

Estudiando pinturas en cerámicas arqueológicas “Aguada Portezuelo” (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino: nuevos aportes a través de una aproximación arqueométrica por microespectroscopía de Ramán (MSR)

Guillermo Adrián De La Fuente y Juan Manuel Pérez Martínez

Recibido 26 de Noviembre 2007. Aceptado 31 de Marzo 2008

RESUMEN

La microespectroscopía de Ramán (MSR) es en la actualidad una técnica analítica bien establecida para la identificación de pigmentos en alfarería arqueológica que permite el estudio *in situ* de objetos de arte a través de una aproximación totalmente no destructiva. A través de la aplicación de esta técnica se puede obtener información sobre la naturaleza química de los diferentes pigmentos utilizados por los alfareros antiguos para realizar la decoración de las vasijas cerámicas. En este trabajo se presentan los primeros resultados obtenidos a partir de la aplicación de la técnica analítica microespectroscopía de Ramán (MSR) en pinturas pre y postcocción de cerámicas arqueológicas Aguada Portezuelo, pertenecientes al Período Medio (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino. Con el objeto de explorar cuáles fueron las principales fuentes de origen de los pigmentos utilizados, se analizaron pinturas de color rojo, negro y marrón (ocres). Adicionalmente, se estudió la naturaleza química del engobe blanco precocción característico de la mayoría de los tipos cerámicos Aguada Portezuelo y se exploró la estructura molecular de las superficies internas de los pucos de color negro plumizo.

Palabras clave: Microespectroscopía de Ramán; Pigmentos; Cerámica; Aguada Portezuelo; Catamarca.

ABSTRACT

STUDYING PAINTINGS ON “AGUADA PORTEZUELO” ARCHAEOLOGICAL CERAMICS (CA. AD 600-900) FROM NORTHWEST ARGENTINA: NEW EVIDENCE FROM AN ARCHAEOMETRIC APPROACH USING RAMAN MICROSCOPY (RMS). Raman microscopy (RMS) is currently a well established analytical technique for pigment identification in archaeological pottery that enables the *in situ* study of art objects through a totally non destructive approach. Information on the chemical nature of the different pigments used by ancient potters to decorate ceramic vessels can be obtained directly through the application of this analytical technique. In this paper, the first analytical results obtained from the study of pre- and post-firing paintings in Aguada Portezuelo archaeological ceramics, from Middle Period (ca. AD 600-900) Northwest Argentina are presented. With the objective of exploring the origin of the pigments used in the past by potters, several paintings of red, black, and brown colours were analyzed by Raman microscopy. Additionally, the chemical nature of the white coloured pre-firing slip characteristic of most of this ceramic type was studied and the molecular structure of the black coloured internal surfaces of the ceramic bowls was explored.

Keywords: Raman microscopy; Pigments; Ceramics; Aguada Portezuelo, Catamarca.

Guillermo A. De La Fuente. Escuela de Arqueología, Laboratorio de Petrología y Conservación Cerámica, Universidad Nacional de Catamarca, Belgrano 300, (4700) Catamarca, Argentina. Email: gfuente2004@yahoo.com.ar

Juan M. Pérez Martínez. Departamento de Química-Física, Universidad de Alicante, Apartado 99, E-03080, Alicante, España. Email: jmpm@ua.es

INTRODUCCIÓN

La microespectroscopía de Ramán (MSR) es en la actualidad una técnica analítica bien establecida para la identificación de pigmentos en alfarería arqueológica que permite el estudio *in situ* de objetos de arte a través de una aproximación totalmente no destructiva (Ciliberto y Spoto 2000; Clark 1999; Coupry 2000; Dufilho y Coupry 1992; Edwards 2001; Smith y Clark 2001, 2004). A través de la aplicación de esta técnica se puede obtener información sobre la naturaleza química de los diferentes pigmentos utilizados por los alfareros antiguos para realizar la decoración de las vasijas cerámicas (Clark y Curry 1998; Clark y Gibbs 1997; Clark *et al.* 1997a, 1997b; David *et al.* 2001; Jian *et al.* 1998; Pérez y Esteve-Tébar 2004; van der Weerd *et al.* 2004).

La espectroscopía de Ramán ha aparecido recientemente en los laboratorios de arqueometría como una técnica poderosa en el campo de los análisis de objetos de arte básicamente debido a varios avances importantes en el instrumental analítico, principalmente en lo que se refiere a la microespectroscopía, o también denominada microespectroscopía de Ramán (el acople de un espectrómetro Ramán y un microscopio óptico) (Smith y Clark 2004). Esta situación ha permitido eliminar la fase destructiva del procedimiento analítico, mantener la integridad física del objeto de arte y a su vez obtener buenos resultados analíticos (Pérez y Esteve-Tébar 2004: 607). De este modo, para obtener un espectro Ramán no se requiere ningún tipo de preparación de muestra, de atmósferas especiales e inclusive no se necesita realizar recubrimientos o laminados adicionales –i.e., MEB-EDS- (Pérez y Esteve-Tébar 2004: 607). Adicionalmente, la configuración confocal tanto de la profundidad del campo como de la resolución espacial permite analizar solamente unos pocos micrones, pudiéndose analizar pinturas y engobes cerámicos muy delgados sin ninguna interferencia del sustrato (Pérez y Esteve-Tébar 2004: 607-608).

Un avance significativo en la instrumentación Ramán ha sido la introducción de numerosos láseres compactos, de bajo costo y enfriados a través de aire para la excitación de la muestra. El láser es posicionado de forma paralela y detrás del espectrómetro y puede generar una variedad de longitudes de onda diferentes (Smith y Clark 2004).

Brevemente, la espectroscopía de Ramán involucra la irradiación de una muestra con un haz de láser monocromático y el subsiguiente análisis espectral de los fotones distribuidos inelásticamente por la muestra.

El haz de excitación es focalizado a un *spot* en la muestra del diámetro de $\sim 1\mu\text{m}$ utilizando un microscopio óptico y los fotones resultantes Rayleigh y Ramán son recolectados por el mismo objetivo del microscopio, luego clasificados espectralmente a través de una rejilla de difracción y finalmente detectados por una cámara CCD. El espectro resultante, plotado como la intensidad de los fotones *versus* los números de onda, provee información sobre la composición molecular, la estructura y el ambiente de la muestra, siendo análogo, aunque no idéntico, a aquel registrado por espectroscopía de absorción IR (van der Weerd *et al.* 2004). La banda de los números de onda en el espectro Ramán de un compuesto es constante y no depende del procedimiento experimental, aunque sus intensidades relativas son dependientes de varios factores: la longitud de onda de excitación, los efectos de resonancia Ramán, la orientación del componente cristalino relativo al campo eléctrico plano de la excitación del láser, etc. (Pérez y Esteve-Tébar 2004: 608). De este modo, el procedimiento de identificación necesita de una base de datos Ramán para pigmentos y minerales (ver Pérez y Esteve-Tébar 2004).

En este trabajo se presentan los resultados preliminares obtenidos a partir de la aplicación de la técnica analítica microespectroscopía de Ramán (MSR) en pinturas pre- y post-cocción de cerámicas arqueológicas Aguada Portezuelo, pertenecientes al Período Medio (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino. Con el objeto de explorar cuáles fueron las principales fuentes de origen de los pigmentos utilizados por los alfareros antiguos, se analizaron pinturas de color rojo, negro y marrón (ocres) a los efectos de estudiar su naturaleza química. Adicionalmente, se realizó un análisis exploratorio sobre el engobe blanco precocción característico de la mayoría de los tipos cerámicos Aguada Portezuelo, así como también se estudió la estructura molecular de las superficies internas de color negro bien características de este tipo de cerámicas.

CARACTERÍSTICAS DECORATIVAS DEL ESTILO CERÁMICO AGUADA PORTEZUELO: ESTUDIOS ANALÍTICOS PREVIOS

El estilo cerámico Aguada Portezuelo (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino presenta una gran variación y complejidad en las técnicas de manufactura empleadas por los alfareros antiguos concerniente a los tratamientos de superficie y la decoración aplicada a

las vasijas cerámicas (Baldini *et al.* 2005; Cremonte *et al.* 2003; González 1998; Kusch 1991, 1996-1997). Una de las características más resaltantes de estas cerámicas es su marcada policromía (Figura 1), los motivos son elaborados en negativo y positivo y los colores utilizados en su decoración oscilan entre el borravino –o rojo púrpura-, rojizo, negro y amarillo, siendo éste último color único en las cerámicas arqueológicas del Noroeste Argentino (González 1998). Algunas veces, los colores no han sido bien fijados por la cocción y aparecen como suaves y sin brillo presentando también pinturas pre y postcocción. Dentro de las pinturas postcocción se encuentran las de color negro, rojo y marrón (Figura 2). Otro de los aspectos técnicos decorativos muy poco estudiados para esta cerámica es la existencia de pinturas negativas resistentes (González 1998).

