

DETERMINACIÓN DE PIGMENTOS USADOS EN CERÁMICAS DEL PERÍODO TARDÍO DEL VALLE DEL CAJÓN (CATAMARCA) MEDIANTE ESPECTROSCOPIA RAMAN Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X

María Fabiana Bugliani¹, Eleonora Freire^{2,3,4}, María Reinoso^{2,3,4}, Emilia B. Halac^{3,4}

En este trabajo, se presentan los primeros resultados del uso complementario de técnicas fisicoquímicas para el estudio de los componentes inorgánicos de pinturas y baños aplicados en cerámicas de sitios del valle del Cajón (Catamarca) ocupados durante el período Tardío.

En los sitios estudiados, correspondientes al segundo milenio D.C., se registra una importante cantidad de cerámica pintada que se destaca por el uso de pinturas de color negro, rojo –usadas tanto para motivos como de fondo- y blanco amarillento o ‘crema’ aplicado como fondo sobre la pared de las vasijas. Con estos colores, que a veces varían en sus tonalidades, se realizaron diseños de trazo grueso conformando motivos geométricos, a veces figurativos, siguiendo cánones marcados y configuraciones de diseño que permiten identificar diferentes lenguajes visuales asociados a estilos cerámicos regionales usados en el valle del Cajón. Para este estudio se han muestreado las zonas pintadas en fragmentos cerámicos Negro sobre Rojo y de estilo Santa María Bicolor y Tricolor.

Metodología e instrumental

Para analizar la composición de los pigmentos usados en estas cerámicas, la metodología implementada combinó las técnicas de Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman (ER). No se requiere preparación o tratamiento previo, ni se altera la muestra.

Los análisis de DRX se realizaron con un difractómetro Panalytical, modelo Empyrean con detector PIXCEL3D y radiación de Cu (1.54184 Å), a temperatura ambiente, midiendo 15 o 30 minutos continuos entre $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, con paso de 0.0260°. Para la identificación de los pigmentos se utilizó JCPDS-ICDD Powder Diffraction Database (International Centre for Diffraction Data, PA, USA).

Para ER se utilizó un espectrómetro LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon: doble monocromador y detector CCD) con enfoque microscópico (50x y 100x) y 1.2 cm⁻¹ de resolución. Como fuente excitadora se utilizó un láser He-Ne 632.8 nm. Se analizaron del orden de 5 puntos por muestra y se asignaron por comparación con base de datos y bibliografía disponible (Lafuente et al. 2015).

Muestra

Se tomaron muestras de las zonas pintadas en seis fragmentos (Tabla 1, Figura 1) a fin de comparar los compuestos elegidos para las pinturas usadas en distintos estilos cerámicos.

Dos de las muestras (M1 y M5) proceden de las excavaciones en habitaciones del poblado Loma l'Antigo cuya ocupación está datada entre los fines del siglo XIII y fines del XV D.C. La M1 corresponde a una vasija cerrada de terminación alisada o poco pulida Negro sobre Rojo, donde se registra pintura roja de fondo con diseños geométricos de línea gruesa pintados en negro. La pasta de esta pieza tiene tiesto molido como atemperante. La M5 corresponde a un fragmento de un cuenco con cuello corto Santa María Bicolor cuyo interior está pintado con un motivo en negro sobre la pasta natural naranja.

La muestra M3 fue recolectada en los alrededores del mismo poblado y corresponde a un fragmento de una tinaja pintada en Negro sobre Rojo con incisiones gruesas que podría ser de una pieza del tipo que Serrano (1958) definió como Quilmes rojo grabado. Por su parte la muestra M6, también recolectada en las cercanías del poblado, corresponde a una tinaja Santa María Bicolor.

M4 es un fragmento de una pieza Santa María Tricolor hallada en la excavación de rescate de una tumba en el sitio Campo de los Indios. Este contexto funerario presenta un fechado estadísticamente equivalente a los de Loma l'Antigo. Por último, la muestra M2, proviene de la localidad de La Quebrada y corresponde a un fragmento de una pieza abierta Negro sobre Rojo cuya pasta no tiene tiesto molido.

