: Pukara de Tilcara, Quebrada de Humahuaca, colección Museo Etnográfico Juan B. Ambrosetti, Buenos Aires, Argentina.

Figure 1. a), b) & c). Pieces representative of the Black on Red Style. Provenance: Pukara de Tilcara, Quebrada de Humahuaca. From the collection of Museo Etnográfico Juan B. Ambrosetti, Buenos Aires, Argentina.

ANTECEDENTES

En un trabajo de revisión (López & Fiore 2010) hemos observado que en el Noroeste Argentino (NOA) se registra un desarrollo disímil en los análisis de las composiciones pigmentarias procedentes de distintos contextos arqueológicos y tipos de muestras. Esto es debido a diversos factores, como el desigual acceso a las técnicas analíticas y, fundamentalmente, la distinta formación de los arqueólogos de la región de estudios, entre otros. Por ello es de esperar que la implementación de técnicas analíticas específicas y la programación de trabajos interdisciplinarios de manera más sistemática produzcan un aporte de resultados vinculados a las diferentes tecnologías utilizadas por las diversas sociedades en el pasado.

En este sentido, los trabajos precedentes constituyen ejemplos de distinto alcance en cuanto al potencial de las técnicas analíticas aplicadas al estudio de muestras tomadas sobre materiales cerámicos (engobes y pinturas), así como sobre sus residuos (pigmentos o mezclas pigmentarias) hallados en contextos arqueológicos de distinta naturaleza. Entre las técnicas aplicadas habitualmente hemos encontrado la de DRX y la de MEB-EDS (Botto et al. 1998; Cremonte et al. 2003; López 2004, 2007; De la Fuente 2005; De la Fuente et al. 2007; De la Fuente & Martínez 2008; De la Fuente et al. 2009; Cremonte & Botto 2009).

Entre los ejemplos más interesantes relevados en el trabajo de revisión de López y Fiore (2010) podemos citar aquellos que, a partir de la implementación de estas y otras técnicas, han permitido avances importantes no solo en la comprensión de las características físicas y químicas de las mezclas pigmentarias propiamente dichas, sino que también en: a) la comprensión de aspectos técnicos de su preparación, aplicación y uso (Cremonte & Botto 2009); b) en aspectos vinculados a la manufactura cerámica, como la determinación de la temperatura de cocción (Cremonte et al. 2003; Cremonte & Botto 2009) y c) en la generación de nuevas agrupaciones arqueológicas basadas en criterios tecnológicos (Cremonte et al. 2003; López 2004, 2007). Estas últimas son las que permiten al arqueólogo superar los clásicos ordenamientos tradicionales, en particular aquellos basados en “estilos” cerámicos de amplio rango cronológico y distribución regional –como el caso del Negro sobre Rojo– que volvían poco clara su procedencia (Cremonte et al. 2003; López 2007; Palamarczuk 2011). Afortunadamente en la última década el énfasis puesto en este tipo de análisis ha sido tan importante que, incluso, existen proyectos en marcha tendientes a crear bases de datos de pigmentos arqueológicos (De la Fuente et al. 2009).

En lo que concierne en particular al color negro empleado en cerámica Estilo Negro sobre Rojo, podemos decir que, en líneas generales, este puede deberse a distintos orígenes: mineral, orgánico o a una combinatoria de ambos. Cuando el origen es mineral, se trata de compuestos fundamentalmente de hierro y manganeso (Botto et al. 1998; López 2004; De la Fuente 2005; De la Fuente et al. 2007; De la Fuente & Martínez 2008; Acevedo 2011). Por ejemplo, en lo que respecta a los compuestos de hierro suele plantearse que cuando la hematita (Fe_2O_3) se encuentra en condiciones de cocción con bajo contenido de oxígeno se transforma en magnetita (Fe_3O_4) (Botto et al. 1998; López 2004). Bajo esta hipótesis de trabajo el tipo de atmósfera de cocción y el manejo de las temperaturas de las piezas resultaría determinante en el proceso del color. En este sentido encontramos que para el estilo en cuestión se ha planteado la posibilidad de que los pigmentos negros asignados al compuesto magnetita (Fe_3O_4) sobre un engobe color rojo podrían haberse logrado mediante la bicocción de las piezas (Botto et al. 1998).

En cuanto al manganeso, encontramos que este puede aparecer en distintos minerales: jacobsita (MnFe_2O_4) cuando fue sometido a temperaturas del orden de 900-1000°C (Centeno et al. 2012); psilomelano [$(\text{Ba}, \text{Mn})_3(\text{O}, \text{OH})_6\text{Mn}_8\text{O}_{16}$], cuando pasó por un proceso térmico de al menos 800°C (De la Fuente et al. 2007, De La Fuente & Martínez 2008); bixbyta [$(\text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_3$], cuando pasó por temperaturas de alrededor de 450°C (Schweizer & Rinuy 1982) o pirolusita (MnO_2), indicando que no hubo proceso térmico alguno (De la Fuente & Martínez 2008).

En los casos en que se ha registrado el uso de carbón (de origen mineral u orgánico), generalmente este ha sido utilizado solo o combinado con óxido de hierro en estado reducido (magnetita (Fe_3O_4), lo cual contribuiría con el color negro (Botto et al. 1998; Acevedo 2011).

En términos generales se ha formulado que el color rojo logrado en piezas cerámicas del Estilo Negro sobre Rojo se encuentra relacionado con un engobe rico en hierro, donde el componente hematita (Fe_2O_3), sería el responsable del color (Botto et al. 1998).

En síntesis, la técnica utilizada por los alfareros en la aplicación del diseño en piezas cerámicas Estilo Negro sobre Rojo ha llevado a postular distintas hipótesis. Por ejemplo, la bicocción o la utilización de manganeso como pigmento para lograr el color negro sobre un engobe rojo (Botto et al. 1998; López 2004). Sin embargo, sobre este tema en particular se sigue avanzando en la investigación mediante la implementación de técnicas arqueométricas, para afirmar algunas de las hipótesis planteadas para la tecnología cerámica usada en la Quebrada de Humahuaca.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras

Los fragmentos cerámicos con decoración negro sobre rojo aquí analizados (N: 5 sobre un total de 50) fueron extraídos por excavación arqueológica en el sitio Pintoscayoc 1 o Alero de las Circunferencias, ubicado en el norte de la Quebrada de Humahuaca, Argentina (fig. 2). El sitio se encuentra ubicado dentro de la localidad de Pintoscayoc, emplazada en las nacientes del río Grande, entre las actuales localidades de Azul Pampa e Iturbe a 3646 msnm. La ubicación corresponde al tramo superior de dicha quebrada, lo que ha sido denominado escalón altitudinal de “quebradas altas”, región que se sitúa entre los 3200 y los 4600 msnm (Hernández Llosas 1998, 2000, 2001, 2006).

Los fragmentos cerámicos fueron extraídos de la capa 5 1ª y 2ª extracción (parte de la capa 5 cumbre). Estos fueron adscritos cronológicamente sobre la base de un fechado radiocarbónico contextual realizado sobre carbón vegetal, que dio como resultado un fechado de 960 ± 40 AP (LP-688) ca. 1168 DC (Hernández Llosas 1998). El material estudiado se ubica, entonces, a finales del segmento cronológico conocido para la Quebrada de Humahuaca como Período de Desarrollos Regionales I (PDRI), que se despliega entre ca. 900-1250 DC (Nielsen 1997, 2010).

Los fragmentos que fueron seleccionados para muestrear poseen en su superficie decoración del Estilo Negro sobre Rojo, específicamente, diseños de reticulados, aunque estos están organizados en diferentes configuraciones, no pudiéndose establecer qué diseño en particular conserva dentro de los denominados reticulados. Los mismos no han podido ser relacionados con alguna forma de vasija determinada, debido a las características de tamaño (2,50 x 3,00 cm) y forma de los fragmentos.

Según el análisis petrográfico realizado a estas muestras podemos decir que poseen las siguientes características petrográficas: a) una cantidad moderada a muy abundante de líticos metamórficos, esquistos/esquistos micáceos y filitas, tamaño grueso a muy grueso; b) cantidad muy abundante de cuarzos redondeados; c) cantidad de plagioclasas muy abundantes de tamaño fino a medio y d) presencia de anfíboles. Estas coinciden con las características de la región en estudio, es decir, serían de origen local (Acevedo 2011).

Por las características mencionadas consideramos que estos fragmentos fueron propicios para aplicar las técnicas analíticas que se describen en este trabajo. De los cinco fragmentos seleccionados como muestras, en



Figura 2. Localización de la localidad de Pintoscayoc, Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina.
 Figure 2. Location of the locality of Pintoscayoc, Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina.

tres de ellos (5, 7 y 9) se analizó el pigmento rojizo-morado, mientras que en las otras dos muestras restantes (6 y 8) se estudió el pigmento negro (fig. 3). Para los estudios de caracterización de pigmentos presentes en todas estas muestras se emplearon dos metodologías de trabajo distintas: análisis de polvos y de fragmentos. De manera preliminar, y respetando el modo clásico de adquisición de muestras de pigmentos, se analizaron los polvos obtenidos del raspado de las superficies de los fragmentos. Luego, se analizaron directamente las superficies de los fragmentos cerámicos, sin ninguna preparación previa. Es decir, de los cinco fragmentos que constituyen la muestra original se analizaron un total de diez tipos de muestras obtenidas de dos maneras diferentes, una semidestructiva (polvos) y otra no destructiva, ya que implicó la “lectura” directa sobre el fragmento.

Las técnicas

Las muestras seleccionadas fueron analizadas mediante las técnicas de microscopía óptica (MO) en el laboratorio del IDA (Instituto de Arqueología de la Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires), microscopía electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (MEB-EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Raman (RS) en laboratorios de la Comisión Nacional de Energía Atómica de Buenos Aires.

La caracterización por MO se efectuó mediante un microscopio simple o lupa trinocular Arcano modelo ZTX1:4 equipado con una cámara Motic modelo Moticam 352, con aumentos comprendidos entre 10x y 80x.

El análisis elemental de las muestras en polvo se realizó por MEB-EDS empleando un equipo Philips 515

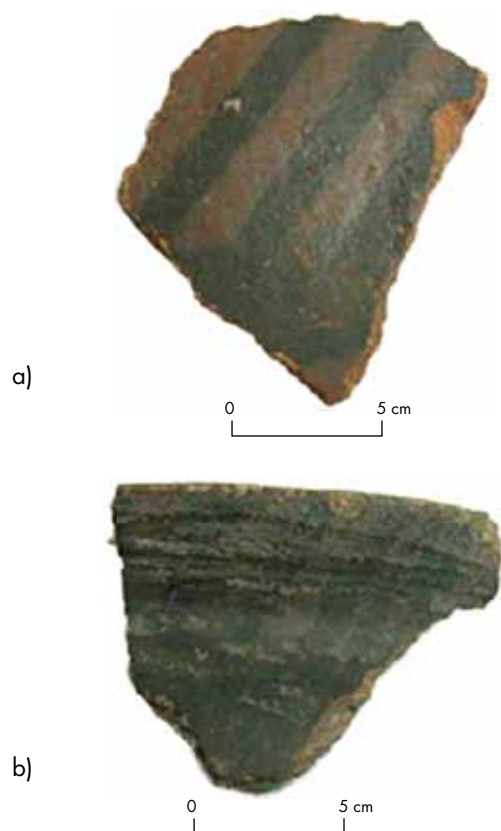


Figura 3. Fotografías de algunos de los fragmentos analizados: a) frag. N° 6, b) frag. N° 8.

Figure 3. Photographs of some of the fragments analyzed: a) frag. 6, b) frag. 8.

microscope (Philips Export B.V., Eindhoven, The Netherlands) equipado con sonda EDS EDX PV9100 probe (EDX International Inc., Prairie, View, 135 IL, USA). Todos los espectros fueron obtenidos a 20 kV y con un tiempo de análisis de 40s. La composición elemental, la estructura superficial y la morfología fueron analizadas para cada partícula observada y compilada para cada muestra. Cabe destacar que no fue necesaria la metalización de las muestras, ya que se depositaron sobre una cinta conductora de carbono y se analizaron directamente. Se observaron y fotografiaron a distintos aumentos y se hizo el análisis elemental sobre diferentes partes de las muestras. Este método de análisis permite determinar elementos cuyo peso atómico sea mayor que cinco.

La técnica de DRX fue utilizada para la identificación de las fases cristalinas presentes en todas las muestras analizadas. El análisis se realizó a temperatura ambiente empleando un equipo Philips PW 3710 con monocromador y radiación de Cu (K-Alpha1 [Å] = 1.54060). Se utilizó un paso de 0.02 en 2θ con un tiempo de conteo de dos segundos por paso y con un generador de 30 mA,

40 kV. Se obtuvo registro en el rango de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, zona suficiente para la tarea de identificación y caracterización de la muestra. El difractograma obtenido fue procesado con el conjunto de programas PC-APD de Philips que permite obtener la posición y la intensidad de los picos del diagrama. Para la identificación de fases presentes se empleó un programa denominado PC-Identify y la base de datos de la ICDD.

Los espectros RS fueron adquiridos en un espectrómetro comercial LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) equipado con doble monocromador y detector CCD (*Charge Coupled Device*) de resolución espectral de 1.2 cm^{-1} . Se utilizó la línea 514.5 nm de un láser de argón como fuente excitadora y la potencia del láser sobre la muestra se mantuvo por debajo de 0.2 mW de modo de evitar el calentamiento del punto a observar. El microscopio acoplado al espectrómetro (objetivos de x10, x50, x100) permite concentrar el haz en una región de estudio aproximadamente circular de $50 \mu\text{m}^2$. El tiempo de adquisición y el número de espectros promediados fue ajustado en cada punto siendo en general del orden de 60 s de adquisición y cinco promedios para cada espectro.

Ninguna de las técnicas empleadas requiere una preparación especial de las muestras, con el beneficio adicional de que las mismas pueden ser utilizadas para análisis complementarios.

RESULTADOS

Para analizar correctamente los resultados, es importante considerar cómo estos se ven afectados por el tipo de muestra y la forma de muestreo. Estas consideraciones tienen distintos efectos en cada técnica. En la técnica de DRX el área analizada es del orden de 1 cm^2 , mientras que en la técnica de RS se analizan superficies circulares del orden de $10 \mu\text{m}$ de diámetro (aunque puede llegarse al orden del micrón) en las condiciones de Raman; es importante en muestras no homogéneas, como las arqueológicas, estudiar varios puntos. Para el análisis de las muestras involucradas en este trabajo se midieron del orden de 5-10 puntos en cada muestra.

Los cinco fragmentos analizados por microscopía óptica revelan la presencia de color rojizo-morado como engobe de base y por sobre el engobe diseños en líneas negras (figs. 4 a y b). Ambos colores y tratamientos presentan el mismo tipo de carga matérica. En algunos casos, las líneas negras no están perfectamente delineadas, sino que parecen esfumarse sobre el rojizo-morado del engobe de base; esto pudo ser observado a 80x de aumento (fig. 4c). No se pudieron distinguir líneas de

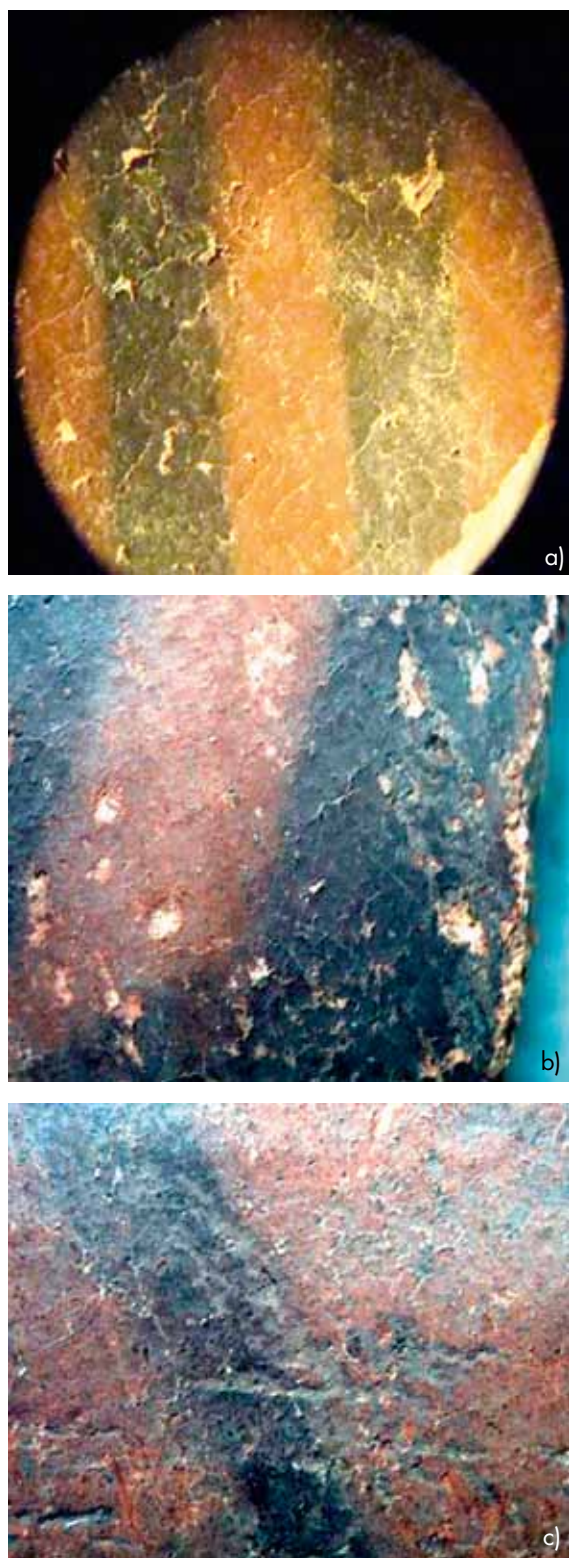


Figura 4. Micrografías Negro sobre Rojo: a) 20x, b) 40x, c) 80x (frag. N° 6).

Figure 4. Micrographs of Black on Red pigments: a) 20x, b) 40x, c) 80x (frag. 6).

alisado, aunque la regularidad de las superficies permite suponer que estuvieron alisadas antes de la aplicación del engobe. Tampoco se observaron líneas de pulido ni rastros de uso.

Con relación al tipo de cocción de los fragmentos cerámicos en estudio, se registró el uso de una atmósfera de cocción oxidante, lo que fue observado en las pastas. No se observaron núcleos de cocción que permitieran hacer inferencias sobre el uso de una atmósfera de cocción reductora completa, una atmósfera oxidante incompleta con márgenes de núcleos rectos o una atmósfera oxidante incompleta con márgenes de núcleos difusos (López 1999-2001).

El análisis de MEB-EDS se realizó sobre muestras en polvo de color negro provenientes del raspado de las superficies externas pintadas de los fragmentos, para analizar la composición elemental. En las muestras analizadas se detectó presencia de aluminio (Al), carbono (C), calcio (Ca), cobre (Cu), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), sodio (Na), oxígeno (O) y silicio (Si). No se detectó presencia de manganeso en ninguna de las muestras analizadas.

El análisis por DRX y RS de todas las muestras, tanto en polvo como sobre superficie de fragmentos, revela que los compuestos presentes en todas las muestras son bastante similares y los resultados obtenidos a partir de las técnicas utilizadas están en concordancia. En todos los casos se observó cuarzo (SiO_2) y carbón (C) en forma de grafito microcristalino, y también compuestos como dióxidos de titanio (TiO_2) en las fases de anatasa, rutilo o brukita junto con varios aluminosilicatos, lo cual es esperable en mezclas pigmentarias de materiales arcillosos. De hecho, estos compuestos han sido observados en zonas exteriores no coloreadas de las piezas tanto como en el interior de las mismas.

Los compuestos encontrados en ambos muestreos (polvo y fragmentos) coinciden en DRX y RS. Sin embargo, las muestras en polvo suelen mostrar más variedad de componentes relacionados con los materiales arcillosos, como cuarzo, anatasa y aluminosilicatos, generalmente presentes en la arcilla. Aparte, en el análisis de los fragmentos se identifican más claramente los compuestos responsables del color. A modo de ejemplo, en la figura 5 se presentan los espectros Raman obtenidos en distintos puntos del polvo (fig. 5a) y fragmento (fig. 5b) de la muestra N° 6. En los resultados obtenidos sobre fragmentos se detecta la presencia de magnetita (Fe_3O_4) y grafito microcristalino como responsables del color negro, mientras que en los resultados sobre polvo se observa también cuarzo, anatasa, calcita (CaCO_3) y hematita (Fe_2O_3).

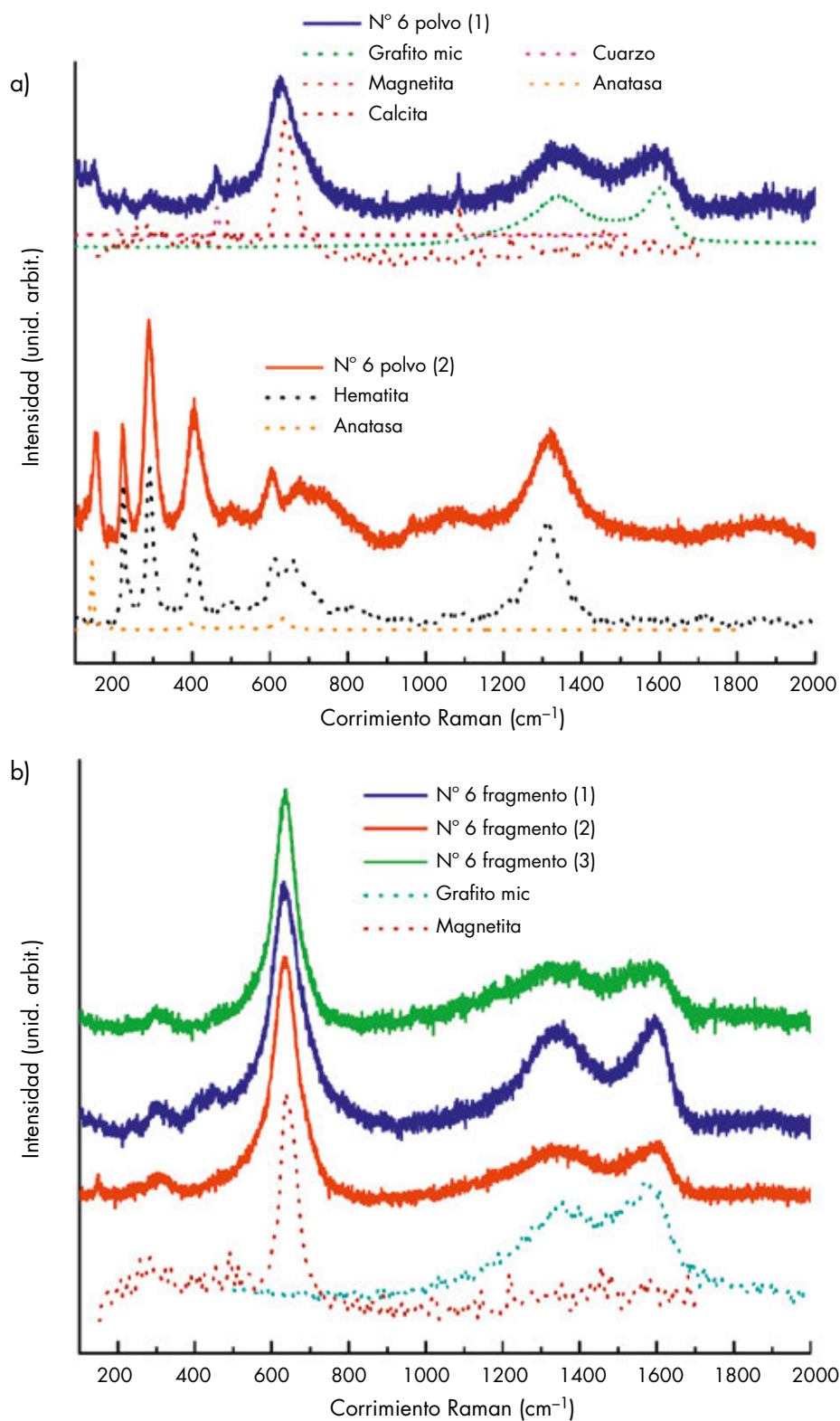


Figura 5. Espectros Raman obtenidos en distintos puntos de la muestra N° 6 para: a) polvo y b) fragmento. Se incluyen espectros de referencia en línea punteada.

