

Reinoso, María; Freire, Eleonora; Halac, Emilia; López, Lisandro y Aldazabal, Verónica. "Caracterización material de los pigmentos de arte rupestre en el área arqueológica de la cuenca del Lago Traful, Parque Nacional Nahuel Huapi, Neuquén, Argentina", *TAREA* 8 (8), pp. 148-163.

RESUMEN

Se presentan los avances en el estudio del arte rupestre en un sector ubicado al norte del *Lago Traful*, a partir de la aplicación de diferentes técnicas arqueométricas. Se utilizaron análisis físico químicos: difracción de rayos X y microespectroscopia Raman, complementados con análisis elementales para determinar los cromóforos en clastos recuperados en excavación, en recolecciones superficiales en cercanía a los sitios y en pinturas rupestres. Por otra parte, se aplicaron técnicas de información geográfica para diseñar modelos de circulación e intercambio de información a nivel regional. Se hallaron minerales a base de hierro en muestras de color verde, rojo y amarillo; y hueso calcinado y calcita en muestras blancas.

Palabras clave: Arte rupestre; Arqueometría; Patagonia; DRX- Raman – SIG.

Pigments characterization from rock art in the archeological area of *Lago Traful*, Nahuel Huapi National Park, Neuquén, Argentina

ABSTRACT

This work shows some advances in the study of rock art in Lago Traful area applying archaeometric techniques. Physicochemical studies such as X-ray diffraction and Raman microspectroscopy, together with elementary analysis, were used to identify chromophores in mineral clasts recovered in archeological excavation and in superficial survey collections near the sites as well as on shelter art paintings. On the other hand, geographic information techniques were applied to design models about the circulation and exchange of information at the regional level. Iron based minerals were identified on green, red and yellow colored samples; calcined bones and calcite were found on white ones.

Key word: Rock art; Archaeometry; Patagonia; XRD- Raman – GIS.

Fecha de recepción: 13/07/2021

Fecha de aceptación: 01/09/2021

Caracterización material de los pigmentos de arte rupestre en el área arqueológica de la cuenca del Lago Triful

**Parque Nacional Nahuel Huapi
Neuquén, Argentina**

María Reinoso

Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes,
Comisión Nacional de Energía Atómica, Escuela de Ciencia y Tecnología,
UNSAM / CONICET
reinoso@tandar.cnea.gov.ar
<https://orcid.org/0000-0003-0759-4334>

Eleonora Freire

Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes,
Comisión Nacional de Energía Atómica, Escuela de Ciencia y Tecnología,
UNSAM / CONICET
efreire@unsam.edu.ar
<https://orcid.org/0000-0002-6026-8696>

Emilia Halac

Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Centro Atómico Constituyentes,
Comisión Nacional de Energía Atómica, Escuela de Ciencia y Tecnología,
UNSAM
ehalac@unsam.edu.ar
<https://orcid.org/0000-0002-0840-9519>

Lisandro López

UBA / Dirección de Antropología de la Provincia de Neuquén / Dirección de
Patrimonio Cultural de la Provincia de Neuquén
lisandrolopez@gmail.com

Verónica Aldazabal

Instituto Multidisciplinario de Historia y Ciencias Humanas / CONICET
varalda2@gmail.com

Introducción

Las primeras ocupaciones de grupos de cazadores-recolectores en el área de la Cuenca del Lago Traful (CLT) se remontan a comienzos del Holoceno temprano –desde 10.000 años AP– y perduran durante todo el Holoceno hasta momentos del contacto Hispano-Indígena.¹ No obstante, los primeros vestigios de modificación intencional de soportes rocosos mediante grabados y pinturas se registran en los últimos 2800 años AP durante el Holoceno tardío. De un total de 18 sitios arqueológicos localizados en cuevas y aleros, 12 presentan arte rupestre.

Este arte se vincula a dos estilos regionales, el Estilo de Pisadas (EP) y la Tendencia Abstracta Geométrica Compleja (TAGC), que se correlacionan con diferentes períodos del Holoceno tardío, y que incluyen, además, diferencias significativas en su extensión geográfica. El estudio de estas manifestaciones fue realizado en etapas desde diversas perspectivas que permitieron complementar y ampliar nuestra interpretación.

Los primeros trabajos tuvieron como objetivo la descripción y clasificación de los motivos pintados y grabados representados en el área.² Posteriormente, se analizó la composición de los pigmentos³ y las posibles alteraciones que dificultan su identificación o determinación,⁴ además de las potenciales áreas de abastecimiento.⁵

1 Eduardo Crivelli Montero, Damiana Curzio y Mario J. Silveira. "La estratigrafía de la Cueva Traful (Provincia del Neuquén)", *Praehistoria* N° 1, 1993, pp. 9-160; Mario J. Silveira. "Las poblaciones prehistóricas e históricas en el área boscosa-ecotonal del lago Traful (provincia del Neuquén)", en III Congreso *Argentino* de Americanistas. Buenos Aires, Sociedad Argentina de Americanistas, tomo III, 2003, pp. 399-418.

