



PIGMENTOS EN LA CERÁMICA DEL HUMEDAL DEL PARANÁ INFERIOR: ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO MEB-EDX

PIGMENTS IN THE LOWER PARANÁ WETLAND CERAMICS: MEB-EDX PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS

SHEILA ALI^A, MARICEL PÉREZ^B, PATRICIA BOZZANO^C & SILVIA DOMÍNGUEZ^P

En la alfarería producida por los cazadores recolectores que habitaron la cuenca inferior del río Paraná se evidencia la aplicación de diferentes pinturas. En este trabajo presentamos los resultados del análisis de las mezclas pigmentarias de colores rojo, blanco y negro, a través de las técnicas MEB-EDX (microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía de rayos X). Además, se realizaron estudios sobre hueso calcinado y valva pulverizada desde un enfoque actualístico, para comparar con la muestra arqueológica \.

Palabras clave: Cazadores recolectores, Cuenca inferior del Paraná, Alfarería, Pintura, Análisis MEB-EDX.

The decorative variants of the pottery produced by Late Holocene hunter-gatherers of the lower Paraná River Basin displays the application of different paints. This work presents the results of a study of pigment mixtures of red, white and black colors using SEM-EDX (scanning electron microscopy and microanalysis by X-ray energy dispersion), which provides data on the elemental characterization of the inorganic fraction of those pigments. In addition, actualistic studies of calcined bone and pulverized shell were conducted for comparison with the archaeological sample.

Keywords: Hunter-gatherers, Lower Paraná Basin, Pottery, Pigments, SEM-EDX analysis.

INTRODUCCIÓN

La cuenca inferior del río Paraná fue habitada durante el Holoceno Tardío por grupos cazadores recolectores que producían localmente alfarería, gran parte de la cual era decorada a través de la aplicación de pinturas (Loponte 2008). En este trabajo abordamos el estudio de las mezclas pigmentarias empleadas en la producción alfarera a través del uso de técnicas MEB-EDX (microscopía electrónica de barrido y microanálisis por dispersión de energía de rayos X), mecanismo que permite detectar los elementos químicos presentes en las pinturas. El objetivo principal es identificar las materias primas colorantes de la fracción inorgánica de las muestras y contribuir a la discusión sobre la tecnología del color, la que se focaliza en el análisis de los contextos de uso y de producción de los colores (Sepúlveda 2011).

En las últimas décadas, el estudio de pigmentos a partir de diferentes técnicas físico-químicas ha tenido un importante avance en Argentina (López et al. 2012), con

^A Sheila Ali, CONICET-INAPL. CABA. E-mail: sheilagriselali@yahoo.com.ar

^B Maricel Pérez, CONICET-FHYS, UNAM. Tucumán. E-mail: maricelperez@gmail.com

^C Patricia Bozzano, Laboratorio de Microscopía Electrónica, Gerencia de Materiales, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica/Instituto Sábato, Universidad Nacional de San Martín. Buenos Aires. E-mail: pbozzano@cnea.gov.ar

^P Silvia Domínguez, Laboratorio de Microscopía Electrónica, Gerencia de Materiales, Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica/Instituto Sábato, Universidad Nacional de San Martín. Buenos Aires. E-mail: sdoming@cnea.gov.ar

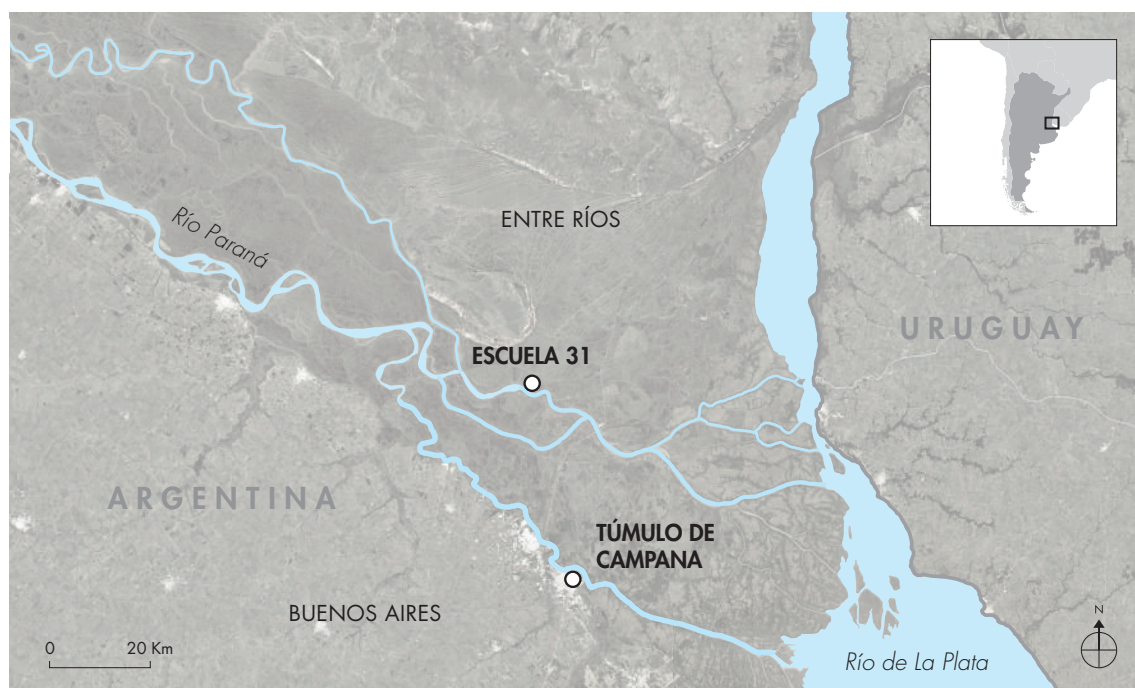


Figura 1. Ubicación de los sitios TC2 y E31 dentro de la cuenca inferior del río Paraná. El sitio TC2 se ubica en el sector denominado Bajíos Ribereños Meridionales y el sitio E31 en el sector de planicies inundables de Entre Ríos. **Figure 1.** Location of the TC2 and E31 sites in the lower Paraná River basin. Site TC2 is in the Bajíos Ribereños Meridionales sector and site E31 is in the Entre Ríos floodplain.

