

Empleo de colorantes en coberturas de fragmentos de alfarería del río Salado bonaerense

María Magdalena Frère, María Isabel González, Claudia Di Lello, Griselda Polla, Eleonora Freire,
Emilia B. Halac, María Reinoso, Graciela Custo y Marta Ortiz
Recibido 25 de junio 2014. Aceptado 30 de septiembre 2015

RESUMEN

En la microrregión del río Salado bonaerense numerosos fragmentos de alfarería muestran el uso de coberturas minerales colorantes, mayoritariamente rojas y, en baja proporción, blanquecinas. Con estas sustancias los cazadores-recolectores-pescadores efectuaron coberturas o decoraciones pintadas en las superficies de diversos contenedores. En este trabajo nos proponemos identificar y analizar los datos composicionales de la fracción inorgánica de las coberturas de estos dos colores que fueron aplicadas en las cerámicas de los diferentes sitios bajo estudio. Las técnicas analíticas utilizadas fueron fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRXWD), fluorescencia de rayos X con geometría de reflexión Total (FRXT), difracción de rayos X (DRX) y espectrometría Raman. Los resultados, que consideramos preliminares, señalan que los recipientes con coberturas rojas, mayoritarios en las colecciones, muestran el uso de la hematita. La cobertura blanquecina de los recipientes fue resultado de mezclas que contienen calcio y titanio. El yeso o el hueso, que aparecen también en algunas de las muestras, indicarían que pudieron ser utilizados como minerales colorantes o como ligantes en la preparación de las coberturas de los recipientes.

Palabras clave: Alfarería; Cobertura roja y blanquecina; Cazadores-recolectores y pescadores; Holoceno tardío.

ABSTRACT

USE OF COLORANTS IN POTTERY FRAGMENTS COVERINGS FROM THE RÍO SALADO (BUENOS AIRES PROVINCE, ARGENTINA). Numerous pottery fragments from the río Salado microregion (Buenos Aires province) show the use of mineral colorants coverings, mainly red and occasionally white. With these colorants the hunter gatherer fishers groups made coverings or painted decorations on the surfaces

María Magdalena Frère. Instituto de Arqueología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires (FFyL, UBA). 25 de Mayo 217, 3° piso (1002), CABA. E-mail: magdafrere@gmail.com

María Isabel González. Instituto de Arqueología, FFyL, UBA. 25 de Mayo 217, 3° piso (1002), CABA E-mail: igonzale@filo.uba.ar

Claudia Di Lello. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICpBA), División Mineralogía y Petrología. Museo de La Plata, Universidad Nacional de La Plata (UNLP). Paseo del Bosque s/n (1900), La Plata. E-mail: cdilello@fcnym.unlp.edu.ar

Griselda Polla. Gerencia de Investigación y Aplicaciones. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). E-mail: grispolla@cnea.gov.ar

Eleonora Freire. Gerencia de Investigación y Aplicaciones. CNEA. Universidad Nacional de San Martín (UNSAM). Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET). Avda. General Paz 199 (1650), San Martín, provincia de Buenos Aires. E-mail: freire@tandar.cnea.gov.ar

Emilia B. Halac. Gerencia de Investigación y Aplicaciones. CNEA. UNSAM. Avda. General Paz 1499 (1650), San Martín, provincia de Buenos Aires. E-mail: halac@cnea.gov.ar

María Reinoso. Gerencia de Investigación y Aplicaciones. CNEA. UNSAM. CONICET. Avda. General Paz 1499 (1650), San Martín, provincia de Buenos Aires. E-mail: reinoso@cnea.gov.ar

Graciela Custo. Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X. CNEA. Avda. General Paz 1499 (1650), provincia de Buenos Aires. E-mail: custo@cnea.gov.ar

Marta Ortiz. Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X. CNEA. Avda. General Paz 1499 (1650), San Martín, provincia de Buenos Aires. E-mail: Ortiz@cnea.gov.ar

of several pots. The aim of this paper is to identify and analyze the compositional data from the inorganic fraction of coverings of these two colors which were applied to pots from different archaeological sites. The analytical techniques used were dispersive X ray fluorescence in length of wave (FRXWD), X-ray fluorescence with geometry of Total reflection (FRXT), X ray diffraction (XRD) and Raman spectrometry. Preliminary results show that pots with red topping, the most frequent in the assemblages, are composed by hematite. White coverings are the result of mixtures that contain calcium and titanium. Gypsum and bone, which are present in some of the samples, could have been used as mineral colorants or as binders for the toppings preparation.

Keywords: Pottery; Red and white coverings; Hunter gatherer fishers; Late Holocene.

INTRODUCCIÓN

En distintos sitios de la microrregión del río Salado bonaerense hemos recuperado numerosos fragmentos de alfarería que muestran el uso de materiales colorantes rojos para realizar las coberturas o decoraciones pintadas en las superficies de recipientes. En los mismos conjuntos aparecen, en cantidades notablemente menores, algunos tiestos para los que se emplearon coberturas blanquecinas. Los abordajes ya iniciados en los estudios de las alfarerías de los humedales del río Salado incluyeron estudios experimentales, petrográficos, análisis de fracciones orgánicas de tiestos y de pigmentos (González de Bonaveri 1991; Francese 2000; González de Bonaveri y Frère 2002; Francese *et al.* 2011; Frère *et al.* 2012). En este trabajo nos proponemos, mediante técnicas de análisis físico-químicas, identificar y analizar los datos composicionales

de la fracción inorgánica de las coberturas de algunos fragmentos. La finalidad de realizar este tipo de análisis no se limitó a conocer los elementos presentes en las muestras sino también a comprender las prácticas tecnológicas involucradas en la realización de las pinturas, coberturas o engobes. Ya habíamos realizado un primer aporte empleando difracción de rayos X (DRX) (González de Bonaveri 1991 y 2002); por eso, la idea central de este trabajo es discutir los resultados de nuevos estudios arqueométricos sobre las coberturas rojas, y los primeros referidos a las blanquecinas. Los tiestos con coberturas blanquecinas presentan como características tecnológicas pulidos muy cuidadosos de las superficies, combinación de pinturas blanquecinas y rojas o líneas rojas sobre el engobe blanco (Figura 1).