2 Mario J. Silveira y Mabel Fernández. "Estilos de Arte Rupestre en la Cuenca del Lago Traful, Provincia de Neuquén", en M. Podestá, M. I. Hernández Losas y S. Renard, (eds.): *El Arte Rupestre en la Arqueología Contemporánea*. Buenos Aires, INAPL, 1991, pp. 101-109.

3 Verónica Aldazabal, Mario J. Silveira, Graciela Custo y Martha Ortiz. "Colores Al Norte del Lago Traful, Neuquén, Argentina", *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino* N° 19, Vol. 2, 2014, pp. 95-105; Verónica Aldazabal, Mario J. Silveira, Lisandro López, Graciela Custo, María Reinoso, Eleonora Freire y Luciana Cerchiatti. "El uso de pigmentos en el área del lago Traful, río Negro (Argentina): un estudio interdisciplinario", en F. Mena (ed.): *Arqueología de la Patagonia: de mar a mar*. Coyhaique, CIEP/Nire Negro, 2016, pp. 390-401.

4 Anastasia Rousaki, Emmanuel Vargas, Cristina Vazquez, Verónica Aldazabal, Cristina Bellelli, Mariana Carballido Calatayud, Adam Hajduk, Oscar Palacios, Luc Moens y Peter Vandenebeele. "On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art: pigments, alteration products and substrata", *Trends in Analytical Chemistry* N° 105, 2018, pp. 338-351.

5 Mario J. Silveira, Lisandro López, Verónica Aldazabal. "El uso del espacio durante el holoceno tardío –últimos 3500 años– en el bosque andino de Patagonia septentrional, lago Traful, sudoeste de la provincia de Neuquén", *Anuario de Arqueología* N° 5, 2013, pp. 85-101.

Más recientemente se estudió la distribución espacial de los sitios con arte en la cuenca en relación a la función de los sitios,⁶ la distribución regional de motivos, y sus implicancias en el uso del espacio y las relaciones socioculturales en la cuenca del lago Traful.⁷

El análisis comparativo de los motivos de arte rupestre entre sitios arqueológicos de la CLT y de otras áreas en Patagonia noroccidental, mediante el uso de herramientas SIG (Sistemas de Información Geográfica) de estadística espacial descriptiva, permitió extraer información que no es evidente simplemente mirando un mapa respecto a las relaciones entre motivos en sitios arqueológicos, al asociar patrones de distribución espacial a diferentes aspectos del uso humano del espacio y a la interacción entre grupos de cazadores-recolectores de la CLT con los de otras áreas.

Se observó que algunos motivos o técnicas utilizadas para su realización, estaban acotados a un pequeño sector, otros una dispersión amplia en sentido Este-Oeste o que sugieren una circulación mayormente Norte-Sur. Una información más detallada sobre estos resultados, así como una puesta al día de bibliografía regional puede verse en López *et al.*⁸ Esta información unida a las características de los pigmentos nos permite plantear posibles rangos de acción, rutas de circulación o movilidad de los grupos humanos que habitaron la región.

En la figura 1 podemos observar algunos de los motivos de arte rupestre registrados en la Cuenca del Lago Traful (figura 1). En este caso en particular pondremos el interés en discutir la utilización de diversas técnicas fisicoquímicas para la determinación de los colorantes y su aporte en la interpretación arqueológica: fluorescencia de rayos X (FLRX), difracción de rayos X (DRX) y microespectroscopia Raman.

6 Lisandro López, Mario J. Silveira. "El arte rupestre en la cuenca del lago Traful (Provincia del Neuquén). Análisis de la distribución espacial y accesibilidad de sus sitios", *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino* Vol. 26, N° 1, 2021, pp. 27-40.

7 Lisandro López, Mario J. Silveira, Verónica Aldazabal. "Interacción social y contexto sociocultural en la cuenca del Lago Traful, un análisis a partir del arte rupestre", *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano*, Series Especiales, Vol. 9, N° 1, 2021, pp. 321-342.

8 *Ibid.*

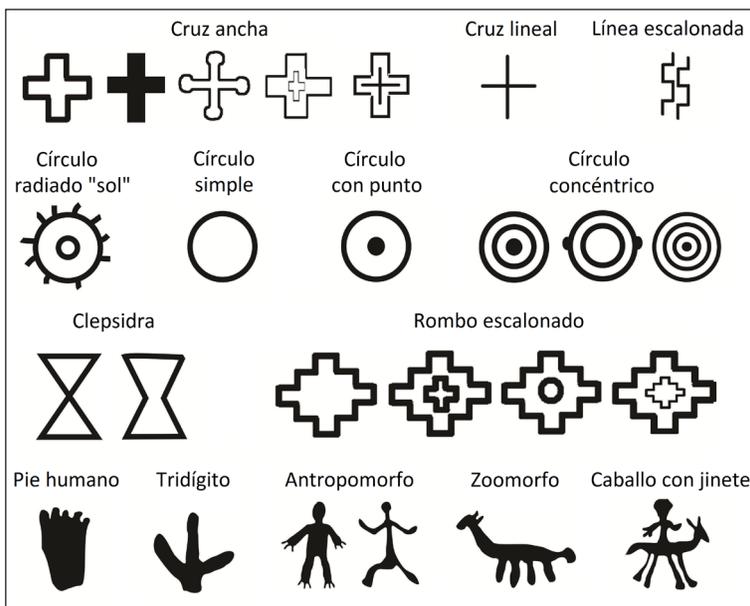


FIGURA 1. Motivos de arte rupestre presentes en la Cuenca del Lago Traful.

