

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ACTAS DO IX CONGRESSO IBÉRICO DE ARQUEOMETRIA
(Lisboa, 2011)



Editores Científicos: M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO / INSTITUTO TECNOLÓGICO E NUCLEAR
SOCIEDAD DE ARQUEOMETRÍA APLICADA AL PATRIMONIO CULTURAL
CÂMARA MUNICIPAL DE OEIRAS

2012

ESTUDOS ARQUEOLÓGICOS DE OEIRAS

Volume 19 • 2012

ISSN: 0872-6086

EDITORES CIENTÍFICOS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso
DESENHO E FOTOGRAFIA – Autores ou fontes assinaladas
CORRESPONDÊNCIA – Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras
Fábrica da Pólvora de Barcarena
Estrada das Fontainhas
2745-615 BARCARENA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos Autores.

*Aceita-se permuta
On prie l'échange
Exchange wanted
Tauschverkehr erwünscht*

ORIENTAÇÃO GRÁFICA E

REVISÃO DE PROVAS – M. Isabel Dias e João Luís Cardoso

PAGINAÇÃO – M. Fernandes

IMPRESSÃO E ACABAMENTO – Grificamares, Lda. - Amares - Tel. 253 992 735

DEPÓSITO LEGAL: 97312/96

APRESENTAÇÃO

A Nona Edição do Congresso Ibérico de Arqueometria (CIA IX) decorreu em Lisboa de 26 a 28 de Outubro de 2011 nas instalações da Fundação Calouste Gulbenkian. A proposta e compromisso da organização deste evento foi feita pelo Grupo de Geoquímica Aplicada & Luminescência no Património Cultural (GeoLuC) (IST/ITN), dois anos antes na Assembleia Geral da Sociedad de Arqueometría Aplicada al Patrimonio Cultural (SAPaC), e foi aceite por unanimidade.

Com esta decisão, a SAPaC consolida uma linha de actuação, cujo objectivo é difundir e fomentar a colaboração entre os grupos de investigação arqueométrica que trabalham na Península Ibérica. Este objectivo viu-se reforçado e reflectido na composição dos novos órgãos sociais dirigentes da SAPaC, eleita durante a celebração do IX Congresso em Lisboa, que incorpora deste então investigadores portugueses e espanhóis, sendo presidida pela Doutora M. Isabel Dias (IST/ITN, Portugal).

As Actas que aqui se apresentam são uma prova tangível da via integradora desta IX edição do Congresso, verificando-se existir equilíbrio numérico entre os trabalhos apresentados por grupos de investigação portugueses e espanhóis, evidenciando-se mesmo um incremento de projectos em que participam conjuntamente investigadores dos dois países, mostrando o grande interesse que desperta a Arqueometria, em si mesma de natureza interdisciplinar, e os objectivos comuns partilhados pela comunidade científica ibérica.

Definitivamente, este Congresso constituiu um ponto de encontro dos investigadores da disciplina, tendo contribuído para a troca de experiências e o aprofundar de conhecimentos nas diversas metodologias e técnicas aplicadas à caracterização do nosso património histórico e cultural.

A publicação dos trabalhos do CIA IX nos *Estudos Arqueológicos de Oeiras* (EAO), órgão científico do Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, constituiu uma oportunidade única e vantajosa para ambas as partes, já que esta inédita parceria entre uma entidade vocacionada para a investigação e uma Câmara Municipal permitiu uma sinergia de interesses quanto aos custos da publicação deste número e a sua adequada distribuição nacional e internacional. A escolha de uma revista periódica constituiu sem dúvida, a melhor opção, para a garantia de uma divulgação adequada. E a revista sobre a qual recaiu a escolha, prontamente homologada pelo Senhor Presidente da Câmara Municipal de Oeiras, Dr. Isaltino Morais, responde sem dúvida àquele requisito: além de constituir uma referência no panorama editorial nacional em matéria de publicações arqueológicas, com 18 números publicados desde 1991, mantém permuta com cerca de 200 revistas periódicas especializadas, todas de

Arqueologia e Património Arqueológico, especialmente de Espanha, França, Itália, Alemanha, Polónia, Reino Unido, Mónaco e Marrocos, para além de Portugal, incluindo as publicações mais importantes produzidas naqueles países.

Esperamos, deste modo, com a publicação deste volume, ir ao encontro dos interesses de todos os participantes do CIA IX, de todos os que contribuíram com os seus trabalhos para a excelente qualidade deste volume, dos interesses dos associados da SAPaC, dos munícipes de Oeiras, e da comunidade científica nacional e internacional no domínio da arqueometria e da arqueologia.