Figura 1. Ejemplos de tiestos con coberturas rojas y blancas.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Las muestras seleccionadas para realizar este estudio fueron recuperadas en sitios de cazadores-recolectores-pescadores que habitaron los humedales del río Salado bonaerense durante el Holoceno tardío (2400 al 500 AP). Estos alfareros confeccionaron recipientes de distintos tamaños, cubrieron sus superficies, en algunos casos, con coberturas o engobes rojos, decoraron los contenedores con diferentes motivos incisos, muchos de los cuales fueron resaltados con pintura de color rojo (González y Frère 2010). Señalamos que la pintura roja está presente en un 7,3% sobre un total de 11.393 tiestos analizados de los sitios La Guillerma 1 (LG1), La Guillerma 4 (LG4) y La Guillerma 5 (LG5). Con respecto a los fragmentos con engobe blanquecino, hemos hallado sólo 55 ejemplares, que corresponden al 0,5% de ese total. Estos tiestos blanquecinos muestran que los alfareros, al confeccionarlos, decidieron realizar un alisado muy cuidadoso o un pulido. En algunos fragmentos combinaron coberturas blancas con pintura roja asociada al labio y/o al borde-cuerpo; otros fragmentos presentan decoración incisa de puntos y cobertura blanquecina. En dos casos, el color blanquecino fue aplicado sobre una superficie corrugada. Los artesanos efectuaron la aplicación de las coberturas y/o los diseños pintados antes de la cocción.

Con respecto al uso de los pigmentos en engobes y pinturas de la alfarería, siguiendo a Babot y Apella (2007: 20), decidimos emplear el término cobertura ya que muchas veces, por el tamaño pequeño de los fragmentos, se hace difícil diferenciar si la coloración obedece al empleo de engobe o de pintura.

En particular, para este trabajo se seleccionaron diez fragmentos de alfarería de la localidad arqueológica La Guillerma. Tres tiestos con cobertura roja correspondientes a LG5 (255, 257) y al sitio LG1 (258). Además, siete tiestos con cobertura blanquecina correspondientes a LG1 (42, 260), LG4 (43) y a LG5 (41, 262, 263, 256). Todos estos tiestos fueron obtenidos en las excavaciones, y en el laboratorio se procedió a su limpieza empleando exclusivamente agua.

Estas muestras fueron analizadas en los laboratorios del Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) mediante las técnicas DRX, la fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (FRXDW), fluorescencia de rayos X con geometría de reflexión total (FRXT) y la espectroscopía Raman.

La técnica de DRX fue utilizada para la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras. La adquisición de los datos se realizó empleando un equipo Philips PW 3710 con monocromador y radiación de Cu (K-Alpha1 [$\text{\AA}$] = 1.54060). Se utilizó un paso de 0.02° en 2θ con un tiempo de conteo de dos segundos por paso y con un generador de 30 mA, 40 kV. Se utilizó un paso de 0.02° en 2θ con un tiempo de conteo de 2 segundos por paso y con un generador de 30 mA, 40 kV. Se obtuvo registro en el rango de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$, zona suficiente para la tarea de identificación y caracterización de la muestra. Para la identificación de fases presentes se empleó un programa denominado *PC-Identify* y la base de datos de la ICDD. Si bien la técnica de DRX se aplica sobre muestras molidas a polvo, en este trabajo se utilizaron directamente los fragmentos de tiestos sin tratamiento ni preparación previa, lo que permitió obtener información sobre la composición superficial de las coberturas y, en particular, sobre los colorantes utilizados. El haz de rayos X se direccionó exclusivamente sobre la zona decorada con coberturas rojas y/o blancas. Cabe aclarar que en los difractogramas realizados, la alta intensidad de los picos correspondientes a compuestos como cuarzo y arcillas no permite una clara visualización gráfica de aquellos picos menos intensos de otros componentes.

La fluorescencia de rayos X (FRX) posibilita un análisis químico elemental no destructivo, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el Flúor (F) y el Uranio (U), de muestras tanto sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) como líquidas, ya que permite hacerlo sin preparación de la muestra. El análisis por fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda (WDXRF) es un método basado en la medida de las intensidades (número de rayos X detectados por unidad de tiempo) de los rayos X característicos emitidos por los elementos que constituyen la muestra. Los rayos X emitidos por tubos excitan los elementos constituyentes de la muestra analizada, los cuales, a su vez, emiten líneas espectrales con energías características y cuyas intensidades están relacionadas con su concentración en la muestra. La comparación de estas energías con valores conocidos para cada elemento posibilita identificar aquellos presentes en la muestra. Esta técnica sólo permite determinar la composición elemental y no su estado de oxidación. La fluorescencia de rayos X por reflexión total (FRXT) es una técnica elemental de análisis de superficie para el estudio de trazas de partículas, residuos, e impurezas sobre un portamuestra, generalmente de

cuarzo. FRXT es esencialmente una técnica de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva dispuesta en una geometría especial. Un rayo incide sobre el portamuestras plano pulido en un ángulo por debajo del ángulo crítico de reflexión total de los rayos X, lo que produce el reflejo de la mayor parte de los fotones del haz que incide en esta superficie. De esta manera, el detector colocado perpendicular al portamuestra sólo recibe la emisión proveniente de la muestra depositada, reduciendo así el fondo espectral y aumentando por lo tanto la relación señal ruido, lo cual se traduce en una disminución de los límites de detección de los elementos. Para este trabajo se utilizaron los equipos de la CNEA: Venus 200 MiniLab de Panalytical para WDXRF y PicoFox de Bruker, en el caso de FRXT.

La espectroscopia Raman analiza los modos vibracionales de los compuestos, y brinda información cualitativa de composición y estructura. Las mediciones se realizaron en un espectrómetro comercial LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) equipado con doble monocromador y detector CCD (*Charge Coupled Device*), con resolución espectral de 1.2 cm^{-1} . Se utilizó como fuente excitadora la línea 514.5 nm de un láser de argón. La potencia del láser fue controlada ($< 0.2 \text{ mW}$ sobre la muestra) con el fin de evitar el calentamiento y la consecuente degradación de la muestra. Se utilizaron objetivos de $\times 10$ y $\times 50$ en el microscopio, para concentrar el haz en un área circular de $5 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. Sobre esta técnica debe tenerse presente que el área analizada es del orden de los μm^2 y, por lo tanto, el análisis de una muestra implica el examen de decenas de puntos.

