

Departamento de Química,  
Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud,  
Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco

# **Estudio químico de materiales arqueológicos del nordeste de Chubut**

Autora: Lic. María Celeste Gurin

Directora: Dra. Marcia Mazzuca

*Co-Directora:* Dra. Marta S. Maier

**Año: 2022**

## Agradecimientos

El primero de mis agradecimientos es a mis directoras:

A la Dra. Marcia Mazzuca, quien fue primero mi profesora de Química Orgánica y luego mi directora de la tesis de grado. Con ella empecé a transitar el camino de la investigación, a descubrir desde la química el mundo de la Arqueología y es a quien debo, en gran parte, todo lo que he aprendido durante todos estos años.

A la Dra. Marta Maier, quien me abrió las puertas de su laboratorio siendo aún alumna de la Licenciatura en Química. Todavía no estaba recibida, pero desde ese momento supe que cuando iniciara mis estudios de posgrado los mismos continuarían en lo que ya había empezado, el análisis químico de materiales arqueológicos. Y así fue... año tras año me recibió en su laboratorio, ya no como pasante, sino como su doctorante. A ella debo la otra gran parte de lo que he aprendido desde entonces.

A ambas les agradezco enormemente todo su acompañamiento y los conocimientos que me han transmitido. Ha sido un largo camino, que no hubiera podido completar sin su guía, contención y dedicación.

También agradezco:

A la Dra. Julieta Gómez Otero por facilitarme tan gentilmente el material de estudio para el desarrollo de esta tesis y orientarme una y otra vez cuando fue necesario. Gracias por todas las sugerencias y aclaraciones arqueológicas que sin lugar a dudas fueron muchas.

A mi familia humana y perruna. Gracias por la inmensa paciencia, el amor y la contención que me han dado durante toda esta etapa. Fueron 8 años en los que pasé por un sinfín de estados de ánimo, desde el estrés absoluto hasta la alegría desmedida y ahora que miro hacia atrás me doy cuenta que no lo hubiera podido lograr sin el sostén y la fuerza de ustedes.

A la Dra. Martina Cretton, con la cual transitamos una etapa juntas como doctorantes; en donde lloramos, reímos y nos escuchamos. No solo ha sido mi compañera y mi amiga, sino que me ha auxiliado desinteresadamente todos los días desde que empecé hasta que terminé esta tesis y eso es muy valioso.

A todo el grupo de trabajo de la Dra. Marta Maier, que, durante mis estadías en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, compartieron su espacio y su tiempo conmigo. En especial, agradezco a la Dra. Valeria Careaga, quien a lo largo de mis días allí y también a la distancia, me brindó su tiempo y su ayuda infinita. También agradezco a la Lic. Astrid Blanco Guerrero por su asistencia y compañerismo en diversas oportunidades.

Al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA) y a UMYMFOR por las determinaciones instrumentales realizadas durante mis estadías allí.

Al Centro de Investigación en Arte, Materia y Tecnología de la Universidad Nacional de Tres De Febrero por posibilitarme el uso del equipo portátil de fluorescencia de rayos X.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud (UNPSJB) por las determinaciones realizadas y a la Dra. Adriana Nillni y a Ezequiel González por su predisposición y ayuda a cada consulta realizada.

Al Mg. Enrique Rost y la Ing. Verónica Acosta por posibilitarme el uso del cromatógrafo gaseoso del Departamento De Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería (UNPSJB).

Al Consejo Interuniversitario Nacional (CIN) por la beca otorgada para la realización de una de parte de este trabajo.

A la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud (UNPSJB) por posibilitar mi formación académica.

# Índice

AGRADECIMIENTOS.....	I
ÍNDICE.....	III
RESUMEN.....	IV
ABREVIATURAS .....	VI
<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>8</b>
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>27</b>
2.1.    METODOLOGÍA DE TRABAJO .....	28
2.2.    MATERIAL DE ESTUDIO .....	28
2.3.    EQUIPAMIENTO.....	30
2.3.1.    Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco.....	30
2.3.2.    Universidad Nacional del Sur.....	30
2.3.3.    Universidad de Buenos Aires.....	30
2.3.4.    CONICET Tucumán .....	31
2.3.5.    CENPAT CONICET .....	31
2.3.6.    Universidad Nacional de Tres de Febrero .....	31
2.4.    PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y CONDICIONES DE ANÁLISIS.....	31
2.4.1.    Espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) .....	31
2.4.2.    Difracción de rayos X (DRX).....	32
2.4.3.    Fluorescencia de rayos X (FRX).....	32
2.4.4.    Espectrometría Raman .....	33
2.4.5.    Estereomicroscopía.....	33
2.4.6.    Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GLC-FID) .....	33
2.4.7.    Cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masa (GC-MS) .....	34
2.4.8.    Cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectrometría de masa HPLC-MS) .....	35
2.5.    SOLVENTES, PATRONES Y REACTIVOS.....	35
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>37</b>
3.1.    RECURSOS NATURALES.....	38
3.1.1.    Afloramientos naturales .....	40
3.1.2.    Grasas animales .....	77
3.2.    ARTEFACTOS Y PIGMENTOS EN SITIOS DE OCUPACIÓN .....	99
3.3.    PIGMENTOS EN SITIOS ENTERRATORIOS.....	158
3.4.    PIGMENTOS EN PINTURAS RUPESTRES .....	195
<b>4.    CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>224</b>
<b>5.    BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>229</b>

## Resumen

En este trabajo de tesis se realizó el estudio químico de materiales arqueológicos provenientes de sitios habitados por cazadores-recolectores durante el Holoceno tardío al nordeste de Chubut. Se analizaron muestras obtenidas de diferentes contextos: artefactos y cerámicas, pigmentos en sitios de ocupación, pigmentos en sitios enterratorios y pinturas rupestres. La caracterización inorgánica de la mayoría de las muestras fue realizada por difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). En el caso de las pinturas rupestres se utilizaron las técnicas de FTIR-ATR, FRX y microespectroscopía Raman. Los cromóforos identificados fueron: hematita y/o hierro en los pigmentos rojos, glauconita y celadonita en los verdes, óxidos de manganeso en los negros y calcita en los marrones claros. Para la determinación de componentes orgánicos se utilizaron técnicas de cromatografía gaseosa utilizando detectores de ionización de llama (GLC-FID) y de espectrometría de masas (GC-MS). Esto permitió la identificación de ácidos grasos y esteroides. Adicionalmente, en las muestras de vasijas cerámicas se estudió la composición de triacilglicéridos (TAGs) por cromatografía líquida de alta resolución acoplada con detector de espectrometría de masas (HPLC-MS). Esto permitió inferir que algunos de estos materiales cerámicos contuvieron grasas de origen animal, mientras que otros tuvieron contacto con fuentes vegetales y otros presentaron evidencia de uso de origen mixto. Adicionalmente, se estudió la composición química de afloramientos naturales locales y no locales y de grasas de animales regionales y se confeccionaron 2 bancos de datos, que fueron utilizados como material de referencia y que servirán además para futuros estudios en la región patagónica. La caracterización mineralógica de los afloramientos se realizó por combinación de DRX, FRX y FTIR-ATR. Los resultados obtenidos fueron utilizados para indagar posibles fuentes de aprovisionamiento de los pigmentos por parte de los antiguos habitantes en los distintos contextos estudiados. También se estudió la fracción orgánica presente en ellos. Las grasas de animales regionales fueron estudiadas mediante GLC-FID y GC-MS. En el caso del guanaco patagónico, el animal más consumido en aquella época, el estudio se complementó con la obtención del perfil de TAGs por HPLC-MS. Esto permitió identificar biomarcadores típicos de esta especie y comparar los mismos con los TAGs identificados en los fragmentos cerámicos.

## **Abstract**

In this doctoral thesis work, the chemical study of archaeological materials from sites inhabited by hunter-gatherers during the Late Holocene in the northeast of Chubut was carried out. Samples from different contexts, such as artifacts and ceramics, pigments from occupational and burial sites and rock art were analyzed. The inorganic characterization of most of the samples was determined by X-Ray diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) and Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR). For rock art studies, FTIR-ATR, XRF and micro-Raman spectroscopy were employed. Hematite and/or iron were identified as chromophores in the red pigments, while glauconite and celadonite were characterized as the green pigments. Manganese oxide was identified as the black pigment and calcite in the light brown samples. Organic components were determined by gas chromatography with a flame ionization detector (GLC-FID) and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS). This allowed the identification of fatty acids and sterols. In addition, the composition of triacylglycerides (TAGs) was studied in the ceramic vessel samples by high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry (HPLC-MS). This allowed us to infer that some of the ceramic materials contained animal fats while others revealed contact with vegetable sources or evidence of both origins. Additionally, the chemical composition of local and non-local natural outcrops and regional animal fats were studied. Two databases were created, which were used as reference material and will also serve for future studies in the Patagonian region. The mineralogical characterization of the outcrops was carried out by combining XRD, XRF and ATR-FTIR. The results were applied to investigate possible sources of supply of the pigments used by the ancient inhabitants in the different contexts studied. The organic fraction was also studied. Regional animal fats were studied by GLC-FID and GC-MS. For Patagonian guanaco, the most consumed animal at that time, the study was complemented with the analysis of the TAGs profile by HPLC-MS. This study revealed typical biomarkers of this species that were compared with the TAGs identified in the ceramic fragments.

## Abreviaturas

AP: Antes del presente

DB: Doble enlace

CCT: Centro Científico Tecnológico

CENPAT: Centro Nacional Patagónico

CN: Número de carbono

CONICET: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

DHA: Ácido docosahexaenoico

DPA: Ácido docosapentaenoico

DRX: Difracción de rayos X

ECN: Número equivalente de carbono

EE.UU.: Estados Unidos

EPA: Ácido eicosapentaenoico

FAMES: Esteres metílicos de ácidos grasos

FCEyN: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

FCNyCS: Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud

FID: Detector de ionización de llama

FRX: Fluorescencia de rayos X

FTIR: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

FTIR-ATR: Espectroscopía infrarroja por reflexión total atenuada

g: gramo

GLC-FID: Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama

GC-MS: Cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masa

HPLC-MS: Cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectrometría de masa

ICDD: Centro Internacional de Datos de Difracción ®

INAP: Instituto Nacional de la Administración Pública

mg: miligramo

MUFAs: Ácidos grasos monoinsaturados

n.a.: No analizado/a

n.i.: No identificado

PDF: Powder diffraction file

PUFAs: Ácidos grasos poliinsaturados

m.s.n.m: Metros sobre nivel del mar

RPM: Revoluciones por minuto

SEM-EDX: Microscopía de barrido electrónico con detector de rayos X

SFAs: Ácidos grasos saturados

s.n.m: Sobre el nivel del mar

TAGs: Triacilglicéridos

TMS: Trimetilsilil

μ: micro

UT: Unidad topográfica

UV: Ultravioleta

UBA: Universidad de Buenos Aires

UFAs: Ácidos grasos insaturados

UMYMFOR: Unidad de microanálisis y métodos físicos aplicados a la química orgánica

UNPSJB: Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco

# 1. Introducción y objetivos

La Arqueología intenta reconstruir y explicar el modo de vida de sociedades humanas extintas a través de restos materiales conservados a lo largo del tiempo (Gómez Otero y Dahinten 2008). Para ello, necesita valerse de otras ciencias que contribuyan a responder preguntas sobre aprovisionamiento de materias primas, procedencia o proveniencia de materiales, antigüedad y funcionalidad de objetos (Maggetti 2013). La Química como ciencia que estudia los materiales y sus propiedades, contribuye a establecer relaciones entre el material arqueológico, su uso y las tecnologías empleadas en su elaboración (Gómez Otero 2014).

El análisis de restos arqueológicos es complejo ya que en muchos casos estos materiales se ven alterados por el enterramiento (biodegradación, lixiviación), la exposición al ambiente (rayos UV, cambios climáticos) y otros factores tales como los procesos de cocción o calentamiento a los que son sometidos según sus usos (Colombini y col. 2005, Evershed 2008, Whelton y col. 2021). No obstante, los materiales inorgánicos (pigmentos, cerámicas, y/o artefactos de piedra), en los que la materia orgánica puede estar protegida en la matriz mineral, se han conservado durante miles de años en diversos ambientes (Regert y col. 2003).

Los compuestos o restos orgánicos hallados en materiales arqueológicos son de origen biológico tales como lípidos, proteínas, hidratos de carbono y ácidos nucleicos (Colombini y Modugno 2009). Los biomarcadores más utilizados son de naturaleza lipídica (ciertos ácidos grasos libres, triglicéridos, terpenos, esteroides), ya que son compuestos hidrofóbicos y en general no son lixiviados por el agua, especialmente cuando el material se encuentra enterrado (Evershed 2008, Whelton y col. 2021). La composición de los lípidos varía según provengan del reino animal o vegetal y existen lípidos específicos según la fuente (Colombini y col. 2005, Eerkens 2005). No obstante, en muchas ocasiones, las posibilidades de preservación de estos compuestos se ven reducidas a causa de los procesos a los que son expuestos. Como ya se mencionó, la acción propia del ambiente o reacciones de oxidación e hidrólisis de los lípidos conducen a su degradación y alteración de su estructura original (Malainey y col. 1999a, Whelton y col. 2021).

Es útil conocer los patrones de degradación de las sustancias orgánicas y para ello se recurre a la realización de experimentos de envejecimiento artificial para predecir y lograr una mejor interpretación de los cambios estructurales durante la degradación y

descomposición de biomoléculas (Colombini 2005, Evershed 2008, Evershed y col. 2008, Spangenberg y col. 2006, Whelton y col. 2021).

La identificación de lípidos generalmente se realiza mediante el uso de cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masa (GC-MS). Existen reportes de análisis de ácidos grasos en vasijas y artefactos cerámicos (Buonasera 2005; Chaile y col. 2008; Colombini y col. 2005; Colombini y Modugno 2009; Craig y col. 2013; Eerkens 2005; Evershed 2008; Kedrowsky y col. 2009; Koirala y Rosentreter 2009; Lantos y col. 2015, 2017 y 2018; Mayyas 2018; Regert 2003; Spangenberg y col. 2006; Steele y col. 2010; Whelton y col. 2021), en material usado como aglutinante en pinturas rupestres (Boschin y col. 2002, 2011, Maier y col. 2005; Vázquez y col. 2008b) y en restos de pigmentos hallados en estratos de excavaciones (Fiore y col 2008, Maier y col. 2007). Esta técnica también ha permitido identificar productos de degradación térmica de los ácidos grasos, como cetonas de cadena larga, ácidos alquil fenil alcanóicos (Evershed 2008, Whelton y col. 2021), ácidos grasos hidroxilados y ácidos dicarboxílicos (Steele y col. 2010) (figura 1). Otros reportes también señalan la detección de esteroides de origen animal (colesterol) y vegetal (campesterol,  $\beta$ -sitoesterol, estigmasterol) por GC-MS (Chaile y col. 2018; Lantos y col. 2015, 2017, 2018; Mayyas 2018). En menor medida, el detector de ionización de llama (FID) también ha sido utilizado en cromatografía gaseosa para analizar ácidos grasos en vasijas (Kimpe y col. 2004, Romanus y col. 2007), especialmente cuando se necesita realizar la cuantificación de compuestos mediante el uso de patrones.

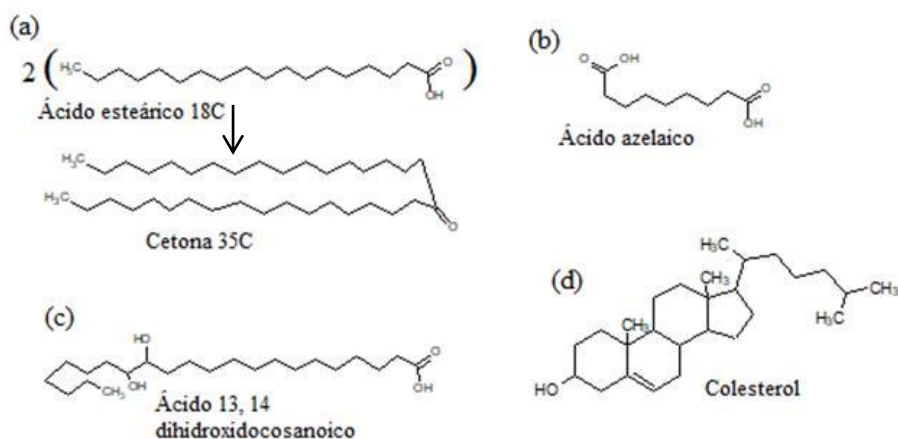


Figura 1. Biomarcadores de origen lipídico, (a) Cetona de 35 átomos de carbono producto de la degradación de ácidos grasos de 18 átomos de carbono, (b) Ácido dicarboxílico, (c) Ácido graso dihidroxilado, (d) Esterol.

La interpretación de los perfiles de ácidos grasos puede presentar inconvenientes debido a que no todos los ácidos se degradan de la misma manera (Koirala y Rosentreter

2009). Los ácidos grasos poliinsaturados (PUFAs) son químicamente más reactivos y de fácil degradación respecto de los ácidos grasos monoinsaturados (MUFAs) y saturados (SFAs) y entre los SFAs, los ácidos de cadena más larga se degradan más rápido que los de cadena más corta (Eerkens 2005, Steele y col. 2010). En este sentido, los MUFAs y PUFAs son más propensos a degradarse por exposición a procesos prolongados de calentamiento (Evershed 2008, Whelton y col. 2021). Por otra parte, los ácidos grasos de cadena más corta se lixivian más rápidamente que los de cadena más larga, como así también varios de sus productos de degradación (Steele y col. 2010).

El estudio de ácidos grasos por sí solo no permite identificar el origen de la materia orgánica en los materiales arqueológicos, pero la utilización de técnicas complementarias y la correlación con la información recabada sobre recursos naturales que pudieron haber sido utilizados, posibilita un análisis más aproximado. Por otra parte, el empleo de relaciones entre porcentajes de ácidos grasos específicos que se degradan a velocidades similares, como por ejemplo el índice palmítico/esteárico ( $C_{16:0}/C_{18:0}$ ) o láurico/mirístico ( $C_{12:0}/C_{14:0}$ ) y su comparación con materiales de referencia aporta una información adicional que ayuda a indagar sobre posibles fuentes de material graso (Colombini y Modugno 2009). No obstante, cuando se han empleado mezclas de diferentes recursos naturales, esta comparación presenta limitaciones (Eerkens 2005, Kedrowsky y col. 2009).

Una de las técnicas utilizadas para un análisis más preciso de la composición de lípidos en matrices arqueológicas es la cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectrometría de masa (HPLC-MS). La técnica permite la identificación de mezclas de triglicéridos (TAGs) remanentes en matrices arqueológicas, lo que resulta muy útil dado que estos compuestos constituyen la mayor parte de las grasas y aceites de origen animal y vegetal (Colombini y Modugno 2009). Los resultados obtenidos por esta técnica, complementados con el análisis de ácidos grasos constituyentes de los TAGs han permitido identificar las fuentes de grasas y aceites almacenadas en materiales arqueológicos (Blanco-Zubiaguirre y col. 2018; Kimpe y col. 2001, 2004; Lantos y col. 2020; Romanus y col. 2007; Saliu y col. 2011, 2014). La identificación de perfiles de ácidos grasos y triglicéridos por GC-MS y HPLC-MS respectivamente, en muestras de recursos naturales, aporta una información valiosa que permite el cotejo de estos resultados con los perfiles de ácidos grasos y TAGs obtenidos de muestras arqueológicas, especialmente en artefactos cerámicos, en los cuales la matriz mineral ha absorbido lípidos de distintas fuentes. Algunos autores sostienen que la materia orgánica proveniente de alimentos, especialmente grasas y aceites,

sella los espacios porosos de estos artefactos durante los primeros usos, lo que favorece su conservación. Por lo tanto, se estima que los residuos ocluidos en la matriz representan los primeros usos de una cerámica (Eerkens 2005, Koirala y Rosentreter 2009).

Además de la aplicación de técnicas cromatográficas, la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) ha sido ampliamente utilizada como técnica complementaria para el análisis de lípidos en vasijas cerámicas (Colombini y col. 2005, Regert y col. 2003), pinturas rupestres (Maier y col. 2005, Vázquez y col. 2008b) y pigmentos hallados en estratos de excavaciones (Fiore y col. 2008, Maier y col. 2007). Adicionalmente el uso de la espectroscopía Raman en forma conjunta con FTIR ha sido informado en el análisis de lípidos y sus productos de degradación en pastas arqueológicas (Maier y col. 2005, 2007). El empleo de estas técnicas espectroscópicas proporciona no sólo información sobre el contenido de materia orgánica sino también sobre la composición inorgánica de los materiales arqueológicos. Existen antecedentes del uso de FTIR en la caracterización mineralógica de alfarería antigua (De Benedetto y col. 2002) y en forma conjunta con micro-espectroscopía Raman, en el análisis de pinturas murales (Akyuz y col. 2008; Bikiaris y col. 2000; Tomasini y col. 2016, 2018) y pigmentos naturales (Darchuk y col. 2010, de Faria y col. 1997, Ospitali y col. 2008). La espectroscopía Raman es una técnica que permite el análisis de un volumen muy pequeño de muestra, sin requerir una preparación previa. Esta característica es ideal para el estudio de pigmentos presentes en pinturas (Dayet 2021) y gracias a la utilización de equipos portátiles, las mediciones también pueden realizarse *in-situ* (Rousaki y col. 2017, 2018). En los últimos tiempos, la aplicación de esta técnica ha ido creciendo en forma progresiva en el campo del patrimonio cultural (Manzano y col. 2011, Sepúlveda 2020), lo que evidencia su importancia en la caracterización de componentes orgánicos e inorgánicos para el esclarecimiento de conductas tecnológicas y culturales de poblaciones antiguas.

La mayor parte de la literatura disponible reporta la utilización complementaria de diferentes técnicas de análisis para la caracterización de la fracción inorgánica de materiales arqueológicos. En numerosas investigaciones se ha informado el uso conjunto de dos o más técnicas tales como espectroscopía Raman e infrarroja, difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y microscopía de barrido electrónico con detector de rayos X (SEM-EDX) (Argote y col. 2020; Darchuk y col. 2010; Genestar y Pons 2005; Gheco y col. 2019; Mateos y col. 2016; Tomasini y col. 2016, 2018). Por otra parte, el uso de equipos portátiles de FRX ha ido creciendo en el estudio del patrimonio arqueológico ya

que permite la caracterización química elemental de los materiales inorgánicos de manera no destructiva mediante la combinación de velocidad, rentabilidad y facilidad de uso (Argote y col. 2020). En cambio, la DRX es una técnica destructiva cuya limitación es la identificación de minerales en estado cristalino. A pesar de esto, la DRX es muy precisa gracias a la completa base de datos de referencia que proporciona el ICDD (Centro Internacional de Datos de Difracción ®) (Dayet 2021). Si bien es muy utilizada cuando la cantidad de material disponible para su análisis no es un factor limitante, actualmente los equipos de micro-difracción de rayos X posibilitan el análisis de áreas muy pequeñas de una muestra, sin necesidad de preparación previa y de manera no destructiva (Tomasini y col. 2020). No obstante, cuando los materiales presentan una estructura amorfa no es posible su caracterización mineralógica por este método y se debe recurrir a técnicas como las espectroscopías Raman e infrarroja.

Numerosos reportes indican que la caracterización inorgánica de materiales arqueológicos y su posterior cotejo con fuentes naturales permite indagar sobre posibles lugares de aprovisionamiento (Barbosa y Gradín 1986-1987; Boschín y col. 2002, 2011; Fiore y col. 2008; Iñiguez y Gradín 1977; Masferro y col. 2012; Vázquez y col. 2008a; Wainwright y col. 2002a), circulación e intercambio de materias primas (Colombini y col. 2005, Spangenberg y col. 2006, Vázquez y col. 2008a).

En Patagonia, diversos autores han investigado las posibles fuentes de aprovisionamiento de pigmentos naturales utilizados en la elaboración de pinturas rupestres o que fueron hallados en otros contextos arqueológicos. En la literatura consultada, el rojo es el color predominante y en la mayoría de los casos esta coloración se debe a la presencia de hematita (Aschero 1985, Carden y col. 2014, Fiore y col. 2008, Gradin y Barbosa 1986-1987, Iñiguez y Gradin 1977, Massferro y col. 2012, Vázquez y col. 2008a). El color verde también ha sido informado en Patagonia y los reportes señalan la presencia de tierras verdes formadas por glauconita y/o celadonita (Belleli y col. 2003, Vázquez y col. 2008a, Wainwright y col. 2002). Existe poca información referida a fuentes naturales de color negro. Algunos autores han hipotetizado que el pigmento negro utilizado por cazadores-recolectores en Patagonia podría corresponderse con carbón vegetal molido u óxidos de manganeso, como pirolusita ( $MnO_2$ ) (Iñiguez y Gradin 1977), que fue identificada en pinturas rupestres de diversos sitios de la provincia de Santa Cruz (Frank y col. 2020, Wainwright y col. 2002). Sin embargo, no hay información sobre fuentes de aprovisionamiento de este mineral. La mayoría de las referencias disponibles sobre fuentes

naturales de pigmentos son de la provincia de Santa Cruz; esto puede deberse en gran parte a que las primeras investigaciones sobre arte rupestre en Sudamérica comenzaron en esta provincia. Los estudios en el cañadón del río Pinturas se iniciaron en la década de 1960 y tuvieron como objetivo no sólo la caracterización mineralógica de las pinturas rupestres sino también de restos de pigmentos hallados en estratos de excavaciones y posibles fuentes de aprovisionamiento cercanas a los sitios en estudio (Aschero 1985, Iñiguez y Gradin 1986-1987).

### **Antecedentes arqueológicos en la provincia de Chubut**

En la provincia de Chubut, el registro arqueológico señala una ocupación desde por lo menos el Holoceno medio (7400 años <sup>14</sup>C AP<sup>1</sup> en la costa norte y 6070 años <sup>14</sup>C AP en el valle inferior del Río Chubut) por poblaciones de cazadores-recolectores que se establecieron en la costa, el río y las mesetas adyacentes. La edad de 7400 años AP es la datación más antigua para la costa patagónica atlántica y fue obtenida en un sitio cercano a la desembocadura del Arroyo Verde, en el cual se constató el aprovechamiento de recursos del mar (cholgas, caracoles, cangrejos y meros) (figura 2). La edad de 6070 años AP registrada en la localidad 28 de Julio en el valle inferior del Río Chubut, corresponde a uno de los enterratorios humanos de mayor antigüedad conocidos para Patagonia. Otras dataciones obtenidas de sitios de la costa del Golfo Nuevo en Península Valdés registraron fechados radiocarbónicos de 5580 años AP y 4340 años AP, correspondiendo esta última al Holoceno tardío. Las dataciones a partir de los 3500 años AP son más numerosas. Se han identificado más de 100 sitios arqueológicos comprendidos entre la desembocadura del Arroyo Verde (42°S- 65° 04'O) y la desembocadura del Río Chubut (43° 15' S- 64° 58'O) (figura 2). La mayoría de estos sitios fueron hallados en contextos de superficie y a cielo abierto, en ambientes de médanos sobre bajadas con acceso a la costa. Esto significa una alta exposición a los vientos, las lluvias y la acción prolongada del sol y el mar en algunos sectores. A pesar de estas condiciones extremas o adversas, muchos sitios presentaron rasgos o evidencias indicativos de diferentes actividades desarrolladas por los antiguos pobladores del área. Se reconocieron talleres de producción de utensilios de piedra, enterratorios humanos, sitios de preparación y consumo de alimentos, restos de grandes fogones y concentraciones de fragmentos de cerámica (Gómez Otero 2008).

---

<sup>1</sup> AP: antes del presente que por convención se refiere al presente del año 1950 (Arnold y Libby 1949).

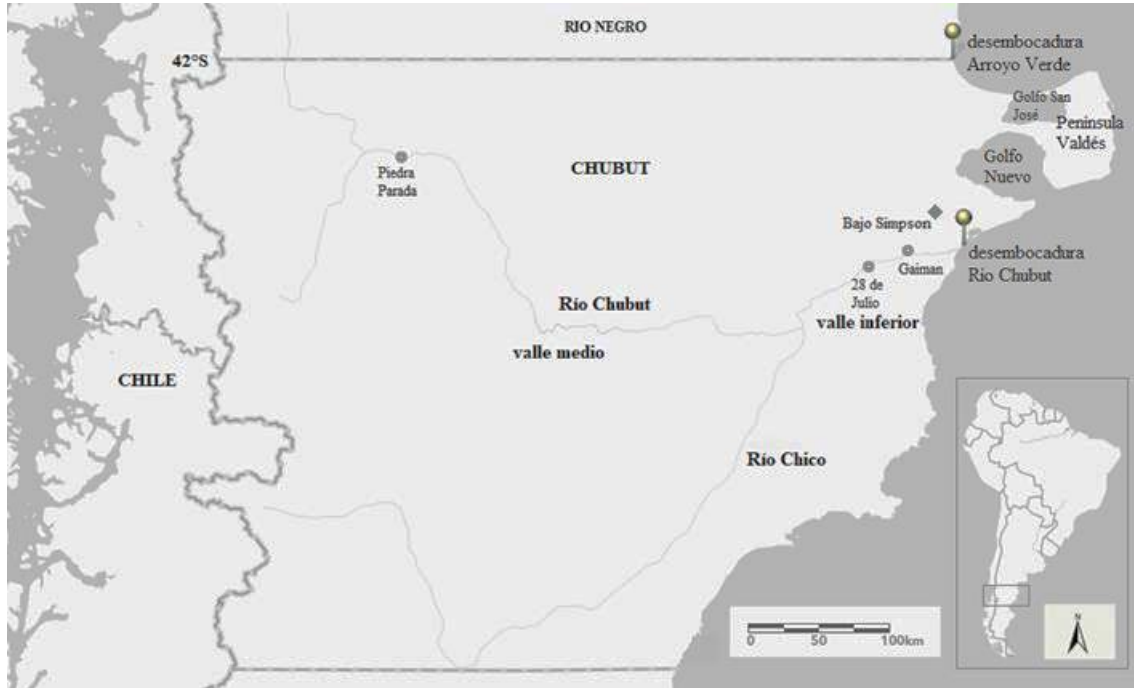


Figura 2. Provincia de Chubut, accidentes geográficos y localidades citadas en el texto.