Pela Comissão organizadora do CIA IX, Presidência da SAPaC
e comissão editorial deste volume dos Estudos Arqueológicos de Oeiras,

M. ISABEL DIAS

(Instituto Superior Técnico/Instituto Tecnológico e Nuclear, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal)

CLODOALDO ROLDÁN

(Instituto de Ciencia de Materiales, Universidade de Valência, Espanha)

JOÃO LUÍS CARDOSO

(Universidade Aberta e Centro de Estudos Arqueológicos do Concelho de Oeiras/Câmara Municipal de Oeiras, Portugal)

Oeiras, 31 de Outubro de 2012

LOS COLORES DE LA CERÁMICA VILUCO Y DIAGUITA CHILENA: DETERMINACIÓN DE PIGMENTOS UTILIZADOS EN LA DECORACIÓN CERÁMICA INDÍGENA DEL NORTE DE MENDOZA (ARGENTINA) MEDIANTE MICROESPECTROSCOPIA RAMAN Y MICROFLUORESCENCIA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

J. A. Tuñón López¹, A. Sánchez Vizcaino¹, H. Chiavazza² & M. Montejo Gámez³

Resumen

La decoración de un conjunto de cerámicas viluco y diaguita chileno datadas entre el siglo XV y XVII procedentes de distintos yacimientos localizados en el norte de Mendoza (Argentina) fue analizada mediante microespectroscopía Raman (MRS) y microfluorescencia de rayos X de energía dispersiva (EDXRF). Se ha identificado hematites, carbón vegetal, pirolusita, anatasa y compuestos de calcio como los responsables de la diversa coloración en los fragmentos.

Palabras clave: Cerámicas prehispánicas, pigmentos, MRS, EDXRF

Abstract

The decoration of a group of ceramics of Chilean diaguita and viluco type (dated between the 15th and 17th centuries A.D. and recovered from different archaeological sites in Northern Mendoza, Argentina), was analyzed using Micro Raman Spectroscopy (MRS) and Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). According to the results obtained, hematite, vegetal carbon, pyrolusite, anatase and calcium compounds are the main components of the pigments used in the ceramic decorations.

Keywords: Prehispanic ceramics, pigments, MRS, EDXRF

1 – INTRODUCCIÓN

El objetivo fundamental de este trabajo ha sido obtener información acerca del proceso de fabricación de los pigmentos empleados en la decoración de un conjunto cerámico indígena del tipo viluco y diaguita chileno (siglo XIV-XV) procedente del norte de la provincia de Mendoza (Argentina). La muestra cerámica está compuesta por un total de 15 fragmentos que presentan decoración en negro, blanco y en diferentes tonalidades rojizas.

¹Centro Andaluz de Arqueología Ibérica. Universidad de Jaén. Campus “Las Lagunillas” s/n, Ed. C-6, 23071 Jaén (España).
jtunon@ujaen.es; vizcaino@ujaen.es

²Departamento de Historia. Universidad Nacional de Cuyo (Mendoza, Argentina)

³Departamento de Química Física y Analítica. Universidad de Jaén. Campus “Las Lagunillas” s/n, Ed. B-3, 23071 Jaén (España).
mmontejo@ujaen.es

Desde el punto de vista de la reconstrucción histórica el objetivo del análisis se integra en la investigación tendente a clarificar el conocimiento sobre los procesos de elaboración de cerámicas vinculadas con diversos grupos culturales presentes en la provincia de Mendoza (huarpes, diaguitas chilenos y posiblemente incas), y debe además servir de punto de partida para establecer similitudes y diferencias respecto a la cerámica no indígena relacionada con la presencia española en la zona y su impacto en las formas de hacer y decorar la cerámica con posterioridad en el siglo XVI.

2 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental ha consistido en un análisis conjunto de dos técnicas que permiten el conocimiento de la composición mineral y elemental de los pigmentos empleados en las decoraciones en cerámicas: microespectroscopía Raman (MRS) y microfluorescencia de energía dispersiva de rayos X (μ EDXRF).

2.1 – *Análisis de compuestos minerales por microespectroscopía Raman (MRS)*

El análisis Raman se llevó a cabo empleando un Espectrómetro Renishaw “in Via” Reflex acoplado a un microscopio confocal Leika DM LM y un detector CCD (C.I.C.T. de la Universidad de Jaén). Como fuente de excitación se emplearon dos láseres: Ar⁺ (λ_{exc} = 514.5 nm, potencia máxima de 20 mW) y diodo (λ_{exc} = 785 nm, potencia máxima de 150 mW). La resolución espectral del equipo es mejor que 1 cm⁻¹. El número máximo de acumulaciones fue de 20, y un máximo de 30 s de tiempo de adquisición, con la finalidad de mejorar la relación señal/ruido, y en algunos casos un periodo de *bleaching* entre 100 y 600 s. El rango espectral estuvo comprendido entre los 100 y 2000 cm⁻¹.

2.2 – *Análisis elemental por microfluorescencia de energía dispersiva de rayos X (μ EDXRF)*

El análisis se llevó a cabo en un equipo de microfluorescencia de rayos X marca EDAX (modelo Eagle III) (C.I.T.I. de la Universidad de Sevilla). Consta de una cámara para el enfoque de la superficie de la muestra, sobre la que se analizan los elementos presentes (desde el Na al U) cualitativa y semicuantitativamente. El anticátodo del tubo de rayos X es de rodio (Rh), y el detector de energías dispersivas de rayos X es de Si(Li). La refrigeración del equipo se realiza mediante nitrógeno líquido. Los análisis se efectuaron en atmósfera a vacío con un voltaje de rayo de 40 kV y un valor de intensidad variable entre 610 y 995 μ A según la muestra, debido a la variación de la amplitud temporal (factor de forma) en 6, 10 ó 17 μ s cada vez que se enfocaba una nueva muestra y se hacía el ajuste correspondiente. Las dimensiones del área de análisis son de 300 μ m.

