



Comechingonia virtual
Revista Electrónica de Arqueología
Año 2010. Vol. IV. Número 1:-27-59
www.comechingonia.com

LA ALTERACIÓN POSDEPOSICIONAL DEL MATERIAL CERÁMICO. AGENTES, PROCESOS Y CONSECUENCIAS PARA SU PRESERVACIÓN E INTERPRETACIÓN ARQUEOLÓGICA

Recibido el 6 de mayo de 2010. Aceptado el 2 de julio de 2010

Leandro Fantuzzi

Laboratorio de Análisis Cerámico, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, UNLP

leandro_f@yahoo.com

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo analizar los principales procesos de alteración posdeposicional de la cerámica arqueológica, entendiendo que los mismos son el resultado de la acción de un conjunto de agentes intrínsecos -que forman parte del objeto- y extrínsecos -que definen el contexto de enterramiento-, o bien de una interacción entre ambos. De esta manera se examinarán cuáles son los principales agentes y los mecanismos mediante los cuales aquellos afectan a la cerámica, así como las consecuencias que estas alteraciones pueden implicar tanto en términos de la preservación de la integridad física de los materiales como en lo que respecta a la interpretación arqueológica, debido a que una gran variedad de análisis -tecnológicos, composicionales, decorativos, de datación por luminiscencia, etc.- pueden llegar a verse afectados.

Palabras clave: cerámica - alteraciones posdeposicionales - conservación.

Abstract

The purpose of this paper is to analyze the main processes of posdepositional alteration in archaeological ceramics, considered as a result of the action of a set of agents, both intrinsic -which are part of the object- and extrinsic -that define the burial context-, or an interaction between them. In this way, the main agents and the mechanisms by which they affect the pottery will be examined, as well as different consequences that these alterations may involve not only in preserving the physical integrity of materials but also

on archaeological interpretation, as a wide variety of analysis -technological, compositional, decorative, luminescence-dating, etc.- may be affected.

Keywords: pottery - ceramics - posdepositional alterations - conservation

Introducción

Los artefactos cerámicos son a menudo considerados materiales de gran estabilidad en cuanto a sus posibilidades de preservación, gracias a sus características inorgánicas que permiten que los mismos suelen estar bien representados en el registro arqueológico. Sin embargo, es igualmente frecuente encontrar en ellos diversos tipos de alteraciones físicas y/o químicas producidas con posterioridad a su depositación, tanto durante como después de su enterramiento, más allá de que las mismas no sean normalmente tan notorias como en el caso de otros materiales.

Existen diversas causas por las cuales el estudio de los cambios posdeposicionales que sufren los materiales cerámicos debería resultar de gran interés para los arqueólogos (Freestone 2001). Por un lado, las modificaciones de las propiedades físicas de los artefactos, tales como el color o la dureza, pueden acarrear muchas veces dificultades para su interpretación. La meteorización es capaz de afectar también la preservación *in situ* de los materiales, llevando a una importante distorsión del registro arqueológico. Por último, aunque no menos importante, los cambios en la composición química y mineralógica pueden representar un obstáculo para el estudio de la procedencia, tecnología y uso de un artefacto, e incluso para su datación por luminiscencia (Zacharias *et al.* 2005, 2007).

La etapa en la cual el objeto cerámico permanece enterrado es no sólo la última sino también la más larga, y conlleva por tanto un gran potencial para modificar las propiedades físico-químicas iniciales de los artefactos (Tschegg 2009). A pesar de estas consideraciones, lo cierto es que sólo en las últimas décadas –en especial a partir del impulso cada vez mayor de los estudios arqueométricos y geoarqueológicos- se han comenzado a estudiar estas problemáticas con mayor profundidad, al advertir que su comprensión es de gran importancia para poder efectuar interpretaciones arqueológicas válidas sobre los materiales. En tal sentido, este trabajo se propone como objetivo indagar acerca de los procesos posdeposicionales que inciden normalmente en la

preservación del material cerámico arqueológico, buscando realizar una síntesis de los principales agentes de alteración que lo afectan y de las alteraciones resultantes de estos procesos.

Cabe aclarar que aquí nos centraremos en los aspectos de la preservación cerámica que son propios de su contexto posdeposicional, mientras que no profundizaremos en todas aquellas cuestiones vinculadas a su tratamiento posterior por parte de conservadores y/o restauradores en el marco de un laboratorio o museo (*v.* Stanley Price 1984; Berducou 1990; Buys y Oakley 1993; Tennent 1999; Guevara 2001; Oakley y Jain 2002; López y Caramés 2003; Carrascosa 2009; Vázquez y Baigorria 2009); sólo en los casos que se considere necesario se hará alguna breve referencia a los mismos a lo largo del trabajo.

Alteraciones post-deposicionales y conservación del material cerámico: aspectos generales

Las cerámicas arqueológicas son materiales principalmente silíceos producto de la mayoría de las fases presentes, guardando en este sentido alguna semejanza con las rocas que conforman la corteza terrestre. Sin embargo las fases composicionales y las características químicas y microestructurales de muchas cerámicas llevan a que el deterioro sea mucho más rápido que en el caso de la mayoría de rocas y minerales. Frecuentemente se trata de materiales de grano fino y muy porosos, con una elevada área superficial interna propensa a reaccionar con soluciones ambientales. Pueden contener asimismo fases metaestables, que reaccionan muy rápidamente, y las partículas en la cerámica muchas veces están unidas entre sí mediante películas muy finas o filamentos vítreos que al corroerse generan que el material se deteriore disgregándose (Freestone 2001:615).

Como en el resto de los materiales, estas modificaciones o alteraciones a través del tiempo se vinculan a una búsqueda de un estado de equilibrio con el medio que lo rodea. Este aspecto adquiere gran relevancia también en el momento del hallazgo por parte del arqueólogo, en tanto el equilibrio al que un material busca adecuarse mientras está enterrado se ve interrumpido en ese momento, lo que puede acarrear consecuencias dañinas para la cerámica debido a la falta de control ambiental (*e.g.* por un cambio abrupto de temperatura, luz y humedad al pasar del contexto de enterramiento al ambiente exterior), generando cambios químicos y mecánicos que causan inestabilidad (Stanley Price 1984; Guevara

2001; Magaña *et al.* 2001). Si bien la cerámica no se ve normalmente tan afectada como otros materiales durante la excavación, dado que los silicatos y óxidos que la componen son estables en una amplia variabilidad de contextos (Rye 1994), lo cierto es que algunos procesos de alteración durante su extracción pueden llegar a producir daños importantes, especialmente en el caso de cambios abruptos o fluctuaciones en la temperatura y humedad relativa en el nuevo medio al que el objeto es expuesto (Paterakis 1987).

Ahora bien, centrándonos en los procesos posdeposicionales previos a su recuperación por el arqueólogo, los agentes de alteración que pueden incidir sobre la preservación de los objetos cerámicos serán divididos de acuerdo a su origen en (Guevara 2001):

- *Extrínsecos*: que afectan a los objetos desde el exterior, incluyendo el medio ambiente donde se encuentran o el contexto de enterramiento.

- *Intrínsecos*: que forman parte del objeto, como los materiales constitutivos o la tecnología con que fueron manufacturados.

Ambos tipos de agentes pueden actuar independientemente y mostrar alteraciones específicas, aunque por lo general es común que existan interrelaciones entre ellos que afectan de muy variadas maneras a los materiales cerámicos. Para una mejor comprensión del tema se hará a continuación un breve análisis de los mismos tratándolos en forma separada, para luego comentar algunos modos en que pueden darse este tipo de interrelaciones.

Agentes extrínsecos de alteración

Entre estos agentes se incluyen los diversos procesos de formación de sitio naturales (*e.g.* ciclos de congelamiento/descongelamiento, bioturbación, transporte fluvial) así como algunos culturales (*e.g.* arado, saqueo), que pueden afectar a los objetos tanto en su ubicación espacial como en su forma y composición (Schiffer 1987; Skibo 1992), aunque aquí no nos centraremos tanto en lo que son los movimientos espaciales ya que el objetivo está puesto más bien en analizar la preservación de la integridad física de los materiales. Enfocándonos en los procesos geoarqueológicos, se destacan aquellos vinculados a la localización geográfica y el medio ambiente circundante, incluyendo la fisiografía y geomorfología del sitio. Algunos agentes abióticos son capaces de producir alteraciones de diversos tipos sobre la cerámica, por ejemplo el viento generando una abrasión o desgaste en su superficie o bien el transporte fluvial pudiendo

provocarle daños físicos y/o químicos. El clima representa un factor crucial ya que define varios de los mecanismos que tienen lugar dentro de los suelos donde se encuentran enterrados los materiales. Es precisamente este contexto de enterramiento el que nos lleva a considerar, para una determinación más específica de los agentes extrínsecos, la importancia de comprender tanto el comportamiento de los suelos en sí mismos como la relación que presentan con los objetos que están dentro de él (Guevara 2001:90). El estudio de los sedimentos y suelos será por tanto fundamental para comprender las condiciones de enterramiento y los procesos posdeposicionales que actuaron, y poder deducir de tal modo las alteraciones químicas y físicas de los materiales sobre los que se está trabajando (Magaña *et al.* 2001:11).