un mayor desarrollo en la zona del Noroeste (Ottalagano et al. 2015). Esta situación se refleja en un aumento en la cantidad y variedad de técnicas aplicadas a un mismo conjunto y una mayor complejidad en las preguntas de investigación planteadas (López et al. 2012). Sin embargo, en los últimos años se nota un creciente desarrollo de los estudios arqueométricos también en las regiones del Nordeste y en la región pampeana. Allí se han aplicado diversas técnicas (fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, espectrometría Raman, entre otras) sobre pigmentos empleados en la alfarería de las zonas de la depresión del Salado (Frère 2015) y en la cuenca media e inferior del río Paraná (Ottalagano et al. 2015). Estos estudios reflejan un proceso de mayor comprensión de la producción y uso de los pigmentos en ambas regiones, y este trabajo se enmarca en este contexto de discusión.

La cerámica proveniente de la cuenca inferior del río Paraná fue producida por grupos cazadores recolectores complejos, que poseían una baja movilidad y una marcada territorialidad (Loponte et al. 2004, Loponte 2008). La subsistencia se basaba principalmente en la pesca y, en menor medida, en la caza de pequeños mamíferos y la manipulación de especies vegetales (Loponte & Acosta

2003). La alfarería constituye el material más frecuente del registro arqueológico (Loponte & Acosta 2003) y se sostiene que la producción ha sido local debido a la presencia de “bollos” –masas de arcilla con poco amasado– y a la similitud mineralógica de las pastas con las arcillas locales, aunque todavía no se han realizado estudios específicos (Pérez 2010). Las formas de las vasijas identificadas corresponden a cuencos y escudillas de perfiles abiertos con bases redondeadas utilizadas para la preparación y cocción de alimentos (Caggiano et al. 2001, Pérez 2010). En la decoración presente en algunas de ellas se han utilizado técnicas de incisión o aplicación de pinturas. Por lo general, estas coberturas han sido extendidas sobre los sectores más visibles de las vasijas que, en el caso de los cuencos abiertos, corresponden a los bordes y la parte interna de los cuerpos (Ali 2016). En algunos casos, la pintura fue aplicada sobre diseños incisos en el borde de las vasijas, aunque no ocurre en todas las piezas con incisión (Ali 2016).

En este trabajo se han analizado fragmentos cerámicos provenientes de dos sitios arqueológicos: Túmulo de Campana sitio 2 (en adelante TC2) y Escuela 31 (en adelante E31) (fig. 1).

El primero de los sitios (TC2) constituye un yacimiento de actividades residenciales múltiples ubicado en el sector norte de la Provincia de Buenos Aires (Loponte 2008, Loponte & Acosta 2015), habitado por grupos cazadores recolectores (Loponte & Acosta 2003). La colección cerámica hallada en este lugar se compone de 3032 fragmentos, de los cuales 495 corresponden a bordes y el 25% tiene presencia de pintura (Ali 2016). El sitio posee un único fechado radiocarbónico realizado sobre astillas óseas de huesos largos de un mamífero de gran tamaño, posiblemente de *Blastocerus dichotomus*, el cual arrojó una antigüedad de 1640 ± 70 años $^{14}\text{C AP}$ (tabla 1).

El sitio E31 se ubica en el sur de la Provincia de Entre Ríos y constituye un espacio de descarte de actividades residenciales y mortuorias realizado sobre una plataforma artificial construida sobre un albardón de alrededor de 0,90 a 1 m de altura (Loponte & Acosta 2016). Este lugar ha sido asociado con la unidad arqueológica Goya-Malabrigo, que posee una extensión geográfica más densa en la zona del delta medio y superior. Estos grupos han sido caracterizados por poseer una ocupación redundante en los mismos espacios, una defensa activa de los territorios, almacenamiento, áreas de inhumación demarcadas y elevación de bases residenciales (Loponte & Acosta 2016). Poseen muchos elementos en común con las sociedades que habitaban el delta inferior y los bajos ribereños, tal como es el caso del sitio TC2, por lo que se plantea que ambas sociedades compartían un origen común (Loponte & Acosta 2016). La alfarería presenta atributos singulares, tales como decoración mediante incisión con surco rítmico, aplicación de pastillaje, presencia de apéndices zoomorfos y cobertura con pintura monocroma de color rojo (Loponte & Acosta 2016). En el sitio E31, la colección cerámica se compone de 1400 fragmentos, de los cuales 431 corresponden a bordes y, dentro de este grupo, alrededor del 40% presenta la aplicación de pintura. Por último, se han realizado cuatro fechados radiocarbónicos (tabla 1) que arrojaron una antigüedad promedio de 1750 años AP (tabla 1). Esto implica que, tanto las inhumaciones como el descarte de actividades domésticas, se produjeron de forma sincrónica (Loponte & Acosta 2016).

Tabla 1. Fechados radiocarbónicos realizados en los sitios estudiados. *Table 1. Radiocarbon dates obtained for the sites studied.*

SITIO	MUESTRA	$^{14}\text{C AP} (\pm 1 \text{ sigma})$
TC2	<i>Blastocerus dichotomus</i>	1640 ± 70 años
E31	<i>Blastocerus dichotomus</i>	1732 ± 50 años
	<i>Blastocerus dichotomus</i>	1712 ± 47 años
	<i>Blastocerus dichotomus</i>	1764 ± 46 años
	<i>Homo Sapiens</i>	1807 ± 47 años

MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizaron siete fragmentos provenientes de los dos sitios arqueológicos mencionados, los cuales presentaban macroscópicamente la aplicación de pinturas de colores rojo, blanco y negro. El color rojo es predominante en todos los conjuntos de alfarería pintada de la región, aunque también se han observado pinturas blancas y negras en menores proporciones (Loponte & Acosta 2003, Pérez & Cañardo 2004). En el caso de los sitios analizados en este trabajo, E31 refleja una alfarería decorada casi completamente con pintura roja (97% de los fragmentos con pintura), a diferencia de TC2 que posee una proporción levemente menor (82%), y más fragmentos con pintura blanca (8%) y negra (8%).