El área de estudio

La Cuenca del Lago Traful (CLT) está situada en el sur de la provincia del Neuquén, en el departamento Los Lagos, unos 20 km al este de la República de Chile (figura 2). El paisaje es un ambiente ecotonal de transición entre el bosque húmedo y la estepa, lo que resulta en una alta diversidad y disponibilidad de recursos minerales, faunísticos y vegetales. Las investigaciones se iniciaron en la década del 80 por el equipo de M. Silveira, en el marco del “Proyecto Arqueológico Traful”, con el objetivo de evaluar el uso de áreas boscosas por parte de los grupos humanos en el área del lago Traful, el valle del río homónimo y el sistema de drenaje asociado.⁹ Se realizaron excavaciones y sondeos¹⁰ que permitieron registrar sitios de cazadores recolectores, mayoritariamente en cuevas

9 Mario J. Silveira, “Investigaciones en el área boscosa del lago Traful, poia. Neuquén”, *Comunicaciones, I Jornadas de Arqueología Patagónica*. Chubut, Sociedad Argentina de Antropología, 1983, pp. 295-303; Mario J. Silveira. “Las poblaciones prehistóricas e históricas en el área boscosa-ecotonal del lago Traful (provincia del Neuquén)”, en *III Congreso Argentino de Americanistas*. Buenos Aires, Sociedad Argentina de Americanistas, tomo III, 2003, pp. 399-418.

10 Mario J. Silveira, Lisandro López, Verónica Aldazabal. “El uso del espacio durante el holoceno tardío...”, *op. cit.*

y aleros. Los sitios arqueológicos se ubican a una distancia entre 300 y 1500 metros de la costa norte del lago Traful o de los cursos fluviales. La ocupación humana del sector norte del lago presenta una cronología entre 4000 años AP y el período histórico.

Los sitios arqueológicos con arte en la CLT se ubican en ambientes de bosque y de ecotono bosque-estepa, en diferentes niveles altitudinales, próximos a la costa del lago, adyacentes a valles fluviales y en zonas montañosas. Generalmente, se encuentran próximos a lugares que ofrecen condiciones favorables de disponibilidad y accesibilidad de recursos, como cursos, cuerpos de agua y mallines. Además, los sitios con arte se destacan por la diversidad funcional, lo que estaría relacionado con la organización de la movilidad y los sistemas de asentamiento-subsistencia de los cazadores recolectores en el área y su relación con el calendario social y ritual.¹¹

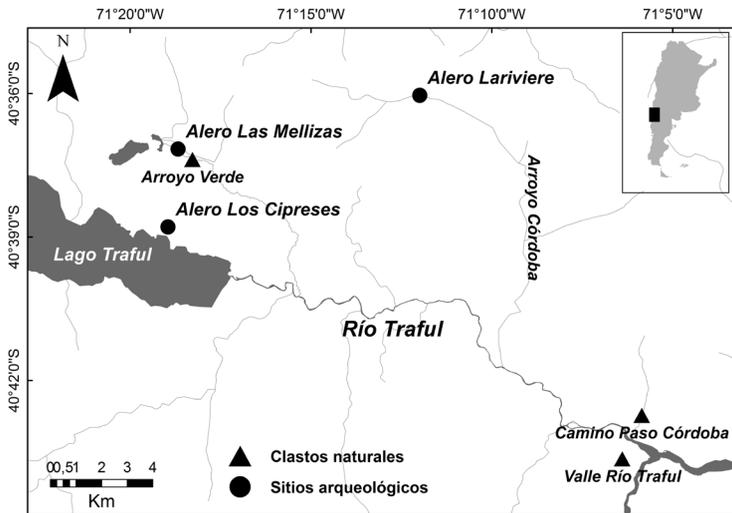


FIGURA 2. Localización del área y sitios estudiados.

La perspectiva arqueométrica

Si bien no existe una definición consensuada sobre el término arqueometría, consideramos que su mayor particularidad es la interdisciplinariedad entre las

¹¹ Lisandro López y Mario Silveira. "El arte rupestre en la cuenca del lago Traful...", *op. cit.*; Lisandro López *et. al.*, "Interacción social y contexto sociocultural en la cuenca del Lago Traful...", *op. cit.*

ciencias humanas y las ciencias instrumentales, como base para el avance en el conocimiento de las sociedades pasadas. Involucra el conocimiento teórico y práctico de diversos métodos analíticos de base físico-química e informática aplicados a la investigación arqueológica, que permiten caracterizar materiales así como también el establecimiento de tendencias o patrones. La elección de la técnica analítica se corresponde con diversas escalas de análisis y en este sentido consideramos que los resultados obtenidos van conformando un corpus de datos que permiten complementar la interpretación del registro arqueológico.