Muestra	Código fragmento	Procedencia	Tipo cerámico	ER	DRX
1	C1034-T1 y C1088-2	Ovejería Chica LI'Á/E93	Negro sobre Rojo pasta con tiesto molido (pieza cerrada)	Zona negra: Jacobsita, Raw Umber Zona roja: Hematita	Zona negra: Hematita, Jacobsita, Magnetita Zona roja: Hematita
2	C1358-1	La Quebrada CFCh	Negro sobre Rojo pasta sin tiesto molido (pieza abierta)	Zona negra: Burnt Sienna, Hematita Zona roja: Hematita	Zona negra: Ilmenita, Titanomagnetita, Manganita Zona roja: Hematita
3	C1079-1	Ovejería Chica LI'Á/RS	Negro sobre Rojo e Inciso o Quilmes rojo grabado (Serrano 1958) (pieza cerrada)	Zona negra: Burnt Sienna, Jacobsita Zona roja: Hematita	Zona negra: Hematita, Grafito, Bixbyita, Manganita Zona roja: Hematita
4	C1160-2	Ovejería Chica Cdl/T1	Santa María Tricolor (tinaja)	Zona negra: Raw Umber, Jacobsita, Magnetita Zona roja: Hematita Zona blanca: Sin resultados	Zona negra: Jacobsita, Bixbyita Zona roja: Hematita Zona blanca: Rutilo, Piroxeno
5	C1126-19	Ovejería Chica LI'Á/E93	Santa María Bicolor (cuenco)	Zona negra: Jacobsita	Zona negra: Perovskita, Hausmannita
6	C848-9	Ovejería Chica ALI'Á/RS	Santa María Bicolor (tinaja)	Zona negra: Raw Umber, Jacobsita Zona blanca: Heulandite	Zona negra: Ilmenita, Titanomagnetita, Jacobsita Zona blanca: Piroxeno, Dióxido, Albita, Rutilo, Hematita

Tabla 1. Descripción de las muestras analizadas y síntesis de los resultados obtenidos por ER y DRX.

Discusión y consideraciones finales

La pintura roja aplicada en la superficie externa de las piezas, tanto en las pintadas en color negro sobre un fondo rojo (M1, M2, y M3) como la zona pintada de rojo en la cerámica Santa María Tricolor (M4), corresponde en todos los casos a hematita. Esto es coincidente con los resultados obtenidos en estudios previos realizados sobre cerámica temprana del estilo Vaquerías hallada en sitios formativos del mismo valle del Cajón (Bugliani et al. 2012), así como para las pinturas con distintos tonos de rojo presentes en otros estilos del período Tardío de regiones vecinas (Centeno et al. 2012, Puente et al. 2017, Ratto et al. 2020, Tomasini et al. 2020, De La Fuente et al. 2024).

Los baños blancos presentes sobre las superficies externas de los fragmentos estilo Santa María han mostrado tener en su composición rutilo y distintos aluminosilicatos.

Con relación a las pinturas negras analizadas, la jacobscita es el compuesto más recurrente, aunque siempre acompañado de otros óxidos de hierro y/o manganeso y, en algunos casos, con presencia de titanio. Resultados similares han sido reportados para otras cerámicas pintadas en negro sobre fondo rojo, como Belén (Puente et al. 2017, Ratto et al. 2020, De La Fuente et al. 2024), y en muestras analizadas de estilo Santa María procedente de otros valles vecinos (Centeno et al. 2012, Palamarczuk et al. 2020, Puente et al. 2023). Un caso particular lo representa una de las muestras Santa María Bicolor (M5), sobre la cual DRX detectó hausmannita, un óxido de manganeso que no ha sido registrado en muestras del mismo estilo de áreas vecinas, pero sí en alfarería Inca del valle de Abaucán (De La Fuente et al. 2024). Por otra parte, la única muestra Negro sobre Rojo que además contiene líneas incisas gruesas en su diseño (M3) registra manganita entre los óxidos de manganeso presentes.

Estos análisis amplían la caracterización de pigmentos usados en cerámicas del período Tardío, siendo los primeros resultados para piezas de sitios del valle del Cajón. El estudio de muestras complejas, como son los pigmentos en cerámicas arqueológicas, requiere un abordaje con distintas técnicas de caracterización para complementar y corroborar los resultados. Las dos técnicas aquí implementadas han resultado ser muy eficientes en este sentido.

Bibliografía citada:

Bugliani, F., Di Lello, C., Freire, E., Polla, G., Petragalli, A., Reinoso, M., y Halac, E. (2012). Empleo de espectroscopia Raman, difracción de Rayos X y microscopía electrónica para el análisis de pigmentos en cerámicas Vaquerías. *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino*, 17(2), 65–74.

Centeno, S., Williams, V., Little, N., y Speakman, R. (2012). Characterization of surface decorations in prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR and XRF. *Vibrational Spectroscopy*, 58, 119–124.