La geomorfología de la provincia de Chubut es bastante heterogénea. La zona costera de la Península Valdés presenta playas con bajadas de poca pendiente, aunque también se observan mesetas de no más de 100 m.s.n.m que desembocan en acantilados. En algunos sectores de estos acantilados, hay rocas de gran tamaño que funcionan como apostaderos de pinnípedos y un lugar propicio para el desarrollo de moluscos y otros invertebrados. Estos sitios resultaron atractivos para las poblaciones cazadoras-recolectoras del pasado y fueron reiteradamente ocupados (Schuster 2019). La geología del área costera está representada principalmente por sedimentitas correspondientes a las formaciones Gaiman y Puerto Madryn. La formación Gaiman se originó en un ambiente marino depositacional durante el Mioceno temprano. Se localiza al noreste de esta provincia, entre el valle inferior del Río Chubut y el Bajo Simpson (figura 2) y esta compuesta por pelitas cineríticas con delgadas intercalaciones de areniscas y fósiles variados que incluyen peces, aves, tortugas y cetáceos (Cuitiño y col. 2019). La Formación Puerto Madryn es posterior, dado que se originó durante los ciclos marinos Entrerriense y Rionegrense del Mioceno tardío, y aflora sobre las terrazas del Río Chubut y los acantilados de Península Valdés, por encima de la Formación Gaiman. A la Formación Puerto Madryn la integran bancos de areniscas consolidadas y pelitas con abundantes fósiles de moluscos, peces y cetáceos (Cuitiño y col. 2017). Los afloramientos de rocas volcánicas se encuentran en la desembocadura del Arroyo Verde y pertenecen a la Formación Marifil, del período Jurásico integrada fundamentalmente por

ignimbritas riolíticas, dacitas, pórfidos dacíticos, tobas y pórfidos riolíticos (Haller y col. 2005). La geología del valle inferior y medio del Río Chubut está dominada por las Formaciones de rocas volcánicas Marifil, Lonco Trapial y el Grupo Chubut. La Formación Lonco Trapial está compuesta fundamentalmente por andesitas y aglomerados andesíticos y el Grupo Chubut está integrado por sedimentitas, areniscas tobáceas y tobas de diferentes colores (Anselmi y col. 2004).

Acorde a la disponibilidad de recursos y al tipo de actividad que desarrollaban, los cazadores-recolectores se asentaron en diferentes tipos de emplazamientos, denominados: “bases residenciales”, “localizaciones” o “campamentos transitorios”. Las bases residenciales están ubicadas en lugares con buenas condiciones para el asentamiento y cerca de recursos críticos. Comprenden amplios sitios con distintos rasgos de ocupación (fogones, concheros, talleres, enterratorios, basurales). En estos emplazamientos se halló una gran cantidad y variedad de artefactos relacionados con tareas de extracción, mantenimiento, producción y procesamiento de distintos recursos (animales de presa grande, diversidad de alimentos), aunque también se encontraron artefactos no estrictamente relacionados con la subsistencia, como placas grabadas, adornos personales y restos de ocre. Las localizaciones comprenden sitios donde se realizaban actividades extractivas de corta duración. Generalmente los espacios no eran adecuados para el asentamiento, pero tenían disponibilidad de agua, canteras y colonias de pinnípedos, entre otros. Los artefactos y materiales hallados en estos emplazamientos no presentaban una gran diversidad tecnológica, más bien incluían estadios iniciales de la talla lítica para el procesamiento primario de presas. Los campamentos transitorios comprenden sitios chicos emplazados en lugares adecuados para el asentamiento y cercanos a recursos naturales; posiblemente se los utilizaba en circunstancias de excursiones o ante eventualidades climáticas que impedían el regreso a las bases residenciales. La presencia de fogones era aislada y la cantidad y diversidad de artefactos era moderada (Gómez Otero 2007).

De acuerdo a los estudios arqueofaunísticos y al análisis químico realizado en muestras de esqueletos humanos hallados en la costa y el valle inferior del Río Chubut, la dieta de los cazadores-recolectores comprendía recursos terrestres y marinos (figura 3). Entre los terrestres, la presa principal era el guanaco (*Lama guanicoe*), aunque también consumían fauna menor como peludo (*Chaetophractus villosus*), piche (*Zaedyus pichiy*), carne y huevos de choique (*Pterocnemia pennata*) y numerosas especies vegetales ricas en carbohidratos como el alpataco (*Prosopis alpataco*), algarrobillo (*Prosopis denudans*),

macachín (*Arjona tuberosa*) o el piquillín (*Condalia mycrophilla*) y las cactáceas de los géneros *Opuntia* y *Maihueniopsis*, ricas en minerales y vitaminas. Entre los recursos del mar, los más explotados fueron los lobos marinos de un pelo (*Otaria flavescens*), que se habrían cazado y consumido muy cerca de sus apostaderos. No obstante, también consumían elefantes marinos (*Mirounga leonina*) y ballena franca austral (*Eubalena australis*) (Gómez Otero 2007, Gómez Otero y col. 2014). Toda esta información señala que la vida de estos cazadores-recolectores transcurrió dentro de los límites de la franja costera o muy cerca de ella (Gómez Otero 2008).



Figura 3. Animales autóctonos de la región patagónica, a) Guanaco patagónico (*L. guanicoe*) (Diez Peña 2012), b) Lobo marino de un pelo (*O. flavescens*) (Burgüenio 2007), c) Picho (*Z. pichiy*) (Prado 2013), d) Choique (*P. pennata*) (Diez Peña 2012).

El guanaco fue la presa más consumida y la más aprovechada. Los antecedentes señalan su consumo con fines alimenticios y también la utilización de subproductos tales como cuero, lana y huesos para el desarrollo de distintas tecnologías (Gómez Otero 2008). La utilización de recursos naturales no sólo estaba vinculada a los subproductos resultantes de la caza de animales, sino que también comprendía el uso de rocas, valvas, arcillas y pigmentos, entre otros. Aprovechando estos recursos, los cazadores-recolectores desarrollaron diversos tipos de tecnologías, las que fueron cambiando y modificando

durante las distintas ocupaciones. En este sentido se han registrado cambios característicos entre las poblaciones que se establecieron entre 7400-5000 años AP, 4000-2000 años AP y entre 2000 años AP y el contacto con los europeos. Durante estas dos últimas ocupaciones se registraron modificaciones en el diseño del instrumental de piedra tallada, la incorporación de artefactos de molienda y cerámica, la realización de inhumaciones múltiples y la expansión de manifestaciones artísticas grabadas y/o pintadas en abrigos, paredes rocosas y utensilios (Gómez Otero y Bellelli 2007).

La presencia de pigmentos es común en todos los contextos. El color predominante es el rojo, aunque también se registraron pigmentos de color crema, negro y verde. Los pigmentos formaban parte del engobe de cerámicas (Schuster 2014, 2015), ajuares fúnebres de enterratorios humanos (Gómez Otero y Dahinten 2008), restos pigmentados hallados en sitios de ocupación (Gómez Otero 2007) (figura 4) y en manifestaciones rupestres (Luna Pont y col. 1970a).



Figura 4. Restos de pigmento rojo hallado en el sitio “San Pablo 2”, Península Valdés. Fotografía: con permiso de Julieta Gómez Otero

Los reportes señalan que la cerámica tuvo un desarrollo tardío y su incorporación fue con fines culinarios y de almacenamiento (Gómez Otero 2008). Los fechados de contextos cerámicos son escasos. Para la costa norte de Chubut se han registrado dataciones de  $850 \pm 150$  (valvas),  $400 \pm 50$  (carbón) y  $880 \pm 60$   $^{14}\text{C}$  años AP (carbón) y para el valle inferior del Río Chubut se ha registrado una datación de  $1500 \pm 90$   $^{14}\text{C}$  años AP (carbón) (Schuster 2015). Las evidencias muestran el hallazgo de artefactos de molienda y fragmentos cerámicos. En algunos de estos últimos se ha comprobado la presencia de restos de alimentos de origen vegetal, lo que estaría relacionado con una intensificación en el aprovechamiento de plantas (Gómez Otero 2008). No obstante, estudios posteriores

sugirieron que las cerámicas habrían sido también utilizadas para la elaboración de guisos o pucheros con carne de mamíferos terrestres (guanaco) o pescados de mar, o bien, para extraer o almacenar grasa de pinnípedos o de peces grasos (Schuster 2014). La capa externa pigmentada (engobe) era aplicada sobre las piezas cerámicas secas y antes de la cocción, lo que les habría otorgado una mayor adherencia. No se observan diseños ni motivos, las capas de pigmentos son en general finas y aplicadas sobre toda la superficie externa (Schuster 2014). La figura 5 muestra la reconstrucción de diferentes piezas cerámicas halladas en sitios de la costa norte de Chubut.



Figura 5. Reconstrucción de cerámicas halladas en la costa norte de Chubut. Imagen: Verónica Schuster.

Los registros bioarqueológicos señalan que los cazadores-recolectores que habitaron la costa norte y el valle inferior del Río Chubut enterraban a sus muertos en sitios elevados (médanos o albardones) para evitar que fueran dañados por las mareas o las inundaciones del río. Los enterratorios colectivos hallados correspondieron a las últimas ocupaciones, es decir, a partir de 1000-800 años AP. Estos se caracterizaron por la presencia de ajuares fúnebres con pigmentos minerales de color rojo, cuentas de valvas y/o rocas ornamentales no locales. La figura 6 muestra el enterratorio La Azucena 1, de Península Valdés. En los enterratorios posteriores al contacto con los europeos se hallaron además objetos y materias primas de ese origen, entre ellos, cuentas de vidrio y ciertas piezas de metal (Gómez Otero y Dahinten 2008).



Figura 6. Enterratorio “La Azucena 1” (880  $^{14}\text{C}$  años AP), Península Valdés. Fotografía: con permiso de Julieta Gómez Otero.

La existencia de pinturas rupestres fue registrada únicamente en el centro norte de Chubut (Boschin 2017) y a lo largo del valle del Río Chubut (Gradin, 1979, 1985; Luna Pont y col. 1970a, 1970b, 1970c). Al presente no se han hallado sitios de arte rupestre en la costa atlántica. Los antiguos pobladores utilizaron afloramientos de sedimentitas del Neógeno y rocas volcánicas que se encuentran en distintos puntos del valle inferior del Río Chubut para materializar sus ideas. En este valle se han hallado manifestaciones rupestres de distinta naturaleza y técnica: pintura, grabado y pintura sobre grabado (Luna Pont y col. 1970a, 1970b, 1970c).

La localidad más cercana a la costa con pinturas rupestres en el valle inferior del Río Chubut es La Angostura (figura 7), ubicada a 17 km de la localidad de Gaiman. Aquí se han identificado aleros y refugios con grabados y pinturas. El conjunto de aleros se caracteriza por motivos figurativos (pisadas, especialmente de choique) (figuras 8a-8b), abstractos simples (líneas paralelas, punteados, zig-zags, hoyuelos, círculos) (figuras 8c-8d), pinceladas gruesas o salpicaduras (figura 8e) y motivos abstractos complejos del "estilo grecas o trastes" de Menghin (1957) (figura 8f). Predominan las pinturas rojas, aunque también se registraron representaciones en negro, naranja, ocre amarillento y verde intenso (Gradin 1979, 1985; Luna Pont y col. 1970a, 1970b, 1970c). Algunos de los motivos, las técnicas y colores de las pinturas de La Angostura presentan similitud con el arte rupestre del área de Piedra Parada, en el valle medio del Río Chubut (figura 2) (Aschero y col. 1983), lo que podría indicar que el río funcionó como un corredor donde circularon personas, que pudieron haber intercambiado ideas, diseños, métodos y/o materias primas.



Figura 7. Paisaje de La Angostura: refugios, muros y el curso del Río Chubut. Fotografías: con permiso de Julieta Gómez Otero.

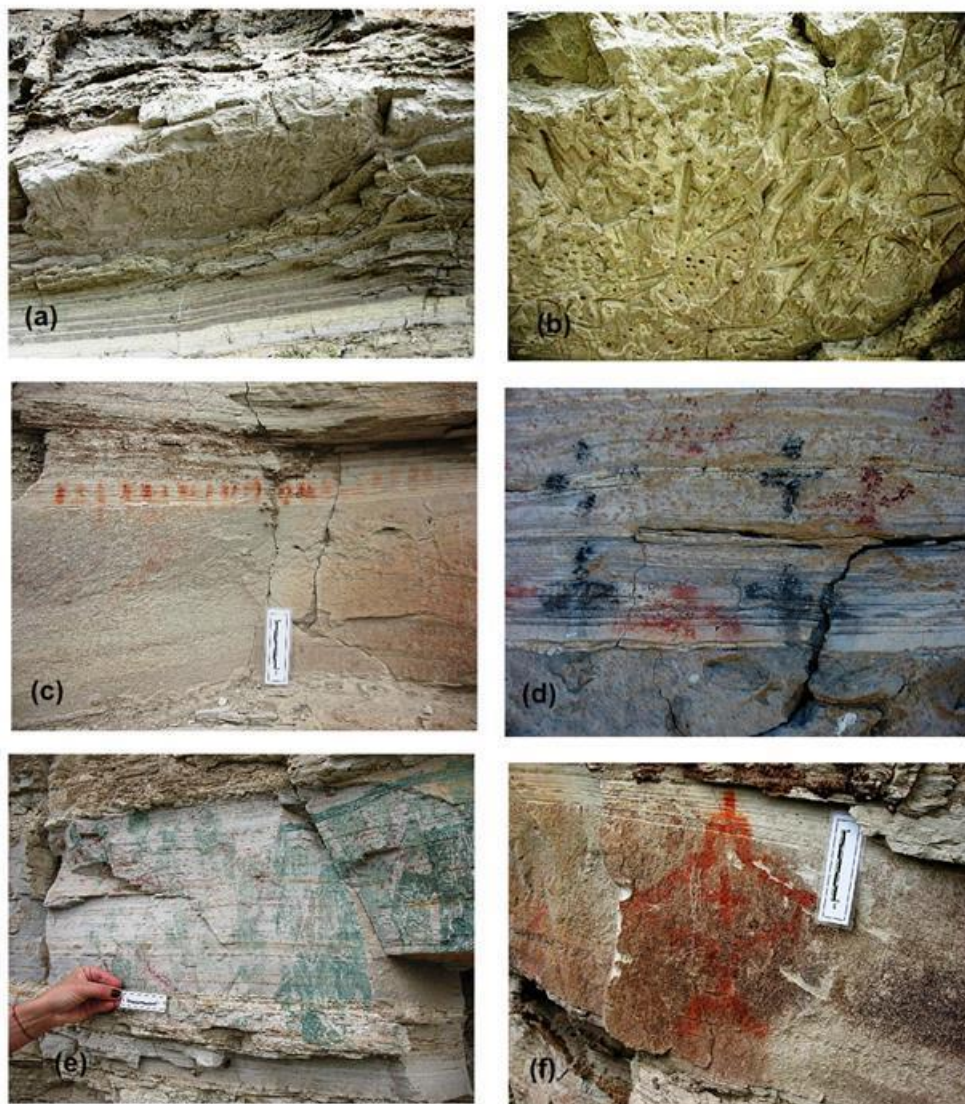


Figura 8. Grabados y estilos de pinturas rupestres del sitio La Angostura. Fotografías: con permiso de Julieta Gómez Otero.

En una gran cantidad de sitios de la costa norte y el valle inferior del Río Chubut se registraron diversas materias primas y bienes no locales que sugieren el intercambio y la circulación entre diferentes comunidades, incluso con regiones muy alejadas de Patagonia. Pigmentos minerales, cuentas de valva y caracoles, cañas colihue, obsidianas, granitos, pizarras, hematita y basaltos vesiculares, son algunas evidencias materiales que señalan relaciones o contactos directos o indirectos entre distintos grupos (Gómez Otero y Bellelli 2007). El hallazgo de un hacha de bronce, confeccionada por fundición, en el sitio enterratorio "Rawson", es muy similar a las hachas ceremoniales típicas de los 1000 a 500 años AP en los valles Calchaqués del Noroeste argentino. Reportes de viajeros de los siglos XVIII y XIX indican que los aborígenes de Patagonia no confeccionaban utensilios de metal por medio de la fundición, sino que aplicaban otras técnicas de templado, martillado,

modelado y labrado, por lo que una explicación posible sobre este hallazgo es el trueque o el intercambio. Como ya se mencionó, los trueques involucraban contactos directos con otros grupos, aunque también podrían haber participado de una amplia red en la que circularían productos de distintas regiones o culturas (Gómez Otero y Dahinten 2008). Estas redes están evidenciadas en las rutas de distribución de obsidianas en Patagonia (Castro Esnal y col. 2011, Gómez Otero y Stern 2015, Stern 2017), en donde se han reportado 9 fuentes principales de obsidianas y en todas ellas se ha constatado la dispersión y/o distribución de obsidianas a distancias mayores a los 300 km a través de distintas rutas (Stern 2017) (figura 9). La distribución de obsidianas en la Patagonia proporciona una fuerte evidencia de contactos físicos y culturales en grandes regiones desde al menos el Holoceno medio, por lo que es muy posible que junto con las obsidianas también se transportaran otros bienes, como ya se ha mencionado.

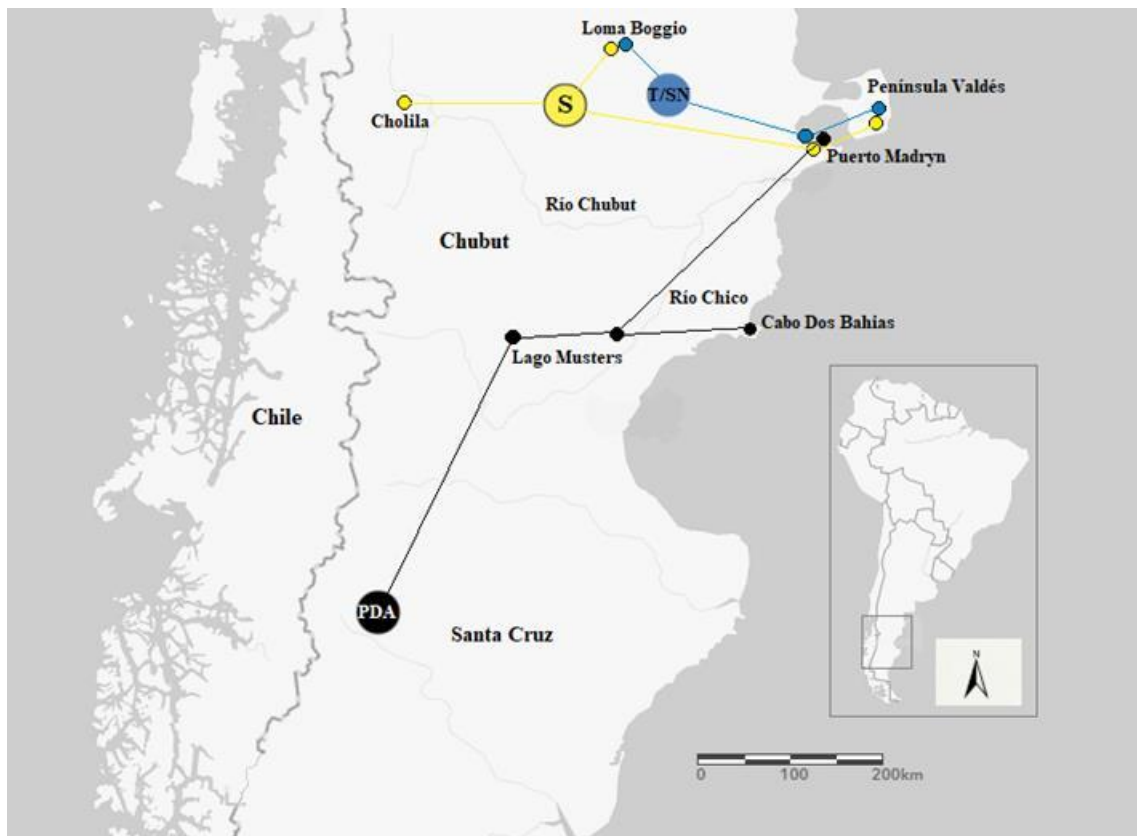


Figura 9. Fuentes y rutas de distribución de obsidianas que convergen en el valle inferior del Río Chubut y costa norte (Península Valdés), PDA: Pampa del Asador, S: Sacana, T/SN: Telsen/Sierra Negra. (Adaptado de Stern 2017).

La mayoría de los estudios arqueológicos llevados a cabo en la costa norte y el valle inferior del Río Chubut se han concentrado en mapeos de sitios, rasgos ambientales y arqueológicos, análisis tecnológicos básicos como el estudio de la tecnología cerámica y de artefactos, procedencia de obsidianas y estudios bioantropológicos que incluyen el análisis

de isótopos estables y/o osteológicos en restos humanos. Como ya se ha mencionado, la presencia de pigmentos es común en estos contextos y en otros tales como representaciones rupestres y sitios de ocupación, sin embargo, al momento de realizar este trabajo no existían reportes sobre la composición de los pigmentos de origen arqueológico hallados en esta área. Por otro lado, la información sobre recursos naturales regionales también es escasa. Esto dificulta la búsqueda de las posibles fuentes de obtención de los pigmentos minerales y/o la identificación del material lipídico proveniente de animales autóctonos que pudiera haber sido utilizado como aglutinante o en procesos de almacenamiento y/o cocción en los artefactos cerámicos. En lo que respecta a pigmentos naturales, no se han registrado estudios de procedencia de pigmentos naturales y de su composición en la transecta que une la localidad de Gaiman (Valle inferior del Río Chubut) con la de Piedra Parada. Esta transecta tiene una particular importancia ya que el Río Chubut podría haber funcionado como un corredor donde circularon personas y se realizaron intercambios de materias primas. En relación al análisis de lípidos de animales regionales, en nuestro país existen algunos datos de referencia sobre la composición de ácidos grasos en grasa y médula de guanaco patagónico, grasa de armadillo y médula de choique, sin embargo, no se cuenta con información sobre la composición lipídica de animales marinos autóctonos ni tampoco sobre los perfiles de TAGs de especies de la región.

Para las muestras de origen arqueológico estudiadas en esta tesis, hay que tener en cuenta que, además de que son piezas únicas y que la masa disponible para su análisis es mínima, provienen de contextos muy diferentes como pinturas rupestres, restos óseos de enterratorios y cerámicas. Esto plantea la necesidad de hacer un estudio sistemático con el objetivo de maximizar la información obtenida en cada análisis. En tal sentido, se ha planificado en primera instancia el uso de técnicas no destructivas como FTIR-ATR y FRX y en forma posterior el uso de técnicas destructivas como DRX y la extracción e identificación de componentes orgánicos por técnicas cromatográficas y de espectrometría de masa.

## Objetivos

En este trabajo de Tesis Doctoral se propuso como *objetivo general*:

- Aportar información química relevante que permita ampliar el conocimiento sobre conductas sociales, culturales, económicas y tecnológicas de los grupos cazadores-recolectores del Nordeste del Chubut durante el Holoceno tardío. En este sentido, es importante el desarrollo de una metodología de trabajo que combine diferentes tipos de análisis para abordar el estudio de los componentes inorgánicos y orgánicos en muestras arqueológicas.

Asimismo, se plantearon los siguientes *objetivos específicos*:

- Caracterizar los componentes inorgánicos y orgánicos en muestras provenientes de afloramientos naturales locales (provincia de Chubut) y no locales para comparar estos datos con los de las muestras arqueológicas e indagar sobre fuentes potenciales de obtención de pigmentos y descartar problemas de contaminación tafonómica<sup>2</sup> en las muestras arqueológicas.

La mayoría de las muestras de afloramientos naturales estudiadas proceden de la provincia de Chubut. Específicamente, se han seleccionado fuentes naturales de pigmentos a lo largo del valle del Río Chubut y también de otros sitios de esta provincia y de Río Negro y Santa Cruz cercanas a las rutas de circulación de obsidianas. Asimismo, la caracterización del contenido lipídico propio de los afloramientos naturales y su comparación con el registrado en los pigmentos hallados en los distintos contextos arqueológicos estudiados en esta Tesis contribuirá a establecer si hubo o no incorporación intencional de material lipídico en la preparación de los distintos tipos de pigmentos arqueológicos estudiados.

- Analizar grasas de animales locales para la obtención de perfiles de lípidos de referencia.

Esta recopilación de datos posibilitará su comparación con los perfiles obtenidos en las muestras arqueológicas para determinar el origen del material lipídico identificado en ellas.

---

<sup>2</sup> Se refiere a los procesos que afectan a los restos arqueológicos después de la muerte de un organismo o a la acción de organismos vivos, lo que puede alterar su integridad y complicar la interpretación de los datos.

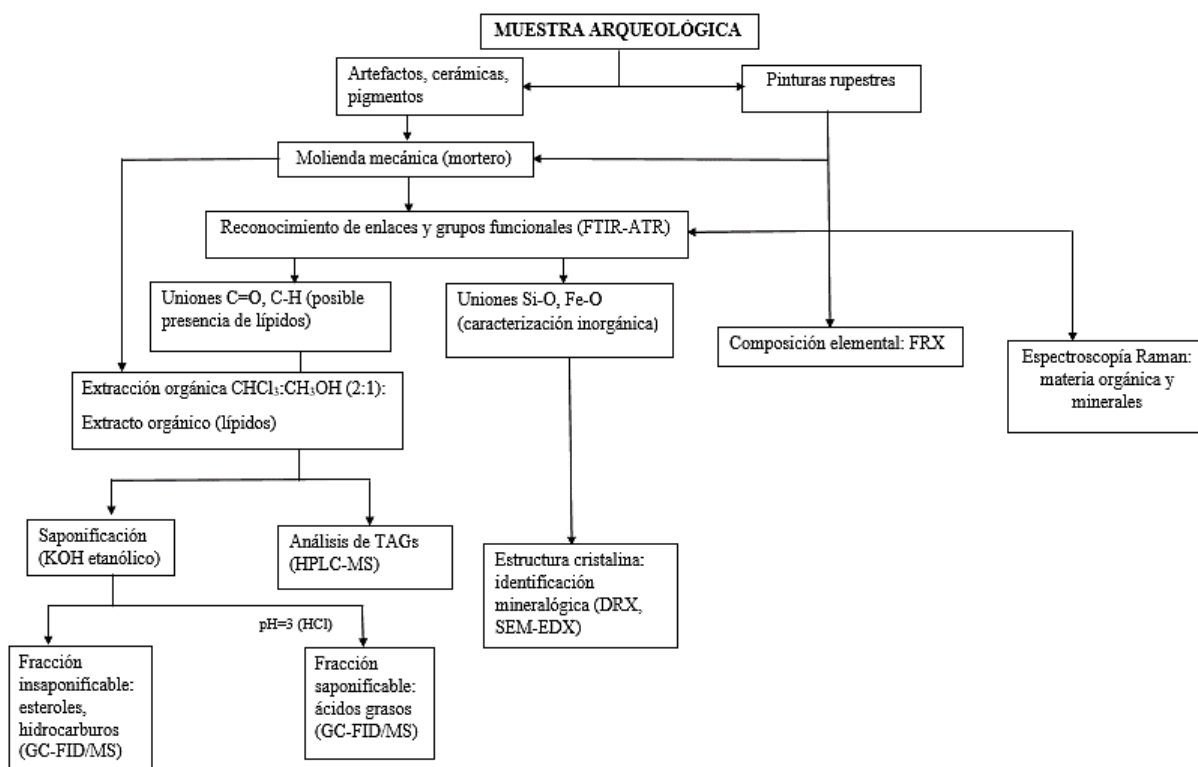
- Determinar la composición de residuos de pigmentos provenientes de sitios de ocupación, enterratorios, artefactos y pinturas rupestres de diversos contextos arqueológicos del nordeste de la provincia del Chubut. Esto incluye la identificación de componentes orgánicos e inorgánicos para discutir si los pigmentos fueron usados directamente en su estado natural o si fueron mezclados con aglutinantes orgánicos para producir pinturas.

Las muestras estudiadas fueron obtenidas, en su mayoría, de sitios de la Península Valdés y el valle inferior del Río Chubut y comprenden fragmentos de artefactos cerámicos, pigmentos en sitios de ocupación, pigmentos asociados a enterratorios humanos y pequeños fragmentos de roca, provenientes de pinturas rupestres. Los artefactos cerámicos incluyen fragmentos provenientes de vasijas de alfarería, con y sin engobes coloreados, y un molino plano con restos de pigmentos. Todas estas piezas fueron halladas en contextos de superficie, expuestas a la intemperie, en ambientes de dunas cercanos a la línea de costa actual y con evidencias de un importante desgaste y erosión. Los pigmentos en los sitios de ocupación también fueron hallados en superficie en forma de terrón o bolita, en bases residenciales o campamentos transitorios en donde los cazadores-recolectores realizaban actividades de procesamiento, manufactura y mantenimiento. Los pigmentos asociados a enterratorios humanos fueron hallados en forma de terrón, adheridos a piezas óseas o mezclados con el sedimento de los enterratorios. En los sitios estudiados, los cuerpos pertenecen a las últimas ocupaciones (1000-800 años y 400-200 años AP). Las muestras de pinturas rupestres proceden de la localidad “La Angostura” y constituyen el sitio con representaciones rupestres más cercano a la costa norte de Chubut. Fueron descritas en la década de 1970 por Carlos Gradin (Gradin 1979) pero al momento de realizar este trabajo no habían sido estudiadas desde el punto de vista químico.

## 2. Materiales y métodos

## 2.1. Metodología de trabajo

El análisis de las muestras arqueológicas fue realizado aplicando una metodología de trabajo sistemática que combinó diferentes técnicas analíticas (Esquema 1).



Esquema 1. Metodología de trabajo aplicada al análisis de las muestras arqueológicas.

## 2.2. Material de estudio

El material de estudio consistió en muestras de recursos naturales y muestras de origen arqueológico.

Las muestras de recursos naturales estudiadas fueron:

- 22 afloramientos naturales, de los cuales 20 de ellos fueron recolectados por la Dra. Julieta Gómez Otero (muestras 1 a 14 y 17 a 20), 1 por la Dra. Marcia Mazuca (muestra 16) y 1 por la Lic. Celeste Gurin (muestra 15). Estas se describen en la tabla 1 de la sección 3.1. Todas las muestras fueron trasladadas al laboratorio en bolsas plásticas.
- Muestras de tejido graso de animales regionales. Las especies analizadas fueron: guanaco patagónico (*Lama guanicoe*), choique (*Rhea pennata*), peludo (*Chaetophractus villosus*), lobo marino de un pelo (*Otaria flavescens*), lobo

marino de dos pelos sudamericano (*Arctocephalus australis*), elefante marino (*Mirounga leonina*), ballena franca del sur (*Eubalaena australis*) y delfín oscuro (*Lagenorhynchus obscurus*). Las muestras correspondientes a animales terrestres fueron provistas por Daniel Udrizar Sauthier, especialista en mamíferos terrestres (CENPAT-Puerto Madryn) y las de animales marinos por Néstor García, Profesional Principal del Laboratorio de Mamíferos Marinos, unidad Biología y Manejo de Recursos Acuáticos (CONICET-Puerto Madryn). Todas las muestras fueron recibidas en tubos Falcon ® congeladas, y consistían en porciones de tejido graso obtenido de autopsias de ejemplares de las distintas especies mencionadas. También se analizó 1 muestra de yema de huevo de choique, el cual fue provisto por el Dr. Eduardo Moreno y la Dra. Verónica Schuster.