Luego de su depositación un sedimento arqueológico puede sufrir una serie de cambios, que en ocasiones incluyen el comienzo de un ciclo de meteorización, el cual conduce al desarrollo de suelos y a la producción de alteraciones y acumulaciones secundarias. Alteraciones como la diagénesis y la litificación incluyen procesos de cementación y recristalización de los materiales depositados, estando el primero favorecido por la introducción de carbonato cálcico, óxido de hierro, sílice y otras sustancias que en soluciones acuosas se infiltran y litifican los depósitos, lo que permite que su posterior meteorización sea más lenta contribuyendo así a su preservación (Rapp y Hill 1998:20). Un suelo es el resultado de la compleja interacción entre una variedad de procesos físicos, químicos y biológicos que actúan sobre las rocas y sedimentos en el tiempo (Holliday 1992:102), y constituye un sistema dinámico en el que constantemente tienen lugar movimientos químicos y redistribución de sus elementos constituyentes. De cara al estudio de la preservación de los materiales, las características que permiten una mejor comprensión de los suelos y sedimentos arqueológicos en tanto sistemas dinámicos son (Guevara 2001:90, Magaña *et al.* 2001:11-13):

- *Textura*: incluye diversas propiedades tales como el tamaño de las partículas constitutivas (granulometría), su morfología (esfericidad y redondez), la litología y la disposición (fábrica y empaquetamiento), entre otras. La granulometría, dada en función del drenaje del agua, influye a su vez en la aireación de los materiales y en el paso de agua a través de los mismos, pudiendo vincularse de este modo a procesos químicos de oxidación e hidrólisis.

- *pH*: los suelos ácidos son ricos en sílice, aluminio y óxidos de hierro, mientras que los alcalinos, más propios de climas secos, son ricos en calcio, sodio y magnesio. Los materiales cerámicos se conservan mejor en suelos básicos o con muy baja acidez, ya que los componentes principales tienden a reaccionar en medios muy ácidos.

- *Potencial redox (Eh)*: se refiere a la capacidad de un suelo o contexto para ceder o captar electrones según si el ambiente es reductor u oxidante, respectivamente. Esta actividad, que se relaciona con el pH (ya que el pH mide la actividad de protones y el potencial redox la de los electrones) y con el contenido de oxígeno, puede generar de este modo una transformación química de los materiales.

- *Humedad*: es uno de los fenómenos más importantes en la química del suelo y en la alteración de los materiales cerámicos enterrados. Se genera cuando un suelo formado principalmente por arcillas absorbe y retiene agua -según la composición de las mismas- tornándose poco permeable, por lo que es factible que los materiales cerámicos se conserven en mejor estado si son enterrados en un contexto de este tipo. La humedad actúa como un catalizador en la mayoría de las reacciones, y en particular cuando transporta a los agentes que inician la reacción. La cantidad de humedad del suelo dependerá del clima y de los factores edafocímicos, como son la permeabilidad, la capacidad de expansión y contracción, la lixiviación, entre otros (Guevara 2001:90).

- *Sales*: el contenido y tipo de sales que el suelo presente es otro factor de gran importancia, en la medida que las mismas podrán utilizar justamente al agua como solvente para llegar hasta la superficie cerámica o penetrar en ella y luego cristalizar formando depósitos de diversas características (Fernández 2003). El agua del suelo, por tanto, más allá de su papel en los procesos de oxidación/reducción o en la regulación del pH, actúa igualmente como un agente de transporte, especialmente de sales y minerales secundarios (French 2003:14).

En general, factores como el pH, la hidrólisis o la oxidación/reducción, responsables de la mayoría de los procesos que ocurren dentro del complejo suelo/agua, tienen un efecto considerable en la preservación de los materiales dentro del contexto arqueológico. Si bien la incidencia de estos factores no tendrá la misma relevancia sobre los materiales inorgánicos, lo cierto es que un medio ácido favorecerá por ejemplo la disolución de componentes calcáreos en la cerámica, mientras que un medio alcalino puede provocar el deterioro del vidrio,

y por tanto de vidriados o revestimientos en la cerámica (Oakley y Jain 2002:16). El potencial redox y el pH del suelo, así como su capacidad de intercambio de cationes, son capaces de influir de manera relevante sobre la inestabilidad geoquímica de la cerámica (De la Fuente 2008; *v. infra*).

Entre los agentes extrínsecos que afectan la preservación de la cerámica no puede dejar de mencionarse la acción biológica de la flora y fauna del suelo.

En lo que respecta a la flora uno de los factores principales que pueden causar un deterioro en la cerámica es la acción de las raíces. La cerámica que ha permanecido enterrada en condiciones húmedas puede haberse debilitado y no ser lo suficientemente resistente a la penetración de raíces, como sucede por ejemplo en el caso de urnas funerarias enterradas en suelos ácidos, donde las raíces tenderán a crecer hacia los materiales ricos en nutrientes dentro de las urnas (Oakley y Jain 2002:15).

La fauna del suelo también es un factor que puede incidir en la preservación de distintos tipos de materiales. La faunaturbación es definida por Waters (1992) como la mezcla del suelo del sitio y el contenido arqueológico que realizan los distintos vertebrados que se entierran (mamíferos, anfibios, pájaros y reptiles) e invertebrados (insectos, gusanos y crustáceos). En lo que respecta a la cerámica, la fauna de un cierto tamaño puede llegar a producir algunas alteraciones físicas (*e.g.* fragmentación), no sólo en el caso de animales cavadores sino también por otros procesos como el pisoteo. La microfauna propia del suelo tenderá más bien a afectar sobre todo a los materiales orgánicos, aunque en casos particulares puede incidir también sobre materiales inorgánicos como la cerámica (*e.g.* Oakley y Jain 2002:17).

Más allá de todos estos aspectos propios del contexto de enterramiento, es importante señalar que será el clima el factor que, a grandes rasgos, regirá las diversas reacciones que se den dentro de dicho contexto. Guevara (2001) destaca que los climas tropicales –cálidos y húmedos, con abundante vegetación- serán particularmente dañinos para la preservación de la cerámica, debido a la presencia de suelos ácidos que favorecen la disolución de algunos componentes (especialmente calcáreos). Los climas semiáridos, en cambio, no son los que más afectan a la estructura de los objetos cerámicos, más allá de que permiten que exista una gran cantidad de sales que se depositan en su superficie. Esto se vincula a la presencia de suelos alcalinos y en algunos casos salinos, que permiten la actividad edafoquímica a través de la disolución y cristalización de las sales

solubles capaces de afectar de diversas maneras a los materiales; en este tipo de clima también se destacan los efectos erosivos de los fuertes vientos que acarrean polvo y arena, así como las temporadas de hielo y deshielo que pueden provocar exfoliaciones en la cerámica.

Agentes intrínsecos de alteración

Dentro de este tipo de agentes se incluyen las características propias del material cerámico en cuestión, en especial en lo que se refiere a las materias primas y las técnicas de fabricación y cocción empleadas, ya que estos factores determinarán la resistencia y durabilidad de un objeto y el grado de vulnerabilidad física que presentará (Oakley y Jain 2002:9). Será fundamental en este sentido conocer las distintas etapas dentro de la secuencia operativa de la manufactura cerámica, a fin de comprender más claramente la influencia de cada uno de estos pasos en el proceso de transformación. Estas etapas incluyen: extracción y preparación de las materias primas; fabricación o modelado del producto; secado; cocción; y finalmente su utilización. Guevara (2001:91) advierte que un error durante alguna de ellas puede favorecer la alteración del objeto durante su entierro, llegando a sufrir un deterioro considerable, de lo cual indica varios ejemplos (*v.* Guevara 2001:Tabla 2). Más allá de estos casos donde algún aspecto defectuoso dentro del proceso de manufactura es el agente responsable de una posterior alteración, en el presente trabajo se planteará un enfoque más amplio incluyendo dentro de los agentes intrínsecos a todas aquellas características propias de la cerámica –sin implicar necesariamente un error en su manufactura- que en su interacción con el medio de enterramiento son las que condicionan las posibilidades de preservación del material. Por este motivo se pondrá luego énfasis en la interacción entre agentes extrínsecos e intrínsecos -a pesar de presentarlos primeramente en forma separada-, pero sin dejar de destacar la importancia de los casos particulares mencionados por aquella autora en que lo intrínseco es el principal factor de alteración.

Como señala Berducou (1990:88), en el producto cerámico final se da una coexistencia de minerales primarios (no transformados, incluyendo arcilla más o menos pura, desgrasantes naturales e inclusiones), minerales formados o modificados durante la cocción (cristales, metafase arcillosa y eventualmente fase vítrea) y cavidades (cuya forma e importancia dependen de la textura original y de la reestructuración durante la cocción). Sin embargo, el producto que recupera

el arqueólogo en la excavación puede presentar además una serie de modificaciones como consecuencia de haber estado expuesto durante un período muy largo al contexto de enterramiento, durante el cual algunos componentes pueden ser eliminados o alterados, mientras que otros originarios del medio pueden introducirse en la cerámica, produciendo así componentes secundarios. En lo que respecta a su preservación, los criterios esenciales que definen la resistencia de las cerámicas en su contexto de enterramiento son principalmente los siguientes (Berducou 1990:88-89):

- El grado de cohesión adquirido durante la cocción, vinculado a la transformación de la fracción arcillosa que sirve de aglutinante y a la presencia eventual de un cemento vítreo.

- La dureza, dada en función de los minerales presentes (las pastas calcáreas son más suaves que las silíceas) y del grado de vitrificación (que la favorece).