Figure 5. Raman spectrographs obtained at different points of sample 6 for: a) dust and b) fragment. Dotted line indicates reference spectra.

En los resultados de los análisis en RS, en general, tanto en muestras en polvo como en fragmentos, se observaron distintas fases del dióxido de titanio. Si bien con frecuencia aparece en su fase anatasa, alguna vez se observa, también, en la fase brukita y en muy pocas oportunidades en su fase rutilo. Sin embargo, en los resultados de los análisis de DRX, tanto en fragmentos como en polvos, generalmente aparece el dióxido de titanio en su fase de rutilo. Lo interesante es que el dióxido de titanio en sus fases anatasa y brukita es posible de encontrar a bajas temperaturas y hasta los 600°C, y a partir de los 800°C aproximadamente se transforma en rutilo (Czanderna et al. 1958). Esto podría ser un indicio para sospechar el uso de bajas temperaturas en la cocción de las piezas cerámicas, característica que registran otros autores para la cerámica de Quebrada de Humahuaca (Botto et al 1998).

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos por las técnicas de DRX y RS sobre las superficies de fragmentos Negro sobre Rojo. Debe destacarse que las técnicas empleadas no permiten la cuantificación de los compuestos reportados. Sin embargo, estos son presentados en la tabla de acuerdo con el puntaje asignado por el programa de identificación. Además, se han excluido los componentes atribuidos a la matriz.

Tabla 1. Resultados de análisis sobre superficies externas de fragmentos.

Table 1. Results of the analysis of external surfaces of the fragments.

Muestras	Raman compuestos	DRX compuestos
Nº 5 Rojizo-morado	Hematita Grafito mic Magnetita	Hematita Grafito Magnetita
Nº 6 Negro	Magnetita Grafito mic	Grafito Magnetita Hematita
Nº 7 Rojizo-morado	Hematita Grafito mic	Hematita Grafito Magnetita
Nº 8 Negro	Grafito mic Magnetita	Grafito Magnetita Hematita
Nº 9 Rojizo-morado	Hematita Grafito mic	Hematita Magnetita Grafito

Se ha observado hematita en todas las muestras de engobe rojizo-morado por ambas técnicas empleadas para la identificación (fig. 6), aunque se han detectado también grafito y otros compuestos relacionados con materiales arcillosos. La contribución de estos últimos es más notoria en la técnica de DRX, ya que la superficie analizada es mayor. Por último, en las muestras 6 y 8 el origen del color negro se ha asociado a la presencia de magnetita y carbón (fig. 7) y en ningún caso se detectaron compuestos de manganeso como responsables del color negro, en concordancia con los resultados de SEM-EDX.

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos expuesto el beneficio de trabajar con distintas técnicas analíticas de manera combinada con el fin de aportar a una problemática arqueológica. Asimismo, hemos podido comparar las ventajas y las limitaciones encontradas según la forma de muestreo: polvo y fragmento, siendo este último formato no solo más beneficioso en torno a la claridad de los resultados observados en relación con este tema, sino también en relación con la conservación de las muestras.

En cuanto a la problemática de la tecnología del color en materiales cerámicos, los resultados presentados asocian el color rojo al contenido de óxidos de hierro, en concordancia con estudios previos para la Quebrada de Humahuaca y el NOA en general (Botto 1998; López 2004, 2007; De la Fuente & Martínez 2008; Acevedo 2011). En relación con el color negro, nuestros resultados lo asocian con la presencia de magnetita y grafito microcristalino y en ningún caso con la presencia de compuestos de manganeso.

Acerca del origen de los pigmentos, pensamos que es posible hallar magnetita en sectores restringidos como fuente natural de recursos en la Quebrada de Humahuaca (Turner 1964), aunque también es factible preparar magnetita tratando hematita térmicamente en condiciones reductoras (Shepard 1985). Con lo cual, cualquiera de las dos opciones tecnológicas es útil para la preparación de las mezclas pigmentarias de color negro que pudieron ser utilizadas en la decoración de vasijas Estilo Negro sobre Rojo.

Hasta el momento, en la tecnología empleada para la producción de las piezas Negro sobre Rojo, dos son las hipótesis que se han postulado para este tipo de decoración: monococción en condiciones de temperatura y atmósfera controladas (Striova et al. 2006; Iordanis & García-Guinea 2011) y bicocción (Botto et al. 1998). En el primer caso, la cocción sería en atmósfera oxidante

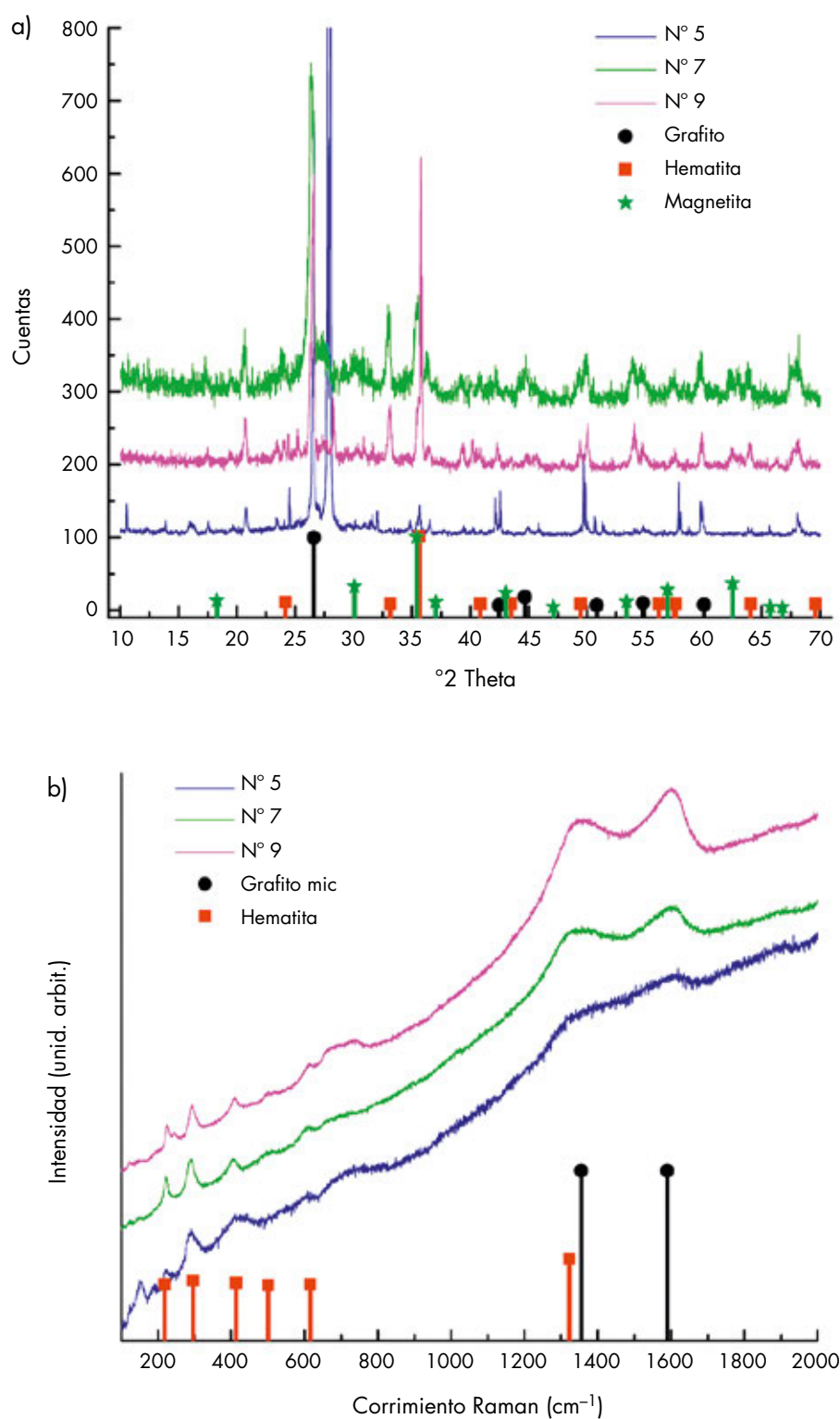


Figura 6. Resultados obtenidos para muestras con pigmentos rojos: a) difractograma de rayos X y b) espectros Raman.
 Figure 6. Results obtained for samples with red pigment: a) X-ray diffraction and b) Raman spectra.

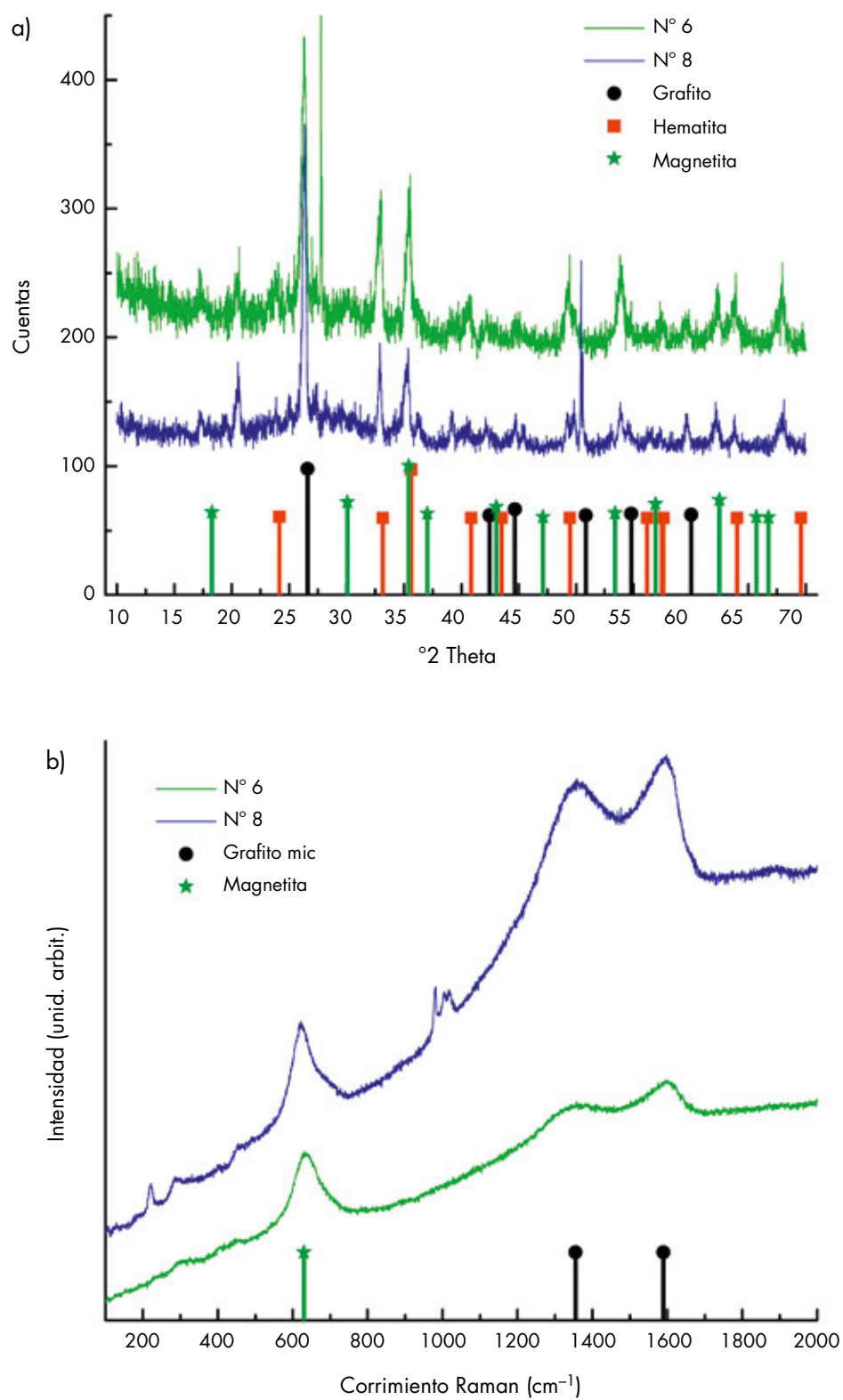


Figura 7. Resultados obtenidos para muestras con pigmentos negros: a) difractograma de rayos X y b) espectros Raman.
 Figure 7. Results obtained for samples with black pigment: a) X-ray diffractogram and b) Raman spectra.

bajo un control de temperatura muy cuidadoso, evitando la transformación de magnetita a hematita y dando lugar a un fondo rojo mientras se mantiene la decoración negra. En el segundo caso, se consideran dos etapas de cocción: una oxidante (~500°C-600°C) y luego una reductora a temperaturas mayores (~700°C).

Considerando los resultados expuestos, tanto de las muestras estudiadas en este trabajo como los resultados obtenidos de trabajos previos de otros investigadores, y con relación a la tecnología empleada para la producción de las piezas cerámicas Estilo Negro sobre Rojo, la presencia de magnetita y carbón sugeriría el empleo de una cocción en atmósfera reductora. Sin embargo, las observaciones en microscopía óptica de la pasta cerámica de los fragmentos estudiados y de los fragmentos que conforman la muestra cerámica ubicada hacia finales del Período de Desarrollos Regionales I de Pintoscayoc 1 (Acevedo 2011), indican una cocción de las piezas en atmósfera oxidante, sin evidencia de núcleos de cocción que revelen la posible utilización de una atmósfera escasa en oxígeno o diferentes pasos en la cocción de las piezas cerámicas. No obstante, las evidencias de la bicocción en los fragmentos cerámicos podrían ser sutiles debido al uso de bajas temperaturas que solo afectarían en un último momento la superficie cerámica.

Es posible, entonces, pensar en la posibilidad de obtener magnetita como materia prima dentro del área y/o la preparación previa de la misma en condiciones reductoras, y con esto poder disponer de la mezcla pigmentaria de color negro que se utilizaría en la decoración de las piezas cocidas en un solo evento y en condiciones oxidantes a bajas temperaturas. En efecto, de nuestros resultados no se desprenden indicios de una posible bicocción.

No obstante las hipótesis aquí presentadas, estos resultados constituyen una primera contribución a la problemática planteada, en la cual fue fundamental el uso de técnicas combinadas, el tipo de muestreo y el trabajo interdisciplinario. En este sentido, estos primeros resultados aportaron información sobre la composición de algunos de los pigmentos y las posibilidades del manejo de la tecnología cerámica que estaría desarrollándose en la región.

En síntesis, los diseños observados en los distintos tipos de piezas cerámicas del Estilo Negro sobre Rojo de la Quebrada de Humahuaca son muy similares entre sí, independientemente de su contexto o sitio de procedencia. Sin embargo, los análisis tecnológicos aplicados en estos últimos años han comenzado a mostrar variabilidad local (López 2004; Cremonte 2006; Acevedo 2011). En lo que se refiere estrictamente a la obtención del color, los resultados aquí presentados corroboran el uso de

los mismos componentes del color ya anteriormente observados para el Período Desarrollos Regionales en la zona de Quebrada de Humahuaca (Botto et al. 1998), agregando nuevas hipótesis de tratamiento a la tecnología del color.

RECONOCIMIENTOS A la Dra. María Isabel Hernández Llosas, directora del proyecto Pintoscayoc, por permitirme abordar el análisis del material cerámico desde una nueva perspectiva. Al Dr. Guillermo de la Fuente por la realización de los estudios petrográficos y sus comentarios sobre este trabajo. Asumimos que el contenido y las conclusiones del mismo son de nuestra responsabilidad.

REFERENCIAS

- ACEVEDO, V. J., 2011. Tecnología, uso y consumo de los conjuntos cerámicos del Alero Pintoscayoc 1, Quebrada de Humahuaca, Jujuy. Tesis para optar al título de Licenciada en Ciencias Antropológicas con orientación Arqueológica. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- BOTTO, I. L.; V. L. BARONE, M. B. CREMONTE & M. A. SÁNCHEZ, 1998. Estudios arqueométricos de cerámicas provenientes del Noroeste Argentino. *Información tecnológica* 9 (6): 79-86.
- CENTENO, S. A.; V. I. WILLIAMS, N. C. LITTLE & R. J. SPEAKMAN, 2012. Characterization of surface decorations in pre-Hispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF. *Vibrational Spectroscopy* 58: 119-124.
- CREMONTE, M. B., 1985. Alcances y objetivos de los estudios tecnológicos en la cerámica arqueológica. *Anales de Arqueología y Etnología* 38/40: 179-217. Mendoza: Universidad Nacional de Cuyo.
- 1991. Análisis de muestras cerámicas de la Quebrada de Humahuaca. *Avances en Arqueología* 1: 17-42. Buenos Aires: Instituto Interdisciplinario de Tilcara, Universidad de Buenos Aires.
- 2006. El estudio de la cerámica en la reconstrucción de las historias locales. El sur de la Quebrada de Humahuaca (Jujuy, Argentina) durante los Desarrollos Regionales e Incaico. *Chungara* 38 (2): 239-247.
- CREMONTE, M. B.; M. BALDINI & I. L. BOTTO, 2003. Pastas y colores. Un camino al conocimiento del estilo Portezuelo de Aguada. *Intersecciones en Antropología* 4: 3-16.
- CREMONTE, M. B. & I. L. BOTTO, 2009. Unas vasijas especiales de contextos tardíos del Noroeste Argentino. Manufactura de los "pucos bruñidos". *Estudios Atacameños* 37: 63-77.
- CREMONTE, M. B. & M. F. BUGLIANI, 2010. Pasta, forma e iconografía. Estrategias para el estudio de la cerámica arqueológica. *Xama* 19-23: 239-262, Mendoza.
- CZANDERNA, A. W.; C. N. RAMACHANDRA RAO & J. M. HONIG, 1958. The anatase-rutile transition. Part 1.-Kinetics of the transformation of pure anatase. *Transactions of the Faraday Society* 54: 1069-1073.
- DE LA FUENTE, G. A., 2005. Technical Study of Pigments and Paintings in Archaeological Ceramics from Northwestern Argentine Region: An Archaeometric Approach and Implication for Their Conservation through SEM-EDS. *Materials Research Society. Symposium Proceedings* Vol. 852: 255-262.
- DE LA FUENTE, G. A.; N. KRISTICAUTZKY & G. TOSELLI, 2007. Pigmentos, engobes y alfareros: Una aproximación arqueométrica (MEB-EDS) al estudio de pigmentos en cerámicas arqueológicas del Noroeste Argentino: El caso del estilo cerámico "Aguada Portezuelo" del Valle de Catamarca. En *Cerámicas arqueológicas. Perspectivas arqueométricas para su análisis e interpretación*, B. Cremonte & N. Ratto, Eds., pp. 39-47. San Salvador de Jujuy: Universidad Nacional de Jujuy.
- DE LA FUENTE, G. A. & J. M. MARTÍNEZ, 2008. Estudiando pinturas en cerámicas "Aguada Portezuelo" (ca. 600-900 AD) del

- Noroeste Argentino: Nuevos aportes a través de una aproximación arqueométrica por microespectroscopia Raman (MSR). *Intersecciones en Antropología* 9: 173-186.
- DE LA FUENTE, G. A.; A. C. CARRERAS, J. M. PÉREZ MARTÍNEZ, S. MARTÍN & A. RIVEROS, 2009. Identificación y análisis de pigmentos y pinturas en cerámicas arqueológicas Sanagasta (ca. 900-1200 AD) e Inka (ca. 1480-1532 AD) a través de MEB-EDS, WD-EDS y microespectroscopia Raman (Abaucán, Tinogasta, Catamarca, Argentina). En *Libro de resúmenes del III Congreso Argentino de Arqueometría y II Jornadas Nacionales para el estudio de Bienes Culturales*, S. Bertolino, R. Cattáneo & A. D. Izeta, Eds., p. 94, Córdoba.
- HERNÁNDEZ LOSAS, M. I., 1998. Pintoscyoc: Arqueología de las quebradas altas en Humahuaca. Tesis para optar al título de Doctor en Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- 2000. Quebradas altas de Humahuaca a través del tiempo: El caso Pintoscyoc. *Estudios sociales del NOA*, año 3, N° 2. San Salvador de Jujuy: Instituto Interdisciplinario de Tilcara.
- 2001. Arte rupestre del Noroeste Argentino. Orígenes y contextos de producción. En *Historia Argentina Prehispánica*, Vol. 1, E. Berberían & A. Nielsen, Eds., pp. 389-446. Córdoba: Editorial Brujas.
- 2006. Inkas y Españoles a la conquista simbólica del territorio de Humahuaca: Sitios, motivos rupestres y apropiación cultural del paisaje. *Boletín del Museo de Arte Cbileo Precolombino* 11 (2): 9-34.
- IORJANIDIS A. & J. GARCÍA-GUINEA, 2011. A preliminary investigation of black, brown and red coloured potsherds from ancient upper Macedonia, northern Greece. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* 11 (1): 85-89.
- LÓPEZ, M. A., 1999-2001. Los núcleos de cocción en las pastas cerámicas arqueológicas, indicadores y variables relacionados con algunos aspectos de la secuencia de producción. *Xama* 12-14: 133-149, Mendoza.
- 2004. Tecnología cerámica en La Huerta, Quebrada de Humahuaca, Provincia de Jujuy. Tesis para optar al título de Doctor en Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires.
- 2007. Complejidad social, especialización artesanal e innovaciones técnicas en Quebrada de Humahuaca: Un caso de cerámica ¿Inka Provincial? Arqueométricamente analizada. En *Cerámicas arqueológicas. Perspectivas arqueométricas para su análisis e interpretación*, B. Cremonte & N. Ratto, Eds., pp. 169-185. San Salvador de Jujuy: Universidad Nacional de Jujuy.
- LÓPEZ, M. A. & D. FIORE, 2010. Técnicas relevantes para la caracterización de pigmentos arqueológicos: sus alcances analíticos y sus aplicaciones en casos de Argentina. En *Cronograma del XVII Congreso Nacional de Arqueología Argentina*, pp. 11-12. Mendoza: Universidad Nacional de Cuyo.
- MARI, E., 1998. *Los materiales cerámicos. Un enfoque unificador sobre las cerámicas tradicionales y avanzadas, los vidrios, los cementos, los refractarios y otros materiales inorgánicos no metálicos*. Buenos Aires: Librería y Editorial Alsina.
- NIELSEN, A. E., 1997. *Tiempo y cultura material en la Quebrada de Humahuaca. 700-1650 DC*. San Salvador de Jujuy: Instituto Interdisciplinario de Tilcara.
- 2001. Evolución social en Quebrada de Humahuaca (AD 700-1536). En *Historia Argentina Prehispánica* Vol.1, E. Berberían & A. Nielsen, Eds., pp. 171-264. Córdoba: Editorial Brujas.
- 2010 [2007]. *Celebrando con los antepasados. Arqueología del espacio público en Los Amarillos (Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina)*. Buenos Aires: Mallku Ediciones.
- PALAMARCZUK, V., 2011. *Un estilo y su época. El caso de la cerámica Famabalasto Negro Grabado del Noroeste Argentino*. BAR International Series 2243. Oxford: Archaeopress.
- PALMA, J. R., 1998. *Curacas y señores. Una visión de la sociedad política prehispánica en la Quebrada de Humahuaca*. Buenos Aires: Instituto Interdisciplinario de Tilcara, Universidad de Buenos Aires.
- RIVOLTA, M. C., 1997. Revisión crítica de la obra de Bennett y colaboradores sobre la definición y asignación cronológica de algunos estilos cerámicos de la Quebrada de Humahuaca. *Avances en Arqueología* 3: 131-146, Buenos Aires.
- SCHWEIZER, F. & A. RINUY, 1982. Manganese Black as an Etruscan Pigment. *Studies in Conservation* 27: 118-123.
- SHEPARD, A. O., 1985. *Ceramics for the Archaeologist*. Washington D. C.: Carnegie Institution of Washington.
- STRIOVA, J.; C. LOFRUMENTO, A. ZOPPI & E. M. CASTELLUCCI, 2006. Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (10): 1139-1145.
- TURNER, J. C., 1964. Descripción Geológica de la hoja 2C. Santa Victoria (Provincias de Salta y Jujuy). Carta geológico-económica de la República Argentina. Boletín N° 104. Buenos Aires: Ministerio de Economía de la Nación.