Las muestras de origen arqueológico fueron obtenidas de diferentes contextos:

- Artefactos y pigmentos en sitios de ocupación: fueron recolectados por la Dra. Julieta Gómez Otero en distintos sitios de superficie de Península Valdés (tabla 12, sección 3.2) y comprenden 1 molino plano de piedra pulida pigmentado (muestra 21), fragmentos cerámicos provenientes de 4 vasijas (muestras 22, 24, 25 y 26) y 1 bolita de pigmento rojo (muestra 27). También se analizaron fragmentos cerámicos de una vasija (muestra 23) hallada por un aficionado en un sitio de Península Valdés. Todas las muestras fueron recibidas en bolsas de plástico. La muestra 23 estaba cubierta con papel de aluminio.
- Pigmentos en sitios enterratorios: fueron recolectadas en diferentes enterratorios de Península Valdés y valle inferior del Río Chubut por la Dra. Julieta Gómez Otero y la Dra. Silvia Dahinten. Comprenden 3 muestras pigmentadas asociadas a restos óseos (muestras 28, 30 y 31), 3 muestras de sedimentos de los enterratorios (S-28, S-30 y S-31) y 1 muestra de pigmento hallada en un sitio de ocupación próximo a uno de los enterratorios (muestra 29) (tabla 36, sección 3.3). También se analizó 1 muestra de sedimento con pigmento (muestra 32), obtenida por el Dr. Juan Bautista Belardi en un enterratorio de la localidad de Gastre (meseta centro-oeste de Chubut). Todas las muestras fueron recibidas en bolsas de plástico.
- Pigmentos en pinturas rupestres: fueron obtenidas por la Lic. Celeste Gurin y la Dra. Marcia Mazzuca durante una salida de campo a cargo de la Dra. Julieta Gómez Otero en la localidad arqueológica La Angostura (Gaiman, Chubut). Se analizaron 5

muestras de pigmentos (muestras 33, 34, 36, 38 y 39) y 3 muestras de roca soporte (muestras 35, 37 y 40) provenientes de 3 unidades topográficas y aleros diferentes (tabla 45, sección 3.4). Con excepción de la muestra 33, la cual fue recolectada del suelo, las restantes se recogieron con bisturí utilizando guantes de látex descartables para evitar la contaminación. Las muestras fueron separadas físicamente de las zonas más deterioradas de las pinturas y se trasladaron al laboratorio en bolsas de plástico.

## **2.3. Equipamiento**

### **2.3.1. Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco**

Difractómetro PHILIPS PW 1710. Tubo: Ánodo de cobre. Laboratorio de Fluorescencia y Difracción de Rayos X, Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud.

Cromatógrafo de Gases HP 5890, con detector de ionización de llama (FID). Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería.

Balanza analítica Ohaus Pioneer, estufa de alto vacío Precision Modelo 19, bomba de vacío Czerweny, sonicador Sonorex Super RK 106, centrífuga Presvac, baño de agua termostaticado Arcano. Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud.

### **2.3.2. Universidad Nacional del Sur**

Difractómetro Rigaku Denki D/max-IIIc, equipado con anticátodo de cobre, filamento de wolframio y monocromador de grafito. Software MDI/JADE7. Área Mineralógica del Departamento de Geología.

### **2.3.3. Universidad de Buenos Aires**

Espectrómetro infrarrojo Nicolet iS50 con transformada de Fourier y accesorio de reflexión total atenuada con cristal de diamante. Software Omnic versión 9.2 (Thermo Corporation).

Estereomicroscopio Leica MZ6 equipado con una cámara Omax A3590U y software OMAX ToupView.

Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas (CG-EM) Shimadzu GCMS-QP5050 (Corporación Shimadzu, Japón). Software Class 5000.

Cromatógrafo líquido de ultraeficiencia RRLC Agilent 1200 y espectrómetro Bruker micrOTOF Q-II, con analizador de cuadrupolo-tiempo de vuelo, equipado con fuentes de ionización a presión atmosférica: ESI, APCI y fotoionización (APPI). Departamento de Química Orgánica, UMYMFOR, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

#### **2.3.4. CONICET Tucumán**

Espectrómetro Raman Thermo Fisher Scientific modelo DXR. Microscopio confocal Raman equipado con una bomba-diodo. Láser de estado sólido que emite radiación de longitud de onda a 780 nm. Laboratorio de Espectroscopía Raman (LERa).

#### **2.3.5. CENPAT CONICET**

Cromatógrafo de gases marca Thermo Scientific FOCUS/ISQ con detector de masas Simple Cuadrupolo Thermo ISQ, equipado con un autosampler Triplus AS (marca Thermo Scientific). Laboratorio de Cromatografía y Química Orgánica.

#### **2.3.6. Universidad Nacional de Tres de Febrero**

Equipo portátil de fluorescencia de rayos X Tracer III-SD, Bruker equipado con bomba de vacío Bruker, software PS1PXRF. Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (Materia, IIAC).

### **2.4. Preparación de las muestras y condiciones de análisis**

#### **2.4.1. Espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)**

Para los análisis por FTIR-ATR, las muestras fueron aplicadas sobre el cristal de diamante y medidas sin ningún tratamiento previo. Los espectros se registraron en el rango espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , en el modo de reflectancia con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 64 barridos para cada muestra.

### **2.4.2. Difracción de rayos X (DRX)**

Para la identificación de minerales por DRX, las muestras fueron molidas manualmente en un mortero hasta la obtención de un polvo fino y homogéneo. Para la determinación de arcillas se hicieron 3 tratamientos a cada muestra: orientada, glicolada y calcinada a 550° C.

Difractómetro Rigaku Denki D/max-IIIc: los patrones de difracción para la identificación de minerales se recogieron entre  $2\Theta = 3^\circ$  y  $2\Theta = 60^\circ$ ,  $\lambda_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ , ranuras de divergencia y recepción =  $1^\circ$ , de dispersión = 0,3 mm, velocidad de barrido  $2^\circ/\text{min}$ , paso de muestreo de  $0,01^\circ$ . Las tarjetas PDF (Powder diffraction file) para evaluar los datos de difracción fueron obtenidas del software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

Difractómetro PHILIPS PW 1710: los patrones de difracción se recogieron entre  $2\Theta = 2$  y  $2\Theta = 65^\circ$  y para la determinación de minerales del grupo de las arcillas el barrido fue de  $2\Theta = 2^\circ$  a  $25^\circ$ ,  $\lambda_{K\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$ , ranura de divergencia = automática, ranura de recepción =  $0,2^\circ$ , velocidad de barrido de  $1,2^\circ/\text{min}$ , paso de muestreo de  $0,02^\circ$ . Para evaluar los datos de difracción se utilizó el Diffraction File Databook (ICDD 1993).

### **2.4.3. Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Para los análisis por FRX, las muestras fueron aplicadas sobre un film de Mylar sobre la ventana del detector de berilio y medidas sin ningún tratamiento previo. Los espectros se registraron hasta alcanzar las 200000 cuentas con un rango de tiempo de medición de 49 a 370 s. Voltaje = 40 KV, energía = 11,4  $\mu\text{A}$ , en atmósfera abierta y con vacío. Los datos de FRX se analizaron con el software Artax 7.4.0.0.

#### **2.4.4. Espectrometría Raman**

Para las mediciones por microscopía Raman, las muestras sólidas fueron colocadas sobre un portaobjetos recubierto en oro para el registro de espectros. Las muestras no requirieron de ningún tratamiento previo. Se registraron 3 espectros por cada muestra a una longitud de onda de 780 nm, potencia variable de 5 a 24 mW y un rango de medida entre 3500 – 50  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución espectral de 5  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **2.4.5. Estereomicroscopía**

Para una de las muestras de pinturas rupestres (muestra 37) se preparó un corte estratigráfico incluyendo el fragmento en una resina acrílica transparente (Subiton, Laboratorios S.A., Argentina) y con posterior pulido con lijas de distinto grano, según técnicas tradicionales.

#### **2.4.6. Cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GLC-FID)**

Para la identificación de ácidos grasos por GLC-FID las muestras fueron pesadas, molidas manualmente en un mortero y extraídas tres veces con cloroformo: metanol (2:1). Las extracciones fueron realizadas a temperatura ambiente asistidas por sonicador (15 minutos). Los extractos fueron separados del sedimento por centrifugación (3200 RPM, 15 minutos), secados bajo corriente de nitrógeno y conservados en freezer hasta el momento de su derivatización, la cual fue realizada utilizando una solución de ácido clorhídrico (2% V/V) en metanol (60 °C, 2 horas), según el procedimiento descrito en Maier y col. 2007. Los ésteres metílicos de los ácidos grasos fueron extraídos con cloroformo (3 veces), secados bajo corriente de nitrógeno y almacenados en freezer hasta su análisis cromatográfico. Para este análisis, se utilizó una columna capilar Restek (Rtx-2330), (80% biscianopropil / 20% cianopropilfenil siloxano), (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,2  $\mu\text{m}$  de espesor) y una temperatura de inyector/detector de 240 °C. Programa de temperaturas: temperatura inicial 140 °C (1 minuto), rampa 1: 5 °C/min hasta 240 °C, temperatura final 240 °C (4 minutos). Gas portador: Hidrógeno. La muestra fue disuelta en hexano (grado cromatográfico) para su inyección, la cual fue realizada en modo Split 25/1. La identificación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos fue realizada mediante comparación con los tiempos de retención de los patrones Nu-Chek mix 569 (FAMEs) y Supelco FAMEs 4-24 18919-1A.

#### **2.4.7. Cromatografía gaseosa con detector de espectrometría de masa (GC-MS)**

Esta técnica de análisis se utilizó para confirmar la presencia de ciertos ácidos grasos, identificar otros compuestos como hidrocarburos y también para la identificación de esteroides en la fracción insaponificable de algunas muestras.

Para la identificación de ácidos grasos e hidrocarburos se utilizaron las siguientes columnas y condiciones de análisis:

- UMYMFOR, FCEyN, UBA: columna capilar SP2330, (80% biscianopropil / 20% cianopropilfenil siloxano), (30 m x 0,25 mm d.i., 0,20 µm de espesor, Supelco). La temperatura del inyector fue de 240 °C y del detector de 280 °C. Programa de temperaturas: temperatura inicial 120 °C (1 minuto), rampa 1: 8 °C/min hasta 180 °C, rampa 2: 3 °C/min hasta 200 °C, rampa 3: 30 °C/min hasta 240 °C (10 minutos). Gas carrier: Helio. Las muestras fueron disueltas en cloroformo (grado plaguicida) para su inyección.
- CENPAT-CONICET: columna Thermo Scientific TG-5MS, (%5 difenil/ 95% dimetil polisiloxano) (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,25 µm de espesor). La temperatura del inyector fue de 270 °C. Temperatura línea de transferencia: 260 °C. Temperatura fuente de iones: 200 °C. Temperatura inicial: 40 °C, rampa 1: 15 °C/min hasta 200 °C, rampa 2: 1 °C/min hasta 260 °C, rampa 3: 20 °C/min hasta 300 °C (5 minutos). Gas carrier: Helio (1,4 mL/minuto). Inyección de la muestra en modo splitless. La identificación de los compuestos fue realizada mediante comparación de los tiempos de retención con patrones y análisis de sus fragmentaciones en los espectros de masa. Se utilizaron patrones de FAMES Supelco CRM4788. Los porcentajes relativos de los FAMES se calcularon teniendo en cuenta el área de los picos del cromatograma de iones totales (modo SCAN) y una curva de calibración preparada con el estándar comercial mencionado.

Para la identificación de los esteroides, las muestras fueron extraídas 3 veces con cloroformo:metanol (1:1) a temperatura ambiente asistidas por sonicador (15 minutos). Los extractos fueron separados del sedimento por centrifugación (3200 RPM, 15 minutos), transferidos a viales de vidrio, secados bajo corriente de nitrógeno y pesados para la determinación de lípidos totales. Posteriormente se saponificaron con una solución 1M de

hidróxido de potasio (KOH) en etanol:agua (9:1) (60 °C, 2 horas). La fracción insaponificable se extrajo con hexano y los extractos se secaron bajo corriente de nitrógeno y se almacenaron en freezer hasta el momento de su derivatización, la cual fue realizada utilizando trimetilsililtrifluoroacetamida con trimetilclorosilano (99:1) (20 µL) (60 °C, 20 minutos), según el procedimiento descrito en Lantos y col., 2015. Posteriormente se realizó el análisis cromatográfico en UMYMFOR, FCEyN (UBA), utilizando una columna capilar ZB5, (fenilmetil polisiloxano al 5%), (30 m x 0,25 mm d.i. x 0,5 µm de espesor) con una temperatura de inyector de 240 °C y de detector de 280 °C. Programa de temperaturas: temperatura inicial 120 °C (1 minuto), rampa 1: 8 °C/min hasta 180 °C, rampa 2: 3 °C/min hasta 200 °C, rampa 3: 30 °C/min hasta 240 °C (10 minutos). Gas portador: Helio. Las muestras fueron disueltas en cloroformo (grado plaguicida) para su inyección.

#### **2.4.8. Cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectrometría de masa (HPLC-MS)**

Para la identificación de triglicéridos por HPLC-MS las muestras fueron extraídas con cloroformo y metanol (2:1) a temperatura ambiente asistidas por sonicador (15 minutos, 3 veces). Los extractos fueron separados del sedimento por centrifugación (3200 RPM, 15 minutos), transferidos a viales de vidrio, secados bajo corriente de nitrógeno y pesados para la determinación de lípidos totales. Posteriormente, se disolvieron en el mismo solvente de extracción y se filtraron utilizando filtros OSMONICS INC. de nylon de 0,22 µm x 13 mm para su análisis cromatográfico. Los extractos se secaron bajo corriente de nitrógeno y se almacenaron en freezer hasta el momento del análisis cromatográfico, el cual fue realizado utilizando una columna Luna C18 (2,0 mm × 100 mm, 3 µm; Phenomenex, Torrance, CA, E.E.U.U.). Se utilizó una temperatura de horno de 20 °C. El volumen de inyección fue de 5 a 10 µL, dependiendo de la concentración del extracto (400 µg/mL diluido en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: MeOH 50:50); flujo de 0,3 mL/minuto; fase móvil = A: metanol con acetato de amonio (0,03 mM), B: isopropanol; gradiente: 0 minutos 100 % de A, 0-10 minutos gradiente lineal hasta 80 % de A, 10 a 12 minutos con 80 % de A (isocrático), 12 a 42 minutos hasta 40 % de A (gradiente lineal), 42 a 43 minutos con 40% de A (isocrático), 43 a 50 minutos hasta 100% de A (gradiente lineal) y 50 a 55 minutos con 100 % de A (isocrático).

### **2.5. Solventes, patrones y reactivos**

Los solventes empleados fueron cloroformo (Sintorgan, grado plaguicida), metanol (Sintorgan, grado cromatográfico), *n*-hexano (Sintorgan, grado cromatográfico),

isopropanol (Merck, grado cromatográfico) y etanol absoluto (Cicarelli, grado analítico). Los reactivos comprendieron cloruro de acetilo (Merck), acetato de amonio (Merck), hidróxido de potasio (Cicarelli, grado analítico), carbonato de calcio (Merck, grado analítico), ácido clorhídrico (Sintorgan, grado analítico) y el agente sililante trimetilsililtrifluoroacetamida con trimetilclorosilano (99:1) (Supelco). La muestra de hematita de referencia fue provista por la empresa Marbar SRL. Los patrones utilizados fueron el ácido heptadecanoico (Margárico, 17:0) (MP, Biomedicals LLC) y las mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos Nu-Chek mix 569 (FAMEs) y Supelco FAMEs 4-24 18919-1A

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Recursos naturales

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización química de los afloramientos naturales y de los tejidos grasos de animales regionales analizados. Como ya se mencionó anteriormente, estos resultados servirán como material de referencia. El primer banco de datos está constituido por muestras de afloramientos (sección 3.1.1.) que fueron recolectadas, en su mayoría, a lo largo del valle del Río Chubut y en otros sitios de la región patagónica (figuras 10 y 11). De acuerdo a los antecedentes de circulación e intercambio de materia prima (Castro Esnal y col. 2011, Gómez Otero y Dahinten 2008, Gómez Otero y Stern 2015, Stern 2017), estos sitios podrían haber sido utilizados como potenciales fuentes de aprovisionamiento de los minerales presentes en las distintas muestras arqueológicas. Este banco de datos posibilitará el cotejo de esta información con los resultados de los análisis de pigmentos minerales de muestras arqueológicas y también aportará información sobre la composición en lípidos de estas fuentes naturales. Datos de literatura indican que los afloramientos y/o sedimentos naturales suelen contener materia orgánica y el conocimiento de esta información es útil al momento de determinar el origen de los lípidos presentes en pigmentos arqueológicos para evaluar si son naturales o fueron introducidos por el hombre (Fiore y col. 2008). El segundo banco de datos comprende la composición de grasas de animales regionales (sección 3.1.2.) y permite indagar *a posteriori* sobre la posible incorporación de material graso en los distintos contextos arqueológicos estudiados, ya sea como aglutinante o como sustancia que estuvo en contacto con el material analizado.

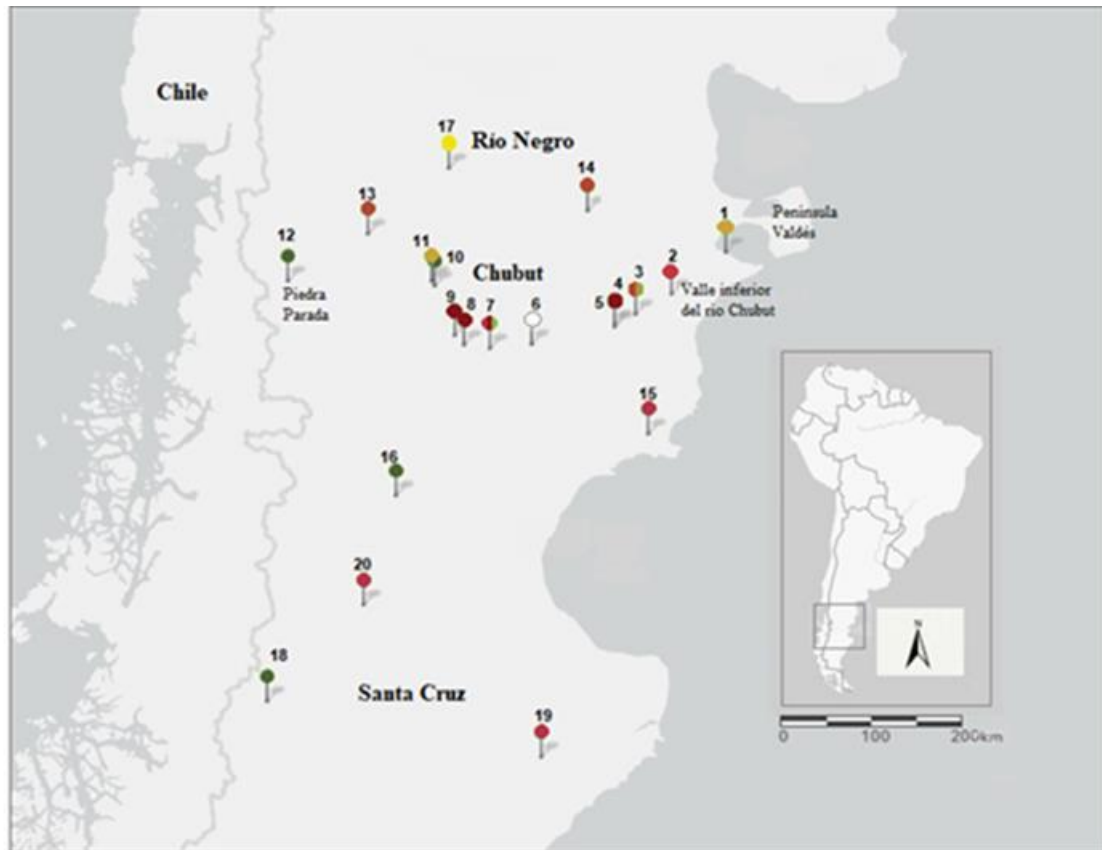


Figura 10. Ubicación geográfica de los afloramientos naturales analizados. **Chubut:** 1) Cantera Playa Paraná, 2) Gaiman-Dolavon, 3) Al este del Dique Ameghino, 4) Al oeste del Dique Ameghino, 5) Bajada Las Plumas, 6) Las plumas, 7) Los Altares, 8) Al este de Paso de los Indios, 9) 10) 11) Camino a Paso del Sapo, 12) Piedra Parada-Gualjaina, 13) Paso de los Indios, 14) Telsen, 15) Camarones, 16) Ruta 26 km 199. **Río Negro:** 17) Cerro Castillo. **Santa Cruz:** 18) Lago Posadas, 19) Tres Cerros, 20) Río Pinturas. Las señalizaciones de las muestras indican el color que presenta cada una de ellas.



Figura 11. Afloramientos naturales del valle medio del Río Chubut. (a) afloramiento rojo oscuro, Paso de los Indios; (b) afloramiento blanco, Las Plumas; (c) afloramiento amarillo, Paso del Sapo. Fotografías: Julieta Gómez Otero.

### 3.1.1. Afloramientos naturales

La tabla 1 resume la procedencia, color y tipo de roca de los afloramientos naturales analizados.

Tabla 1: Descripción de las muestras de afloramientos naturales.

Muestra	Procedencia- geoposición	Color	Tipo de roca(*)
1	Cerro Avanzado 42°50'15"S/64°52'59.99"O	Amarillo marrón	n.d.
2	Gaiman a Dolavon 43°17'37.7"S/65°41'39.5"O	Rojo claro	Sedimentaria
3	Dique Ameghino 43°30'55.6"S/66°14'01.3"O	Rojo claro y amarillo	Ignea volcánica (porfírico riolítico)
4	Dique Ameghino 43°36'31.2"S/66°32'47.2"O	Rojo claro	Ignea volcánica (volcanoclástica, probable ignimbrita)
5	Las plumas 43°39'11.9"S/66°32'47.2"O	Rojo	Ignea volcánica (volcanoclástica, probable ignimbrita)
6	Las plumas 43°50'24.3"S/67°47'11.3"O	Blanco	Ignea volcánica (volcanoclástica, toba o ignimbrita)
7a	Los Altares, Valle medio Río Chubut 43°52'53.2"S/68°24'41.5"O	Rojo claro	n.d.
7b		Rojo oscuro	n.d.
7c		Oliva pálido	n.d.
8	Paso de los Indios 43°50'46.1"S/68°47'52.4"O	Rojo oscuro	Ignea volcánica (Volcanoclástica, ignimbrita)
9	Camino a Paso del Sapo 43°44'37.2"S/68°56'12.9"O	Rojo	Ignea volcánica (Volcanoclástica, ignimbrita)
10	Camino a Paso del Sapo 43°12'29"S/69°14'11.9"O	Oliva pálido	Ignea volcánica (volcanoclástica, toba)
11	Camino a Paso del Sapo 43°09'22.3"S/69°16'46.8"O	Amarillo	Ignea volcánica (volcanoclástica, toba)
12	Entre Piedra Parada y Gualjaina 42°38'14.2"S/70°14'03.8"O	Oliva pálido	Ignea volcánica (volcanoclástica, toba soldada o ignimbrita)
13	Camino a Paso de los Indios 43°08'12"S/71°25'46.3"O	Rojo oscuro y oliva pálido	Ignea volcánica (volcanoclástica, toba)
14	Telsen 42°23'00"S/66°57'00"O	Rojo claro	Ignea volcánica
15	Ruta provincial N° 30 44°47'49.9"S/65°62'37.5"O	Rojo claro	Ignea volcánica (volcanoclástica, ignimbrita)
16	Ruta Nacional N° 26, km 199 45°26'55.7"S/69°48'56.9"O	Oliva pálido	Ignea volcánica (volcanoclástica, toba soldada o ignimbrita)
17	Cerro Castillo 41°54'39.4"S/69°01'28.6"O	Amarillo	n.d.
18	Lago Posadas 47°33'57"S/71°44'24"O	Gris Oliva	n.d.
19	Tres Cerros 48°07'27"S/67°38'38"O	Rojo claro	n.d.
20	Río Pinturas 46°34'59"S/70°18'00"O	Rojo claro	n.d.

(\*) Clasificación efectuada por la Dra. A. Nillni de acuerdo a las unidades geológicas y observación directa de las muestras con lupa de mano.

#### Afloramientos naturales de color rojo:

Se analizaron 13 muestras de coloración rojiza (2, 4, 5, 7a, 7b, 8, 9, 14, 15, 19 y 20). La figura 12 muestra algunas de ellas. Existen diferencias en la intensidad del color, observándose muestras de color rojo, rojo oscuro y rojo claro. También se analizaron 2

muestras rojas que presentaban gránulos amarillos y verdes (muestras 3 y 13, respectivamente). La tabla 2 describe el color según la Tabla Munsell® y los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) para estos afloramientos rojizos.



Figura 12. Afloramientos naturales de color rojo, (a) muestra 7a (rojo), (b) muestra 7b (rojo oscuro), (c) muestra 19 (rojo claro).

En 8 de las 11 muestras de afloramientos naturales rojos, se detectó hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como mineral responsable de la coloración. En la muestra recolectada en Los Altares (7a) la presencia de hematita se verificó por FTIR-ATR (figura 13) y por DRX (figura 15). El análisis mediante estas técnicas también indicó la presencia de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). En el espectro infrarrojo de la muestra 7a se visualizan claramente las bandas características de hematita ( $460$  y  $530 \text{ cm}^{-1}$ ) (Darchuk y col. 2010), cuarzo ( $1170$ ,  $1115$ ,  $1020$  y  $794 \text{ cm}^{-1}$ ) (Darchuk y col. 2010, Shoal y col. 1997), caolinita y aluminosilicatos hidratados ( $3693$ ,  $3676$ ,  $3555$ ,  $3623$ ,  $1006$ ,  $938$  y  $915 \text{ cm}^{-1}$ ) (Genestar y Pons 2005). Las figuras 14 y 16 exhiben el espectro FTIR y el difractograma de una muestra de hematita de referencia, respectivamente. En el espectro infrarrojo se visualizan las bandas a  $470$  y  $530 \text{ cm}^{-1}$  propias del estiramiento Fe-O y en el difractograma se observan los patrones de difracción característicos de este mineral.

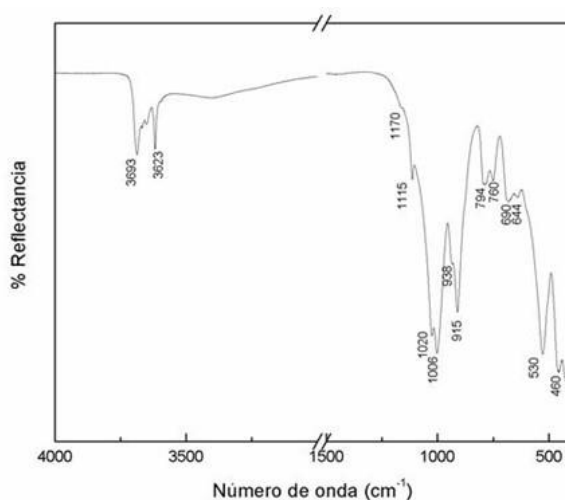


Figura 13. Espectro FTIR-ATR de la muestra 7a.

Tabla 2. Resultados de la caracterización inorgánica de los afloramientos naturales rojos. Los elementos mayoritarios detectados por FRX se indican en negrita. El color fue asignado de acuerdo a la Tabla Munsell ® de colores (1994).

Color	Muestra	DRX							FRX	FTIR-ATR	
		Silicatos					Sulfato	Oxido	Carbonato	Elemento	Componentes identificados
		Tectosilicatos			Filosilicatos						
		Cuarzo	Feldespatos	Zeolitas	Micas	Arcillas					
Rojo claro (10R 6/8)	2	Cuarzo	Albita	Clinoptilolita					<b>Fe, Ca, Ti, K, Si, Mn</b>	Cuarzo, aluminosilicatos y carbonatos	
Rojo claro (10R 6/8)	4	Cuarzo				Caolinita	Yeso		<b>Fe, Ca, Ti, K, Si, S</b>	Cuarzo, caolinita, aluminosilicatos y hematita	
Rojo claro (2.5YR 6/8)	14	Cuarzo	Sanidina	Heulandita				Hematita	<b>Fe, Ca, K, Ti, Si, S, Mn</b>	Cuarzo y aluminosilicatos	
Rojo claro (10R 6/8)	15	Cuarzo	Sanidina			Caolinita			Calcita	<b>Fe, Mn, Ca, K, Ti, Si</b>	Cuarzo, caolinita, aluminosilicatos, calcita y hematita
Rojo claro (2.5YR 7/8)	19	Cuarzo				Caolinita			Calcita	<b>Fe, Ti, Ca, Si</b>	Cuarzo, caolinita, aluminosilicatos, calcita y hematita
Rojo claro (2.5YR 7/8)	20	Cuarzo				Caolinita				<b>Fe, Ti, Ca, Si</b>	Cuarzo, caolinita, aluminosilicatos y hematita
Rojo (10R 5/8)	7a	Cuarzo				Caolinita		Hematita		<b>Fe, Ca, Ti, K, Si</b>	Cuarzo, caolinita, aluminosilicatos y hematita
Rojo (10R 4/8)	5	Cuarzo	Albita			Beidellita				<b>Fe, Ca, K, Ti, Si, Mn, S</b>	Cuarzo y aluminosilicatos
Rojo (10R 4/8)	9	Cuarzo	Albita	Faujasita		Montmorillonita		Hematita		<b>Fe, Ca, Ti, K, Si, Mn</b>	Cuarzo y aluminosilicatos
Rojo oscuro (10R 3/6)	7b	Cuarzo				Caolinita		Hematita	Calcita	<b>Fe, Ca, Ti, K, Si</b>	Cuarzo y aluminosilicatos
Rojo oscuro (10R 3/6)	8	Cuarzo	Albita	Faujasita	Moscovita					<b>Fe, Ca, Ti, K, Si, Mn</b>	Cuarzo y aluminosilicatos
Rojo claro (2.5YR 6/8) y amarillo (2.5Y 7/6)	3		Andesina	Estilbita		Estevencita	Yeso			<b>Fe, Ca, Ti, K, Si, S</b>	Cuarzo y aluminosilicatos
Rojo oscuro (10R 3/6) y Oliva pálido (5Y 6/3)	13	Cuarzo	Albita	Estilbita-Ca Heulandita					Calcita	<b>Fe, Ca, K, Ti, Si, Mn</b>	Cuarzo, aluminosilicatos y calcita

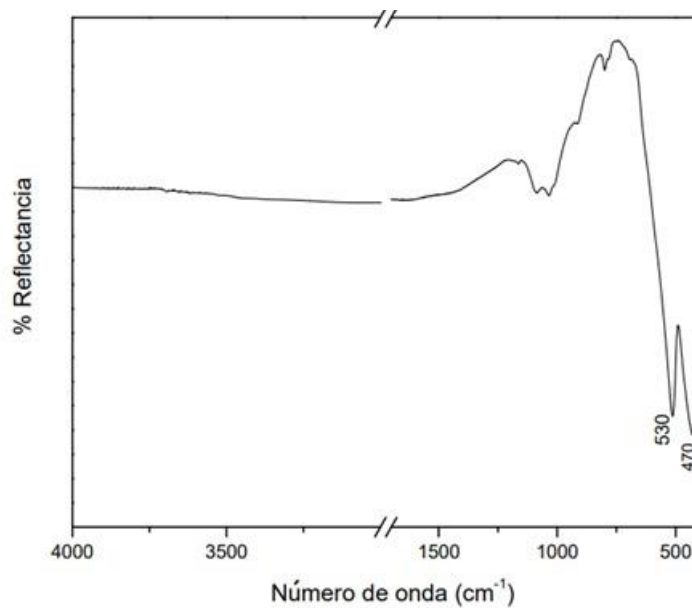


Figura 14. Espectro FTIR-ATR de hematita de referencia.

