

MICRO-ESPECTROMETRÍA RAMAN APLICADA AL ESTUDIO COMPOSICIONAL DE PIGMENTOS EN ARTEFACTOS Y MATERIAS PRIMAS (SO DE RÍO NEGRO Y NO DE CHUBUT, ARGENTINA)

RAMAN MICRO-SPECTROMETRY APPLIED TO THE
COMPOSITIONAL STUDY OF PIGMENTS IN ARTIFACTS AND RAW
MATERIALS (SW OF RIO NEGRO - NW OF CHUBUT, ARGENTINA)

Cristina Bellelli

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina
crisbellelli@yahoo.com.ar

Mariana Carballido Calatayud

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina
Universidad de Buenos Aires, Argentina
mcarballidocalata@hotmail.com

Guadalupe Arzadún

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina
guadalupe.arzadun@gmail.com

Andes vol. 35 núm. 2 367 390 2024

Instituto de Investigaciones en Ciencias
Sociales y Humanidades
Argentina

Recepción: 08/11/2023
Aprobación: 02/05/2024

Resumen: En este trabajo se busca ampliar el conocimiento de la composición de pigmentos presentes en superficies de artefactos y ecofactos y de las potenciales materias primas disponibles de forma local que se suman a lo ya conocido sobre las recetas pigmentarias en el arte rupestre patagónico. Empleando un micro espectrómetro Raman, se analizaron nueve artefactos y ecofactos arqueológicos recuperados en sitios del bosque de Río Negro y de la estepa de Chubut. Además, se procesaron cinco muestras de potenciales materias primas, halladas en la última de estas áreas. Los espectros obtenidos fueron analizados mediante el programa LabSpec, con la base de datos de BioRad. Coincidiendo con trabajos previos, se observa que la hematita y otros óxidos de hierro son los principales responsables de la coloración de los artefactos. Por otra parte, los fragmentos de roca resultaron ser materias primas potencialmente utilizables. Sus composiciones coinciden con las de las pinturas rupestres y como caso especial, se presenta la muestra de roca verde brillante ya que hasta el momento no se reconoció el uso de malaquita o de crisocola como parte de las mezclas pigmentarias tanto en el bosque como en la estepa, lo que muestra la posibilidad de que existan nuevas recetas en los pigmentos, aún no detectadas.

Palabras clave: Espectroscopía Micro-Raman, Patagonia, Pigmentos, artefactos, Artefactos arqueológicos.

Abstract: This study aims to expand the knowledge of the composition of pigments present on the surfaces of artifacts and ecofacts, as well as the potential locally available raw materials, adding to what is already known about pigment recipes in Patagonian rock art. Using a micro Raman spectrometer, nine

archaeological artifacts and ecofacts recovered from sites in the forests of Río Negro and the steppes of Chubut were analyzed. Additionally, five samples of potential raw materials, found in the latter area, were processed. The spectra obtained were analyzed using the LabSpec program and the BioRad database. In line with previous studies, hematite and other iron oxides were identified as the main contributors to the coloration of the artifacts. Furthermore, rock fragments were found to be potentially usable raw materials. Their compositions match those of the rock paintings, with a special case presented by a bright green rock sample, as neither malachite nor chrysocolla have been previously recognized as part of pigment mixtures in either the forest or the steppe. This suggests the possibility that new pigment recipes, yet to be detected, may exist.

Keywords: Micro-Raman spectroscopy, Patagonia, Pigments, Archeological artefacts.

Introducción

En un trabajo que reseña exhaustivamente la producción escrita en el lapso 2004 -2015 sobre la aplicación de la espectroscopía Raman para la identificación de los minerales y los procesos de degradación de pigmentos presentes en objetos arqueológicos y artísticos, Bersani y Lottici destacan la capacidad de la técnica para “... *estudiar muchos tipos diferentes de materiales, desde cristalinos a amorfos, orgánicos e inorgánicos, incluso cuando son en gran medida heterogéneos, gracias a su resolución espacial micrométrica*” (Bersani y Lottici, 2016, pág. 499)^[1]. Estos autores destacan, entre otras ventajas, que es una técnica no destructiva, que las mediciones toman poco tiempo, que no es necesario tratar previamente el material a analizar y que puede hacerse tanto en laboratorio como por medio de equipamientos portátiles.

La posibilidad que otorga la espectroscopía Raman para conocer la composición química y estructural de muestras de origen arqueológico, algunas veces en combinación con otras técnicas, dio lugar a que se la utilizara para caracterizar los pigmentos utilizados en los motivos rupestres de diferentes sitios arqueológicos de Patagonia y, en menor medida, en aquellos presentes en la superficie de otro tipo de evidencia.

En el primero de los casos, la técnica fue utilizada mayormente para conocer la composición de los motivos rupestres y de los artefactos usados para su confección. Así, se presentaron los resultados de dos “*crayons*” de la cueva Loncomán (Río Negro) (Maier, de Faria, Boschín, Parera y del Castillo Bernal, 2007), muestras de polvo pigmentario recuperado en la excavación del alero Carriqueo (Río Negro) (Darchuk, Tsybrii, Worobiec, Vázquez, Palacios, Stefaniak, Gatto Rotondo, Sizov y Van Grieken, 2010), “*crayons*” y fragmentos de rocas pigmentarias de excavaciones de numerosos sitios de Río Negro (Boschín, Maier y Massaferró, 2011). En este mismo trabajo sus autoras presentan los resultados de muestras tomadas directamente de los motivos rupestres y, además, analizaron la fracción orgánica. Los pigmentos recuperados en excavaciones de sitios de la cuenca del lago Traful (Neuquén) han sido analizados por medio de Raman y otras técnicas (Aldazábal, Reinoso, Custo, Cerchetti, Halac, Polla y Freire, 2019; Aldazábal, Silveira, López, Custo, Reinoso y Cerchetti, 2016; Reinoso, Freire, Halac, López y Aldazábal, 2021).

A esta línea de trabajo también contribuyeron Rousaki, Bellelli, Carballido Calatayud, Aldazábal, Custo, Moens, Vandenabeele y Vázquez (2015) con el estudio de las pinturas del Alero Larivière (Neuquén) y numerosos fragmentos pigmentarios de sitios de Traful (Neuquén) y del valle del río Manso (Río Negro). Rousaki, Vázquez, Aldazábal, Bellelli, Carballido Calatayud, Hajduk, Vargas, Palacios,

Vandenabeele y Moens (2017) publicaron los resultados de las mediciones realizadas *in situ* con un equipamiento portátil sobre las pinturas de sitios de Traful (Neuquén), Valle Encantado (Río Negro), Bariloche (Río Negro), valle del río Manso (Río Negro) y Piedra Parada (valle medio del río Chubut). Sobre la base de este relevamiento Rousaki, Vargas, Vázquez, Aldazábal, Bellelli, Carballido Calatayud, Hajduk, Palacios, Moens y Vandenabeele (2018) se centraron en analizar los productos de alteración y acreciones de sitios de Traful y Piedra Parada y en Rousaki, Bellelli, Carballido Calatayud, Vargas, Hajduk, Palacios, Vázquez, Moens y Vandenabeele (2021) realizaron la comparación entre resultados brindados por el equipo portátil y la determinación en laboratorio de muestras extraídas de motivos rupestres de sitios de Piedra Parada.

Recientemente Gurin, Mazzuca, Gómez Otero y Maier (2021) aportaron información sobre un sitio ubicado en el valle inferior del río Chubut y determinaron rocas pigmentarias. En la provincia de Santa Cruz el método fue utilizado por Brook, Franco, Cherkinsky, Acevedo, Fiore, Popee, Weimar III, Nehere, Evanse y Salguero (2018) y por Frank, Gheco, Halac, Mastrangelo, Landino, Paunero y Marte (2020). El primero de estos trabajos se ocupa de determinar la composición de las pinturas del sitio Viuda Quenzana, que también fueron datadas por AMS, mientras que en el segundo se analizaron los motivos de la localidad arqueológica La María. Ozan, Oriolo, Castro y Latorre (2020) llevaron adelante un completo programa experimental sobre la base de información de Patagonia en el que, además, evaluaron las ventajas y desventajas del método y en Ozan, Oriolo, Gutiérrez, Castro Esnal, Latorre, Castro y Fazio (2023) se integró este programa con el estudio de dos sitios del suroeste de Chubut. Finalmente, en este congreso fueron presentados los trabajos de Romero Villanueva, Sepúlveda y Barberena (2023) y de Gutiérrez, Castro y Castro Esnal (2023) en que se utilizó Raman para determinar los pigmentos de los motivos de la cueva Huenul 1 (Neuquén) en el primer caso, y los de los sitios de Alero Beleiro (suroeste de Chubut) en el segundo.