- La porosidad, que condiciona la circulación del principal factor de alteración de la cerámica, el agua, permitiendo de este modo el intercambio con la solución circundante del suelo. Mediante este proceso se generan transformaciones secundarias del material durante el enterramiento, que en ocasiones pueden acarrear grandes consecuencias para la conservación de los objetos.

La porosidad de la cerámica representa el volumen de espacios o vacíos (en porcentaje) en relación al volumen total. La misma está determinada en parte por las materias primas empleadas, el proceso de preparación de la pasta y el cuidado en el modelado, pero también sufre importantes cambios a lo largo del proceso de cocción (Rice 1987; Goffer 2007). A modo de idea general, Berducou (1990:91) señala que una arcilla simplemente secada al sol puede presentar hasta un 50% de porosidad; cocida a bajas temperaturas (700-750 °C), hasta un 15% -aunque según Freestone (2001) el porcentaje podría ser de varias decenas-; a más altas temperaturas (1000-1200 °C), 6-10%; parcialmente vitrificada (gres o *stoneware*), 1-2%; y totalmente vitrificada (porcelana), menos de 1%. Otros autores plantean valores ligeramente diferentes (*e.g.* Goffer 2007:246), pero siempre dentro de esta misma tendencia a disminuir la porosidad durante la cocción desde el momento en que, a temperaturas entre 600 y 800 °C, pequeñas cantidades de material fundido comienzan a formarse entre los contactos de los minerales arcillosos (proceso de *vitrificación*). A medida que aumenta la temperatura se ve incrementado también este proceso, y el cuerpo cerámico se encoge hasta que los

poros se cierran y la cerámica queda esencialmente como una suspensión de cristales en un vidrio (Freestone 2001:620; Oakley y Jain 2002:4-5).

La porosidad que normalmente se mide es la porosidad aparente o accesible, formada por los vacíos comunicados entre ellos y con el exterior, sobre todo en el caso de cerámicas prehistóricas hechas a mano en las cuales los poros cerrados son mínimos y por tanto la porosidad aparente se asemeja bastante a la real (Shepard 1956:126; Vidal 2004). Puede que la porosidad cerrada influya también en las propiedades mecánicas del material, pero será sólo la porosidad abierta la que condicione los intercambios con el medio circundante. La forma y tamaño de estos poros abiertos revisten una gran importancia, en tanto los líquidos y gases no circulan de la misma manera dentro de canales muy finos y estrechos que dentro de una red de macrocavidades; por este motivo más allá de la porosidad (noción cuantitativa) resulta también de gran interés la porometría de la cerámica, es decir la distribución de los poros según su volumen y diámetro (Berducou 1990:91; Fernández 2003). En general la forma, tamaño y volumen de los poros influirán sobre diversas propiedades de la cerámica, incluyendo la densidad, la permeabilidad, la resistencia a la meteorización y la abrasión, el grado de decoloración por la acción de fluidos, la acción destructiva y tasa de eflorescencia de las sales solubles y la resistencia mecánica y térmica (Shepard 1956:126). Así como la porosidad es capaz de esta manera de condicionar la formación de alteraciones posdeposicionales en la cerámica, debe señalarse que al mismo tiempo puede llegar a verse afectada por algunas de ellas, tal como la lixiviación y la rehidratación de minerales arcillosos (Rice 1987:429) que serán comentadas más adelante.

Una característica de gran relevancia para la comprensión de las alteraciones posdeposicionales es la posibilidad que tienen las arcillas cocidas que componen una cerámica de retener una cierta capacidad de intercambio de cationes (De la Fuente 2008), es decir que la cerámica –a nivel de su metafase-, a semejanza de las arcillas en estado bruto, es capaz de intercambiar iones con el medio hasta alcanzar un equilibrio con aquel (Echallier 1984). En el caso de cerámicas cocidas a bajas temperaturas la retención de esta capacidad sería mayor, debido a la posible rehidratación de las arcillas durante el enterramiento (De la Fuente 2008). Sin embargo, a través de estudios experimentales Hedges y McLellan (1976) observaron que los minerales arcillosos son capaces de conservar esta capacidad después de su cocción hasta temperaturas de unos 1000 °C, aunque señalan que

este proceso de intercambio afectaría a un pequeño porcentaje de los cationes a nivel de elementos traza, presentes tanto en los minerales arcillosos como en la cerámica arqueológica. De todos modos, estos resultados deberían servir como un llamado de atención en el momento de interpretar los resultados de diversos análisis arqueométricos, y De la Fuente (2008) sugiere la necesidad de estudios experimentales adicionales a fin de evaluar mejor el potencial de esta alteración a nivel de elementos traza. Echallier (1984) destaca por otro lado que en la cerámica la disposición a fijar en su metafase iones libres provenientes del medio se conserva incluso a temperaturas de 1200 °C, aún cuando las mismas impliquen en principio la destrucción de la estructura cristalina de las arcillas.

En lo que respecta a las alteraciones físicas en la cerámica es muy común la presencia de abrasiones sobre la superficie. Ya sea antes o después de su depositación, la resistencia a las mismas estará dada en función de algunas características propias del material: la dureza de la pasta, la porosidad, la forma, dureza, tamaño, cantidad, distribución y orientación de las inclusiones o materiales desgrasantes, la morfología y las características superficiales (Skibo y Schiffer 1987; Schiffer y Skibo 1989). La dureza está directamente relacionada al grado de vitrificación de la pasta, de tal modo que las cerámicas cocidas a menos de 750 °C presentan generalmente una erosión más importante en sus superficies. Asimismo la resistencia mecánica puede verse a su vez alterada por el uso –sobre todo por la exposición al fuego- y por el ambiente posdeposicional (Neupert 1994).

Si bien la temperatura de cocción y las características de la pasta e inclusiones tienen gran influencia sobre las propiedades mecánicas, Berducou (1990:89-90) advierte que cerámicas de características muy diferentes pueden llegar a constituir productos similares en cuanto a sus posibilidades de fragmentación. Así, por ejemplo, en cerámicas cocidas a bajas temperaturas, o compuestas por una fracción muy importante de desgrasante, el cemento formado por la transformación de las arcillas durante la cocción no permite una unión demasiado fuerte del conjunto de constituyentes de la pasta, ya sea porque hay muy poca arcilla o porque ha sido poco transformada; el material en estos casos es poco tenaz, y una tensión no demasiado fuerte es capaz de romper la cohesión del mismo y separar a sus componentes entre sí. Sin embargo, en una cerámica fina y muy compacta, cocida a altas temperaturas y con un alto grado de cohesión interna (por ejemplo una cerámica muy vitrificada o una porcelana), también se

observará una tendencia a la fragmentación, ya que en el caso de un producto de este tipo la resistencia a las tensiones mecánicas será muy mala; una fisura producida en un material muy poroso se detiene rápidamente en cuanto encuentra un vacío, pero en cambio en un material denso y rígido se propagará hasta la ruptura del mismo. Por el contrario, un caso distinto sería el de una cerámica ordinaria porosa pero bien cocida, con poco o nada de fase vítrea, ya que ésta presentará una mejor cohesión y el espesor de sus paredes (a menudo importante) permitirá mejorar sus propiedades mecánicas (Berducou 1990:89-90).

Otra posible fuente de alteración en el interior de la cerámica está dada por la heterogeneidad de sus constituyentes, por ejemplo entre la fase vítrea y los minerales cristalinos, o bien entre el cuerpo cerámico y su revestimiento (Berducou 1990:90). Los diversos componentes pueden presentar un comportamiento térmico diferente, dilatándose y expandiéndose de distintas maneras frente a las variaciones de temperatura, lo que puede provocar tensiones importantes en el interior del material, llevando a la fragmentación y el desprendimiento de los revestimientos a través del tiempo.

La aplicación de un barniz o un revestimiento en la superficie cerámica tiende a prevenir el ingreso de las soluciones del suelo y a inhibir así la corrosión, aunque el grado de protección puede variar (Freestone 2001:622-623). Vandiver (1992) llama la atención sobre la importancia de un buen ajuste entre el barniz y el cuerpo cerámico, especialmente si ambos se encuentran fusionados entre sí, así como también de que no se hayan desarrollado fisuras como consecuencia de una contracción diferencial. Asimismo la heterogeneidad dentro del barniz puede afectar significativamente su deterioro. Freestone (2001:623) compara distintos tipos de barnices (alcalinos, de plomo, arcillosos brillantes, de gres y porcelanas) analizando la diferente vulnerabilidad a la meteorización de cada uno de ellos.

Por último, cabe señalar que más allá de los factores tecnológicos y composicionales arriba comentados, otros aspectos propios de la cerámica que pueden incidir en sus posibilidades de preservación se relacionan con la morfología –que influirá en la susceptibilidad al desgaste- y especialmente con la funcionalidad de las vasijas (Skibo 1992). Las alteraciones térmicas que se han comentado no son exclusivas del proceso de producción, ya que pueden también ser consecuencia de su posterior exposición al fuego en el caso de que fueran utilizadas por ejemplo con fines culinarios, pudiendo modificar de este modo la resistencia mecánica de la cerámica. Las vasijas que fueron utilizadas para

almacenamiento de alimentos pueden también ser alteradas posteriormente por diversos tipos de ácidos (cítrico, málico, succínico y acético) (De la Fuente 2008).

De todo lo expuesto, se advierte entonces que la resistencia de la cerámica a la alteración posdeposicional está íntimamente ligada a sus características tecnológicas, composicionales y funcionales. Sin embargo, los deterioros que sufren resultan a menudo de una interrelación entre estas características propias del material y los diversos agentes externos del suelo que lo rodea, por lo cual en el siguiente apartado se discutirán algunas de las principales interacciones en este sentido.