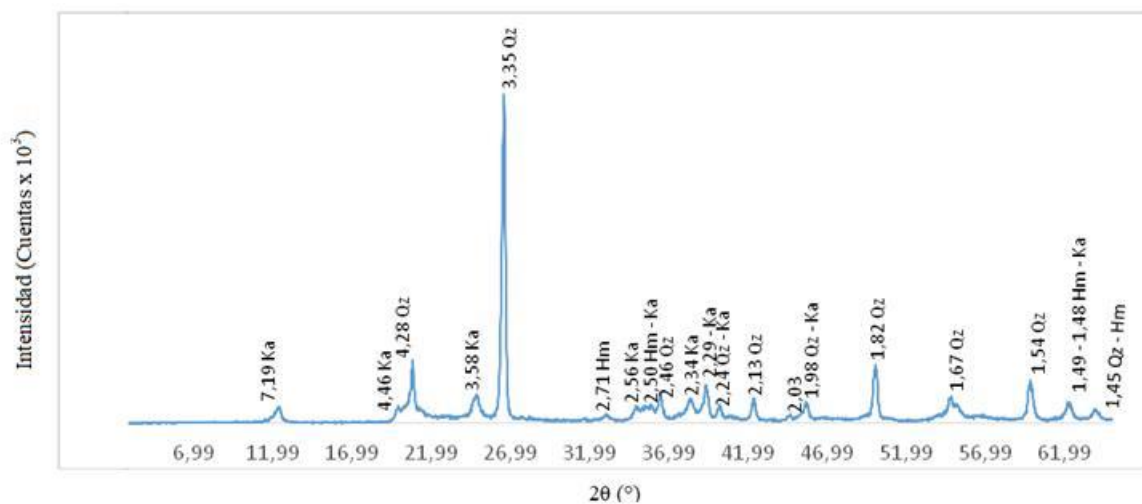


Figura 15. Difractograma de la muestra 7a. Qz: Cuarzo (ICDD 33-1161), Ka: Caolinita (ICDD 14-164), Hm: Hematita (ICDD 33-664), (ICDD 1993).

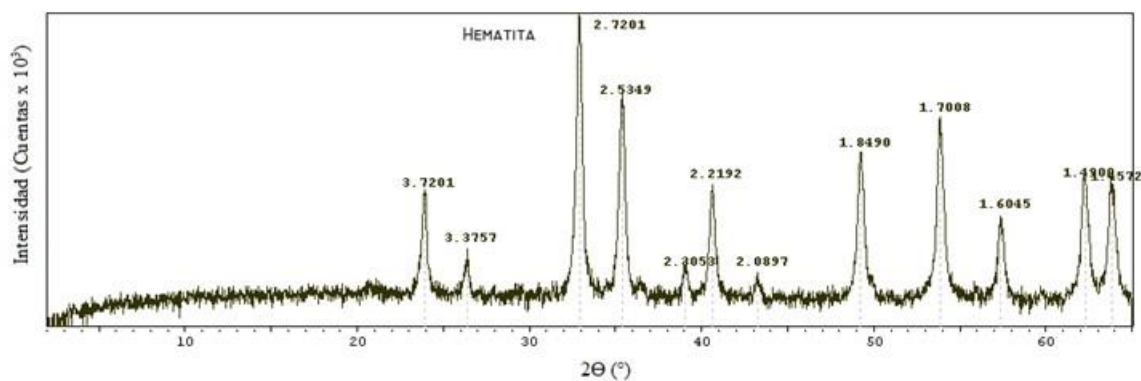


Figura 16. Difractograma de hematita de referencia (ICDD 33-664), (ICDD 1993).

En las muestras recolectadas en el Dique Ameghino (4), ruta provincial N° 30 (15), Tres Cerros (19) y Río Pinturas (20) la presencia de hematita se detectó únicamente por

FTIR-ATR. Estos espectros registraron las bandas a 460-470 y 530  $\text{cm}^{-1}$  típicas de hematita, así como bandas de grupos hidroxilo de la caolinita a 3700, 3655 y 3620  $\text{cm}^{-1}$  (figuras 17 a 20). También se registraron señales características para cuarzo y aluminosilicatos a 1170, 1118, 1010, 998, 912-918 y 690-697  $\text{cm}^{-1}$ , así como el doblete distintivo para cuarzo a 800 y 780  $\text{cm}^{-1}$  (Bikiaris y col. 2000, Darchuk y col. 2010, Müller y col. 2014). Adicionalmente, las muestras 15 y 19 registraron señales débiles a 870 y/o 1430-1440  $\text{cm}^{-1}$ , que podrían corresponderse con la presencia de carbonatos (Gunasekaran y col. 2006). El análisis por DRX indicó cuarzo en las muestras 4, 19 y 20 y arcillas en las 4 muestras. Además, confirmó la presencia de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) en las muestras 15 y 19, yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en la muestra 4 y tridimita y sanidina en la muestra 15. El hecho de que no se haya detectado hematita u otro óxido de hierro por DRX puede deberse a que estos minerales se encuentren en un estado amorfo que impida su detección por esta técnica. En el difractograma del afloramiento natural 4 (figura 21) el yeso es un componente minoritario en la muestra y por eso no se observan las bandas características (600, 611, 680 y 1090  $\text{cm}^{-1}$ ) (Rosi y col. 2010) de este mineral en el espectro FTIR-ATR (figura 17). En concordancia con el espectro infrarrojo, el análisis por FRX de esta muestra registró Fe como el elemento mayoritario (figura 22).

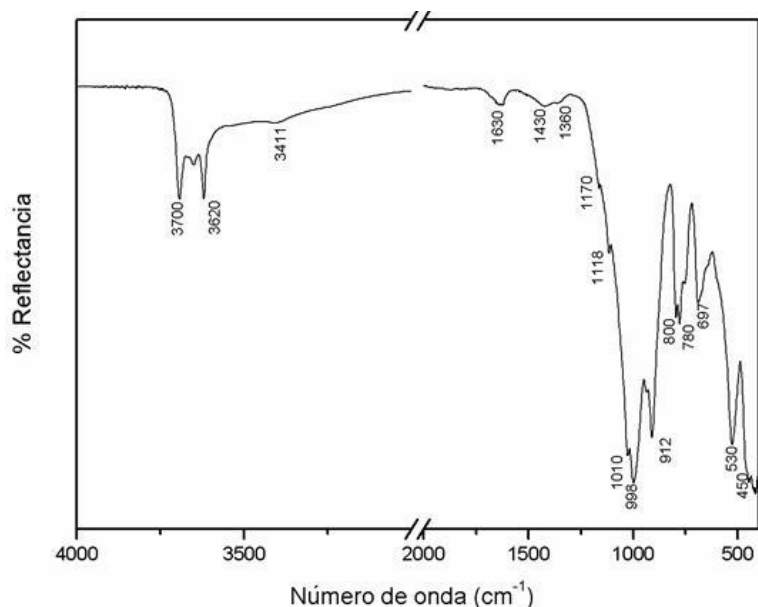


Figura 17. Espectro FTIR-ATR de la muestra 4.

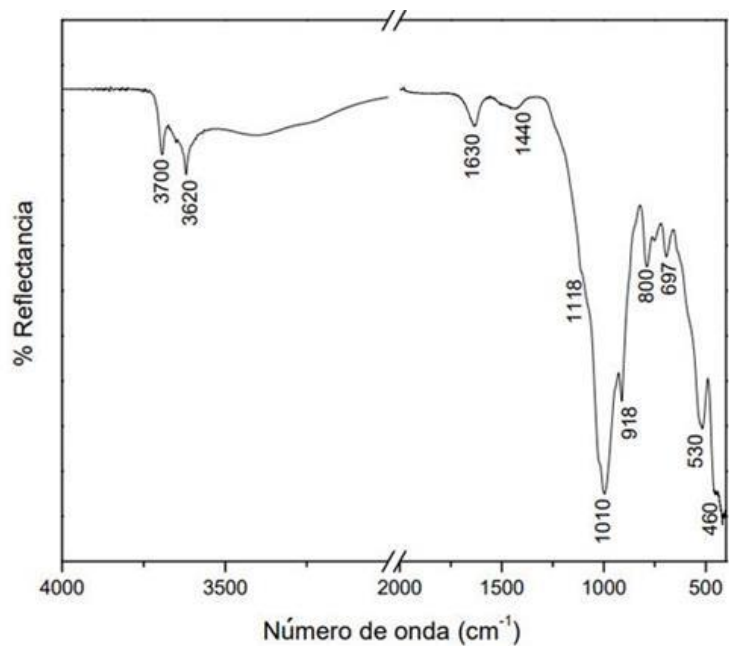


Figura 18. Espectro FTIR-ATR de la muestra 15

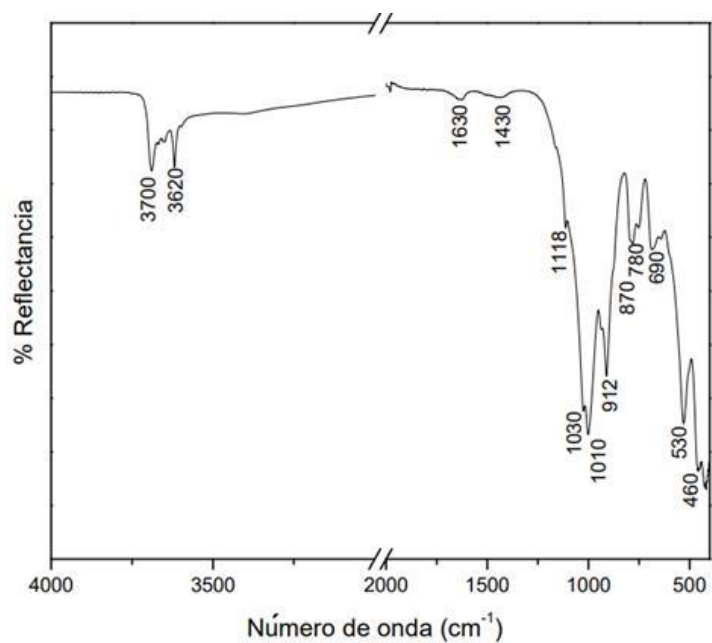


Figura 19. Espectro FTIR-ATR de la muestra 19.

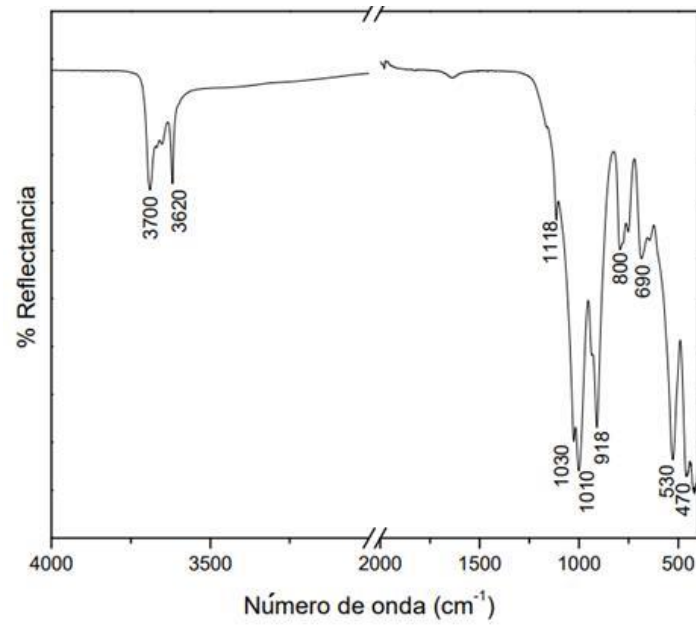


Figura 20. Espectro FTIR-ATR de la muestra 20.

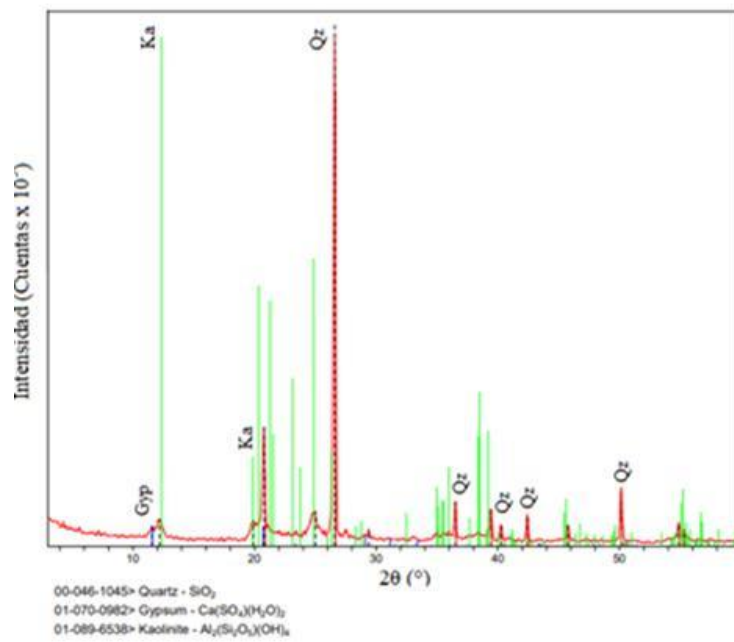


Figura 21. Difractograma de la muestra 4. Gyp: Yeso, Ka: Caolinita, Qz: Cuarzo. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

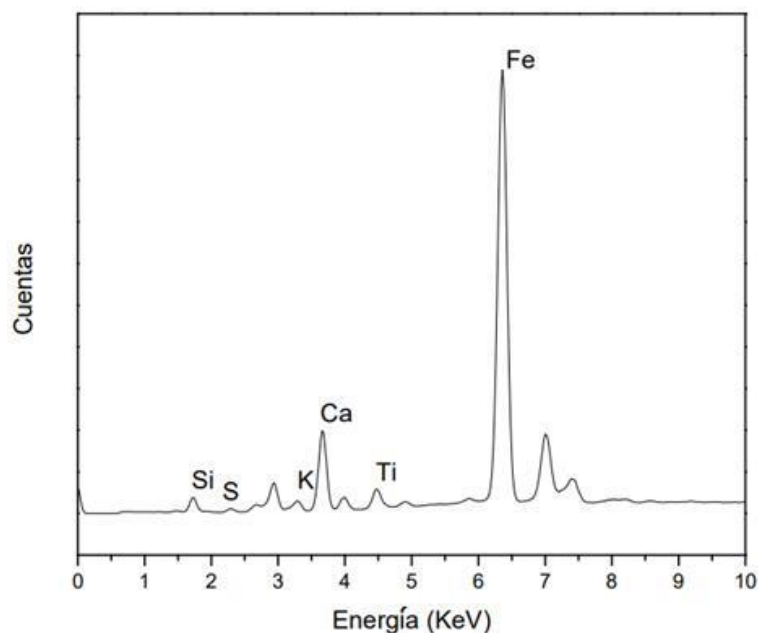


Figura 22. Espectro de FRX de la muestra 4.

En las muestras recolectadas en Los Altares (7b), Camino a Paso del Sapo (9) y Telsen (14) la presencia de hematita se constató solamente por DRX. Este análisis también registró cuarzo en las 3 muestras, feldespatos alcalinos en las muestras 9 y 14 y arcillas en las muestras 7b y 9. Adicionalmente, la muestra 7b presentó algunos patrones de difracción característicos de calcita, pero con intensidades muy bajas. Esto sugiere que la presencia de calcita en esta muestra es mínima (figura 23). Los espectros de FRX evidencian que el Fe es el elemento mayoritario en las 3 muestras (figuras 24 a 26), lo que resulta coincidente con el color que éstas presentan y con la detección de hematita por DRX. El análisis por FTIR-ATR (figuras 27 a 29) no registró las bandas típicas de hematita a  $470$  y  $530\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, estas señales podrían estar solapadas con las bandas de cuarzo y aluminosilicatos en la zona de  $510$  a  $520\text{ cm}^{-1}$  (Bikiaris y col. 2000), minerales para los cuales se registraron otras bandas a  $694$ - $697$ ,  $915$ ,  $990$ - $994$ ,  $1118\text{ cm}^{-1}$  así como el doblete característico del cuarzo ( $780$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ ) y las bandas de los grupos hidroxilo de las arcillas ( $3700$ ,  $3630$ - $3623\text{ cm}^{-1}$ ) (Darchuk y col. 2010, Shoal y col. 1997). En la muestra 7b tampoco se evidenciaron señales compatibles con la presencia de calcita. Esto sugiere una baja concentración en la muestra y coincide con el análisis por DRX, donde las intensidades registradas para calcita son mínimas.

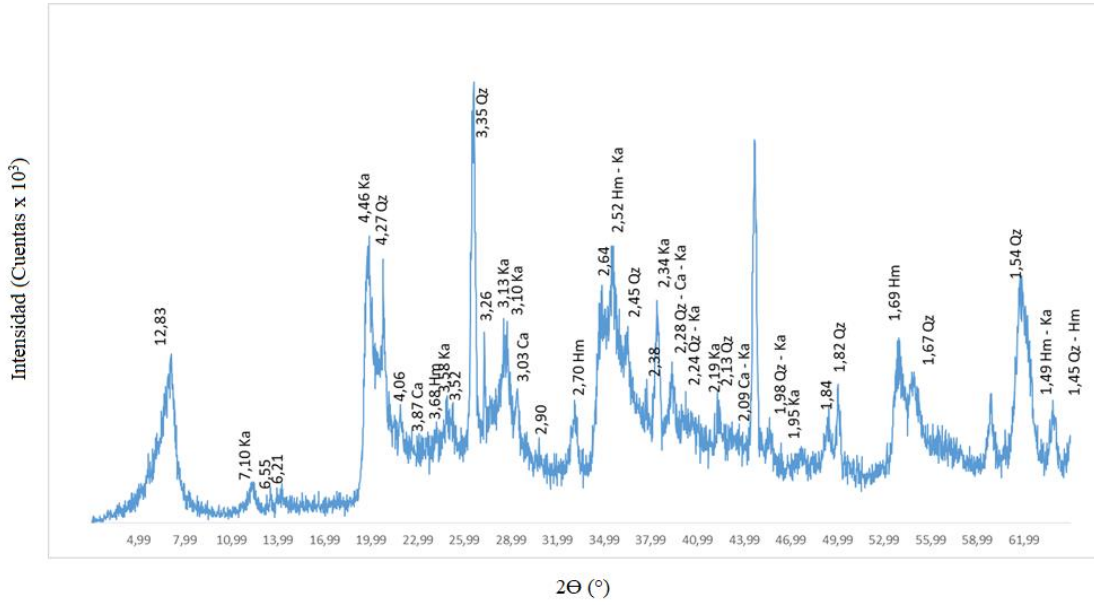


Figura 23. Difractograma de la muestra 7b. Qz: Cuarzo (ICDD 33-1161), Ka: Caolinita (ICDD 14-164), Hm: Hematita (ICDD 33-664), Ca: Calcita (ICDD 5-586), (ICDD 1993).

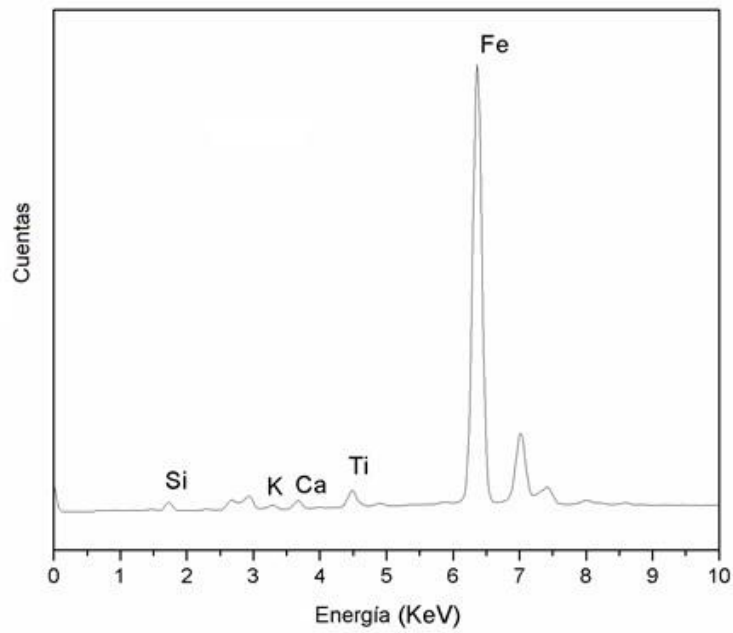


Figura 24. Espectro de FRX de la muestra 7b.

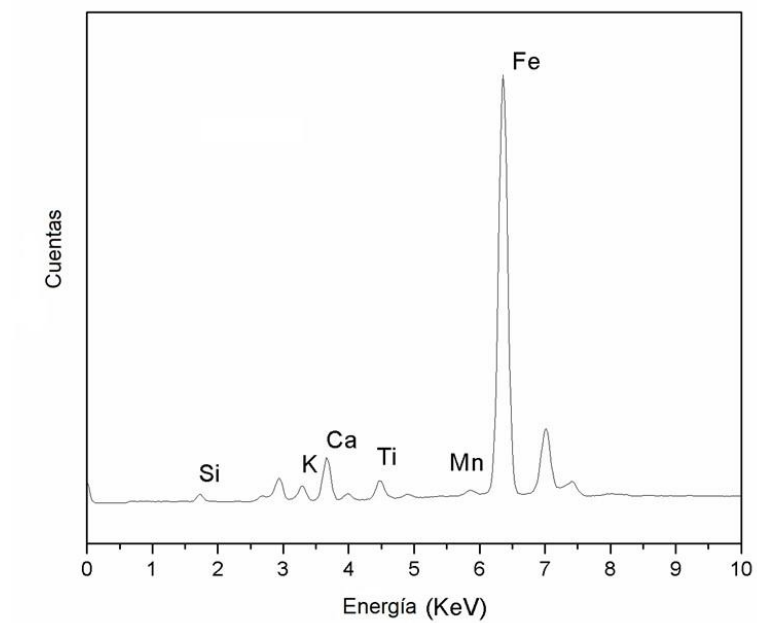


Figura 25. Espectro de FRX de la muestra 9.

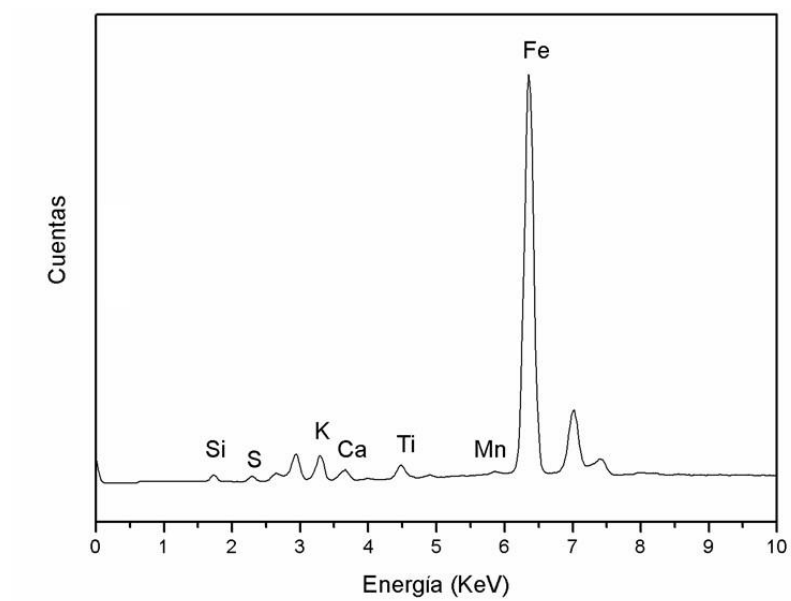


Figure 26. Espectro de FRX de la muestra 14.

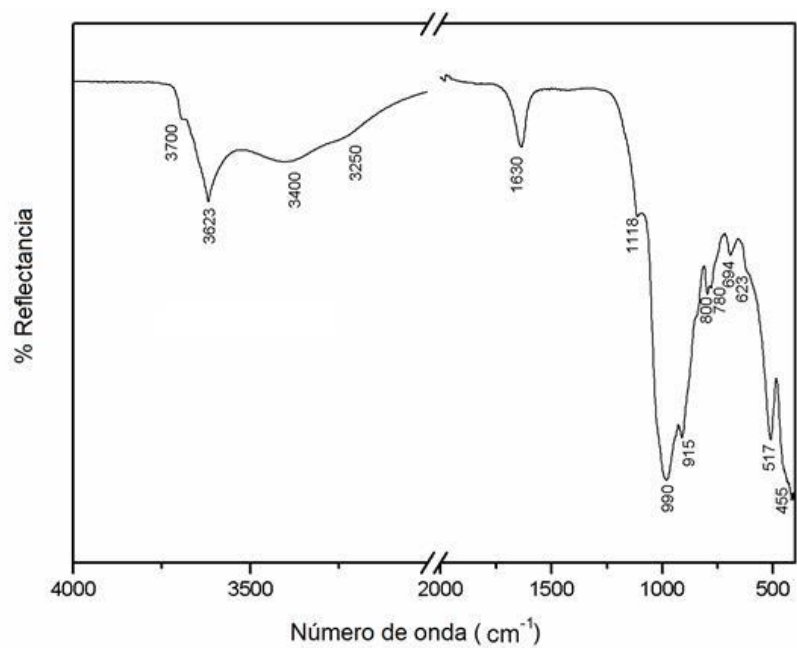


Figura 27. Espectro FTIR-ATR de la muestra 7b.

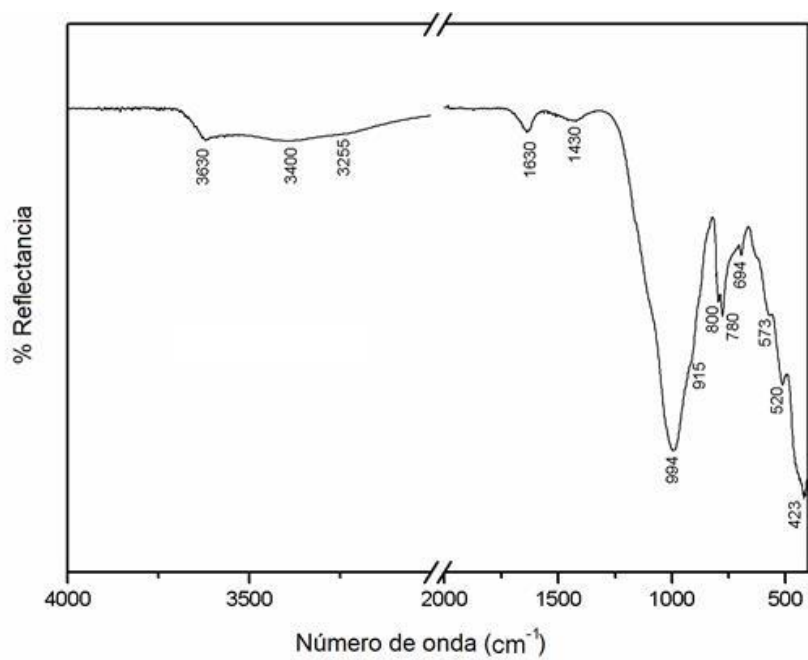


Figura 28. Espectro FTIR-ATR de la muestra 9.

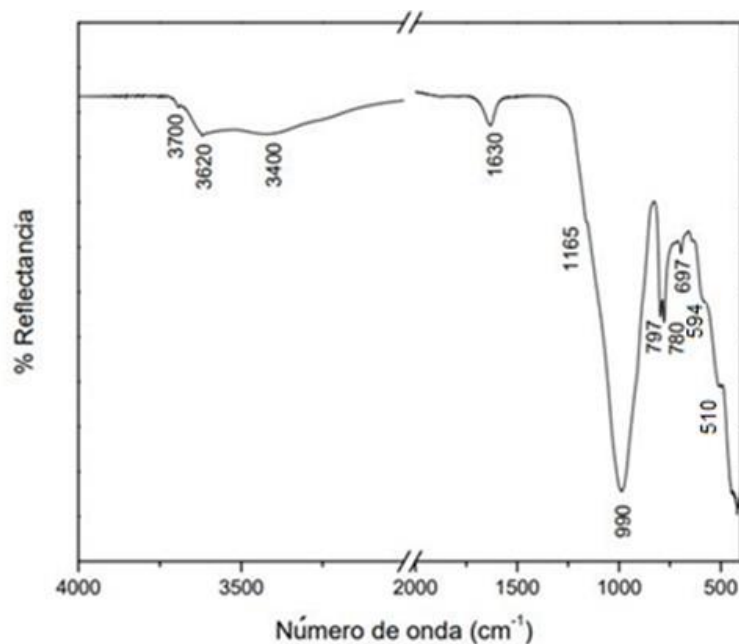


Figura 29. Espectro FTIR-ATR de la muestra 14.

En las muestras recolectadas en el camino de Gaiman a Dolavon (2), en el Dique Ameghino (3), Las Plumas (5) y Paso de los Indios (8 y 13) no se identificaron por DRX y FTIR óxidos de hierro que aporten una coloración rojiza. No obstante, por DRX se identificaron minerales como cuarzo, feldespatos, zeolitas y arcillas, los cuales comúnmente suelen formar parte de los pigmentos ocre rojos (Darchuk y col. 2010). Los espectros FTIR-ATR de estas 5 muestras de afloramientos presentaron bandas características de aluminosilicatos ( $510\text{-}517$ ,  $915\text{-}920$ ,  $990\text{-}994$ ,  $1630$ ,  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ) (Bikiaris y col. 2000) (figuras 30 a 34) y las muestras 2, 5, 8 y 13 mostraron el doblete típico del cuarzo a  $780$  y  $800\text{ cm}^{-1}$ , junto con otras bandas características de este mineral ( $694\text{-}697$ ,  $1160\text{-}1168\text{ cm}^{-1}$ ) (Shoval y col. 1997). Estas 4 muestras también registraron una banda en el rango  $580\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  que podría corresponderse con la presencia de albita (De Benedetto y col. 2002). Sólo la muestra 2 registró bandas adicionales a  $1430$  y  $872\text{ cm}^{-1}$  compatibles con la presencia de carbonatos (figura 30) (Gunasekaran y col. 2000). Las muestras 8 y 13 presentaron una señal débil a  $1430\text{ cm}^{-1}$  que también podría corresponderse con la presencia de carbonatos, pero la banda característica a  $870\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  no se visualizó en el espectro infrarrojo (figuras 33 y 34). El análisis por DRX confirmó la presencia de calcita en la muestra 13, pero en muy baja proporción. Solamente se registró un pico de muy baja intensidad (figura 35). El análisis elemental confirmó la presencia mayoritaria de Fe en las 5 muestras. Datos de literatura señalan que el  $\text{Fe}^{+3}$  es el cromóforo en los óxidos férricos (óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos férricos) siendo la hematita el pigmento rojo más utilizado desde épocas muy

antiguas, aunque también el Fe podría estar formando parte de la estructura cristalina de arcillas de color rojo (Solá y col. 2013). Esto podría indicar que el Fe es el responsable de impartir el color rojo en las muestras 3, 5 y 8, en las cuales se registró la presencia de filosilicatos. El análisis por FRX también verificó la presencia de Ca y S en la muestra 3, lo que resulta coincidente con la detección de yeso por DRX, aunque el análisis por FTIR solo registró bandas débiles a 680 y 1110  $\text{cm}^{-1}$ , junto con las bandas anchas en la región de 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$ . Las referencias bibliográficas indican que el espectro infrarrojo del yeso está dominado por bandas intensas y agudas a 600, 680 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  (Rosi y col. 2010), por lo que es posible que este mineral se encuentre en baja proporción. En la muestra 5, en cambio, el análisis por FRX identificó Ca y S, pero no se registró la presencia de yeso u otro sulfato de calcio por DRX y por FTIR solamente se identificaron 2 bandas muy débiles a 600 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Las figuras 36, 37 y 38 muestran los espectros de FRX de las muestras 2, 5 y 8 respectivamente.