En el caso particular bajo estudio, Silveira y Fernández relevaron las características del arte rupestre de los distintos sitios en la región desde su aspecto formal y estético.¹² Con posterioridad, varios trabajos buscaron identificar los pigmentos naturales recuperados en los niveles estratigráficos y las potenciales fuentes de aprovisionamiento de los minerales colorantes, caracterizar la pintura utilizada en el arte rupestre y observar cambios a lo largo del tiempo, entre otros temas.¹³ Paralelamente, se analizaron estos registros desde una perspectiva espacial, al incorporar comparativamente información procedente de sitios de áreas adyacentes, y aplicar herramientas de análisis espacial y estadística descriptiva de los sistemas de información geográfica (SIG). Los resultados obtenidos permiten ir avanzando en la formulación de modelos que sugieren que hubo cambios durante el Holoceno tardío, probablemente como resultado de distintos procesos de ocupación del espacio por parte de los grupos humanos, de diferentes condiciones en las interacciones intergrupales y de su vinculación a diferentes contextos socioculturales.¹⁴

Materiales y métodos

De un total de 18 sitios arqueológicos registrados en cuevas y aleros en el área de estudio, 12 tienen arte rupestre, de los cuales solo en cuatro se

12 Mario J. Silveira y Mabel Fernández. "Estilos de Arte Rupestre en la Cuenca del Lago Trafal...", *op. cit.*

13 Verónica Aldazabal, María Reinoso, Eleonora Freire, Emilia Hallac, Griselda Polla y Graciela Custo. "Aportes de la arqueometría al conocimiento de la pintura en la cerámica de cazadores recolectores del área Lago Trafal", en O. Palacios, C. Vázquez y N. Ciarlo (eds.): *Patrimonio cultural, la gestión, el arte y las ciencias exactas aplicadas*. Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Ediciones Nuevos Tiempos, año 4, 2015, pp. 243-251; Verónica Aldazabal *et al.* "El uso de pigmentos en el área del lago Trafal...", *op. cit.*; Verónica Aldazabal, María Reinoso, Graciela Custo, Luciana Cerchetti, Emilia B. Halac, Griselda Polla, y Eleonora Freire. "Characterization of Natural Pigments from the Archaeological Context of Trafal Lake (Neuquén, Argentina)", *Latin American Antiquity* Vol. 30, N° 1, 2019, pp. 127-141; Anastasia Rousaki, Cristina Bellelli, Mariana Carballido Calatayud, Verónica Aldazabal, Graciela Custo, Luc Moens, Peter Vandennebeele, Cristina Vázquez. "Micro-Raman analysis of pigments from hunter-gatherers archaeological sites of North Patagonia (Argentina)", *J. Raman Spectrometry* Vol. 46, N° 10, 2015, pp. 1016-1024; Anastasia Rousaki *et al.* "On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art...", *op. cit.*

14 Lisandro López *et al.*, "Interacción social y contexto sociocultural en la cuenca del Lago Trafal...", *op. cit.*

cuenta con fechados radiocarbónicos. La Cueva Cuyín Manzano tiene un fechado muy anterior al inicio del arte en el área de estudio, en el Holoceno temprano,¹⁵ aunque registró ocupaciones relativamente continuas durante todo el Holoceno. Por su parte, los sitios Alero los Cipreses (ALC), Alero Larivière (AL) y Alero Las Mellizas (ALM) tienen dataciones asociadas al Holoceno tardío (Tabla 1).

Los análisis se realizaron tanto sobre pigmentos como sobre los motivos de arte. Para ello, se diferenció entre pigmentos y pinturas, los primeros definidos como los clastos minerales naturales cuya presión sobre una superficie produce una raya de color y los segundos como el color aplicado en el arte. Los pigmentos analizados fueron recuperados en estratigrafía, en toda la secuencia arqueológica, durante la excavación de los sitios ALM, AL y ALC y para su estudio se hizo una selección (en la Tabla 1 se detallan los que se incluyen en este trabajo) que abarcara el espectro temporal y toda la gama de color; además se incorporaron muestras recolectadas en superficie en relevamientos cercanos a los sitios (arroyo Verde, orillas del río Traful y Paso Córdoba). La pintura del arte rupestre se analizó a partir de la toma de muestras con un escalpelo, dado la mínima cantidad necesaria, o a partir de una cinta engomada que permitió obtener motas de color sin alterar el sustrato. En la figura 3 se observan las condiciones de conservación del arte rupestre en el área de estudio.