Si bien son mayoría los estudios que se centraron en los pigmentos usados para realizar los motivos de arte rupestre a través de Raman, también se ha aplicado el método en artefactos, ecofactos y restos humanos recuperados en sitios patagónicos. Así, Darchuk, Stefaniak, Vázquez, Palacios, Worobiec y Van Grieken (2009), analizaron los pigmentos de variados colores depositados sobre huesos de un niño recuperados en el alero Carriqueo (Neuquén), Tomasini, Favier Dubois, Little, Centeno y Maier (2015) analizaron las líneas rojas y negras presentes en algunos huesos de un esqueleto proveniente de un sitio de la costa rionegrina (Cima de los Huesos) y Darchuk (2012), en un informe inédito, determinó la composición del pigmento adherido sobre dos huesos de un esqueleto del sitio Población Anticura (valle del río Manso, Río Negro). Boschín *et al.*, 2011,

además de los estudios mencionados realizados sobre materias primas pigmentarias y muestras de motivos de Río Negro, analizaron también artefactos con pigmentos adheridos. En el área del lago Traful (Neuquén) Aldazábal, Reinoso, Freire, Halac, Polla y Custo (2015) determinaron la composición de tiestos cerámicos recuperados en tres sitios de la región y Reinoso *et al.*, (2021) completaron estos estudios y los mencionados sobre pinturas y pigmentos, con los realizados sobre molinos, guijarros con pintura y tiestos cerámicos.

Dos trabajos publicaron resultados obtenidos a partir de la aplicación de Raman a artefactos y ecofactos de nuestras dos áreas de investigación. Bellelli, Marchione y Vázquez (2015) analizaron la superficie de fragmentos de cueros con manchas rojizas e instrumentos líticos con sustancia adherida de coloración rojiza de un sitio del valle de Piedra Parada y Rousaki *et al.*, (2015) lo hicieron con molinos, fragmentos de valva de molusco y una cuenta de collar provenientes de dos sitios del valle del río Manso.

Los resultados que acá se presentan suman información a este panorama patagónico reseñado y plantean algunos nuevos interrogantes que se unen a los que desde hace unos diez años venimos generando en colaboración con el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Gante (Bélgica). Los trabajos producto de esta interrelación se centraron principalmente en la determinación físico-química de pigmentos y alteraciones de las pinturas en sitios con arte rupestre y unos pocos artefactos recuperados en excavaciones en dos de las áreas de investigación en que trabaja nuestro equipo: valle del río Manso inferior (Río Negro) y valle medio del río Chubut (área Piedra Parada) (Bellelli *et al.*, 2015, Rousaki *et al.*, 2015, 2016, 2018 y 2021). Con anterioridad a esta colaboración y en el marco del DOPRARA (Programa de Documentación y Preservación del Arte Rupestre Argentino) radicado en el INAPL (Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano) junto con el Instituto Canadiense de Conservación se obtuvieron resultados por medio de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X (Helwig 2004, Wainwright, Helwig, Podestá y Bellelli, 2000).

Los resultados de los análisis que se presentan aquí se hicieron gracias a la colaboración establecida con el Laboratorio de Termocronología, Geocronología y Paleomagnetismo S.A. (LA.TE Andes) de Vaqueros, Salta, en el marco de la convocatoria conjunta abierta a equipos de investigación de CONICET que en 2022 llamaron ambas instituciones.

Esta colaboración con LA.TE se nos presentó como una oportunidad para cumplir con el objetivo de ampliar el conocimiento de la composición de pigmentos presentes en superficies de artefactos y ecofactos y de las potenciales materias primas disponibles de forma

local y, además, nos permite ampliar la base de datos que hemos generado con los trabajos previos, en los que nos habíamos concentrado sobre todo en el análisis de las manifestaciones rupestres presentes en los sitios arqueológicos. Además, pudimos determinar la existencia o no de pigmento sobre algunos artefactos que nos generaban dudas.

La muestra

Se procesaron por medio de microespectrometría Raman nueve artefactos y ecofactos arqueológicos recuperados en los sitios Población Anticura y Paredón Lanfré del valle del río Manso inferior (Río Negro) en ambiente de bosque y los sitios Campo Cretton 1, Campo Moncada 2 y Campo Cerda 1 (en los cuales la conservación de la evidencia orgánica es excelente) en el valle medio del río Chubut (Piedra Parada), en ambiente de estepa. Se analizaron, además, cinco hallazgos aislados de diversas rocas de tamaño guijarro o guijón (16 a 64 mm y 64 a 256 mm, de acuerdo con la escala de Udden-Wenworth, en Teruggi 1982) provenientes de esta misma región (Figura 1 y Tabla 1).

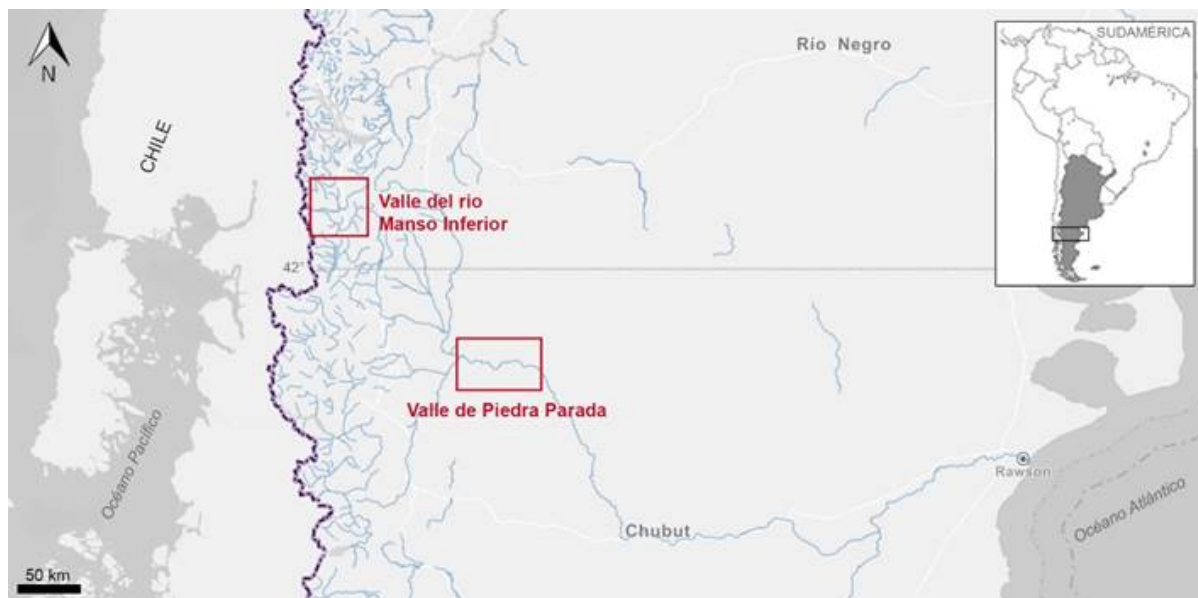


Figura 1

Ubicación de las dos áreas de estudio de donde provienen los artefactos y ecofactos analizados.

Fuente: elaboración propia.

Las muestras consisten en un tallo leñoso con un extremo carbonizado y coloración rojiza en buena parte de su superficie (*Berberis* sp.) (Figura 2a), un caparazón de gasterópodo con coloración rojiza en su interior (Figura 2b), un fragmento de caparazón de piche (*Zaedyus pichiy* sp.) con residuos rojizos que sugieren su uso como artefacto para preparar la pintura en la

superficie interna (“¿paleta?”) (Figura 2c) y un trozo pequeño de roca extraído del pasivo de un artefacto de molienda cuya superficie superior está alisada y tiene abundantes residuos rojizos que también podría haber sido usada como “paleta” (Figura 2d), todos recuperados en contextos del Holoceno tardío del valle de Piedra Parada (Campo Cretton 1, Campo Cerda 1 y Campo Moncada 2) (Tabla 1) (Bellelli 1994; Bellelli, Carballido Calatayud y Fernández 2007; Pérez de Micou, 1980). Se analizaron los fragmentos de rocas verde, amarillo y de distintos tonos de rojo para conocer su posible utilidad como materia prima para la preparación de las pinturas, habida cuenta de la abundancia de este tipo de rocas en toda la región (Figura 2e, f, g, h, i) (Tabla 1). Finalmente, se procesaron cinco tiestos muy pequeños provenientes también de contextos del Holoceno tardío del sitio Paredón Lanfré (valle del río Manso inferior) con el propósito de conocer la composición de la pintura o engobe de sus superficies externas. Dos de ellos tienen una tonalidad rojiza que cubre la superficie externa (Figura 2l y n) mientras que en los otras tres se observan bandas más oscuras que atraviesan las piezas (Figura 2j, k y m) (Tabla 1) (Bellelli 2020, Fernández, Carballido Calatayud, Bellelli y Fernández, 2019).