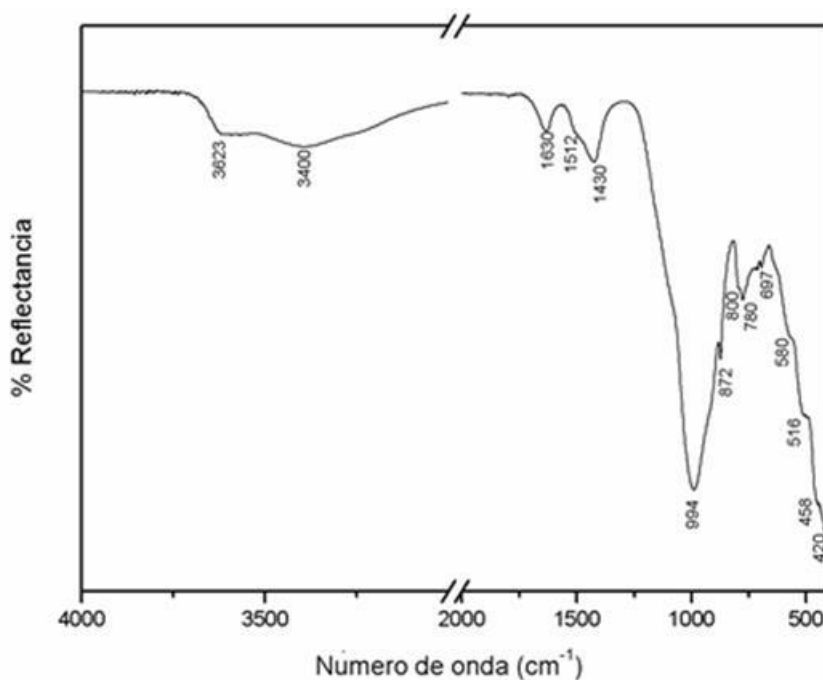


Figura 30. Espectro FTIR-ATR de la muestra 2.

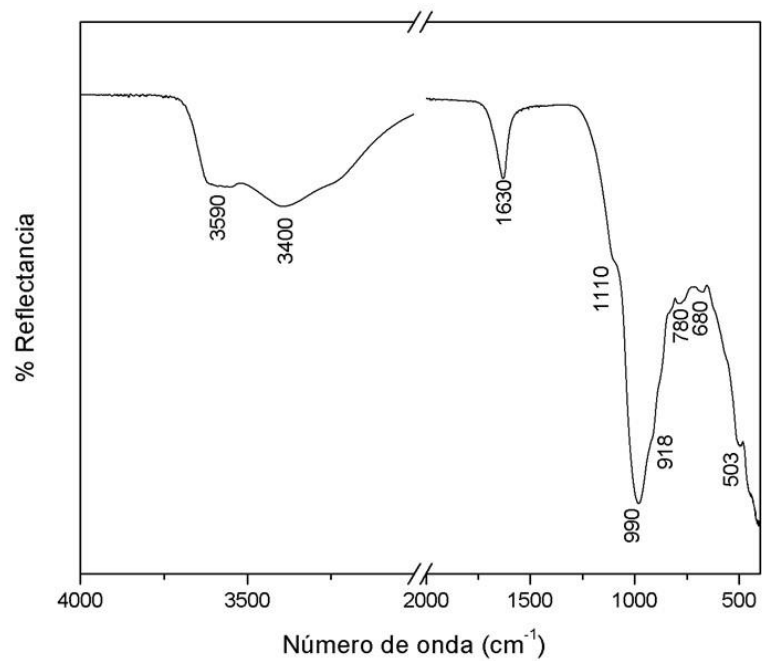


Figura 31. Espectro FTIR-ATR de la muestra 3.

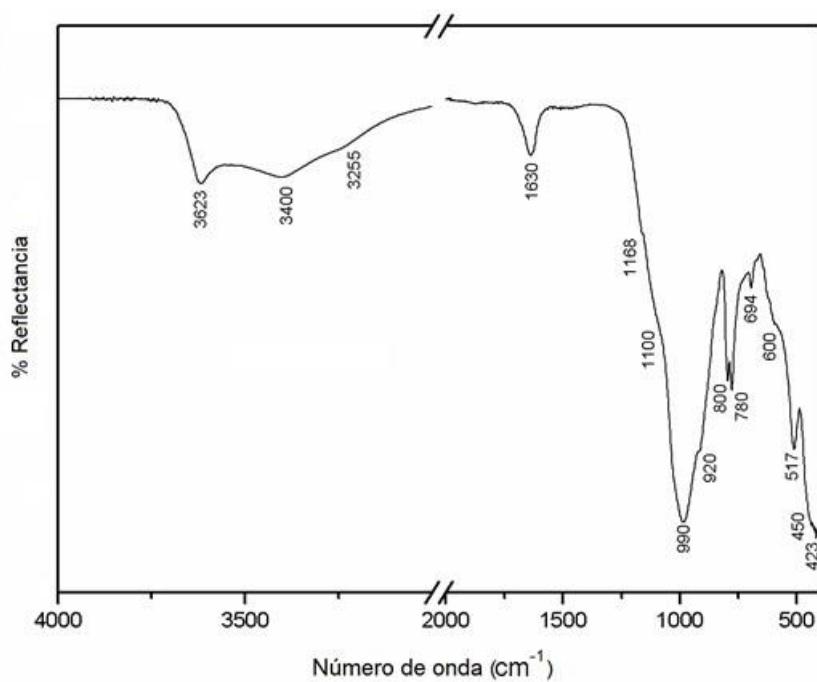


Figura 32. Espectro FTIR-ATR de la muestra 5.

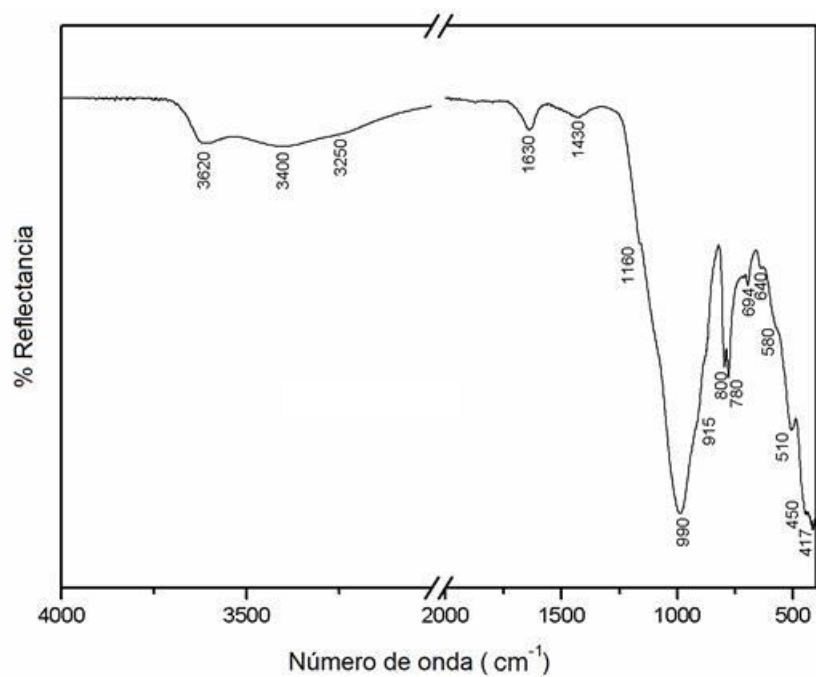


Figura 33. Espectro FTIR-ATR de la muestra 8.

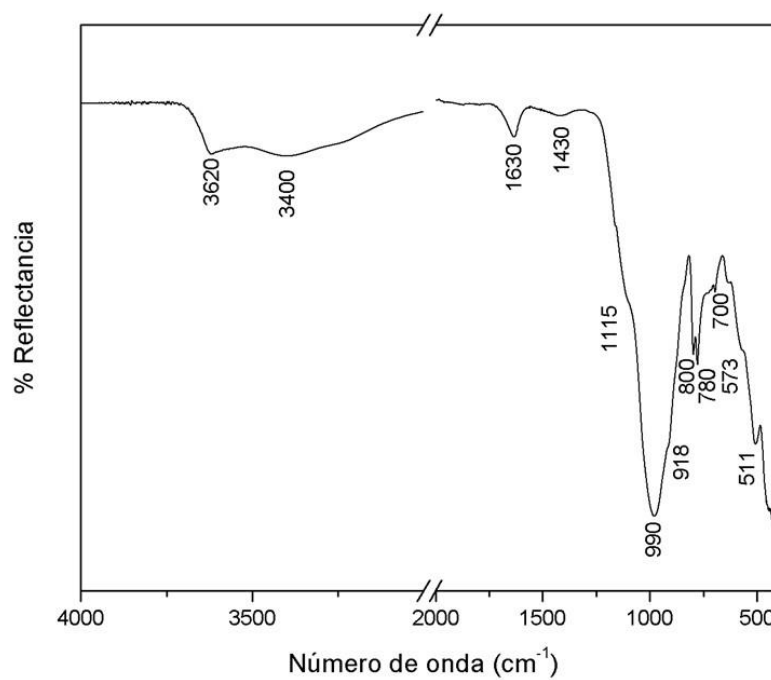


Figura 34. Espectro FTIR-ATR de la muestra 13.

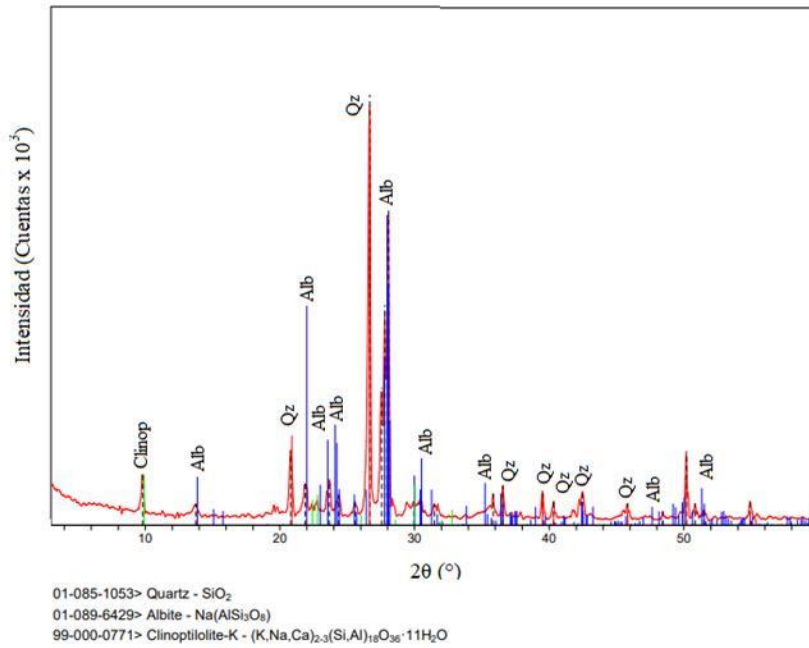


Figura 35. Difractograma de la muestra 2. Clinop: Clinoptilolita, Alb: Albita, Qz: Cuarzo. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

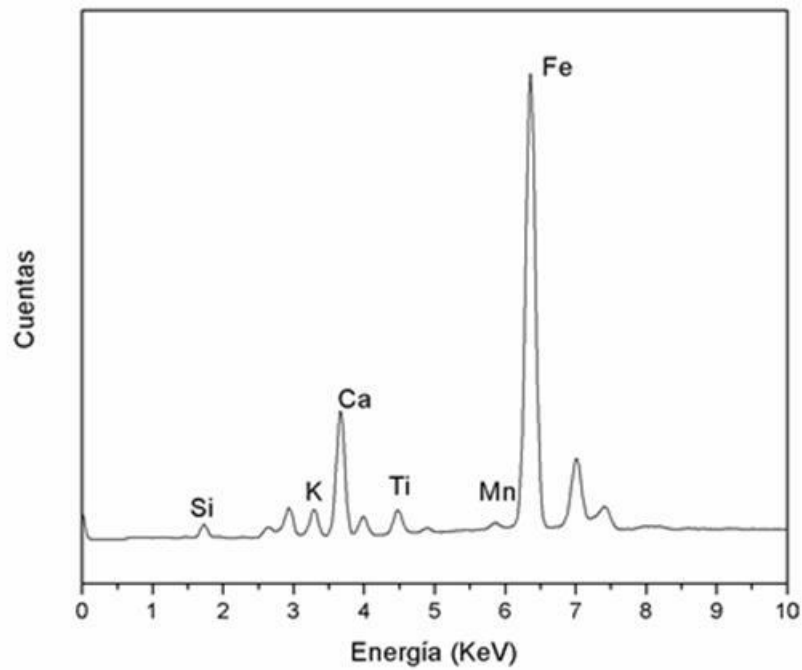


Figura 36. Espectro de FRX de la muestra 2.

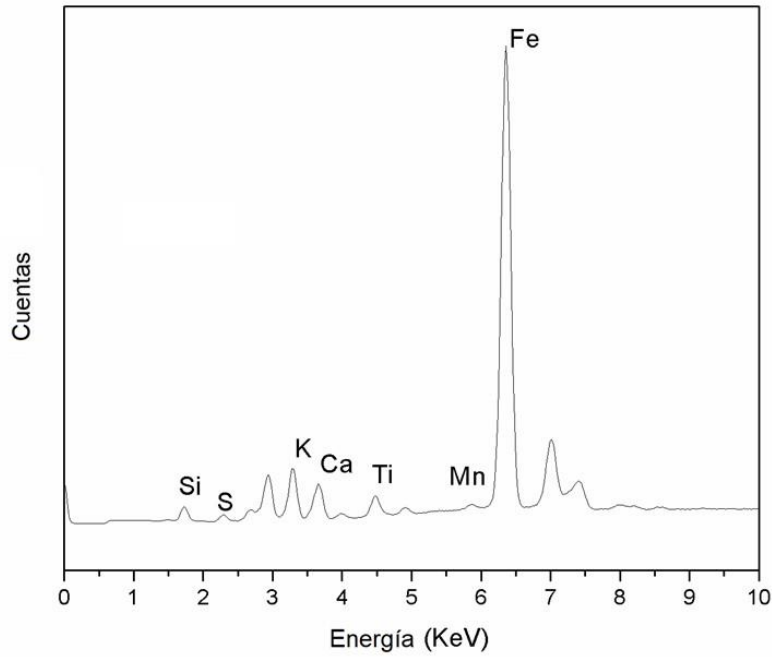


Figura 37. Espectro de FRX de la muestra 5.

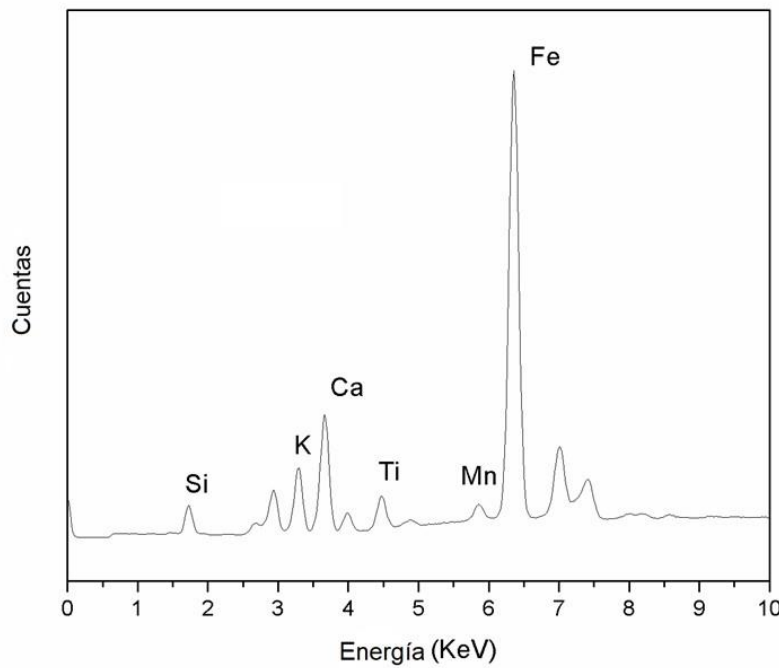


Figura 38. Espectro de FRX de la muestra 8.

Analizando las muestras de afloramientos rojos de acuerdo a sus sitios de recolección (figuras 10 y 39), se observa que de las 9 muestras recolectadas a lo largo de la transecta que une el valle inferior del Río Chubut con el paraje de Piedra Parada (2, 3, 4, 5, 7a, 7b, 8, 9 y 13) solo en 4 de ellas (4, 7a, 7b y 9) se identificó hematita por DRX y/o FTIR-ATR entre sus componentes. Estas 4 muestras también registraron minerales en común tales

como cuarzo y arcillas en su composición. Para las demás muestras recolectadas sobre la transecta (2, 3, 5, 8 y 13) el análisis por FRX registró Fe como elemento mayoritario, el cual sería el cromóforo responsable del color. Este probablemente podría encontrarse formando parte de la estructura cristalina de arcillas de color rojo (Solá y col. 2013). En las otras 2 muestras rojas recolectadas en la provincia de Chubut, en las localidades de Telsen (14) y ruta provincial N° 30 (15) también se constató la presencia de hematita. Estas 2 muestras presentaron cuarzo y sanidina como minerales acompañantes y en forma adicional la muestra 14 registró heulandita mientras que la muestra 15 presentó calcita y minerales arcillosos. Las 2 muestras de color rojo claro, recolectadas en la provincia de Santa Cruz (Tres Cerros (19) y Río Pinturas (20)), presentaron una composición similar (cuarzo, caolinita y hematita).

Como ya se mencionó, la hematita es el mineral más frecuentemente identificado en los pigmentos y rocas naturales de color rojo y la goethita en afloramientos amarillos o anaranjados. Tal es el caso de las investigaciones realizadas en la provincia de Río Negro, en el Valle del Río Limay Superior (Vázquez y col. 2008a) y Arroyo Comallo Arriba (Masaferró y col. 2012), donde se hallaron afloramientos naturales de color rojo y amarillo con la presencia de estos minerales. En otros estudios realizados en la provincia de Chubut, en playas del sur de la localidad de Puerto Madryn, se detectaron afloramientos rojizos y amarillos donde se constató la presencia de goethita (Schuster 2019). En las provincias de Santa Cruz, en las localidades La Primavera, Piedra Museo y Bosques Petrificados de Jaramillo (Carden y col. 2014) y Tierra del Fuego (canal de Beagle) (Fiore y col. 2008), también se han detectado afloramientos naturales de color rojo que presentaban hematita entre sus componentes. La figura 39 muestra la ubicación geográfica de estos sitios de Patagonia donde se han identificado afloramientos naturales de hematita y goethita y también los sitios en donde se han recolectado los afloramientos naturales estudiados en esta tesis y que presentaron estos óxidos de hierro en su composición.

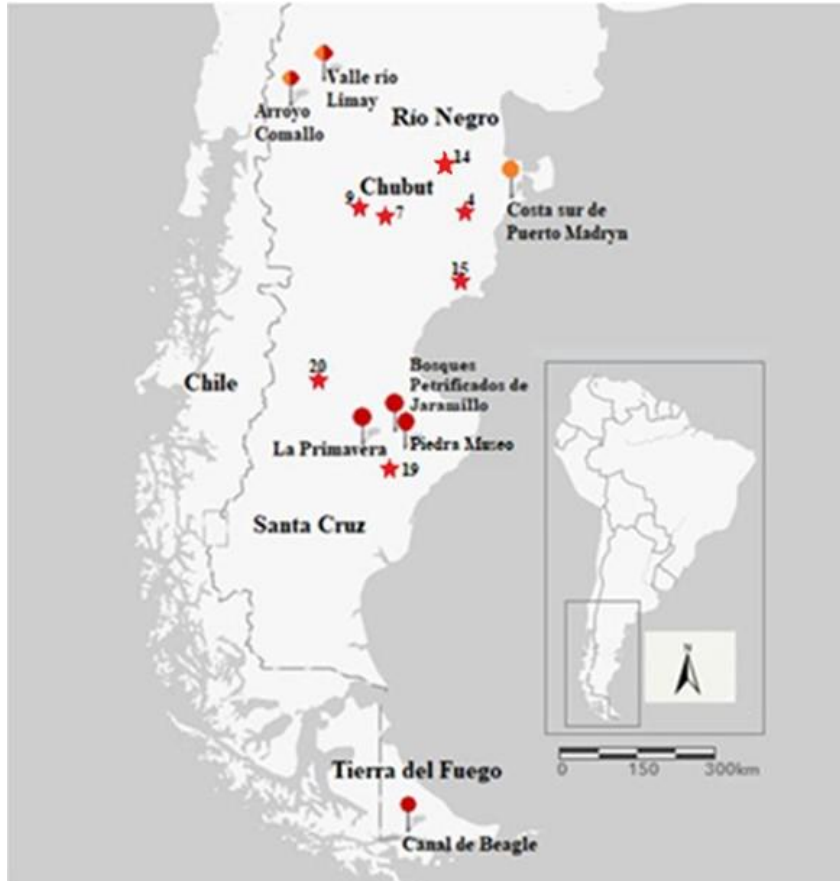


Figura 39. Ubicación geográfica de afloramientos naturales de hematita (rojo) y goethita (anaranjados) en Patagonia (Masaferró y col. 2012, Vázquez y col. 2008a, Schuster 2019, Carden y col. 2014, Fiore y col. 2008). El símbolo de estrella representa a cada muestra estudiada en este trabajo en la que se identificó hematita.

### Afloramientos naturales de color verde:

Se analizaron 5 muestras de color verde. La figura 40 muestra dos de ellas. Las muestras 7c, 10, 12 y 16, recolectadas en la provincia de Chubut, presentaron un color oliva pálido mientras que la muestra recolectada en Lago Posadas, provincia de Santa Cruz (18) presentó un color gris oliva más oscuro. La tabla 3 describe los resultados obtenidos por difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX) y espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) para estos afloramientos de color verde.



Figura 40. Afloramientos naturales de color verde, (a) muestra 7c (oliva pálido), (b) muestra 18 (gris oliva).

Tabla 3. Caracterización inorgánica de los afloramientos naturales verdes. Los elementos mayoritarios detectados por FRX se indican en negrita. El color fue asignado de acuerdo a la Tabla Munsell ® de colores (1994).

Color	Muestra	DRX					Carbonato	FRX	FTIR-ATR
		Silicatos						Elemento	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
		Tectosilicatos			Filosilicatos				
		Cuarzo	Feldespatos	Zeolitas	Micas	Arcillas			
Oliva pálido (5Y 6/3)	7c	Cuarzo	Analcima				Calcita	<b>Fe, Ca, Ti, K, Si</b>	Cuarzo y aluminosilicatos
Oliva pálido (5Y 6/3)	10	Cuarzo Cristobalita	Anortita Albita		Vermiculita Moscovita	Montmorillonita		<b>Fe, K, Ca, Ti, Si, Mn, Cu, Zn</b>	Cuarzo y celadonita
Oliva pálido (5Y 6/3)	12			Heulandita				<b>Fe, K, Ca, Ti, Si, Cu, Zn</b>	Aluminosilicatos
Oliva pálido (5Y 6/3)	16	Cuarzo		Clinoptilolita Estilbita			Calcita	<b>Fe, Si, K, Ca, Ti, Cu, Zn</b>	Cuarzo y aluminosilicatos
Gris Oliva (5Y 5/2)	18	Cuarzo	Albita Analcima			Illita	Calcita	<b>Fe, K, Ca, Ti, Si, Mn, Cu, Zn</b>	Cuarzo y celadonita

En las muestras recolectadas camino a Paso del Sapo (10) y Lago Posadas (18), se identificaron bandas compatibles con la presencia de celadonita  $[\text{K}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+}), (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  por FTIR-ATR. Específicamente se registraron tres bandas estrechas a 3534, 3550 y 3600  $\text{cm}^{-1}$ , características de las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo y otras bandas a 840, 800, 680 y 650  $\text{cm}^{-1}$ , características de la flexión O-H de cationes octaédricos propias de esta tierra verde (Chukanov y Chervonnyi 2016, Moretto y col. 2011, Ospitali y col. 2008). Las señales identificadas por debajo de 500  $\text{cm}^{-1}$  son propias de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  (Moretto y col. 2011). Los espectros infrarrojos de estos 2 afloramientos también presentaron una banda ancha e intensa a 970-1000  $\text{cm}^{-1}$  debida al estiramiento Si-O y el doblete característico del cuarzo a 780 y 800  $\text{cm}^{-1}$  (Shoval y col. 1997) (figura 41). El análisis por DRX indicó una mezcla de cuarzo y cristobalita (polimorfo del cuarzo) junto con anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), montomorillonita ( $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), vermiculita ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) y moscovita ( $\text{KAl}(\text{AlSi})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) en la muestra 10 (figura 42) y cuarzo, albita, analcima ( $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}$ ), illita ( $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ ) y calcita en la muestra 18. Esta técnica no identificó celadonita ni glauconita ( $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) en estas muestras pero el análisis elemental por FRX registró Fe como elemento principal junto con K, Ca, Ti, Si, Mn, Cu y Zn (figura 43), lo que sustenta los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja. La no detección de sodio (Na) y magnesio (Mg) por FRX se debe a que estos elementos ligeros presentan una baja detección por esta técnica (Bezur y col. 2020). La identificación de Cobre (Cu) por esta técnica podría indicar la presencia de algún mineral como malaquita  $[(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2)]$  u otro pero no se han identificado minerales que presenten Cu en su estructura ni por DRX ni por FTIR-ATR. Los espectros infrarrojos no mostraron las bandas características de  $\text{CO}_3^-$  a 870 y 1420  $\text{cm}^{-1}$ , ni tampoco señales a 428 y 505  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración Cu-O (Du y col. 2015). Cabe destacar que el Cu se detectó como elemento minoritario en el espectro de FRX por lo que es posible que de estar asociado a un mineral, este se encuentre en muy baja proporción y esto podría ser la causa de su no detección por DRX y FTIR-ATR. Dado que los minerales acompañantes identificados por DRX (cuarzo, feldespatos y arcillas) presentan una coloración blanca-grisácea, es evidente que celadonita, vermiculita y moscovita, todos de color verdoso, son los minerales responsables de impartir el color en estas muestras.

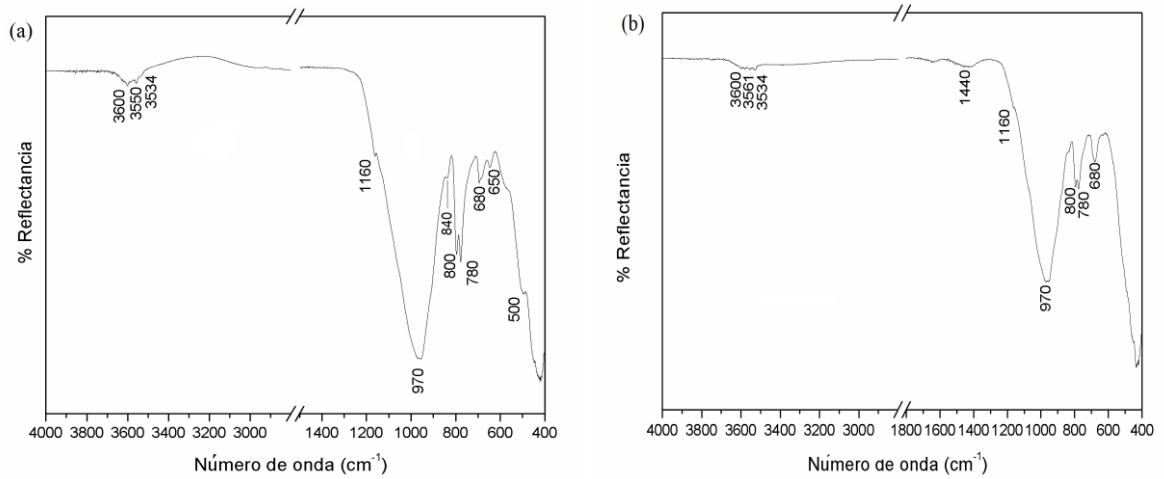


Figura 41. Espectros FTIR-ATR, (a) muestra 10, (b) muestra 18.

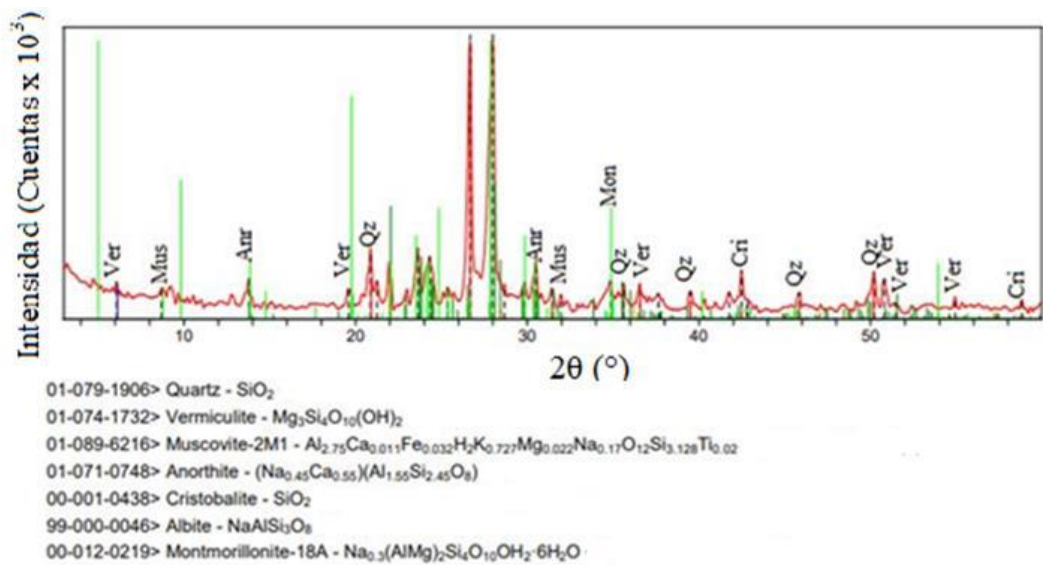


Figura 42. Difractograma de la muestra 10. Ver: Vermiculita, Mus: Moscovita, Anr: Anortita, Qz: Cuarzo, Mon: Montmorillonita, Cri: Cristobalita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

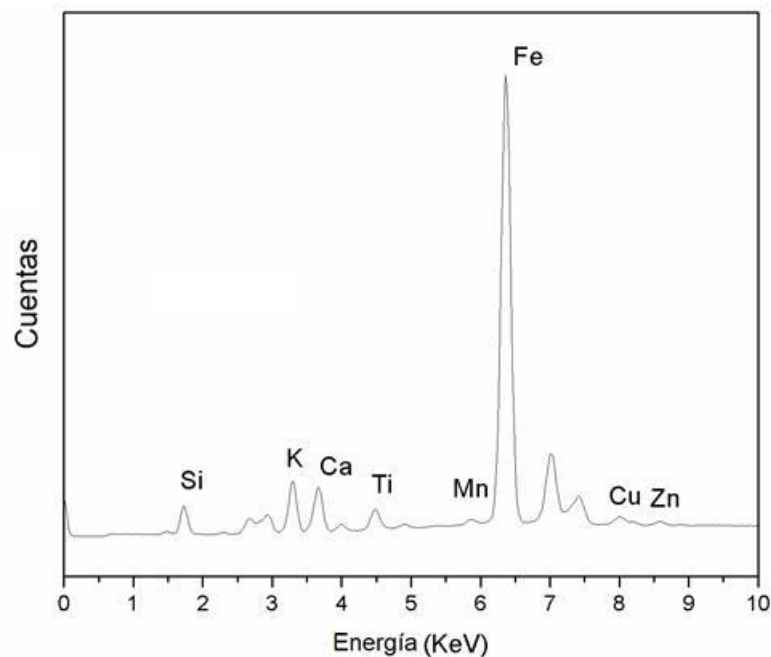


Figura 43. Espectro de FRX de la muestra 10.