TÉCNICAS ARQUEOMÉTRICAS COMBINADAS APLICADAS AL ANÁLISIS DE DISEÑOS DE ALFARERÍA "TRICOLOR" DE QUEBRADA DE HUMAHUACA, JUJUY, ARGENTINA

COMBINED ARCHAEOMETRIC TECHNIQUES APPLIED TO THE ANALYSIS OF "TRI-COLOR" CERAMIC DESIGNS FROM QUEBRADA DE HUMAHUACA, JUJUY, ARGENTINA

FERNANDO MARTE*, VERÓNICA J. ACEVEDO**
& NOEMÍ MASTRANGELO***

Este trabajo presenta los resultados de la aplicación combinada de técnicas arqueométricas con las que se analizaron diseños en superficies de fragmentos de cerámica "tricolor", entre otros. Estos se adscriben al Período Desarrollos Regionales y provienen de la región de Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina. Las técnicas analíticas aplicadas fueron: microscopía óptica, espectroscopia Raman, técnicas multiespectrales y secciones transversales. A partir de la discusión interdisciplinaria de los resultados, se pudo analizar la técnica de ejecución de los diseños, la composición de las mezclas pigmentarias y la superposición de capas pictóricas y/o estratos, entre otras cosas.

Palabras clave: cerámica, mezclas pigmentarias, microscopía óptica, espectroscopia Raman, secciones transversales, estudios multiespectrales

This work presents the results of the combined application of archaeometric techniques to analyze surface designs on "tricolor" ceramic sherds among others. They correspond to the Regional Development period and come from the area of Quebrada de Humahuaca, in Jujuy, Argentina. The analytical techniques applied included optical microscopy, Raman spectroscopy, multispectral techniques and cross-sections. The interdisciplinary discussion of the results enabled the analysis of design execution techniques, pigment composition and overlapping pictorial layers and/or strata, among other things.

Key words: ceramics, pigment mixtures, optical microscopy, Raman spectroscopy, cross-sections, multispectral studies

INTRODUCCIÓN

Los materiales cerámicos denominados Estilo Tricolor –o Negro y Blanco sobre Rojo o Polícromo– tienen una amplia distribución en sitios arqueológicos de la región de Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina. A este estilo se lo ubica cronológicamente en el período denominado Desarrollos Regionales (900-1430 DC) (Nielsen 1997; Tarragó 2000).

En general, esta cerámica policroma acompaña al representativo estilo quebradeño Negro sobre Rojo. Este último es hallado desde el Período de Desarrollos Regionales y hasta momentos poscontacto con el español en sitios arqueológicos de la región (Nielsen 1997; López 2004; Cremonte 2006).

Algunos autores caracterizan el Estilo Negro y Blanco sobre Rojo como una variedad del Estilo Negro sobre Rojo. Sin embargo, también es considerado un estilo en sí mismo, en el que algunos de sus diseños más singulares disminuyen hacia finales del Período de Desarrollos Regionales (Deambrosis & De Lorenzi 1975; Nielsen 1997, 2001).

Los distintos investigadores que han estudiado estos materiales los han mencionado bajo diversos nombres locales como, por ejemplo, Alfarcito Polícromo, Isla

* Fernando Marte, Instituto de Investigaciones sobre el Patrimonio Cultural, Universidad Nacional de San Martín, UNSAM. Benito Quinquela Martín 1784 (1296), Buenos Aires, Argentina, email: fermarte2005@yahoo.com.ar

** Verónica J. Acevedo, Instituto de Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras Universidad de Buenos Aires, Argentina, email: veronicaacevedo@speedy.com.ar

*** Noemí E. Mastrangelo, Instituto Universitario Nacional de Arte. Instituto de Investigaciones sobre el Patrimonio Cultural, UNSAM, Argentina, email: nmastrangelo@gmail.com

Polícromo, Peña Colorada Tricolor, entre otros, utilizando los clásicos ordenamientos tipológicos de principios del siglo xx (Cremonte 1985; Rivolta 1997; López 2004).

El Estilo Negro y Blanco sobre Rojo presenta variabilidad y peculiaridad en algunos de sus diseños (Acevedo 2011) (figs. 1a y b). Una de las variantes más singulares en este tipo de piezas es el diseño denominado “vírgulas o comas” que aparece muchas veces asociado al llamado “lunares blancos”; estas dos variantes tienen características de distribución particulares dentro de la Quebrada de Humahuaca y de la Puna (Deambrosis & De Lorenzi 1975; Nielsen 1997; Acevedo 2011) (figs. 1c y d). Esta clase de piezas cerámicas se caracteriza por

tener en su superficie al menos tres tipos diferentes de capas pictóricas y/o estratos que dan como resultado su efecto polícromo.¹

El objetivo principal de este trabajo es esclarecer las técnicas de tratamiento de superficie utilizadas en los fragmentos cerámicos Estilo Negro y Blanco sobre Rojo. Luego, a partir de ello, estudiar la variabilidad presente entre los diseños, para lo cual fue necesario conocer las técnicas de ejecución y las características mineralógicas de las mezclas pigmentarias. El análisis aquí planteado permitió además aproximarse a las complejas técnicas de acabado de superficie utilizadas por los ceramistas en el pasado.



Figura 1. Piezas cerámicas completas de Estilo Negro y Blanco sobre Rojo. Museo Arqueológico Municipal de Humahuaca, Jujuy, Argentina.
Figure 1. Complete ceramic pieces of the Black and White on Red Style. Museo Arqueológico Municipal de Humahuaca, Jujuy, Argentina.

Para ello se analizaron tres tipos de diseño tricolor que presentan variabilidad entre sí. Estos aparecen en la superficie de fragmentos cerámicos diferentes, cuya elección se relaciona con la complejidad observada en la técnica de acabado. El uso combinado de microscopia óptica, espectroscopia Raman, técnicas de observación multiespectral y estudio de secciones transversales, se utilizó para examinar las técnicas de ejecución de los acabados de superficie, como así también las características pigmentarias de los colores aplicados en los diseños de las superficies cerámicas de las piezas, obteniendo gran eficacia en los resultados.

Destacamos en este trabajo la innovación del estudio de secciones transversales, que implicó su adaptación específica para analizar representaciones pictóricas en soportes cerámicos. A través de la misma se pudieron analizar las capas pictóricas y/o estratos de los diseños realizados en las superficies cerámicas.

Esto último permitió un avance en el estudio de las técnicas de ejecución de diseños de este tipo de alfarería. Otro aporte significativo fue el uso de técnicas multiespectrales, de reciente aplicación en el campo de la arqueología, que contribuyó en el análisis de elementos figurativos.

MATERIALES Y MÉTODOS

El material cerámico analizado proviene del sitio Pintoscayoc 1, emplazado en el extremo norte de la Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina. Se lo vincula a la zona denominada de "quebradas altas", región que se ubica entre los 3200 y los 4600 msnm (Hernández Llosas 1998) (fig. 2). Está situado en las nacientes del río Grande, entre las actuales localidades de Azul Pampa e Iturbe, a 3646 msnm.



Figura 2. Ubicación de la localidad de Pintoscayoc, Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina.

Figure 2. Location of the locality of Pintoscayoc, Quebrada de Humahuaca, Jujuy, Argentina.

Los fragmentos cerámicos fueron extraídos de la capa 5 1ª y 2ª extracción (parte de la capa 5 cumbre). Estas muestras se corresponden con un fechado realizado sobre carbón vegetal de la capa 5 1ª, dando como resultado una antigüedad de 960 ± 40 (LP-688) (cal. AP 782, 1168 DC), ubicado en lo que se denomina Desarrollos Regionales Fase I o Temprana (900-1250 DC) (Nielsen 1997; Hernández Llosas 1998).

El corpus estudiado concierne a tres fragmentos, dos de ellos pertenecientes al Estilo Negro y Blanco sobre Rojo [muestra N° 12 y muestra S/N (figs. 3a y b)], y una muestra perteneciente a la variante “vírgulas o comas”, [muestra N° 13 (fig. 3c)], considerado como un diseño singular del estilo mencionado (Acevedo 2011).

Para conocer la composición de los pigmentos empleados para la obtención de los diferentes colores se empleó espectroscopia Raman, técnica adecuada para caracterizar pigmentos (Magistro et al. 2001; Neff et al. 2006; Vandenabeele et al. 2007). La misma se aplicó sobre superficies cerámicas y sobre micromuestras tomadas para el estudio de secciones transversales. Esto ayudó a complementar los datos de la composición de las mezclas pigmentarias utilizadas en los diseños.

La necesidad de comprender los procesos en la secuencia de ejecución y de realización de los diseños demandó el uso de una técnica mucho más específica, como es la técnica de secciones transversales para el estudio de estratigrafías. A su vez, todos estos estudios se complementaron con un análisis multiespectral, el cual posibilitó obtener resultados sobre la morfología, la técnica de realización de los elementos figurativos y el estado de conservación.

Lupa binocular y trinocular

La caracterización por microscopia óptica se efectuó mediante un microscopio simple o lupa trinocular Arcano Modelo ZTX1:4, equipado con una cámara Motic Modelo Moticam 352, con aumentos entre 10x y 80x. También

se utilizó para la toma de muestras una lupa binocular STEMI DV4 Zeiss, con aumentos entre 10x y 40x.

Microscopia óptica

Para la observación de las muestras estratigráficas se empleó un microscopio trinocular de polarización, con óptica corregida a infinito de la marca Leica, modelo DM EP; para trabajos en luz transmitida y luz incidente con un sistema de iluminación de 35 WATIOS HALÓGENOS, revólver para cuatro objetivos e índice de campo visual de 20 mm. El registro fotográfico se llevó a cabo con una cámara digital Leica DFC280 acoplada al microscopio.

Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se empleó para la caracterización de los pigmentos de los diseños. Se aplicó tanto sobre la superficie externa de los fragmentos como a los cortes estratigráficos, para lo cual se utilizó un espectrómetro comercial Lab RAM HR UV-Vis-NIR-Horiba Jobin Yvon. La fuente de energía utilizada fue 514 nm (Ar+ laser); Microscope objective: x10; x50; x100 Spot diameter: 3 μm -20 μm . Power: 0.03 mW-1 mW. Spectral resolution: 2.5 cm^{-1} . La técnica usada sobre superficies cerámicas y sobre micromuestras resultó no destructiva, con el fin de evitar el calentamiento y la consecuente degradación de la muestra; la potencia del láser se mantuvo baja.

Análisis multiespectral

Los análisis multiespectrales, mediante el uso de distintas longitudes de ondas, permitieron obtener imágenes que muestran diversas características de las capas pictóricas. Se observaron diferencias de los elementos figurativos en el campo visible y, en algunos casos, se registraron elementos que no son apreciables en el rango visible del ojo humano.



Figura 3. Fragmentos de Estilo Negro y Blanco sobre Rojo analizados en este trabajo. a) Muestra N° 12; b) Muestra S/N y c) Muestra N° 13.
Figure 3. Sherds of the Black and White on Red Style analyzed in this paper. a) Sample 12; b) Unnumbered sample, and c) Sample 13.

Para el estudio multispectral del presente trabajo se utilizó un equipo reflectográfico ARTIST CPS-200, el cual posee un sensor CCD de barrido progresivo que permite seleccionar varias bandas espectrales a lo largo de un rango que comienza en UV (350 nm) hasta NIR (1200 nm). Se aplicaron las siguientes bandas: UV de 350 a 400 nm, varias longitudes de ondas en el campo visible, IR1 de 700 a 950 nm e IR 2 de 1000 a 1200 nm. Estas se emplearon en dos modalidades, rasante y frontal.

Para la manipulación de los fragmentos durante el registro de las imágenes se adaptó especialmente un soporte grado conservación, es decir, aquel confeccionado con materiales inertes y características físicas que garantizan la preservación de la pieza. Este soporte iba adosado a un goniómetro, lo que permitió rotar la muestra a distintos ángulos a medida que se adquirían los datos.

Una vez obtenidas las imágenes, estas fueron procesadas con el programa Adobe Photoshop, usando las herramientas de brillo/contraste, ecualizador y dualtono. Se empleó además el programa Image para control de los contrastes. Sin bien la manipulación libre de los registros visuales es de carácter netamente subjetivo, permite resaltar aun más ciertos aspectos relevantes a la investigación.

Toma y preparación de muestras para estudio de secciones transversales

La toma de las muestras se llevó a cabo bajo lupa binocular. La extracción se realizó de manera perpendicular al fragmento y se concentró en su cara externa, comprendiendo la porción correspondiente a los acabados superficiales. Las micromuestras presentan una dimensión aproximada de 700 μm de superficie. Estas fueron incluidas en una resina acrílica y posteriormente pulidas con lija de distinta granulometría, hasta exponer la sección transversal.

Este tipo de procedimiento se utiliza, en general, para analizar pinturas de caballete. En este caso en particular se adaptó la toma de muestra para el estudio de acabados superficiales de soporte cerámico, metodología que permite el análisis de las secciones transversales bajo microscopio óptico y mediante espectroscopia Raman. Si bien esta técnica requiere el muestreo de cada diseño, aquí se la ha considerado como un análisis no destructivo, debido a que sus dimensiones son mínimas y no afectan la lectura de los diseños. Hay que aclarar que la toma de la muestra debe realizarla un profesional entrenado, ya que es un trabajo delicado y específico. Generalmente, los cortes que se realizan en cerámica están destinados a estudios de tipo petrográficos e involucran todo el espesor de la muestra. Por el contrario, en nuestra investigación, las inclusiones se focalizaron sobre los acabados superficiales, requiriendo así de muestras mucho más pequeñas y aportando mayores datos sobre las técnicas de ejecución de los diseños.

RESULTADOS

A partir del examen mediante lupa binocular, aplicada para caracterizar la superficie de los fragmentos cerámicos, se observó que el Estilo Tricolor presenta un engobe de base color rojizo-morado y sobre este se registran los diseños en líneas negras y blancas. Además, entre los fragmentos analizados se pudo distinguir las diferencias en las representaciones en blanco y negro que fueron aplicadas sobre el engobe rojizo-morado (figs. 4 a-c).

Muestra N° 12

Se observó que el color rojizo-morado del engobe y el color negro del diseño exhiben la misma carga matérica

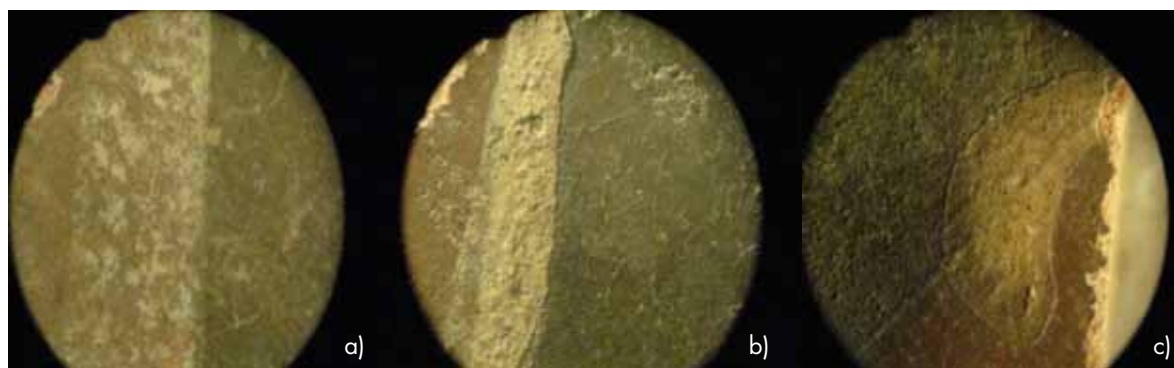


Figura 4. Fotomicrografías de la variabilidad presente en los acabados de superficie de los fragmentos analizados, a 40x de aumento. a) Muestra N° 12; b) Muestra S/N y c) Muestra N° 13.

Figure 4. Photomicrographs of the variability of surface finishes on the sherds analyzed at 40x magnification. a) Sample 12; b) Unnumbered Sample, and c) Sample 13.

sobre la superficie del fragmento. Esta muestra, en particular, presenta un deterioro diferenciado, consistente en un desprendimiento del estrato pictórico, que afecta solo al color blanco (fig. 4a). Las zonas de la capa blanca que exponen pérdida de materia dejan ver, por debajo, que el estrato del engobe está en contacto con el color negro formando dos líneas paralelas que se unen. Mediante estas observaciones se postula que el color blanco fue aplicado por sobre la unión del color rojizo-morado y del color negro, y que pudo haber sido aplicado en un estadio poscocción.²

La composición de los pigmentos estudiada mediante espectroscopia Raman arrojó que el pigmento correspondiente al engobe de color rojizo-morado presenta dióxido de titanio (TiO_2) en la fase anatasa, como compuesto asociado. Este es un componente encontrado comúnmente en los sedimentos de la región de estudio. La anatasa presenta una alta intensidad en su respuesta Raman, por lo cual podría estar enmascarando otros pigmentos responsables del color rojizo-morado de las muestras. Debido a que en espectros correspondientes a otros colores de la misma muestra se observaron compuestos de hierro, es posible que el color rojo pudiera ser producto de alguno de ellos. En lo que respecta a la muestra de color negro, los resultados obtenidos se corresponden con carbón (C), el cual se encuentra presente con óxido de hierro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{MnO}_2$) proveniente –es muy probable– del mismo engobe. El compuesto responsable del color blanco no pudo ser identificado debido a la alta fluorescencia.³

Es importante remarcar que en esta investigación no se observaron diferencias entre los registros obtenidos mediante espectroscopia Raman sobre la superficie de las muestras y sobre las micromuestras obtenidas de las estratigrafías.

El estudio mediante técnicas multispectrales dio como resultado que toda la muestra respondía de forma

similar, en los tres colores y en las distintas radiaciones. A modo de ejemplo, se menciona que cuando se expuso la muestra a la radiación infrarroja (IR1), la imagen obtenida es comparable a la observada en luz visible (luz que el ojo humano es capaz de percibir) (fig. 5).

Las secciones estratigráficas muestran que la capa de color negro se encuentra sobre el engobe rojo. El estrato blanco aparece claramente diferenciado por encima de la capa del engobe y del color negro. Además, tiene un espesor irregular en comparación con el color negro (fig. 6). La secuencia de ejecución podría haber sido la siguiente: la pieza fue engobada en color rojizo-morado, posteriormente se delineó el diseño negro y, por último, se realizó el diseño blanco por sobre los dos colores. Por las características descritas más arriba, este último podría haber sido realizado posteriormente a la cocción de la pieza.

Los estudios microscópicos de los cortes estratigráficos permitieron observar un estrato delgado translúcido sobre el diseño blanco. En este estrato se registraron inclusiones de partículas rojizas y negras de un tamaño extremadamente pequeño, en comparación con el tamaño de las partículas de los otros estratos. El espesor de esta capa translúcida es regular a lo largo de toda la estratigrafía. Cabe destacar que este estrato no fue observado sobre los otros colores, lo que quizás podría deberse a una aplicación selectiva sobre el color blanco o a la dificultad de registrarla con el método utilizado. Así, esta capa podría ser una cobertura destinada a proteger un pigmento poscocción o bien un efecto posdeposicional (fig. 7).⁴

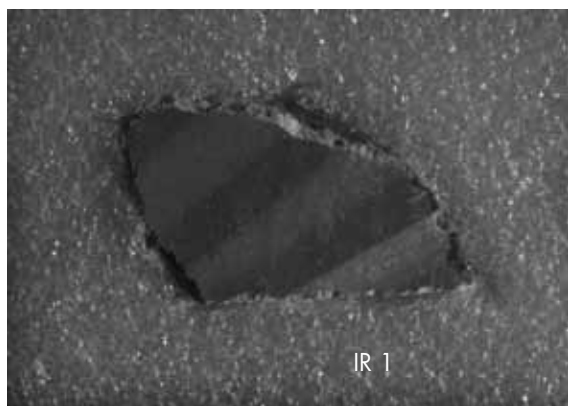


Figura 5. Muestra N° 12 expuesta a luz IR.
Figure 5. Sample 12 under IR light.



Figura 6. Estratigrafía Negro sobre Rojo de muestra N° 12.
Figure 6. Black on Red stratigraphy of Sample 12.



Figura 7. Estratigrafía Blanco sobre Rojo de muestra N° 12.
Figure 7. White on Red stratigraphy of Sample 12.

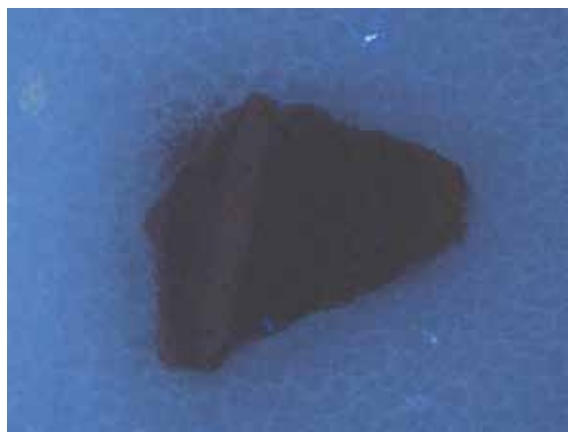


Figura 8. Muestra S/N irradiada con luz UV.
Figure 8. Unnumbered Sample under UV light.