En este trabajo consideramos las pinturas o mezclas pigmentarias como un compuesto conformado por tres elementos: los pigmentos, que actúan como los agentes colorantes, la carga (*extenders*), que le otorga cuerpo a la pintura, y los ligantes (*binders*), que integran los distintos componentes de la mezcla y facilitan la adherencia en el soporte (Yacobaccio et al. 2008). Se procedió a analizar las mezclas pigmentarias empleadas en la producción cerámica a través de dos técnicas físico-químicas de carácter no destructivo, la microscopía electrónica de barrido (MEB) y el microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX). La primera permite conocer la textura y microestructura de la superficie de las piezas cerámicas mediante imágenes de alta resolución (análisis físico-morfológico), mientras que la segunda suministra información sobre la composición química de la muestra. Esta última técnica posee una capacidad cualitativa y semicuantitativa de análisis, posibilitando la caracterización elemental de la fracción inorgánica de las pinturas utilizadas por los antiguos alfareros para

Tabla 2. Descripción de las muestras arqueológicas y los pigmentos analizados. *Table 2.* Description of archeological samples and pigments analyzed.

FRAGMENTOS	SITIO	FORMA	CARA INTERNA	CARA EXTERNA	DECORACIÓN	PIGMENTO ANALIZADO	CÓDIGO DE MUESTRA	COLOR
1	TC2	Borde	Pigmento rojo en el cuerpo. Pigmento negro en el labio	Sin pigmento	Decoración con incisión en cara externa	Rojo	1A	2.5 YR 3/6 rojo oscuro
						Negro	1B	2.5 YR 2.5/1 negro rojizo
2	TC2	Borde	Pigmento rojo	Pigmento rojo en el borde. Pigmento negro en parte inferior del cuerpo	Decoración con incisión en parte inferior de la cara externa	Rojo	2A	2.5 YR 3/6 rojo oscuro
						Negro	2B	2.5 YR 2.5/1 negro rojizo
3	TC2	Cuerpo	Pigmento rojo	Sin pigmento	Sin decoración incisa	Rojo	3A	5YR 3/4 rojo amarronado
4	TC2	Cuerpo	Pigmento rojo	Pigmento rojo	Sin decoración incisa	Rojo	4A	2.5 YR 3/6 rojo oscuro
5	TC2	Cuerpo	Sin pigmento	Pigmento color crema	Decoración con incisión en cara externa	Blanco crema	5A	2.5 Y 7/4 amarillo pálido
6	E31	Cuerpo	Pigmento negro	Pigmento color blanco	Decoración con incisión en cara externa	Blanco	6A	10R 8/1 blanco
7	E31	Borde	Pigmento color rojo	Sin pigmento	Decoración con incisión en la parte superior de la cara interna	Rojo	7A	2.5 YR 5/8 rojo

realizar la decoración de las vasijas cerámicas. Los análisis se realizaron con un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200, que cuenta con un espectrómetro de estado sólido (EDX Apollo), en el Laboratorio de la Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). Estos estudios se orientaron a la identificación y caracterización de las fracciones inorgánicas y, particularmente, al pigmento o material colorante que da origen al color de una pintura (Sepúlveda 2011).

Los fragmentos seleccionados para el estudio fueron siete, cinco provenientes del sitio TC2 y dos de E31 (tabla 2). En la mayoría de los casos se analizó un pigmento por pieza, con excepción de los fragmentos 1 y 2 que presentaban dos pinturas diferentes en un mismo tiesto (fig. 2). Los estudios MEB-EDX se realizaron colocando las piezas directamente sobre el portaobjetos, y luego se analizaron los puntos o campos seleccionados. Esta técnica constituye una herramienta eficaz para el análisis de pinturas, ya que posee una penetración de



Figura 2. Fotografía de los fragmentos empleados para realizar los análisis MEB-EDX. El número de orden se corresponde con el número de fragmentos de la tabla 2. *Figure 2.* Photographs of the sherds subjected to SEM-EDX analysis. Sherd numbers correspond to those in table 2.

aproximadamente un micrón cúbico. Por lo tanto, la presencia de elementos provenientes de la pasta tiene una incidencia menor en relación con los elementos de las coberturas de las cerámicas (Yacobaccio et al. 2008).

Igualmente, este análisis se aplicó sobre los mismos fragmentos en sectores que no poseían pintura, con el propósito de obtener información composicional de la pasta cerámica y diferenciarla de las proporciones de los elementos químicos en las áreas pintadas de los tiestos. Estos estudios permiten realizar múltiples análisis en cada una de las piezas sobre diferentes partes que presentan, muchas veces, diferencias de textura en las imágenes al microscopio de barrido. Además, destacamos que MEB-EDX permite acceder a la composición inorgánica de las mezclas pigmentarias. Si bien tiene la capacidad de detectar carbono, no permite reconocer

los elementos orgánicos potencialmente empleados (Garratt-Reed & Bell 2003).

Por último, en el caso del pigmento de color blanco, también se realizó un análisis actualístico de hueso calcinado y valva pulverizada para comparar con los resultados obtenidos del estudio sobre las piezas arqueológicas. Consideramos que son potenciales materias primas que se encontrarían fácilmente disponibles para los/as artesanos/as, y su presencia ha sido identificada en áreas cercanas y con alfarería similar (Frère 2015, Ottalagano et al. 2015). Los análisis MEB-EDX realizados sobre dos muestras experimentales nos permitirán acceder a la composición elemental de ambos materiales y comparar estos resultados con aquellos obtenidos en las pinturas blancas.