Finalmente, es importante remarcar que las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia Raman no son cuantitativas, y que la intensidad de la señal no se corresponde directamente con la abundancia del compuesto.

RESULTADOS

Tiestos arqueológicos con cobertura mineral roja

En los análisis de FRX (Tabla 1) realizados sobre los fragmentos cerámicos con cobertura roja, se observó que el elemento mayoritario es el hierro (Fe); también se encontraron elementos químicos minoritarios

como manganeso (Mn), potasio (K), zinc (Zn), calcio (Ca), que varían en las diferentes muestras.

Los estudios de DRX (Tabla 2) realizados en los fragmentos 255, 257 y 258 dieron como resultado principal la identificación de hematita (Figura 2). También se detectaron algunos aluminosilicatos, como muscovita, albita, anortita, feldespato, zeolita, anortoclasa, illita; y otros minerales, como berlinita (AlPO_4), calcita (CaCO_3), vaterita (CaCO_3), maguemita (Fe_2O_3), magnetita

	LG5 Sondeo 1 capa2	LG5 BIXd capa 8	LG1 NXc capa 4
FRX	255	257	258
K	X	X	X
Ca	X	X	X
Ti	X	X	-
V	-	-	-
Mn	-	-	X
Fe	X	X	X
Cu	-	-	-
Zn	X	X	X
Rb	-	-	X
Sr	X	x	X
Zr	X	x	X
Ba	-	-	-
Ce	-	-	-
Sc	-	-	-
Pb	X	-	-
Cr	-	-	-
Br	-	-	-

Tabla 1. FRX de tiestos arqueológicos con coberturas rojas.

DRX	LG5 Sondeo 1 capa2	LG5 BIXd capa 8	LG1 NXc capa 4
	255	257	258
	Hematita	Hematita	Hematita
	Cuarzo, grafito, muscovita, manganita, manganocalcita, anortoclasa, illita, anatasa, zeolita	Grafito, cuarzo, anortoclasa, ilmenita, rutilo, vaterita, berlinita, feldespato	Cuarzo, anortita, grafito, rutilo, maguemita, magnetita

Tabla 2. DRX de tiestos arqueológicos con coberturas rojas.

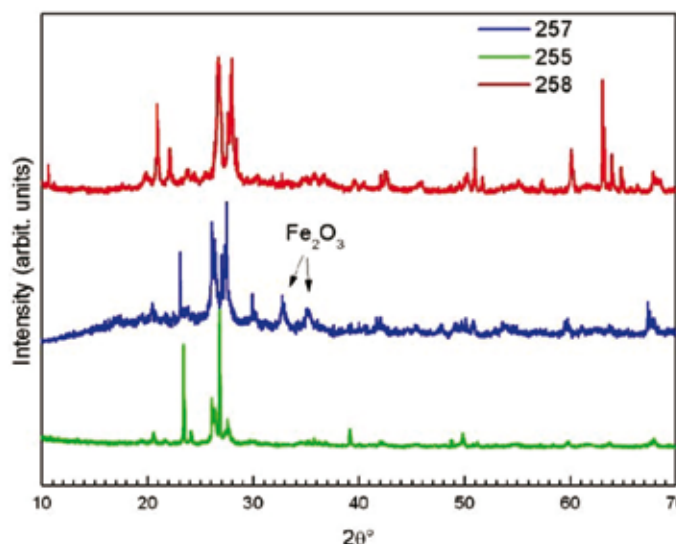


Figura 2. DRX de las muestras rojas 255, 257y 258. Se incluyen los picos de referencia de hematita (Fe_2O_3).

(Fe_3O_4), manganita ($\text{MnO}(\text{OH})$), ilmenita (FeTiO_3), grafito (C), cuarzo (SiO_2) y dióxido de titanio (TiO_2): rutilo y anatasa.

En los estudios de Raman (Tabla 3 y Figura 3) se comprobó una gran semejanza entre las muestras de los tres tiestos arqueológicos. Se determinó en todas ellas la presencia de hematita, además de cuarzo. Por otro lado, se hallaron restos de carbón (muestras 255, 257); y en dos muestras (255 y 258) se encontró anatasa. Estos datos serán tratados en el apartado de Discusión.

Tiestos arqueológicos con cobertura mineral blanquecina

Hemos realizado análisis de FRX, DRX y Raman de siete fragmentos con engobe blanquecino. Como ya mencionamos, en los sitios arqueológicos de la depresión del río Salado se recuperaron pocos fragmentos con coberturas blanco pálido o grisáceas (0,5%). En algunos de estos ejemplares observamos que esta cobertura blanquecina se encuentra, en parte, descascarada, lo que provoca que el color se desprenda de la superficie de la vasija. En el programa experimental que venimos desarrollando junto con la ceramista Lic. Alicia Francese, cuando se aplica la mezcla de colorantes blancos con pincel sobre la superficie de la vasija, se aprecia que queda una capa gruesa que, al secarse, antes

de la cocción, tiende a descascararse (A. Francese comunicación personal, marzo 2014). Esta observación también la habían realizado De la Fuente *et al.* (2005: 69) para engobes blancos de la alfarería de piezas de Aguada Portezuelo, y dicen que:

Este fenómeno ‘descaramiento’ se origina en las diferentes tasas de contracción que presenta tanto el cuerpo de la vasija como la solución coloidal (minerales arcillosos) aplicada sobre ésta. Dado que generalmente el engobe en una pieza se aplica cuando todavía está en ‘estado cuero’, es decir, que posee grandes cantidades de humedad dentro de sus poros o cavidades; cuando la vasija se deja secar a temperatura ambiente la tasa total de contracción por pérdida de agua de su cuerpo es mucho mayor que la del engobe aplicado sobre su superficie –externa o interna–, proceso que es acelerado durante las primeras etapas de la cocción (hasta alcanzar los 100° C). Ello producirá que el engobe se microfragmente (*‘crazing’* [Simon 1996: 2 y 13] no penetre eficazmente dentro de los poros de la superficie cerámica y finalmente, con el tiempo, se desprenda y se deteriore.