Muestra S/N

Mediante lupa binocular, en esta muestra se observa un engobe de base de color rojizo-morado, que presenta la misma carga matérica que el color negro. Mientras que el color blanco, que se encuentra sobre el rojizo-morado

y el negro, tiene notoriamente un aumento de carga matérica respecto de los otros dos colores (fig. 4b).

Al igual que en el caso anterior, esta muestra respondió de forma similar en los tres colores cuando fue expuesta a las distintas longitudes de onda. Sin embargo, cuando la muestra fue irradiada con radiación UV (de 350 a 400 nm), la capa de color blanco presentó una tenue fluorescencia (fig. 8). Es posible entonces que esta fluorescencia se deba a la naturaleza de la mezcla pigmentaria o a la técnica de ejecución empleada. Destacamos que solo para esta muestra fue posible la identificación del pigmento blanco.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman en la muestra S/N, proporcionan que el color rojizo-morado contiene hematita (Fe_2O_3). En cuanto al color negro, se comprobó que había sido logrado mediante magnetita (Fe_3O_4) y carbón (C) (fig. 9). Esto es lo esperado en relación con la atmósfera de cocción del fragmento (oxidante completa). El color blanco de la muestra S/N dio como resultado hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), o lo que se denomina apatita orgánica y que tiene como componentes valores anómalos de fósforo (P) y calcio (Ca), es decir, que han utilizado probablemente en esta composición

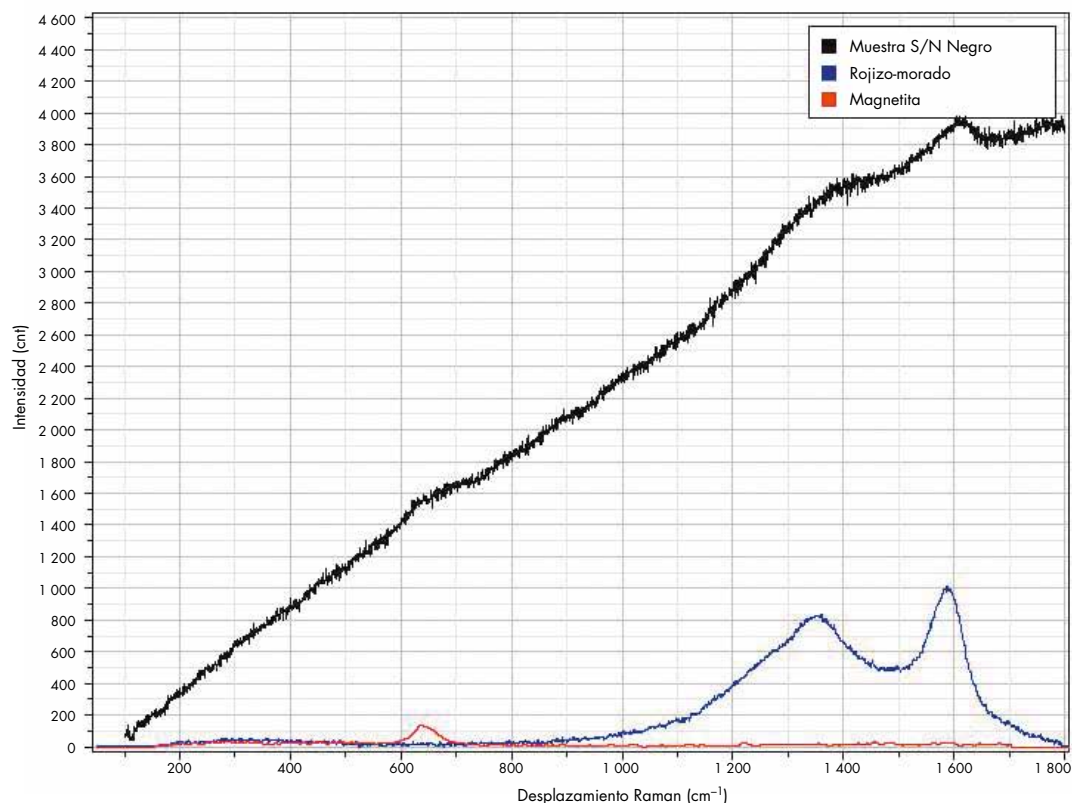


Figura 9. Espectroscopia Raman del pigmento negro de la muestra S/N. Como resultado se puede apreciar magnetita más carbón, espectro tomado sobre la superficie del fragmento.

Figure 9. Raman spectroscopy of black pigment from the Unnumbered Sample. The results show magnetite as well as carbon in the spectrum taken on the surface of the sherd.

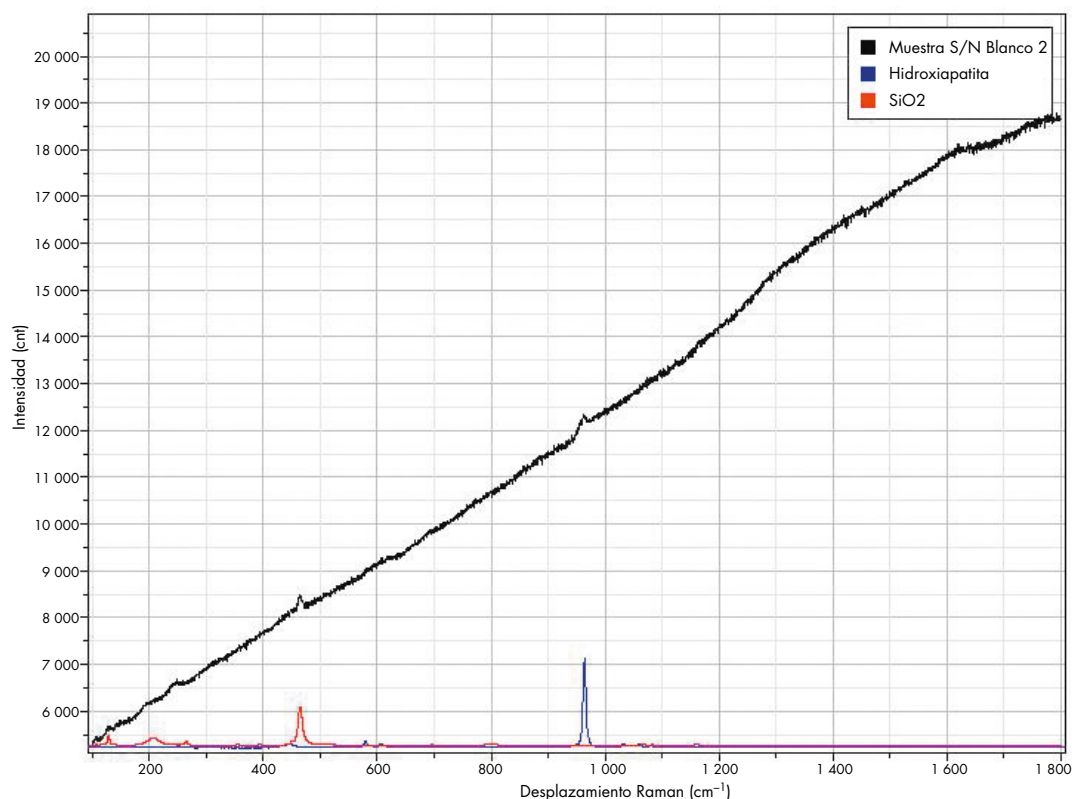


Figura 10. Espectroscopia Raman del pigmento blanco de la muestra S/N. Como resultado se puede apreciar hidroxiapatita, espectro tomado sobre la superficie del fragmento.

Figure 10. Raman spectroscopy of white pigment from the Unnumbered Sample. The results show hydroxyapatite in the spectrum taken from the surface of the sherd.

hueso pulverizado (Palamarczuk 2007; Acevedo 2011). La hidroxiapatita, en este estrato, se encuentra mezclada con dióxido de silicio (SiO_2) (fig. 10).

A diferencia de la muestra N° 12 (donde se observa un estrato delgado y bien definido), la sección estratigráfica correspondiente al color negro presenta una capa en la cual el pigmento se encuentra de forma interpenetrada en el cuerpo de la matriz (fig. 11). Es decir, no existe un límite bien definido porque las partículas negras se hallan a una profundidad considerable dentro de la estratigrafía. Por su parte, el estrato blanco tiene una amplia distribución en cuanto a espesor y se ubica claramente sobre la superficie de los otros dos colores. Es importante remarcar que el estrato blanco de esta muestra también está recubierto por la capa translúcida que observáramos y describiéramos con anterioridad (fig. 12).

Muestra N° 13

Al igual que en los dos casos anteriores, en el estilo “vírgulas o comas” se observa el engobe rojizo-morado como engobe base. Los diseños en V realizados en

negro y los diseños de “vírgulas o comas” efectuados en blanco se visualizan sobre el engobe rojizo-morado.

El diseño en V es negro y opaco, diferente a los negros vistos en las muestras anteriores (fig. 4c). Son líneas oblicuas que se cruzan y tienen una carga matérica espesa. Incluso es posible ver las huellas del instrumento con que se realizó el esquema, las mismas ofrecen un efecto visual de pinceladas.

Al observar detenidamente mediante microscopia óptica las líneas del dibujo en V, se visualiza que por debajo de estas hay otra capa de color negro. Al parecer, las líneas en V estarían sobre un diseño negro previo. Es decir, un posible “repinte” realizado con posterioridad al dibujo original de la pieza. El diseño oculto bajo las V y las “vírgulas” parece ser de Estilo Negro sobre Rojo, el cual es representativo de la Quebrada de Humahuaca (Nielsen 1997; Cremonte 2006). Las formas realizadas de “vírgulas o comas” están sobre el engobe rojizo-morado y sobre el negro del diseño en V y algunas de ellas han perdido considerable carga matérica.

Los resultados de los análisis descritos contemplaron las características particulares de esta muestra, es decir,

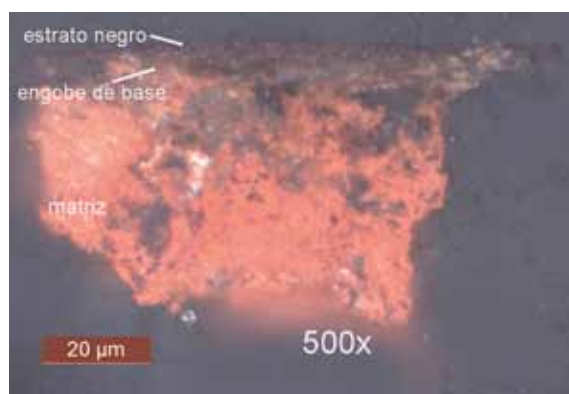


Figura 11. Estratigrafía Negro sobre Rojo muestra S/N.

Figure 11. Black on Red stratigraphy of the Unnumbered Sample.

la presencia de un posible "repinte", la superposición de varias capas y/o estratos, la discrepancia en carga matérica de ciertos elementos figurativos y la pérdida de alguno de ellos.

Se identificaron los pigmentos tanto del diseño de la V como de la zona difusa por debajo de la misma. La caracterización de los componentes presentes mediante espectroscopia Raman en el color negro de la V (posible repinte), mostró tener una composición de carbón. Mientras que el color negro que se encuentra en forma difusa por debajo, reveló la presencia de carbón, hematita y anatasa (como se aclaró anteriormente, el dióxido de titanio podría estar enmascarando otros compuestos). Aquí carbón y hematita podrían ser los componentes responsables del color. Sin embargo, la presencia de hematita posiblemente podría deberse a que la misma formaría parte de la composición del engobe rojizo-morado sobre el que se encuentra este elemento figurativo negro. Cabe destacar que debido a que el área de interacción del láser con la muestra es de solo dos micrones, y aun cuando el estrato negro estaría en íntimo contacto con la matriz del engobe rojizo-morado, es posible obtener espectros independientes de cada uno de ellos. Es decir, que la presencia de hematita en el estrato correspondiente a la zona difusa, y su ausencia en el diseño en V, alentarían la hipótesis de composiciones mineralógicas diferentes entre el diseño original y el "repinte".

El color blanco de las vírgulas o comas no pudo ser analizado a través de espectroscopia Raman debido a la alta fluorescencia registrada. Al igual que en la muestra N° 12, la composición de estos pigmentos seguirá siendo estudiada.

El color rojizo-morado del engobe dio como componente principal hematita más carbón. Esto es coincidente

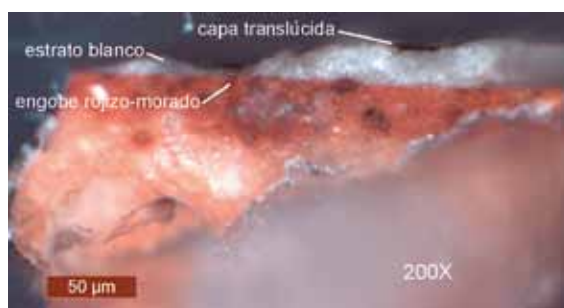


Figura 12. Estratigrafía Blanco sobre Rojo muestra S/N.

Figure 12. White on Red stratigraphy of the Unnumbered Sample.

con lo esperado para este tipo de piezas con cocción oxidante (Botto 1998; Acevedo 2011).

El estudio mediante técnicas multiespectrales ofreció diferentes resultados que se detallan a continuación siguiendo un orden que va desde la capa inferior hacia la superficie (figs. 13 a-f).

Los análisis se efectuaron teniendo en cuenta la existencia de un posible "repinte", la textura de ciertos elementos figurativos, la superposición de varios estratos y la presencia de las vírgulas. Así, mediante la incidencia de luz blanca en forma rasante (fig. 13b), se resaltaron detalles de la morfología de la superficie. Podemos, entonces, mencionar los siguientes: el alisado superficial, la marca de instrumentos empleados para realizar los elementos figurativos, los deterioros en las representaciones, los relieves y los bajorrelieves del acabado de superficie.

Cuando la muestra fue irradiada utilizando una determinada longitud de onda (visible 06, fig. 3f) se observó un cambio de valor en la superficie. En la zona correspondiente al engobe rojizo-morado se observó una respuesta de valor alto (se ve más clara); a su vez se apreció la presencia de dos vírgulas de valor bajo (se ven más oscuras). Es decir, mediante el empleo de esta longitud de onda particular es posible visualizar elementos figurativos, en este caso dos vírgulas, que hoy se encuentran desvaídos y no visibles al ojo humano, posiblemente como consecuencia de deterioros sufridos por el fragmento.

A su vez, cuando la muestra se irradió con longitudes de onda UV esta capa respondió absorbiendo dicha radiación, observándose así un oscurecimiento de toda el área, a excepción del elemento vírgula (fig. 13c). La comparación entre los datos obtenidos mediante luz visible 06 y radiación UV, aportan información sobre la materia que conforman las vírgulas, cuya composición pigmentaria muestra una fluorescencia cuando es irradiada con UV.

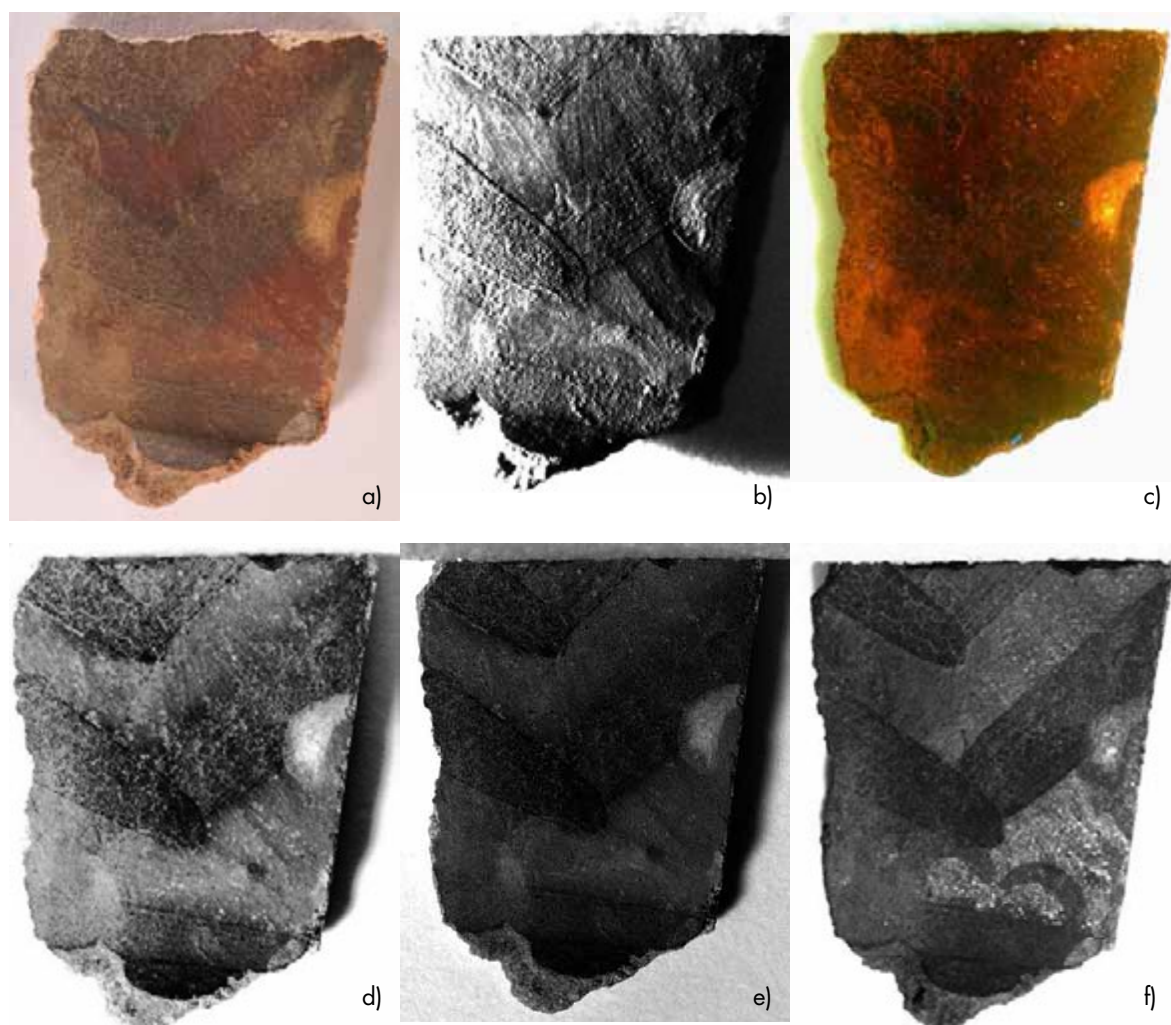


Figura 13. Muestra N° 13 registrada mediante distintas longitudes de onda. Exceptuando la imagen a), las demás fotografías fueron modificadas con el programa Adobe Photoshop. a) Muestra iluminada con luz blanca; b) Muestra iluminada con luz blanca rasante; c) Muestra iluminada con luz UV; d) Muestra expuesta a IR banda 1; e) Muestra expuesta a IR banda 2; f) Muestra iluminada con luz visible fraccionada, azul 06.

Figure 13. Sample 13 shown under different wavelengths. All photographs except a) were modified with Adobe Photoshop. a) Sample under white light; b) Sample under raking light; c) Sample under UV light; d) Sample under IR band 1; e) Sample under IR band 2; f) Sample under visible scattered light, blue 06.

La capa negra de la pincelada en V estudiada mediante luz rasante permite observar detalladamente las características de esta capa, destacando su grosor, marcas del instrumento con el que fue aplicada y secuencia de aplicación de la misma (fig. 13b). Mediante la exposición a la radiación infrarroja (IR2) se visualizaron de manera especial las craqueladuras presentes en la superficie de esta capa (fig. 13d). También se pudo prestar atención a que la respuesta correspondiente a la V bajo esta radiación se presenta de manera difusa, confundiéndose con la coloración oscura que está por debajo. Esto se hace especialmente evidente cuando se comparan los

resultados obtenidos con longitud de onda visible 06. El elemento figurativo V se presenta de manera bien delimitada, lo cual permite discriminar la representación de la V “repintada” en color negro del otro diseño color negro que está por debajo.

Bajo la incidencia de radiación UV, destaca la vírgula del lateral derecho (única visible a simple vista), observándose así una fluorescencia en este elemento del diseño. Cabe señalar que la vírgula presentó una alta respuesta cuando fue iluminada con todas las longitudes de onda empleadas en esta investigación. Por su parte, las dos vírgulas inferiores (no visibles a simple vista)

solo se percibieron cuando fueron iluminadas con las radiaciones IR1 e IR2 (exhibiéndose con una coloración clara) y con longitud de onda visible 06, donde se aprecian de forma oscura sobre un entorno claro.

En la estratigrafía correspondiente al color negro de la V, se observa primeramente un estrato delgado, homogéneo y al mismo nivel del engobe, el cual conformaría el estrato del diseño original. Por su parte, la capa pictórica del color negro de la V del "repinte" muestra un estrato de mayor espesor y claramente diferenciable del cuerpo cerámico. Su granulometría es distinta a la que se puede observar en el engobe y en el estrato negro descrito inicialmente (fig. 14); esta es más compacta con menor presencia de inertes, mientras que el estrato supuestamente original muestra un mayor contenido de inertes con una alta distribución de tamaños.

En lo que respecta a la sección del color blanco de la vírgula, la misma muestra un estrato de un espesor relativamente mayor al de las dos muestras anteriores. Esta capa, a su vez, está aplicada sobre el engobe. Al igual que en los dos casos anteriores se pudo observar que una capa translúcida se encontraba cubriendo este estrato blanco (fig. 15).

El estudio estratigráfico de esta muestra resultó decisivo para la visualización de la secuencia de aplicación

de los distintos estratos pictóricos, mostrando una clara separación entre ambas capas negras.

CONCLUSIONES

La aplicación de un conjunto variado de técnicas analíticas, algunas de ellas adaptadas especialmente para el presente estudio, permitió la obtención de información valiosa en lo que concierne a la tecnología cerámica de las muestras. Además, abrió una serie de preguntas para seguir investigando sobre las técnicas empleadas en el acabado de superficie de este tipo de piezas.

Los estudios de espectroscopia Raman arrojaron resultados sobre la composición de las mezclas pigmentarias; solo en dos casos la composición del color blanco no pudo ser identificado. No se observaron diferencias en la aplicación y en los resultados obtenidos de esta técnica en las muestras estudiadas sobre superficie cerámica o en micromuestras de secciones transversales.

Los análisis multiespectrales permitieron el relevamiento de una serie de elementos figurativos. Algunos de los mismos ya no pueden ser observados a simple vista, por haber sido afectados por causas relacionadas con procesos de deterioro posdeposicionales, entre otros.

El estudio de secciones transversales permitió determinar la secuencia de aplicación de los estratos que componen la decoración de la cerámica "tricolor". Destaca el descubrimiento de la capa translúcida por sobre los estratos blancos, cuya función aún debe ser develada. El análisis de las micromuestras permitió obtener datos sobre aquellas capas pictóricas que estaban por debajo de los diseños que se visualizan en los fragmentos.