Tabla 3. Resultado de los análisis MEB-EDX sobre pigmento de color rojo y del análisis de pastas. *Table 3. Results of SEM-EDX analysis of red pigment and clay.*

WT%	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Mn
1A	5,25	36,34	0,59	0,72	5,77	22,68	3,99	1,86	3,19	0,61	19,01	-
2A	7,63	36,53	0,63	0,76	7,57	25,36	3,96	2,92	2,96	0,95	10,71	-
3A	5,14	36,56	0	0,76	3,85	15,57	2,59	1,29	2,33	0,36	30,93	0,62
4A	3,08	33,7	0,96	0,8	3,77	11,39	3,41	0,63	1,59	0,43	39,88	0,37
7A	3,855	34,12	0	0	8,62	23,57	0,43	2,195	1,1	0,275	25,85	-
Pasta 1	3,18	41,39	0,43	0,86	9,52	32,13	2,54	2,96	1,46	0,78	4,74	-
Pasta 2	6,27	32,5	0,58	1,12	9,38	27,4	2,17	4,33	3,21	1,56	8,49	-
Pasta 7	5,1	41,25	0,5	1,02	11,5	29,76	0,83	3	1,34	0,89	4,92	-

PIGMENTO ROJO

En el caso de este pigmento, se analizaron las muestras 1A, 2A, 3A y 4A provenientes del sitio TC2 y 7A del sitio E31 (tabla 3, fig. 3). En este conjunto se han identificado tres tipos de tonalidades: rojo oscuro en las piezas 1, 2 y 4, rojo amarronado en la pieza 3 y rojo en la pieza 5. En la tabla 3 se exponen los resultados obtenidos en relación con las variantes de color antes mencionadas.

A partir de los resultados obtenidos de los pigmentos y la comparación de los mismos con los análisis de las pastas, observamos que el elemento que se destaca en todo el conjunto es el hierro (Fe). En las piezas con pigmento color rojo oscuro se han observado niveles de hierro más elevados que en el caso de la muestra 3A, que posee una tonalidad rojo amarronada. En esta resalta la presencia en bajos niveles de manganeso (Mn).

En todos los casos, consideramos que los niveles elevados de hierro indican la presencia de óxidos férricos tales como la hematita (Fe_2O_3). Este mineral ha sido identificado petrográficamente como una inclusión en las pastas cerámicas de numerosos sitios de la cuenca del Paraná (Loponte 2008, Pérez 2010, Ottalagano & Pérez 2013, Tapia et al. 2013) y, en estudios geológicos del área, ha sido detectada su presencia en la secuencia preholocénica Puelches y en varias facies holocénicas (de llanura con cordones de playa, de Médanos y de

subaéreas del delta del Paraná) (Cavallotto et al. 2005). Por lo tanto, planteamos que el aprovisionamiento de este mineral probablemente haya sido local, aunque se debe profundizar en el análisis de su distribución y concentración a lo largo de la cuenca.

En relación con la carga de las pinturas, al igual que en otros trabajos (Ottalagano et al. 2015, Frère et al. 2016), observamos que los niveles elevados de aluminio (Al) y sílice (Si) reflejan el uso de arcilla (aluminosilicatos) como vehículo del pigmento. Además, la presencia en los análisis de niveles bajos de sodio (Na), magnesio (Mg), calcio (Ca) y potasio (K), componentes que se encuentran en las arcillas, refleja su utilización en la conformación de las pinturas (Ottalagano et al. 2015). En las muestras 3A y 4A, al contrario que en las muestras restantes, se observan niveles levemente más bajos de sílice y aluminio y valores más elevados de hierro. Por lo tanto, planteamos que estas diferencias pueden deberse a la forma de elaboración de las mezclas pigmentarias. En los casos 1A, 2A y 7A, las pinturas reflejan una mayor cantidad de carga arcillosa y menor del pigmento, por esta razón los valores de hierro son menores. Estas inferencias han sido también consideradas en los análisis de pigmentos de la cuenca media del Paraná (Ottalagano et al. 2015).