Figura 2

a) Posible “atizador” de *Berberis* sp. con mancha rojiza a lo largo (Pérez de Micou 1980). b) Pequeño gasterópodo con mancha rojiza en el interior (inédito). c) Fragmento de caparazón de *Zaedyus pichiy* sp. con adherencia rojiza en superficie interna (posiblemente usada para preparar la pintura, “paleta”) (Bellelli, 1994). d) Roca plana (molino) con adherencia rojiza en cara plana, posiblemente con la misma función que la pieza anterior (Bellelli, 1994; Bellelli et al., 2007). e-i) Fragmentos de rocas que en forma de guijarros o guijones están disponibles en todo el valle, posible materia prima para la preparación de las mezclas pigmentarias (inéditos). j) Tres fragmentos de un mismo tiesto que remontan (Fernández et al., 2019; Bellelli, 2020). k) Tiesto. Superficie externa con dos franjas rojas de diferentes tonalidades (Fernández et al. 2019, Bellelli, 2020). l) Tiesto. Superficie externa con engobe o pintura rojiza (Fernández et al. 2019, Bellelli, 2020). m) Tiesto. Superficie externa con dos franjas de diferentes tonos de rojo (Fernández et al., 2019; Bellelli, 2020). n) Tiesto. Superficie externa con engobe o pintura rojiza (Fernández et al., 2019; Bellelli, 2020).

Fuente: elaboración propia.

Tabla 1

	ARTEFACTO/ ECOFAC TO	SITIO	CRONOLOGÍA	MUNSELLSOIL COLOR CHART (1994)	FIGURAS	RESULTADOS RAMAN
PIEDRA PARADA (valle medio del Río Chubut, Chubut)	a. Tallo leñoso	Campo Cretton 1	sin datos	10R 3/4 rojo oscuro	2a / 3a	carbón
	b. Gasterópodo	Campo Moncada 2	1330±50 AP	2.5YR 5/8 rojo	2b / 3a	carbón
	c. Fragmento placa caparazón de piche	Campo Cerde 1	algo posterior a 580±60 AP	2.5YR 5/4 marrón rojizo	2c / 3b	óxido de hierro
	d. Roca plana (molino)	Campo Cerde 1	sin datos	10R 4/6 rojo	2d / 3b	hematita
	e. Fragmento roca (rojiza)	cercanía Campo Cerde 1	no corresponde	2.5YR 5/6 rojo	2e / 4b	hematita
	f. Fragmento roca (amarilla)	cercanía Campo Cerde 2	no corresponde	10YR 7/6 amarillo	2f / 4a, 4b	anatasa y hematita
	g. Fragmento roca (verde)	Barda Blanca: cañadón de las columnas	no corresponde	0.3BG verde brillante	2g / 5a	cuarzo y un compuesto con cobre (posiblemente malaquita o crisocola)

	h. Fragmento roca (rojiza)	Barda Blanca: cañadón de las columnas	no corresponde	2.5YR 4/4 marrón rojizo	2h / 5b	óxido de hierro y manganeso
	i. Fragmento roca (rojiza)	Barda Blanca: cañadón de las columnas	no corresponde	10YR 6/8 amarillo marrón	2i	óxido de hierro
Valle inferior del río Manso (Río Negro)	j. Tiesto	Población Anticura	300±50 AP	5YR 3/1 gris muy oscuro	2j / 6a	carbón
	k. Tiesto	Paredón Lanfré	entre 1000 y 300 años AP	2.5YR 3/4 marrón rojizo oscuro - 2.5YR 4/6 rojo	2k / 6b	carbón en ambas franjas y, además, óxido de hierro en la franja roja
	l. Tiesto	Paredón Lanfré	entre 1000 y 300 años AP	10R 4/8 rojo	2l / 6c	hematita
	m. Tiesto	Paredón Lanfré	entre 1000 y 300 años AP	2.5YR 3/4 marrón rojizo oscuro - 10R 4/8 rojo	2m	carbón en la franja oscura y sin determinación en la franja clara
	n. Tiesto	Paredón Lanfré	entre 1000 y 300 años AP	2.5YR 3/6 rojo oscuro	2n	hematita y carbón

Se vuelca la información referida al sitio en que se recuperó cada pieza, la cronología, la tonalidad, la referencia a la figura en la que se ilustra cada una de ellas y los resultados obtenidos.

Fuente: elaboración propia.

Metodología

Se utilizó un microespectrómetro Raman HoribaXploRA PLUS, montado en microscopio Olympus con una cámara externa Infinity2 Lumenera que permite la visualización del punto de interés. Se utilizó un láser de 532 nm, con filtro de 25% para disminuir la intensidad de este, dado que las muestras contienen carbón y óxidos de hierro que son sensibles a la energía del láser. En cuanto a los parámetros de medición, se utilizó una grilla de 1200 gr/mm, un tiempo de adquisición por espectro de 10 segundos, con 3 acumulaciones y apertura de láser que permite analizar un área de 2 a 5 μm . Los espectros fueron analizados y procesados mediante el programa LabSpec, con la base de datos de BioRad disponible en dicho programa para la comparación con espectros de referencia. Los espectros se obtuvieron en el rango de 100 a 3000 cm^{-1} recortando algunos en distintos valores de Raman Shift en los casos en los que se necesitó mayor detalle. Los programas utilizados, permiten realizar una corrección automática de la fluorescencia aplicando una línea de base. También se utilizó la base de datos RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry (Lafuente, Downs, Yang y Stone, 2015) disponible en internet y las tablas publicadas por Frezzotti, Tecce y Casagli (2012).

Resultados

Los artefactos analizados fueron todos recuperados en contextos datados entre 1300 y 300 años AP en coincidencia con el lapso estimado para el inicio y desarrollo de las manifestaciones pictóricas en ambas regiones (ver las referencias de la Tabla 1). Los provenientes de los tres sitios de Piedra Parada se integran a la base de datos de instrumentos líticos con adherencias en sus filos, fragmentos de vellones, pelos, cueros que son desechos de la manufactura de otros artefactos en los que los pigmentos posiblemente hayan sido usados en el proceso de sobado/curtido y que revelaron la presencia de hematita y carbón o bien el análisis no ofreció ningún resultado (Bellelli *et al.*, 2015) y los resultados obtenidos para los tiestos del valle del río Manso contribuyen a ampliar la base de datos de artefactos con pigmento tales como una cuenta de collar, cuatro fragmentos de conchilla y tres instrumentos de molienda con pigmento adherido presentados en Rousaki *et al.*, 2015 y que fueran recuperados en el sitio mencionado y en Población Anticura.

En las Figuras 3, 4, 5 y 6 se presentan los espectros correspondientes a once de las catorce piezas analizadas, que son los más representativos por manifestar la variedad de la composición mineralógica y por tener una buena resolución. La línea negra ilustra los espectros obtenidos en estas muestras, para cada uno de los

artefactos (en negro) y en la parte superior de cada imagen (en rojo) se vuelca la comparación con el espectro de referencia de carbón (C), hematita (Fe_2O_3), anatasa (TiO_2), cuarzo (SiO_2), óxido de hierro (Fe_2O_3) o manganeso (Mn), según correspondiera, de la base de datos BioRad. En los espectros que presentan más de un componente, como sucede en las muestras de las figuras 5a y 6b, sólo se vuelca el obtenido y se señalan a qué corresponde cada banda Raman. Se incluye también una microfotografía con un punto rojo que señala el lugar de la pieza donde se realizó el análisis.

La Figura 3 ilustra los espectros correspondientes a los cuatro artefactos recuperados en los sitios del área de Piedra Parada (ver Tabla 1). En la parte inferior de la Figura 3a se presenta el espectro correspondiente al tallo de calafate posiblemente usado como atizador ilustrado en la Figura 2a. En este caso la determinación realizada respondía a la pregunta acerca de si esa mancha rojiza que cubre buena parte del tallo, de color rojo oscuro^[2], se debe o no a la presencia de hematita u óxido de hierro. Se determinó carbón por la presencia de las bandas con valores cercanos a 1330 y 1560 cm^{-1} . No se descarta la existencia de óxidos de hierro que podrían estar enmascarados debido a que suelen presentar intensidades bajas, mientras que las bandas del carbón suelen aparecer fácilmente; además el espectro en cuestión posee mucha fluorescencia. Entonces es probable que, entre la matriz composicional del palo, la presencia de carbón y si el óxido de hierro es una capa delgada, no lo podemos detectar en el espectro Raman. La misma situación puede haberse dado en el caso del gasterópodo (rojo) (Figura 2b) cuyo espectro se presenta en la parte superior de la Figura 2a, en cuyo interior se observa una mancha roja que fue determinada como carbón.