3 – DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los datos obtenidos en esta investigación han permitido obtener una visión bastante precisa sobre la composición físico-química de los materiales empleados en la decoración interior (d.i.) y exterior (d.e.) de las cerámicas indígenas (Fig. 1).

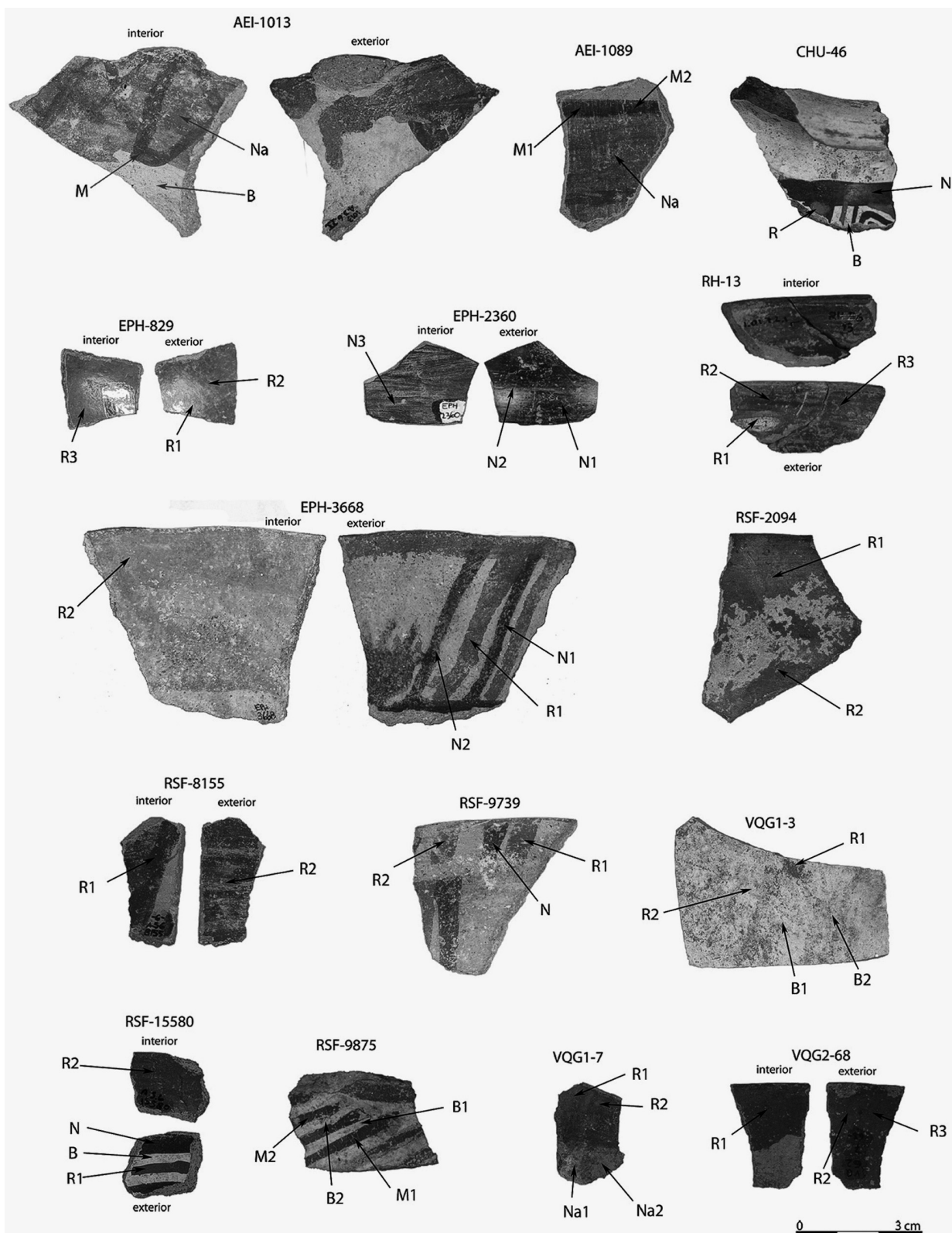


Fig. 1 - Materiales estudiados y áreas de muestreo.

3.1 – Decoración roja

Bajo esta denominación se incluyen diversas tonalidades de rojo que van desde el naranja al marrón y en todos los casos el análisis por MRS indica la presencia de la hematites como mineral responsable de la decoración (PÉREZ & ESTEVE-TÓVAR, 2004; DE FARIA & LOPES, 2007) (Fig. 2A). Sólo en las muestras de las cerámicas RSF-9875 y AEI-1089 no se obtuvo el espectro Raman del citado mineral, si bien los resultados de μ EDXRF han verificado su uso por la alta presencia de Fe. El empleo además de μ EDXRF ha permitido precisar, en función de las concentraciones de Fe, Al y Si, dos sistemas de elaboración de la decoración a partir del pigmento rojo (Tabla 2):

– Decoración realizada a partir de un pigmento con alto contenido en Fe (entre 51.93 wt % y 84.48 wt %) y baja presencia de arcilla (Al: 0.94-1.84 wt %; Si: 1.47-6.10 wt %) (cerámicas EPH-3668 (d.e.), RSF-9875 (d.e.), RSF-15580 (d.e.) y VQG1-3 (d.e.)).