Adicionalmente, un atributo concerniente a la manufactura de particular importancia es el tratamiento



Figura 1. Fragmentos de cerámica Aguada Portezuelo policroma (ollas), superficies externas (rojo, negro y amarillo sobre blanco). Sitio Portezuelo.



Figura 2. Fragmentos de cerámica Aguada Portezuelo policroma (pucos), superficie interna (negro y rojo sobre blanco) y externa (negro y rojo sobre ante). Sitio Portezuelo.

de superficie. La superficie interna de las vasijas es algunas veces de un color negro intenso pulido y en otros casos presenta evidencias de la técnica de bruñido. Quizás, se trate de un proceso técnico relacionado con el ahumado de la superficie interna de las vasijas y el posterior bruñido, aunque algunos autores han señalado que posiblemente se hayan utilizado elementos naturales –precursores biogénicos– con altos contenidos de grafito, por lo que también se suele denominar a este efecto visual como “grafitado” (ver González 1998).

Los estudios de microanálisis previos realizados por MEB-EDS y DRX sobre pinturas postcocción de color rojo, negro y marrón permitieron caracterizar la composición química de estos pigmentos y detectar la presencia de ciertas fases minerales, pudiéndose determinar básicamente que la fuente de origen de los pigmentos se encuentra en diversos óxidos minerales (Baldini *et al.* 2005; Bertolino *et al.* 2006; Cremonte *et al.* 2003; De La Fuente 2005: Tabla 1; De La Fuente *et al.* 2005a: Tabla 3).

Estas pinturas son pigmentos mates, no vidriados, y deben adherirse a la superficie de la vasija y retener el color después del proceso de absorción y fijado. Los pigmentos son incorporados a un coloide (aluminosilicato - mineral arcilloso) el cual forma el vehículo del pigmento y debe reunir condiciones específicas para lograr su absorción en la superficie de la pasta (De La Fuente *et al.* 2005a). Los pigmentos negros, los cuales presentan altas concentraciones de hierro (Fe) y en menor medida manganeso (Mn), tiene su fuente inorgánica en minerales tales como la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pirolusita (Mn^{+4}O_2) y psilomelano ($\text{BaMn}^{+2}+\text{Mn}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_4$), y los pigmentos rojos, con altas concentraciones relativas de hierro (Fe) en el mineral hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (De La Fuente *et al.* 2005a: 76). Los mismos fueron adicionados a soluciones coloidales -minerales arcillosos, e.g., illita- previa preparación técnica. El engobe blanco, el cual es producto de una solución coloidal presenta altas concentraciones de Ca y generalmente no se fija bien en la superficie de la pared externa de las vasijas, produciéndose fracturas y posterior exfoliación (De La Fuente 2005). La Figura 3 muestra las determinaciones elementales alcanzadas por EDS para los diferentes pigmentos y engobes analizados en estas cerámicas (De La Fuente 2005: Tabla 1; ver también De La Fuente *et al.* 2005a: Tabla 3). Baldini *et al.* (2005) analizaron por FT-IR, MEB-EDS y DRX las composiciones de los pigmentos (negro, blanco y rojo) y sus pastas cerámicas

Tabla 1. Concentraciones EDS para cada elemento (wt%). Medias (m.) y desviaciones estándares (s.) para los pigmentos y engobe blanco.

		Fe	Mn	K	Ti	Ca	Minerales Arcillosos
Pigmento rojo	m.	56,23	2,3	---	---	---	25
	s.	6,87	0,54	---	---	---	---
Pigmento negro (1)	m.	25,77	51,57	---	< 1	---	18
	s.	3,65	7,86	---	---	---	---
Pigmento negro (2)	m.	59,65	17,06	7,28	< 1	---	15
	s.	8,43	2,21	2,09	---	---	---
Engobe blanco	m.	---	---	7,6	< 1	30,3	27,4
	s.	---	---	1,09	---	3,12	---
Pigmento marrón	m.	25,73	---	14,08	1,85	6,25	---
	s.	2,98	---	3,06	0,43	2,54	---

Figura 3. Concentraciones elementales determinadas por EDS para los diferentes pigmentos (tomado y adaptado de De La Fuente 2005: Tabla 1).

en varios fragmentos Aguada Portezuelo procedentes del valle de Catamarca. Los resultados obtenidos confirman aquellos obtenidos por nosotros en diferentes etapas de análisis por MEB-EDS (De La Fuente 2005; De La Fuente *et al.* 2005a), a excepción de la determinación indirecta del uso de hueso pulverizado (hidroxiapatita –apatita orgánica-) para la elaboración del pigmento blanco en un hornillo de pipa Aguada Portezuelo (Baldini *et al.* 2005: 97-99, Figuras 5 y 6). La presencia de hidroxiapatita se infiere por la presencia de valores anómalos de P y Ca, los cuales conjuntamente con la textura ósea, resultan comparables a los correspondientes a la apatita orgánica (Baldini *et al.* 2005: 98).

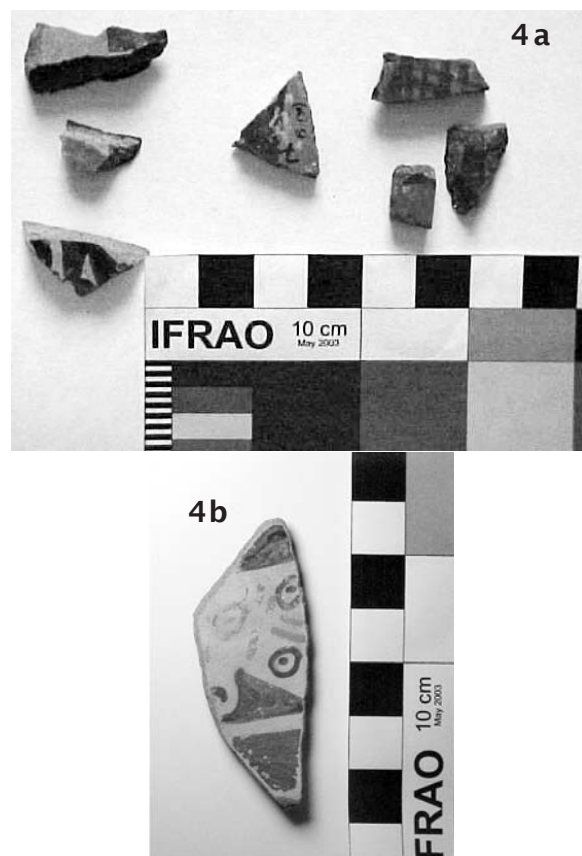
Bertolino *et al.* (2006) a través de la aplicación de MEB, EPMA y DRX en pinturas correspondientes al estilo cerámico Aguada Portezuelo arribaron a los mismos resultados a nivel composicional sobre la constitución de los pigmentos negros, rojos, marrones y blancos, demostrando que los pucos pertenecientes a este tipo de cerámicas habrían alcanzado una temperatura de cocción de aproximadamente 900° C -1000° C inferida por la presencia de gelenita, la ausencia de anortita y la baja intensidad de las reflexiones de las micas (*cf.* Baldini *et al.* 2005: 99; Cremonte *et al.* 2003: 13-14, para resultados diferentes obtenidos en la estimación de la temperatura de cocción). En el análisis por DRX del engobe blanco precocción se determinó la presencia de la fase mineral gelenita formada por la reacción entre la pasta cerámica y la calcita (CO₃Ca) y en las imágenes de electrones retrodifundidos (BEI) se observó la difusión del Ca hacia el interior de la pasta (Bertolino *et al.* 2006: Figuras 3 y 4).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron 7 muestras de cerámica Aguada Portezuelo con pinturas de color rojo, negro, marrón (ocre) y blanco pre- y postcocción. Los fragmentos

cerámicos pertenecen a las categorías de forma pucos y ollas globulares del estilo cerámico Aguada Portezuelo (ca. 600-900 AD) del Noroeste Argentino (Figuras 4a y 4b) y proceden de diferentes sitios del Valle de Catamarca (De La Fuente *et al.* 2005b; Kriscautzky 1996-1997; Kriscautzky y Lomaglio 2000; Kriscautzky y Togo 1996; Lomaglio y Kriscautzky 2005; Kriscautzky *et al.* 2005). Los fragmentos TFS 334-2 y TFS 334-4

proceden de contextos arqueológicos estratificados excavados en el sitio Tiro Federal Sur, localizado en el Departamento Capital, Catamarca (Kriscautzky 1996-1997; Kriscautzky y Togo 1996), mientras que los fragmentos cerámicos P(25)38, MN^o1, MN^o2 y MN^o3 proceden de recolecciones superficiales realizadas en el sitio tipo Portezuelo, localizado en el Dpto. Valle Viejo, Pcia. de Catamarca (Kriscautzky 1996-1997; Kriscautzky y Togo 1996). La Tabla 1 presenta las principales características de los fragmentos cerámicos estudiados. Adicionalmente, se estudió la naturaleza química del engobe blanco precocción y se exploró la estructura molecular de las superficies internas de los pucos de color negro plomizo.