En la Figura 3b se presentan los espectros obtenidos de las adherencias que tienen las superficies del fragmento de caparazón de piche (*Zaedyus pichiy* sp) con pigmento en su interior y la roca con abundante pigmento sobre la cara plana, que sugieren su uso como soportes para la preparación y uso de las pinturas (posibles "paletas") (Figura 2c y d, marrón rojizo y rojo respectivamente). En el primer caso se obtuvo un espectro Raman con baja resolución, donde se determinaron bandas que corresponden a óxido de hierro^[3] mientras que en el segundo caso se determinó la composición del polvo raspado de la "paleta" y el resultado fue hematita.

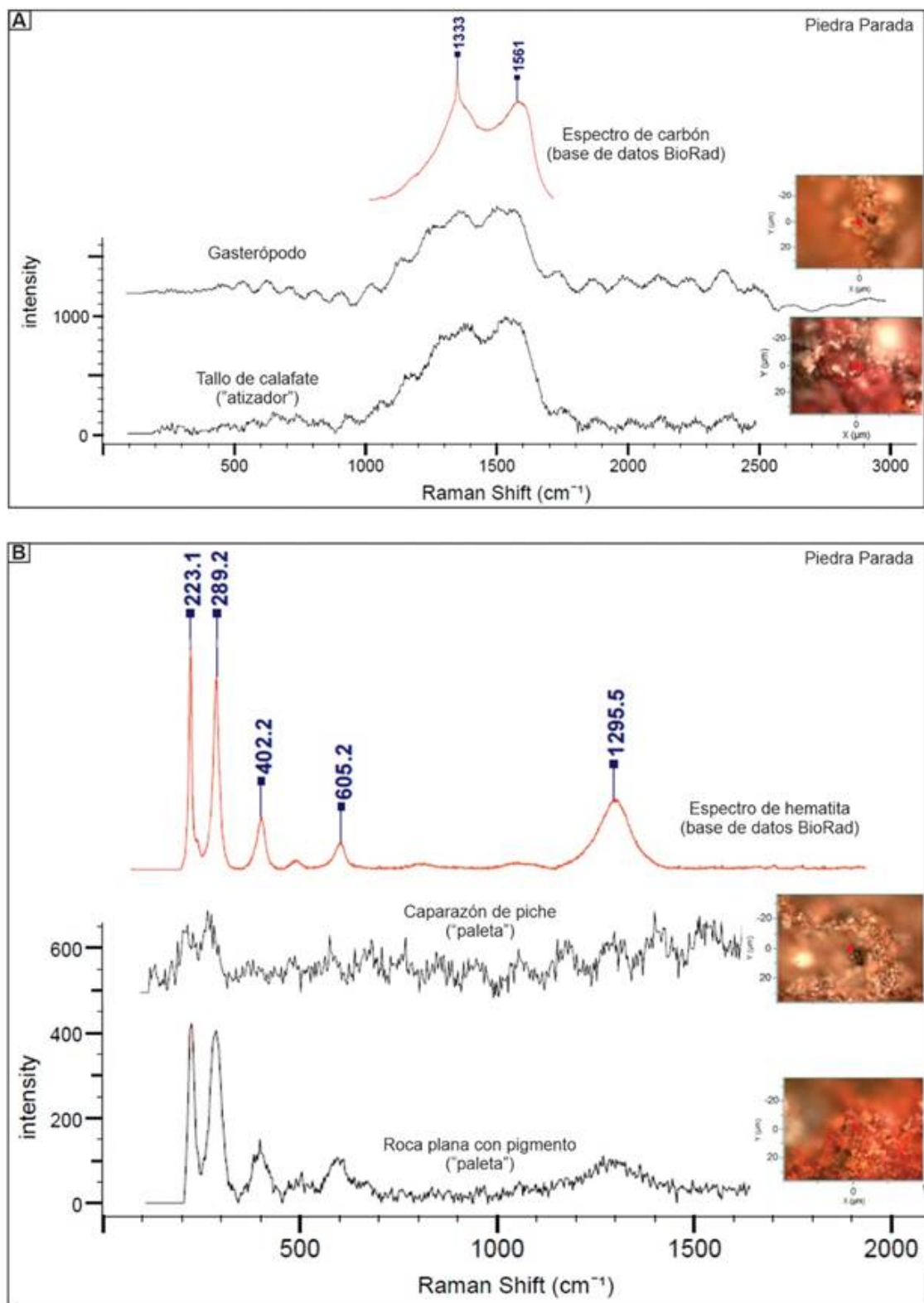


Figura 3

- a) Espectros Raman obtenidos del tallo leñoso (atizador) y del gasterópodo donde se determinó carbón, con las micro-fotografías en las que se indica con un punto rojo dónde se realizó el análisis. La línea roja es la comparación con el espectro de carbón de la base de datos BioRad. b) Espectros Raman de los dos artefactos con adherencias rojizas (caparazón de piche y molino de piedra) en los que se determinó hematita. Arriba, la línea roja es la comparación con el espectro de hematita de acuerdo con la base de datos BioRad.

Fuente: elaboración propia.

Otro de los objetivos de este trabajo es determinar la capacidad de ciertas rocas para ser usadas como pigmentos que, en forma de guijarros y guijones son muy abundantes en el valle de Piedra Parada, y de las que hasta el momento solo se cuenta con una determinación realizada por Gurin *et al.*, (2021) sobre un fragmento de roca verde recuperada en el extremo oeste del valle. Se eligieron rocas de distintas tonalidades semejantes a las que suelen verse en las pinturas de los sitios (Figura 2e,f, g, h, i y Tabla 1). Los espectros resultantes de las muestras de color amarillo, verde brillante y marrón rojizo se ilustran en las Figuras 4 y 5. Del fragmento amarillo (Figura 4a y b) se obtuvieron dos espectros Raman de los cuales uno determinó anatasa y el otro hematita, por lo que este fragmento estaría compuesto por ambos minerales^[4]. En el espectro Raman obtenido en el fragmento verde brillante (Figura 5a) pudo determinarse cuarzo y algunas bandas que corresponden a un compuesto con cobre (posiblemente malaquita o crisocola) (SiO_2 ; $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$; $(\text{Cu,Al})_4\text{H}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}n\text{H}_2\text{O}$). Estas últimas se compararon con los valores de las tablas publicadas por Frezzotti *et al.* (2012) y con la base de datos de <https://rruff.info/> (Lafuente *et al.*, 2015). En la Figura 5b, correspondiente al fragmento determinado como marrón rojizo, el espectro muestra que está compuesto de óxido de hierro y manganeso. Los espectros de las muestras roja y amarillo marrón de Figura 2e y 2i, no ilustrados aquí, señalaron hematita y óxido de hierro respectivamente.