– Decoración realizada a partir de un engobe arcilloso (Al: 11.66-30.47 wt %; Si: 35.81-60.21 wt %) enriquecido en mayor o menor medida con Fe (entre 7.03 wt % y 31.05 wt %) (muestras AEI-1013, EPH-829, EPH-3668 (d.i.), RH-13, RSF-2094 (d.i.), RSF-8155, RSF-9739, RSF-15580 (d.i.) y VQG2-68).

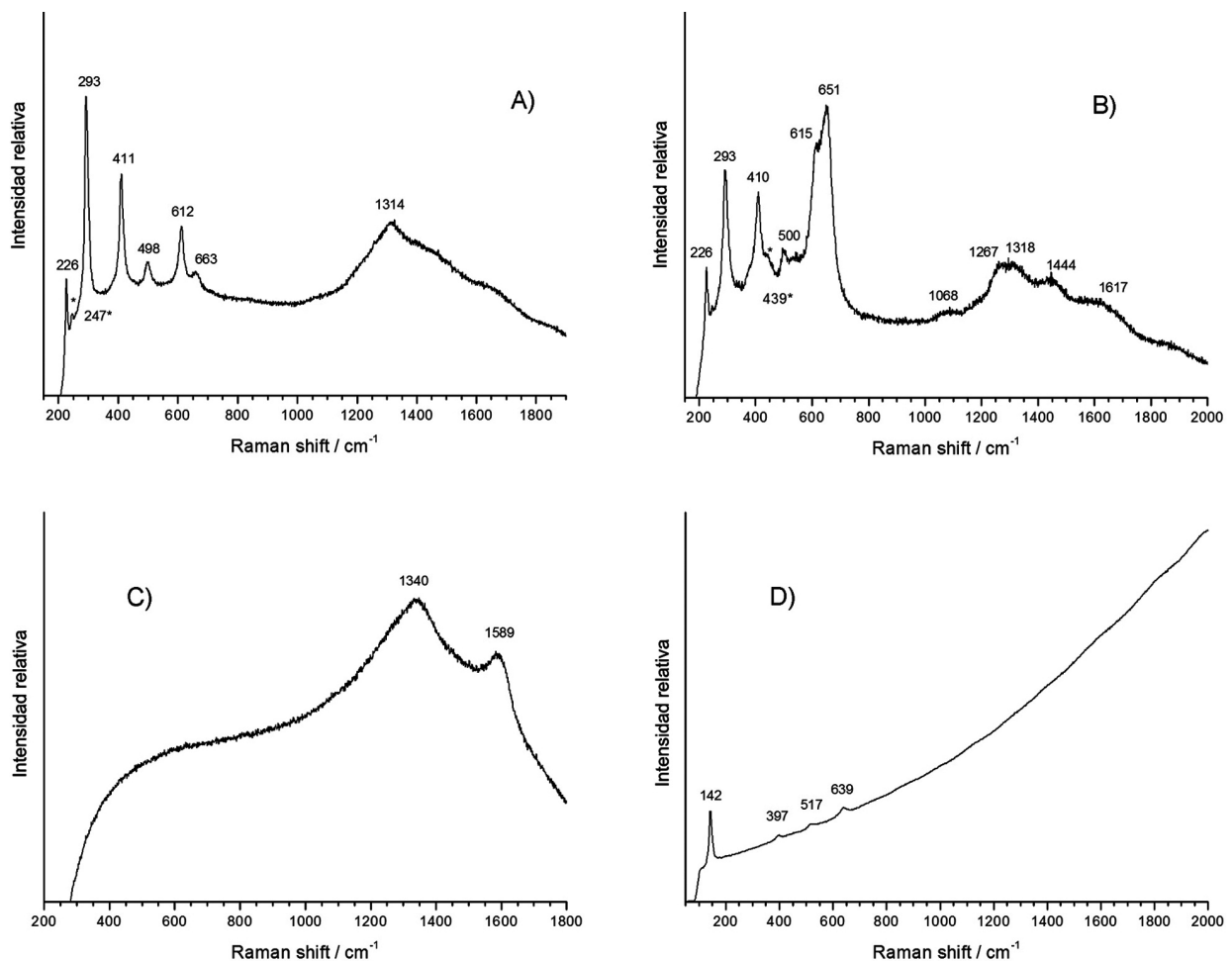


Fig. 2 – A) Espectro Raman de la hematites en la muestra RSF-2094-R1, B) Espectro Raman de la pirolusita y hematites en la muestra RSF-9739-N, C) Espectro Raman del carbón vegetal en la muestra EPH-2360-N1, D) Espectro Raman de la anatasa en la muestra RSF-15580-B.