El estudio por FRX de estos tiestos (Tabla 4) confirma la presencia de calcio (Ca) como componente mayoritario, acompañado de otros elementos como el fósforo (P), el magnesio (Mg) y el sodio (Na); todos ellos son componentes naturales. El resto de los elementos observados están presentes en muy baja proporción, esto es, en partes por millón.

Como resultado de los análisis por DRX y Raman (Tabla 5) realizados en los tiestos de color blanquecino, se observa que la mayoría de los compuestos son diferentes formas cristalinas de compuestos de calcio y óxidos de titanio (Figuras 4, 5 y 6). Se registra anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), piroxeno ($(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{Si}_2\text{O}_6)$), clinopiroxenos ($(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al}, \text{O}_6)$), wollastonita ($\text{CaSiO}_3 - \text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$), que son silicatos de calcio de color blanco. Asimismo, se observan fosfatos de calcio, como whitlockita ($\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), monetita (CaHPO_4), hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), carboxiapatita ($(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_2)$) y también carbonatos de calcio como calcita (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Además se detectan clorocalcita (KCaCl_3), aluminosilicatos como labradorita, zeolita, albita y anortoclasa, titanomagnetita ($(\text{Fe}, \text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_4$), hematita, cuarzo e illita.

Por DRX se identificó en cuatro casos (41, 42, 43, 260) la presencia de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y anhidrita (CaSO_4) en la muestra 260. La presencia de hidroxiapatita

Raman	LG5 Sondeo 1 capa2	LG5 BIXd capa 8	LG1 NXc capa 4
	255	257	258
	Hematite, cuarzo, (carbón), (anatasa)	Hematita, (cuarzo), (carbón)	Hematite, anatasa, (cuarzo)

Tabla 3. Raman de tiestos arqueológicos con coberturas rojas.

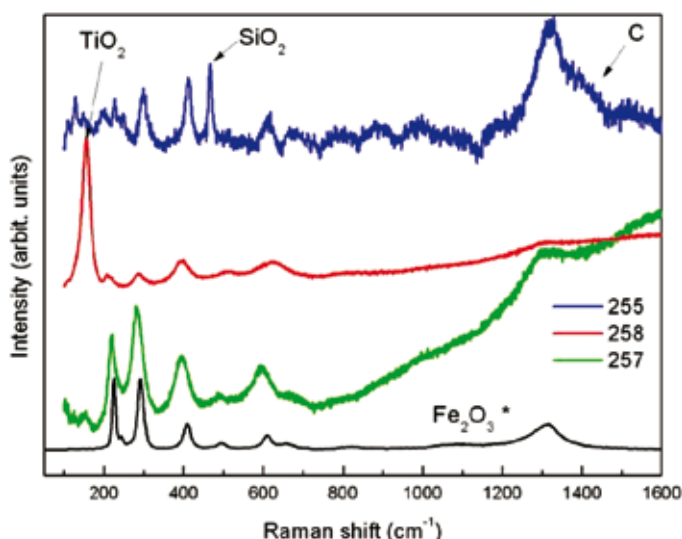


Figura 3. Espectros Raman de las muestras rojas 257, 258 y 255. Se incluye el espectro de referencia de la hematita (Fe_2O_3) y se indican los picos correspondientes a cuarzo (SiO_2), anatasa (TiO_2) y carbón (C).

FRX	Elementos químicos	256	262	263	41	42	43	260
		LG1	LG5	LG5	LG5	LG1	LG4	LG2
	Ca	X	X	X	X	X	X	X
	Mg	X	X	X	X	X	X	X
	Na	X	X	X	X	X	X	X
	P	X	X	X	X	X	X	X
	Fe	x	x	x	x	X	x	X
	Mn	x	x	x	-	X	x	X
	Cu	x	x	x	-	X	x	X
	Sr	x	x	x	x	X	x	X
	Zr	x	x	x	x	X	x	X
	Zn	x	x	x	-	X	x	X
	Ti	x	x	x	-	X	x	X
	Ba	x	x	x	x	-	x	-
	Sc	x	-	-	-	X	x	X
	Rb	x	x	x	-	X	x	X
	Y	x	-	x	-	-	-	-
	Cr	-	-	-	-	X	x	X
	Ni	-	-	-	-	X	x	-
	Si	-	-	-	x	X	x	X
	Al	-	-	-	x	X	x	X

Tabla 4. FRX de tiestos arqueológicos con coberturas blanquecinas.

en tres muestras (41, 43 y 263) indicaría la utilización de hueso en la preparación de esas coberturas.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En esta discusión, nos referiremos en primer lugar a los resultados de los análisis de los tiestos con coberturas rojas. Los estudios arqueométricos realizados señalaron que los materiales rojos empleados para colorear las superficies de los recipientes arqueológicos tienen su origen en pigmentos naturales compuestos por óxidos de hierro, cuyo componente principal es la hematita. El uso de estas materias primas pigmentarias sugiere una selección intencional; su elección se hizo en función de su

contenido de hierro y de su coloración natural. Los resultados de los estudios de DRX registraron la presencia de filosilicatos, por eso proponemos que los alfareros agregaron algún coloide al preparar las mezclas, que luego aplicaron en la superficie de los recipientes para lograr una mejor distribución del colorante y su fijación antes de la cocción (López *et al.* 2012; A. Francese comunicación personal 2014; Frère *et al.* 2015).

Cabe aclarar que el cuarzo y la anatasa son componentes habitualmente presentes en los sedimentos. Las bandas asignadas a carbono observadas en los espectros son compatibles con varias formas de carbono amorfo, lo que sugeriría que su presencia en las muestras se origina por el uso o contaminación ambiental, ya que la forma de carbón más habitualmente utilizada como pigmento negro tiene mayor contenido gráfitico.