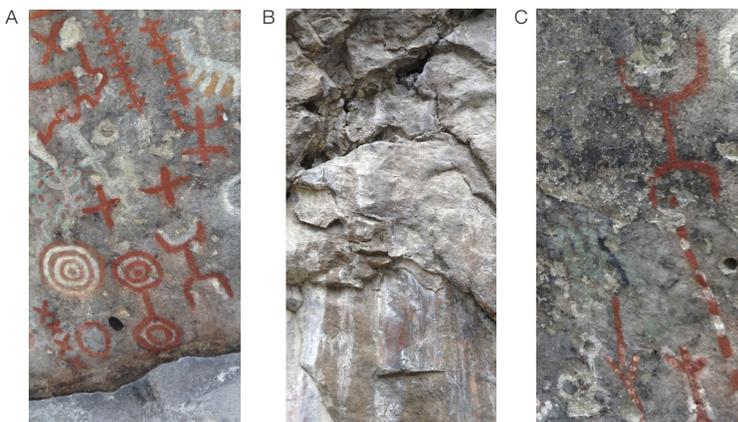


FIGURA 3. El arte rupestre de la Cuenca del Lago Traful. (A) Sitio Las Mellizas, colores. (B) Sitio Los Cipreses, degradación por eflorescencias y precipitación salinas. (C) Sitio Las Mellizas, biodeterioro.

15 Alberto González y Humberto Lagiglia. "Registro nacional de fechados radiocarbónicos. Necesidad de su creación", *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* Vol. VII, N° 2, 1973, pp. 291-312.

TABLA 1. Procedencia, estilo, datación y muestras de pigmentos, arte rupestre y artefactos analizados en este trabajo

Sitio	Estilo	Cronología	Pigmentos	AR	Artefactos con pintura
ALC	TAGG	S.XVI	rojo (3)		Molino con pintura roja
		840 ± 50 a 1510 ± 90	rojo (10) verde (1)		
		2890 ± 100	rojo (3) verde (1) amarillo (1)		Molino con pintura roja-blanca y negra Guijarro con pintura roja
		3490 ± 80	rojo (2)		
		sin datos	amarillo (1)		
AL	TAGG	780 ± 50	rojo (6) verde (2) amarillo (1) blanco (3)		Cerámica pintada Fragmentos de pared con pintura roja
	Pisadas	2760 ± 80	rojo(2)		
ALM		590 ± 90	rojo (10) amarillo (3) blanco (2) rojo (2)*	rojo (1) amarillo (1) blanco (1) verde (1)	Cerámica con pintura roja

Entre paréntesis, la cantidad de muestras. AR: arte rupestre; TAGG: Tendencia Abstracta Geométrica Compleja. *de procedencia no estratigráfica.

Las técnicas aplicadas

Para el análisis de pigmentos y pinturas rupestres se emplearon diferentes técnicas. Su elección más allá de su accesibilidad, se basó en su carácter esencialmente no destructivo, ya que las muestras no requieren preparación previa ni son dañadas durante los análisis, además de la posibilidad de analizar muestras de distintas formas y dimensiones.

La difracción de rayos X (DRX) suministra información sobre los compuestos cristalinos en un sólido, sobre la base de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único (difractograma). La adquisición de los datos se realizó en el rango de $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$ mediante el empleo de un difractómetro X'Pert Philips PW3020 con radiación de Cu (K-Alpha1 [\AA] = 1.54060). Para la identificación de fases presentes se empleó JCPDS-ICDD Powder Diffraction Database

(International Centre for Diffraction Data, PA, EEUU). Las muestras se colocan directamente en difractor, sin ninguna preparación previa, en el caso de las de arte rupestre, debido al escaso tamaño se midieron pegadas sobre una cinta de pintor. Se analizó por separado el soporte, en este caso la cinta de pintor utilizada, para considerar su influencia en el difractograma.

La microespectroscopía Raman proporciona información sobre la composición y estructura del material analizado (orgánico o inorgánico). Se utilizó un espectrómetro LabRam HR UV visNIR Horiba Jobin Yvon, equipado con doble monocromador y un detector CCD (dispositivo de carga acoplada). Una red de 1600 g/mm y una apertura de 100 μm dieron como resultado una resolución espectral de $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Como fuentes de excitación se utilizaron una línea láser He-Ne a 632,8 nm y una línea láser Ar a 514,5 nm, con un diámetro de spot de entre 3 μm y 20 μm y una potencia menor a 5 mW para evitar el calentamiento de la muestra. El espectrómetro está acoplado a un microscopio óptico con aumentos de 10X, 50X y 100X, que posibilita el enfoque microscópico.

La composición elemental se analizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X (WXRF) en muestras de pigmentos y espectrometría de energía dispersiva (EDS) para el caso del arte rupestre, por la escasa dimensión de las muestras. Se utilizó un equipo VENUS 200 MiniLab de Panalytical de fluorescencia de rayos X, modalidad dispersiva en longitud de onda para WXRF. Las mediciones de EDS se realizaron con un equipo FEI Quanta 200 SEM en alto vacío.