Tabla 1 – Resultados MRS.

Muestra y área analizada	Desplazamiento Raman (cm ⁻¹)	Identificación
AEI-1013-M	225, 293, 409, 498, 611, 651, 1301 1220, 1391, 1505, 1641	Hematites Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados
AEI-1013-Na	226, 246, 292, 410, 497, 611, 660, 1315	Hematites
AEI-1013-B	674, 1033, 1260, 1372, 1587, 1688, 1895	Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
AEI-1089-M1	466 1218, 1276, 1392	Cuarzo Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
CHU-46-R	229, 294, 411, 500, 614, 661, 1328	Hematites
CHU-46-N	295, 462, 620, 1230 1344, 1603	¿? Carbón vegetal
CHU-46-B	144	Anatasa
EPH-829-R1	292, 411, 495, 609	Hematites
EPH-2360-N1	1340, 1589	Carbón vegetal
EPH-3668-R1	224, 290, 406, 491, 609, 659, 1304 1447	Hematites ¿?
EPH-3668-N2	641 224, 285, 402, 508	Pirolusita Hematites
RH-13-R1	292, 411, 503, 611	Hematites
RSF-2094-R1	226, 247, 293, 411, 498, 612, 663, 1314	Hematites
RSF-8155-R1	225, 292, 410, 497, 612, 660, 1304 1216, 1397, 1500	Hematites Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
RSF-9739-R1	227, 247, 293, 411, 499, 613, 662, 1308 1009	Hematites Yeso
RSF-9739-N	651 226, 293, 410, 500, 615, 1318 1068, 1267, 1444, 1617	Pirolusita Hematites Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
RSF-9875-M1	1167, 1229, 1309, 1351, 1471, 1638, 1702, 1843	Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
RSF-9875-B1	1025, 1260, 1311, 1371, 1585, 1677, 1893	Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
RSF-15580-R1	295, 411, 503, 614, 663, 1309	Hematites
RSF-15580-R2	295, 415, 507, 618, 666, 1337	Hematites
RSF-15580-N	1368, 1581	Carbón vegetal
RSF-15580-B	142, 397, 517, 639	Anatasa
VQG1-3-R1	221, 291, 406, 495, 608, 675, 1309	Hematites
VQG1-3-B1	1213, 1262, 1311, 1399, 1506, 1606, 1660, 1728	Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.
VQG1-7-R2	225, 291, 410, 498, 610, 663, 1300	Hematites
VQG2-68-R2	226, 294, 412, 500, 612, 664 1171, 1219, 1305, 1348, 1469, 1532, 1631, 1693, 1839	Hematites Silicatos, microorganismos y/o materiales carbonatados.

M: marrón; Na: naranja; R: rojo; N: negro; B: blanco; ¿?: bandas no asignadas.

Tabla 2 – Resultados μ EDXRF.