A partir de la relación de los datos obtenidos pudimos saber más acerca de la complejidad de las técnicas de ejecución de los acabados de superficie de los fragmentos cerámicos, como, por ejemplo, superposiciones de estratos, "repintes", "marcas de instrumentos", "pinceladas", elementos figurativos faltantes, "coberturas" y características mineralógicas de las mezclas pigmentarias.

La variabilidad en la ejecución de los diseños observados en el Estilo Negro y Blanco sobre Rojo nos aproxima a diferentes maneras de realizar similares acabados de superficie por parte de los alfareros en el pasado prehispánico.

RECONOCIMIENTOS A la Dra. María Isabel Hernández Llosas, directora del proyecto Pintoscayoc, por permitirnos abordar el análisis del material cerámico desde una nueva perspectiva. A Daniel Saulino y Alejandra Gómez por hacer posible la realización de los análisis multiespectrales.



Figura 14. Estratigrafía Negro sobre Rojo muestra N° 13.
Figure 14. Black on Red stratigraphy of Sample 13.



Figura 15. Estratigrafía Blanco sobre Rojo muestra N° 13.
Figure 15. White on Red stratigraphy of Sample 13.

NOTAS

¹ Capa pictórica: es el estrato propiamente de la pintura, compuesto por una o más capas que contienen los pigmentos y el aglutinante (Calvo 1997: 49).

² Esta suposición se basa en que el color blanco presenta descascamiento y/o exfoliación característico de las pinturas poscocción o fugitivas (De la Fuente & Martínez 2008).

³ En próximas investigaciones está proyectado aplicar sobre este pigmento otro tipo de técnica que permita caracterizar mineralógicamente al mismo.

⁴ La cobertura seguirá siendo analizada para poder descartar o afirmar las hipótesis planteadas.

REFERENCIAS

- ACEVEDO, V. J., 2011. Tecnología, uso y consumo de los conjuntos cerámicos del Alero Pintoscayoc 1, Quebrada de Humahuaca, Jujuy. Tesis para optar al título de Licenciado en Ciencias Antropológicas con orientación Arqueológica, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- CAIVO, A. M., 1997. *Conservación y restauración: Materiales, técnicas y procedimientos de la A a la Z*. Barcelona: Ediciones del Serbal.
- BOTTO, I. L.; V. L. BARONE, M. B. CREMONTE & M. A. SÁNCHEZ, 1998. Estudios arqueométricos de cerámicas provenientes del Noroeste Argentino. *Información tecnológica* 9 (6): 79-86, La Serena.
- CREMONTE, M. B., 1985. Alcances y objetivos de los estudios tecnológicos en la cerámica arqueológica. *Anales de Arqueología y Etnología* 38/40: 179-217. Mendoza: Universidad Nacional de Cuyo.
- 2006. El estudio de la cerámica en la reconstrucción de las historias locales. El sur de la Quebrada de Humahuaca (Jujuy, Argentina) durante los Desarrollos Regionales e Inkaico. *Chungara* 38 (2): 239-247.
- DEAMBROSIS, M. S. & M. DE LORENZI, 1975. Definición de nuevos tipos cerámicos (análisis de materiales procedentes de Peña Colorada, Provincia de Jujuy). En *Actas y Trabajos del Primer Congreso de Arqueología Argentina*, pp. 451-461, Buenos Aires.
- DE LA FUENTE, G. & J. M. MARTÍNEZ, 2008. Estudiando pinturas en cerámicas "Aguada Portezuelo" (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino: Nuevos aportes a través de una aproximación arqueométrica por microespectroscopia de Raman (MSR). *Intersecciones en Antropología* 9: 173-186.
- HERNÁNDEZ LOSAS, M. I., 1998. Pintoscayoc: Arqueología de las quebradas altas en Humahuaca. Tesis para optar al título de Doctor en Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- LÓPEZ, M. A., 2004. Tecnología cerámica en la Huerta, Quebrada de Humahuaca, Provincia de Jujuy. Tesis para optar al título de Doctor en Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
- MAGISTRO, F.; D. MAJOLINO, P. MIGLIARDO, R. PONTERIO & M. T. RODRÍGUEZ, 2001. Confocal Raman spectroscopic study of painted medieval manuscripts. *Journal of Cultural Heritage* 2: 191-198.
- NEFF, D.; L. BELLOT-GURLET, P. DILLMANN, S. REGUER & L. LEGRAND, 2006. Raman imaging of ancient rust scales on archaeological iron artefacts for long-term atmospheric corrosion mechanisms study. *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (10): 1228-1237.
- NIELSEN, A. E., 1997. *Tiempo y cultura material en la Quebrada de Humahuaca. 700-1650 DC*. Jujuy / Buenos Aires: Instituto Interdisciplinario de Tilcara / Universidad de Buenos Aires.
- 2001. Evolución social en Quebrada de Humahuaca (AD 700-1536). En *Historia Argentina Prehispánica*, Vol. 1, E. Berberían & A. Nielsen, Eds., pp. 171-264. Córdoba: Editorial Brujas.
- PALAMARCZUK, V.; M. E. FERNÁNDEZ DE RAPP & G. E. LASCALEA, 2007. Aproximaciones a la caracterización del material blanco decorativo de la cerámica famabalasto negro gravado. En *Cerámicas arqueológicas. Perspectivas arqueométricas para su análisis e interpretación*, M. B. Cremonte & N. Ratto, Eds., pp. 27-37. San Salvador de Jujuy: Universidad Nacional de Jujuy.
- RIVOLTA, M. C., 1997. Revisión crítica de la obra de Bennett y colaboradores sobre la definición y asignación cronológica de algunos estilos cerámicos de la Quebrada de Humahuaca. *Avances en Arqueología* 3: 131-146.
- TARRAGÓ, M. N., 2000. Chacras y Pukarás, desarrollos sociales tardíos. En *Nueva historia argentina (Los pueblos originarios y la conquista)*, Vol. 1, M. N. Tarragó, Ed., pp. 259-300. Buenos Aires: Editorial Sudamericana.
- VANDENABEELE, P.; H. G. M. EDWARDS & L. MOENS, 2007. A decade of Raman spectroscopy in art and archaeology. *Chemical Reviews* 107: 675-686.



EMPLEO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN, DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA PARA EL ANÁLISIS DE PIGMENTOS EN CERÁMICAS VAQUERÍAS

THE USE OF RAMAN SPECTROSCOPY, X-RAY DIFFRACTION AND ELECTRON MICROSCOPY IN THE ANALYSIS OF PIGMENTS FROM VAQUERÍAS CERAMICS

M. FABIANA BUGLIANI*, CLAUDIA DI LELLO**, ELEONORA FREIRE***, GRISELDA POLLA****, ALICIA PETRAGALLI*****
MARÍA REINOSO***** & EMILIA B. HALAC*****

Se presentan resultados del estudio arqueométrico de pigmentos rojos y negros provenientes de diseños pintados en cerámicas Vaquerías, estilo policromo del Período Formativo del Noroeste Argentino. Se combinan las técnicas de espectroscopia Raman, difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS) para analizar la composición de los pigmentos en fragmentos de piezas cerámicas de los sitios Cardonal y Bordo Marcial (Catamarca, Argentina). Los pigmentos rojos están compuestos esencialmente de hematita; en los pigmentos negros se determinó alto contenido de manganeso y se confirmó la presencia de jacobsita y bixbyita.

Palabras clave: Vaquerías, Noroeste Argentino, DRX, Raman, SEM-EDS, manganeso

This paper presents the results of using archaeometric techniques to analyze red and black pigments from designs painted onto Vaquerías ceramics (a polychrome style of the Argentine Northwest Formative period). Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) were all employed in the compositional analysis of pigments on ceramic pieces from Cardonal and Bordo Marcial (Catamarca, Argentina) that were inhabited during the first two centuries of the Christian era. The red pigments have proven to be primarily hematite, while black pigments showed high contents of manganese and the presence of jacobite and bixbyite.

Key words: Vaquerías, Northwestern Argentina, XRD, Raman, SEM-EDS, manganese

* M. Fabiana Bugliani, CONICET-Museo Etnográfico J. B. Ambrosetti, Universidad de Buenos Aires, Argentina, email: fbugliani@gmail.com

** Claudia Di Lello, CICPBA-Museo de La Plata-FCNYM-UNLP, email: cdilello@fenym.unlp.edu.ar

*** Eleonora Freire, CNEA, Buenos Aires, Argentina, email: freire@tandar.cnea.gov.ar

**** Griselda Polla, CNEA, Buenos Aires, Argentina, email: grispolla@cnea.gov.ar

***** Alicia Petragalli, CNEA, Buenos Aires, Argentina, email: petra@tandar.cnea.gov.ar

***** María Reinoso, CNEA, Buenos Aires, Argentina, email: reinoso@cnea.gov.ar

***** Emilia B. Halac, CNEA, Buenos Aires, Argentina, email: halac@cnea.gov.ar

INTRODUCCIÓN

La alfarería policroma más antigua del Noroeste Argentino (NOA) se conoce como Vaquerías (Heredia et al. 1974). Es un estilo pintado, de elaborada terminación de superficie, en el cual predominan los diseños geométricos.

El repertorio de formas conocido para Vaquerías incluye algunas siluetas características y otras menos frecuentes. Entre las formas típicas se observan los vasos cilíndricos y subcilíndricos de paredes levemente cóncavas, con bordes a veces evertidos, labio recto o convexo, base plana y asa vertical. También se incluyen jarras de cuerpo subglobular con cuello corto cilíndrico o de paredes levemente cóncavas, bordes evertidos, muchas veces engrosados y con una línea excisa en la unión cuello-cuerpo que resalta el punto angular (fig. 1). De igual manera, existen cuencos de perfil compuesto, con punto angular en el tercio inferior de la altura de la pieza, paredes suavemente cóncavas y borde engrosado.

Además se han detectado otras formas menos representadas, como cuencos hemisféricos de perfil simple y vasijas ovoides de cuello corto. Existen algunos ejemplos de piezas escultóricas en las que, además de utilizarse



Figura 1. Repertorio de formas de vasijas de estilo Vaquerías.
 Figure 1. Assorted Vaquerías vessel forms.

la pintura con motivos geométricos, se han modelado figuras humanas y animales.

Las representaciones visuales de este estilo están construidas a partir de figuras geométricas sólidas (cuadrados, rombos, triángulos en hilera), de líneas (paralelas,

escalonadas, rombos concéntricos) y reticulados que se combinan según reglas de simetría. La configuración final es resultado del uso de estas reglas junto con una precisa selección de colores y tonalidades. En este estilo destaca la pintura en negro y rojo en distintos tonos.

Las representaciones se disponen sobre el fondo claro anaranjado propio de las pastas Vaquerías y, en algunas oportunidades, sobre un engobe blanco amarillento que fue aplicado como fondo.

Por medio de análisis petrográfico de pastas en piezas Vaquerías halladas en el valle del Cajón (Catamarca, Argentina) se ha reconocido el uso de arcillas a las cuales se les agregaron inclusiones de pizarra-filita, cuarzo, arenisca y tiesto molido. En estas pastas se observan escasas cavidades y las inclusiones se encuentran bien cementadas en la matriz arcillosa. Esto permite pensar en una tradición artesanal que implicó un buen trabajo de amasado y la búsqueda de altas temperaturas con el fin de lograr pastas compactas y de alta dureza, que no se desgranar a pesar del alto porcentaje de inclusiones no plásticas (Pereyra Domingorena 2010). Dado el uso de litoclastos metamórficos (pizarra-filita) como atemperantes, los cuales no están presentes en la geología local, se estableció el carácter alóctono de estas vasijas en el valle del Cajón (Pereyra Domingorena 2010; Bugliani & Pereyra Domingorena 2012).

La cerámica Vaquerías pertenece al conjunto de bienes que ha participado en las redes de interacción que se establecieron por todo el Noroeste Argentino y áreas vecinas durante el Período Formativo (González & Baldini 1989; Tartusi & Núñez Regueiro 1993; Korstanje 1995; Lazzari 2005). Esto es congruente con la extendida presencia de este estilo en diferentes ambientes del NOA e incluso en el norte de Chile. La amplia dispersión de Vaquerías incluye su hallazgo en los valles de Hualfin, Santa María, Calchaquí Norte, del Cajón, Tafi, Lerma, Quebrada del Toro, Puna y Yungas. También se han encontrado fragmentos de este estilo en algunos sitios de la subregión del río Salado y de San Pedro de Atacama en Chile (para una revisión reciente de los sitios con cerámica Vaquerías ver Bugliani y Pereyra Domingorena 2012).

Cronológicamente esta alfarería ha sido datada entre el 200 AC y 400 DC (Heredia et al. 1974). Esta primera asignación posteriormente fue reafirmada a partir de nuevos hallazgos en diferentes sitios del NOA y, particularmente en Quebrada del Toro (Salta), existen fechados que amplían la presencia de Vaquerías desde aproximadamente el 300 AC hasta finales del primer milenio de la era cristiana (De Feo 2010).

Dado que el uso de la policromía es uno de los aspectos más destacados de esta cerámica temprana, consideramos relevante indagar los aspectos tecnológicos de la ejecución de los diseños pintados, buscando identificar las materias primas utilizadas para pintar las piezas. El objetivo de este trabajo es la identificación y caracterización de los pigmentos utilizados para

pintar estas vasijas a partir de la aplicación de técnicas fisicoquímicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras

Las muestras analizadas proceden de los sitios formativos Cardonal y Bordo Marcial, situados en el valle del Cajón (Departamento de Santa María, Catamarca, Argentina) y distantes entre sí dos kilómetros aproximadamente (fig. 2). Estos contextos domésticos aldeanos donde aparece cerámica Vaquerías asociada a otros estilos locales presentan fechados que se ubican en los dos primeros siglos DC (Scattolin et al. 2009a y b).

En estos sitios, la cerámica de pastas finas representa alrededor del 20% del total de fragmentos recuperados y el porcentaje de tiestos decorados es aún menor. En las excavaciones sistemáticas efectuadas en Cardonal y Bordo Marcial se han obtenido 35 fragmentos Vaquerías correspondientes a distintas piezas (fig. 3), de los cuales seis fueron seleccionados para hacer la caracterización por distintas técnicas fisicoquímicas. Se eligieron fragmentos pintados en diferentes tonalidades de rojos y negros sobre el engobe blanco amarillento, de manera de cubrir distintas variantes de la policromía.

Técnicas utilizadas

Las muestras estudiadas (fig. 4) fueron analizadas mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS) y espectroscopia Raman (RS), en los laboratorios del Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

La caracterización morfológica y la composición elemental fueron analizadas por SEM-EDS empleando un equipo Philips 515 microscope (Philips Export B. V., Eindhoven, The 134 Netherlands) equipado con sonda EDS EDX PV9100 *probe* (EDX International Inc., Prairie, View, 135 IL, USA). Todos los espectros fueron obtenidos a 20 kV y con un tiempo de análisis de 40 s. Dado que los fragmentos fueron analizados sin tratamiento previo, esta técnica no es destructiva. Los tiestos se montaron en un portamuestras de aluminio con cinta de grafito (eléctricamente conductor). Se observaron y fotografiaron a distintos aumentos y se hizo el análisis elemental sobre diversas partes de las muestras. Este método de análisis permite detectar la presencia de elementos cuyo peso atómico sea mayor que 5.

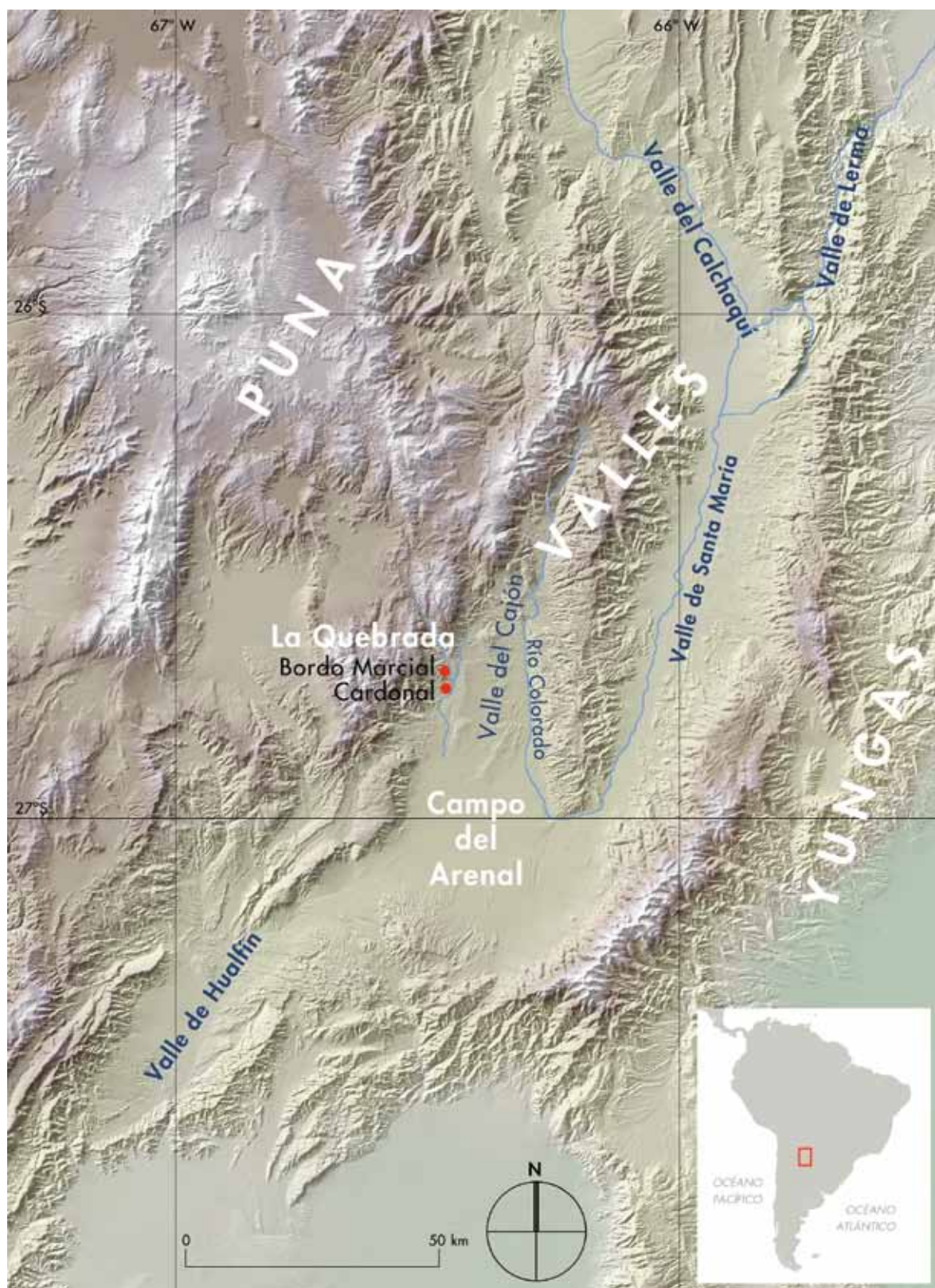


Figura 2. Área de estudio con la localización de Cardonal y Bordo Marcial, sitios de donde proceden las muestras Vaquerías analizadas.
 Figure 2. Area of study indicating the locations of Cardonal and Bordo Marcial, where the Vaquerías pieces were found.

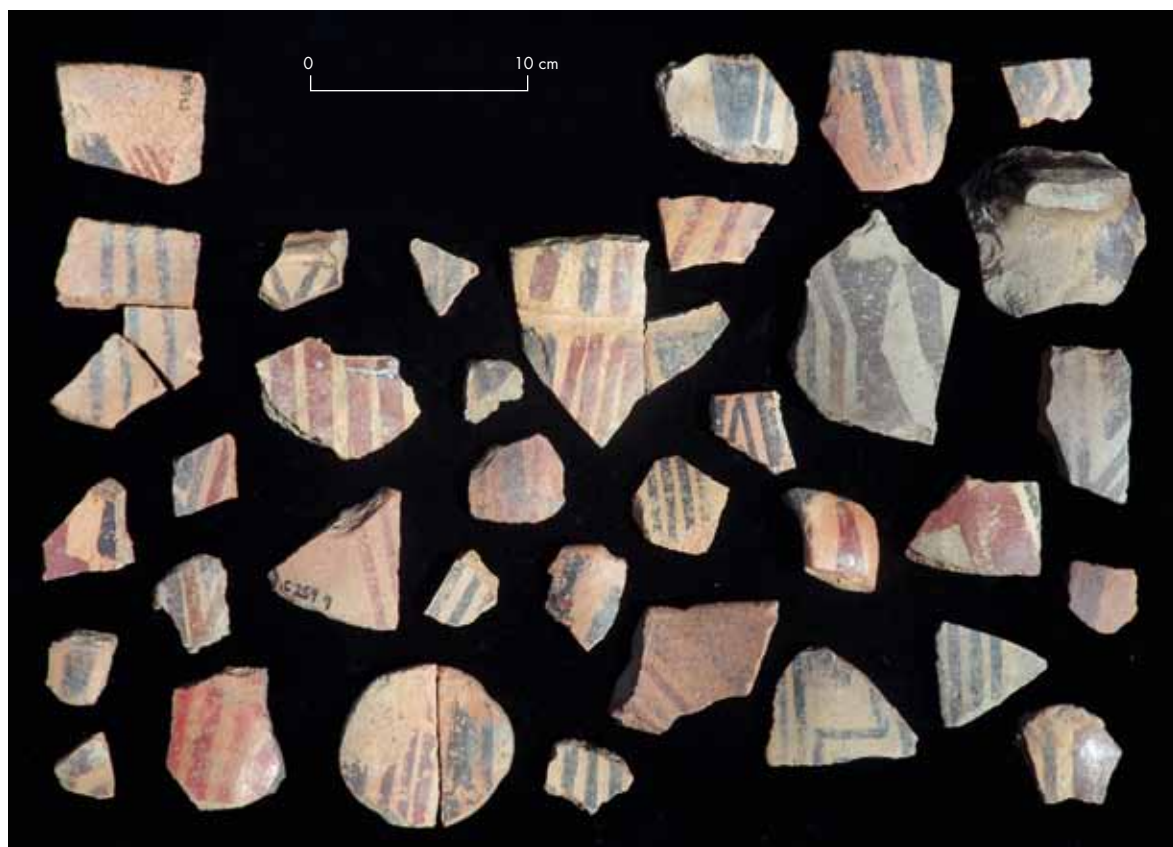


Figura 3. Muestra de fragmentos Vaquerías recuperados en Cardonal y Bordo Marcial.

Figure 3. *Vaquerías* sherds recovered from Cardonal and Bordo Marcial.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) fue utilizada para la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras. La adquisición de los datos se realizó en el rango de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ empleando un equipo Philips PW 3710 con monocromador y radiación de Cu (K-Alpha1 [\AA] = 1.54060). Se utilizó un paso de 0.02° en 2θ con un tiempo de conteo de dos segundos por paso y con un generador de 30 mA, 40 kV. Para la identificación de fases presentes se empleó un programa denominado *PC-Identify* y la base de datos de la ICDD. Los fragmentos cerámicos fueron analizados sin tratamiento ni preparación previa. Si bien la técnica de difracción de rayos X es preferentemente usada para muestras molidas a polvo, utilizar los fragmentos cerámicos permite ganar información sobre la composición superficial en relación con la matriz y, en particular, sobre los pigmentos utilizados para realizar los diseños. El haz de rayos X se direccionó sobre la zona decorada o con pigmentos a estudiar.