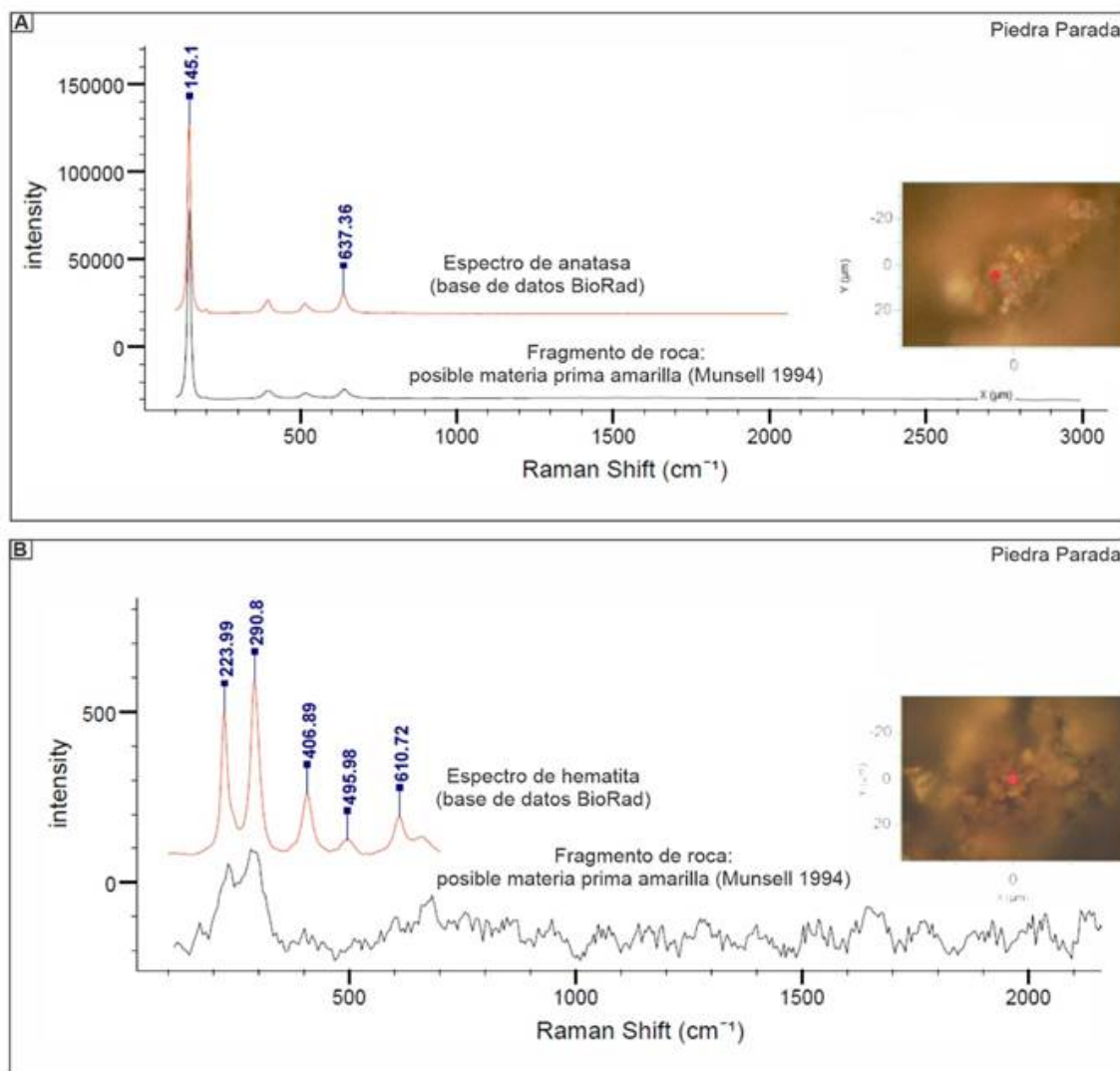


Figura 4

Espectros Raman de la roca amarilla. a) anatasa. b) hematita. En ambas figuras la línea roja es la comparación de anatasa y hematita de acuerdo con la base de datos BioRad.

Fuente: elaboración propia.

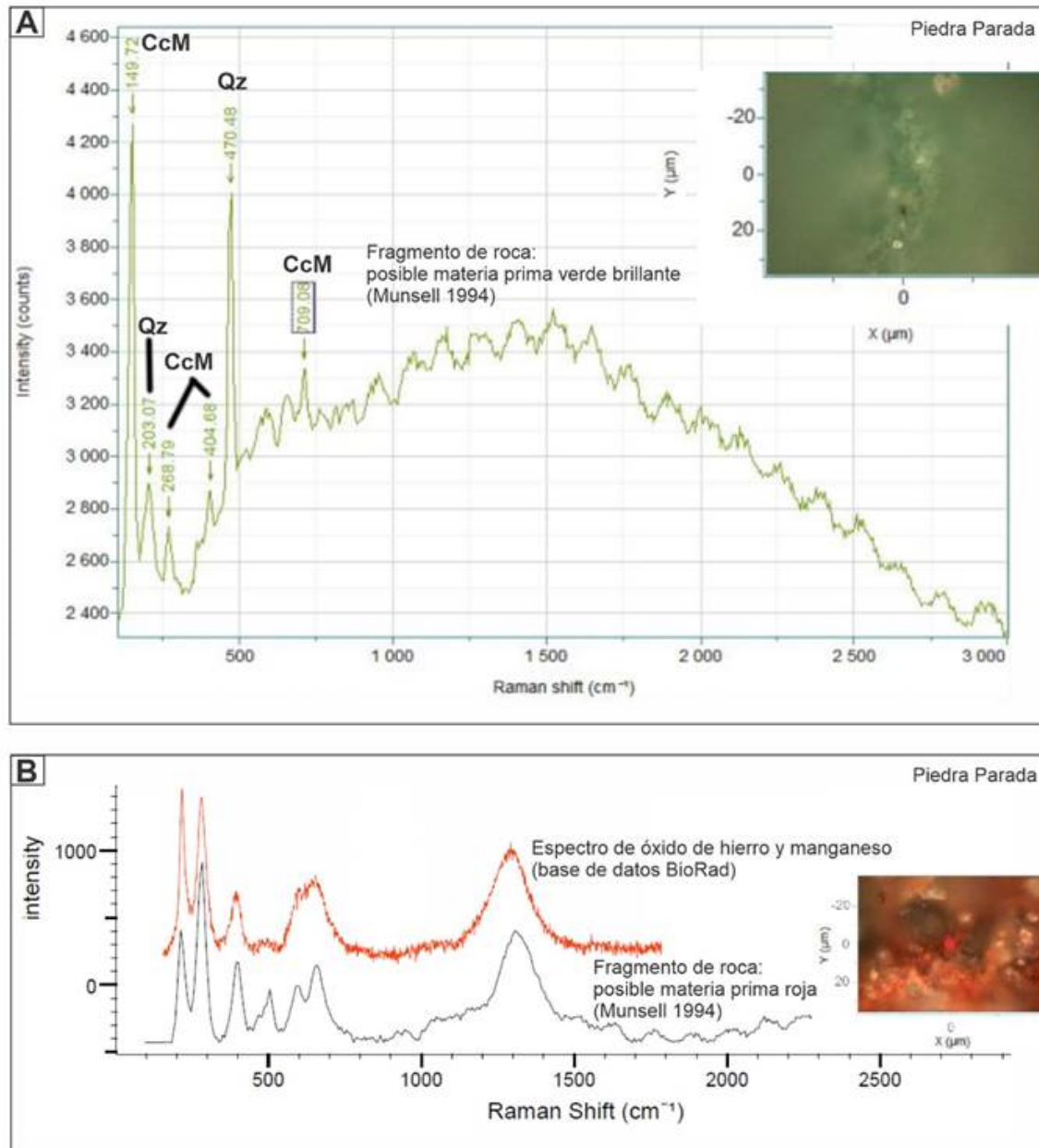


Figura 5

a) Espectro Raman de la roca verde brillante en que se determinó cuarzo (Qz) y posiblemente malaquita o crisocola (CcM). b) Espectro de óxido de hierro y manganeso obtenido del fragmento de roca marrón rojizo y la comparación con la base de datos BioRad en rojo.

Fuente: elaboración propia.

El conjunto cerámico del sitio Paredón Lanfré del valle del río Manso contiene escasos fragmentos muy pequeños de vasijas que muestran en la superficie externa la aplicación de algún tipo de pigmento. Este cubre toda la superficie del tiesto (como en la Figura 2 las piezas l y n) o bien presentan franjas que contrastan con el tono del fondo y que generalmente corresponden a la técnica de pintura

resistente (Figura 2j, k y m) (Bellelli 2020). Los espectros correspondientes a los tiestos de la Figura 6a, b y c ejemplifican distintos tipos de tratamiento de la superficie. En el primero de ellos, de color gris oscuro, el espectro determinó carbón. Los resultados de la segunda pieza, en la que se observa una franja marrón rojiza oscura sobre un fondo rojo, señalaron carbón en ambas franjas y el espectro de la franja roja, más clara, determinó, además, óxido de hierro. El espectro Raman correspondiente a la tercera de las piezas muestra claramente la banda correspondiente a hematita. La composición de los dos tiestos cuyos espectros no presentamos acá (Figura 2m y n) es carbón en la franja oscura y sin determinación en la franja clara en el primer caso y hematita y carbón en el segundo.