Muestra y área analizada	Composición (Wt %)												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	P ₂ O ₅	K ₂ O
AEI-1013-M	2.03	1.69	13.31	54.68	0.80	7.59	0.66	0.50	13.42	0.06	0.03	0.89	4.17
AEI-1013-Na	1.06	1.69	15.33	57.12	1.81	7.18	0.64	0.13	9.50	0.06	0.03	0.67	4.64
AEI-1013-B	0.89	2.67	16.95	62.75	0.75	6.65	0.71	0.10	4.10	0.04	0.01	0.67	3.64
AEI-1089-M1	0.96	1.55	15.27	59.24	3.35	3.04	0.60	0.19	11.23	0.05	0.03	0.76	3.63
AEI-1089-M2	1.20	1.23	13.67	58.99	3.72	3.87	0.60	0.40	10.33	0.06	0.03	1.24	4.54
AEI-1089-Na	1.63	1.50	16.37	61.20	2.13	3.18	0.67	0.11	8.69	0.05	0.02	0.55	3.78
EPH-829-R1	0.91	0.83	30.47	52.20	0.77	0.92	1.13	0.07	11.04	0.14	0.03	0.37	1.05
EPH-829-R2	0.91	0.90	30.45	51.74	0.58	0.95	1.11	0.07	11.48	0.14	0.03	0.45	1.11
EPH-829-R3	0.54	0.91	29.76	51.35	0.77	0.91	1.20	0.08	12.49	0.12	0.04	0.31	1.43
EPH-2360-N1	0.44	0.82	31.54	52.54	0.53	2.08	1.30	0.07	8.67	0.10	0.03	0.69	1.10
EPH-2360-N2	0.63	0.70	31.37	50.86	0.65	1.95	1.31	0.08	10.16	0.07	0.02	0.79	1.31
EPH-2360-N3	n.d.	1.96	21.92	58.09	0.83	3.06	1.09	0.12	8.06	0.10	0.03	1.00	3.63
EPH-3668-N1	10.76	2.27	2.16	4.78	0.51	3.36	2.49	10.22	55.29	0.43	0.18	n.d.	n.d.
EPH-3668-N2	12.83	4.02	2.09	2.62	0.32	1.77	1.50	16.18	53.49	0.24	0.15	n.d.	n.d.
EPH-3668-R1	2.92	n.d.	1.22	2.14	0.37	2.14	2.19	0.72	84.48	0.47	0.09	n.d.	n.d.
EPH-3668-R2	0.84	1.67	20.06	60.21	0.43	2.33	0.75	0.16	7.03	0.04	0.03	n.d.	4.32
RH-13-R1	1.17	1.54	12.77	49.81	1.71	2.84	0.75	0.13	25.89	0.20	0.05	0.50	2.48
RH-13-R2	1.45	1.40	13.46	50.35	1.46	3.96	1.20	0.14	22.62	0.19	0.05	0.95	2.61
RH-13-R3	0.66	2.25	13.41	50.57	1.70	3.02	0.90	0.13	22.89	0.05	0.01	1.05	3.01
RSF-2094-R1	0.95	2.18	19.67	50.51	0.27	5.82	0.72	0.13	15.53	0.12	0.05	1.46	2.46
RSF-2094-R2	0.62	2.32	16.18	55.32	0.49	8.00	0.77	0.14	11.91	0.11	0.04	1.13	2.84
RSF-8155-R2	1.24	2.05	15.29	53.17	0.71	5.17	0.77	0.17	14.89	0.06	0.03	0.77	5.53
RSF-9739-N	0.97	0.72	9.58	35.87	1.64	5.44	0.84	4.49	35.89	0.19	0.05	0.75	3.35
RSF-9739-R1	0.72	1.37	13.54	54.93	1.48	5.18	0.89	0.20	16.03	0.13	0.04	0.82	4.56
RSF-9739-R2	0.31	1.61	13.65	57.62	1.20	4.68	0.82	0.23	14.15	0.12	0.04	0.76	4.70
RSF-9875-M1	6.40	1.22	1.63	3.64	0.31	12.16	2.54	6.95	56.19	n.d.	0.21	n.d.	8.37
RSF-9875-M2	7.87	1.23	1.40	3.45	0.73	15.10	2.66	6.42	51.93	n.d.	0.24	n.d.	8.68
RSF-9875-B1	4.22	1.04	1.84	6.10	0.32	28.98	3.20	0.79	52.06	0.49	0.38	n.d.	n.d.
RSF-9875-B2	7.02	2.12	1.64	5.37	0.27	25.27	3.08	0.76	47.49	n.d.	0.22	n.d.	6.26
RSF-15580-N	2.62	1.32	1.21	2.48	0.13	3.35	3.16	8.81	29.41	n.d.	44.71	n.d.	2.50
RSF-15580-R1	6.12	1.01	0.94	1.47	0.09	2.14	2.45	0.39	82.71	n.d.	0.64	n.d.	1.81
RSF-15580-R2	0.58	0.66	29.38	35.81	1.26	1.61	1.54	0.15	26.48	0.27	0.05	1.13	0.90
RSF-15580-B	10.93	1.41	4.12	2.10	0.28	4.98	16.05	0.71	51.51	n.d.	2.01	n.d.	5.44
VQG1-3-R1	4.28	1.34	1.09	2.31	0.21	16.55	1.23	0.54	71.59	0.35	0.16	n.d.	n.d.
VQG1-3-R2	1.20	2.07	12.17	45.39	1.35	11.81	0.75	0.19	21.47	0.15	0.04	1.58	1.70
VQG1-3-B1	3.98	n.d.	1.31	5.89	0.19	31.03	3.84	1.14	51.56	0.43	0.10	n.d.	n.d.
VQG1-3-B2	7.98	2.15	1.86	5.11	0.19	29.28	2.65	1.12	48.51	0.40	0.19	n.d.	n.d.

Tabla 2 – Resultados μ EDXRF.

Muestra y área analizada	Composición (Wt %)												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	P ₂ O ₅	K ₂ O
VQG1-7-R1	0.95	2.86	16.05	58.43	3.02	5.42	0.63	0.14	8.76	0.06	0.02	1.29	2.28
VQG1-7-R2	2.29	2.84	15.72	57.17	2.55	5.23	0.63	0.17	9.55	0.07	0.02	1.16	2.51
VQG1-7-Na1	1.04	3.18	18.06	61.88	0.79	6.11	0.56	0.15	4.85	0.05	0.02	0.68	2.56
VQG1-7-Na2	1.49	2.69	17.98	62.46	0.99	4.47	0.51	0.12	4.41	0.04	0.02	0.64	4.11
VQG2-68-R1	1.91	2.05	13.67	45.25	3.86	6.21	0.77	0.21	19.69	0.11	0.04	2.00	4.05
VQG2-68-R2	0.83	2.24	11.91	41.80	3.24	7.18	0.86	0.17	25.07	0.19	0.05	2.68	3.55
VQG2-68-R3	1.31	2.08	11.66	39.55	2.95	4.66	0.64	0.16	31.05	0.18	0.06	2.20	3.33

M: marrón; Na: naranja; R: rojo; N: negro; B: blanco; n.d.: no detectado.