Las técnicas aplicadas aportaron información importante para determinar los materiales colorantes. WXRF y EDS permiten la identificación de elementos, mientras que DRX y Raman dan información sobre compuestos. Es de resaltar la importancia de complementar distintas técnicas, ya que no todos los compuestos tienen una señal Raman o un patrón de difracción, ni las señales son lo suficientemente fuertes como para ser identificados. Además, el área analizada por DRX es de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$, mientras que el área analizada por espectroscopía Raman es de 7×10^{-8} a $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$.

Resultados y discusión

Los resultados de los análisis sobre muestras de pintura rupestre fueron interpretados en el contexto de estudios previos sobre pigmentos y sustancias colorantes disponibles para la región.¹⁶

16 Verónica Aldazabal *et al.* "Characterization of Natural Pigments from the Archaeological

Las técnicas de EDS y WXRf evidencian que los elementos identificados en las muestras minerales recolectadas en superficie son comunes a los elementos determinados en los pigmentos recuperados en estratigrafía y a los detectados en las muestras de arte rupestre.

Los elementos mayoritarios detectados en el análisis EDS y WXRf de muestras verdes son C, O, Si, Fe, K, Ca, Al, Mg, Na, Cl, P y Mn. En todas las muestras blancas se observó Ca y también se registraron otros elementos (P, Fe y Sr). Las muestras rojas muestran una preponderancia de C, O, Fe, Mn y Ti y en algunos casos también otros elementos secundarios (Ca, Zr, Mg, Si, Al, Cl, Na y S); finalmente, los amarillos revelan poca variación con los rojos, en los que se observa principalmente C, O, Fe y Ti. La composición elemental de las muestras de color similar no es exactamente la misma, posiblemente debido a la presencia de impurezas o elementos secundarios que podrían ser una evidencia complementaria para inferir posibles fuentes de procedencia o para explicar el rango de variación de color observado.

La difracción de rayos X (figura 4) de las muestras verdes analizadas, tanto en minerales hallados en la zona como en muestras de arte rupestre, evidencia la presencia de minerales verdes de hierro: celadonita $K(Mg,Fe_{2+})(Fe_{3+},Al)[Si_4O_{10}](OH)_2$ y/o glauconita $(K,Na)(Fe_{3+},Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$. Aunque los patrones de difracción de ambos minerales son bastante similares, los resultados complementarios de la espectroscopia Raman sugieren que la celadonita es la responsable de este color. En las muestras rojas y amarillas se detectó la presencia de óxidos de hierro, hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) y magnetita (Fe_3O_4) mientras que en las muestras blancas se evidenció la presencia de apatita $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2)$. Además de los minerales cromóforos asociados con los pigmentos coloreados, se detectaron varios compuestos: cuarzo (SiO_2) en la mayoría de las muestras; dióxido de titanio (TiO_2) principalmente en fase anatasa, pero también se determinó la presencia de las fases rutilo y brookita, y con frecuencia se detectaron yeso ($CaSO_4$), calcita ($CaCO_3$) y silicatos de aluminio.

Los espectros Raman obtenidos en muestras verdes, tanto en minerales hallados en la zona como en muestras de arte rupestre, sugieren la presencia de celadonita (figura 5.A). Los estudios sobre las muestras rojas (minerales, pigmentos y arte rupestre) indican que el color es el resultado de la aplicación de hematita natural (figura 5.B). Aun cuando estudios realizados en la región por otros investigadores sugieren que el color rojo es el resultado tanto del uso de hematita como de goethita

Context of Traful Lake...", *op. cit.*

(-FeO(OH)) o maghemita (-Fe₂O₃) procesadas térmicamente,¹⁷ la determinación de hematita como el principal cromóforo en los sitios analizados en el presente trabajo es interpretado como resultado de una buena disponibilidad local de este mineral que permitió su uso sin necesidad de procesamientos térmicos.

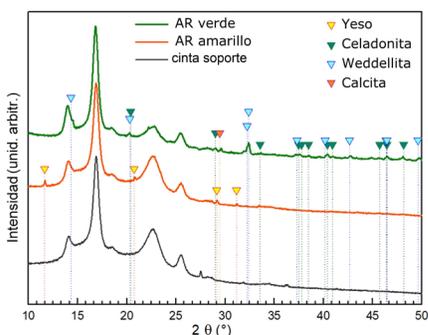


FIGURA 4. Difractogramas de muestras de arte rupestre (AR) verde y amarillo, se incluye el difractograma de la cinta utilizada como soporte.

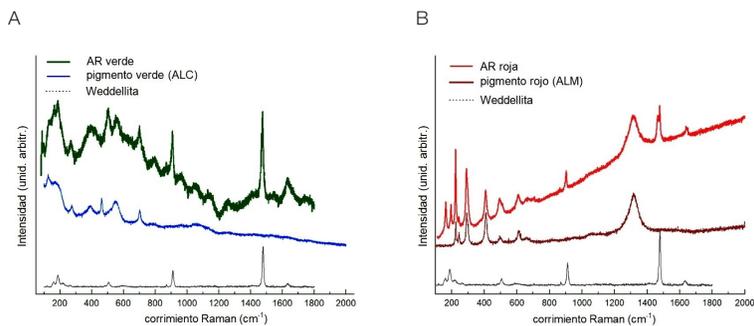


FIGURA 5. Espectros Raman de muestras de arte rupestre (AR) y pigmento recolectado en el sitio, se incluye espectro de weddellita (base de datos) para su comparación. (A) muestras verdes; (B) muestras rojas.