Los espectros Raman fueron adquiridos en un espectrómetro comercial LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) equipado con doble monocromador, una red de

difracción de 1800 líneas/mm y detector CCD (*Charge Coupled Device*) de 1024×256 píxeles, con resolución espectral de 1.2 cm^{-1} . Se utilizó como fuente excitadora la línea 514.5 nm de un láser de argón. La potencia del láser fue controlada ($< 0.2 \text{ mW}$ sobre la muestra) con el fin de evitar el calentamiento y consecuente degradación de la muestra. Se utilizaron objetivos de $\times 10$ y $\times 50$ en el microscopio, concentrando el haz en un área circular de ~ 10 y $5 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, respectivamente. Se analizaron del orden de diez regiones en cada muestra, barriendo áreas aproximadamente circulares de $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, en cada caso.

RESULTADOS

La caracterización por SEM y EDS se realizó sobre los seis fragmentos seleccionados analizando la morfología y la composición en varios puntos, tanto en la zona correspondiente a la base como sobre las zonas decoradas con pigmentos rojos y negros. La mayoría de las muestras contienen Al, C, Ca, K, O, Si y Ti, cuya



Figura 4. Los fragmentos estudiados.
 Figure 4. Sherds analyzed.

concentración varía de acuerdo con la fase cristalina de la pasta, además de la presencia de otros elementos que son característicos de cada pigmento. En las zonas rojas, el componente dominante es hierro (Fe), mientras que en las zonas negras es mayoritario el contenido de Fe y manganeso (Mn) en similares proporciones. El porcentaje de C no es significativo y por lo tanto se descarta que el carbón sea un componente utilizado en

los pigmentos negros. A modo de ejemplo se presentan los resultados de SEM-EDS para la muestra V19 en la zona roja (fig. 5a) y negra (fig. 5b).

El análisis por difracción de rayos X realizado a los tiestos cerámicos de Vaquerías dio como resultado la identificación de varios tipos de aluminosilicatos, cuarzo (SiO_2) y dióxido de titanio (TiO_2) en las fases de anatasa o rutilo, atribuidos a la pasta de la base.

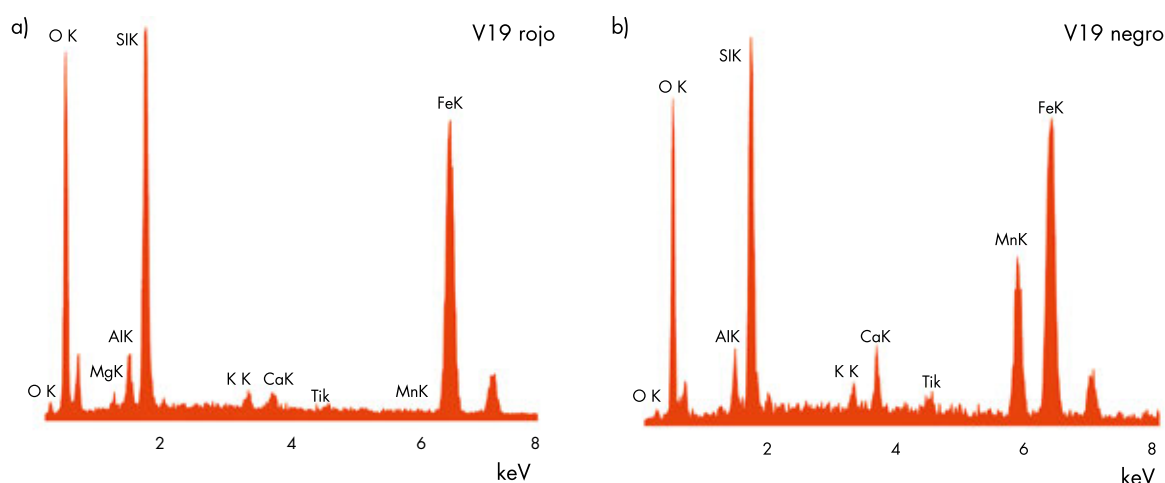


Figura 5. Composición elemental obtenida por SEM-EDS de dos puntos de la muestra V19: a) zona roja; b) zona negra.
 Figure 5. Elemental composition obtained from SEM-EDS from sample V19: a) red area; b) black area.

En el diagrama comparativo de DRX (fig. 6) podemos observar que las muestras V6, V9 y V19 tienen alto contenido de hematita (Fe_2O_3). En ellas se observa bajo contenido de compuestos de Mn. La muestra V3, con predominio de diseño en rojo, tiene alto contenido de hematita, pero también una importante proporción de magnetita (Fe_3O_4), bixbyita [$(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3$] y jacobsita (MnFe_2O_4). La muestra V42, que solamente presenta diseños negros, revela alto contenido de magnetita aunque se detectan también jacobsita y hematita. En la muestra V17, con diseños de líneas paralelas negras y rojas, se observa hematita y un alto contenido de magnetita y bixbyita.

La técnica de espectroscopia Raman con enfoque microscópico permite analizar regiones pequeñas y por ello es posible diferenciar las zonas pintadas (en rojo o en negro) en una misma muestra (fig. 7). En los análisis realizados sobre el engobe destaca la presencia de cuarzo y anatasa, además de hematita y aluminosilicatos.

En todos los diseños rojos analizados (V3, V6, V9, V17 y V19) se confirma la presencia de hematita como componente mayoritario, en ocasiones acompañada de magnetita (fig. 7).

En relación con los diseños negros, en todas las muestras Vaquerías analizadas se observa la presencia de compuestos de Fe y de Mn, en la forma de magnetita y jacobsita principalmente (fig. 8). En algunos casos, se han detectado en regiones negras componentes de la base (hematita, cuarzo, aluminosilicatos), lo que ha sido atribuido a la porosidad de la capa pigmentaria. En ninguna de las muestras en estudio se detecta presencia de carbono como responsable del color negro.

En resumen, el componente dominante de los pigmentos rojos mostró ser óxido de hierro en forma de hematita (Fe_2O_3). Del análisis de los pigmentos negros resalta la detección de compuestos de manganeso (bixbyita y jacobsita) junto con magnetita (Fe_3O_4).

En investigaciones previas sobre material cerámico del NOA, se han asociado los pigmentos negros a compuestos de hierro (magnetita) y carbón (fundamentalmente en superficies internas) en vasijas de los períodos PDR e Inka de la Quebrada de Humahuaca (Botto et al. 1998). Por otra parte, también se ha reportado la presencia de compuestos de manganeso asociados a pigmentos negros; por ejemplo, CaMnO_3 en cerámicas Portezuelo de ca. 500-1000 DC (Cremonte et al. 2003); pirolusita (MnO_2) y psilomelano [$(\text{Ba},\text{Mn})_3(\text{O},\text{OH})_6\text{Mn}_8\text{O}_{16}$] observadas en tiestos Aguada Portezuelo de ca. 600-900 DC (De la Fuente & Pérez Martínez 2008). Sin embargo, solo recientemente ha sido reportada la presencia de jacobsita en el NOA, en muestras de cerámicas Inka procedentes del valle Calchaquí-Yocavil de ca. 900-1530 DC (Centeno et al. 2012). En las muestras que nos ocupan no se detectaron reflexiones características de pirolusita (PDF#00-024-0735), psilomelano (PDF#00-006-0606) ni CaMnO_3 (PDF#00-003-0830), ni las bandas correspondientes en espectroscopia Raman. Sin embargo, se determinó la presencia de bixbyita y jacobsita.

CONCLUSIONES

La complementariedad en el uso de las técnicas de DRX, Raman y SEM-EDS ha demostrado ser útil para el análisis

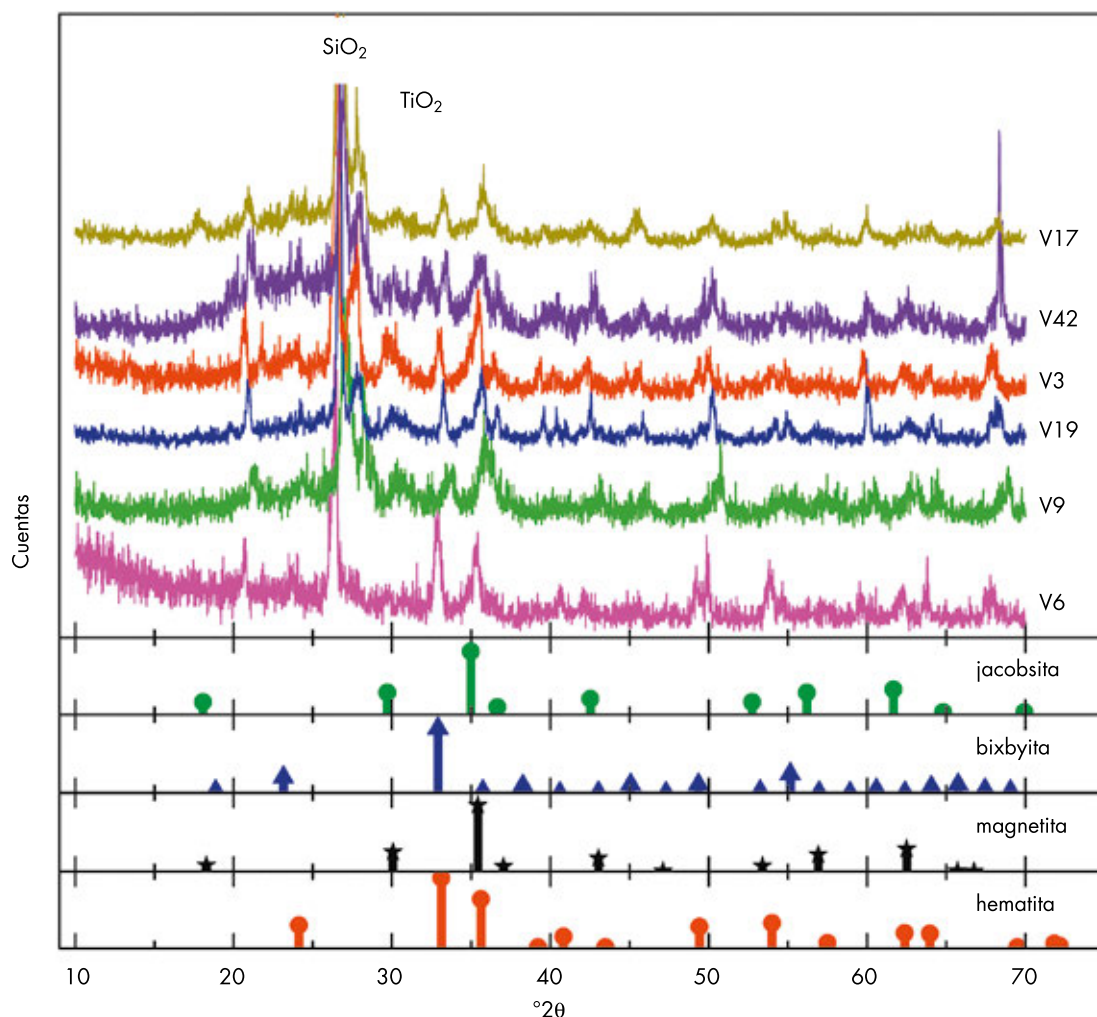


Figura 6. Difractogramas de rayos X de las muestras analizadas y de los patrones de jacobsite (PDF#00-010-0319), bixbyite (PDF#00-010-0069), magnetita (PDF#01-076-1849) y hematita (PDF#00-024-0072).

Figure 6. X-ray diffraction patterns from samples studied and powder diffraction files for: jacobsite (PDF#00-010-0319), bixbyite (PDF#00-010-0069), magnetite (PDF#01-076-1849) and hematite (PDF#00-024-0072).

de fragmentos de piezas cerámicas arqueológicas, ya que combinándolas e interpretando los resultados de manera conjunta, se logra una muy buena caracterización de los pigmentos empleados.

Hay que resaltar que con las tres técnicas se detecta presencia de manganeso en las muestras que contienen pigmentos negros, principalmente en la forma de jacobsite (MnFe_2O_4) y también bixbyite [$(\text{Mn},\text{Fe})_2\text{O}_3$], junto con óxido de hierro en la forma de magnetita (Fe_3O_4). Considerando el bajo contenido de carbono observado, el pigmento utilizado en el color negro no puede ser atribuido a este elemento. Los rojos empleados mostraron ser fundamentalmente óxidos de hierro en forma de hematita (Fe_2O_3).

La presencia de jacobsite en los pigmentos negros podría deberse a la aplicación directa del mineral sobre las piezas, previo a la cocción, ya que está presente en ambientes geológicos metamórficos (Katz 1960; Bowles et al. 2011). También podría surgir del uso de minerales ricos en Fe y Mn, que dieran lugar a la formación de jacobsite al ser sometidos a un tratamiento térmico o cocción con temperaturas mayores a 900°C (Schweizer & Rinuy 1982). Considerando que los estudios petrográficos y experimentales efectuados previamente sobre pastas Vaquerías indican temperaturas de cocción de alrededor de los 800°C (Cremonte 1996; Pereyra Domingorena 2010), la presencia de jacobsite no podría explicarse por la cocción de las vasijas a altas temperaturas.

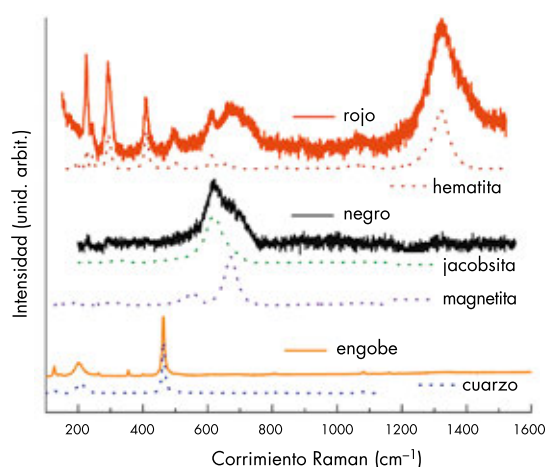


Figura 7. Espectros Raman de la muestra V3 en tres puntos diferentes: engobe, pigmento negro y pigmento rojo. Se incluyen en línea punteada espectros de referencia.

Figure 7. Raman spectra from sample V3 at three different points: slip, black pigment and red pigment. Library spectra are shown as dotted lines.

La aplicación de los diseños pintados de manera previa a la cocción de las cerámicas también ha sido observada mediante el análisis macroscópico estilístico de las terminaciones de las superficies pulidas. Varias piezas de este estilo presentan superficies manchadas por el quemado al fuego por encima de los diseños. Asimismo, se registra claramente el pulido en líneas efectuado antes de la cocción, cubriendo los motivos pintados.

Además, el estudio petrográfico de las pastas Vaquerías de Cardonal y Bordo Marcial demostró el uso de inclusiones no plásticas de tipo pizarra-filita. Las mismas son propias de ambientes metamórficos que no se corresponden con el ambiente geológico de la región donde se hallan estas aldeas, por lo que es probable que el lugar de producción de esta cerámica se encuentre ubicado en otras áreas vecinas (Pereyra Domingorena 2010; Bugliani & Pereyra Domingorena 2012). Por esta razón, y a modo de hipótesis, se ha considerado a la

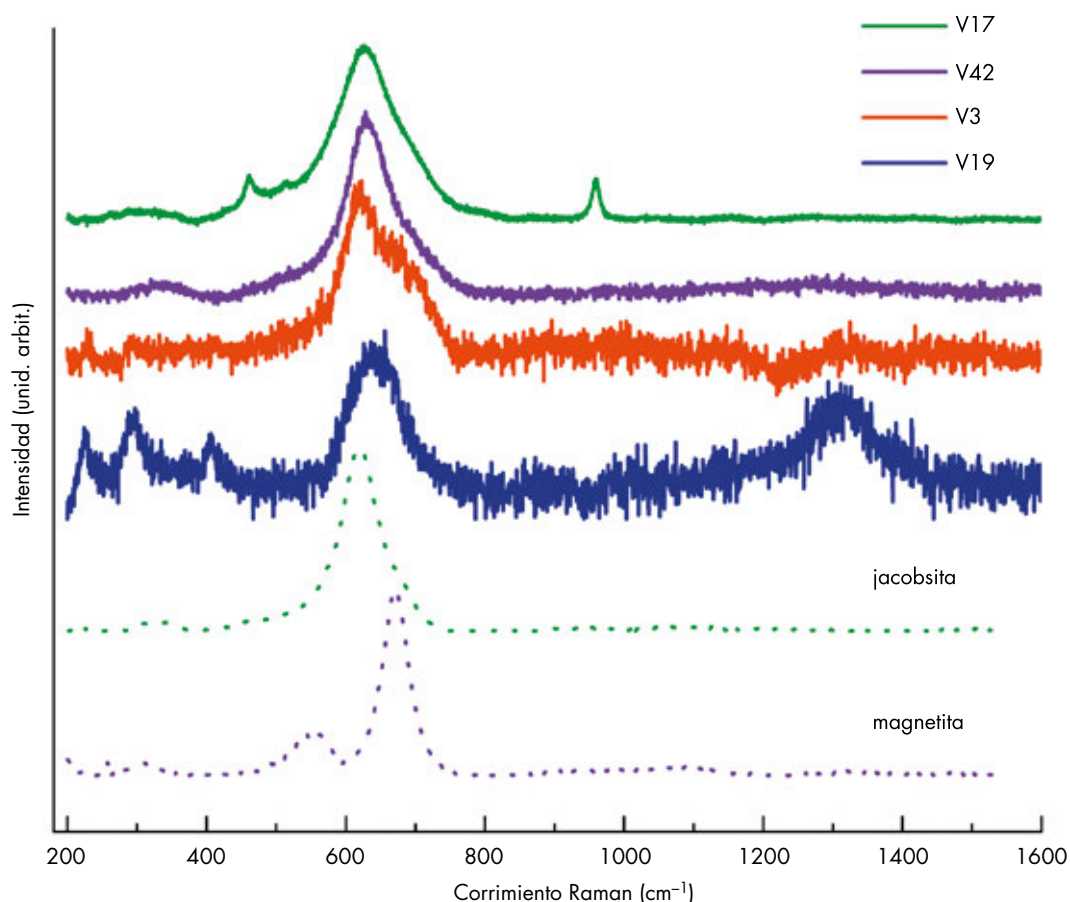


Figura 8. Espectros Raman de pigmentos negros en distintas muestras. Se incluyen en línea punteada espectros de referencia.

Figure 8. Raman spectra from black pigment on several samples. Library spectra are shown as dotted lines.

alfarería Vaquerías como material foráneo obtenido a través de las redes activas de circulación e interacción regional de bienes. La presencia de jacobscita en los diseños negros, un compuesto presente en ambientes geológicos metamórficos, sería congruente con los componentes observados en la composición de las pastas.

Esta contribución adiciona resultados significativos para avanzar en una definición más precisa del Estilo Vaquerías, el cual ha sido fundamentalmente caracterizado a partir del análisis de sus atributos plásticos y del diseño. Los resultados aquí obtenidos constituyen un importante avance para caracterizar los aspectos tecnológicos de este estilo cerámico pintado. Será preciso continuar estos estudios para determinar si es posible confirmar la presencia de jacobscita en la geología del NOA y profundizar en los procedimientos técnicos utilizados en la confección de estas vasijas policromas.

REFERENCIAS

- BOTTO I. L.; V. L. BARONE, M. B. CREMONTE & M. A. SÁNCHEZ, 1998. Estudios arqueométricos de cerámicas provenientes del Noroeste Argentino. *Información Tecnológica* 9 (6): 79-86.
- BOWLES J. F. W.; R. A. HOWIE, D. J. VAUGHAN & J. ZUSSMAN, 2011. *Rock forming minerals: Non-silicates: Oxides, hydroxides and sulphides, Volume 5*. Bath: Geological Society.
- BUGLIANI M. F. & L. PEREYRA DOMINGORENA, 2012. Una aproximación estilístico-tecnológica a la cerámica policroma Vaquerías del Noroeste Argentino. *Estudios Atacameños* 43: 121-138.
- CENTENO, S. A.; V. I. WILLIAMS, N. C. LITTLE & R. J. SPEAKMAN, 2012. Characterization of surface decorations in pre-Hispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF. *Vibrational Spectroscopy* 58: 119-124.
- CREMONTE, M. B., 1996. Investigaciones arqueológicas en la Quebrada de la Ciénega (Dpto. de Tafi, Tucumán). Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.
- CREMONTE, M. B.; M. BALDINI & I. L. BOTTO, 2003. Pastas y colores. Un camino al conocimiento del Estilo Portezuelo de Aguada. *Intersecciones en Antropología* 4: 3-16.
- DE FEO, M. E., 2010. Organización y uso del espacio durante el Período Formativo en la Quebrada del Toro (Pcia. de Salta). Tesis doctoral inédita. Facultad de Ciencias Naturales y Museo. Universidad Nacional de La Plata.
- DE LA FUENTE, G. A. & J. M. PÉREZ MARTÍNEZ, 2008. Estudiando pinturas en cerámicas arqueológicas Aguada Portezuelo (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino: Nuevos aportes a través de una aproximación arqueométrica por microespectroscopia de Ramán (MSR). *Intersecciones en Antropología* 9: 173-186.
- GONZÁLEZ, A. R. & M. BALDINI, 1989. Vaquerías: La más antigua alfarería policroma del Noroeste Argentino. *Más allá del objeto* 14: 8-12.
- HEREDIA, O.; J. A. PÉREZ & A. R. GONZÁLEZ, 1974. La antigüedad de la cerámica policroma en el Noroeste Argentino. *Revista del Instituto de Antropología* V: 133-151.
- KATZ, G., 1960. Jacobscite from the Negev, Israel. *American Mineralogist* 45: 734-738.
- KORSTANJE, M. A., 1995. Nuevas reflexiones en torno a Vaquerías, un estilo cerámico polémico. *Cuadernos FHYCS-UNJU* 5: 169-179.
- LAZZARI, M., 2005. Travelling objects and spatial images: Exchange relationships and the production of social space. En *Global Archaeological Theory. Contextual Voices and Contemporary Thoughts*, P. P. A. Funari, A. Zarankin & E. Stovel, Eds., pp. 191-210. Nueva York: Kluwer.
- PEREYRA DOMINGORENA, L., 2010. Manufacturas alfareras de las sociedades aldeanas del primer milenio DC al sur de los valles Calchaquíes. Tesis doctoral. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires.
- SCATTOLIN, M. C.; M. F. BUGLIANI, L. I. CORTÉS, C. M. CALO, L. PEREYRA DOMINGORENA & A. D. IZETA, 2009a. Pequeños mundos: Hábitat, maneras de hacer y afinidades en aldeas del valle del Cajón, Catamarca. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* XXXIV: 251-274.
- SCATTOLIN, M. C.; L. CORTÉS, M. F. BUGLIANI, C. M. CALO, L. PEREYRA DOMINGORENA, A. D. IZETA & M. LAZZARI, 2009b. Built landscapes of everyday life: A house in an early agricultural village of northwestern Argentina. *World Archaeology* 41 (3): 396-414.
- SCHWEIZER, F. & A. RINUY, 1982. Manganese Black as an Etruscan Pigment. *Studies in Conservation* 27: 118-123.
- TARTUSI, M. R. A. & V. A. NÚÑEZ REGUEIRO, 1993. Los Centros Ceremoniales del NOA. *Publicaciones del Instituto de Arqueología* 5 (Serie: Ensayos 1): 1-49.