Figuras 4a y 4b. Fragmentos cerámicos Aguada Portezuelo analizados por Microespectroscopía de Ramán.

	Forma pieza	forma	color interno	color externo	color núcleo	textura	cocción	tratamiento superficie	decoración
P(25) 38	olla	cuerpo	2.5YR 3/1 gris 5YR 6/4 ante	2.5YR 5/6 rojo 10YR 3/1 negro	2.5YR 5/8 rojo	fina	oxidante	alisado-pulido sup. int. /ext.	pintado postcocción sup. ext / sup int.
TFS 334-2/4	puco	cuerpo	4/N negro	5YR 4/4 rojo 10YR 3/1 negro 7.5YR 5/4 ante	3/N sup. int. 4/N núcleo 7.5YR 5/4 engobe	fina	reductora	alisado-pulido sup. int. / ext.	engobado-pintado sup. ext. (pint. precocción) pulido-grafitado sup. int.
MN ^o 1	olla globular	cuerpo	7.5YR 5/3 marrón	2.5Y 8/1 blanco 10YR 3/1 negro 2.5YR 4/3 rojo	7.5YR 5/4 marrón	fina	oxidante	alisado-pulido sup. int. /alisado sup. ext.	pintado precocción sup. ext.
MN ^o 2	olla	cuerpo	4/N negro	2.5Y 8/2 amarillo pálido 10R 4/3 rojo 2.5Y 3/1 negro	5YR 5/6 rojo sup int 6/N gris 4/10B negro	fina	reductora	alisado-pulido sup. int. / alisado sup. ext.	pulido-grafitado sup. int. / pintado postcocción sup. ext. (deteriorado)
MN ^o 3	olla	cuerpo	4/N negro	2.5Y 3/1 negro 7.5YR 6/6 amarillo 2.5Y 8/2 blanco	6/N	fina	reductora	alisado-pulido sup. int. / alisado sup. ext.	pulido-grafitado sup. int. / pintado postcocción sup. ext.

Tabla 1. Características principales de los fragmentos cerámicos Aguada Portezuelo analizados por Microespectroscopía de Ramán (MSR).

Los espectros Ramán se obtuvieron con dos tipos de espectrómetros: dispersivo y de transformada de Fourier, ambos dotados de microscopio, en el Departamento de Química-Física, Universidad de Alicante, España. El empleo de este segundo tipo se hizo imprescindible cuando la muestra analizada presentaba fluorescencia al ser excitada con láseres en el visible.

El espectrómetro Ramán dispersivo (DSR) empleado ha sido uno de la firma Jobin-Ivon Horiba, modelo LabRam provisto de un microscopio confocal y de un láser de He-Ne de 17 mW, operando en el visible a 632.8 nm. A efectos de no dañar las muestras se emplearon filtros adecuados para rebajar la potencia del láser sobre dichas muestras. Se ha empleado un detector del tipo CCD (1054 x 256 pixeles) enfriado por efecto Peltier y una red de difracción de 600 l/mm.

El espectrómetro Ramán de transformada de Fourier (FTR) empleado ha sido uno de la firma Bruker, modelo RFS/100 con microscopio acoplado. Este equipo posee una fuente de excitación láser en el infrarrojo cercano (1064 nm, Nd-YAG) que lo hace especialmente adecuado para el análisis de muestras que presenten problemas de fluorescencia en el visible. Dispone de un detector de Ge refrigerado por nitrógeno líquido.

RESULTADOS ANALÍTICOS Y DISCUSIÓN

Los espectros Ramán registrados en las muestras TFS 334-4, TFS 334-2 y la MN^o2 sobre las pinturas de color rojo claramente muestran que el pigmento rojo está caracterizado por la presencia de hematita, α -Fe₂O₃. De acuerdo al agrupamiento cristalino al cual la hematita pertenece (D_{3d}⁶) pueden ser esperables espectros Ramán en las siguientes bandas: 225 y 498 cm⁻¹, y cinco E_g modos a 247, 293, 299, 412 y 613 cm⁻¹ (Pérez y Esteve-Tébar 2004). Asimismo, la hematita produce una banda muy fuerte a 1320 cm⁻¹ (Pérez y Esteve-Tébar 2004). La Figura 5a muestra los espectros obtenidos con Ramán dispersivo (DSR) para las muestras TFS 334-4 y MN^o2 sobre las pinturas rojas en donde se pueden observar las bandas típicas de la presencia de hematita. Adicionalmente, fue realizado

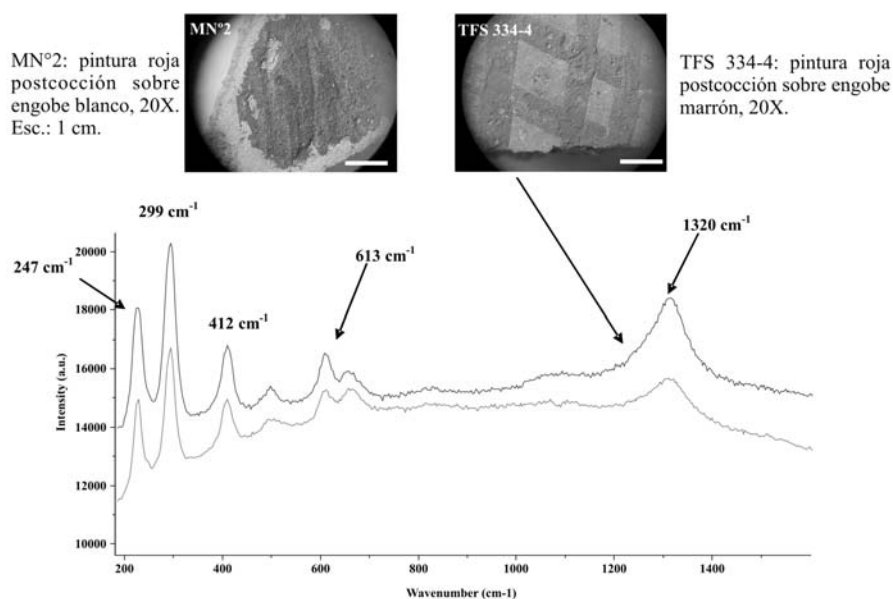
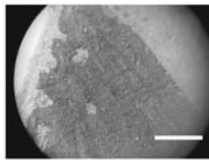


Figura 5a. Espectro Ramán con Transformada de Fourier (FT-Ramán) de las muestras MN^o2 y TFS 334-4 sobre la pintura roja mostrando las bandas de absorción correspondientes a la hematita (α -Fe₂O₃).

un análisis de DRX a la muestra MN² en donde se confirma la presencia de hematita como principal fase mineral (Figura 5b).

La Figura 6 muestra el espectro Ramán Transformada de Fourier (FTR) para la muestra TFS



M.N.º 2: pintura roja postcocción sobre engobe blanco, 20X. Esc.: 1 cm.