En las muestras verdes recolectadas en Los Altares (7c), Piedra Parada (12) y ruta nacional N° 26 (16) no se identificaron minerales responsables de esta coloración. El análisis por DRX identificó cuarzo, analcima y calcita en la muestra 7c; heulandita en la muestra 12 y cuarzo, clinoptilolita ( $\text{Na}_4\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot 2.23\text{H}_2\text{O}$ ), estilbita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_8\text{Si}_{27}\text{O}_{72} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y calcita en la muestra 16. En concordancia con una parte de estos resultados, el análisis por FTIR-ATR también registró bandas típicas para cuarzo ( $694\text{-}700$ ,  $780$ ,  $797\text{-}800$  y  $1168\text{ cm}^{-1}$ ) y aluminosilicatos ( $915$ ,  $990\text{-}1010$ ,  $1630\text{-}1640$ ,  $3400\text{-}3530$  y  $3620\text{-}3630\text{ cm}^{-1}$ ) en las 3 muestras (Bikiaris y col. 2000, Darchuk y col. 2010, Müller y col. 2014) (figuras 44 a 46), pero no evidenció las bandas estrechas características de las tierras verdes en la región de  $3500\text{ a }3600\text{ cm}^{-1}$  (Ospitali y col. 2008). Es posible que esto se deba a que, en los espectros infrarrojos, esta región está dominada por las bandas anchas de los grupos hidroxilo de los aluminosilicatos (Darchuk y col. 2010), que enmascaran la visualización de bandas más estrechas como son las de las tierras verdes. Por otro lado, el análisis elemental por FRX registró Fe como elemento mayoritario en las 3 muestras de afloramientos (7c, 12 y 16). Dado que este elemento es un componente común en estos minerales de color verdoso (glauconita y/o celadonita) no es posible descartar que no estén presentes en estas muestras, si bien no se han identificado Na y Mg en el análisis elemental, por ser elementos ligeros que presentan una baja detección por esta técnica (Bezúr y col. 2020). La figura 47 exhibe el espectro de FRX de la muestra 12.

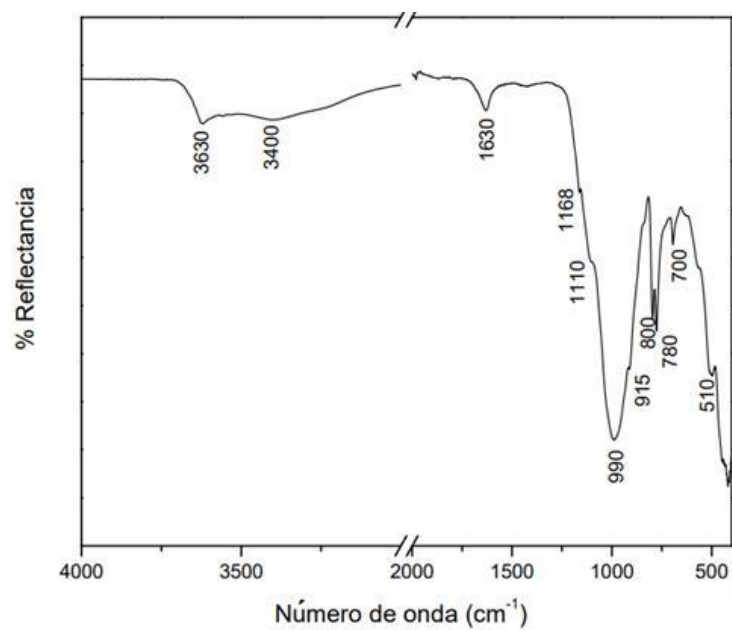


Figura 44. Espectro FTIR-ATR de la muestra 7c.

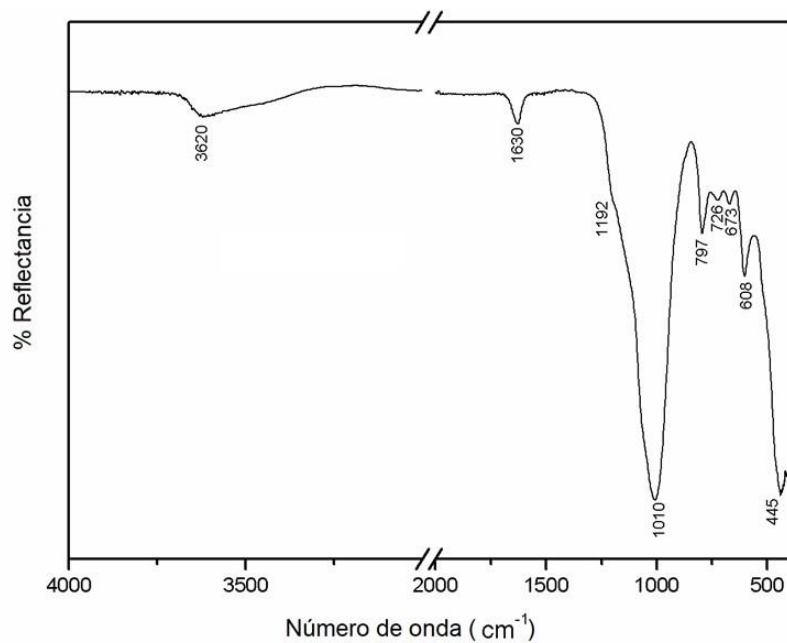


Figura 45. Espectro FTIR-ATR de la muestra 12.

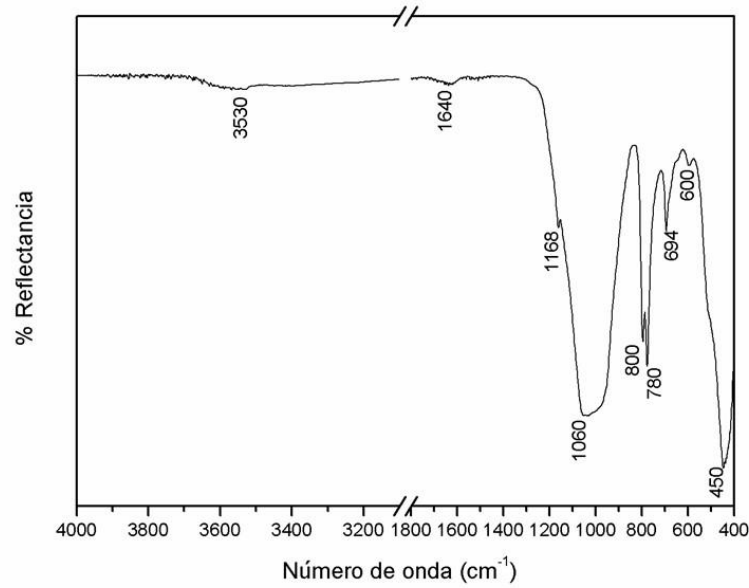


Figura 46. Espectro FTIR-ATR de la muestra 16.

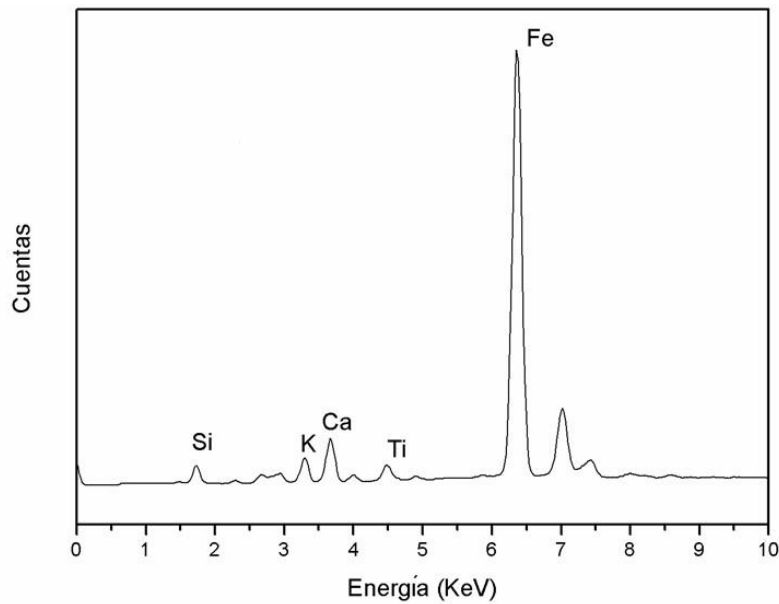


Figura 47. Espectro de FRX del afloramiento natural verde 12.

Analizando los afloramientos naturales de color verde de acuerdo a sus sitios de recolección (figura 10), se observa que la composición de las 3 muestras colectadas en la transecta que une el valle inferior del Río Chubut con el paraje de Piedra Parada (7c, 10 y 12) es muy heterogénea. La única muestra del valle medio del Río Chubut que registró celadonita junto con otras micas (vermiculita y moscovita) es la que se recolectó camino a Paso del Sapo (10). No obstante, las restantes presentaron Fe como elemento mayoritario, por lo que existe la posibilidad de que la celadonita esté presente en ellas. La muestra obtenida en la ruta nacional N° 26 (16), cuya distancia al valle medio del Río Chubut es de

500 km, presentó una composición totalmente distinta a las anteriores. La única muestra de color gris oliva recolectada en la provincia de Santa Cruz, en el lago Posadas (18), también presentó celadonita en su composición, junto con otros minerales acompañantes de naturaleza semejante a los que registró la muestra 10, recolectada en Paso del Sapo, Chubut.

Tal como se indicó anteriormente, en general los afloramientos de color verde hallados en Patagonia han presentado las llamadas “tierras verdes”, las cuales están compuestas por los minerales glauconita y celadonita (Masferro y col. 2012). Así en proximidades al Alero El Maqui (provincia de Río Negro) se identificaron afloramientos naturales de glauconita (Vázquez y col. 2008a) y en la provincia de Santa Cruz, en cercanías a la Cueva de las Manos y Cerro de los Indios, se identificaron fuentes de celadonita y glauconita (Wainwright y col. 2002). En el noroeste de la provincia de Chubut, en cercanías del sitio Cerro Pintado también se han identificado fuentes naturales de estos 2 minerales verdes (Belelli y col. 2003). La figura 48 muestra la ubicación geográfica de estos sitios de Patagonia con afloramientos naturales de glauconita y celadonita y también los sitios en donde se han recolectado los afloramientos naturales verdes estudiados en esta tesis y que presentaron estos minerales en su composición.

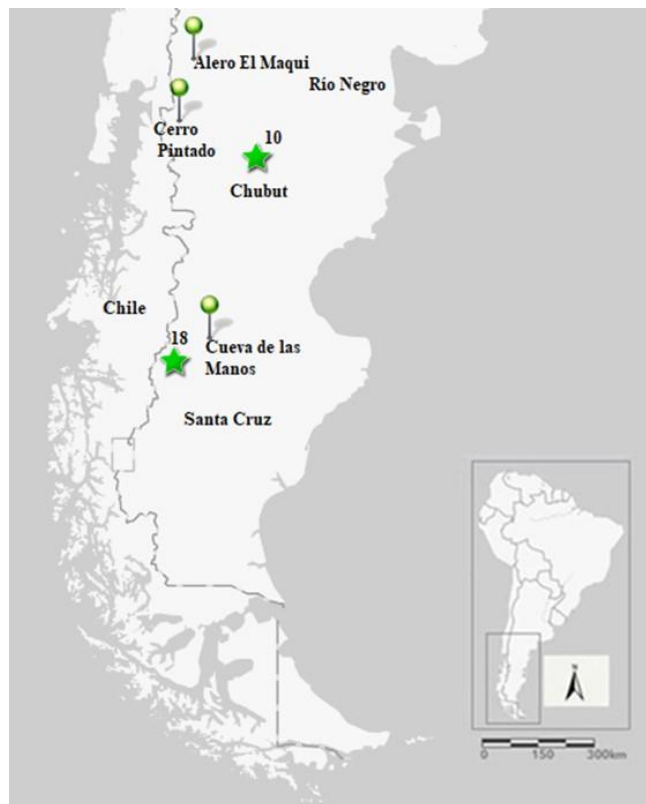


Figure 48. Ubicación geográfica de afloramientos naturales de glauconita y/o celadonita en Patagonia (Vázquez y col. 2008a, Wainwright y col. 2002, Belelli y col. 2003). El símbolo de estrella representa a cada muestra estudiada en este trabajo en la que se identificó celadonita.

### **Afloramientos naturales de color amarillo y blanco:**

Se analizaron 3 muestras de color amarillo, 2 de ellas recolectadas en la provincia de Chubut (1 y 11) y 1 en la provincia de Río Negro (17) (figuras 10 y 49). La única muestra de color blanco analizada (6) se recolectó en el valle medio del Río Chubut. La tabla 4 describe los resultados obtenidos por DRX, FRX y FTIR-ATR para estos afloramientos. La muestra amarillo marrón (1), recolectada en Cerro Avanzado, no pudo analizarse por FTIR-ATR ni por FRX debido a la poca cantidad de muestra disponible.

Tabla 4. Caracterización inorgánica de los afloramientos naturales amarillos y blanco. Los elementos mayoritarios detectados por FRX se indican en negrita. El color de todas ellas fue asignado de acuerdo a la Tabla Munsell ® de colores (1994).

Color	Muestra	DRX					FRX	FTIR-ATR		
		Silicatos					Sulfato	Carbonato	Elemento	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
		Tectosilicatos			Filosilicatos					
		Cuarzo	Feldespatos	Zeolitas	Arcillas	Cloritas				
Amarillo marrón (7.5YR 8/1)	1	Cuarzo	Albita				Calcita	n.a	n.a	
Amarillo (2.5Y 7/6)	11	Cuarzo	Albita		Dickita	Clinocloro	Yeso	<b>Fe, K, Ca, Ti, Si, Mn</b>	Cuarzo, aluminosilicatos, carbonatos y yeso	
Amarillo (10YR 8/8)	17	Cuarzo					Natrojarosita	<b>Fe, K, Ca, Si, S, Ti</b>	Cuarzo, aluminosilicatos y goethita	
Blanco (10YR 7/8)	6	Cuarzo	Albita	Heulandita-K				<b>Fe, Ca, K, Si, Mn</b>	Cuarzo y aluminosilicatos	



Figura 49. Afloramiento natural amarillo 17.

En la muestra recolectada en Cerro Avanzado (1) de color amarillo marrón, no se identificaron minerales que aporten estas tonalidades. El análisis por DRX solamente identificó cuarzo, albita y calcita, minerales de color blanco-grisáceo. En la muestra 11, recolectada en Paso del Sapo, el análisis por DRX identificó cuarzo como mineral predominante, junto con albita, dickita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), clinocloro ( $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) y yeso (figura 50). Para este último mineral, solo se registraron 2 señales en el difractograma, de las cuales 1 es mínima. Esto sugiere una baja proporción de yeso en la muestra. El análisis por FTIR-ATR registró señales compatibles con la presencia de cuarzo y aluminosilicatos hidratados ( $3700, 3620, 1630, 1162, 1112, 1010, 915$  y  $697 \text{ cm}^{-1}$ ) así como el doblete característico para el cuarzo a  $780$  y  $800 \text{ cm}^{-1}$  (Darchuk y col. 2010, Müller y col. 2014, Shoval y col. 1997) y 2 bandas compatibles con la presencia de carbonatos a  $870$  y  $1444 \text{ cm}^{-1}$  (Gunasekarany y col. 2006) (figura 51). También se registraron otras 2 señales a  $458$  y  $530 \text{ cm}^{-1}$ , que podrían asociarse a la presencia de un ocre amarillo. Estas tierras amarillas generalmente están compuestas por diversos oxihidróxidos de hierro, como por ejemplo goethita, junto a otros minerales accesorios. Los antecedentes señalan que muchas veces los espectros infrarrojos de estos ocres amarillos están dominados por la absorción de minerales accesorios como caolinita y cuarzo que suelen solapar las bandas características de los oxihidróxidos de hierro en estos ocres. Como en esta muestra se han registrado bandas características de aluminosilicatos y cuarzo, es posible que las mismas hayan enmascarado algunas bandas de un oxihidróxido. No obstante, las señales visibles a  $458$  y  $530 \text{ cm}^{-1}$  (figura 51) podrían corresponderse con las bandas características del estiramiento Fe-O reportado a  $472$  y  $539 \text{ cm}^{-1}$  para ocres amarillos (Helwig 2007). Por otro lado, el espectro infrarrojo de esta muestra no reveló las bandas características de yeso ( $1100, 680$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) (Genestar y Pons 2005, Rosi y col. 2010), lo que está de acuerdo con la baja cantidad de señales registradas por DRX. En concordancia con parte de estos resultados, el

análisis elemental por FRX registró Fe, Ca y K como elementos mayoritarios además de Si, Mn y Ti, pero no verificó la presencia de Mg (figura 52), ya que este elemento ligero presenta una baja detección por esta técnica (Bezur y col. 2020).

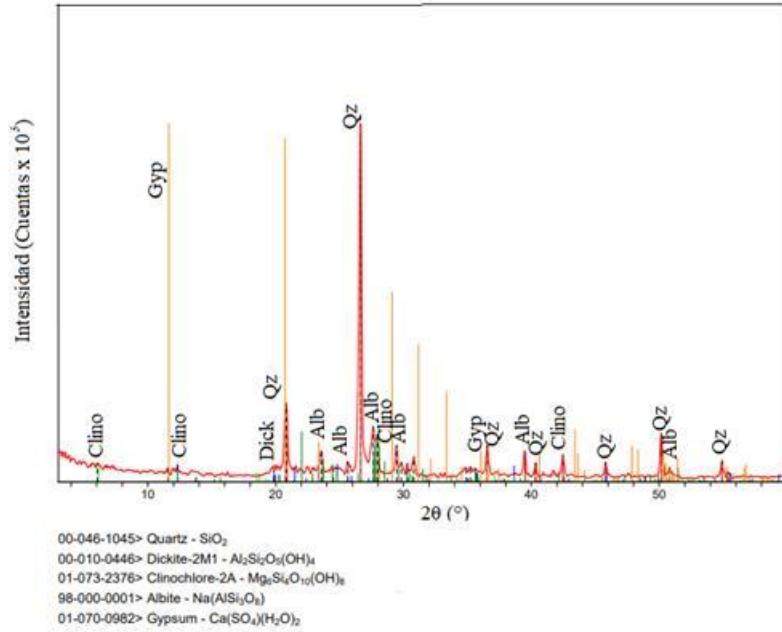


Figura 50. Difractograma de la muestra 11. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

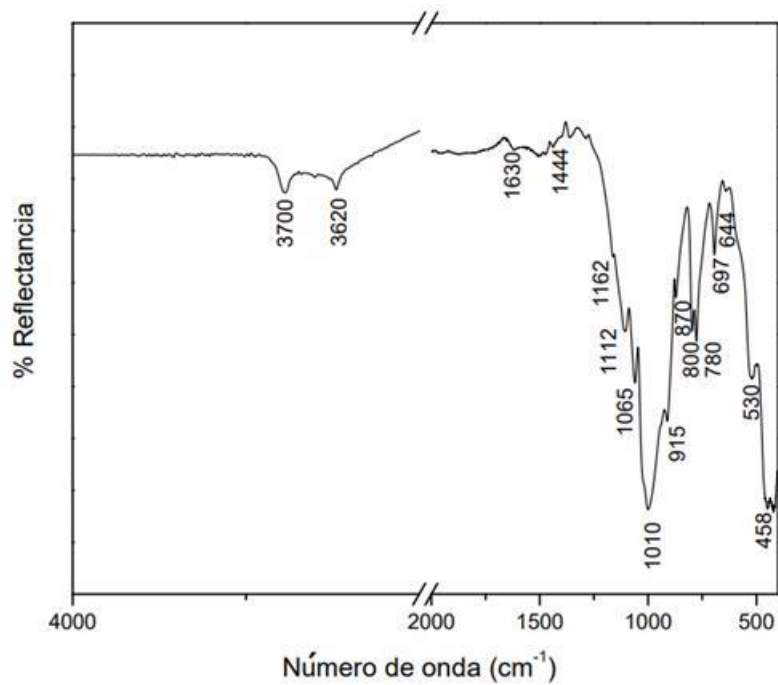


Figura 51. Espectro FTIR-ATR de la muestra 11.

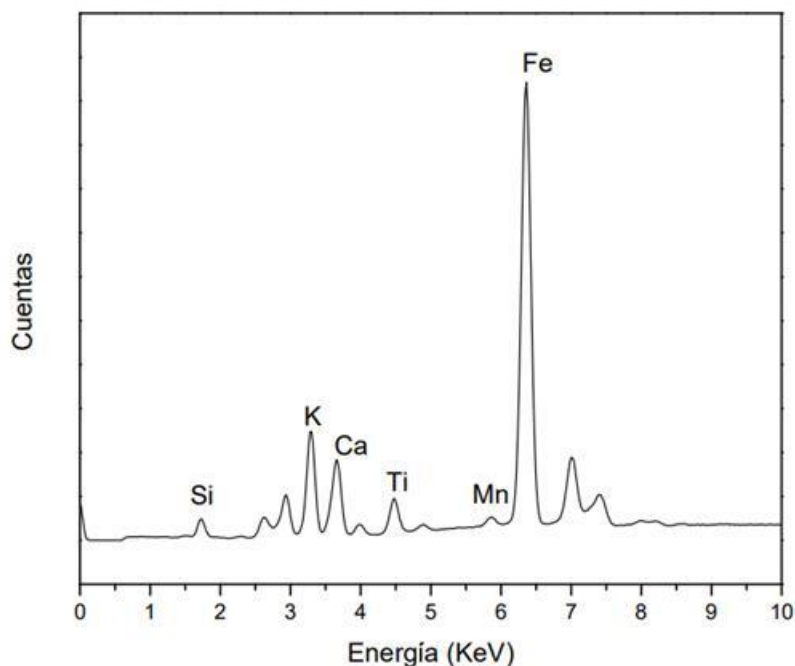


Figura 52. Espectro de FRX de la muestra 11.

En la muestra 17, el análisis por DRX reveló la presencia de cuarzo y natrojarosita ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) (figura 53).

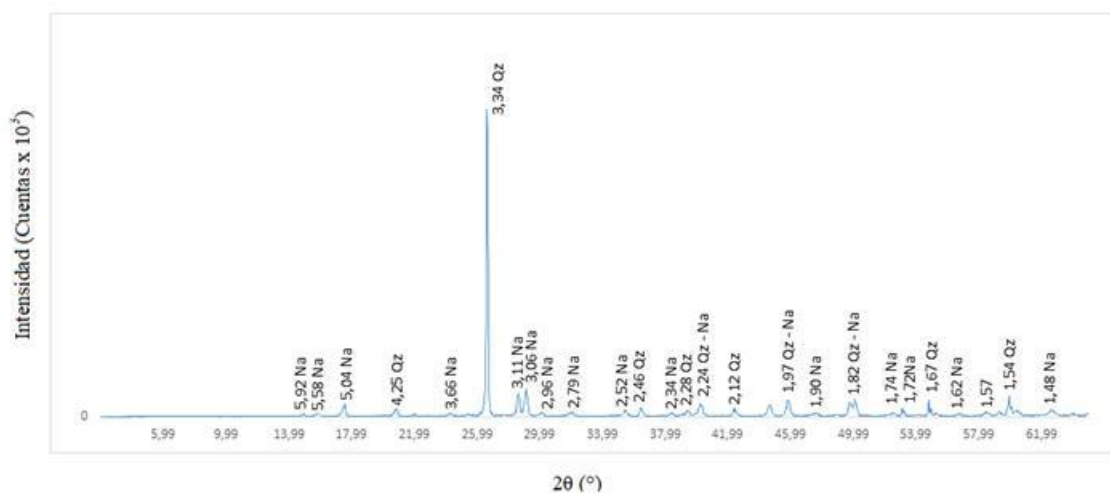


Figure 53. Difractograma de la muestra 17. Qz: Cuarzo (ICDD 33-1161), Na: Natrojarosita (ICDD 36-425), (ICDD 1993).

Adicionalmente, por FTIR se registraron bandas compatibles con la presencia de cuarzo y aluminosilicatos a 693, 780, 800, 1004, 1170 y 3550  $\text{cm}^{-1}$  (Darchuk y col. 2010), junto con dos bandas a 627 y 441  $\text{cm}^{-1}$  típicas del estiramiento del enlace Fe-O propio de la goethita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) (Helwig 2007) y una señal a 1090  $\text{cm}^{-1}$  que es característica del estiramiento del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  (Rosi y col. 2010) de la natrojarosita (figura 54). El análisis por FRX registró Fe como elemento principal junto con menores proporciones de Si, S, K,

Ca y Ti, pero no verificó la presencia de Na debido a una limitación de la técnica (figura 55). Es evidente que la presencia de natrojarosita y goethita, minerales de color amarillo son los responsables de impartir la coloración a esta muestra. Los antecedentes señalan que los minerales más comúnmente detectados en afloramientos naturales de color amarillo son goethita, limonita ( $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y natrojarosita (Iñiguez y Gradin 1977, Masaferró y col. 2012, Vázquez y col. 2008a, Wainwright y col. 2002), por lo que los resultados obtenidos para la muestra 17 coinciden con los reportados para otros sitios patagónicos, mientras que en la muestra 11 el color podría deberse a la presencia de algún oxihidróxido de hierro.

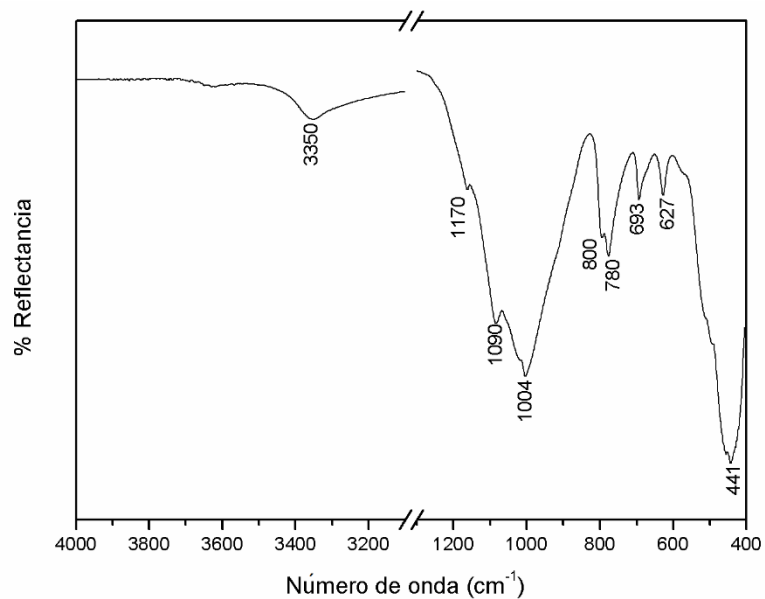


Figura 54. Espectro FTIR-ATR muestra 17.

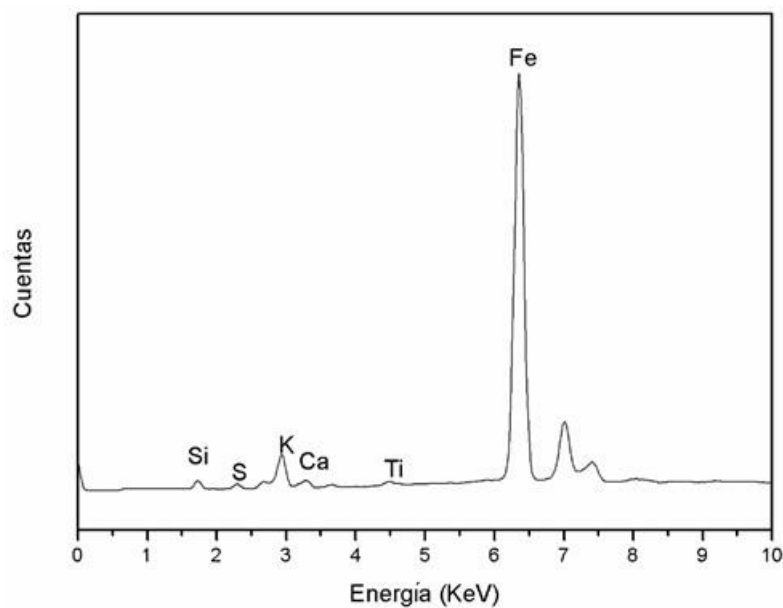


Figura 55. Espectro de FRX de la muestra 17.

En la única muestra de color blanco recolectada en Las Plumas (6) se detectó cuarzo, heulandita-K ( $K_{8.48}(Al_9Si_{27})O_{72}(H_2O)_{18}$ ) y albita ( $NaAlSi_3O_8$ ) por DRX, todos minerales de color blanco (figura 56). El análisis elemental por FRX registró Fe y Ca como elementos mayoritarios junto con K, Si y Mn pero no verificó la presencia de Na (figura 57). La identificación de Ca por esta técnica podría indicar la presencia de algún mineral como calcita, pero el mismo no fue identificado ni por DRX ni por FTIR-ATR. De igual forma, estos análisis tampoco registraron minerales que presenten Fe. El análisis por FTIR-ATR registró únicamente señales compatibles con la presencia de cuarzo y aluminosilicatos a  $3630, 1630, 998, 797, 780$  y  $690\text{ cm}^{-1}$  (figura 58) (Darchuk y col. 2010). El color blanco en afloramientos puede ser aportado por distintos minerales que comparten esta tonalidad. Existen antecedentes de la identificación de yeso y de cuarzo acompañado de clinoptilolita y mordenita [ $(Na_2, Ca, K_2)_4(Al_8Si_{40})O_{96}.28H_2O$ ] en afloramientos de la provincia de Río Negro (Vázquez y col. 2008a, Masaferró y col. 2012) y yeso o caolinita acompañada de cuarzo en la provincia de Santa Cruz (Iñiguez y Gradin 1977). Sin embargo, al presente no se han encontrado reportes que indiquen la presencia de heulandita-K en afloramientos blancos.