En segundo lugar, discutiremos los resultados obtenidos a partir del estudio de las coberturas blanquecinas. Por fluorescencia se confirma la presencia de calcio (Ca) como componente mayoritario, acompañado de otros elementos químicos presentes en forma natural, como el fósforo (P), el magnesio (Mg) y el sodio (Na). A su vez, los resultados de DRX y Raman muestran que los compuestos presentes en los tiestos de color blanquecino son diferentes formas cristalinas de compuestos que contienen calcio y óxidos de titanio (TiO₂). Asimismo, en estos estudios se encuentran compuestos de calcio (anortita, clinopiroxeno, calcita, dolomita, yeso, etc.) y calcio-fosfato (apatita, hidroxiapatita, carboxiapatita), que indicarían la presencia de hueso en la mezcla de esas coberturas. También se detectan, en algunos casos, indicios de titanomagnetita y hematita.

Del análisis de estos resultados, proponemos que los alfareros utilizaron colorantes ricos en calcio para realizar las coberturas blanquecinas que luego aplicaron en las superficies de los recipientes. Los

	256	262	263	41	42	43	260
DRX	Cuarzo, grafito, rutilo, illita	Cuarzo, montmorillonita, rodocrosita, grafito, albita	Grafito, hidroxiapatita, cuarzo, rutilo, dolomita, magnetita, clinopiroxeno	Cuarzo, labradorita, anortoclasa, clinopiroxeno, rutilo, colorcalcita, monetita, yeso, hidroxiapatita	Cuarzo, grafito, anortoclasa, piroxeno, magnetita, rutilo, calcita, yeso, dolomita	Anortoclasa, rutilo, cuarzo, titanomagnetita, clinopiroxenos, berlinita, wollastonita, monetita, hidroxiapatita, yeso	Cuarzo, anortoclasa, yeso, grafito, anhidrita, zeolita
Raman	Anatasa, (carbón)	Labradorita, anatasa, (hematita), (carbón)	Carboxiapatita, anatasa, carbón	anortita	anatasa	Whitlockite, anatasa	Labradorita, anatasa, cuarzo (carbón)

Tabla 5. DRX y Raman de tiestos arqueológicos con coberturas blanquecinas.

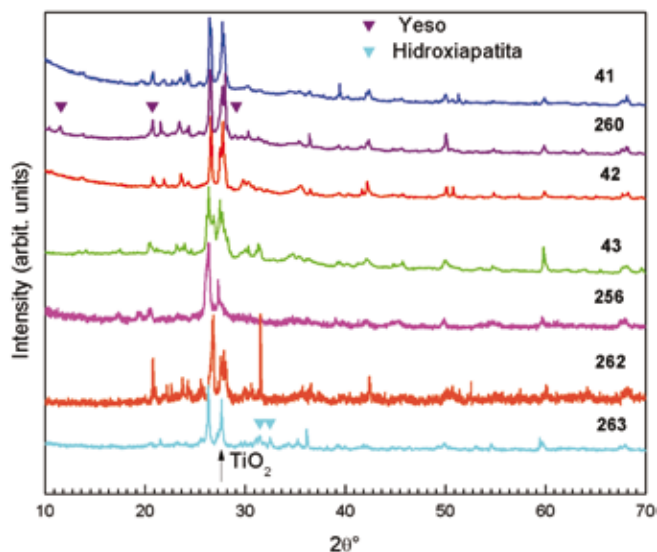


Figura 4. DRX de las muestras 41, 42, 43, 256, 260, 262 y 263.

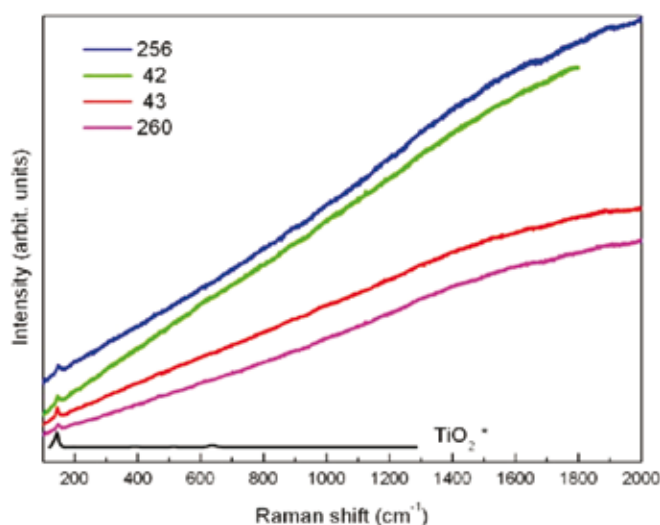


Figura 5. Espectros Raman de las muestras 42, 43, 256 y 260, donde se identificó la presencia de anatasa (TiO_2), cuyo espectro de referencia se incluye.

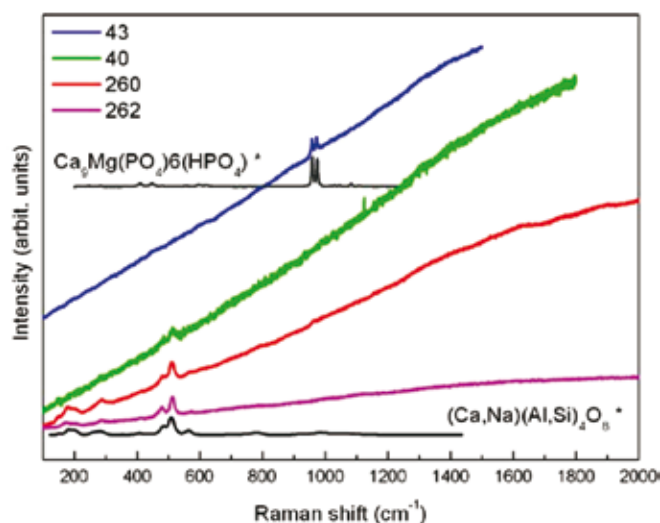


Figura 6. Espectros Raman de las muestras 40, 43, 260 y 262, donde se identificaron compuestos de calcio (whitlockita y labradorita) cuyos espectros de referencia se incluyen.