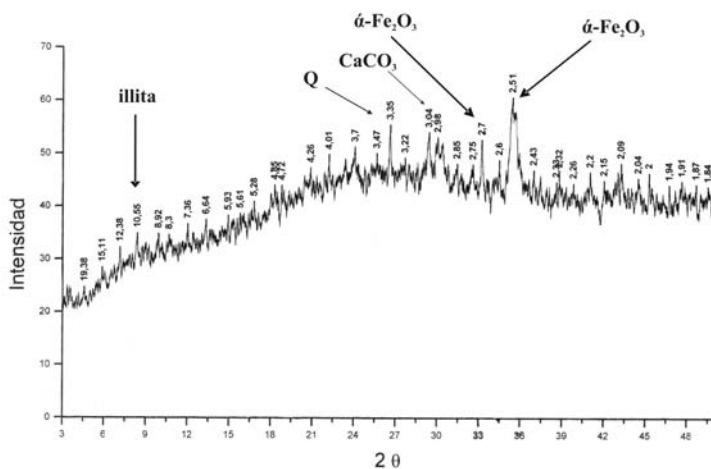


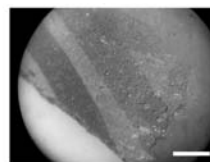
Figura 5b. Difractograma sobre la pintura roja de la muestra MN². Se observan los picos correspondientes a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), calcita (CaCO_3), cuarzo (Q) y el pico característico del mineral arcilloso illita.

334-2 en donde se determinó la presencia de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La muestra P25 (38) que contiene pintura de color negro en sus superficies interna y externa fue analizada por microespectroscopía de Ramán con Transformada de Fourier (FTR). En el espectro obtenido (Figura 7) se pudo determinar la presencia de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, en las bandas 299, 412 y 1320 cm^{-1} , conjuntamente con una banda ancha alrededor de los 645 cm^{-1} que se corresponde con la presencia de óxido de manganeso, MnO_2 . La presencia de altas concentraciones relativas de Mn (> 50%) para los pigmentos de color negro ha sido determinada previamente a través de microanálisis por EDS, habiéndose inferido la posible utilización de una combinación de minerales como la hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y la

pirolusita (Mn^{+4}O_2) para la elaboración de estos pigmentos de coloración negra. El espectro de Ramán (FTR) que se muestra en la Figura 7 coincide con estos análisis previos por EDS y confirma la presencia de una combinación de fuentes minerales para el origen del pigmento negro utilizado por los alfareros antiguos en la decoración de estas vasijas.

La Figura 8 muestra el espectro de Ramán con Transformada de Fourier (FTR) obtenido a partir del análisis de la pintura negra de la muestra MN¹ en donde se observa la banda de absorción, 645,10 cm^{-1} , característica del óxido de manganeso (MnO_2). La muestra MN¹ presenta pintura negra postcocción aplicada sobre la superficie externa (de color blanco) de las vasijas, ollas globulares. Esta superficie externa está caracterizada por presentar la aplicación por parte de los alfareros antiguos de un engobe de color blanco fijado por el proceso de cocción (De La Fuente *et al.* 2005b). Los resultados obtenidos están en concordancia nuevamente con los estudios de microanálisis por EDS realizados previamente sobre este tipo de pinturas (De La Fuente 2005; De La Fuente *et al.* 2005a, 2005b). Esta situación plantea inequívocamente la utilización de un



TFS 334-2: pintura roja postcocción sobre engobe marrón, 20X. Esc.: 1 cm.

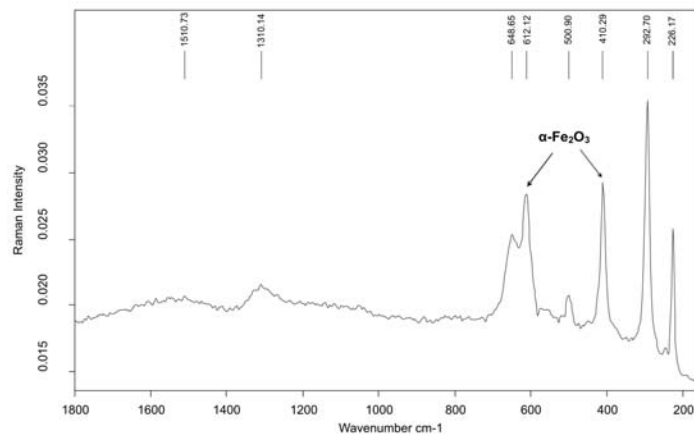
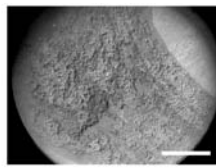


Figura 6. Espectro Ramán Dispersivo (DSR) de la muestra TFS 334-2 sobre la pintura roja mostrando las bandas de absorción correspondientes a la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).



P(25)38: pintura negra postcocción sobre engobe marrón, 20X. Esc.: 1 cm.

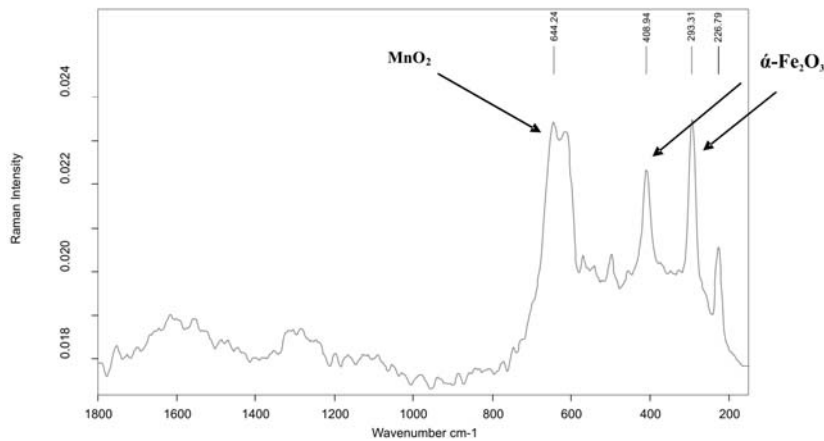
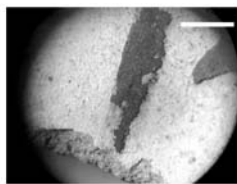


Figura 7. Espectro Ramán Dispersivo (DSR) de la muestra P(25)38 sobre la pintura negra mostrando las bandas de absorción del óxido de manganeso (MnO_2) y la hematita ($\alpha-Fe_2O_3$).



M.N.°1: pintura negra postcocción sobre engobe blanco precocción, 20X. Esc.: 1 cm.

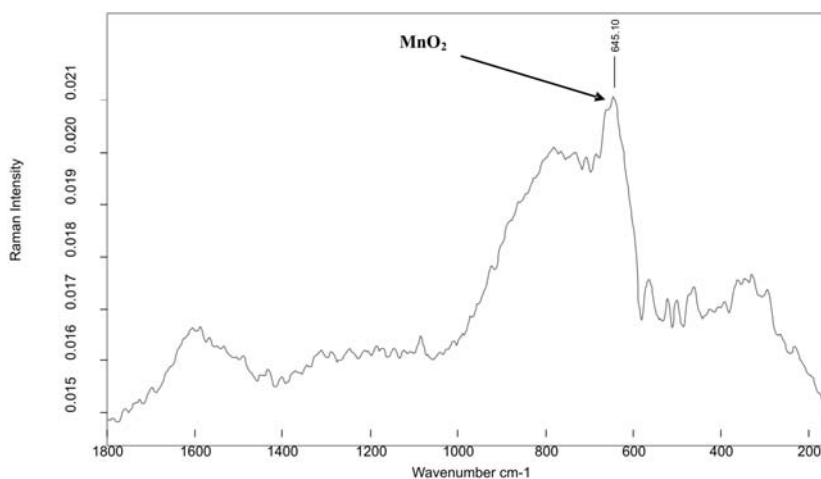


Figura 8. Espectro Ramán Dispersivo (DSR) de la muestra MN°1 sobre la pintura negra mostrando la banda de absorción del óxido de manganeso (MnO_2).

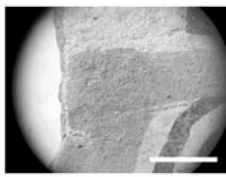
pigmento de origen mineral, probablemente se trate de la pirolusita ($Mn^{+4}O_2$)¹, para la elaboración de este tipo de pinturas postcocción o también llamadas "fugitivas" (ver De La Fuente 2005). Las pinturas postcocción o "fugitivas" son aquellas aplicadas en la etapa final de acabado o decoración de las vasijas cerámicas y están

caracterizadas por no haber sido sometidas al proceso de fijación térmico (cocción). Las soluciones coloidales (arcilla y constituyentes inorgánicos u orgánicos que originan el color) son aplicadas *a posteriori* del proceso de cocción y fijadas a temperatura ambiente. Es por ello que en general este tipo de pinturas se descascaran o exfolian muy fácilmente produciendo un deterioro rápido en las superficies externas de las vasijas originando un grave problema de conservación (ver De La Fuente 2005).