Alteraciones resultantes de la interacción entre agentes extrínsecos e intrínsecos

Hasta aquí fueron expuestas sucintamente las características intrínsecas (propias del material cerámico) y extrínsecas (del contexto de enterramiento) que pueden favorecer la formación de alteraciones posdeposicionales en la cerámica. Evidentemente dichas alteraciones serán en numerosas ocasiones el resultado de una interacción entre ambos tipos de factores, cobrando especial importancia dentro de ellos la porosidad de los materiales cerámicos y la naturaleza de las soluciones circundantes del suelo. El agua que circula en el medio de enterramiento es el agente esencial de la desagregación y de la alteración química de los materiales porosos como la cerámica, siendo capaz de disolver o hidrolizar algunos de sus componentes y eliminarlos, o por el contrario incorporar en ella elementos provenientes del medio exterior. Los ambientes propensos a alternancias repetitivas de hidratación y desecación suelen vincularse a grandes alteraciones en los materiales, sobre todo a través de episodios de congelamiento-descongelamiento y de la acción de sales solubles (Berduco 1990:90-91).

En función de estas características, se comentarán a continuación los principales tipos de alteraciones que se producen a partir de las interacciones entre la cerámica y su contexto de enterramiento, algunas de las cuales inciden de manera relevante en la conservación de los materiales, mientras que otras, sin llegar a producir tales efectos, pueden de todos modos generar alteraciones físicas, composicionales y/o mineralógicas que deben ser tenidas en cuenta en el momento de realizar diversos tipos de estudios sobre los mismos.

Rehidratación y ciclos de congelamiento/descongelamiento de la cerámica

Luego de la deshidratación que se produce durante la cocción, en donde las partículas de arcilla pierden parcial o totalmente el agua estructural (deshidroxilización), las cerámicas porosas reabsorben humedad del ambiente y fijan una parte de esta agua absorbida; esta rehidratación produce a través del tiempo una dilatación del material. En cerámicas cocidas a altas temperaturas, que contienen una fase vítrea y una red de microporos, el barniz puede sufrir una tensión producto de la expansión de la pasta subyacente, explicando así ciertos agrietamientos que aparecen con el tiempo. Por otro lado, las cerámicas cocidas a bajas temperaturas, que contienen aún una fracción arcillosa no modificada por la cocción, presentan una cohesión muy débil cuando permanecen un tiempo prolongado en un medio húmedo (Berducou 1990:91; De la Fuente 2008); la rehidratación por tanto no sólo se ve favorecida por la porosidad sino que al mismo tiempo es capaz de incrementarla (Rice 1987:429). Freestone (2001:621) menciona que la corrosión en estas cerámicas se da sobre todo a través de dos mecanismos principales: uno es la rehidratación por medio de la cual los minerales arcillosos cocidos pueden volver a transformarse lentamente en arcilla (ya que con bajas temperaturas no se llegaron a dar los cambios estructurales necesarios para que el proceso sea irreversible), y otro es que los contactos entre partículas que involucran material vítreo serán especialmente vulnerables al ataque y debilitamiento debido a los procesos de corrosión del vidrio.

La rehidratación de la cerámica presenta un interés adicional en tanto es capaz de dificultar los análisis térmicos efectuados para la estimación de temperaturas de cocción, por lo cual este tipo de análisis se han estado realizando igualmente para comprobar la existencia o no de este tipo de procesos posdeposicionales en el contexto de enterramiento (Parkes 1986:183-184).

En aquellos ambientes donde es posible la formación de hielo, la solidificación del agua contenida dentro de la cerámica se producirá junto a un aumento importante de volumen (9%), ejerciendo de este modo una presión considerable sobre las paredes de los poros en los cuales se encuentra atrapada. Este proceso afectará sobre todo a las cerámicas con textura fina o en la que predominan los microporos, pudiendo llegar literalmente a explotar como consecuencia del mismo. Los ciclos de congelamiento / descongelamiento representan de este modo un factor muy importante de erosión lenta de los materiales cerámicos, conduciendo progresivamente a una pérdida de su cohesión interna (Reid 1984; Berducou 1990:91; Oakley y Jain 2002:15).

Cristalización de sales

Las soluciones salinas que circulan en el suelo penetran a través de los poros de la masa cerámica por capilaridad y según el gradiente de humedad; en las fases donde la evaporación es la que predomina, las sales se depositan y cristalizan en la superficie y en los poros de la cerámica. Dado que los distintos tipos de sales difieren en cuanto a su solubilidad en agua, normalmente se las clasifica en *solubles* e *insolubles*. Aunque este último término no es del todo adecuado, su empleo es útil sobre todo en lo vinculado a los tratamientos para su remoción, ya que estas sales forman depósitos internos o concreciones externas que no son posibles de eliminar utilizando al agua como solvente dada la débil solubilidad que presentan luego de su precipitación.

Las sales solubles son un factor principal de alteración, causando daños físicos (migración, hidratación y cristalización de sales) o químicos (hidrólisis, acidez, alcalinidad, oxidación y reducción) (Paterakis 1987), siendo el principal el causado por su cristalización-disolución y migración dentro del cuerpo cerámico. Una vez que se encuentran en solución en el interior de éste, al estar expuestas a una humedad relativa baja, cristalizan en el interior de los poros; a medida que se va evaporando el agua que retienen se forman subeflorescencias, que entrañan un gran peligro porque al aumentar de tamaño crean presiones en cuña superiores a 100 atm sobre las paredes de los poros y desencadenan tensiones internas. Pero si surge el efecto contrario y aumenta la humedad relativa del lugar donde se halla el recipiente, las sales solubles, al ser higroscópicas, vuelven a hidratarse y a disolverse con ayuda de la humedad ambiente (con aumento de volumen al hidratarse, creando una nueva presión en los poros), tendiendo a evaporarse hacia el exterior del objeto, especialmente si la humedad relativa es fluctuante y las sales se disuelven y cristalizan repetidamente. Cuando el agua llega al exterior, se evapora por completo y la sal permanece en superficie creando eflorescencias externas, cuya presencia destruye el área contigua al foco generando exfoliaciones en la superficie. Las eflorescencias formadas consisten en depósitos de morfología diversa (polvo fino, agujas, filamentos arborescentes, etc.) que pueden llegar a alcanzar tamaños considerables. Su formación es capaz de levantar y fisurar los revestimientos, engobes y barnices, especialmente en el caso de tratarse de una cerámica vidriada, en donde la película exterior compacta y no porosa acumula las eflorescencias bajo ella, por lo que la presión que ejercen

hace reventar el vidrio (Paterakis 1987; Berducou 1990:92-94; Fernández 2003; De la Fuente 2008). Dado que las cerámicas cocidas a altas temperaturas (*stoneware* y porcelana) tienden a ser impermeables a los líquidos, no se verán tan afectadas por la absorción de sales solubles como en el caso de las fabricadas a bajas temperaturas (*earthenware*), excepto en casos como la presencia de vidriados aplicados en cocciones posteriores (Hamilton 1999:34; Oakley y Jain 2002:4-5 y 14).

Las sales solubles que más frecuentemente afectan a la cerámica son:

- Cloruros: extremadamente comunes tanto en tierra –sobre todo en climas semiáridos- como en mar -y sitios cercanos-, en forma natural la mayoría de las veces aunque pueden haber sido incorporadas artificialmente por el hombre en un ambiente determinado (Fernández 2003). Los que se encuentran generalmente en las cerámicas son los de Na, K, Ca (importante en ambientes marinos) y Mg (especialmente en ambientes áridos y semiáridos) (Berducou 1990:93; De la Fuente 2008); el NaCl por ejemplo es capaz de ejercer un máximo de 2190 atm, presión más que suficiente como para desintegrar cualquier objeto cerámico (Fernández 2003).

- Sulfatos: derivan de fuentes muy diversas naturales o antrópicas (*v.* Paterakis 1987), incluso del SO₂ -propio del aire contaminado- el cual puede ser introducido al suelo mediante distintos procesos (Ottar y Haagenrud 1975:199-200; Paterakis 1987), por lo cual la proximidad del sitio arqueológico a la fuente de contaminación puede vincularse al grado en que los mismos ocurren. Los sulfatos considerados solubles que más afectan a la cerámica son los de Na, K y Mg -el de Ca es referido normalmente como insoluble- (Berducou 1990:93).

- Nitratos: más higroscópicos que los cloruros, raramente forman eflorescencias; proceden de la descomposición de materia orgánica, la acción de bacterias que convierten el amonio o bien de aquellas que fijan nitrógeno atmosférico en las raíces, de la actividad humana o de animales y de abonos nitrogenados (Paterakis 1987; Fernández 2003).

Otras sales solubles que también suelen afectar a las cerámicas son los bicarbonatos y acetatos (*v.* De la Fuente 2008). Las alteraciones de todas estas sales pueden variar según las condiciones de pH, temperatura y humedad relativa del suelo (Fernández 2003; De la Fuente 2008).

Los fosfatos, que son considerados solubles por algunos autores (*e.g.* Paterakis 1987; Hamilton 1999) e insolubles por otros (*e.g.* De la Fuente 2008), se forman por

la descomposición de materia orgánica, especialmente en relación a restos de actividad humana como por ejemplo cenizas dejadas por hogares, hornos o presencia de huesos. Sobre los fosfatos se comentarán más adelante algunas cuestiones vinculadas a procesos de contaminación mineral.