ARQUEOMETRÍA DEL ARTE: ESTUDIOS FÍSICOQUÍMICOS DE PIGMENTOS ARQUEOLÓGICOS

ARCHAEOOMETRY OF ART: PHYSICAL AND CHEMICAL STUDIES OF ARCHAEOLOGICAL PIGMENTS

MARIEL A. LÓPEZ*, GUILLERMO A. DE LA FUENTE** & DÁNAE FIORE***

En este trabajo presentamos un panorama de los estudios de arqueometría de pigmentos arqueológicos desarrollados en la República Argentina a partir de la revisión y la cuantificación bibliométrica de trabajos presentados en los congresos y reuniones nacionales e internacionales sobre arqueometría, llevadas a cabo en el sur de Sudamérica. En segundo lugar, analizamos los trabajos que forman parte de este volumen, comentando las principales técnicas aplicadas, así como los resultados e interpretaciones a las cuales han llegado los colegas que han participado del IV Congreso Argentino de Arqueometría efectuado en 2011 en Luján, evaluando sus alcances y limitaciones y destacando los frutos del trabajo interdisciplinario.

Palabras clave: arqueometría, pigmentos, técnicas, resultados, contextos

In this paper we present an overview of archaeometric research of archaeological pigments conducted in Argentina through the review and bibliometric analysis of papers presented at national and international archaeometry conferences and meetings held in the Southern Cone of South America. Examining the issues addressed by the papers included in this volume, we comment on the techniques used and on the results and interpretations developed by colleagues participating in the IV Congreso Argentino de Arqueometría, held in 2011 in Luján. We assess their contributions and limitations and emphasize the benefits of interdisciplinary research.

Key words: archaeometry, pigments, techniques, results, contexts

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo es presentar una síntesis crítica sobre los avances realizados en los estudios arqueométricos de pigmentos arqueológicos en el sur de Sudamérica, a partir de los ejemplos presentados en diversos congresos y reuniones científicas y, en especial, a partir de los trabajos reunidos en este volumen.

En líneas generales existe un consenso en aceptar que el término arqueometría se impuso a partir de la aparición de la revista *Archaeometry*, fundada en 1958 por el Research Laboratory for Archaeology and the History of Art de la Universidad de Oxford. En su origen, el foco de la arqueometría estuvo restringido básicamente a los análisis de tipo cuantitativos y físicoquímicos sobre materiales arqueológicos, aunque muchas de las instituciones de origen también estuvieron vinculadas al arte y a la conservación (Aitken 1961; Olin 1982, en Montero Ruiz et al. 2007). Posteriormente, y en especial a partir de la aparición de la revista *Journal of Archaeological Science* fundada en 1974, predominaron los análisis biológico-zoológicos y botánicos por sobre los análisis de caracterización de materiales, aunque con el tiempo estos últimos fueron adquiriendo una mayor relevancia.

* Mariel Alejandra López, Instituto de Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, 25 de mayo 217, 3° piso, of. 3 (1002), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, email: marielarqueologia@yahoo.com.ar

** Guillermo Adrián de la Fuente, Laboratorio de Petrología y Conservación Cerámica, Escuela de Arqueología, Universidad Nacional de Catamarca, Belgrano 300, Campus Universitario (4700), Catamarca, Argentina. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, email: gfuente2004@yahoo.com.ar

*** Dánae Fiore, Asociación de Investigaciones Antropológicas, Bartolomé Mitre 1131 7°G" (1036), Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. Universidad de Buenos Aires. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, email: danae_fiore@yahoo.es

Los estudios arqueométricos tienen sus antecedentes en análisis de composición de diversos tipos de materiales arqueológicos (metales, cerámica, roca, vidrio, entre los principales) que datan de fines del siglo XVIII y en estudios de arqueobotánica y arqueozoología que datan desde principios del siglo XIX (Aitken 1961; Tite 1972; Leute 1987; Pollard & Heron 1996; Maggetti 2006; Montero Ruiz et al. 2007; Pollard et al. 2007). En líneas generales, y según Pernicka (1998), pueden distinguirse tres etapas en el desarrollo de los mismos: la Formativa (siglo XIX a 1930), la de Desarrollo (1930 a 1970) y la de Expansión (1970 en adelante). Durante la primera etapa se iniciaron, básicamente, los estudios radiográficos o de rayos X y la fotografía aérea para prospección y registro. La segunda etapa se caracterizó por ser la época en que se desarrollaron las principales técnicas de medición como, por ejemplo, la espectrometría de emisión óptica, el arqueomagnetismo, la datación por radiocarbono, la prospección geofísica, los análisis por activación neutrónica, la datación por termoluminiscencia, la espectroscopia de absorción atómica y la fluorescencia de energías de dispersión por rayos X, entre las principales. La tercera etapa, en tanto, se caracterizó por ser la época en que se dio el mayor avance de las técnicas multielementales, especialmente la datación radiocarbónica por AMS (espectrometría de masas por acelerador), la teledetección espacial, los sistemas de información geográfica y la minería de datos o *data mining* (Montero Ruiz et al. 2007).

El uso de estas técnicas propició, en cierto modo, no solo el avance de los estudios de caracterización, sino, además, la investigación de la procedencia de los materiales u objetos y el uso de múltiples variables de análisis en conjunto. A partir de estos datos, las preguntas arqueológicas a responder en esta última etapa se concentraron mayormente en temas vinculados a las fuentes de aprovisionamiento, los rangos de acción, el comercio y el intercambio entre grupos humanos (Tite 1991; Pollard & Heron 1996; Pernicka 1998; entre otros).

En cuanto a los análisis de pigmentos arqueológicos en particular, hacia fines de la etapa Formativa y especialmente durante la etapa de Desarrollo se utilizó principalmente la técnica de difracción de rayos X para la identificación de los componentes cristalinos que actúan como cromóforos (colorantes) y/o aditivos de la fracción inorgánica de los pigmentos. Durante la etapa de Expansión fue posible caracterizar composicional y estructuralmente las mezclas pigmentarias con mayor precisión, tanto en su fracción inorgánica –sumando a la DRX técnicas tales como MEB-EDS y FT-IR–, como en su fracción orgánica –mediante técnicas tales como FT-IR, CG y CG-EM–, lo cual permitió identificar las sustancias

utilizadas como ligantes en la mezcla pigmentaria (De la Fuente et al. 2012 Ms).

En la actualidad, es claro que resulta crucial integrar los resultados obtenidos en los análisis arqueométricos con los argumentos teóricos que explican los problemas arqueológicos. En otras palabras, un análisis solo aporta un dato, pero el dato necesariamente debe responder a una pregunta más allá de la descripción detallada de una muestra (sea de un artefacto, estructura o residuo) y esa pregunta es siempre de índole teórica, porque vincula conceptos, expectativas, indicadores y variables para resolver problemas específicos. En este sentido, hoy en día se tiende a adoptar un concepto más amplio para definir a la arqueometría, que exceda lo exclusivamente técnico-metodológico y abarque dichos aspectos teóricos.

Dado que en Argentina no existen hasta el momento laboratorios especializados en arqueometría que brinden servicios “a terceros”, el desarrollo de estudios arqueométricos se ha gestado a partir de colaboraciones entre arqueólogos y especialistas de otras disciplinas; químicos, físicos, geólogos, entre los principales. Ello, sumado a que aún no existen protocolos de trabajo estandarizados y consensuados entre los distintos investigadores, ha generado que en algunos casos se generen problemas de comprensión y comunicación de los arqueólogos entre sí y entre arqueólogos y científicos de otras disciplinas. Dichos inconvenientes han sido parcialmente subsanados, precisamente, a partir del trabajo en colaboración interdisciplinaria, que ha generado la necesidad de aumentar la precisión de los requerimientos técnicos para la extracción y el procesamiento de muestras, así como para la interpretación de resultados. Asimismo, la presentación de las investigaciones realizadas en congresos también ha sido un factor estimulante de la comunicación intra e interdisciplinaria, puesto que ha permitido poner de manifiesto los usos, los alcances y las limitaciones de cada técnica empleada. En tal sentido, este volumen intenta representar una contribución a este proceso interdisciplinario.

A partir del año 2005 en la Argentina se han desarrollado cuatro congresos nacionales de arqueometría (CAA). El primer CAA se realizó en la ciudad de Rosario en el año 2005. El segundo, que se llevó conjuntamente con el Primer Congreso Latinoamericano de Arqueometría (CLA), se realizó en Buenos Aires en el año 2007. El tercer CAA, que se llevó a cabo junto con las II Jornadas Nacionales de Bienes Culturales (JNBC), se realizó en Córdoba en el año 2009. En 2010, en el marco del XVII Congreso Nacional de Arqueología Argentina llevado a cabo en la ciudad de Mendoza, tuvimos la oportunidad de coordinar el simposio “Estudios arqueométricos de pigmentos: Contextos, artefactos y residuos”, que se

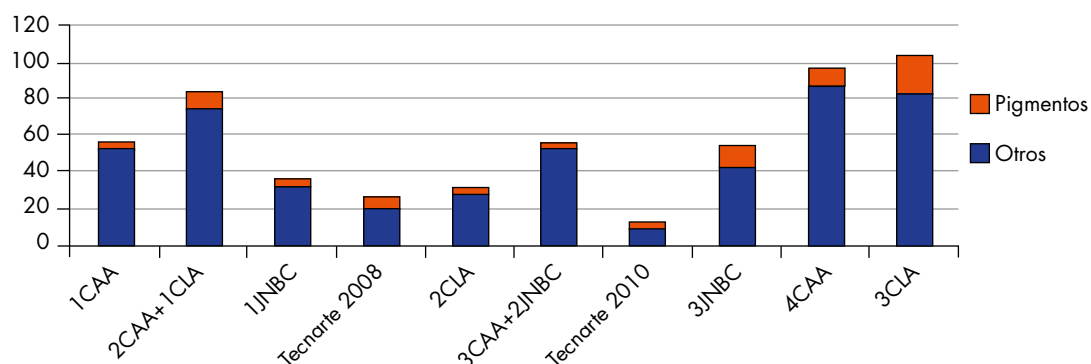


Gráfico 1. Trabajos de arqueometría de pigmentos en congresos argentinos y latinoamericanos.

Graph 1. Pigment archaeometry papers presented at Latin American and Argentinean conferences.

Tabla 1. Fuentes consultadas y cuantificadas para el cálculo de los índices y la preparación del gráfico.

Table 1. Sources consulted and quantified to calculate the indexes and prepare the graph.

Reunión	Referencia	Índices	
I CAA, Rosario, 2005	Pifferetti & Bolmaro 2005	3/56	0,1
II CAA y I CLA, Buenos Aires, 2007	Palacios et al. 2007	10/84	0,1
I JNBC, Bariloche, 2007	Vázquez & Palacios 2007	3/36	0,1
Tecnarte, Buenos Aires, 2008	Libro de resúmenes	5/26	0,2
II CLA, Lima, 2009	Vega Centeno et al. 2011	4/32	0,1
III CAA y II JNBC, Córdoba, 2009	Bertolino et al. 2010	12/153 3/56	0,1 0,1
Tecnarte, Buenos Aires, 2010	Libro de resúmenes	5/13	0,4
III JNBC, Buenos Aires, 2011	Libro de resúmenes	13/55	0,2
IV CAA, Buenos Aires, 2011	Libro de resúmenes	9/95	0,1
III CLA, Arica, 2011	Gutiérrez et al. 2011	22/104	0,2

constituyó como el primer simposio de un congreso nacional de arqueología centrado exclusivamente en este tema. Posteriormente, en 2011 se llevó a cabo el cuarto CAA en la ciudad de Luján, durante el cual organizamos nuevamente un simposio centrado en la temática del análisis de pigmentos, titulado “Arqueometría de pigmentos: Casos arqueológicos y protocolos de investigación”; cinco de las ponencias allí presentadas dieron origen a los artículos publicados en este volumen.

Intercaladas con estos encuentros, también se llevaron a cabo las Jornadas Nacionales de Bienes Culturales, organizadas por investigadores de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) en los años 2007, 2009 y 2011; así como las jornadas denominadas Tecnarte, organizadas por investigadores de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires y CNEA en los años 2008 y 2010. Sin ser de la magnitud de asistencia de los congresos nacionales, estos últimos encuentros

constituyeron un importante impulso a la difusión de trabajos realizados en colaboración entre arqueólogos y analistas o científicos procedentes de las ciencias exactas y centrados en problemáticas arqueológicas o sobre bienes culturales en general.

Las mesas temáticas especialmente convocadas a lo largo de estos años en los congresos nacionales de arqueometría han rondado básicamente los siguientes temas: datación; prospección y otras aplicaciones en trabajos de campo; caracterización de materiales (biológicos, metálicos, cerámicos, pétreos, pigmentos, vidrios, etc.); preservación y conservación; estadística e informática aplicadas a la arqueología y arquitectura. En todos ellos se presentaron trabajos centrados en análisis de pigmentos.

El índice bibliométrico calculado sobre la base de la cantidad de trabajos relativos a pigmentos sobre el total de trabajos presentados/publicados en cada evento

científico, arroja índices de entre 0,1 y 0,2, con solo un caso de un índice de 0,4 trabajos de pigmentos sobre el total de trabajos (Tabla 1 y Gráfico 1).

Esto implica que la proporción de trabajos centrados en estudios de materiales pigmentarios no aumentó ni disminuyó con el tiempo, sino que, a lo largo de estos eventos científicos, se ha mantenido sumamente estable. Sin embargo, lo que sí se ha evidenciado es un cambio en la cantidad y la variedad de técnicas empleadas sobre un mismo conjunto de muestras, en los cuidados relativos a los requerimientos sobre la extracción y el procesamiento de las muestras, así como una creciente complejidad en los tipos de preguntas de investigación realizadas acerca de los materiales bajo estudio. Este proceso puede evidenciarse claramente en los trabajos que constituyen este volumen.

MATERIALES Y TÉCNICAS EN LA ARQUEOMETRÍA DE PIGMENTOS: UN PANORAMA A PARTIR DE LOS TRABAJOS DE ESTE VOLUMEN

Franco y colaboradores proponen en su trabajo analizar la utilización de pigmentos en los sitios Río Bote 1 y Huyliche 1, ubicados en la cuenca superior del río Santa Cruz (Patagonia Argentina), y evaluar si existieron cambios en el uso de dichos materiales entre el 3740 AP (fecha del primer sitio) y el 420 AP (fecha del segundo). Ambos sitios son enterratorios humanos: en Río Bote 1 se hallaron tres individuos con aplicación de pigmentos sobre los cuerpos, pero no en los sedimentos adyacentes, mientras que en el chenque Huyliche 1 se hallaron restos de por lo menos seis individuos con pigmento aplicado sobre los cuerpos, los sedimentos y las rocas del chenque.

Los autores realizaron análisis de los sedimentos adyacentes a los cuerpos con lupa binocular (también denominada como microscopio binocular o estereomicroscopio), señalando el porcentaje de hidróxidos y óxidos de hierro presentes en las muestras. Asimismo, realizaron difracción de rayos X a las muestras halladas sobre restos humanos en Río Bote 1 (por cuestiones de conservación en Huyliche 1 fue imposible realizar estos estudios) y sobre muestras de sedimentos, tanto adyacentes como alejados a los restos óseos en cada sitio.

Los autores sostienen que en Río Bote 1 el 75% de las muestras posee menos del 10% de hidróxidos y óxidos de hierro, mientras que en Huyliche 1, el 60% de las muestras tiene más de un 40% de compuestos oxidados de hierro y que sus concentraciones varían de individuo en individuo, siendo además en este último

sitio mayores en los individuos que en los sedimentos adyacentes. Respecto de la composición de las muestras pigmentarias, estas son variadas, e incluyen casos constituidos por “ocre, yeso y feldespatos de tipo albita”, y casos de “material colorante” más “hidroxapatita” (presumiblemente proveniente del hueso humano en el que se presenta el pigmento) y “calcita”.

A partir de esta información, los autores infieren la existencia de un cambio en la forma de aplicación de pigmentos a lo largo del período estudiado, que pasan de ser utilizados directamente sobre los cuerpos, probablemente envueltos en material orgánico antes de ser enterrados en un sitio a cielo abierto (Río Bote 1), a colocarlos tanto sobre los cuerpos como sobre los sedimentos adyacentes y rocas que cubren al mismo, dentro de los límites del chenque (Huyliche 1).

A continuación, el trabajo de Tomasini y colaboradoras tiene por objetivo estudiar la preservación de imágenes rupestres pintadas en cueva de La Salamanca (Provincia de Catamarca, NOA), mediante análisis fisicoquímicos de dos muestras que permiten identificar sus procesos de alteración posteriores a la producción de los motivos. Las autoras detallan las condiciones observables de preservación del sitio, mencionan de manera muy somera la forma de extracción de las muestras y combinan una importante variedad de técnicas para su análisis: estereomicroscopio, microscopio con fuentes de luz visible y ultravioleta en modos normal y polarizado, microscopio electrónico de barrido de campo ambiental (FE-SEM) acoplado con un microanalizador por espectroscopia de dispersión de energía (SEM-EDS), espectrómetro con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia Raman. Luego de presentar una breve síntesis sobre los factores naturales y antrópicos, macroscópicos y microscópicos, que causan alteraciones y pueden conducir al deterioro de las pinturas, se presenta la determinación de la composición del pigmento rojo para luego caracterizar sus formaciones cristalinas.

La muestra del panel N° 6 se dispone en una estratigrafía de tres capas, siendo la intermedia de coloración rojiza y compuesta por “hierro [...] que podría formar parte de una especie cromófora como la hematita (Fe_2O_3)”, mientras que las zonas blancas están compuestas por “calcio y azufre, lo cual es indicativo de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)”, que –según análisis petrográficos– no es un compuesto proveniente del soporte rocoso.

La muestra del panel N° 5 es heterogénea y está compuesta por “calcio y azufre en una relación uno a uno característica de yeso”. Asimismo se identifican “silicio, aluminio y metales alcalinos que sugieren la presencia de aluminosilicatos, posiblemente feldespatos de potasio (K) (ortoclasas), magnesio (Mg) y sodio (Na)

(plagioclasas), en coincidencia con los resultados del análisis petrográfico de la roca soporte". A ello se suma un bajo "porcentaje atómico de hierro" que podría inferirse como indicativo de "presencia de hematita", y también "weddellita", una forma hidratada de oxalato de calcio.

A partir de estos resultados, las autoras infieren que en ambas muestras el compuesto responsable del color rojo es la hematita, mientras que la calcita es un componente minoritario, cuya concentración pudo haber disminuido con el tiempo debido a que "los carbonatos son sustancias básicas que pueden reaccionar con gases ácidos de la atmósfera". Por lo tanto, debido a procesos de reacción ácido-base descritos detalladamente en el trabajo, el yeso podría haber reemplazado en forma gradual a la calcita y migrar desde la superficie exterior hacia la roca, envolviendo al pigmento por encima y por debajo. Dada dicha disposición estratigráfica del yeso y su ausencia en la composición mineralógica de la roca soporte, las autoras descartan que la presencia de este compuesto en las muestras sea el resultado de la incorporación intencional en la preparación de la mezcla pigmentaria o por infiltración del mineral a través de grietas. La procedencia del yeso es considerada entonces como resultante de la "acción de gases atmosféricos de origen natural volcánico que estuvieron presentes en el entorno de la cueva probablemente luego de haberse ejecutado las mismas", lo cual concuerda con su estado de descamación. Además, Tomasini y colaboradoras identifican a la weddellita como indicador de deterioro biológico de las pinturas, en tanto que su presencia sugiere que estas habrían tenido "contacto con líquenes cuyo crecimiento se favorece por la presencia de yeso".

Luego, el trabajo de Acevedo y colaboradoras presenta un análisis de los pigmentos de colores rojo y negro en la alfarería del Estilo Negro sobre Rojo, procedentes del sitio Pintoscayoc 1, localizado en la Quebrada de Humahuaca (Provincia de Jujuy, Argentina) a través de la aplicación de una combinación de técnicas analíticas como difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman (RS) y microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDS). El trabajo es un caso interesante de aplicación de diversas técnicas analíticas complementarias para la resolución de un problema arqueológico, como lo es el origen de los pigmentos que expresan los colores negros y rojos, y que fueron utilizados por los alfareros antiguos para decorar las vasijas cerámicas. Las autoras demuestran mediante DRX y RS que para el color rojo y rojo-morado se utilizó un precursor primario de origen inorgánico como la hematita (α -Fe₂O₃); aunque se observa también la presencia de estructuras de grafito microcristalino y magnetita (Fe₃O₄). Con relación al color negro, y a

mediante el examen por SEM-EDS, las autoras descartan la presencia de manganeso (Mn) como un probable precursor inorgánico y, con base en los resultados obtenidos básicamente por RS y DRX, ellas postulan la presencia de estructuras de grafito microcristalino, junto con la fase magnetita. Las bandas presentadas en las figuras 6b (muestras 9 y 7) y 7b (muestra 8) para el color negro son las comúnmente conocidas como *band-G* (1585cm⁻¹) y *band-D* (1350cm⁻¹), asignadas a estructuras de grafito desordenado, originadas en un precursor biogénico como los restos vegetales (plantas) (Van der Weerd et al. 2004; De la Fuente & Pérez Martínez 2008). Esto hace pensar que el precursor del color negro puede haber sido un pigmento de origen biogénico u orgánico, mezclado con un coloide como vehículo constituido por aluminosilicatos (arcillas) para lograr su fijación precoccción. Lo interesante de los resultados obtenidos para caracterizar el color negro es la presencia de una combinación de grafito y magnetita, lo cual plantea interrogantes mayores en torno a la tecnología de cocción. Dado que las autoras reportan una cocción oxidante para la alfarería es posible pensar no en un evento de bicocción *stricto sensu*, sino en un cambio intencional en las condiciones atmosféricas de cocción de condiciones oxidantes a reductoras, quizás en los últimos minutos del proceso, dado que está comprobado que la transformación de hematita (quizás contenida en el coloide que actúa como vehículo) en magnetita se produce a una temperatura de 375°C y con solo 15 minutos de exposición a la ausencia de oxígeno (Betancur et al. 2002). Además, también se observa la presencia de magnetita en el color rojo, posiblemente como un proceso incipiente de transformación en el cual coexisten las dos fases minerales (Betancur et al. 2002). El caso de estudio es muy interesante y requerirá de mayores análisis sobre este estilo cerámico para dilucidar si se trata de un procedimiento técnico intencional implementado por los alfareros en torno a la obtención del color negro.