De La Fuente, G., Basile, M., Desimone, M., Rasmussen, K., Martínez Carricondo, M., Rozas, G., Vera, S., Tomba, J. y Crespo, E. (2024). The use and production of black Mn-based pigments for painting late (c. 900–1450) and Inca (c. 1450–1600) periods ceramic vessels in Northwestern Argentina: a multi-analytical approach using μRaman, FT-IR, and XRD. *Archaeometry*, 1–27.

Lafuente, B., Downs, R., Yang, H., y Stone, N. (2015). The power of databases: the RRUFF project, in: Armbruster, T. y Danisi, R., (Eds.), *Highlights in Mineralogical Crystallography*. De Gruyter, Berlin, pp 1–30.

Palamarczuk, V., Tomasini, E., Zaldueño, M., Porto López, J., y Fuentes, C. (2020). Compositional study of slips and paintings in San José and Santa María pottery (Yocavil valley, Northwest Argentina): An approach by nondestructive and complementary techniques. *Science Fisiche e Naturali*, 31(2), 461–472.

Puente, V., Botta, P. M., Desimone, P. M., Ramos, C. P., y Porto Lopez, J. M. (2023). The Santa María pottery of El Bolsón valley (Catamarca, Argentina): Compositional characterization and implications on the elaboration processes, ca. 1000–1600 CE. *Archaeometry*, 65(1), 64–83.

Puente, V., Desimone, P., Tomba, J., y Porto López, J. (2017). Compositional variability of pigments of Belén-style prehispanic ceramics from El Bolsón Valley, Catamarca Province, Argentina. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 12, 553–560.

Ratto, N., Reinoso, M., Basile, M., Freire, E., y Halac, E. (2020). Archaeometrical characterization of pigments and paintings on pre-Hispanic pottery from the regions of Fiambala and Chaschuil (Catamarca, Argentina). *Archaeometry*, 62, 1216–1234.

Serrano, A. 1958. *Manual de cerámica indígena*. Córdoba: Assandri.

Tomasini, E., Palamarczuk, V., Zaldueño, M., Halac, E., Porto López, J., y Fuentes, M. (2020). The colors of San José pottery from Yocavil valley, Argentine northwest. Strategy for the characterization of archaeological pigments using non-destructive techniques. *Journal of Archaeological Science*, 29, 102123.