estudios ya realizados indican que estas coberturas fueron aplicadas en los contenedores por los alfareros antes de la cocción y luego estuvieron sometidas a temperaturas entre 500 y 700 °C (González 2005). En este proceso de cocción sufrieron transformaciones mineralógicas. Distintos autores (Sanfeliu *et al.* 1989; Bauluz *et al.* 2000; Caro Calatayud *et al.* 2001; Maniatis 2009; Rathosi *et al.* 2010) observaron que en arcillas ricas en calcio, al aumentar la temperatura de cocción, se forman diferentes silicatos de calcio, como gehlenita, wollastonita, piroxenos y anortita. Todos estos silicatos están presentes en las muestras aquí analizadas. Por otro lado, el carbonato de calcio, con temperaturas por encima de 750 °C aproximadamente, reacciona fuertemente con los óxidos de hierro y los descompone, lo que produce una disminución del tamaño y de la cantidad de partículas de óxido de Fe, lo cual lleva al “blanqueo” del color rojo hacia colores rosa, crema o incluso blanquecino.

Nos referiremos ahora a las fuentes de obtención de la materia prima empleada en la confección de sustancias con propiedades colorantes. Con respecto a las coberturas rojas ya hemos presentado, en trabajos previos, información en la cual mencionamos como fuentes de abastecimiento algunos lugares en las sierras de Tandilia (González de Bonaveri 1991; González 2005; González y Frère 2010). La evidencia señala que a los sitios del río Salado los grupos cazadores-recolectores-pescadores trasladaron ortocuarcita del Grupo Sierras Bayas de Tandilia para la confección de la mayoría de los artefactos líticos y, en menor proporción, rocas cuarcíticas de la Formación Balcarce, cuyos afloramientos tienen mayor dispersión hacia el este de este sistema serrano. Al abastecerse de esas rocas pudieron tener acceso a los colorantes rojos que se encuentran, ya sea en depósitos independientes de gran espesor y extensión o como mineral asociado en rocas ígneas.

En esta discusión también mencionaremos probables fuentes de abastecimiento de colorantes blanquecinos. En ninguno de los sitios intervenidos hemos recuperado pigmentos blancos, sólo los identificamos en las coberturas de algunos tiestos; y los resultados alcanzados en este trabajo señalan que este color está compuesto, fundamentalmente, por un coloide con altos contenidos de calcio, que puede provenir del uso de caliza, yeso y/o

hueso. Considerando esta información, proponemos dos formas posibles de aprovisionamiento: una de carácter local y otra no local.

Con referencia a las fuentes locales, en distintos conjuntos sedimentarios del río Salado y lagunas asociadas se encuentran acumulaciones yesíferas (Teruggi *et al.* 1974; Dangavs y Blasi 1992 y 2002; Dangavs 2005). Es difícil saber si estos depósitos de yeso pudieron estar expuestos y accesibles a los grupos humanos que habitaron el área del río Salado. Se conoce que durante el Holoceno, en varias oportunidades, las lagunas se han secado, lo que nos permite pensar que estos depósitos pudieron haber estado disponibles a lo largo del tiempo. Dangavs (2005) estableció para el Cuaternario superior de la cuenca del río Salado una sucesión climática alternante seco-húmedo que rige hasta el presente. Las etapas secas se caracterizaron por deflación, excavación de cubetas y/o rejuvenecimiento de las más antiguas, generación de lagos salados, donde precipitaron sales (yeso, calcita, dolomita, etc.), pelletización y acumulación de depósitos eólicos (arenosos, limosos y dunas de arcilla). En tanto, en los momentos húmedos, las cubetas se transformaron en ambientes acuáticos, en los que predominaron los procesos de modelado y aluvionamiento, mientras que en la cubierta sedimentaria prevaleció la pedogénesis. Por lo tanto, obtener yeso de los sedimentos de la cuenca fluvial y lacustre del río Salado es una posibilidad que queda abierta¹.

Otra potencial materia prima local, el hueso, pudo haber sido empleada para la confección de sustancias que tendrían propiedades colorantes blanquecinas. Los resultados de los análisis arqueométricos indican la presencia de muestras con contenido de calcio y de hidroxiapatita que mostrarían la presencia de este material. El uso de restos óseos pulverizados en las mezclas para obtener colores blanquecinos ya fue señalado, entre otros autores, por Babot y Apella (2007) y Sepúlveda (2011).

Por otra parte, materias primas no locales que producen colores blanquecinos pudieron buscarse en las toscas del Horizonte B-calcítico de paleosuelos pampeanos del Cuaternario que se encuentran ampliamente distribuidos en el sudeste de la provincia de Buenos Aires y en las Sierras Bayas (Poiré y Spaletti 2005; Di Prado *et al.* 2007; Matarrese *et al.* 2011). Estos probables espacios de abastecimiento ya fueron reconocidos por Porto López y Mazzanti (2005), quienes relacionaron los pigmentos blancos de sitios de Tandilia con pigmentos provenientes de una zona extensa entre Barker y San Manuel de ese sistema serrano. Por otra parte, otra fuente

potencial de materias primas que generaría colores blanquecinos es la del yeso discoidal en el sudeste de la provincia de Buenos Aires, en la zona de confluencia del río Quequén Grande y el arroyo Pescado Castigado (Angelelli 1975).

Todas estas propuestas referidas al aprovisionamiento de las materias primas para preparar coberturas blanquecinas suponen que la elaboración de estos recipientes fue local, como ha sido planteado para toda la alfarería de los humedales del río Salado bonaerense. De no ser así, los tiestos de alfarería con cobertura blanquecina, minoritarios en los conjuntos, pudieron haberse incorporado a los sitios como recipientes terminados. Para ello debieron operar mecanismos de intercambio que promovieron tanto la circulación de objetos, como de personas y de información. Mecanismos de este tipo ya fueron reconocidos en los sitios de la localidad La Guillerma (González 2005; González *et al.* 2007; Frère 2015) y al sur del río Salado por Aldazábal y Eugenio (2013). En esta vía surge una hipótesis: algunos de los fragmentos con esta cobertura blanquecina pueden pertenecer a la tradición tecnológica guaraní. En los sitios del río Salado se encuentran ítems vinculados con las poblaciones guaraníes, entre ellos podemos mencionar la cerámica corrugada, unguiculada y muy pocos fragmentos que podemos adjudicar a la cerámica bicolor, con líneas rojas sobre fondo blanco o tiestos con puntos de inflexión que remiten a una forma típica de vasija guaraní (La Salvia y Brochado 1989).