Por otro lado, las sales consideradas insolubles que afectan a la cerámica incluyen carbonatos, algunos sulfatos (*e.g.* de calcio) (Berducou 1990:94) además de sulfuros, silicatos y óxidos (De la Fuente 2008). En muchos casos forman sobre la superficie cerámica costras muy duras en las cuales suelen estar asociadas algunas sales solubles, pero más allá de esto pueden también estar dispuestas dentro de los poros de la cerámica y modificar considerablemente su comportamiento sin que su presencia sea evidente a simple vista (Berducou 1990:94). La presencia de sulfatos en una proporción del 0,1% ya se considera peligrosa incluso para la piedra (Fernández 2003).

La calcita presente en una cerámica puede ser de tipo primario o secundario, y en este último caso su origen ser completamente alóctono –por precipitación de soluciones carbonatadas que provienen del medio- o parcialmente alóctono – donde el Ca deriva de la misma cerámica pero el C y O provienen del exterior- (Cau *et al.* 2002), siendo muchas veces compleja su interpretación como de uno u otro tipo (*v.* Buxeda y Cau 1995). Es decir que en ocasiones la calcita puede ser producto de una transformación del contenido calcáreo inicial de la cerámica, como sucede en el caso del CaCO_3 formado por recarbonatación del CaO residual no recombinado durante la cocción; de todos modos debe tenerse en cuenta que la calcita secundaria también puede generarse por alteración de otras fases de cocción como son la gehlenita, la anortita y el diópsido (Heimann y Maggetti 1981). Los fenómenos de calcificación secundaria pueden ser estudiados mediante el examen petrográfico de los tiestos (*v.* Cau *et al.* 2002), siendo capaz de adquirir formas muy diversas (*e.g.* gránulos o microgeodas) relleno de cavidades, o bien presentarse como agregados microgranulares y granulares formando manchas y vetas que enmascaran la matriz. La calcita que cristaliza dentro de los poros es capaz de endurecer los tiestos de tal manera de llegar a generar interpretaciones tecnológicas erróneas, ya que cerámicas que parecieran ser calcáreas, bien cocidas y poco porosas puede que en realidad sean materiales donde lo calcáreo que obstruye los poros y le da dureza al tiesto provenga del medio circundante (Courtois 1976:26; Berducou 1990:94; Buxeda y Cau 1995). Por otro lado, la calcita dispuesta uniformemente sobre la superficie cerámica puede

llegar a enmascarar una decoración e incluso ser confundida con una decoración (Berducou 1990:94; Faber *et al.* 2002); las costras calcáreas superficiales pueden asimismo llegar a actuar como una barrera para la difusión de soluciones contaminantes al interior de la cerámica (Freestone *et al.* 1985; Cau *et al.* 2002).

El yeso -sulfato de calcio hidratado- es capaz también de impregnar una cerámica porosa y alterar considerablemente su cohesión. Las impregnaciones de yeso generalmente están asociadas a un ataque alcalino de la fracción silícea de los vidriados y de las cerámicas cocidas a altas temperaturas. Las cerámicas pueden aparentar encontrarse en buen estado, con apenas algunas alteraciones en superficie, pero luego de su lavado con agua y secado se logra advertir su débil cohesión (Berducou 1990:94).

Los principales tipos de deterioro físico causados por sales solubles e insolubles en diferentes ambientes y condiciones de pH y Eh son resumidos por De la Fuente (2008:Tabla 4).

La identificación de los tipos de sales que afectan a los materiales es de interés para el arqueólogo sobre todo cuando se busca estudiar el contexto posdeposicional y el modo en que éste puede afectar las interpretaciones tecnológicas y composicionales que se realicen. Para la identificación de las sales existen diversos tests (*v.* Paterakis 1987; Berducou 1990:94; Orsetti 1997; Hamilton 1999:34-38; Oakley y Jain 2002:99-100; Fernández 2003), aunque la misma no siempre resulta posible. Es importante remarcar que aunque los distintos tipos de sales tengan diferentes comportamientos, es común encontrar a dos o más de ellos afectando un mismo material y, de hecho, que unos influyan sobre los otros. Puede citarse por ejemplo el caso de los nitratos, que son más higroscópicos que cloruros y sulfatos y son capaces de disminuir el umbral de humedad requerido para la disolución de estas sales (Paterakis 1987).

A diferencia del arqueólogo, el conservador se centrará en la remoción de las sales solubles (desalación) e insolubles (desconcrecionado) más que en su identificación, a menos que esta última sea necesaria para poder determinar el mecanismo adecuado para su eliminación (sobre todo en las sales insolubles, ya que las solubles podrán ser removidas mediante tratamientos más sencillos). Aquí igualmente no discutiremos estos mecanismos ya que ello escapa a los objetivos del presente trabajo (*v.* Dowman 1970:116-119; Paterakis 1987; Berducou 1990:97-102; Hamilton 1999:34-38; Unruh 2001; Oakley y Jain 2002:54-56; Fernández 2003; De la Fuente 2008). Debe tenerse en cuenta que un lavado o un

tratamiento de conservación inadecuados también pueden ser factores que propicien la formación de sales en la cerámica aún con posterioridad a la excavación arqueológica; por ejemplo, si se utilizan ácidos para la remoción de sales insolubles y los mismos no son posteriormente lavados en su totalidad el contenido que permanece es capaz de representar una fuente de contaminación, en tanto el ácido clorhídrico puede convertirse en cloruros y el ácido nítrico en nitratos dentro del objeto (Paterakis 1987).

Desaparición de algunos componentes y contaminación por fijación o intercambio

La interacción que se produce entre la cerámica y su contexto de enterramiento puede generar como consecuencia la adición, eliminación o intercambio de iones o de compuestos entre ambos.

En lo que respecta a la pérdida de componentes originalmente presentes en la cerámica, uno de los mecanismos más simples de corrosión es la disolución de fases muy solubles presentes naturalmente en la arcilla o que fueron añadidas como desgrasante (Berducou 1990:94-95; Freestone 2001:621; Pollard y Heron 2008:126-127). Un ejemplo común de este tipo de procesos es la alteración química del cemento vítreo o de los revestimientos vitrificados de una cerámica, debido a lo comentado previamente sobre los procesos de corrosión del vidrio, especialmente en un medio alcalino (Berducou 1990:94; Oakley y Jain 2002:16-17).

Otra fuente grave de alteración, tal vez una de las más notorias, está dado por la disolución de la fracción calcárea (tanto arcillas como desgrasantes) de una cerámica en medio ácido, especialmente si dicha fracción es abundante; esto afectará sobre todo a cerámicas cocidas a bajas temperaturas, que presentan más porosidad y por tanto se rehidratarán más en contacto con el agua (De la Fuente 2008). Las transformaciones de la calcita en la cerámica representan un claro ejemplo de la complejidad de las reacciones que se producen y las dificultades para su interpretación. Estos procesos generan un aumento de la porosidad y una disminución de la cohesión y de la densidad de la cerámica. En los casos donde se utilizaron valvas o bien calcita triturada como desgrasante se pueden observar en estos casos grandes vacíos angulares, y los petrógrafos a menudo deben inferir la presencia de inclusiones calcáreas que fueron eliminadas a partir de la forma de estos poros remanentes. En cuanto al yeso, muchas veces presente naturalmente en la arcilla utilizada, los vacíos dejados por su disolución pueden a

veces ser también reconocidos en sección delgada por su morfología característica (Freestone 2001:621).

El efecto de los materiales ácidos sobre los objetos enterrados dependerá –más allá de las características de la cerámica- de la concentración de las fuentes de ácidos en el terreno o en la atmósfera, de la profundidad de entierro del objeto en el suelo, de la porosidad y capacidad de amortiguamiento (*buffer*) del suelo y de la pendiente del terreno (Ottar y Haagenrud 1975:200; Paterakis 1987).

Las alteraciones sobre materiales calcáreos son mucho más notorias en el caso de las llamadas “cerámicas calcáreas”, es decir aquellas que fueron fabricadas utilizando arcillas que contienen CaO en un 5-25% en peso. Éstas se verán particularmente afectadas, como se dijo, en las cerámicas cocidas a bajas temperaturas donde el material calcáreo se encuentra en forma de calcita (CaCO_3), pero también se advierten problemas aún en materiales poco porosos donde la cocción se realizó por encima de los 800 °C, descomponiéndose el CaCO_3 para producir CaO, ya que este último puede recarbonatarse a CaCO_3 o bien puede formar, reaccionando con los minerales arcillosos de la cerámica, silicatos como fases de cocción (*e.g.* gehlenita, diópsido, anortita) que por su contenido calcáreo son igualmente vulnerables a la corrosión (*v.* Heimann y Maggetti 1981; Echallier 1984; Berducou 1990:88; Freestone 2001:622).

Un caso interesante de alteración puede producirse cuando la disolución de componentes calcáreos en un cuerpo cerámico produce un importante incremento de la porosidad en la superficie generando cambios composicionales en la capa más superficial y haciendo que la misma se vea diferente al núcleo, lo que puede llegar a dar una apariencia similar a un baño o engobe de color claro o pálido que Tschegg (2009) denomina *espresso-crema effect*. Esto podría conducir a errores en la interpretación de las muestras cerámicas, aunque la distinción entre un baño o engobe blanco y una superficie blanqueada posdeposicionalmente por el proceso mencionado puede ser efectuada mediante diversas técnicas arqueométricas examinando aspectos como la porosidad o la composición química y mineralógica y comparando el modo en que los mismos se presentan en el núcleo y en la superficie de la cerámica (*v.* Tschegg 2009).