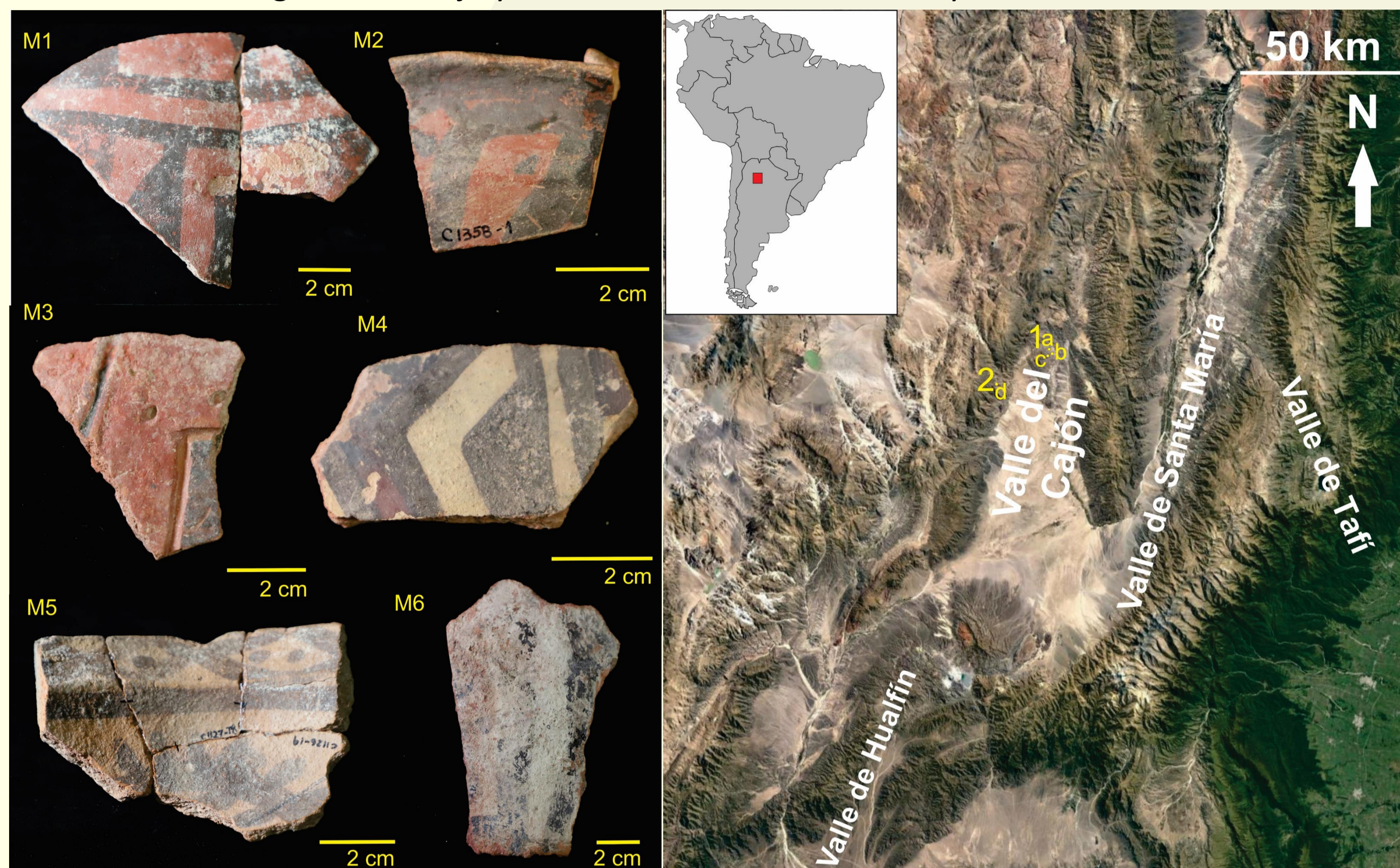


Figura 1. Fragmentos cerámicos muestreados.

Figura 2. Mapa del área de estudio 1. localidad Ovejería Chica. a. sitio Loma l'Antigo, b. alrededores de Loma l'Antigo. c. sitio Campo de los Indios. 2. localidad La Quebrada d. Cárcavas.

Resultados

Los pigmentos rojos han mostrado ser esencialmente a base de óxidos de hierro, fundamentalmente hematita (Fe₂O₃), en todos los casos donde se muestreó este color. Sin embargo, la hematita puede estar combinada con otros compuestos que varían su tonalidad y se conocen con nombres de fantasía particulares como *Raw Umber* (Fe₂O₃.xMnO) o *Burnt Sienna* (Fe₂O₃ + Fe₃O₄), por ejemplo.

El color negro está logrado por pigmentos a base de óxidos de hierro y/o manganeso. Entre ellos se observa hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), jacobscita (MnFe₂O₄), bixbyita (Mn₂O₃), manganita (MnO(OH)) y hausmannita (Mn₃O₄). También se han registrado compuestos con hierro y titanio como ilmenita (FeTiO₃) y titanomagnetita (Fe₂TiO₄), y con calcio como la perovskita (CaTiO₃). En la muestra Negro sobre Rojo e Inciso (M3), el análisis por DRX registra, junto con los compuestos de hierro y manganeso, la presencia de grafito.

Para los fragmentos con pigmentos blancos se identificó óxido de titanio (TiO₂) en forma de rutilo, así como también aluminosilicatos, entre los que se registran piroxeno ((Ca,Na,Mg,Al)(Cr,Al,Mg)(Si,Al)₂O₆), heulandita (Ca(Si₇Al₂O₁₈.6H₂O), dióxido (CaMgSiO₆) y albita (NaAlSi₃O₈) (ver Figuras 3 y 4).

Por otra parte, en el muestreo se detectaron otros minerales como cuarzo (SiO₂) y calcita (CaCO₃) que se atribuyen a la pasta de los fragmentos cerámicos o que podrían ser ingredientes no cromóforos de las pinturas y baños. Asimismo, hay que contemplar la presencia de algunas sales como el carbonato de calcio recubriendo las superficies de algunos fragmentos como producto de procesos postdeposicionales ya registrados en los sitios bajo estudio.