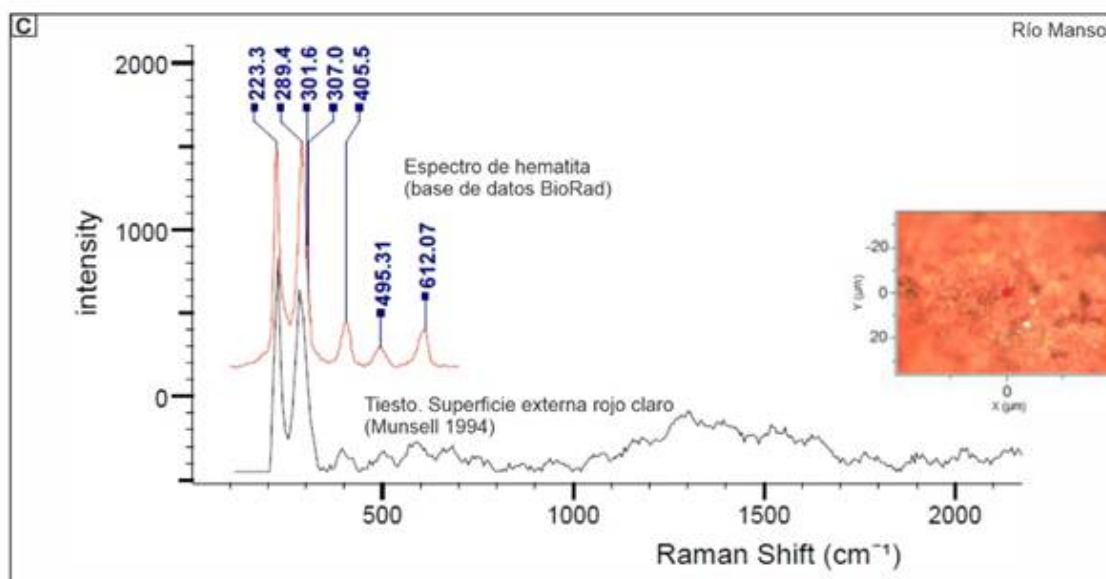
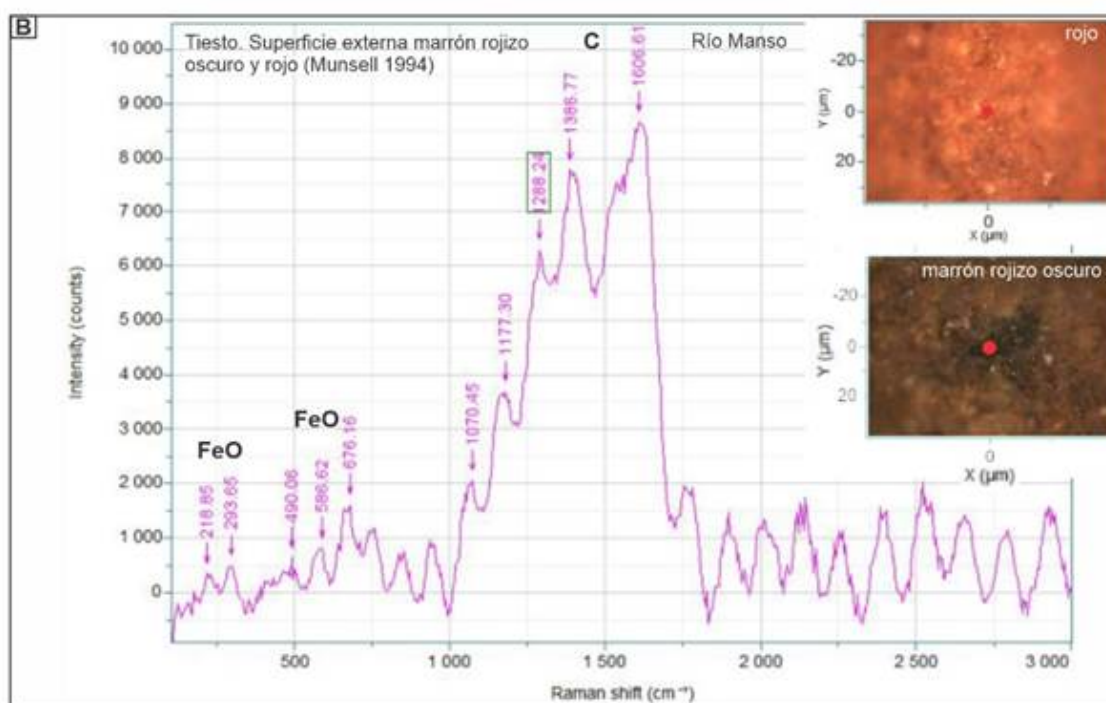
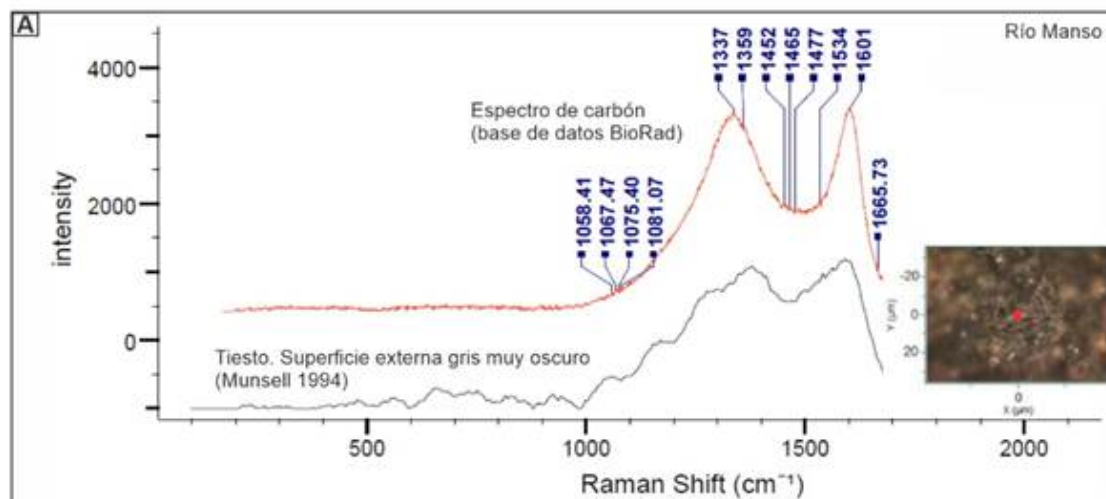


Figura 6

Espectros Raman de los fragmentos cerámicos. a) Tiesto gris oscuro (Figura 2j) en el que se determinó carbón (línea negra), la línea roja es la comparación con carbón de acuerdo con la base de datos BioRad. b) Tiesto con dos franjas (Figura 2k). En la oscura se determinó carbón (C), y en la roja, más clara, además, se identificó óxido de hierro (FeO). c) El espectro Raman del tiesto de Figura 2l muestra en negro la banda correspondiente a hematita y en rojo la comparación con la base de datos BioRad.

Fuente: elaboración propia.

Dos informes inéditos realizados en la Universidad de Gante por medio de microespectrometría Raman (Darchuk, 2012) y en la Comisión Nacional de Energía Atómica a través de Fluorescencia de Rayos X (Custo, 2014) brindaron los resultados de cinco tiestos en el primer caso a los que se agregaron dos en el segundo. También fueron recuperados en Paredón Lanfré y algunos de ellos son los que se presentan acá. Los resultados fueron coincidentes en los tres casos, determinándose hematita y/o carbón, mientras que en dos casos la fluorescencia impidió la identificación.

Discusión y conclusiones

Los resultados de los análisis realizados sobre los distintos artefactos y ecofactos encuentran gran correspondencia con los obtenidos en trabajos anteriores en los que se analizaron los motivos rupestres y artefactos recuperados en excavaciones situadas en las mismas áreas de investigación (Bellelli *et al.*, 2015; Custo, 2014; Darchuk, 2012; Helwig, 2004; Rousaki *et al.*, 2015, 2017, 2018, 2021; Wainwright *et al.*, 2000). Así, hematita y quizás otros óxidos de hierro son los principales cromóforos responsables de la coloración de los artefactos que pudieron determinarse, habida cuenta del ocultamiento que el carbón produjo en varios de ellos, tal como hemos señalado. La presencia de carbón bien puede deberse al uso que tuvieron durante su vida activa, como en el caso de los tiestos y el atizador. Es posible, entonces, que por otros métodos se pueda determinar la composición del material que impregnó de rojo a los artefactos analizados.

Con los resultados obtenidos sobre las cinco muestras de rocas estamos en camino de empezar a pensar en el contexto de producción de las pinturas, ya que, en buena parte de los esfuerzos para identificar pigmentos, el énfasis suele estar puesto en el contexto de uso (Aschero, 1988; Fiore, 2009). Estos resultados nos muestran gran variabilidad. Como se mencionó anteriormente, se determinaron óxidos de hierro y manganeso, en particular hematita, y carbón en las rocas de distintos tonos de rojo. En la muestra de roca amarilla, como se dijo, se determinó, además, anatasa, que es un óxido de titanio. Pero esta diversidad no impide que todas las rocas puedan ser utilizadas para preparar la mezcla pigmentaria, tal como se verificó experimentalmente con algunas de ellas.