En relación a lo anterior diversos estudios han advertido que muchas cerámicas calcáreas que presentan corrosión superficial muestran un descenso en la concentración de Ca y de metales alcalinos (Na, K, Rb, Cs) hacia la superficie – en relación al núcleo-, en parte debido a la lixiviación/disolución de la calcita y

otros minerales (Schwedt *et al.* 2004, 2006); el contenido de los álcalis mencionados es el que parece mostrar las mayores alteraciones, aunque cada uno de ellos presenta relaciones variables, y en algunos casos parece más vinculado a la temperatura de cocción de la cerámica que a su carácter calcáreo, si bien las causas precisas de estas variaciones aún se siguen investigando (*v.* Schwedt *et al.* 2004, 2006). Los mismos autores advirtieron cambios en la concentración de algunos elementos traza hacia la superficie, especialmente una disminución en el caso del Eu, Sm y La.

Por otro lado, en cerámicas calcáreas cocidas a altas temperaturas (>1000°C) y bajo ciertas condiciones de enterramiento Buxeda *et al.* (2002) registran un aumento en la concentración de Na en relación a los valores normales y una disminución en la concentración de K y Rb, debido a una lixiviación posdeposicional de estos últimos en la fase vítrea que permite que el material de sílice libre fije Na del medio circundante formando cristales de analcima, sin apreciarse diferencias entre la superficie y el núcleo de la cerámica (Schwedt *et al.* 2006). Zacharias *et al.* (2005, 2007) advierten que esta alteración es capaz de afectar de manera notoria las dataciones por luminiscencia (TL y OSL) en dichas cerámicas, debido a que en sus estudios registran una severa disminución en el contenido de K en muestras de procedencias diversas. Esta pérdida posdeposicional de K, que los autores demuestran que procede de la fase vítrea de la cerámica y no de sus inclusiones, afectará el cálculo de la tasa de dosis para la datación de modo tal de que la edad calculada pueda ser sobreestimada. De todos modos esto dependerá del momento en que se haya producido la lixiviación del K y el “reloj” radiométrico se ponga en cero, siendo la situación más desfavorable si sucede en las últimas etapas del enterramiento, poco antes de la excavación. Los mismos autores señalan otros procesos que si bien pueden generar cambios en la concentración de U, Th o K y afectar así a las dataciones por luminiscencia, no son tan importantes como el arriba mencionado ya que suelen producir cambios más bien pequeños en relación al cálculo de la tasa de dosis (*e.g.* los producidos por la capacidad de intercambio de cationes) y/o requieren de condiciones de enterramiento excepcionales (*e.g.* depósitos de U cercanos, o bien enriquecimiento de K por el entierro del objeto en cenizas de madera o por el uso de fertilizantes modernos).

Aunque hasta ahora se ha hecho hincapié en la lixiviación/disolución de componentes presentes en la cerámica, la presencia de importantes anomalías en

la concentración de algunos elementos –especialmente metales, como el K, Na, Mn, Mg, Ca, Fe, pero también no metales como el F o P- puede en muchos casos vincularse a fenómenos de contaminación por fijación. La depositación de minerales a través de las soluciones del suelo –lo cual afectará a la composición elemental- incluye no sólo calcita, que puede ser visible en grandes poros a través del microscopio, sino también material precipitado en una escala muy fina en la matriz cerámica, o posiblemente adsorbido en las fases minerales de la matriz. Esta depositación de materiales en el tiesto puede apreciarse a través de un perfil de difusión en forma de “U” a lo largo de las paredes de la vasija que es característico de estos casos debido a que hay un enriquecimiento hacia las superficies del tiesto que refleja la penetración de las soluciones del suelo; estos perfiles indican que incluso los núcleos de las cerámicas cocidas a bajas temperaturas son propensos a contaminaciones por parte del ambiente de enterramiento (Freestone 2001:621-622, Figura 49.5). Lemoine y Picon (1982) detectaron cambios relevantes en la composición de elementos mayoritarios, que podrían llegar a afectar en gran manera a los estudios de proveniencia de las cerámicas si a estos procesos no se les presta la importancia que merecen, para lo cual Buxeda (1999) propone un enfoque metodológico mediante la utilización de procedimientos estadísticos a fin de minimizar algunos de estos problemas. Asimismo se han registrado enriquecimientos superficiales similares pero de metales pesados, tales como el Pb, Cu y Zn, en cerámicas de sitios vinculados a la actividad metalúrgica (De Paepe 1979).

En el caso del fósforo, Freestone *et al.* (1985) registran elevadas concentraciones de P_2O_5 en las superficies de fragmentos de cerámica no calcárea a partir de los perfiles en “U” mencionados, al igual que para otros óxidos como el ferroso (FeO) o el de calcio (CaO). Lemoine y Picon (1982) también registraron altos niveles de fosfato en cerámicas calcáreas, y al igual que el caso anterior plantearon que los mismos provendrían del contexto de enterramiento. En el mismo sentido Freestone *et al.* (1994) refutan las sugerencias de Bollong *et al.* (1993) de que los altos niveles de fosfatos en la cerámica sean indicadores de la presencia de residuos de sangre y grasas vinculados al uso. La mayoría de los investigadores hoy considera que las acumulaciones de fosfatos son el producto de una contaminación durante el entierro (Pollard y Heron 2008:127), aunque hay discrepancias sobre si el mecanismo es por adsorción como aniones en la superficie interna de la cerámica o bien como precipitado químico a partir de una

solución (Freestone *et al.* 1985; De la Fuente 2008). De todos modos, Maritan y Mazolli (2004) y Maritan *et al.* (2009) advierten que la formación de fosfatos secundarios puede darse a partir de fósforo tanto exógeno como endógeno a la cerámica. El primer caso sería precisamente la contaminación geoquímica arriba comentada, dada en función del fósforo presente en el ambiente de enterramiento, por ejemplo debido a fragmentos de hueso en el suelo – disolviéndose el fósforo en condiciones de entierro ácidas- o a fertilizantes agrícolas, en este último caso decreciendo la contaminación con la profundidad. Pero por otro lado puede darse el caso de que haya fósforo primario en la muestra cerámica –e.g. por fragmentos de hueso que hayan sido añadidos como antiplástico por el alfarero- siendo aquel una importante fuente para la formación de fosfatos secundarios luego del enterramiento sin que esto implique una contaminación geoquímica del ambiente. La movilidad del fósforo en el suelo estará dada en función de las características de la solución acuosa presente y de la actividad bacteriana, que controlan las condiciones locales de pH y Eh.

El enterramiento de los materiales dentro de un ambiente marino puede generar contaminaciones importantes, como por ejemplo un gran aumento en la concentración de Mg (Picon 1976) -que se registra aún si la cerámica fue sujeta a un lavado posterior con agua (Jones 1986:36)-, vinculado a la pérdida de Ca por disolución, la cual es elevada en estos ambientes (Bearat *et al.* 1992). Se han observado asimismo otros tipos de alteraciones como la formación de costras de aragonita y de calcita rica en Mg vinculada a la transformación de la fase cristalina de la cerámica en carbonatos (Pradell *et al.* 1996). De todos modos las alteraciones químicas en ambientes marinos son en general complejas y a menudo involucran más de un proceso (De la Fuente 2008). En suelos salinos cercanos al mar la cerámica puede presentar, aún luego de haber sido lavada, mayores contenidos de Na que aquellas procedentes de tierra adentro, si bien esto es variable ya que depende de una serie de factores como son la composición relativa del suelo y la cerámica, la capacidad de intercambio de cationes de la cerámica y la eficacia del tratamiento de lavado con agua al que se la somete (Jones 1986:36).

Bajo determinadas condiciones se han detectado casos de alteraciones capaces de afectar la concentración de elementos traza, tales como el Ba y Sr (Picon 1985, 1987, 1991; Bearat *et al.* 1992). Por otro lado, la contaminación por fosfatos comentada anteriormente también podría aumentar la concentración de

elementos traza, incluyendo varios que son utilizados en estudios de proveniencia, dada la capacidad de los fosfatos de incorporar en su estructura -adsorber- a dichos elementos, si bien se trata de un aspecto que aún debe ser investigado en mayor profundidad (Freestone *et al.* 1985; De la Fuente 2008).

Otro caso importante de interacción está dado por la contaminación con sales metálicas debida a la corrosión de objetos cercanos en el suelo, que puede producir manchas o incrustaciones. Una cerámica porosa que ha estado enterrada en suelos que contienen óxidos de hierro puede sufrir manchas de hierro que son extremadamente difíciles de remover, del mismo modo que la oxidación del hierro contenido en la cerámica puede afectar su coloración. Ésta también puede verse modificada en el caso de que la cerámica se impregne con complejos orgánicos del suelo, como por ejemplo ácidos tánicos derivados de materia orgánica en descomposición (Berducou 1990:95; Oakley y Jain 2002:10). De la Fuente (2008) señala que algunas sales específicas son las principales responsables de la decoloración de la cerámica en diferentes contextos de entierro según el potencial redox de la solución, siendo éste el caso de los elementos con una alta movilidad geoquímica como Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} y en ciertas condiciones Cu^{+2} ; estos elementos en sus distintos estados de oxidación originan colores diferentes como por ejemplo el negro (Fe^{2+}) y rojo (Fe^{3+}) para el Fe.