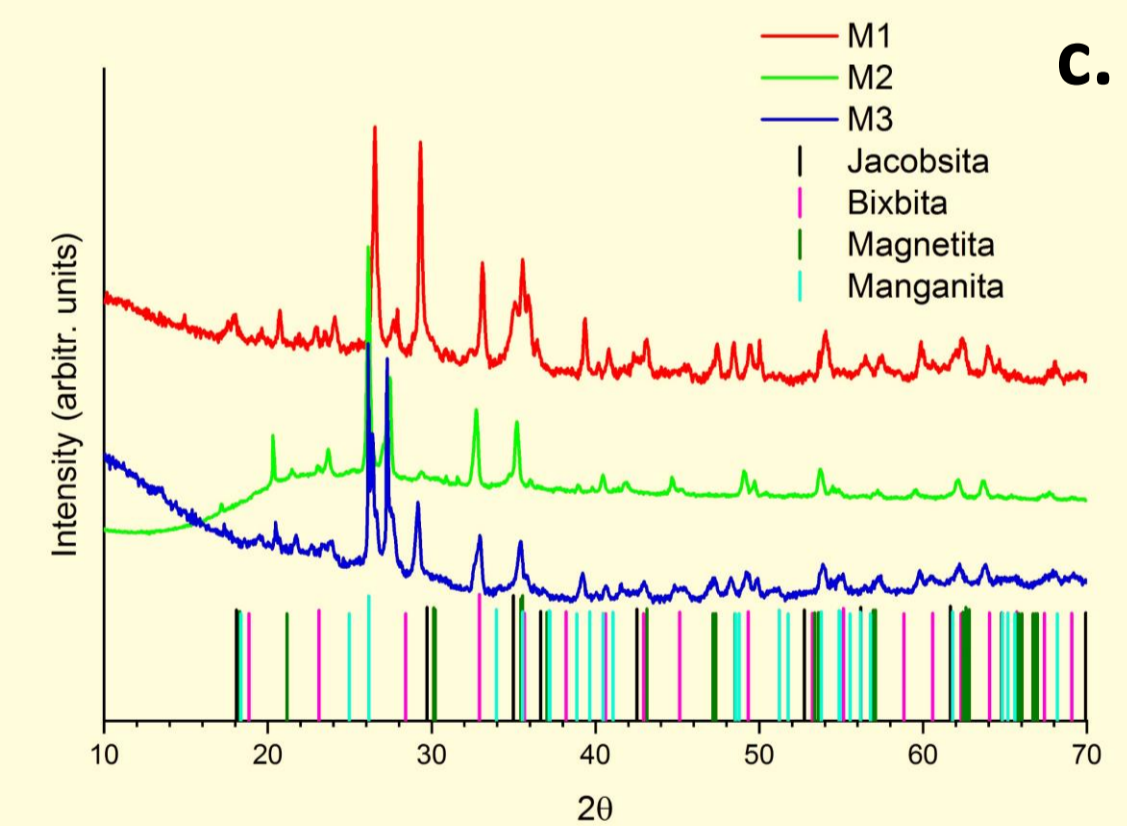
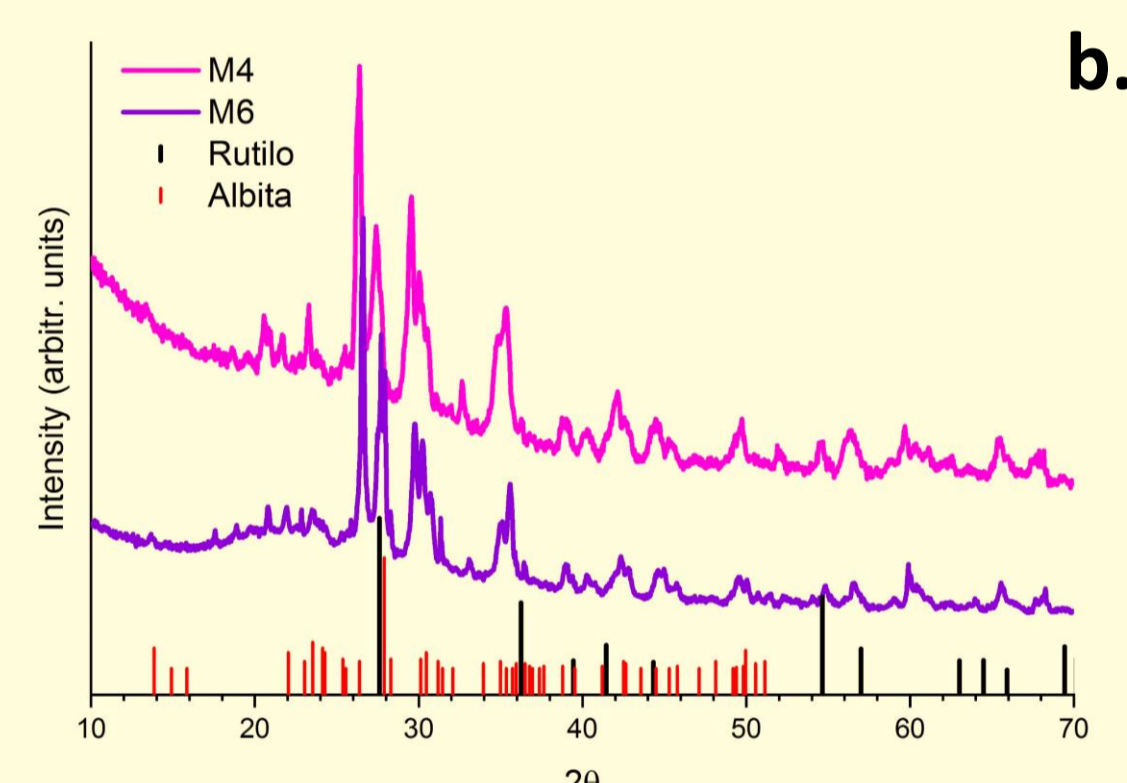
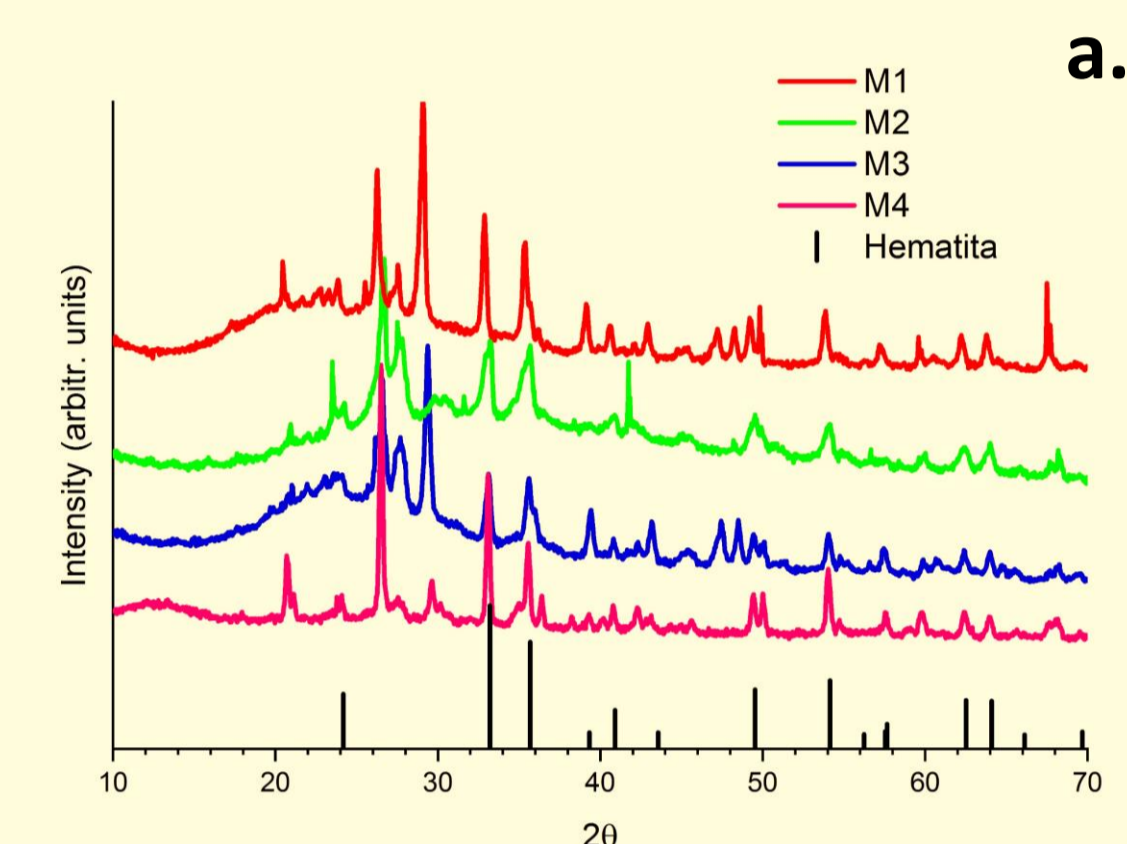


Figura 3. Difractogramas muestras a. rojas, b. blancos y c. negros.

Figura 4. Espectros Raman muestras a. rojas y b. negros.