17 Ian N. Wainwright, Kate Helwig, Mercedes Podestá y Cristina Bellelli. "Analysis of pigments from rock painting sites in Río Negro and Chubut Provinces, Argentina", en M. Podestá y M. de Hoyos (eds.): *Arte en las Rocas*. Buenos Aires, Sociedad Argentina de Antropología, AINA, 2000, pp. 203-206.

Las muestras amarillas revelaron la presencia de óxidos de hierro. Los análisis en las muestras blancas recuperadas en estratigrafía (potencialmente pigmento) indicaron la presencia de apatita: se observa un pico muy intenso cercano a 965 cm^{-1} asignado a la vibración del fosfato (PO_4^{3-}).¹⁸ En una de estas muestras de pigmento blanco, y en los muestreos obtenidos en el arte rupestre se observó un pico alrededor de 1007 cm^{-1} , correspondiente a yeso.

En la mayoría de las muestras de arte rupestre, se observó la presencia de oxalato de calcio en forma de weddellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y/o whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) junto con los compuestos responsables del color. Estos oxalatos se encuentran frecuentemente en superficies de rocas expuestas al aire libre y son el resultado del metabolismo de líquenes, hongos y bacterias.¹⁹

Los resultados descriptivos en el texto para las muestras de AR se resumen en la Tabla 2. Los resultados obtenidos para pigmentos de la zona se presentan en Aldazabal *et al.*²⁰

Adicionalmente, estos sitios (entre otros de la región) fueron estudiados en el marco de una colaboración con la Universidad de Gante en la que se aplicó espectroscopia Raman *in situ* en 16 aleros con el objetivo de identificar pigmentos y sustratos, tratando de determinar posibles productos de alteración o incrustaciones en las pinturas rupestres y en las superficies rocosas. Los tres sitios: AL, ALC, ALM fueron incluidos en el estudio que además de la identificación de los pigmentos, discute los compuestos atribuidos a los mecanismos de descomposición y la exposición a la intemperie de las pinturas. Se detectaron calcita, yeso y oxalatos en todos los colores y en la superficie de las paredes de los aleros. Si bien yeso y calcita aparecen como la opción lógica de pigmento blanco o para modificar el tono del color, su presencia en otros colores, en sectores no pintados de la superficie del alero y en acresiones, se interpreta como resultado de la degradación por exposición a factores naturales (agua, humedad). La presencia de oxalatos de calcio, por su parte, en forma de whewellita y weddellita podrían provenir del ataque o actividad metabólica de hongos, líquenes o bacterias. Aunque en algunos casos los resultados no fueron del todo concluyentes, la espectroscopia Raman portátil arrojó luz sobre los principales cromóforos utilizados y caracterizó sustratos y

18 Ayorinde Awonusi, Michael D. Morris y Mary M. J. Tecklenburg. "Carbonate Assignment and Calibration in the Raman Spectrum of Apatite", *Calcified Tissue International* Vol. 81, 2007, pp. 46-52. <https://doi.org/10.1007/s00223-007-9034-0>

19 Ray L. Frost. "Raman spectroscopy of natural oxalates", *Analytica Chimica Acta* Vol. 517, Issues 1-2, 2004, pp. 207-214. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.04.036>

20 Verónica Aldazabal *et al.* "Characterization of Natural Pigments from the Archaeological Context of Traful Lake...", *op. cit.*

productos de alteración de forma no invasiva. Se reportó la presencia de hematita, glauconita, calcita, yeso, silicatos y oxalato de calcio.²¹ El uso de un espectrómetro portátil permitió el acceso a una gran cantidad de muestras (tanto de los pigmentos como del soporte), ya que no fue necesario intervenir la zona. En cambio, los resultados presentados en la Tabla 2 se obtuvieron sobre muestras microscópicas. El enfoque microscópico del espectrómetro Raman posibilita la discriminación visual del pigmento analizado aunque los compuestos transparentes, como los oxalatos de calcio que se depositan sobre los pigmentos, pueden observarse junto con los pigmentos como en los ejemplos de la figura 5.