En definitiva, los resultados arqueométricos efectuados han puesto de manifiesto el comportamiento y las elecciones de los artesanos, quienes conocían cómo elaborar, a partir del empleo de diferentes materias primas, coberturas que daban como resultado colores rojos y/o blancos. Con respecto a los recipientes con coberturas rojas, son los mayoritarios en las colecciones y muestran el uso de la hematita. Por otro lado, la cobertura blanquecina de los recipientes resulta de mezclas con altos contenidos de calcio que le otorgaron ese color. El yeso o el hueso, que aparecen también en algunas de las muestras, indicarían que pudieron ser utilizados como colorantes o como ligantes en la preparación de las coberturas de los recipientes.

A modo de síntesis, los estudios realizados a través de los análisis arqueométricos brindaron datos significativos para caracterizar un aspecto de la alfarería de los cazadores-recolectores-pescadores de la microrregión del río Salado. Estos resultados incorporan información acerca de las elecciones

de estos alfareros, referida a la elaboración de los materiales colorantes rojos y blanquecinos que luego aplicaron en las paredes de los contenedores.

Agradecimientos

Las autoras agradecen a Adriana García Lovera y a Celeste Weitzel. También a Alicia Petragalli por su colaboración en la adquisición de datos de DRX. Los trabajos se efectuaron en el marco de los proyectos UBACyT (2011-2014), (2014-2017) y PICT 2010- 01517 (ANPCyT).

REFERENCIAS CITADAS

- Aldazábal, V. y E. Eugenio
2013 La cerámica unguicular y corrugada en la pampa deprimida. Contextos y discusión. *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano*, Series Especiales 1 (4): 95-107.
- Angelelli, V.
1975 *Yacimientos minerales y rocas de aplicación*. Relatorio del VI Congreso Geológico Argentino: 195-217. Bahía Blanca.
- Aschero, C.
1985 Notas sobre el uso de pigmentos minerales en el sitio CCP-5, Prov. de Santa Cruz, Argentina. En *Estudios en Arte Rupestre*, editado por C. Aldunate, J. Berenguer y V. Castro, pp. 13-24. Museo Chileno de Arte Precolombino, Santiago de Chile.
- Babot, M. P. y M. C. Apella
2007 Aproximación al proceso de producción de alfarería en el área Valliserrana de Tucumán, Argentina: un análisis de mezclas pigmentarias y coberturas cerámicas. En *Cerámica arqueológica, perspectivas arqueométricas para su análisis e interpretación*, editado por M. B. Cremonte y N. Ratto, pp. 13-26. EdiUnju, San Salvador de Jujuy.
- Bauluz, B., D. R. Peacor y J. M. González López
2000 Transmission electron microscopy study of illitization in elites from the Iberian range, Spain: layer-by-layer replacement. *Clays and Clay Minerals* 48: 374-384.
- Boschin, M. T., M. Maier y G. Massaferro
2011 Une lecture pluridisciplinaire des analyses chimiques et minéralogiques de peintures rupestres de la Patagonie argentine. *L'Anthropologie*: 10.1016/j.anthro.2011.05.009.
- Caro Calatayud, S., S. Pavía Santamaría y F. Pérez Lorente
2001 Influencia de la paragénesis mineral, porosidad y defectos estructurales en la alterabilidad de los ladrillos macizos antiguos. *Geogaceta* 30: 31-33.
- Dangavs, N.
2005 Los ambientes acuáticos de la provincia de Buenos Aires. *Relatorio del 16º Congreso Geológico Argentino* 13: 219-236. La Plata
- Dangavs, N. y A. M. Blasi
1992 Formación Lobos. Una nueva unidad estratigráfica para la cuenca del Salado. *Actas de las Terceras Jornadas Geológicas Bonaerenses*: 17-24. La Plata
- 2002 Los depósitos de yeso intrasedimentario del arroyo El Siasgo, partidos de Monte y General Paz, provincia de Buenos Aires. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 57 (3): 315-327.
- De La Fuente, G. A., N. Kriscautzky, G. Toselli y A. Riveros
2005 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.
- Di Prado, V., R. Scalise, D., J. Canalicchio y L. Gómez Peral
2007 Análisis de elementos colorantes provenientes del sitio Calera (Sierras Bayas, región pampeana). Una exploración del uso social y ritual de los pigmentos. En *Arqueología en las Pampas*, editado por C. Bayón, A. Pupio, M. González, N. Flegenheimer y M. Frère, pp. 765-780. Sociedad Argentina de Antropología, Buenos Aires.
- Francesse, A.
2000 Secuencia de la experimentación cerámica en el sitio arqueológico de La Guillerma. En *Arqueología de la Provincia de Buenos Aires. Uso del territorio y vida cotidiana*, editado por M. Isabel González, pp. 26-30. Museo Pampeano de Chascomús, Chascomús.
- Francesse A., G. Migueliz y M. Sabatella
2011 *Cerámica y arqueología. Producción interdisciplinaria del conocimiento*. Instituto Superior de Formación Artística Escuela de Cerámica, Chascomús.
- Frère, M. M.
2015 Tecnología cerámica de los cazadores-recolectores-pescadores de la microrregión del río Salado, provincia de Buenos Aires. Tesis Doctoral inédita. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.