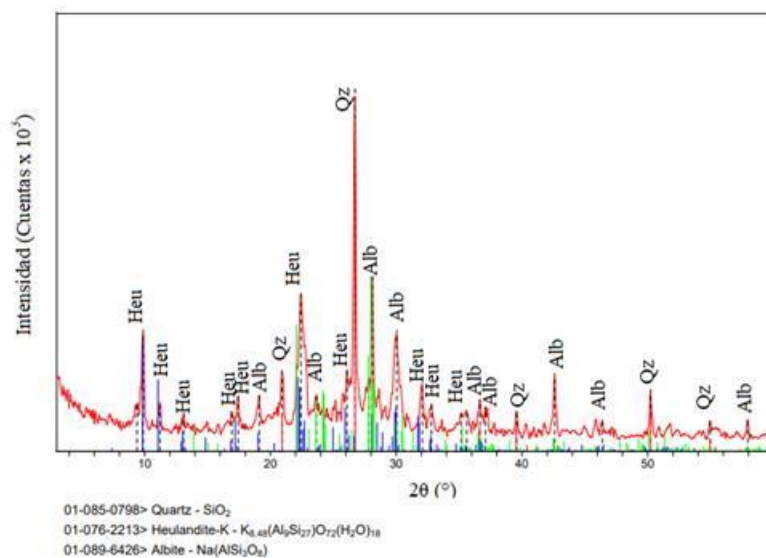


Figura 56. Diffractograma de la muestra 6. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

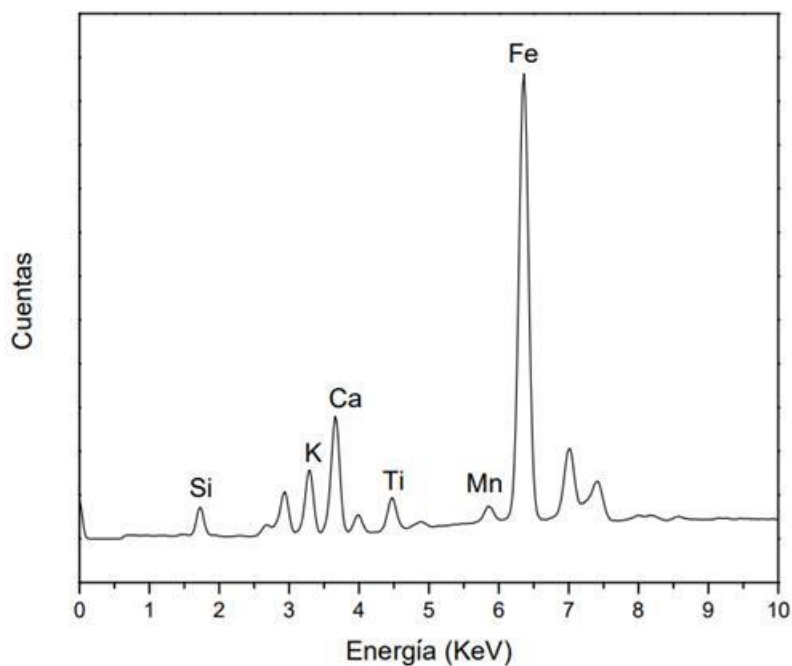


Figura 57. Espectro de FRX de la muestra 6.

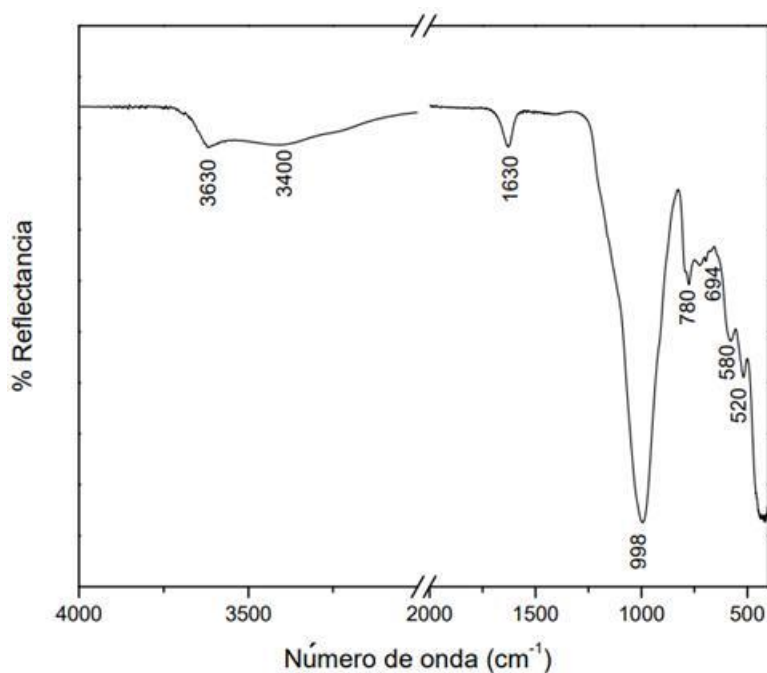


Figura 58. Espectro FTIR-ATR de la muestra 6.

### Composición lipídica de afloramientos naturales:

La tabla 5 muestra el contenido lipídico registrado en los afloramientos naturales analizados. El mismo fue inferior a 1 mg. g<sup>-1</sup> en todos ellos. El análisis por FTIR-ATR de estas muestras no registró bandas compatibles con la presencia de materia orgánica, sin embargo, el análisis por cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GLC-

FID) y cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (GC-MS) permitió la identificación de ácidos grasos en la mayoría de las muestras, con excepción de los afloramientos 4, 10, 11, 14 y 15, en los cuales no se registraron ácidos grasos y el contenido de lípidos fue nulo.

Tabla 5. Contenido lipídico en las muestras de afloramientos naturales.

<b>Muestra</b>	<b>mg lípidos/g muestra</b>
1	0,5
2	0,2
3	0,2
5	0,4
6	0,1
7a	0,8
7b	0,3
7c	0,6
8	0,1
9	0,2
12	0,1
13	0,1
16	0,2
17	0,8
18	0,2
19	0,3
20	0,3

La mayoría de las muestras presentaron ácido hexadecanoico (palmítico, C<sub>16:0</sub>), octadecanoico (esteárico, C<sub>18:0</sub>) y octadecenoico (oleico, C<sub>18:1</sub>) como componentes principales. Adicionalmente, las muestras 7a, 7c, 12, 18, 19 y 20 registraron también los ácidos pentadecanoico (pentadecílico, C<sub>15:0</sub>) y/o heptadecanoico (margárico, C<sub>17:0</sub>) y las muestras 1, 7a, 7b y 7c presentaron ácidos grasos saturados de 8 a 14 átomos de carbono. También se identificaron ácidos grasos saturados de cadena larga (C<sub>20:0</sub> a C<sub>24:0</sub>) en las muestras 1, 3, 7c, 8, 9, 13 y 20. La presencia de C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>20:0</sub>, C<sub>22:0</sub> a C<sub>26:0</sub> y C<sub>28:0</sub> también ha sido informada en sedimentos naturales coloreados recolectados en cercanías del Canal de Beagle en la provincia de Tierra del Fuego (Fiore y col. 2008). Más allá de este trabajo, al presente, no se han encontrado otros reportes sobre la composición de ácidos grasos en afloramientos naturales coloreados que permita ampliar el análisis comparativo. Los antecedentes señalan que los ácidos grasos saturados de cadena larga (24 a 30 carbonos) en sedimentos naturales generalmente son de origen vegetal (plantas vasculares

terrestres), mientras que la presencia de los ácidos C<sub>15:0</sub>, C<sub>16:1</sub>, C<sub>17:0</sub> y C<sub>18:1</sub> en los perfiles suelen ser de origen microbiano (Camacho Ibar y col. 1996).

Es importante aclarar que durante el análisis de los resultados se identificaron dos grupos de muestras. El primero de ellos mostró muy pocos o ningún ácido graso (figura 59) y el segundo grupo de afloramientos presentó un perfil de ácidos grasos más abundante en donde muchos de los picos registrados entre los correspondientes a los ácidos C<sub>14:0</sub> y C<sub>18:0</sub> no pudieron ser identificados. La figura 60 exhibe el cromatograma GLC-FID para la muestra 20 comprendida dentro de este segundo grupo de muestras y en la figura 61 se observa el cromatograma de iones totales obtenido por GC-MS para este mismo afloramiento.

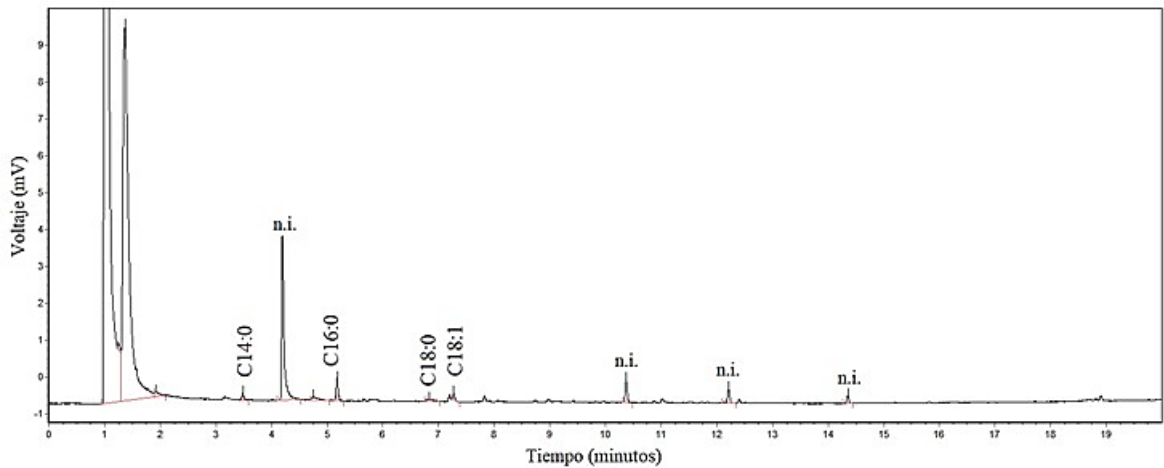


Figura 59. Cromatograma GLC-FID de la muestra 2. n.i.: no identificado.

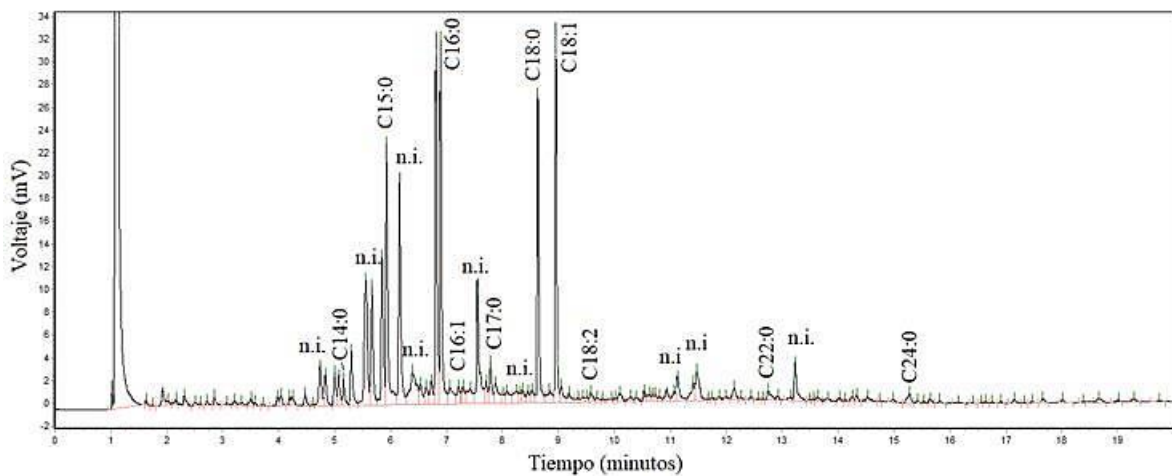


Figura 60. Cromatograma GLC-FID de la muestra 20. N.i.: no identificado.

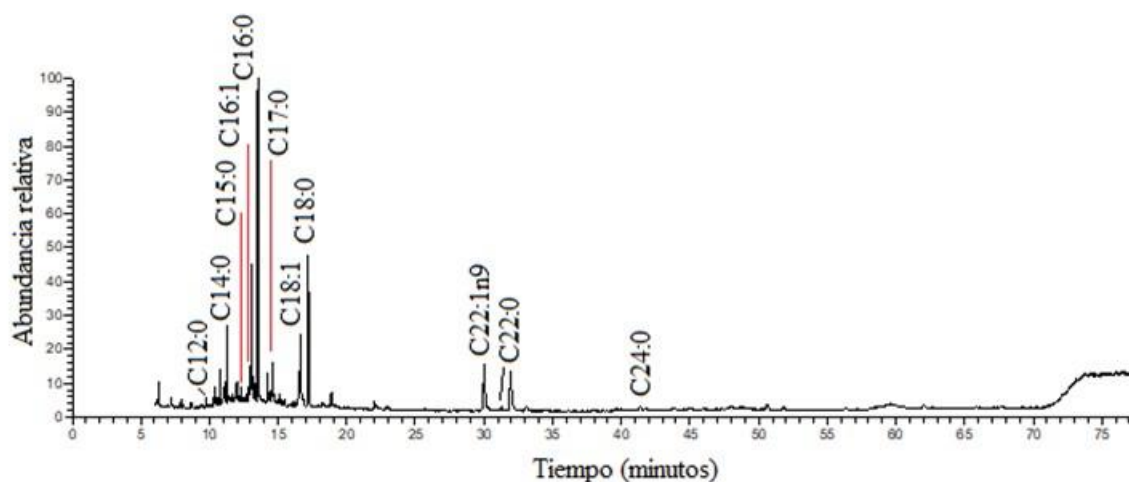


Figura 61. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) de la muestra 20.

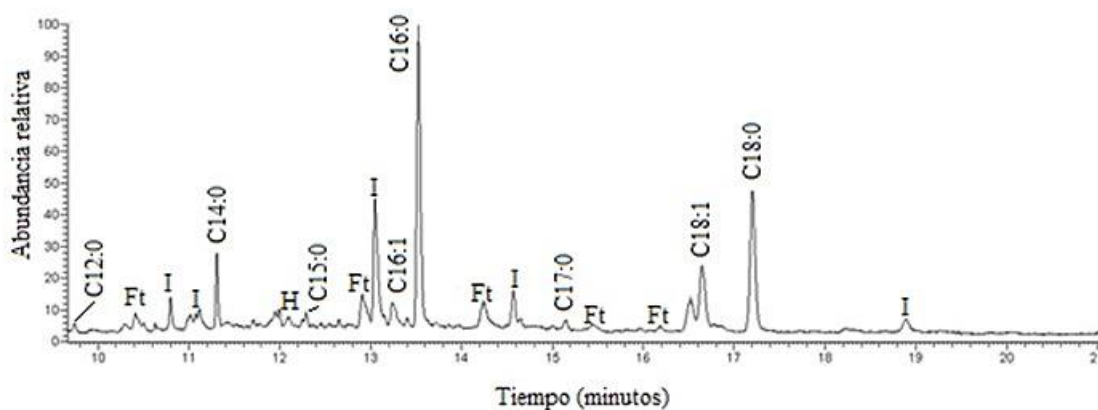


Figure 62. Ampliación del cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) de la muestra 20 correspondiente a los tiempos de retención entre 10 y 20 minutos. Ft: ftalato, H: hidrocarburo, I: n.i.

El análisis por GC-MS de la muestra 20 (figura 61) confirmó los ácidos grasos registrados por GCL-FID (figura 60) y en forma adicional detectó el ácido  $C_{22:1n9}$ . En el rango comprendido entre los 10 y 20 minutos, este análisis identificó, además de ácidos grasos, un hidrocarburo y ftalatos (figura 62). La presencia de estos últimos puede deberse a una contaminación con la bolsa de plástico que lo contenía. Este segundo grupo de muestras fue recolectado hace algunos años y las mismas permanecieron durante todo este tiempo en contacto directo con este tipo de envase. Por el contrario, el primer grupo de afloramientos fue recolectado más recientemente y en ellos, a diferencia de lo registrado para el afloramiento 20, no se observan tantos picos sin identificar en la zona comprendida entre los ácidos  $C_{14:0}$  y  $C_{18:0}$  (figura 59). Evidentemente, el tiempo en que las muestras permanecen en envases plásticos, influye posteriormente en la presencia de impurezas como son los ftalatos.

### **3.1.2. Grasas animales**

A continuación, se presentan los resultados de la composición lipídica de las muestras de tejido graso de animales regionales. Las especies analizadas comprenden animales terrestres como guanaco patagónico (*Lama guanicoe*), choique (*Rhea pennata*) y peludo (*Chaetophractus villosus*) y animales marinos como lobo marino de un pelo (*Otaria flavescens*), lobo marino de dos pelos sudamericano (*Arctocephalus australis*), elefante marino (*Mirounga leonina*), ballena franca austral (*Eubalaena australis*) y delfín oscuro (*Lagenorhynchus obscurus*). Todas estas especies han sido seleccionadas en función de los registros arqueofaunísticos, tal como se mencionó en el capítulo de Introducción.

#### **3.1.2.1. Perfil general de ácidos grasos**

La tabla 6 describe la composición relativa de ácidos grasos identificados por GLC-FID.

Tabla 6. Composición relativa (en porcentajes) de ácidos grasos identificados en el tejido graso de los animales regionales analizados. (\*) Patrón de ácidos grasos: Supelco FAMES 4-24 18919-1A.

AG	Animales marinos					Animales terrestres				
	Mamíferos marinos					Aves	Mamífero omnívoro	Mamífero herbívoro		
	Ballena franca austral (grasa)	Delfín oscuro (grasa)	Elefante marino (grasa)	Lobo marino de 1 pelo (grasa)	Lobo marino de 2 pelos (grasa)	Choi que (médula)	Choi que (yema de huevo)	Peludo (grasa)	Guanaco (médula)	Guanaco (grasa)
C <sub>6:0</sub>						0,92 ± 0,31				
C <sub>8:0</sub>						0,34 ± 0,04				
C <sub>10:0</sub>										0,36 ± 0,06
C <sub>11:0</sub>	0,08 ± 0,01	0,57 ± 0,07	0,06 ± 0,02	0,04 ± 0,03	0,27 ± 0,18	0,11 ± 0,01		0,32 ± 0,08		0,01 ± 0,00
C <sub>12:0</sub>									0,49 ± 0,12	0,32 ± 0,24
C <sub>13:0</sub>		0,94 ± 0,05								0,26 ± 0,11
C <sub>14:0</sub>	9,83 ± 0,42	7,50 ± 0,31	4,60 ± 0,30	4,82 ± 0,11	13,46 ± 2,46	1,55 ± 0,02	0,10 ± 0,04	1,87 ± 0,12	3,53 ± 0,12	3,66 ± 0,39
C <sub>15:0</sub>	0,53 ± 0,01	1,10 ± 0,36	0,40 ± 0,08	0,46 ± 0,05	0,65 ± 0,36	0,48 ± 0,04	0,04 ± 0,01	0,15 ± 0,05		1,67 ± 0,14
C <sub>16:0</sub>	13,44 ± 0,06	7,91 ± 2,42	11,11 ± 2,30	14,40 ± 1,70	16,93 ± 2,13	50,54 ± 0,67	22,2 ± 0,99	23,02 ± 0,27	24,63 ± 0,94	20,52 ± 3,37
C <sub>17:0</sub>	0,70 ± 0,14	0,20 ± 0,10	1,10 ± 0,07	0,95 ± 0,46	0,67 ± 0,64	0,46 ± 0,01	0,09 ± 0,02	0,21 ± 0,03		1,52 ± 0,24
C <sub>18:0</sub>	1,87 ± 0,35	1,06 ± 0,60	3,45 ± 0,17	1,94 ± 1,11	1,75 ± 0,63	5,95 ± 0,07	13,67 ± 0,82	3,84 ± 1,21	29,20 ± 3,23	21,44 ± 4,53
C <sub>20:0</sub>	0,11 ± 0,01		0,70 ± 0,08	0,27 ± 0,36	0,18 ± 0,13			0,32 ± 0,02		0,66 ± 0,21
C <sub>21:0</sub>	0,43 ± 0,24				0,20 ± 0,20	2,59 ± 0,02				0,21 ± 0,15
C <sub>22:0</sub>	0,30 ± 0,01				0,03 ± 0,01				0,24 ± 0,07	0,14 ± 0,01
C <sub>23:0</sub>									0,16 ± 0,10	0,07 ± 0,02
C <sub>24:0</sub>						0,06 ± 0,07				0,07 ± 0,02
ΣSFA	<b>27,30</b>	<b>18,97</b>	<b>21,42</b>	<b>22,84</b>	<b>34,06</b>	<b>62,47</b>	<b>36,10</b>	<b>29,72</b>	<b>57,04</b>	<b>51,01</b>
C <sub>12:0</sub> /C <sub>14:0</sub>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,14</b>	<b>0,09</b>
C <sub>16:0</sub> /C <sub>18:0</sub>	<b>7,19</b>	<b>7,46</b>	<b>3,22</b>	<b>7,42</b>	<b>9,67</b>	<b>8,49</b>	<b>1,62</b>	<b>6,00</b>	<b>0,92</b>	<b>0,95</b>
(C <sub>15:0</sub> +C <sub>17:0</sub> )/C <sub>18:0</sub>	<b>0,66</b>	<b>1,23</b>	<b>0,43</b>	<b>0,73</b>	<b>0,75</b>	<b>0,16</b>	<b>0,01</b>	<b>0,09</b>	<b>0</b>	<b>0,15</b>

AG	Ballena franca austral (grasa)	Delfín oscuro (grasa)	Elefante marino (grasa)	Lobo marino de 1 pelo (grasa)	Lobo marino de 2 pelos (grasa)	Choi que (médula)	Choi que (yema de huevo)	Peludo (grasa)	Guanaco (médula)	Guanaco (grasa)
C <sub>15:1</sub>	0,04 ± 0,01									0,07 ± 0,01
C <sub>16:1</sub>	16,99 ± 0,24	38,11±2,07	10,12 ± 0,60	14,18 ± 3,33	13,46 ± 2,12	7,62 ± 0,06	0,81 ± 0,38	7,66 ± 0,87		2,18 ± 0,96
C <sub>17:1</sub>	0,90 ± 0,36	0,48 ± 0,37	0,75 ± 0,04	1,03 ± 0,25	0,06 ± 0,03	0,24 ± 0,02		0,18 ± 0,08		1,14 ± 0,37
C <sub>18:1n9</sub>	29,28 ± 0,76	32,60 ± 0,84	41,74 ± 1,20	40,42 ± 0,86	36,20 ± 0,76	24,73 ± 0,32	30,87 ± 4,50	49,92±0,98	38,03 ± 2,39	34,04 ± 1,58
C <sub>20:1n9</sub>	7,44 ± 0,24		9,19 ± 1,03	5,00 ± 2,62	6,58 ± 0,00	0,99 ± 0,67		0,30 ± 0,01	0,34 ± 0,23	7,36 ± 7,24
C <sub>22:1n9</sub>						1,37 ± 1,00				0,13 ± 0,02
C <sub>24:1n9</sub>	0,18 ± 0,01	0,56 ± 0,12	0,29 ± 0,25	0,41 ± 0,53	0,17 ± 0,07					0,05 ± 0,01
<b>ΣMUFA</b>	<b>56,14</b>	<b>75,03</b>	<b>62,54</b>	<b>61,50</b>	<b>53,60</b>	<b>35,06</b>	<b>31,67</b>	<b>58,07</b>	<b>38,18</b>	<b>46,23</b>
C <sub>16:1</sub> /C <sub>18:1</sub>	<b>0,58</b>	<b>1,17</b>	<b>0,24</b>	<b>0,35</b>	<b>0,37</b>	<b>0,31</b>	<b>0,03</b>	<b>0,15</b>	<b>0</b>	<b>0,06</b>
C <sub>18:2n6</sub>	1,75 ± 0,12	1,75 ± 1,43	1,07 ± 0,16	1,71 ± 0,42	2,83 ± 1,46	0,20 ± 0,05	31,56±6,09	9,97 ± 0,03	2,92 ± 0,16	1,90 ± 0,27
C <sub>18:3n3</sub>									1,67 ± 0,00	0,02 ± 0,01
C <sub>18:3n6</sub>	0,52 ± 0,01		0,19 ± 0,01	0,53 ± 0,28	0,32 ± 0,09	0,05 ± 0,01		2,25 ± 0,19		
C <sub>20:2</sub>	1,43 ± 0,04		2,25 ± 0,43	0,33 ± 0,14	1,19 ± 0,13	2,56 ± 0,13				0,15 ± 0,02
C <sub>20:3n3</sub>	0,06 ± 0,00				0,03 ± 0,01					0,18 ± 0,09
C <sub>20:3n6</sub>	1,30 ± 0,06	0,18 ± 0,06	0,29 ± 0,25	1,12 ± 0,27	0,27 ± 0,05					0,18 ± 0,05
C <sub>20:4n6</sub>	1,57 ± 0,05	1,25 ± 0,58	4,05 ± 0,56	0,87 ± 0,42	0,46 ± 0,11		0,25 ± 0,04			0,16 ± 0,05
C <sub>20:5n3</sub>	4,36 ± 0,14	0,37 ± 0,32	1,56 ± 0,08	1,40 ± 0,14	2,05 ± 0,44		0,11 ± 0,02			0,05 ± 0,02
C <sub>22:2</sub>					0,02 ± 0,00					
C <sub>22:5n3</sub>	2,07 ± 0,11	0,56 ± 0,03	2,00 ± 0,26	3,64 ± 0,64	1,90 ± 0,52					
C <sub>22:6n3</sub>	3,50 ± 0,17	1,95 ± 0,14	4,65 ± 0,72	6,04 ± 0,25	3,29 ± 1,31		0,22 ± 0,04			0,03 ± 0,00
<b>ΣPUFA</b>	<b>15,13</b>	<b>6,05</b>	<b>16,06</b>	<b>15,64</b>	<b>12,30</b>	<b>2,61</b>	<b>32,14</b>	<b>12,18</b>	<b>4,80</b>	<b>2,67</b>

## Animales terrestres:

Las muestras provenientes de médula y grasa de guanaco patagónico presentaron una proporción mayoritaria de SFAs, con altas proporciones relativas de los ácidos C<sub>16:0</sub> y C<sub>18:0</sub>. Para los MUFAs, se registró un elevado contenido de C<sub>18:1</sub>. La muestra de grasa de guanaco presentó un perfil más diverso respecto del tejido medular, destacándose la presencia de ácidos grasos impares (C<sub>15:0</sub>, C<sub>15:1</sub>, C<sub>17:0</sub> y C<sub>17:1</sub>), típicos de grasas de animales rumiantes (Colombini y Modugno 2009, Kedrowski 2009, Mayyas 2018). En Patagonia existen antecedentes de la presencia de C<sub>15:0</sub> y C<sub>17:0</sub> en médula y grasa de guanaco (Río Negro), en proporciones menores al 0,5% para médula (Maier y col. 2007) y menores al 2% para grasa (Chaile y col. 2018). Para la muestra de grasa de peludo, mamífero terrestre omnívoro, se registró un 50 % más de C<sub>18:1</sub> y C<sub>18:2</sub> respecto de las muestras de guanaco, lo que conlleva a que esta muestra sea la única en poseer un contenido mayor de MUFA y PUFA respecto de los SFA. Estudios previos realizados en grasa de piche (*Zaedyus pichiy*) (Boschin y col. 2011), mamífero perteneciente a la misma familia que el peludo, arrojaron resultados similares a los obtenidos para la grasa de peludo. La tabla 7 resume los porcentajes relativos de algunos ácidos grasos útiles para el cálculo de índices de referencia para las muestras de mamíferos terrestres analizadas y a modo de comparación, se muestran también, los reportados por otros autores. Las muestras de grasa y médula de guanaco analizadas presentaron índices C<sub>12:0</sub>/C<sub>14:0</sub>, C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub> y (C<sub>15:0</sub>+C<sub>17:0</sub>)/C<sub>18:0</sub> similares a los reportados por Chaile y col. 2018 para grasa de guanaco, mientras que el índice C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub> descripto para la muestra de grasa de peludo resultó mayor al informado por Boschin y col. 2011 para grasa de piche.

Tabla 7. Porcentajes relativos de ácidos grasos e índices de referencia de tejidos grasos de los mamíferos terrestres analizados y datos de literatura. <sup>1</sup>Chaile y col. 2018, <sup>2</sup>Boschín y col. 2011.

AG/Índice	Guanaco (médula)	Guanaco (grasa)	Guanaco (grasa) <sup>1</sup>	Peludo (grasa)	Piche (grasa) <sup>2</sup>
C <sub>12:0</sub>	0,49 ± 0,12	0,32 ± 0,24	0,4		
C <sub>14:0</sub>	3,53 ± 0,12	3,66 ± 0,39	4,0	1,87 ± 0,12	
C <sub>15:0</sub>		1,67 ± 0,14	1,9	0,15 ± 0,05	
C <sub>16:0</sub>	24,63 ± 0,94	20,52 ± 3,37	26,3	23,02 ± 0,27	19,3
C <sub>17:0</sub>		1,52 ± 0,24	1,8	0,21 ± 0,03	
C <sub>18:0</sub>	29,20 ± 3,23	21,44 ± 4,53	33,6	3,84 ± 1,21	4,9
C <sub>16:1</sub>		2,18 ± 0,96		7,66 ± 0,87	
C <sub>18:1n9</sub>	38,03 ± 2,39	34,04 ± 1,58	0,3	49,92 ± 0,98	58,0
C <sub>16:0</sub> /C <sub>18:0</sub>	<b>0,84</b>	<b>0,96</b>	<b>0,8</b>	<b>5,99</b>	<b>3,9</b>
C <sub>12:0</sub> /C <sub>14:0</sub>	<b>0,14</b>	<b>0,09</b>	<b>0,1</b>		

$(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$	<b>0,15</b>	<b>0,1</b>	<b>0,09</b>
$C_{16:1}/C_{18:1}$	<b>0,06</b>		<b>0,15</b>

En las muestras provenientes de choique, se registraron perfiles de ácidos grasos distintos a los identificados para mamíferos terrestres. La muestra de médula presentó una proporción relativa mayoritaria del ácido  $C_{16:0}$  (mayor a 50%) y un contenido relativo muy inferior de  $C_{18:0}$  (menor a 6%) lo que conduce a que el índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  sea elevado (8,5). Los reportes disponibles para este tipo de muestra exhiben un índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  muy inferior (2,4) (Maier y col. 2007) (tabla 8). Al presente no se han encontrado otros datos de literatura que permitan el cotejo de esta información. Para la muestra de yema de huevo de choique se identificaron altas proporciones de los ácidos  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$  y  $C_{18:1}$ , resultando un índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  de 1,6 semejante al informado por Boschín y col. 2011. La figura 63 muestra el cromatograma obtenido por GLC-FID de médula de choique.