El trabajo de Marte y colaboradoras, a continuación, presenta una aproximación innovadora para el estudio de los acabados de superficie y las características pigmentarias de los colores aplicados en los diseños de las superficies cerámicas del Estilo Negro y Blanco sobre Rojo, procedentes del sitio Pintoscayoc 1, característico de la Quebrada de Humahuaca (Provincia de Jujuy, Argentina) durante el Período de Desarrollos Regionales (ca. 1000-1480 DC). El estudio se basa en la aplicación de microscopia óptica (MO), espectroscopia Raman (RS) y análisis multiespectrales (AM); este último aplicado para estudiar y definir las características generales de la ejecución del proceso de pintado de las superficies

cerámicas. Asimismo, como enfoque innovador se puede destacar el uso de la técnica estratigráfica para el estudio de las secuencias de ejecución de los diseños en secciones transversales de fragmentos de alfarería. Los análisis realizados permitieron comprobar, por un lado, la presencia de un engobe rojo-morado sobre el cual se aplicaron las pinturas de color negro y blanco y, por otro, mediante RS se pudo asignar el color rojo al dióxido de titanio (TiO_2) en su fase anatasa mezclado con otros compuestos de hierro (muestra N° 12) y la presencia de hematita para otra de las muestras analizadas (muestra S/N), así como asociar el color negro a la presencia de carbón (C). Finalmente, el color blanco no pudo determinarse analíticamente para la muestra N° 12, aunque los resultados de RS para la muestra S/N indican la presencia del compuesto hidroxiapatita (hueso pulverizado). Con respecto al color blanco, los autores hipotetizan su aplicación poscocción sobre la base de las exfoliaciones observadas en algunos fragmentos, aunque son cautos y plantean que se requiere de análisis adicionales para corroborar esta hipótesis. Una observación interesante está relacionada con la presencia de una capa o estrato delgado translúcido, de espesor uniforme, que se observa únicamente por sobre la pintura de color blanco, lo cual hace pensar en la intencionalidad en la aplicación de esta capa a los efectos de proteger una pintura poscocción, o un efecto posdeposicional. Los estudios en estratigrafía de los cortes transversales de los fragmentos permitieron en general estudiar las características de los diferentes estratos o capas de pintura y diferenciarlas unas de otras y a su vez con respecto a la matriz. El resultado más concluyente de estos estudios es la determinación de un posible repinte en la muestra N° 13: una práctica escasamente estudiada para las cerámicas arqueológicas. El estudio de caso presentado por Marte y colaboradoras es una aproximación interdisciplinaria muy interesante al estudio de los engobes y pinturas en cerámicas arqueológicas, dado que el enfoque define las áreas pintadas como “superficies pictóricas” (*sensu* Maravelaki-Kalaitzaki & Kallithrakas-Kontos 2003) y plantea una visión holística e integradora en el estudio de los diferentes colores intervinientes en la decoración de la cerámica arqueológica.

Finalmente, el trabajo de Bugliani y colaboradoras analizó “pigmentos” muestreados de los “diseños pintados” en distintos tonos de rojo y negro sobre materiales cerámicos del Período Formativo (300 AC-900 DC), Estilo Vaquerías. Se trata de un estilo de muy amplia dispersión en contextos domésticos aldeanos tempranos del norte argentino y chileno, pintado sobre el color de base de la pasta o, a veces, sobre un engobe crema/blanco amarillento. El mismo representa la cerámica

polícroma más antigua del Noroeste Argentino. Los materiales analizados en esta oportunidad proceden de los sitios Cardonal y Bordo Marcial, localizados en el Valle del Cajón, Departamento de Santa María de la Provincia de Catamarca, Argentina.

En esta ocasión las autoras aplicaron combinadamente espectroscopia Raman, difracción por rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva (SEM-EDX) a fin de identificar y caracterizar las materias primas con las que fueron pintados los diseños que se observan sobre seis fragmentos de este tipo de piezas cerámicas.

A partir de los resultados obtenidos, las autoras han determinado un predominio de hematita (Fe_2O_3) en los pigmentos rojos y altos contenidos de manganeso (Mn), principalmente compuestos de jacobsita (MnFe_2O_4) y bixbyta (Mn_2O_3), junto con óxidos de hierro en la forma de magnetita (Fe_3O_4) en los pigmentos negros. El análisis tecnológico no les permite confirmar a las autoras si el pigmento de color negro empleado fue aplicado de manera directa como mineral o si se emplearon minerales ricos en hierro y manganeso tratados térmicamente antes de su aplicación. No obstante ello, la complementariedad de las técnicas de análisis mencionadas, junto con los resultados de otras líneas de evidencia, principalmente derivadas de los estudios estilísticos y petrográficos, les permite sostener con bastante confianza que las piezas habrían sido pintadas antes de su cocción.

COMENTARIOS FINALES

Los trabajos reseñados y presentados en este volumen constituyen un claro ejemplo del avance efectuado en estos últimos años en las investigaciones sobre arqueometría de pigmentos arqueológicos en Argentina. Este avance es, en parte, producto y consecuencia de los distintos tipos de eventos organizados, puesto que estos no solo abren el espacio necesario para exponer resultados y discutir problemas prácticos enfrentados a lo largo del desarrollo de estas investigaciones, sino que, incluso, ponen el foco en el gran potencial que albergan estas pequeñas muestras arqueológicas. La mayoría de las veces estos eventos han sido organizados en conjunto con especialistas de otras disciplinas (particularmente químicos y físicos), y muestran los resultados del trabajo en colaboración, la complementariedad de técnicas aplicadas y la multiplicidad de líneas de evidencia que se ponen en juego a la hora de interpretar los datos analíticos. En este último sentido, la mayor compenetración de los especialistas de distintas disciplinas con el problema arqueológico constituye un factor crucial

desde las primeras etapas de la investigación, puesto que la información obtenida suele resultar mucho más relevante y completa cuando el diseño del total del proyecto de investigación, desde las estrategias de muestreo pasando por las técnicas de laboratorio, hasta los análisis de los resultados, ha sido consensuado por todos los colegas involucrados en el estudio de cada caso. Es así que, cuando los físicos, químicos, ingenieros y/o geólogos involucrados en estas investigaciones comprenden los tipos de preguntas arqueológicas que pretendemos resolver, pueden muchas veces construir junto con los arqueólogos alternativas de mayor precisión y riqueza que cuando se les da exclusivamente el lugar para procesar muestras en el laboratorio sin participar en el resto del proceso de investigación.

Esperamos que este tipo de colaboración progrese en la constitución de equipos interdisciplinarios que favorezcan, a su vez, la formación de nuevos recursos humanos capaces de abordar los problemas de estudios arqueológicos.

REFERENCIAS

- AITKEN, M. J., 1961. *Physics and Archaeology*. New York: Interscience.
- BERTOLINO, S.; R. CATTÁNEO & A. D. IZETA (Eds.), 2010. *Libro de resúmenes del III Congreso Argentino de Arqueometría y II Jornadas Nacionales de Bienes Culturales*, Córdoba, Argentina.
- BETANCUR, J. D.; J. RESTREPO, O. ARNACHE, J. MAZO-ZULUAGO, A. L. MORALES, C. A. BARRERO, J. J. FERNÁNDEZ, O. PÉREZ & A. BOHÓRQUEZ, 2002. Análisis Mossbauer de la transformación hematita a magnetita bajo tratamiento térmico en atmósfera controlada. *Revista Colombiana de Física* 34 (2): 410-414. Bogotá: Pontificia Universidad Javeriana.
- DE LA FUENTE, G. A. & J. M. PÉREZ MARTÍNEZ, 2008. Estudiando Pinturas en Cerámicas Arqueológicas "Aguada Portezuelo" (ca. 600 – 900 AD) del Noroeste Argentino: Nuevos Aportes a través de una aproximación arqueométrica por Microespectroscopia de Raman. *Intersecciones en Antropología* 9: 173-186. Olavarría: Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.
- DE LA FUENTE, G. A.; D. FIORE & M. A. LÓPEZ, 2012 Ms. Técnicas relevantes para la caracterización de pigmentos arqueológicos: sus alcances analíticos y sus aplicaciones en casos de Argentina.
- GUTIÉRREZ, S.; F. P. HOCQUET, M. ROJAS, M. SEPÚLVEDA & V. SILVA PINTO (Eds.), 2011. *Libro de resúmenes del III Congreso Latinoamericano de Arqueometría*. Arica, Chile.
- LEUTE, U., 1987. *Archaeometry. An introduction to physical methods in archaeology and the history of art*. Weinheim, N. Y.: VCH Publishers.
- Libro de resúmenes del IV Congreso Argentino de Arqueometría*, 2011. Luján: Universidad Nacional de Luján.
- Libro de resúmenes de las III Jornadas Nacionales de Bienes Culturales*, 2011. Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica.
- Libro de resúmenes TecnarTE* 2008. Buenos Aires, Argentina.
- Libro de resúmenes TecnarTE* 2010. Buenos Aires, Argentina.
- MAGGETTI, M., 2006. Archaeometry: quo vadis? *Geological Society, Special Publications* 257: 1-8. Londres: The Geological Society of London.
- MARAVELAKI-KALAITZAKI, P. & N. KALLITHRAKAS-KONTOS, 2003. Pigment and terracotta analyses of Hellenistic figurines in Crete. *Analytica Chimica Acta* 497: 209-225. Amsterdam: Elsevier.
- MONTERO RUIZ, I.; M. GARCÍA HERAS & E. LÓPEZ ROMERO, 2007. Arqueometría: Cambios y tendencias actuales. *Trabajos de Prehistoria* 64 (1): 23-40. Madrid: CSIC.
- OLIN, J. S. (Ed.), 1982. *Future directions in Archaeometry. A round table*. Washington D. C.: Smithsonian Institution Press.
- PALACIOS, O.; C. VÁZQUEZ, T. PALACIOS & E. CABANILLAS (Eds.), 2007. *Libro de resúmenes del II Congreso Argentino de Arqueometría y I Congreso Latinoamericano de Arqueometría*. Buenos Aires: Comisión Nacional de Energía Atómica.
- PERNICKA, E., 1998. Whiter metal analysis in archaeology? En *L'atelier du bronzier en Europe du XX au VIII siècle avant notre ère*. Actes du colloque international Bronze'96 Neuchâtel et Dijon, I: Les analyses de composition du métal: leur apport à l'archéologie de l'Âge du Bronze, C. Mordant, M. Pernot & V. Rychner, Eds., pp. 259-267. Paris: Éditions du Comité des Travaux Historiques et Scientifiques et du Centre de Recherches sur les techniques gréco-romaines de l'Université de Bourgogne.
- PIFFERETTI, A. & R. BOLMARO (Eds.), 2005. *Libro de actas del I Congreso Argentino de Arqueometría*. Rosario: Facultad de Humanidades y Artes, UNR.
- POLLARD, A. M. & C. HERON, 1996. *Archaeological Chemistry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- POLLARD, M.; C. BATT, B. STERN & S. M. M. YOUNG, 2007. *Analytical Chemistry in Archaeology*. Manuals in Archaeology. Cambridge: Cambridge University Press.
- TITE, M. S., 1972. *Methods of Physical Examination in Archaeology*. New York: Seminar Press.
- 1991. Archaeological Science. Past achievements and future prospects. *Archaeometry* 33 (2): 139-151. Oxford: University of Oxford.
- VAN DER WEERD, J.; G. D. SMITH, S. FIRTH; Y. R. J. H. CLARK, 2004. Identification of black pigments on prehistoric southwest american potsherds by infrared and Raman microscopy. *Journal of Archaeological Sciences* 31: 1429-1437.
- VÁZQUEZ, C. & O. PALACIOS (Eds.), 2007. *Libro de actas de las I Jornadas Nacionales de Bienes Culturales*. Bariloche, Argentina.
- VEGA CENTENO, R.; P. OLIVERA & S. PETRICK, (Eds.), 2011. *Libro de actas del II Congreso Latinoamericano de Arqueometría*. Lima, Perú.



GUÍA PARA LA PUBLICACIÓN DE ARTÍCULOS EN EL BOLETÍN DEL MUSEO CHILENO DE ARTE PRECOLOMBINO

El *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino* es una revista bianual fundada en 1985. Se publican ensayos, artículos e informes de investigación en español o inglés sobre arte aborigen americano, especialmente arte preeuropo. Se reciben contribuciones en áreas tales como arquitectura, artes visuales, cognición, cosmología, ecología, economía, etnicidad, historia cultural, ideología, musicología, simbolismo, tecnología y otras materias relacionadas, siempre que el contenido y el material gráfico de estas contribuciones muestren una clara y justificada vinculación con el tema central de la revista (arte aborigen de América). Aquellos artículos que combinan dos o más de estas áreas temáticas son especialmente bienvenidos.

El acuso de recibo de un manuscrito es vía e-mail y no supone su aceptación. Todos los manuscritos son revisados por el Editor, el Comité Editorial del *Boletín* y, anónimamente, por al menos tres consultores externos calificados. Nuestro sistema de evaluación es de "doble ciego", es decir, considera el anonimato del evaluador y del autor hasta el momento de la publicación del artículo.

El proceso de evaluación puede requerir varios meses, pero es responsabilidad de la Coeditora informar a los autores tan pronto como sea posible acerca de la aceptación o el rechazo de un manuscrito.

Las sugerencias de los evaluadores, junto a observaciones del Comité Editorial y los editores, son remitidas a los autores, quienes deben acusar recibo de este material y responder según el plazo especificado, indicando qué aspectos se consideraron y cuáles fueron omitidos, justificando su opción en este caso. Una vez recibido el manuscrito corregido, la revista decide finalmente sobre su aceptación o rechazo.

Los autores son responsables del contenido de sus contribuciones, la exactitud de las citas y referencias bibliográficas y el derecho legal de publicar el material propuesto, por lo que deben contar anticipadamente con el permiso para reproducir figuras y datos protegidos por la legislación vigente.

Los trabajos deben ser originales e inéditos durante el proceso de edición en esta revista y no pueden estar bajo consideración editorial en otra publicación. Una vez publicados por el *Boletín*, no pueden ser divulgados en otra revista, salvo en un idioma distinto al original.

Presentación del escrito

Los manuscritos se reciben en cualquier momento y serán publicados en orden de aceptación. Los trabajos (el texto y las figuras en alta resolución) deben enviarse grabados en un CD, dirigido a:

José Berenguer R.
 Editor *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino*
 Bandera 361, Casilla 3687
 Santiago, Chile.

Se solicita enviar también el texto (y las figuras solo en una versión liviana) vía email al Editor, con copia a la Coeditora, Andrea Torres, a las siguientes direcciones electrónicas:

jberenguer@museoprecolombino.cl
 atorres@museoprecolombino.cl

Se asume que los autores retienen en su poder una copia de su artículo al momento del envío.

Formalidades de la presentación

El texto debe estar en versión de procesador de textos Word, con sus páginas correctamente foliadas, en tamaño carta (216 x 279 mm), en una fuente de tamaño 12, a doble espacio, con márgenes de 3 cm en todas las direcciones de la página. Considerando todas las secciones (resumen y *abstract*, texto, referencias, notas, figuras, anexos, etc.), el trabajo no debe sobrepasar las 9000 palabras.

Primera página

Incluye solamente el nombre, filiación institucional (si corresponde), dirección postal y dirección electrónica del autor, así como los agradecimientos (si los hay). Esto se hace con el fin de facilitar el anonimato en el proceso de revisión.

Segunda página (previa al texto)

Incluye el título en castellano e inglés del artículo, además de un resumen de no más de 150 palabras, también en versión bilingüe. Se debe incluir además una lista de tres a siete palabras clave en ambos idiomas. Las traducciones al inglés serán revisadas por un profesional y modificadas de acuerdo a su criterio, pero con la supervisión del Editor.

Titulaciones

El título del artículo y los subtítulos en el texto deberán ser concisos, en particular estos últimos. El Editor se reserva el derecho de modificarlos, si es necesario. Los subtítulos primarios, secundarios o terciarios deben estar claramente jerarquizados, ya sea por tamaño de letra, números u otro tipo de notación.

Numeraciones

Los autores procurarán evitar el exceso de numeraciones (p. e., itemizaciones o descripciones “telegráficas”), en favor de un desarrollo más literario y fluido.

Notas al texto

Se acompañan en hoja aparte bajo el epígrafe de “Notas” y sus llamados en el texto se indican en forma consecutiva con números arábigos en modo superíndice. Estos últimos van siempre después de un punto seguido o punto aparte, nunca en medio de una oración. Debe evitarse el exceso de notas y limitarse su extensión. El Editor podrá reducir aquellas demasiado extensas.

Citas en el texto

Las citas textuales deben ir entre comillas y claramente referidas a la bibliografía, incluyendo paginación, según la siguiente fórmula: (Cruzat 1898: 174-178).

Si en el texto se menciona el autor, su apellido puede aparecer seguido del año de publicación del título entre paréntesis, y con el número de página si la referencia lo amerita: Cruzat (1898: 174-178) afirma que...

Se citan hasta dos autores. Si son más de dos, se nombra al primer autor y se agrega et al.: (Betancourt et al. 2000: 312).

Los autores de diferentes publicaciones citados en un mismo paréntesis o comentario, deben ordenarse cronológica y no alfabéticamente.

Aquellas citas que excedan las 40 palabras –con un máximo de 80–, van sin comillas y a renglón seguido del texto (hacia arriba y hacia abajo), con sangría en su margen izquierdo y con una fuente de tamaño 10, es decir, dos puntos inferior al texto general. Al término de la cita se deberá indicar entre paréntesis la referencia correspondiente (autor, año y página). Para estos efectos no se deben utilizar notas, salvo que la cita requiera de alguna precisión o comentario. En ese caso, el número de la nota va inmediatamente después de la referencia entre paréntesis.

Referencias

En hoja aparte y bajo el epígrafe de “Referencias”, debe incluirse un listado bibliográfico limitado exclusivamente a aquellas referencias citadas en el texto, en las notas al texto y en los pies de ilustraciones, tablas y cuadros. Dicho listado va ordenado alfabéticamente por autor y cronológicamente en el caso de dos o más títulos por un mismo autor.

Los datos editoriales de cada referencia deben estar completos y deberán ordenarse de la siguiente manera: autor(es), año de edición, título, lugar de publicación, imprenta o editorial y otros datos cuyas características variarán según se trate de una referencia a libro, artículo, revista, etc. Los siguientes son algunos ejemplos para distintos tipos de obras:

Libros

MURRA, J., 1978. *La organización económica del Estado Inca*. México, D. F.: Siglo XXI Editores.

Si corresponde, se debe poner año de primera edición o del manuscrito original entre corchetes, principalmente en el caso de las fuentes coloniales:

BERTONIO, L., 1956 [1612]. *Vocabulario de la lengua aymara*. Cochabamba: Ediciones Ceres.

Capítulos o artículos insertos en libros

Todos los artículos de revista o los artículos insertos en publicaciones de libros, deben llevar el número de páginas. El nombre de la publicación debe ir en cursivas.

KUBLER, G., 1981. Period, style and meaning in ancient American art. En *Ancient Mesoamerica*, J. Graham, Ed., pp. 11-23. Palo Alto: A Peek Publication.

Artículos en revistas

CONKLIN, W. J., 1983. Pukara and Tiahuanaco tapestry: Time and style in a Sierra weaving tradition. *Ñawpa Pacha* 21: 1-44. Berkeley: Institute of Andean Studies.

LLAGOSTERA, A.; C. M. TORRES & M. A. COSTA, 1988. El complejo psicotrópico en Solcor-3 (San Pedro de Atacama). *Estudios Atacameños* 9: 61-98.

Artículos en publicaciones de congresos o anales

IRIBARREN, J. & H. BERGHOLZ, 1972. El camino del Inca en un sector del Norte Chico. En *Actas del VI Congreso de Arqueología Chilena*, H. Niemeyer, Ed., pp. 229-266. Santiago: Universidad de Chile/Sociedad Chilena de Arqueología.

Manuscritos

SINCLAIRE, C., 2004 Ms. Ocupaciones prehispánicas e históricas en las rutas del despoblado de Atacama: primera sistematización. Informe parcial arqueológico, Proyecto FONDECYT N° 10400290.

Memorias, seminarios de título o tesis

VILCHES, F., 1996. Espacio y significación en el arte rupestre de Taira, río Loa, II Región de Chile: Un estudio arqueoastronómico. Memoria para optar al título de Arqueóloga, Departamento de Antropología, Universidad de Chile.

Recursos electrónicos

MERCADO, C., 1996. Música y estados de conciencia en fiestas rituales de Chile central. Inmenso puente al universo. *Revista Chilena de Antropología* 13, 1995-1996 [online] pp. 106-125 <http://csociales.uchile.cl/publicaciones/antropologia/13/docs/antropologia_13.pdf> ISSN 0716-2790 [Citado 21-07-06].

Películas

MENESES, M., 1994. *Wichan: El juicio*. 25 min. Kien Producciones, Chile.

Figuras

Cada trabajo puede contener hasta 30 ilustraciones, considerando fotografías, diagramas, planos, mapas y dibujos. Todas las ilustraciones se denominan “figuras” y en el texto deben ser llamadas de forma abreviada: (fig.1), (figs. 3-7). Además, deben ser numeradas secuencialmente, en el mismo orden que son citadas en el texto. En documento aparte deben entregarse los textos asociados a las imágenes, también numerados correlativamente. Los textos deben ser breves (no más de 30 palabras), pero señalando los créditos correspondientes.

Toda ilustración que lo precise debe llevar indicaciones de tamaño en sistema métrico; una escala gráfica en el caso de los mapas y dibujos, y medidas en el caso de las fotografías (ancho, largo o alto). Las leyendas que vayan dentro de la caja de ilustración serán hechas digitalmente o a través de otro procedimiento estandarizado (en ningún caso irán manuscritas).

Las figuras deben entregarse en formato digital, en archivos independientes, formato JPEG o TIFF. Las fotografías originalmente digitales o escaneadas deben tener una resolución no inferior a los 300 dpi o 120 píxeles por centímetro. Es posible enviar fotografías convencionales en papel, así como dibujos, diagramas, mapas y planos impresos, pero siempre que su calidad sea óptima y a nivel profesional. Si se dispone de material impreso que deba ser escaneado, es preferible la entrega de los originales. El Editor se reserva el derecho de decidir el tamaño de las ilustraciones y de evaluar su publicación en color o en blanco y negro, a menos que el autor señale expresamente la necesidad de uno u otro. La calidad técnica y artística de las ilustraciones es un criterio importante en la aceptación del artículo.

En el caso de los mapas, no es necesaria una resolución ni tamaño de archivo específico, ya que la cartografía es rediseñada según un estilo ya definido. Para esto, es fundamental que los autores señalen las coordenadas geográficas exactas del área que necesita ser representada. Además, en una versión digital del área aludida, los autores deben marcar los principales topónimos y/o accidentes geográficos citados en el texto.

Tablas, cuadros y gráficos

Todas las tablas, los cuadros y los gráficos deberán entregarse en la forma de archivos del procesador de palabras Word. El material debe identificarse con un breve título descriptivo, debe ordenarse correlativamente con números arábigos y presentarse en hoja aparte bajo el epígrafe de “Tablas”, “Cuadros” o “Gráficos”. Este tipo de material debe aparecer citado en el texto.