La MN°3 presenta pintura marrón (ocre) postcocción sobre un engobe blanco fijado por la cocción. Esta pintura postcocción posee las mismas características que las pinturas negras y rojas, exfoliándose muy fácilmente al tacto en condiciones no apropiadas de conservación. El análisis Ramán (FTR) produjo información sorprendente, nunca antes registrada para este tipo de pinturas, determinándose la presencia de un óxido de wolframio hidratado, tungstita ($WO_3 \cdot H_2O$), el cual se encuentra presente en la naturaleza y su color es amarillento.

La Figura 9 presenta el espectro Ramán (FTR) obtenido para este pigmento, con una banda en $787,87 \text{ cm}^{-1}$, el cual nuevamente posee una fuente de origen mineral aún no determinada. Es interesante observar que los estudios de

microanálisis por EDS efectuados previamente sobre este tipo de pinturas de color marrón determinaron concentraciones elementales de Fe relativamente altas (~30%), presencia de K (14%) y en concentraciones menores Ti y Ca (De La Fuente 2005; De La Fuente *et al.* 2005a: 72); habiéndose asociado previamente el



M.N.º3: pintura marrón (ocre) sobre engobe blanco precocción, 20X. Esc.: 1 cm.

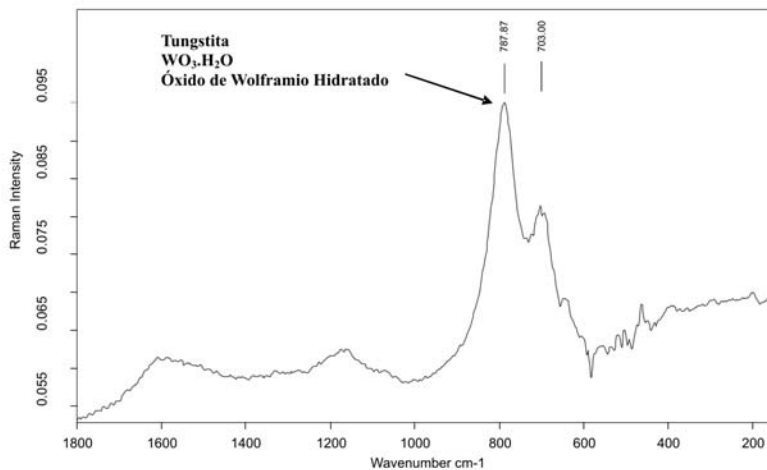


Figura 9. Espectro Ramán Dispersivo (DSR) de la muestra MNº3 sobre la pintura ocre (amarilla-marrón) mostrando la banda de absorción de la tungstita ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), óxido de wolframio hidratado.

alto porcentaje de Fe con la presencia de hematita. Estos nuevos análisis por microespectroscopía de Ramán presentan nueva información sobre la naturaleza química de estas pinturas ocre, advirtiéndonos sobre la utilización de un nuevo tipo de óxido natural (tungstita) para la elaboración de estos pigmentos.

El engobe blanco precocción, presente en numerosos fragmentos de alfarería Aguada Portezuelo, básicamente en sus superficies externas, presenta altos contenidos de Ca en su composición química (Bertolino *et al.* 2006; De La Fuente 2005; De La Fuente *et al.* 2005a, 2005b), con porcentajes relativos de este elemento alcanzando un 30% y la presencia de K en un 7% –ver Figura 3. La Figura 10 muestra imágenes de SEI (electrones secundarios) de la pasta y el engobe blanco en diferentes magnificaciones obtenidas a través de MBE. También se puede observar en esta figura el espectro EDS obtenido sobre el engobe y un mapeo elemental realizado sobre el Ca, Fe y K. Como mencionáramos en un estudio previo, el engobe blanco presenta ciertas particularidades en relación a las otras pinturas utilizadas para la decoración de estas cerámicas (De La Fuente *et al.* 2005a). Se observó que este engobe presenta exfoliaciones y descascaramientos muy notables afectando el grado de conservación de las piezas y fragmentos, principalmente debido a las diferencias en las tasas de

contracción entre el cuerpo de la vasija y la solución coloidal arcillosa que sirve de base al engobe blanco (De La Fuente *et al.* 2005a: 69). Ello produce un fenómeno que se denomina *crazing* en donde el engobe se microfragmenta luego de la cocción y posteriormente se desprende y exfolia conjuntamente con las pinturas postcocción que fueron aplicadas sobre el mismo (De La Fuente *et al.* 2005a: 69). Cuando se analizó el engobe blanco precocción presente en la muestra MNº1 por MSR se obtuvo una banda muy clara en 1087 cm^{-1} , correspondiente a la presencia de calcita (CaCO_3). La Figura 11 muestra el espectro de Ramán con Transformada de Fourier (FTR) obtenido para esta muestra. Es interesante observar, como mencionáramos anteriormente, que

el engobe blanco precocción es el que presenta la mayor variabilidad en su composición mineralógica, con una base elemental de altos porcentajes de Ca, destacándose la presencia de calcita (CaCO_3), de hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) y en algunos casos de gelenita ($\text{Ca}_2 \text{Al}_2\text{SiO}_7$) (Baldini *et al.* 2005; Bertolino *et al.* 2006; De La Fuente 2005), como fases minerales constitutivas de este engobe.

Estudio del proceso técnico denominado “grafitado”

Uno de los aspectos decorativos que ha fascinado a los investigadores que han trabajado con la cerámica Aguada Portezuelo es la obtención de las superficies internas negras plomizas básicamente observadas en las formas cerámicas pucos (González 1998). El efecto visual obtenido por los alfareros es tan particular que ha sido denominado en la literatura arqueológica clásica como “grafitado” (González 1998: 212). En trabajos anteriores se planteó la posibilidad de que este tipo de efecto decorativo fuera logrado a través de la utilización de algún pigmento con un precursor biogénico –origen orgánico– con altos contenidos de carbón (De La Fuente 2005; De La Fuente *et al.* 2005a). Los análisis realizados por MEB-EDS sobre una de estas superficies negras plomizas no arrojaron evidencia

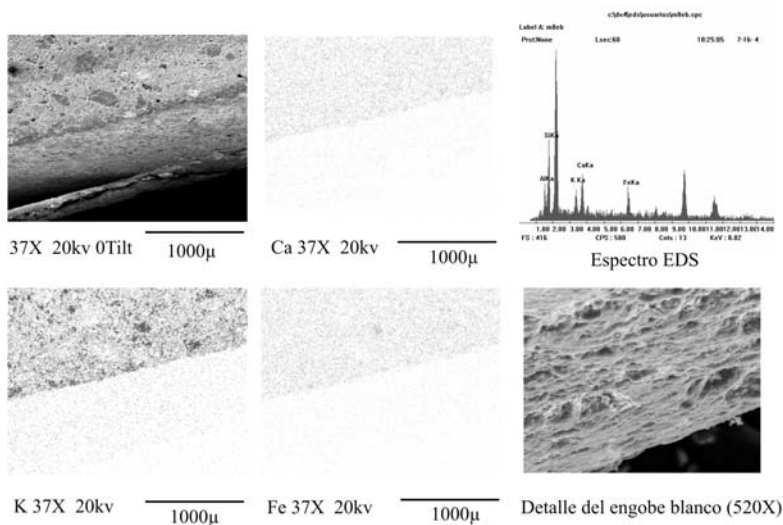


Figura 10. Microfotografías, espectro EDS y mapeo elemental del engobe blanco precocción en un fragmento cerámico Aguada Portezuelo. Se observa el pico de Ca en el espectro EDS y la distribución de los elementos K, Fe y Ca tanto en la matriz cerámica como en el engobe.