TABLA 2. Elementos y compuestos obtenidos para las muestras de AR del sitio ALM por las técnicas de Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Raman (ER)

Color	EDS	DRX	ER
verde	C, O, Si, Fe, K, Ca, Al, Mg, Na, Cl, P, S, Ti	celadonita, glauconita, weddellita, calcita	celadonita, weddellita
rojo	C, O, Fe, Ca, S, Si, Na, Al, Cl	hematita, magnetita, cuarzo	hematita, goethita, weddellita, whewellita,
amarillo	C, O, Fe, Si, Al, Ca, S, Cl, Mg, P	hematita, magnetita, yeso	hematita, maghemita, weddellita
blanco		apatita	apatita, yeso, whewellita

21 Anastasia Rousaki *et al.* "Micro-Raman analysis of pigments from hunter-gatherers...", *op. cit.*; Anastasia Rousaki, Cristina Vázquez, Verónica Aldazábal, Cristina Bellelli, Mariana Carballido Calatayud, Adam Hajduk, Emanuel Vargas, Oscar Palacios, Peter Vandenabeele y Luc Moens. "The first use of portable Raman instrumentation for the in situ study of prehistoric rock paintings in Patagonian sites", *J. Raman Spectroscopy* Vol. 48, 11, 2017, pp. 1459-1467; Anastasia Rousaki, *et al.* "On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art...", *op. cit.*

Conclusiones

Los resultados de las técnicas coinciden y se complementan, lo que permite mostrar la variabilidad de las materias primas colorantes utilizadas. El análisis evidencia la presencia de minerales a base de hierro en colores verde, rojo y amarillo. El color verde está asociado con la presencia de celadonita o glauconita; los colores rojo y amarillo con óxidos de hierro, principalmente hematita; y el color blanco con hueso calcinado o calcita.

La información geológica regional permitió identificar litologías y minerales similares en el área cercana que podrían haber constituido fuentes de aprovisionamiento. Además, en relevamientos realizados en las cercanías, se recuperaron clastos rojos, verdes y blancos en arroyos próximos a los sitios arqueológicos. Esto permite plantear la hipótesis de fuentes secundarias locales de abastecimiento.

Los pigmentos naturales estudiados fueron recuperados en estratigrafía en toda la secuencia arqueológica, asociados con materiales culturales. Esto permitió plantear la hipótesis de un uso continuo del color a lo largo de las ocupaciones, aunque no necesaria o exclusivamente en el arte, ya que hay referencias históricas sobre su aplicación en cueros y en el cuerpo humano.²² En este sentido, aportan algunos artefactos recuperados en niveles tempranos que presentan rastros de color.²³ Es interesante destacar que el rojo está presente en toda la secuencia y aumenta su presencia relativa en momentos más tardíos en los cuales, además, se suman verdes y amarillos.

Los análisis por espectroscopía Raman de muestras en el laboratorio resultan más eficientes en la determinación de los compuestos, pero la utilización de instrumental portátil facilita la identificación y evaluación in situ de posibles alteraciones.²⁴ Por otro lado, la aplicación de herramientas SIG permite inferir posibles vías de circulación de la información asociada a la manufactura del arte rupestre.

El análisis de las muestras de arte rupestre presenta un desafío por la escasa disponibilidad de material, la dificultad en el muestreo y en la diferenciación de algunos potenciales pigmentos, como blanco o negro, de efectos diagenéticos o de otras actividades humanas. El estudio de minerales y posibles pigmentos de la zona es fundamental para la identificación de los cromóforos en los diseños. La dificultad en definir y discriminar los componentes de la pintura utilizada en el diseño del arte rupestre de los sustratos, resalta la necesidad de realizar estudios

22 Verónica Aldazabal *et al.* "Characterization of Natural Pigments from the Archaeological Context of Trafal Lake...", *op. cit.*

23 Verónica Aldazabal *et al.* "El uso de pigmentos en el área del lago Trafal...", *op. cit.*

24 Anastasia Rousaki *et al.* "On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art...", *op. cit.*

que consideren la complementariedad de diversas técnicas así como la incorporación de nuevos aportes mediante otras aún no utilizadas como, por ejemplo, espectroscopía infrarroja de enfoque microscópico.

Agradecimientos

A la Dra. Graciela Custo del Centro Atómico Constituyentes por las mediciones de fluorescencia de rayos X. Al laboratorio de Microscopía Electrónica de CAC-CNEA por las mediciones de EDS.

Biografía de los autores

María Reinoso

Doctora en Física (FCEyN-UBA, 2005). Investigadora del Conicet, Universidad Nacional de San Martín y de la Comisión Nacional de Energía Atómica (Centro Atómico Constituyentes) en la Gerencia de Investigación y Aplicaciones, Departamento de Física Experimental.

Eleonora Freire

Doctora en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. Investigadora de CONICET con lugar de trabajo en el Departamento de Física de la Materia Condensada en la Comisión Nacional de Energía Atómica, (Centro Atómico Constituyentes). Docente en la Escuela de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional de San Martín.

Emilia Halac

Dra. en Ciencias Físicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Investigadora en el Laboratorio de Espectroscopía Raman, Departamento de Física de la Materia Condensada, Comisión Nacional de Energía Atómica y en la Universidad Nacional de San Martín.

Lisandro López

Licenciado en Ciencias Antropológicas, Facultad de Filosofía y Letras, UBA.

Verónica Aldazabal

Doctora en Ciencias Antropológicas, Facultad de Filosofía y Letras, UBA. Investigadora en el Instituto Multidisciplinario de Historia y Ciencias Humanas, CONICET, en el área de Arqueología de cazadores recolectores de Pampa y Patagonia.