Es interesante el caso de la muestra de roca verde brillante en la que se determinó cuarzo y un compuesto con cobre, posiblemente malaquita (dihidróxido de carbonato de cobre) o crisocola (silicato de cobre hidratado). Estos resultados no coinciden con los conocidos para dos motivos de arte rupestre analizados por medio de otros métodos en dos sitios de Piedra Parada (Campo Moncada 1 y Angostura Blanca 1, Wainwright *et al.*, 2000 y Rousaki *et al.*, 2022) y en dos sitios de ambiente de bosque: Paredón Lanfré en el valle del río Manso (Helwig, 2004) y Paredón de Azcona en proximidades de la localidad de El Bolsón (Wainwright *et al.*, 2000). Además, estos últimos autores publican también los resultados de polvo raspado de una veta incluida en la roca del sitio Cerro Pintado, Chubut que pudo haber sido usado como materia prima. En todos estos casos los análisis determinaron *green earth* que es un pigmento compuesto por dos arcillas distintas, la celadonita o la glauconita, ricas en sales de hierro, de magnesio, de potasio y de aluminio.

Recientemente Gurin *et al.* (2021) publicaron los resultados del análisis de una roca verde recuperada en la misma región del valle de Piedra Parada de donde proviene la que se presenta en este trabajo. En este caso, la determinación por DRX fue heulandita, que es un mineral de composición variable $((Ca,Na,K)_5(Si_{27}Al_9)O_{72} \cdot 26H_2O)$, perteneciente al grupo de las zeolitas. Este resultado y el brindado por la roca verde brillante de Figuras 2g y 5a no coinciden con las determinaciones de *green earth* mencionadas anteriormente en las pinturas rupestres de los sitios de Piedra Parada, de la zona cordillerana y en el sitio La Angostura analizado por Gurin *et al.* (2021) del valle inferior del río Chubut. Tanto heulandita como el compuesto de cobre presentado acá es probable que hayan sido usados para preparar la pintura presente en sitios que no analizamos todavía. La relación estrecha que encontramos entre los otros minerales determinados, las pinturas y los artefactos acá presentados con las posibles materias primas, no se verifica en el caso de los tonos verdes, ya que los pocos resultados que se tienen hasta el momento muestran una importante diversidad que merece ser explorada con mayor detenimiento.

Síntesis final

Como se señaló al principio de estas líneas, estos análisis ayudan a ir completando la base de datos de los artefactos de Piedra Parada, de los cuales solo se contaba con resultados obtenidos sobre cueros, algunos instrumentos de piedra y en los tiestos del valle del río Manso, cuyas determinaciones coinciden con las ya conocidas.

El trabajo realizado responde algunos interrogantes, al mismo tiempo que genera otros nuevos, como por ejemplo el recién mencionado sobre el color verde de las pinturas y el de la roca analizada.

El uso de los pigmentos sobre diferentes tipos de artefactos y ecofactos, especialmente en el valle de Piedra Parada, sugieren su uso en distintas actividades de la vida cotidiana en los últimos 1.000 años y colaboran en situar la mirada en otro tipo de evidencia, además de las manifestaciones rupestres.

Agradecimientos

A Ana Forlano por su excelente disposición, como siempre, para la realización de las figuras. A Raúl Seggiaro por resolernos temas logísticos en Salta. A la Comisión Organizadora del IV CONAR y a Rossana Ledesma, Jimena Villarroel y Mabel Mamani sin cuya ayuda no hubiéramos podido presentar este trabajo. Guadalupe Romero Villanueva aportó su profundo conocimiento del arte rupestre patagónico y Mercedes Podestá nos dio el empujoncito para que hayamos llegado a este punto. A todas ellas, muchas gracias. No podemos dejar de valorar y agradecer los atinados comentarios de los dos evaluadores que colaboraron para aclarar y mejorar algunos puntos del manuscrito.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aldazábal, V., Reinoso, M., Freire, E., Halac, E. Polla, G. y Custo, G. (2015). Aportes de la arqueometría al conocimiento de la pintura en la cerámica de cazadores recolectores del área Lago Traful. En O. Palacios, C. Vázquez y N. Ciarlo (Eds.), *Patrimonio cultural, la gestión, el arte y las ciencias exactas aplicadas*, pp.243-251. Ediciones Nuevos Tiempos.
- Aldazábal, V., Reinoso, M., Custo, G., Cerchetti, L., Halac, E., Polla, G., y Freire, E. (2019). Characterization of natural pigments from the archaeological context of Traful Lake (Neuquén, Argentina). *Latin American Antiquity*, 30 (1), 127-141. doi:10.1017/laq.2018.75
- Aldazábal, V., Silveira, M., López, L., Custo, G., Reinoso, M., Freire, E., Cerchietti, L. (2016). El uso de pigmentos en el área del lago Traful, Río Negro (Argentina): un estudio interdisciplinario. En F. Mena (Ed.), *Arqueología de la Patagonia: de mar a mar*, pp. 390-401. CIEP/Ñire Negro.
- Aschero, C. (1988). Pinturas rupestres, actividades y recursos naturales, un encuadre arqueológico. En H. Yacobaccio (Ed.), *Arqueología Contemporánea Argentina*, pp. 109-142. Búsqueda.
- Bellelli, C. (1994). Excavaciones en Campo Cerda 1 (Valle medio del río Chubut). *Actas y Memorias del XI Congreso Nacional de Arqueología Argentina (Resúmenes)*, *Revista del Museo de Historia Natural de San Rafael* 14 (1/4), pp. 285-287.
- Bellelli, C. (2020). La cerámica acanalada de Norpatagonia. Caracterización y cronología en el valle del río Manso (Río Negro). V. Schuster y A. Pérez (Eds.), *Cerámica arqueológica de la Patagonia*, Vázquez Mazzini editores – Fundación Azara, Universidad Maimónides, pp. 97-116.

- Bellelli, C., Carballido Calatayud, M. y Fernández, P. M. (2007). El sitio Campo Cerda 1 en el contexto de la arqueología del valle de Piedra Parada (Chubut). *Revista Pacarina Número Especial* 3, pp. 303-308.
- Bellelli, C., Marchione, P. y Vázquez, C. (2015). Espectroscopía Raman aplicada al análisis de artefactos de cuero arqueológicos. A. Pifferetti e I. Dosztal (Eds.), *Arqueometría argentina, metodologías científicas aplicadas al estudio de los bienes culturales: datación, caracterización, prospección y conservación*. Aspha Ediciones, pp. 261-269.
- Bersani, D. y Lottici, P. P. (2016). Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry. *Journal of Raman Spectroscopy*, 47, 499–530. doi: 10.1002/jrs.4914.
- Boschín, M. T., Maier, M. S. y Massafiero, G. I. (2011). Une lecture pluridisciplinaire des analyses chimiques et minéralogiques de peintures rupestres de la Patagonie argentine. *L'Anthropologie* 115 (3-4), pp. 360-383. <https://doi.org/10.1016/j.anthro.2011.05.009>.
- Brook, G. A., Franco, N. V., Cherkinskyc, A., Acevedo, A., Fiore, D., Popee, T. R., Weimar III, D., Nehere, G., Evanse, H. A. y Salguero T. T. (2018). Pigments, binders, and ages of rock art at Viuda Quenzana, Santa Cruz, Patagonia (Argentina). *Journal of Archaeological Science: Reports* 21, pp. 47-63. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2018.01.004>
- Custo, G. (2014). *Fluorescencia de Rayos X aplicada a la determinación de artefactos arqueológicos del valle del río Manso (Río Negro)*. Comisión Nacional de Energía Atómica. Informe.
- Darchuk, L. (2012). *Análisis por espectrometría Raman de artefactos de Norpatagonia*. Departamento de Química Analítica. Universidad de Gante. Informe.
- Darchuk, L., Stefaniak, E. A., Vázquez, C. y Palacios. O. M. (2009). Composition of pigments on human bone found in excavations in Argentina studied with micro-Raman spectrometry and scanning electron microscopy. *E-PRESERVATION Science* 6, pp. 112-117.
- Darchuk, L., Tsybrii, Z., Worobiec, A., Vázquez, C., Palacios, O. M., Stefaniak, E. A., Gatto Rotondo, G., Sizov, F. y Van Grieken, R. (2010). Argentinean prehistoric pigments' study by combined SEM/EDX and molecular spectroscopy. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75(5), pp. 1398-1402. doi: 10.1016/j.saa.2010.01.006.
- Fernández, P. M., Carballido Calatayud, M., Bellelli, C. y Fernández, M. G. (2019). Ocupaciones de tiempos históricos en el bosque del centro-norte de Patagonia Argentina. En J. Gómez Otero, A. Svoboda, A. Banegas (Eds.), *Arqueología de la Patagonia: El pasado en las arenas*. CONICET-IDEAUS, pp. 105-116