- Frère M. M., M. I. González y C. Di Lello
2015 Estudios arqueométricos aplicados al análisis de pigmentos y de coberturas en las alfarerías prehispánicas de la pampa Argentina. *Materialidades, Perspectivas actuales en Cultura Material* 3. En prensa.
- Frère M. M., M. I. González, D. Chan y M. Flores
2012 Petrografía de la alfarería arqueológica del río Salado bonaerense *Comechingonia* 16 (2): 115-137.
- González, M. I.
2005 *Arqueología de alfareros, cazadores y recolectores pampeanos*. Sociedad Argentina de Antropología, Buenos Aires.
- González, M. I. y M. M. Frère
2010 *Diseños prehispánicos de la alfarería pampeana*. Editorial de la Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- González, M. I., M. M. Frère y D. Fiore
2007 Redes de interacción en la cuenca inferior y media del Salado. En *Arqueología en las Pampas*, editado por C. Bayón, A. Pupio, M. González, N. Flegenheimer y M. Frère, pp. 365-385. Sociedad Argentina de Antropología, Buenos Aires.
- González de Bonaveri, M. I.
1991 Tecnología de la cerámica arqueológica del Partido de Chascomús. La cadena operativa en el sitio La Guillerma 1. *Arqueología* 1: 105- 124.
2002 Los cazadores-recolectores-pescadores de la cuenca inferior del río Salado (Región Pampeana). Tesis Doctoral inédita. Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- González de Bonaveri, M. I. y M. M. Frère
2002 Explorando algunos usos prehispánicos de la alfarería pampeana. En *Del mar a los salitres. Diez mil años de historia pampeana en el umbral del tercer milenio*, editado por D. Mazzanti, M. Berón y F. Oliva, pp. 31-40. Universidad Nacional de Mar del Plata, Facultad de Humanidades, Laboratorio de Arqueología, Sociedad Argentina de Antropología, Mar del Plata.
- Iñiguez, M. y C. Gradin
1977 Análisis mineralógico por difracciones de rayos X de muestras de pinturas de la Cueva de Las Manos, Estancia Alto Río Pinturas. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* XI: 121-128.
- La Salvia, F. y A. Brochado
1989 *Cerámica Guaraní*. Posenato, Arte y Cultura, Porto Alegre.
- López, M, G. De la Fuente y D. Fiore
2012 Arqueometría del arte: estudios fisicoquímicos de pigmentos arqueológicos. *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino* 17 (2): 75-81.
- Maniatis, Y.
2009 The emergence of ceramic technology and its evolution as revealed with the use of scientific techniques. En *From mine to microscope: Advances in the Study of Ancient Technology*, editado por J. C. Shortland, I. C. Freestone y T. Rehren, pp. 11-28. Oxbow Books, Oxford.
- Matarrese, A., V. Di Prado y D. G. Poiré
2011 Petrologic analysis of mineral pigments from hunter-gatherers archaeological contexts (Southeastern Pampean region, Argentina). *Quaternary International* 245: 2-12.
- Poiré, D. G. y L. Spaletti
2005 La cubierta sedimentaria precámbrica-paleozoica inferior del Sistema de Tandilia. *Relatorio del XVI Congreso Geológico Argentino*: 51- 68.
- Porto López, J. M. y D. L. Mazzanti
2005 Caracterización arqueométrica de pigmentos minerales y fuentes potenciales de aprovisionamiento en las sierras orientales de Tandilia. En *Metodologías científicas aplicadas al estudio de los bienes culturales: datación, caracterización, prospección, conservación*, editado por A. Pifferetti y A. P. Bolmaro, pp. 185-193. Humanidades y Artes Ediciones, Rosario.
- Rathosi C., Y. Pontikes y P. Tsolis-Katagas
2010 Mineralogical differences between ancient sherds and experimental ceramics: indices for firing conditions and post-burial alteration. *Bulletin of the Geological Society of Greece* XLIII 2: 856- 865.
- Rolandi, D., M. Podestá, M. Sánchez Proaño y A. Re
2002 Procesos de deterioro y diagnóstico del grado de preservación de sitios con pinturas rupestres: el caso de Las Juntas (Guachipas), Prov. de Salta, Argentina. En *Documentación y registro del arte rupestre. Contribuciones al estudio del arte rupestre sudamericano*, editado por F. Taboada Tellez y Matthias Strecker, pp. 94-108. SIARB, La Paz.
- Sanfelieu, T., I. Queralt, S. Martínez y C. De la Fuente
1989 Mineralogía y ceramidad de las arcillas del yacimiento de Sitjar, Onda (Castellón). *Acta Geológica Hispánica* 24 (1): 7-14.
- Sepúlveda, M.
2011 Pinturas rupestres y tecnología del color en el extremo sur de Chile. *Magallania (Punta Arenas)* 39 (1): 193-210.

Teruggi, M., L. Dallasalda y N. Dangavs

1974 La presencia de yeso en la laguna Las Barrancas, Prov. de Buenos Aires. *Anales LEMIT*, Serie 2, 267: 123 -131.

Wainwright, I., K. Helwig, D. Rolandi, C. Gradín, M. Podestá, M. Onetto y C. Aschero

2002 Rock paintings conservation and pigment analysis at Cueva de las Manos and Cerro de los Indios, Santa Cruz (Patagonia), Argentina. *13th Triennial Meeting Rio de Janeiro Preprints II*: 582- 589.

NOTAS

1.- Con respecto al empleo del yeso en la preparación de pinturas, esto ha sido discutido ampliamente en trabajos vinculados con el arte rupestre. Presentamos aquí algunos ejemplos en diferentes regiones de la Argentina, donde se analizaron los pigmentos blancos por técnicas arqueométricas. En el sitio de Las Juntas, en Guachipas (provincia de Salta), los estudios por DRX dieron como resultado la presencia de yeso, hidroxiapatita, calcita, wedellita y wavelita (Rolandi *et al.* 2002). En otros sitios de la Patagonia, como Yalaumsca, los estudios de DRX señalaron la presencia de yeso y cuarzo (Boschin *et al.* 2011), en Cueva de las Manos y en Cerro de los Indios, los análisis realizados señalan que hay yeso y carbonato hidratado de sodio (Wainwright *et al.* 2002). Para la preparación de pinturas, se propuso que los pigmentos y el yeso semihidratado se molieron y se aplicaron con un aglutinante (Iñiguez y Gradín 1977). Aschero (1985) propuso que el yeso se empleó como base de la pintura para lograr su endurecimiento.