Consideraciones finales

En función de lo expuesto anteriormente, es posible señalar que los diversos procesos físicos, químicos y bioquímicos explicados son capaces de generar una amplia variedad de alteraciones sobre los materiales cerámicos, que en muchos casos se traducen en rasgos observables con mayor o menor facilidad (fragmentación, abrasión, deformación, exfoliación, formación de costras, manchas orgánicas e inorgánicas, decoloración, etc.) mientras que en ocasiones sólo producen efectos apreciables mediante técnicas microscópicas y analíticas.

En general el deterioro físico o mecánico implica procesos más rápidos y frecuentes que en el caso del deterioro químico (Oakley y Jain 2002:9). Sin embargo, la idea de que los materiales cerámicos tienden a mantener una estabilidad química (e.g. Buys y Oakley 1993), o al menos en casos donde los mismos conservan una integridad física (Franklin y Vitali 1985), hoy día es cuestionada por muchos autores (e.g. Freestone *et al.* 1985; De la Fuente 2008) en función de varios de los procesos de alteración comentados anteriormente.

Además, tal como se pudo apreciar a lo largo del análisis, algunas de estas alteraciones pueden favorecer el desarrollo de otras. Se ha observado que muchas de ellas pueden ser el resultado de una estrecha interacción entre los distintos agentes extrínsecos e intrínsecos explicados, existiendo una gran variabilidad en cuanto al tipo de interacciones que se pueden generar, siendo por tanto necesario ser conscientes de la complejidad que reviste su estudio en cada contexto arqueológico particular.

Es evidente que las distintas formas de alteración posdeposicional comentadas a lo largo de este trabajo conllevarán consecuencias muy diversas en lo que respecta a la tarea del arqueólogo. Los procesos de rehidratación y congelamiento/descongelamiento de la cerámica así como la cristalización de sales pueden llegar a afectar en gran medida las posibilidades de conservación física de la misma, además de generar cambios capaces de distorsionar las interpretaciones de diversa índole –tecnológicas, composicionales, decorativas, etc.- que se realicen sobre los materiales. Por el contrario los casos comentados de desaparición de algunos componentes o elementos y de contaminación por adición o intercambios entre el suelo y la cerámica tal vez no generen muchas veces daños físicos tan apreciables a simple vista como los producidos por aquellos procesos anteriores –excepto en casos donde haya una importante disolución de material calcáreo o corrosión de una fase vítrea-, pero tendrán fundamentalmente consecuencias en la interpretación de distintos aspectos de los materiales, sobre todo a nivel tecnológico y composicional tal como se ha ido comentando a través de distintos ejemplos.

Desde el punto de vista metodológico, el estudio de las alteraciones posdeposicionales de la cerámica arqueológica requerirá un detallado examen a nivel macroscópico, submacroscópico (lupa binocular) y microscópico (con microscopio petrográfico) de los materiales, sumado a las diversas informaciones que puedan obtenerse a partir de distintas técnicas arqueométricas (DRX, FRX, MEB, etc.), de estudios sobre la matriz sedimentaria (textura, pH, humedad relativa, contenido de sales, etc.) en la cual fueron recuperados los objetos, del análisis de huellas de uso de las cerámicas y del contexto arqueológico en el que se encontraban (López 2008). La identificación de distintas alteraciones a partir de análisis composicionales se ha estado llevando a cabo principalmente desde tres tipos de enfoques (Schwedt *et al.* 2004, 2006): estudios comparativos, donde se asume –sobre una base arqueológica determinada- que un grupo de cerámicas

tienen una composición inicialmente homogénea de modo tal que las variaciones químicas o mineralógicas observadas dentro del grupo corresponderían a posibles alteraciones posdeposicionales; medidas de perfiles, en los que se compara la composición del núcleo y de las superficies de los fragmentos ya que se espera que las partes más superficiales resulten más afectadas por la meteorización; y estudios experimentales, en los que se somete a fragmentos cerámicos de composición conocida a condiciones experimentales variables a fin de apreciar el desarrollo de alteraciones en el tiempo. Más allá de las ventajas y los riesgos que presentan cada uno de estos tres enfoques (*v. Schwedt et al. 2004, 2006*), lo cierto es que los mismos deberían considerarse como complementarios; de hecho los citados autores ofrecen un ejemplo del modo en que los estudios comparativos y las medidas de perfiles arrojan cada uno información no apreciable desde el otro enfoque, dado que muestran una sensibilidad diferencial a distintos procesos de alteración.

El desarrollo cada vez mayor de los estudios arqueométricos y geoarqueológicos en las últimas décadas ha posibilitado avances muy importantes en lo que respecta a la comprensión de los procesos posdeposicionales que afectan a los materiales cerámicos arqueológicos. Sin embargo, las complejas interacciones que se producen en el contexto de enterramiento entre los diversos agentes extrínsecos e intrínsecos de alteración representan una problemática de la cual queda mucho por investigarse, y más allá de los avances realizados lo cierto es que el número de publicaciones científicas dedicadas a la misma es, aunque creciente, aún relativamente escaso. Por tal motivo consideramos necesario recalcar la importancia de su estudio, habiéndose presentado en este trabajo una breve síntesis que, sin pretender ser exhaustiva, ponga de manifiesto los principales factores que deben tenerse en cuenta para su abordaje y algunas de las líneas de investigación que se han ido desarrollando al respecto.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación sobre conservación del material cerámico Belén del Período de Desarrollos Regionales en el valle de Hualfín (Prov. de Catamarca). Agradezco a mi directora Dra. Bárbara Balesta por su constante apoyo durante la investigación así como a mi codirectora Lic. Nora

Zagorodny por sus aportes y correcciones, siendo lo expuesto en este trabajo responsabilidad única del autor.

Al Dr. Josep Maria Gurt i Esparraguera, Dr. Jaume Buxeda i Garrigós y Dra. M. Mercè Bergadà por los conocimientos brindados y el acceso a material bibliográfico sobre el tema.

Bibliografía

Bearat, H., D. Dufournier y Y. Nouet

1992. Alterations of ceramics due to contact with seawater. *Archaeologia Polona* 30:151-162.

Berducou, M. C.

1990. La céramique archéologique. En: *La conservation en archéologie* (M. C. Berdocou, coord.), pp. 78-119. Ed. Masson, París.

Bollong, C.A., J.C. Vogel, L. Jacobson, W.A. van der Westhuizen y C.G. Sampson

1993. Direct dating and identity of fibre temper in pre-contact Bushman (Basarwa) pottery. *Journal of Archaeological Science* 20: 41-55.

Buxeda i Garrigós, J.

1999. Alteration and contamination of archaeological ceramics. The perturbation problem. *Journal of Archaeological Science* 26: 295-313.

Buxeda i Garrigós, J. y M.A. Cau Ontiveros

1995. Identificación y Significado de la Calcita Secundaria en Cerámicas Arqueológicas. *Complutum* 6: 293-309.

Buxeda i Garrigós, J., H. Mommsen y A. Tsolakidou

2002. Alteration of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction. *Archaeometry* 44(2):187-198.

Buys, S. y V. Oakley

1993. *The conservation and restoration of ceramics*. Butterworth-Heinemann, Oxford.

Carrascosa Moliner, B.

2009. *La conservación y restauración de objetos cerámicos arqueológicos*. Editorial Tecnos, Madrid.

Cau Ontiveros, M.A., P.M. Day y G. Montana

2002. Secondary calcite in archaeological ceramics: evaluation of alteration and contamination processes by thin section study. En: *Modern trends in scientific studies on ancient ceramics: papers presented at the 5th European Meeting on Ancient*

Ceramics, Athens 1999 (V. Kilikoglou, A. Hein y Y. Maniatis, eds.), pp. 9-18. BAR International Series 1011, Archaeopress, Oxford.

Courtois, L.

1976. *Examen au microscope pétrographique des céramiques archéologiques*. Centre de Recherches Archéologiques, Notes et Monographies Techniques 8, CNRS, Paris.

De la Fuente, G.A.

2008. Post-Depositional Chemical Alterations in Archaeological Ceramics: a critical review and implications for their conservation. *Boletín del Laboratorio de Petrología y Conservación Cerámica* 1(2): 21-37.

De Paepe, P.

1979. Chemical characteristics of Archaic and Classical coarse wares from Thorikos, S.E. Attica (Greece). *Miscellanea Graeca* 2:61-88.

Dowman, E.A.

1970. *Conservation in field archaeology*. Methuen & Co., London.

Echallier, J.C.

1984. Éléments de technologie céramique et d'analyse des terres cuites archéologiques. *Documents d'Archéologie Méridionale, Série Méthodes et Techniques*, 3.

Faber, E.W., P.M. Day y V. Kilikoglou

2002. Scraping the surface: investigations into the alteration and contamination of the decorative pigments on ceramics. En: *Proceedings of the 33rd. International Symposium on Archaeometry, 22-26 April 2002, Preprints, Expanded Abstracts Book* (H. Kars, ed.), pp. 57. Amsterdam.

Fernández Ibáñez, C.

2003. Las sales y su incidencia en la conservación de la cerámica arqueológica. En: *La conservación del material arqueológico subacuático* (C. Fernández Ibáñez y R. Palacio, eds.), pp. 304-325.

Franklin, U.M. y V. Vitali

1985. The environmental stability of ancient ceramics. *Archaeometry* 27:3-15.

Freestone, I.