- Fiore, D. (2009). La materialidad del arte. Modelos económicos, tecnológicos y cognitivo-visuales. En R. Barberena, K. Borrazzo y L. A. Borrero (Eds.) *Perspectivas actuales en arqueología argentina*, IMHICIHU-CONICET, pp. 121-154.
- Frank, A. D., Gheco, L., Halac, E., Mastrangelo, N., Landino, M., Paunero, R. S. y Marte, F. (2020). Variaciones del color. Primeros estudios físicoquímicos de las pinturas rupestres de La María, provincia de Santa Cruz. *Intersecciones en Antropología* 21(1), pp. 57-69. <https://doi.org/10.37176/iea.21.1.2020.530>
- Frezzotti M.L, Tecce F. y Casagli, A. (2012). Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *Journal of Geochemical Exploration* 112, pp. 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.09.009>.
- Gurin, C., Mazzuca, M., Gómez Otero, J. y Maier, M. S. (2021). Micro-Raman spectroscopy and complementary techniques applied for the analysis of rock art paintings at the archaeological locality La Angostura, lower valley of Chubut River (Patagonia, Argentina). *Archaeological and Anthropological Sciences* 13 (54), pp. 1-21. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01300-9>.
- Gutiérrez, L., Castro, M.A. y Castro Esnal, A. (2023). De la tecnología a la cronología: primeros abordajes arqueométricos desde el SO de Chubut (Patagonia argentina). *Libro de Resúmenes IV CONAR*, pág. 20. CONICET-ICSOH, Facultad de Humanidades, UNSa.
- Helwig, K. (2004). *Analysis of Samples from Rock Painting Sites Lanfré (Rio Negro) and Cerro Pintado (Chubut)*. Analytical Research Laboratory. Canadian Conservation Institute. MS
- Lafuente B., Downs, R. T., Yang H. y Stone, N. (2015). The power of databases: the RRUFF project. En T. Armbruster y R. M. Danisi (Eds.) *Highlights in Mineralogical Crystallography*, W. De Gruyter, pp. 1-30.
- Maier, M. S. de Faria S., Boschín, M. T., Parera, S. D. y del Castillo Bernal, M. F. (2007). Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia. *Vibrational Spectroscopy* 44, pp. 182-186. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.09.003>.
- Munsell Soil Color Chart* (1994). Marylan: Macbeth Division
- Ozán, I. L., Oriolo, S., Castro, M. A. y Latorre, A. (2020). Raman spectroscopy in experimental rock art: Improving the study of ancient paintings. *Journal of Raman Spectroscopy* 51 (11), pp. 1-18. DOI: 10.1002/jrs.5961
- Ozan, I., Oriolo, S., Gutiérrez, L., Castro Esnal, A., Latorre, A, Castro, M. A. y Fazio, A. (2023). Rock art painting taphonomy: the role of

environmental and technological factors. *Journal of Archaeological Method and Theory*. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10816-023-09619-4>

- Pérez de Micou, C. (1980). *Yacimiento Campo Cretton, sitio Campo Cretton I*. Segundo Informe a la provincia del Chubut. 6 pp. MS
- Reinoso, E., Freire, E., Halac, L., López y Aldazábal, V. (2021). Caracterización material de los pigmentos de arte rupestre en el área arqueológica de la cuenca del Lago Traful, Parque Nacional Nahuel Huapi, Neuquén, Argentina. *Anuario Tarea* 8 (8), pp. 148-163.
- Romero Villanueva, G., Sepúlveda, M. y Barberena, R. (2023). Primeros fechados directos de pinturas rupestres del Noroeste de Patagonia (Neuquén). Datos, contextos y propuesta interpretativa. *Libro de Resúmenes IV CONAR*, pp. 20-21. CONICET-ICSOH, Facultad de Humanidades, UNSa.
- Rousaki, A., Bellelli, C., Carballido Calatayud, M., Aldazábal, V., Custo, G., Moens, L., Vandenabeele, P. y Vázquez, C. (2015). Micro-Raman analysis of pigments from hunter-gatherer archaeological sites of North Patagonia (Argentina). *Journal of Raman Spectroscopy* 46 (10), pp. 1016-1024. DOI 10.1002/jrs.4723.
- Rousaki, A., Vázquez, C., Aldazábal, V., Bellelli, C., Carballido Calatayud, M., Hajduk, A., Vargas, E., Palacios, O., Vandenabeele, P., y Moens, L. (2017) The first use of portable Raman instrumentation for the *in situ* study of prehistoric rock paintings in Patagonian sites. *Journal of Raman Spectroscopy* 48, pp. 1459–1467. doi: 10.1002/jrs.5107.
- Rousaki A., Vargas, E., Vázquez, C., Aldazábal, V., Bellelli, C., Carballido Calatayud, M., Hajduk, A., Palacios, O., Moens, L., Vandenabeele, P. (2018). On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art: Pigments, alteration products and substrata. *Trends in Analytical Chemistry* 105, pp. 338-351. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.05.011>.
- Rousaki, A., Bellelli, C., Carballido Calatayud, M., Vargas, E., Hajduk, A., Palacios, O., Vázquez, C., Moens, L. y Vandenabeele, P. (2021). Micro-Raman spectroscopy for the analysis of materials found in rock art shelters in Piedra Parada valley, Chubut province, Argentinian Patagonia. *Journal of Raman Spectroscopy* Vol. 53 (3), pp. 570-581. <https://doi.org/10.1002/jrs.6253>
- Teruggi, M. E. (1982). *Diccionario Sedimentológico. Volumen I, Rocas Clásticas y Piroclásticas*. Ediciones Científicas Argentinas, Libart, Buenos Aires, 104 pp.
- Tomasini, E. P., Favier Dubois, C. N., Little, S., Centeno, A. y Maier, M. S. (2015). Identification of pyroxene minerals used as black pigments in painted human bones excavated in Northern Patagonia by Raman

spectroscopy and XRD. *Microchemical Journal* 121, pp. 157-162.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.03.003>.

Wainwright I., Helwig, K., Podestá, M. M. y Bellelli, C. (2000). Analysis of pigments from rock painting sites in Río Negro and Chubut Provinces. En M. M. Podestá y M. de Hoyos (Eds.) *Arte en las rocas. Arte rupestre, menhires y piedras de colores en la Argentina*. Sociedad Argentina de Antropología, pp. 203-206.

Notas

[1]

La traducción es nuestra.

[2]

Todas las determinaciones de color de las piezas fueron realizadas a través de la comparación con la Munsell Soil Color Chart (1994) (ver Tabla 1).

[3]

Es probable que el delgado espesor de la capa de pigmento que se observa macroscópicamente y/o la interferencia de otro material sean responsables de que la relación señal/ruido sea pobre.

[4]

Esta combinación de anatasa con hematita, whewellita, calcita y otros minerales se comprobó también en muestras de pinturas de sitios de Piedra Parada (Rousaki et al. 2021).



Disponible en:

<https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=12779981015>

Cómo citar el artículo

Número completo

Más información del artículo

Página de la revista en redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc
Red de revistas científicas de Acceso Abierto diamante
Infraestructura abierta no comercial propiedad de la
academia

Cristina Bellelli, Mariana Carballido Calatayud,
Guadalupe Arzadún

**MICRO-ESPECTROMETRÍA RAMAN APLICADA AL
ESTUDIO COMPOSICIONAL DE PIGMENTOS EN
ARTEFACTOS Y MATERIAS PRIMAS (SO DE RÍO
NEGRO Y NO DE CHUBUT, ARGENTINA)
RAMAN MICRO-SPECTROMETRY APPLIED TO THE
COMPOSITIONAL STUDY OF PIGMENTS IN
ARTIFACTS AND RAW MATERIALS (SW OF RIO
NEGRO - NW OF CHUBUT, ARGENTINA)**

Andes

vol. 35, núm. 2, p. 367 - 390, 2024
Instituto de Investigaciones en Ciencias Sociales y
Humanidades, Argentina
andesportalderrevistas@rectorado.unsa.edu.ar

ISSN: 0327-1676

ISSN-E: 1668-8090