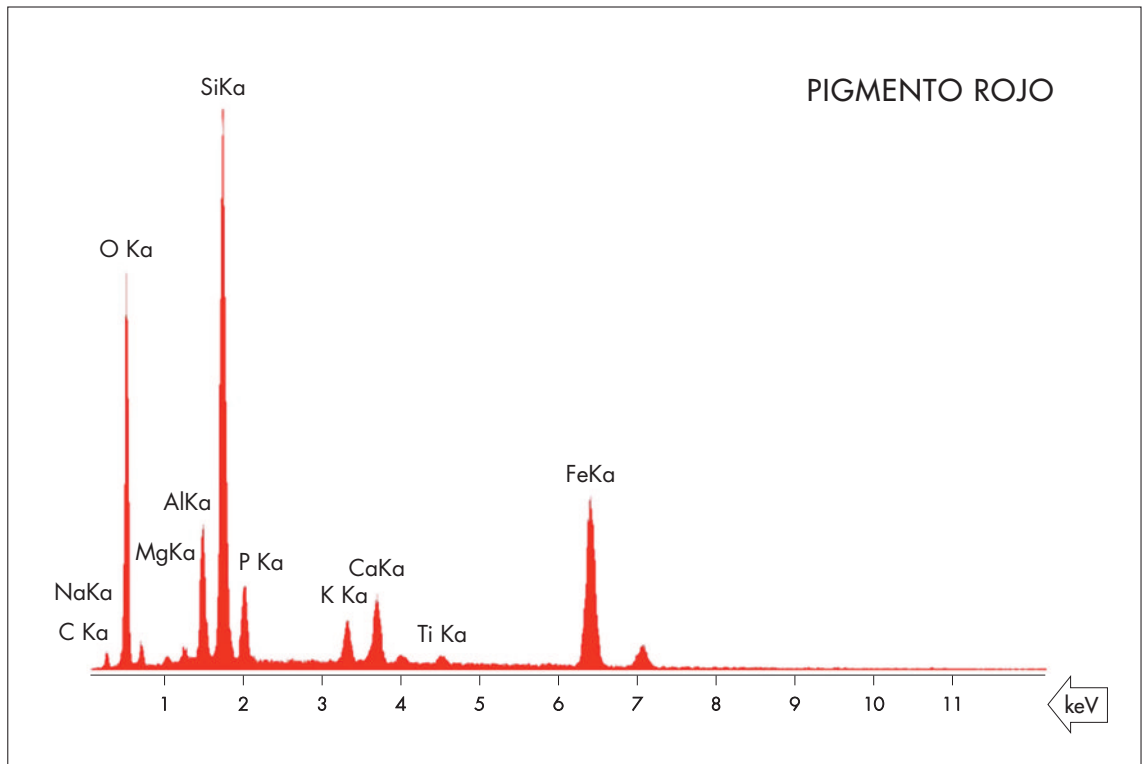


Figura 3. Resultado de EDX realizado sobre pintura roja de la muestra 1A. *Figure 3. EDX results for red paint in sample 1A.*

PIGMENTO NEGRO

En el caso del pigmento negro, los análisis se realizaron sobre dos piezas del sitio CT2. La pieza 1 posee una línea de color negro en el labio, y la 2, pintura en el sector del cuerpo. Los resultados de las muestras 1B y 2B consideran valores elevados de carbono (C), que duplican los niveles encontrados en los análisis de la pasta sin pigmento de cada fragmento (tabla 4 y fig. 4), un bajo nivel de hierro y no se detectó la presencia de manganeso.

El análisis MEB-EDX no encontró indicadores que sugirieran el empleo de pigmentos minerales. Por lo tanto, se plantea la posibilidad del uso de materiales orgánicos. En el caso de la cerámica Aguada-Portezuelo, procedente del norte argentino, se ha identificado el uso de carbón para la confección de pinturas de color negro plumizo o “grafitado” (De la Fuente & Pérez 2008). El empleo de pigmentos de origen orgánico es poco común y, en este caso, se propone la existencia de un conocimiento técnico específico que “involucró la utilización de alguna planta –aún no identificada– quemada previamente o

durante la cocción de las piezas cerámicas y su posterior pulido y bruñido en las últimas etapas de la decoración” (De la Fuente & Pérez 2008: 182). De manera preliminar, consideramos que el material empleado para elaborar las pinturas negras pudo haber sido carbón vegetal u otro material orgánico, debido a la ausencia de indicadores que determinen el empleo de un pigmento mineral. En el futuro se buscará complementar estos análisis con técnicas como la espectrometría Raman y la fluorescencia de rayos X, para tener mayor información sobre esta posibilidad.

PIGMENTO BLANCO

En relación con el pigmento blanco, se ha planteado el empleo de materiales como valva, hueso calcinado o cáscaras de huevo en diferentes áreas de la depresión del Salado y del delta medio (Loponte 2008, Ottalagano et al. 2015, Frère et al. 2016). En este caso se presentan los resultados de las muestras 5A y 6A, en las cuales

Tabla 4. Resultado de los análisis MEB-EDX sobre pigmento negro. *Table 4. Results of SEM-EDX analysis of black pigment.*

WT%	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Mn
1B	6,34	37,87	0,51	0,79	8,76	27,91	3,23	3,54	2,91	0,98	7,16	-
2B	13,7	39,67	0,81	1,01	7,88	26,2	2,01	2,32	2,23	0,7	3,47	-
Pasta 1	3,18	41,39	0,43	0,86	9,52	32,13	2,54	2,96	1,46	0,78	4,74	-
Pasta 2	6,27	32,5	0,58	1,12	9,38	27,4	2,17	4,33	3,21	1,56	8,49	-