2001. Post-depositional changes in archaeological ceramics and glasses. En: *Handbook of Archaeological Sciences* (D. R. Brothwell y A. M. Pollard, eds.), pp. 615-625. John Wiley & Sons Ltd.

Freestone, I.C., N.D. Meeks y A.P. Middleton

1985. Retention of phosphate in buried ceramics: an electron microbeam approach. *Archaeometry* 27: 161-177.

Freestone, I.C., A.P. Middleton y N.D. Meeks

1994. Significance of phosphate in ceramic bodies: discussion of paper by Bollong et al. *Journal of Archaeological Science* 21:425-426.

French, C.

2003. *Geoarchaeology in action. Studies in soil micromorphology and landscape evolution*. Routledge, London.

Goffer, Z.

2007. *Archaeological Chemistry*. John Wiley & Sons, New Jersey.

Guevara Muñoz, M.E.

2001. Conservación preventiva de objetos cerámicos en excavaciones arqueológicas. En: *Conservación in situ de materiales arqueológicos. Un manual* (R. Schneider Glantz, comp.), pp. 89-100. INAH, México.

Hamilton, D.

1999. *Methods of conserving archaeological material from underwater sites. Revision Number 1*. College Station, Texas: Anthropology 605, Conservation of Archaeological Resources I, Nautical Archaeology Program, Department of Anthropology, Texas A&M University.

Hedges, R.E.M. y R. McLellan

1976. On the cation exchange capacity of fired clays and its effect on the chemical and radiometric analysis of pottery. *Archaeometry* 18(2): 203-207.

Heimann, R.B. y M. Maggetti

1981. Experiments on simulated burial of calcareous Terra Sigillata (mineralogical change). Preliminary results. En: *Scientific studies in ancient ceramics* (M.J. Hughes, ed.), pp. 163-77. British Museum Occasional Paper 19, London.

Holliday, V.T.

1992. Soil formation, time, and archaeology. En: *Soils in Archaeology: landscape evolution and human occupation* (V.T. Holliday, ed.), pp. 101-117. Smithsonian Institution Press, Washington.

Jones, R.E.

1986. *Greek & Cypriot pottery. A review of scientific studies*. The British School at Athens, Atenas.

Lemoine, C. y M. Picon

1982. La fixation du phosphore par les céramiques lors leur enfouissement et ses incidences analytiques. *Revue d'Archéométrie* 6: 101-112.

López, M.A.

2008. Alteraciones de Superficies y Pastas de Cerámica Arqueológica. Un Caso de Estudio en Quebrada de Humahuaca, Jujuy, República Argentina. *Boletín del Laboratorio de Petrología y Conservación Cerámica* 1(2): 1-12.

López, M.A. y L.V. Caramés

2003. La conservación de la cerámica en los proyectos de investigación arqueológica. *Revista Naya, Ciudad Virtual de Antropología y Arqueología*.

Magaña, H.O., D.M. Grimaldi y V.M. Meurs

2001. La conservación de los materiales arqueológicos durante los procesos de registro, excavación y extracción. En: *Conservación in situ de materiales arqueológicos. Un manual* (R. Schneider Glantz, comp.), pp. 9-18. INAH, México.

Maritan, L., I. Angelini, G. Artioli, C. Mazzoli y M. Saracino

2009. Secondary phosphates in the ceramic materials from Frattesina (Rovigo, North-Eastern Italy). *Journal of Cultural Heritage* 10:144-151.

Maritan, L. y C. Mazzoli

2004. Phosphates in archaeological finds: implications for environmental conditions of burial. *Archaeometry* 46: 673-683.

Neupert, M.A.

1994. Strength testing archaeological ceramics: a new perspective. *American Antiquity* 59(4):709-723.

Oakley, V. y K. Jain

2002. *Essentials in the care and conservation of historical ceramic objects*. 117 pp. Archetype Publications, Londres.

Orsetti, A.

1997. Metodología para detectar presencia de sales en piedras y cerámicas. *Revista C: Patrimonio Cultural* 1. Centro Internacional para la Conservación del Patrimonio, Buenos Aires.

Ottar, B. y S.E. Haagenrud

1975. Air pollution and possible effects on archaeological objects buried in the ground. En: *Conservation in Archaeology and the Applied Arts, IIC Stockholm Congress*, pp. 199-204.

Parkes, P.A.

1986. *Current scientific techniques in Archaeology*. Croom Helm, Londres y Sydney.

Paterakis, A.B.

1987. The deterioration of ceramics by soluble salts and methods for monitoring their removal. En: *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts* (J. Black, ed.), pp. 67-72. Institute of Archaeology, University of London.

Picon, M.

1976. Remarques préliminaires sur deux types d'altération de la composition chimique des céramiques au cours du temps. *Figlina* 1:159-166.

1985. Un exemple de pollution aux dimensions kilométriques: la fixation du baryum par les céramiques. *Revue d'Archéométrie* 9:27-29.

1987. La fixation du baryum et du strontium par les céramiques. *Revue d'Archéométrie* 11:41-47.

1991. Quelques observations complémentaires sur les altérations de composition des céramiques au cours du temps: cas de quelques alcalins et alcalino-terreux. *Revue d'Archéométrie* 15:117-122.

Pollard, M. y C. Heron

2008. *Archaeological Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Pradell, T., M. Vendrell-Saz, W. Krumbein, y M. Picon

1996. Altérations de céramiques en milieu marin: les amphores de l'épave romaine de la Madrague de Giens (Var). *Revue d'Archéométrie* 20:47-56.

Rapp, Jr., G.R. y C.L. Hill

1998. *Geoarchaeology: the earth-science approach to archaeological interpretation*. Yale University Press, New Haven.

Reid, K.C.

1984. Fire and ice: new evidence for the production and preservation of Late Archaic fiber-tempered pottery in the Middle-latitude Lowlands. *American Antiquity* 49(1):55-76.

Rice, P.

1987. *Pottery Analysis: a Sourcebook*. University of Chicago Press, Chicago.

Rye, O.S.

1994. *Pottery technology. Principles and reconstruction*. Taraxacum, Washington.

Schiffer, M.B.

1987. *Formation processes of the archaeological record*. University of Utah Press, Salt Lake City.

Schiffer, M.B. y J. Skibo

1989. A Provisional Theory of Ceramic Abrasion. *American Anthropologist* (New Series) 91(1):101-115.
- Schwedt, A., H. Mommsen y N. Zacharias
2004. Post-depositional elemental alterations in pottery: neutron activation analyses of surface and core samples. *Archaeometry* 46(1):85-101.
- Schwedt, A., H. Mommsen, N. Zacharias y J. Buxeda i Garrigós
2006. Analcime crystallization and compositional profiles - comparing approaches to detect post-depositional alterations in archaeological pottery. *Archaeometry* 48(2):237-251.
- Shepard, A.O.
1956. *Ceramics for the archaeologist*. Carnegie Institute of Washington, Washington.
- Skibo, J.M.
1992. *Pottery Function. A use-alteration perspective*. Plenum Press, New York.
- Skibo, J.M. y M.B. Schiffer
1987. The effects of water on processes of ceramic abrasion. *Journal of Archaeological Science* 14:83-96.
- Stanley Price, N.P.
1984. *La conservación en excavaciones arqueológicas*. ICCROM. Ministerio de Cultura, Madrid.
- Tennent, N.H. (ed.)
1999. *The conservation of glass and ceramics: research, practice and training*. James & James, London.
- Tschegg, C.
2009. Post-depositional surface whitening of ceramic artifacts: alteration mechanisms and consequences. *Journal of Archaeological Science* 36:2155-2161.
- Unruh, J.
2001. A revised endpoint for ceramics desalination at the archaeological site of Gordion, Turkey. *Studies in Conservation* 46(2):81-92.
- Vandiver, P.B.
1992. Corrosion and conservation of ancient glass and ceramics. En: *Corrosion of glass ceramics and ceramic superconductors* (D.E. Clark y B.K. Zaitos, eds.), pp. 393-430. Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey.
- Vázquez, F. y J. Baigorria di Scala
2009. De la excavación al laboratorio: recaudos para la conservación del material cerámico. *Comechingonia Virtual* 3(1):24-32.

<http://www.comechingonia.com/Numero%201-%20Vol%203/Vazquez%20y%20Baigorria%202009.pdf> (Acceso 30/3/2010).

Vidal, A.S.

2004. Análisis porosimétrico de materiales cerámicos tempranos del noroeste argentino. En: *Avances en Arqueometría 2003* (M.J. Feliu Ortega, J. Martín Calleja, M.C. Edreira Sánchez, M.C. Fernández Lorenzo, M.P. Martínez Brell, A. Gil Montero y R. Alcántara Puerto, eds.). Servicio de Publicaciones, Universidad de Cádiz, Cádiz.

Waters, M.R.

1992. *Principles of geoarchaeology*. The University of Arizona Press, Tucson.

Zacharias, N., J. Buxeda i Garrigós, H. Mommsen, A. Schwedt, y V. Kilikoglou

2005. Implications of burial alterations on luminescence dating of archaeological ceramics. *Journal of Archaeological Science* 32:49–57.

Zacharias, N., A. Schwedt, J. Buxeda i Garrigós, C.T. Michael, H. Mommsen y V. Kilikoglou

2007. A contribution to the study of post-depositional alterations of pottery using TL dating analysis. *Journal of Archaeological Science* 34:1804-1809.