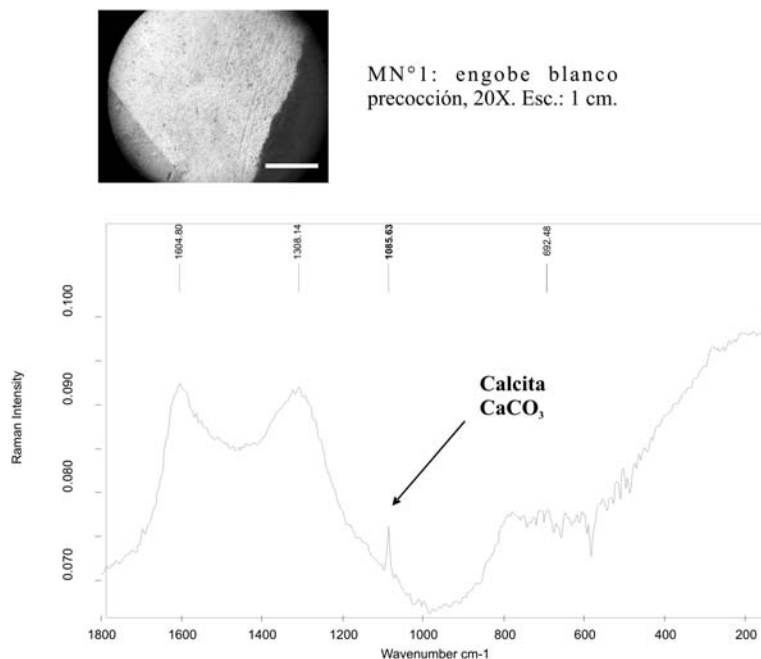


Figura 11. Espectro Ramán Dispersivo (DRS) de la muestra MN°1 sobre el engobe blanco mostrando la banda típica de la presencia de calcita (CaCO_3).

concluyente sobre la utilización de pigmentos inorgánicos (ver De La Fuente *et al.* 2005a: 72, Tabla 3, Gráfico 5), por lo cual se sospechaba la utilización de otro tipo de materiales –quizás elementos orgánicos- involucrados en la obtención de estas superficies negras plumizas. El análisis de los pigmentos negros obtenidos a partir de material biogénico quemado – también denominado en inglés *carbon black*- en alfarería arqueológica posee un fuerte antecedente en los estudios analíticos realizados tanto en la cerámica

del Sudoeste Americano correspondiente al Período Pueblo como en trabajos etnográficos con los grupos Tewa (Pueblo) a comienzos del siglo veinte² (Adams *et al.* 2002; Kay 1994; Speakman y Neff 2002; Stewart y Adams 1999; Stewart *et al.* 2002; van der Weerd *et al.* 2004).

En un intento por establecer y clarificar la utilización de pigmentos con precursores biogénicos – orgánicos- responsables del color negro de las superficies internas negras plumizas de los pucos Aguada Portezuelo se analizaron 3 muestras por MSR con Ramán dispersivo (DSR): TFS 334-2, TFS 334-4 y la muestra MN°3 (todas ellas superficies internas).

Los resultados obtenidos sobre la superficie interna de color oscuro de las muestras TFS 334-2 y TFS 334-4 indican la presencia en toda ella de carbón (grafito desordenado), mientras que el análisis de la superficie interna de la MN°3 reveló la presencia de carbón dispuesto en microdepósitos producto del procesado de la cerámica en los hornos (ver también van der Weerd *et al.* 2004: 1434 para un caso similar).

La Figura 12 presenta los espectros de Ramán (DSR) obtenidos de las superficies internas de color negro plumizo (“grafitado”), las cuales habían sido clasificadas previamente como posiblemente de origen orgánico sobre la base de la ausencia elemental de Fe y Mn. Estas superficies produjeron fuertes bandas de absorción Ramán alrededor de 1585 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} . La primera, llamada comúnmente la “banda G” surge de las vibraciones estrechas de los anillos poliaromáticos bien ordenados en la estructura del grafito planar (modo E_{2g}^2), y éste es el único rasgo visible en el grafito mineral bien cristalino (van der Weerd *et al.* 2004: 1433). La banda a 1350 cm^{-1} , conocida como la “banda D”, ocurre como un

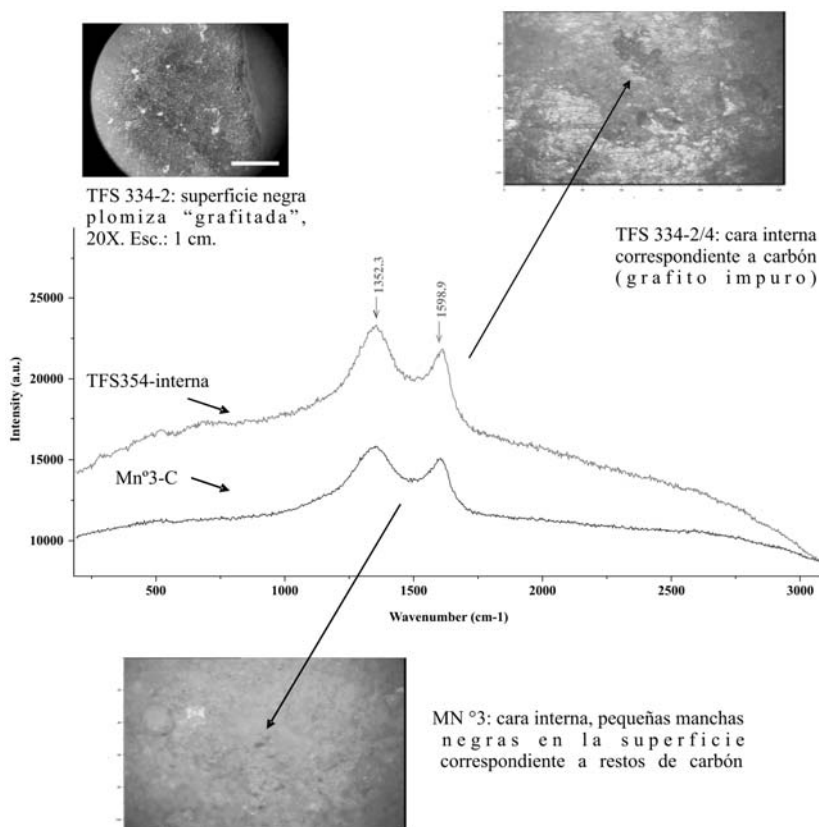


Figura 12. Espectro Ramán con Transformada de Fourier (FT-Ramán) de las superficies internas negras (pucos) de las muestras TFS 334-2/4 y de la MN³ mostrando las bandas de absorción bien características de las estructuras del grafito desordenado (bandas D y G). Se observan también microfotografías de las superficies mostrando las manchas producidas por el carbón. En el sector superior izquierdo se observa una fotografía con lupa binocular de este tipo de superficie, 20X.

resultado de los efectos intra-planares y la presencia de heteroátomos (modo A_{1g}) (van der Weerd *et al.* 2004: 1433). Se puede mencionar adicionalmente que la intensidad de la "banda D" tiende a aumentar a medida que el tamaño de las partículas del material carbonoso decrece y que el grado de desorden en la estructura del carbón incrementa (van der Weerd *et al.* 2004: 1433). Es interesante observar que en los casos arqueológicos y etnográficos estudiados entre los indios Pueblo, el análisis por MSR de fragmentos cerámicos arqueológicos y modernos pintados con pigmentos negros con base en carbón (derivados de una planta arbustiva resinosa) produjo las mismas bandas de absorción alrededor de 1580 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} (van der Weerd *et al.* 2004).

El análisis por microespectroscopía de Ramán de las superficies negras plomizas en las superficies internas de los pucos Aguada Portezuelo produjo por primera vez para la arqueología del Noroeste Argentino información significativa en la identificación de la utilización de precursores biogénicos –orgánicos- en

la elaboración de pigmentos de color negro. Esta característica bien conspicua –el efecto "grafitado"- en la producción de alfarería Portezuelo es producto de una secuencia técnica bien clara que involucró la utilización de alguna planta –aún no identificada- quemada previamente o durante la cocción de las piezas cerámicas y su posterior pulido y bruñido en las últimas etapas de la decoración.

Es interesante observar, como bien plantea van der Weerd *et al.* (2004), que la identificación positiva por MRS de la utilización de un precursor biogénico como las plantas en la elaboración de los pigmentos negros con base en carbón es posible gracias a que las estructuras de grafito desordenado producen bandas de absorción bien típicas y diferenciables de los otros pigmentos negros más comunes con base en carbón, por ejemplo, bitúmenes, kerógenos, vino negro y carbón vítreo (Bell *et al.* 1997; Burgio y Clark 2001; Jehlicka *et al.* 2003, entre otros). Adicionalmente, los pigmentos negros derivados de diferentes clases de huesos producen una banda típica correspondiente a la apatita biomineral (961 cm^{-1}), ausente en nuestros análisis por MRS (van der Weerd *et al.* 2004: 1433-1434).