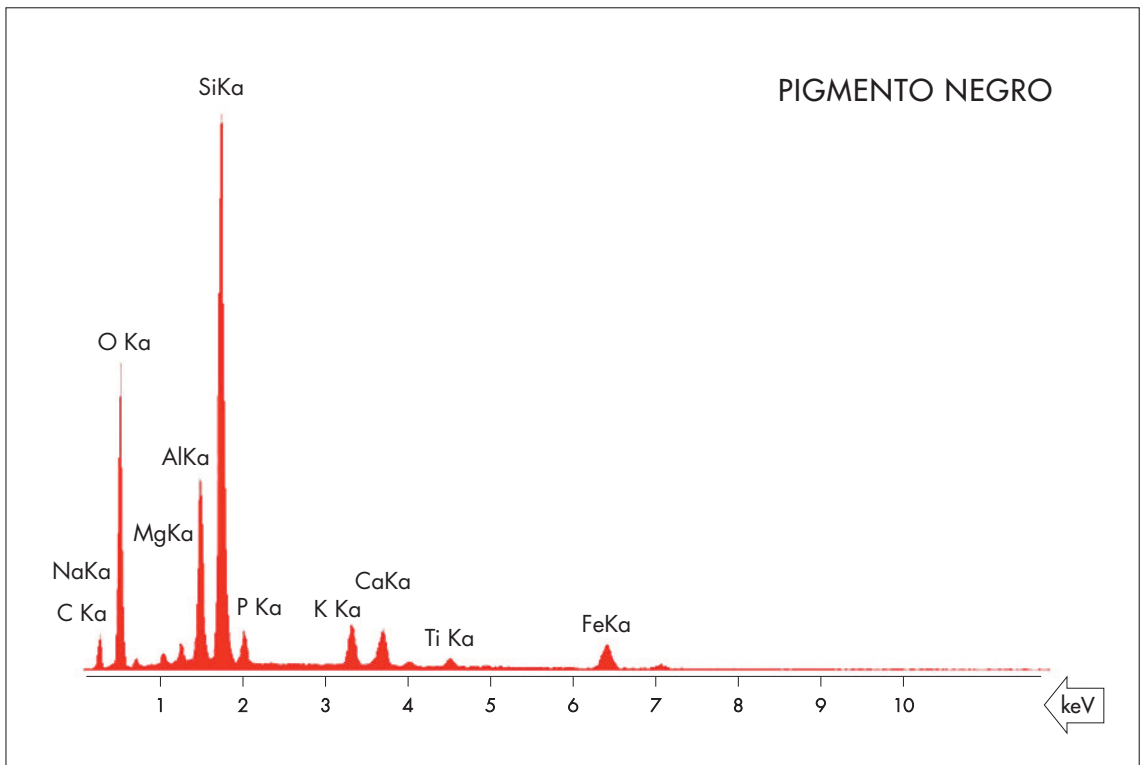


Figura 4. Resultado de EDX realizado sobre pintura negra de la muestra 2B. *Figure 4. EDX results for black paint in sample 2B.*

se observan distintas tonalidades de pintura blanca (tabla 5, fig. 5). La primera tiene un color crema y la segunda refleja un tono más claro de blanco grisáceo (tabla 2).

En los resultados obtenidos se destacan los valores de fósforo y calcio en ambas muestras, los que podrían derivar del empleo de carbonatos o fosfatos de calcio. Para comparar con estos resultados se realizaron análisis sobre hueso calcinado y valva pulverizada (tabla 6).

Los análisis reflejan valores elevados de calcio para ambas muestras, aunque en el caso de los huesos se observan también niveles altos de fósforo debido a la presencia de hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)OH$). Por lo tanto, teniendo en cuenta que los resultados de las muestras arqueológicas 5A y 6A presentaban niveles elevados de ambos elementos, consideramos que el material empleado para elaborar las pinturas blancas ha sido el hueso. Sin embargo, no se descarta que la mezcla

Tabla 5. Resultado de los análisis MEB-EDX sobre pigmento blanco. *Table 5. Results of SEM-EDX analysis of white pigment.*

Wt%	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Mn	S	Cl
5B	6,06	40	0,72	0,87	5,14	15,53	11,6	1,71	14,6	0,4	3,38	-	-	-
6B	6,4	31,55	1,42	1,04	2,49	5	16	1,41	30,1	-	2,1	-	1,23	1,27
Pasta 6	4,82	40,78	-	1,64	8,74	29,28	2,6	4,28	3,19	0,64	4,02	-	-	-

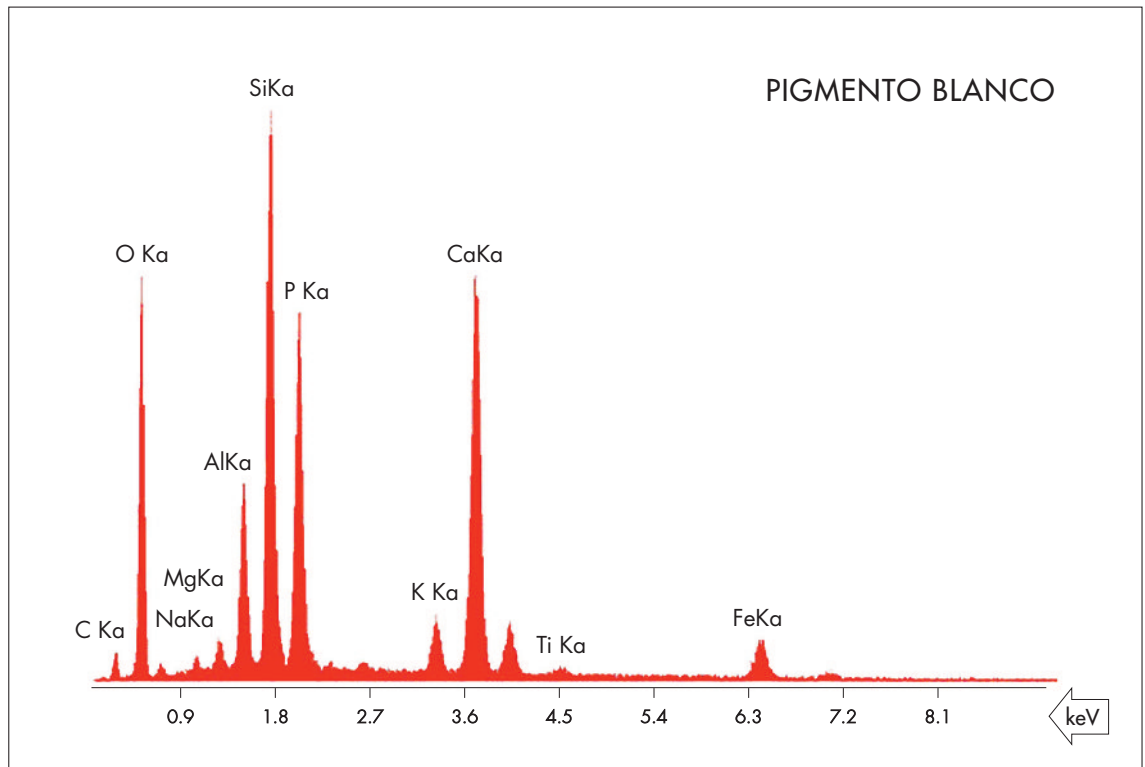


Figura 5. Resultado de EDX realizado sobre pintura blanca de la pieza 5 de TC2. *Figure 5. EDX results for white paint found on TC2 piece 5.*

Tabla 6. Resultado de los análisis MEB-EDX sobre posibles materias primas empleadas en la elaboración de pinturas blancas. *Table 6. Results of SEM-EDX analysis of possible raw materials used to make the white paints.*

Wt%	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Fe	Mn
Hueso calcinado	8,38	37,86	1,29	1,37	1,64	3,9	16,2	0,52	27,6	-	1,24	-
Valva pulverizada	11,72	41,048	0,41	0,48	1,3	2,893	4,54	0,31	35,3	0	0,74	1,26

pigmentaria se haya realizado combinando diferentes materias primas con elevados contenidos de calcio, y tampoco el empleo de valva u otros carbonatos como pigmentos adicionales.