La cerámica CHU-46 no pudo analizarse por μ EDXRF por incompatibilidad entre la morfología del fragmento y el equipo. Es por esto por lo que no se puede valorar la cantidad de Si, Al y Fe ni precisar las características del pigmento. No obstante, la MRS confirmó la presencia de hematites.

3.2 – Decoración negra

La decoración negra presente en las cerámicas CHU-46 (d.e.), EPH-2360, EPH-3668 (d.e.), RSF-9739 (d.e.) y RSF-15580 (d.e.) se elaboró a partir de la aplicación de pirolusita (MnO₂), carbón vegetal y de una mezcla de ambos.

Para el caso de la pirolusita, el análisis Raman de las cerámicas EPH-3668 (d.e.) y RSF-9739 (d.e.) indicó su presencia a partir de la identificación de la banda característica en 540-550 cm⁻¹ (GOODALL *et al.*, 2007; DE LA FUENTE & PÉREZ, 2008) (Fig. 2B). Junto a este mineral, el pigmento utilizado incorporó también hematites, mezcla ésta ya documentada con anterioridad en esta área geográfica (DE LA FUENTE & PÉREZ, 2008). Estos resultados se verifican y refuerzan con los obtenidos a partir de μ EDXRF, en los que el Fe y el Mn aparecen entre los elementos mayoritarios en porcentaje en peso (CLARK, 2007; DE FARIA & LOPES, 2007).

La presencia de carbón vegetal se identificó en las cerámicas EPH-2360, CHU-46 (d.e.) y RSF-15580 (d.e.) (Fig. 1) a partir de las bandas 1360 y 1605 cm⁻¹ y por la ausencia del pico de apatita del hueso (960 cm⁻¹) (AMBERS, 2004; PARRAS-GUIJARRO *et al.*, 2006) (Fig. 2C). En la cerámica EPH-2360, la μ EDXRF indicó un alto porcentaje de Si (58.09 wt %) y Al (31.54 wt %), lo que hace plantear la posibilidad del empleo de una mayor cantidad de material arcilloso para la aplicación del pigmento negro.

En la cerámica RSF-15580 (d.e.), donde los espectros Raman son todos de carbón vegetal, se obtuvo una alta cantidad de Mn (8.81 wt %) y Fe (29.41 wt %) que, sin ser tan elevada como la que presenta las decoraciones con pirolusita, si es claramente alta en comparación con los valores registrados en otras partes del recipiente (inferiores a 1%). Esta evidencia induce a plantear una mezcla de carbón vegetal con pirolusita, si bien esta última no ha sido identificada en el espectro Raman de la muestra.

3.3 – Decoración blanca

La decoración blanca analizada en el conjunto cerámico procede de dos tipos minerales: anatasa (TiO₂) y compuestos de calcio. El grupo de cerámicas que emplearon la anatasa para elaborar el color blanco está

constituido por los fragmentos cerámicos CHU-46 y RSF-15580. En ellos se obtuvieron los espectros Raman cuyas bandas principales se corresponden con la anatasa ($140, 395, 516$ y 640 cm^{-1}) (EDWARDS *et al.* 2006; CLARK *et al.*, 2007) (Fig. 2D). La presencia de este mineral reproduce el debate sobre la utilización de este óxido de titanio (IV) bien como un constituyente más de la materia prima natural empleada en el engobe de las cerámicas (CONSTANTINESCU *et al.*, 2007; DE LA FUENTE & PÉREZ, 2008; BUZGAR *et al.*, 2010; CLARK *et al.*, 2007), bien como mineral mayoritario en el pigmento y por lo tanto representando un claro proceso de selección y concentración (EDWARDS *et al.*, 2006).

De las dos posibles vías de explicación, la opción más factible para los fragmentos analizados en este trabajo se presenta a partir de los datos obtenidos en los análisis de μ EDXRF. Los resultados del fragmento RSF-15580 indican que la decoración blanca tiene bajos porcentajes de Si (2.10 wt %) y Al (4.12 wt %) que cuestionan el carácter arcilloso y de engobe de la decoración. Si a ello se le une que los elementos mayoritarios son el Fe (51.51 wt %) y el Ti (16.05 wt %), la posibilidad de considerar a la decoración blanca como un engobe de caolín quedaría descartada. La relación Fe/Ti recuerda además a la proporción entre hematites y anatasa reflejada por Edwards *et al.* (2006), pudiendo establecerse con mayor convicción la hipótesis de la utilización de la anatasa como pigmento.

En cuanto al uso de mineral de calcio como responsable del color blanco, su empleo se ha constatado en los fragmentos VQG1-3 (d.e.), RSF-9875 (d.e.) y AEI-1013, si bien este último incluye una variación respecto a los dos primeros. En los tres casos los resultados por MRS no fueron concluyentes por lo que las conclusiones alcanzadas en este grupo se han basado en el análisis por μ EDXRF.

En los fragmentos VQG1-3 (d.e.) y RSF-9875 (d.e.) destacan como elementos mayoritarios el Fe (52.06 wt % máximo) y el Ca (31.03 wt % máximo), mientras que el Si y Al registran bajos porcentajes que descartan el uso de un material arcilloso (engobe) para la decoración del recipiente, y soportan la posibilidad de considerar el empleo de la calcita u otro material calcáreo como fuente del color blanco (Tabla 2) (DE LA FUENTE & PÉREZ, 2008).