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo se estudiaron a través de una técnica analítica no destructiva como la microespectroscopía de Ramán (MSR) diferentes tipos de pigmentos utilizados en la decoración de las vasijas cerámicas Aguada Portezuelo. Particularmente, se estudió la naturaleza química de los pigmentos de color rojo, negro y ocre (amarillo), todos ellos utilizados en la decoración de las superficies externas de estos ceramios y que presentan una característica singular: son pinturas aplicadas postcocción, o como también se las ha denominado, fugitivas, debido al ulterior

descascaramiento y exfoliación que se produce en las mismas. Adicionalmente, se estudió la naturaleza química de un engobe de color blanquecino precocción aplicado sobre las superficies externas de las vasijas y que sirve de soporte a las pinturas postcocción y que define en Aguada Portezuelo junto con éstas su marcada policromía, incluso en lo que se refiere a las pinturas en negativo jugando un rol importante en los diseños pintados por los alfareros Portezuelo. Otro aspecto estudiado por MSR fue la estructura molecular de las superficies internas negras plumizas de los pucos Aguada Portezuelo, clásicamente denominadas como "grafitadas" en la literatura arqueológica tradicional. Se sospechaba que para lograr este efecto visual los alfareros antiguos podrían haber utilizado pigmentos elaborados con precursores orgánicos. Complementariamente, los resultados alcanzados con MSR fueron comparados básicamente con aquellos obtenidos por MEB-EDS.

Los resultados alcanzados por MSR permiten establecer que para las pinturas rojas postcocción el principal pigmento utilizado fue la hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, un óxido de hierro con amplia distribución y presencia en la naturaleza. La presencia de hematita como fuente original de las pinturas rojas fue determinada por MSR a través de dos espectrómetros diferentes: FTR y DSR. Esto confirma los resultados obtenidos por DRX y a través de los análisis composicionales por EDS.

En el estudio de las pinturas negras postcocción, los altos contenidos elementales de Fe y Mn detectados por EDS en diferentes muestras fueron confirmados a través del análisis por MSR. Las pinturas negras analizadas produjeron información sobre la naturaleza química de los pigmentos y sobre las probables fuentes primarias a partir de las cuales se habrían obtenido. Los análisis por MSR determinaron la presencia de óxido de manganeso en una muestra, MnO_2 , y en otra muestra la presencia de MnO_2 conjuntamente con la presencia de hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, planteándose con altas probabilidades la utilización del mineral pirolusita (Mn^{+4}O_2) como fuente primaria de este pigmento. La presencia alternativa de hematita en algunas de las muestras en forma conjunta con el MnO_2 , plantea la posibilidad de que la hematita forme parte importante del coloide (mineral arcilloso) utilizado como vehículo del pigmento que origina el color negro.

El análisis de las pinturas ocre (amarillas) produjo información sorprendente en relación al tipo de pigmento utilizado para obtener este color. Se determinó por MSR la presencia de un óxido de

wolframio hidratado, **tungstita** ($\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), el cual se encuentra presente en la naturaleza y su color es amarillento. Los análisis por EDS no habían detectado concentraciones relativas altas para ningún elemento en particular (e.g., Fe). Si bien la presencia de tungstita es interesante desde el punto de vista de la utilización de un pigmento nuevo para lograr este color amarillento u ocre, los resultados presentados son preliminares y deben realizarse análisis adicionales sobre otras muestras que presenten estas mismas pinturas.

El estudio el engobe blanco precocción reveló la presencia de calcita (CaCO_3), y aunque estos resultados están confirmados por las altas concentraciones de Ca obtenidas por EDS, como se planteó anteriormente este engobe es el que presenta la mayor variabilidad en su composición mineralógica, lo que implica que los alfareros antiguos utilizaron diferentes recetas en su elaboración (Baldini *et al.* 2005; Bertolino *et al.* 2006; De La Fuente 2005).

Los resultados obtenidos por MSR sobre las superficies internas negras plumizas de los pucos Aguada Portezuelo permiten afirmar que en la decoración de las mismas se habría utilizado un precursor biogénico –orgánico– como por ejemplo, plantas. La identificación de las estructuras de grafito desordenado o carbón grafitico son las primeras evidencias espectroscópicas directas para la cerámica del Noroeste Argentino y son consistentes con la utilización de una sustancia compuesta por restos vegetales (plantas) quemados.

Esta sería la primera vez en que se podrían discriminar con una base científica analítica para el NOA las fuentes primarias de los pigmentos utilizados en inorgánicos y orgánicos, aunque como ha planteado van der Weerd *et al.* (2004: 1429) esta diferenciación no sería del todo apropiada para los pigmentos que dan color a las pinturas precocción.

Una línea de trabajo interesante es la posibilidad de poder identificar la presencia de ligantes o vehículos de origen orgánico (resinas, gomas naturales, sangre, etc.) en las pinturas postcocción, aunque hasta el momento no ha sido posible su detección. La información presente nos narra hasta ahora la utilización de vehículos y/o ligantes de origen mineral. Aunque, la utilización de técnicas complementarias como MEB-EDS, MSR, y particularmente IR y FT-IR en la búsqueda de la presencia de estos ligantes orgánicos pueden brindar información muy interesante sobre la

cadena operativa y las prácticas alfareras vinculadas con el proceso de decoración de las vasijas Aguada Portezuelo en el valle de Catamarca. Estas líneas analíticas pueden combinarse armoniosamente con un programa experimental que involucre la utilización de ligantes y pigmentos tanto orgánicos como inorgánicos a los efectos de poder calibrar analíticamente los resultados y compararlos posteriormente con los estudios de cerámica arqueológica.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. Néstor Kriscautzky por haber facilitado las muestras cerámicas Aguada Portezuelo analizadas en este trabajo. Los análisis por MEB-EDS fueron realizados en la Unidad de Actividad Química del Centro Atómico Constituyentes, C.N.E.A. (CAC-CNEA). Análisis complementarios fueron realizados en el Laboratorio de Microanálisis de la Universidad de San Luis. Los análisis por DRX fueron realizados en el Centro de Investigaciones Geológicas (CIG), CONICET, Universidad Nacional de La Plata, a cargo del Dr. Daniel Poiré. A la SECyT de la Universidad Nacional de Catamarca, por el apoyo financiero a través de un subsidio a proyectos de iniciación. Este trabajo es una versión ampliada de la ponencia que se presentó en el II Congreso Nacional y I Latinoamericano de Arqueometría, realizado en el mes de junio de 2007. En la discusión del mismo se recibieron numerosos comentarios que fueron sumamente útiles por parte de la Dra. María del Pilar Babot, Dra. Silvana R. A. Bertolino, Dra. Dánae Fiore, Dra. Mariel A. López y Dra. Mónica A. Berón. También queremos destacar los comentarios útiles en relación a los estudios por EPMA brindados por el Dr. Alberto Riveros De La Vega, FAMAFA, Universidad Nacional de Córdoba. Agradecemos también los comentarios vertidos por los evaluadores anónimos que ayudaron a mejorar la calidad de este trabajo.

REFERENCIAS CITADAS

- Adams, K. R., J. D. Stewart y S. J. Baldwin
2002 Pottery paint and other uses of rocky mountain Beeweed (*Cleome serrulata* Pursch) in the American Southwest: ethnographic data, archaeological record, and elemental composition. *The Kiva* 67: 339-362.
- Baldini, M. I., M. B. Cremonte, I. L. Botto y M. A. Díaz
2005 De Felinos, Pastas y Pigmentos. La Cerámica de Choya 68 desde una Perspectiva Arqueométrica. En *La Cultura de La Aguada y sus Expresiones Regionales*, editado por S. E. Martín y M. E. Gonaldi, pp. 87-105. EUDELAR, SECyT, Universidad Nacional de La Rioja, La Rioja.
- Bell, I. M., R. J. H. Clark y P. J. Gibbs
1997 Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (Pre ~1850 AD). *Spectrochimica Acta A* 53: 2159-2179.
- Bertolino, S., E. Barrionuevo, G. De La Fuente, A. C. Carreras, A. Laguens y J. A. Riveros
2006 Caracterización de piezas cerámicas de la Cultura Aguada (Catamarca, Argentina) mediante técnicas de Rayos X. *Actas del X Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de Rayos X (SARX 2006)*. En prensa.
- Burgio, L. y R. J. H. Clark
2001 Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta A* 57: 1491-1521.
- Ciliberto, E. y G. Spoto (editores)
2000 *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. Wiley-Interscience, Nueva York.
- Clark, R. J. H.
1999 An arts/science interface: medieval manuscripts, pigments, and spectroscopy. *Proceedings of the Royal Institution of Great Britain* 69: 151-167.
- Clark, R. J. H. y M. L. Curry
1998 The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found in Italian pottery fragments. *Journal of Molecular Structure* 440: 105-111.
- Clark, R. J. H. y P. J. Gibbs
1997 Non-destructive *in situ* study of ancient Egyptian faience by Raman microscopy. *Journal of Raman Microscopy* 28: 99-103.
- Clark, R. J. H., M. L. Curry y C. Laganara
1997a Raman microscopy: the identification of lapis lazuli on medieval pottery fragments from the South of Italy. *Spectrochimica Acta A* 53: 597-603.
- Clark, R. J. H., L. Curry, G. S. Henshaw y C. Laganara
1997b Characterization of brown-clack and blue pigments in glazed pottery fragments from Castel Fiorentino (Foggia, Italy) by Raman microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Raman Microscopy* 28: 105-109.