DISCUSIÓN

En el marco del estudio de la tecnología del color, se analizaron las pinturas aplicadas en alfarería por grupos de cazadores recolectores que habitaron el humedal del Paraná inferior. Se identificaron los pigmentos empleados como material colorante en las mezclas pigmentarias a través de las técnicas físico-químicas MEB-EDX. Las muestras analizadas provienen de los sitios TC2 y E31 que poseen una antigüedad aproximada de 1700 años AP.

Los resultados obtenidos en relación con la pintura de color rojo reflejan el uso de óxidos férricos –hematita (Fe_2O_3)– como pigmentos o material colorante. Las diferentes tonalidades identificadas macroscópicamente no han demostrado variaciones sustanciales en los análisis que sugieran el empleo de diferentes minerales, aunque los niveles de sílice y aluminio pueden estar reflejando distintas formas de elaboración para obtener pinturas con mayor o menor carga arcillosa. En el caso de E31, vinculado con la unidad arqueológica Goya-Malabrigo (Loponte & Acosta 2016), los resultados obtenidos en este trabajo reflejan importantes similitudes con aquellos realizados sobre pigmentos cerámicos provenientes de sitios de la cuenca media (Ottalagano et al. 2015).

En cuanto a las pinturas de color negro, los resultados obtenidos no son concluyentes, pues los niveles de hierro son bajos, coinciden con los valores presentes en los análisis de las pastas y, además, no se ha identificado la presencia de manganeso. Por esta razón, se plantea, a modo de hipótesis preliminar, el uso de materiales orgánicos, por ejemplo el carbón vegetal como pigmento base de las pinturas de color negro. En otras zonas, como el Noroeste Argentino, se ha identificado este material en pinturas de la cerámica Aguada-Portezuelo a través del empleo de otras técnicas, tales como la espectrometría Raman (De la Fuente & Martínez 2008). El carbón empleado como pigmento posee un alto contenido grafitico (Frère et al. 2016), por lo cual será necesario realizar nuevos estudios para complementar con los resultados aquí obtenidos.

Por último, con respecto a las pinturas blancas, la hipótesis más factible sería el empleo de hueso molido calcinado, debido a los elevados niveles de fósforo y

calcio, los que reflejarían la presencia de hidroxiapatita. No obstante, no se puede descartar el uso de diferentes materias primas ricas en calcio para complementar o agregar en la confección de las mezclas. Esta práctica parece haber estado muy difundida entre las poblaciones que habitaron la cuenca del Paraná y parte de la región pampeana. Ottalagano et al. (2015) destacan la presencia de niveles elevados de fósforo y calcio en las pinturas blancas de la cuenca media del río Paraná, y Frère et al. (2016) identificaron la presencia de hidroxiapatita en las muestras de la depresión del Salado.

En conclusión, hemos observado en ambos sitios la utilización de pigmentos de disponibilidad local que reflejan un profundo conocimiento de las materias primas y su utilización para confeccionar pinturas de diferentes colores.

En todos los casos, la composición de las diversas pinturas y colores presenta importantes similitudes, a pesar de las distintas tonalidades observadas macroscópicamente, y no se han observado diferencias significativas entre los conjuntos cerámicos analizados. Por lo tanto, consideramos que las elecciones técnicas que los artesanos de ambos sitios hicieron para elaborar las pinturas aplicadas a la cerámica, reflejan una gran homogeneidad, aunque la decoración de las vasijas fuera luego diferente. Estas elecciones se extienden hacia otras regiones cercanas, como la cuenca media del río Paraná, donde se han analizado los pigmentos de la cerámica Goya-Malabrigo (Ottalagano et al. 2015), y en la alfarería de los cazadores-recolectores-pescadores de la depresión del Salado (Frère et al. 2016). El análisis de los pigmentos da cuenta de una importante similitud en la elección de materias primas colorantes por parte de los artesanos que modelaban vasijas, cuyo producto final era visiblemente más variado.

CONCLUSIÓN

El estudio sobre la elaboración de mezclas pigmentarias y el uso de materias primas específicas para obtener diferentes colores y tonalidades, nos brinda información relevante para comprender las prácticas desarrolladas en la producción alfarera. El apoyo en técnicas físico-químicas promoviendo un abordaje multidisciplinario nos ha permitido identificar posibles materias primas usadas para la preparación de pigmentos empleados en la decoración de la cerámica.

Los resultados obtenidos de las pinturas de color rojo muestran niveles elevados de hierro, lo que sugiere el empleo de óxidos férricos tales como la hematita. Se han analizado tres tonalidades distintas de rojo que han reflejado valores similares en la composición de las pinturas. La misma situación se observa en las mezclas pigmentarias de color blanco, ya que en ambos casos se han encontrado valores importantes de fósforo y calcio. Para la confección de estas pinturas se plantea el uso de hueso molido calcinado, con presencia de hidroxiapatita. Los análisis realizados sobre muestras actualísticas de hueso y valva apoyan esta afirmación, aunque no se descarta el uso de materiales ricos en calcio como pigmentos secundarios. Por último, la ausencia de niveles elevados de hierro o manganeso en las muestras de color negro sugieren la posibilidad del uso de materiales orgánicos como el carbón vegetal.

En el futuro, la implementación de otras técnicas como la espectrometría Raman o la fluorescencia de rayos X, nos permitirá complementar los resultados aquí expuestos. En este trabajo se destaca la homogeneidad en la selección de materias primas colorantes para confeccionar pinturas utilizadas para decorar la cerámica. Estos estudios nos permiten comprender las elecciones técnicas hechas y compartidas entre diferentes grupos de artesanos.