La diferencia del fragmento AEI-1013 respecto a los dos anteriores reside en la presencia de Si (62.75 wt %) y Al (16.95 wt %) como elementos mayoritarios, indicando el empleo de un engobe arcilloso para la decoración de la pieza al que se ha añadido una cantidad de mineral de calcio más reducida.

4 – CONCLUSIONES

El uso de MRS ha permitido determinar un grupo básico de minerales causantes de la coloración: hematites para el rojo, carbón vegetal y pirolusita para el negro y anatasa para el blanco (Tabla 1). Junto a lo anterior, el análisis por μ EDXRF consiguió afinar en el proceso de elaboración de los pigmentos rojos a partir de las diferentes concentraciones de Fe registradas (Tabla 2). En el caso del pigmento negro, fue posible precisar el uso del carbón vegetal, pirolusita o de una mezcla de ambos según la cerámica. Para la elaboración del color blanco, además de la anatasa, el análisis por μ EDXRF identificó un engobe arcilloso con distinta cantidad de mineral de calcio. Los fragmentos que presentan anatasa en su decoración ayudan a entender la tecnología empleada en estas cerámicas. La anatasa se transforma en rutilo en un rango de temperaturas entre 800 y $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DE WAAL, 2004; CLARK *et al.*, 2007), y dado que no se han obtenido espectros Raman del rutilo, se plantean dos posibles explicaciones para la presencia de un único óxido de titanio en la decoración: o la decoración se produjo posteriormente a la cocción del recipiente, o el horno donde se coció no alcanzó la temperatura de transformación de la anatasa a rutilo (inferior a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Finalmente, de todo lo anterior se desprende un control técnico y un conocimiento de las materias primas superior a la esperada, con importante dominio de la elaboración de pigmentos que permite establecer combinaciones y gradaciones en las concentraciones de los minerales con objeto de obtener tonalidades diversas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la colaboración y el apoyo técnico al CICT de la Universidad de Jaén por el uso del equipo de MRS y al CITI de la Universidad de Sevilla por el equipo de análisis de μ EDXRF. Este trabajo fue llevado a cabo gracias al apoyo material y económico del Centro Andaluz de Arqueología Ibérica y de los fondos FEDER.

REFERENCIAS

- AMBERS, J. (2004) – Raman analysis of pigments from the Egyptian Old Kingdom. *Journal of Raman Spectroscopy* 35:8-9, p. 768-773.
- BUZGAR, N.; BODI, G.; ASTEFANELI, D. & BUZATU, A. (2010) – The Raman study of white, red and black pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics. *Géologie. Tumul.* LVI, nr. 1.
- CLARK, R. J. H.; WANG, Q. & CORREIA, A. (2007) – Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China. *Journal of Archaeological Science* 34 (11), p. 1787-1793.
- CONSTANTINESCU, B.; BUGOI, R.; PANTOS, E. & POPOVICI, D. (2007) – Phase and chemical composition analysis of pigments used in Cucuteni neolithic painted ceramics. *Documenta Prehistorica* XXXIV, p. 281-288.
- DE FARIA, D. L. A. & LOPES, F. N. (2007) – Heated Goethite and Natural Hematite: Can Raman Spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy* 11/20, vol. 45 (2), p. 117-121.
- DE LA FUENTE, G. A. & PÉREZ MARTÍNEZ, J. M. (2008) – 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 Raman (MRS). *Intersecciones en Antropología* 9, p. 173-186.
- DE WAAL, D. (2004) – Raman investigation of ceramics from 16th and 17th century Portuguese shipwrecks. *Journal of Raman Spectroscopy*. 35: 8-9, p. 646-649.
- EDWARDS, H. G. M.; NIK HASSAN, N. F. & MIDDLETON, P. S. (2006) – Anatase—a pigment in ancient artwork or a modern usurper? *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 385 (8), p. 1356-1365.
- GOODALL, R. A.; HALL, J.; EDWARDS, H. G. M.; SHARER, R. J.; VIEL, R. & FREDERICKS, P. M. (2007) – Raman microprobe analysis of stucco samples from the buildings of Maya Classic Copan. *Journal of Archaeological Science* 34 (4), p. 666-673.
- PARRAS-GUIJARRO, D.; MONTEJO-GÁMEZ, M.; RAMOS-MARTOS, N. & SÁNCHEZ, A. (2006) – Analysis of Pigments and Coverings by X-Ray Diffraction (XRD) and Micro Raman Spectroscopy (MRS) in the Cemetery of Tutugi (Galera, Granada, Spain) and the Settlement Convento 2 (Montemayor, Córdoba, Spain). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 64 (5), p. 1133-1141.
- PÉREZ, J. M. & ESTEVE-TÉVAR, R. (2004) – Pigment identification in Greek pottery by Raman microspectroscopy. *Archaeometry* 46 (4), p. 607-614.