- Colton, H. S.
1953 Potsherds: *An Introduction to the Study of Prehistoric Southwestern Ceramics and their Use in Historic Reconstruction*. Museum of Northern Arizona, Bulletin 25. The Northern Arizona Society of Science and Art, Flagstaff, Arizona.
- Colton, H. S. y L. L. Hargrave
1937 *Handbook of Northern Arizona Pottery Wares*. Museum of Northern Arizona, Bulletin 11. The Northern Arizona Society of Science and Art, Flagstaff, Arizona.
- Coupry, C.
2000 Application of Raman microspectrometry to art objects. *Analisis* 28: 39-45.
- Cremonte, M. B., M. Baldini e I. L. Botto
2003 Pastas y colores. Un camino al conocimiento del estilo Portezuelo de Aguada. *Intersecciones en Antropología* 4: 3-16.
- David, A., H. G. M. Edwards, D. W. Farwell y D. L. A. De Faria
2001 Raman spectroscopic analysis of ancient Egyptian pigments. *Archaeometry* 43: 461-473.
- De La Fuente, G. A.
2005 Technical study of pigments and paintings in archaeological ceramics from Northwestern Argentine region: an archaeometrical approach and implications for their conservation through SEM-EDS. En *Materials Issues in Art and Archaeology VII*, editado por P. B. Vandiver, J. L. Mass y A. Murray, pp. 255-262. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **852**, Warrendale, PA.
- De La Fuente, G. A., N. Kriscautzky, G. Toselli y A. Riveros
2005a Petrología cerámica comparativa y análisis composicional de las pinturas por MEB-EDS de estilo Aguada Portezuelo (ca. 600-900 DC) en el valle de Catamarca (Noroeste Argentino). *Estudios Atacameños* 30: 61-78.
- De La Fuente, G. A., N. Kriscautzky y G. Toselli
2005b Petrología cerámica comparativa del tipo Aguada Portezuelo: aportes preliminares para su estudio en el valle de Catamarca. En *La Cultura de La Aguada y sus Expresiones Regionales*, editado por S. E. Martín y M. E. Gonaldi, pp. 107-128. EUDELAR, SECyT, Universidad Nacional de La Rioja, La Rioja.
- Dufilho, J. y C. Coupry
1992 Chemistry and Art. Methods of analysis in restoration. *Analisis* 20: 14-20.
- Edwards, H. G. M.
2001 Raman spectroscopy in the characterization of archaeological materials. En *Handbook of Raman Spectroscopy*, editado por I. R. Lewis y H. G. M. Edwards, pp. 1011-1044. Marcel Dekker, Nueva York.
- González, A. R.
1998 *Arte Precolombino. Cultura La Aguada. Arqueología y sus diseños*. Filmediciones Valero, Buenos Aires.
- Jehlička, J., O. Urban y J. Pokorný
2003 Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrochimica Acta A* 59: 2341-2352.
- Jian, Z., C. Wang y C. Xu
1998 Non-destructive in situ study of white and black coating on painted pottery sherds from Bancun site (Henan, China) by Raman spectroscopy. *Spectroscopic Letters* 31: 1431-1440.
- Kay, P. T.
1994 Analysis of five Anasazi mineral paint samples. *Pottery Southwest* 21: 1-8.
- Kriscautzky, N.
1996-1997 Nuevos aportes en la arqueología del valle de Catamarca. *Shincal* 6: 27-34.
- Kriscautzky, N. y J. Togo
1996 Prospección arqueológica en el valle central de Catamarca. Departamentos Valle Viejo, Capital, Fray Mamerto Esquiú, Paclín y Ambato. Actas y Memorias del XI Congreso Nacional de Arqueología Argentina (13º parte). *Revista del Museo de Historia Natural de San Rafael* XXV (1/4): 141-153.
- Kriscautzky, N. y D. Lomaglio
2000 ¿Aguada, o Aguadas? en el valle de Catamarca. *IV Mesa Redonda sobre la Cultura de La Aguada y su dispersión*, San Pedro de Atacama. Octubre 2000. Página web: <http://www.geocities.com/aguadamesaredonda/oaguadas/oaguadas.html> (20 Noviembre 2004).
- Kriscautzky, N., D. Lomaglio, F. Morales y H. Puentes
2005 Comentarios acerca del hallazgo de un entierro múltiple Aguada Inicial en el Rodeo-Dpto. Ambato-Catamarca. En *La Cultura de La Aguada y sus Expresiones Regionales*, editado por S. E. Martín y M. E. Gonaldi, pp. 299-306. EUDELAR, SECyT, Universidad Nacional de La Rioja, La Rioja.
- Kusch, M. F.
1991 Forma, diseño y figuración en la cerámica pintada y grabada de La Aguada. En *El Arte Rupestre en la Arqueología Contemporánea*, editado por M. Podestá, M. I. Hernández-Llosas y S. Renard, pp. 14-24. FECIC, Buenos Aires.
- 1996-1997 Estructura y diseño en la cerámica Portezuelo. *Shincal* 6: 241-248.
- Lomaglio, D. y N. Kristcautzky
2005 Deformaciones craneales en sitios Aguada del valle de Catamarca y sierras de Ambato. En *La Cultura de La Aguada y sus Expresiones Regionales*, editado por S. E. Martín y M. E. Gonaldi, pp. 293-298. EUDELAR, SECyT, Universidad Nacional de La Rioja, La Rioja.

- Pérez, J. M. y R. Esteve-Tébar
2004 Pigment identification in Greek pottery by Raman microspectroscopy. *Archaeometry* 46: 607-614.
- Shepard, A. O.
1976 *Ceramics for the Archaeologist*. Carnegie Institute of Washington, Publication 609, Washington, DC.
- Simon, A. W.
1996 Pottery and pigments in Arizona: Salado Polychrome. Paper presented at *Revelations beneath the surface: The science of art*, Arizona State University. 1996. Página web: <http://archaeology.asu.edu/vm/southwest/salado/index.htm> (15 Junio 2007).
- Smith, G. D. y R. J. H. Clark
2001 Raman microscopy in art history and conservation science. *Reviews in Conservation* 2: 92-106.
2004 Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Sciences* 31: 1137-1160.
- Speakman, R. J. y H. Neff
2002 Evaluation of painted pottery from the Mesa Verde region using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *American Antiquity* 67 (1): 137-144.
- Stewart, J. D. y K. R. Adams
1999 Evaluating visual criteria for identifying carbon- and iron-based pottery paints from the Four Corners region using SEM-EDS. *American Antiquity* 64 (4): 675-696.
- Stewart, J. D., K. R. Adams, G. J. Borradaile y A. J. MacKenzie
2002 Investigations of paints on Ancestral Puebloan black-on-white pottery using magnetic and microanalysis methods. *Journal of Archaeological Science* 29: 1309-1316.
- 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 Science* 31: 1429-1437.

NOTAS

1. Se infiere la utilización de la pirolusita ($Mn^{+4}O_2$) como mineral original por la ausencia de las líneas espectrales del Ba en los estudios de MEB-EDS (ver De La Fuente 2005).
2. Se ha reportado la utilización una planta quemada (*Cleome serrulata*), también denominada *guaco* en la elaboración de los pigmentos negros decorativos por parte de los Tewa para decorar las vasijas cerámicas (Adams *et al.* 2002). Se plantea que esta misma planta puede haber sido utilizada en la etapa decorativa de la producción del estilo cerámico blanco sobre negro de la cerámica del Sudoeste Americano (ver también Colton 1953; Colton y Hargrave 1937; Shepard 1976; Simon 1996; para otros estilos cerámicos en el Sudoeste Americano).