AGRADECIMIENTOS Al equipo del Laboratorio de Microscopía Electrónica (Gerencia de Materiales del Centro Atómico Constituyentes-CNEA), donde se han realizado los análisis MEB-EDX. A Daniel Loponte, por su ayuda y comentarios sobre este artículo, y a todo el equipo del humedal por el trabajo en conjunto. A los/as evaluadores del estudio por sus aportes.

REFERENCIAS

- ALI, S. 2016. Los límites sociales en los cazadores-recolectores del humedal del Paraná inferior. Un análisis de la decoración y el estilo en la alfarería. Tesis de Licenciatura en Filosofía, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- CAVALLOTTO, J. L., VIOLANTE, R. & COLOMBO, F. 2005. Evolución y cambios ambientales de la llanura costera de la cabecera del Río de la Plata. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 60 (2): 353-367.
- CAGGIANO, M. A., GARAY, V. H. & C. MOREYRA. 2001. *Iconografía bonaerense. Alfarería prehispánica*. Buenos Aires: Hombre Barro Fuego.
- DE LA FUENTE, G. & PÉREZ, J. 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 Ramán (MSR). *Intersecciones en Antropología* 9: 173-186.
- FRÈRE, M. M. 2015. Tecnología cerámica de los cazadores-recolectores-pescadores de la microrregión del Río Salado, Provincia de Buenos Aires. Tesis para optar al grado de Doctora en Arqueología, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- FRÈRE, M. M., GONZÁLEZ, M. I., DI LELLO, C., POLLA, G., FREIRE, E., HALAC, E., REINOSO, M., CUSTO, G. & ORTIZ, M. 2016. Empleo de colorantes en coberturas de fragmentos de alfarería del Río Salado bonaerense. *Intersecciones en Antropología* 17: 45-55.
- GARRATT-REED, A. & BELL, D. 2003. Energy-dispersive x-ray analysis in the electron microscope. *Oxford: BIOS Scientific Publishers* 1: 74-82.
- LÓPEZ, M., DE LA FUENTE, G. & FIORE, D. 2012. Arqueometría del arte: estudios fisicoquímicos de pigmentos arqueológicos. *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino* 17 (2): 75-81.
- LOPONTE, D. 2008. *Arqueología del humedal del Paraná inferior (bajíos ribereños meridionales)*. Arqueología de la cuenca del Plata. Serie monográfica. Buenos Aires: Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano.
- LOPONTE, D. & ACOSTA, A. 2003. Arqueología de cazadores-recolectores del sector centro-oriental de la región pampeana. *Runa. Archivo para las Ciencias del Hombre* 24: 173-212.
- LOPONTE, D. & ACOSTA, A. 2015. Los sitios arqueológicos Túmulo de Campana 1 y 2 dentro del contexto regional del humedal del Paraná inferior. *Revista de Antropología del Museo de Entre Ríos* 1 (2): 11-40.
- LOPONTE, D. & ACOSTA, A. 2016. Los contextos Goya-Malabrigo del Noreste Argentino. *Cadernos do Ceom* 29 (45): 125-187.
- LOPONTE, D., ACOSTA, A. & MUSALI, J. 2004. Complejidad social: cazadores-recolectores y horticultores en la región pampeana. En *Aproximaciones arqueológicas pampeanas. Teorías, métodos y casos de aplicación contemporáneos*, G. Martínez, M. A. Gutiérrez, R. Curtoni, M. Berón & P. Madrid, Eds., pp. 41-60. Buenos Aires: Facultad de Ciencias Sociales UNCPBA.
- OTTALAGANO, F. & PÉREZ, M. 2013. Estudios petrográficos comparativos: un acercamiento regional a la tecnología cerámica del delta del Paraná. *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano. Series Especiales* 1 (2): 79-94.
- OTTALAGANO, F., DOMÍNGUEZ, S. & BOZZANO, P. 2015. Arqueología de los colores: análisis MEB-EDX de mezclas pigmentarias en cerámicas prehispánicas de la cuenca del río Paraná (Provincia de Entre Ríos, Nordeste de Argentina). *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino* 20 (2): 57-68.
- PÉREZ, M. 2010. Tecnología de producción de la alfarería durante el Holoceno Tardío en el humedal del Paraná inferior. Un estudio petrográfico. Tesis de Licenciatura

- en Ciencias Antropológicas, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- PÉREZ, M. & CAÑARDO, L. 2004. La producción y uso de la cerámica en el norte de la Provincia de Buenos Aires. En *Aproximaciones contemporáneas a la arqueología pampeana. Perspectivas teóricas, metodológicas, analíticas y casos de estudio*, G. Martínez, M. A. Gutiérrez, R. Curtoni, M. Berón & P. Madrid, Eds., pp. 335-347. Olavarría: Facultad de Ciencias Sociales UNCPBA.
- INSTITUTO DE ANTROPOLOGÍA. 1966. *Primera convención de antropología*. Córdoba: Instituto de Antropología, Facultad de Filosofía y Humanidades, Universidad Nacional de Córdoba.
- SEPÚLVEDA, M. 2011. Pinturas rupestres y tecnología del color en el extremo sur de Chile. *Magallania* 39 (1): 193-210.
- TAPIA, A., SOLÁ, P. & ROSENBUSCH, M. 2013. Efectos posdeposicionales en la cerámica del sitio Rancho José, Baradero, Provincia de Buenos Aires. En *Arqueometría argentina. Estudios pluridisciplinarios*, pp. 1-14. Luján: Aspha.
- YACOBACCIO, H., CATÁ, M., SOLÁ, P. & ALONSO, S. 2008. Estudio arqueológico y fisicoquímico de pinturas rupestres en Hornillos 2 (Puna de Jujuy). *Estudios atacameños* 36: 5-28.