Tabla 8. Porcentajes relativos de ácidos grasos e índices de referencia de médula y yema de huevo de choique analizadas y datos de literatura. <sup>1</sup>Maier y col. 2007, <sup>2</sup>Boschín y col. 2011.

<b>AG/Índice</b>	<b>Choique (médula)</b>	<b>Choique (médula)<sup>1</sup></b>	<b>Choique (yema de huevo)</b>	<b>Choique (yema de huevo)<sup>2</sup></b>
$C_{12:0}$				
$C_{14:0}$	1,55 ± 0,02	5,2	0,10 ± 0,04	
$C_{15:0}$	0,48 ± 0,04	1,5	0,04 ± 0,01	
$C_{16:0}$	50,54 ± 0,67	29,5	22,2 ± 0,99	26,3
$C_{17:0}$	0,46 ± 0,01	1,2	0,09 ± 0,02	
$C_{18:0}$	5,95 ± 0,07	12,2	13,67 ± 0,82	14,8
$C_{16:1}$	7,62 ± 0,06	6,8	0,81 ± 0,38	
$C_{18:1n9}$	24,73 ± 0,32	26,9	30,87 ± 4,50	47,2
$C_{16:0}/C_{18:0}$	<b>8,49</b>	<b>2,4</b>	<b>1,62</b>	<b>1,8</b>
$C_{12:0}/C_{14:0}$	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	
$(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$	<b>0,16</b>	<b>0,22</b>	<b>0,01</b>	
$C_{16:1}/C_{18:1}$	<b>0,31</b>	<b>0,25</b>	<b>0,03</b>	

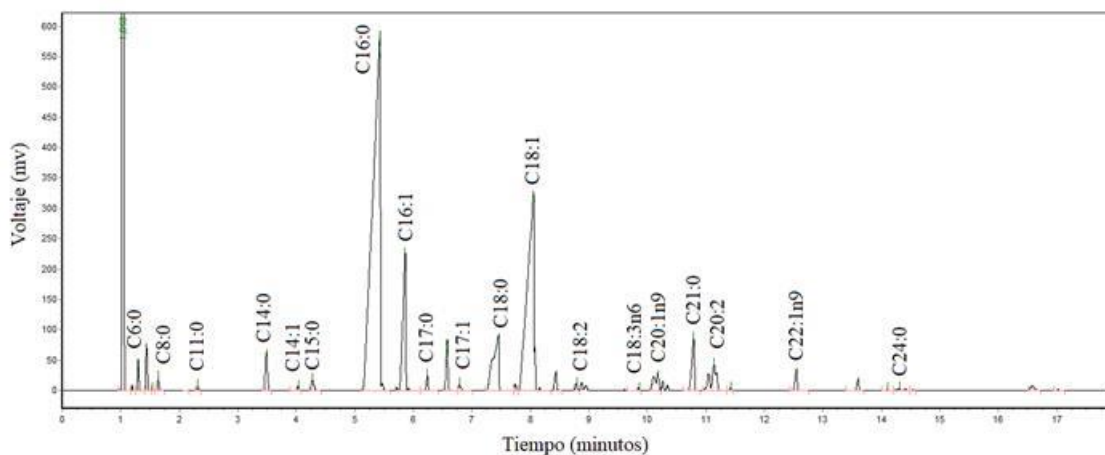


Figura 63. Cromatograma GLC-FID de médula de choique.

### Animales marinos:

En general, todas las muestras correspondientes a animales marinos presentaron altas proporciones relativas de los ácidos tetradecanoico (mirístico, C<sub>14:0</sub>), C<sub>16:0</sub>, hexadecenoico (palmitoleico, C<sub>16:1</sub>) y octadecenoico (C<sub>18:1</sub>), junto con menores cantidades relativas de los ácidos linoleico (C<sub>18:2</sub>), eicosenoico (C<sub>20:1n9</sub>), eicosatetraenoico (C<sub>20:4n6</sub>), eicosapentaenoico (EPA, C<sub>20:5n3</sub>), docosapentaenoico (DPA, C<sub>22:5n3</sub>) y docosahexaenoico (DHA, C<sub>22:6n3</sub>). Las altas proporciones de C<sub>14:0</sub>, C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:1</sub> y C<sub>18:1</sub>, junto con la presencia de EPA, DHA y DPA también han sido observadas en otras especies marinas como la ballena de Groenlandia (*Balaena mysticetus*) (Budge y col. 2008), diferentes especímenes de rorcuales europeos (*Balaenoptera physalus*, *Balaenoptera acutorostrata* y *Balaenoptera borealis*) (Blanco-Zubiaguirre y col. 2018), leopardo marino (*Hydrurga leptonyx*) (Guerrero y col. 2016), foca cangrejera (*Lobodon carcinophaga*) (Guerrero y Rogers 2017) y lobo marino del Cabo (*Arctocephalus pusillus pusillus*) (O Grahl-Nielsen y col. 2010). Por otro lado, se registraron diferencias en el contenido de PUFAs entre las especies marinas analizadas. La muestra de grasa de lobo marino de 2 pelos presentó el doble del contenido relativo de C<sub>18:2</sub> y la muestra de grasa de delfín oscuro presentó un 50 % menos de PUFAs respecto del resto de los tejidos analizados. La figura 64 muestra el cromatograma obtenido por GLC-FID de grasa de lobo marino de 1 pelo.

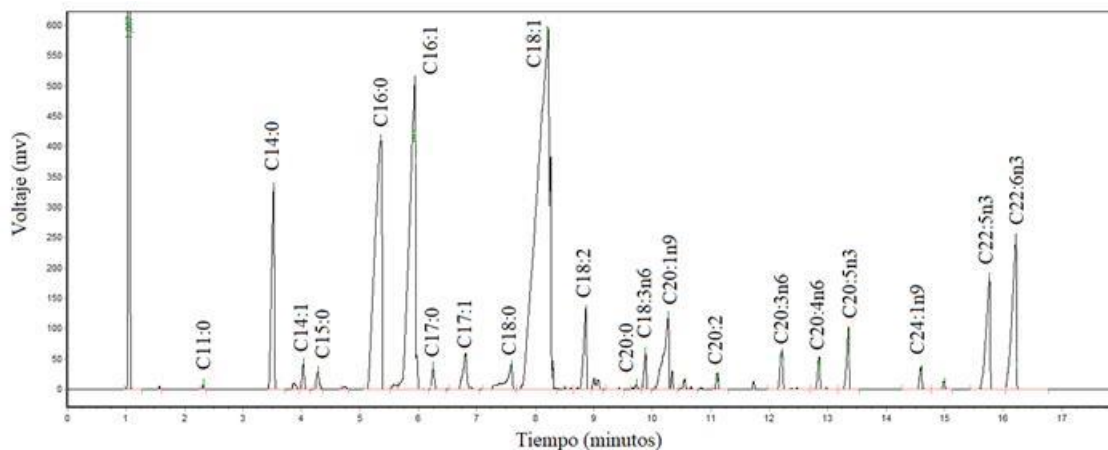


Figura 64. Cromatograma GLC-FID de la grasa de lobo marino de 1 pelo.

Al presente, se han encontrado algunos reportes sobre la composición lipídica de las especies marinas analizadas, sin embargo, la mayoría de ellos corresponden a estudios realizados en otras regiones (tablas 9 y 10). La muestra de grasa de ballena franca aquí estudiada, registró proporciones similares de SFAs y MUFAs respecto de las investigaciones realizadas por Marón y col. 2020 en grasa de ballena franca de la misma zona (Península Valdés). El contenido relativo de PUFAs obtenido también resultó inferior a las proporciones relativas de SFAs y MUFAs informadas en la literatura (Marón y col. 2020). Hay que tener en cuenta que, al analizar los perfiles de ácidos grasos de ballenas, estos podrían variar según el tamaño y la edad de los especímenes estudiados. En ejemplares grandes, las proporciones de EPA y DHA aumentan con la longitud del animal y para las crías durante la lactancia, existe una transferencia de estos ácidos grasos a través de la leche materna, lo que resulta en su acumulación en la grasa (Marón y col. 2020). Otros autores también señalan que la composición lipídica de especies marinas se ve afectada por la dieta, los efectos estacionales y geográficos (Grompone y col. 1990). Es importante señalar que el índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  obtenido (7,2) para la muestra de grasa de ballena franca analizada resultó mayor al reportado por Marón y col. 2020 (4,1).

Las muestras de grasa de delfín oscuro (*Lagenorhynchus obscurus*) y elefante marino (*Mirounga leonina*) presentaron un perfil de ácidos grasos muy similar a los informados en la literatura disponible, resultando así una correspondencia en la relación  $C_{16:0}/C_{18:0}$  (Best y col. 2003, O Grahl-Nielsen y col. 2010).

La muestra de grasa de lobo marino de 1 pelo (*Otaria flavescens*) registró una proporción de SFAs semejante a la informada en la bibliografía (Mécola y col. 1996), resultando así una proximidad en el valor del índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  para estas muestras. El contenido de MUFAs obtenido (61,50 %), en cambio, fue mayor al informado por estos autores (45,40 %); mientras que la proporción de PUFAs fue considerablemente menor (15,54 %) respecto de las investigaciones de Mécola y col. 1996, quienes registraron un valor de 33,20 %. La muestra de grasa de lobo marino de 2 pelos (*Arctocephalus australis*) presentó un perfil de ácidos grasos diferente a los datos de literatura disponibles (Grompone y col. 1990, Mécola y col. 1996), destacándose un contenido de PUFAs menor al informado, específicamente, la proporción de DHA obtenida para la muestra analizada (3,29 %) fue muy inferior a la registrada en aquellas investigaciones (15,00 y 20,30 %, respectivamente). Al igual que lo observado para otras especies marinas, la composición lipídica de los lobos marinos es influenciada por la dieta, los efectos estacionales y geográficos (Grompone y col. 1990).

Tabla 9. Porcentajes relativos de ácidos grasos e índices de referencia de tejidos grasos de los mamíferos marinos analizados y datos de literatura. <sup>1</sup> Marón y col. 2020, <sup>2</sup> O Grahl-Nielsen y col. 2010, <sup>3</sup> Best y col. 2003. PV: Península Valdés, SE: sureste, O.: Océano. n.i.: no informado.

AG/ Índice	Ballena franca	Ballena franca (PV) <sup>1</sup>	Delfín oscuro	Delfín oscuro (SE O. Atlántico) <sup>2</sup>	Elefante marino	Elefante marino (Sur O. Pacífico) <sup>3</sup>
C <sub>14:0</sub>	9,83 ± 0,42	6,04 ± 0,24	7,50 ± 0,31	8,00 ± 1,00	4,75 ± 0,37	2,8 ± 0,7
C <sub>15:0</sub>	0,53 ± 0,01	0,35 ± 0,02	1,10 ± 0,36	0,67 ± 0,05	0,41 ± 0,08	n.i.
C <sub>16:0</sub>	13,44 ± 0,06	10,83 ± 0,48	7,91 ± 2,42	7,80 ± 0,8	10,46 ± 3,97	7,9 ± 0,9
C <sub>17:0</sub>	0,70 ± 0,14	0,22 ± 0,02	0,20 ± 0,10	0,22 ± 0,05	1,13 ± 0,09	n.i.
C <sub>18:0</sub>	1,87 ± 0,35	2,65 ± 0,34	1,06 ± 0,60	0,90 ± 0,20	0,66 ± 0,31	2,2 ± 0,2
<b>SFA</b>	<b>27,30 ± 0,88</b>	<b>21,24 ± 0,75</b>	<b>18,97 ± 2,56</b>	<b>20,00</b>	<b>18,2 ± 3,87</b>	<b>15,00 ± 1,00</b>
C <sub>16:1</sub>	16,99 ± 0,24	15,63 ± 0,90	38,11 ± 2,07	33,00 ± 3,00	11,12 ± 1,37	7,6 ± 1,5
C <sub>18:1n9</sub>	29,28 ± 0,76	19,17 ± 0,33	32,60 ± 0,84	24,00 ± 2,00	43,13 ± 2,31	7,2 ± 0,4
<b>MUFA</b>	<b>56,14 ± 0,36</b>	<b>47,64 ± 0,45</b>	<b>75,03 ± 2,4</b>	<b>72,00</b>	<b>65,25 ± 3,90</b>	<b>73,00 ± 6,00</b>
C <sub>20:5n3</sub>	4,36 ± 0,14	8,95 ± 0,74	0,37 ± 0,32	1,9 ± 0,8	1,56 ± 0,08	2,2 ± 0,5
C <sub>22:6n3</sub>	3,50 ± 0,17	6,71 ± 0,46	1,95 ± 0,14	1,1 ± 0,7	4,65 ± 0,72	4,6 ± 0,9
<b>PUFA</b>	<b>15,13 ± 0,59</b>	<b>31,12 ± 0,63</b>	<b>6,05</b>	<b>8,00</b>	<b>16,27 ± 1,09</b>	<b>13,00 ± 2,00</b>
C <sub>16:0</sub> /C <sub>18:0</sub>	<b>7,2</b>	<b>4,1</b>	<b>7,5</b>	<b>8,7</b>	<b>3,2</b>	<b>3,6</b>
(C <sub>15:0</sub> +C <sub>17:0</sub> )/C <sub>18:0</sub>	<b>0,66</b>	<b>0,21</b>	<b>1,23</b>	<b>1,00</b>	<b>0,43</b>	
C <sub>16:1</sub> /C <sub>18:1</sub>	<b>0,58</b>	<b>0,79</b>	<b>1,17</b>	<b>1,38</b>	<b>0,24</b>	<b>1,05</b>

Tabla 10. Porcentajes relativos de ácidos grasos e índices de referencia de tejidos grasos de los mamíferos marinos analizados y datos de literatura. <sup>4</sup>Grompone y col. 1990. <sup>5</sup>Mécola y col. 1996. n.i.: no informado.

AG/ Índice	Lobo marino de 1 pelo	Lobo marino de 1 pelo (O. Pacífico) <sup>5</sup>	Lobo marino de 2 pelos	Lobo marino de 2 pelos (Uruguay) <sup>4</sup>	Lobo marino de 2 pelos (Perú) <sup>5</sup>
C <sub>14:0</sub>	4,82 ± 0,11	6,3	13,46 ± 2,46	5,4	4,5
C <sub>15:0</sub>	0,46 ± 0,05	0,4	0,65 ± 0,36	0,9	n.i.
C <sub>16:0</sub>	14,40 ± 1,70	11,4	16,93 ± 2,13	12,5	15,38
C <sub>17:0</sub>	0,95 ± 0,46	1,2	0,67 ± 0,64	n.i.	n.i.
C <sub>18:0</sub>	1,94 ± 1,11	1,7	1,75 ± 0,63	2,5	2,6
<b>SFA</b>	<b>22,84 ± 0,36</b>	<b>21,1</b>	<b>34,06 ± 5,36</b>	<b>22,7</b>	<b>22,47</b>
C <sub>16:1</sub>	14,18 ± 3,33	13,9	13,46 ± 2,12	7,3	8,1
C <sub>18:1n9</sub>	40,42 ± 0,86	31,5	36,20 ± 0,76	21,5	29,43
<b>MUFA</b>	<b>61,50 ± 0,72</b>	<b>45,4</b>	<b>53,60 ± 1,98</b>	<b>52,0</b>	<b>37,49</b>
C <sub>20:5n3</sub>	1,40 ± 0,14	6,4	1,90 ± 0,52	2,1	5,71
C <sub>22:6n3</sub>	6,04 ± 0,25	11,2	3,29 ± 1,31	15,0	20,30
<b>PUFA</b>	<b>15,64 ± 0,37</b>	<b>33,2</b>	<b>12,30 ± 3,52</b>	<b>25,3</b>	<b>33,91</b>
C <sub>16:0</sub> /C <sub>18:0</sub>	<b>7,4</b>	<b>6,7</b>	<b>9,67</b>	<b>5,0</b>	<b>5,9</b>
(C <sub>15:0</sub> +C <sub>17:0</sub> )/C <sub>18:0</sub>	<b>0,73</b>	<b>0,94</b>	<b>0,75</b>		
C <sub>16:1</sub> /C <sub>18:1</sub>	<b>0,35</b>	<b>0,44</b>	<b>0,37</b>	<b>0,34</b>	<b>0,27</b>

## Comparación entre la composición en ácidos grasos de animales terrestres y marinos

La figura 65 muestra la proporción de SFAs, MUFAs y PUFAs presentes en los tejidos grasos de los animales regionales analizados. A excepción del tejido graso proveniente del peludo (mamífero terrestre omnívoro), se registró una mayor proporción relativa de SFAs en las grasas de animales terrestres (mamíferos herbívoros y ave), en tanto que la proporción relativa de MUFAs y PUFAs fue mayor en las grasas de los mamíferos marinos. La muestra correspondiente a yema de huevo de choique presentó un contenido similar de SFAs, MUFAs y PUFAs.

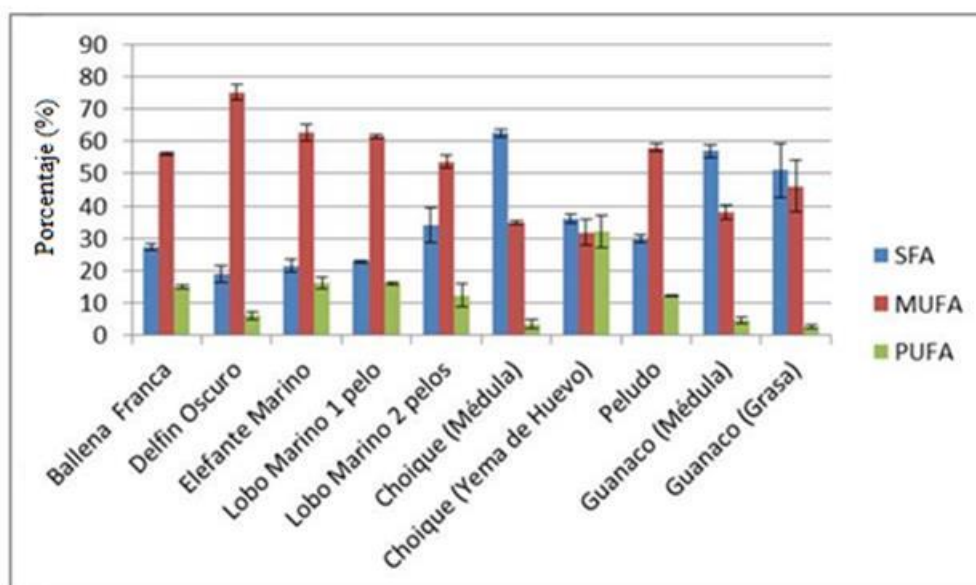


Figura 65. Proporciones de SFAs, MUFAs y PUFAs en las grasas de los animales analizados.

Datos de literatura indican que graficar relaciones entre índices de proporciones de ácidos grasos específicos que se degradan a velocidades similares, constituye una herramienta muy útil para distinguir entre distintos tipos de recursos naturales (Eerkens 2005, Malainey 1999). De esta manera, la figura 66 exhibe la relación entre los índices de los ácidos grasos  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$  para las especies analizadas. Todas las muestras provenientes de animales terrestres (mamíferos herbívoros, omnívoros y ave) se ubican en la parte inferior del gráfico, mientras que las muestras correspondientes a animales marinos presentan una ubicación central en el gráfico. Esto se debe a que los animales terrestres presentan una mayor proporción relativa de los ácidos  $C_{16:0}$  y  $C_{18:0}$ , en consecuencia, el índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  para las muestras de grasa y médula de guanaco y yema de huevo de choique es menor a 2 y el índice  $(C_{15:0}+C_{17:0})$

$/C_{18:0}$  es menor a 0,25 para todas ellas. Para las muestras de grasa de peludo y médula de choique, el índice  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  también es menor a 0,25; pero la relación  $C_{16:0}/C_{18:0}$  presenta valores mayores a 6. Efectivamente, la proporción del ácido  $C_{16:0}$  para estas muestras es considerablemente mayor que el contenido relativo de  $C_{18:0}$ . Los animales marinos también presentan una cantidad relativa muy inferior del ácido  $C_{18:0}$ , lo que conduce a obtener valores mayores de los índices  $C_{16:0}/C_{18:0}$  y  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  respecto de los animales terrestres. Asimismo, se observa una diferencia en la relación de estos índices para las muestras de médula y grasa de guanaco. Esta última presentó un valor del índice  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  superior al registrado para la muestra de médula. Esto podría estar indicando variaciones según el origen del tejido graso, pero para poder confirmarlo habría que realizar un análisis que involucre una mayor cantidad de ejemplares de cada especie.

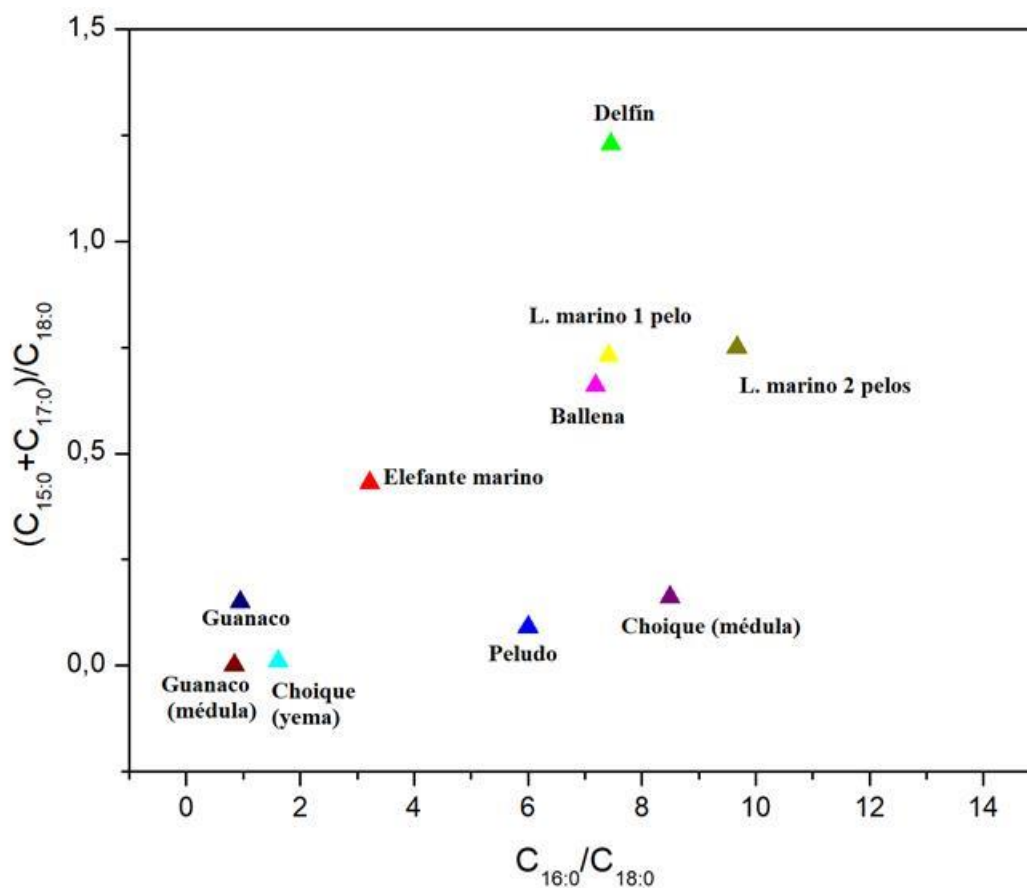


Figura 66. Relación entre los índices de los ácidos grasos  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$  de las muestras de grasas de los animales regionales analizadas.

### 3.1.2.2. Perfil de triglicéridos

La identificación de los triglicéridos (TAGs) presentes en muestras de recursos naturales proporciona una información muy útil dado que estos compuestos constituyen la mayor parte de las grasas y aceites de origen animal y vegetal. Este estudio complementa el análisis de ácidos grasos realizado por GC y permite posteriormente el cotejo de estos resultados con los perfiles de ácidos grasos y TAGs obtenidos de muestras arqueológicas. La tabla 11 describe los TAGs identificados por HPLC-MS en la muestra de grasa de guanaco. Como los antecedentes arqueofaunísticos señalan al guanaco patagónico como la presa más consumida y aprovechada por los cazadores-recolectores, se seleccionó esta muestra para la obtención del perfil de TAGs. Todos ellos están comprendidos en el rango de  $m/z$  680–1000 y el error para todos los TAGs está dentro de las 10 ppm. El tiempo de retención de cada TAG se rige por el número equivalente de carbono (ECN), el cual se define como  $ECN = CN - 2DB$ , donde CN es el número de átomos de carbono y DB es el número de dobles enlaces (Lísa y Holčapek 2008). La identificación de los ácidos grasos se realizó considerando los iones de fragmentación detectados. Datos de literatura muestran que las pérdidas de la cadena acílica en las posiciones 1  $[M-R_1CH_2CO_2H]^+$  y 3  $[M-R_3CH_2CO_2H]^+$  están energéticamente más favorecidas que la pérdida en la posición 2  $[M-R_2CH_2CO_2H]^+$  (Blanco- Zubiaguirre y col. 2018, Saliu y col. 2014). En las condiciones empleadas, la ionización por electrospray (ESI) proporcionó aductos de TAGs de sodio  $[M+Na]^+$  y amonio  $[M+NH_4]^+$  como los picos base más comunes. Las especies de TAGs fueron identificadas por la interpretación del patrón de fragmentación característico MS/MS del aducto  $[M+NH_4]^+$ . Por ejemplo, la fragmentación del ion aducto  $[M+NH_4]^+$  a  $m/z$  876,8015 da como resultado dos iones de fragmentación a  $m/z$  577,5 y 603,5 que corresponden a la pérdida de los ácidos C<sub>18:1</sub> y C<sub>16:0</sub>, respectivamente. Se asignan como  $[C16:0-C18:1]^+$  y  $[C18:1-C18:1]^+$  (figura 67).

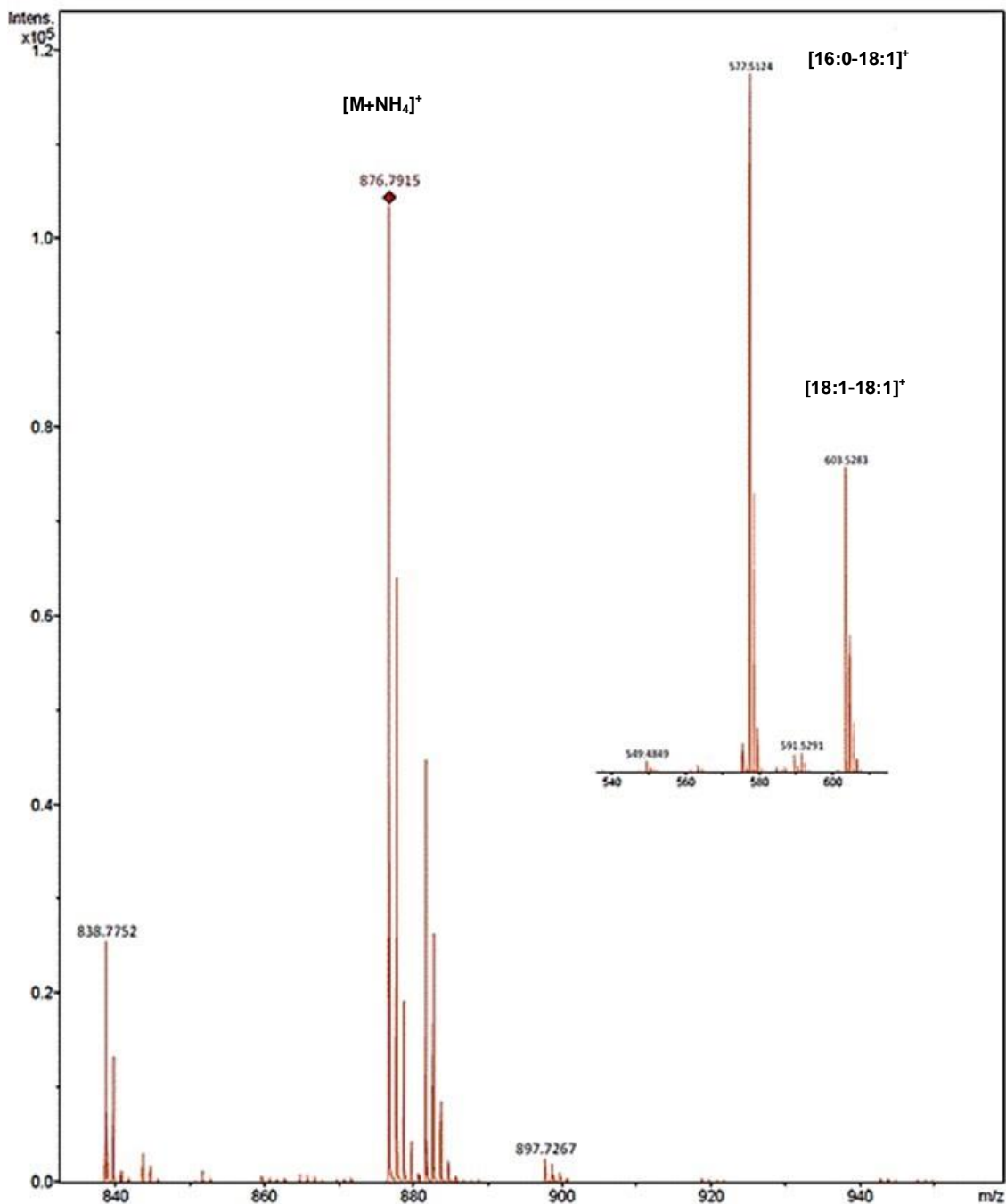


Figura 67. Espectro de masa del TAG: 18:1-16:0-18:1 identificado en la muestra de grasa de guanaco.

Tabla 11. Perfil de TAGs identificados por HPLC-MS en la muestra de grasa de guanaco. CN:i: Número de carbonos e insaturaciones. ECN: Número de átomos de carbono corregidos por el número de dobles enlaces. M: Masa molecular.  $[M-R_xCH_2CO_2H]^+$ : iones fragmentados.

Fórmula	CN:i	ECN	TAG	$[M+NH_4]^+$	$[M-R_1CH_2CO_2H]^+$	$[M-R_2CH_2CO_2H]^+$	$[M-R_3CH_2CO_2H]^+$
C <sub>41</sub> H <sub>78</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>38:0</sub>	38	12:0-12:0-14:0	684,6138	467,4	467,4	439,4
			12:0-10:0-16:0				411,3
C <sub>43</sub> H <sub>80</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>40:1</sub>	38	14:0-10:0-16:1	710,6294	465,4	521,4	439,4
C <sub>43</sub> H <sub>82</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>40:0</sub>	40	12:0-12:0-16:0	712,6450	495,4	495,4	439,4

			16:0-10:0-14:0		439,4	523,5	467,4
			14:0-12:0-14:0		467,4	495,4	467,4
C <sub>44</sub> H <sub>84</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>41:0</sub>	41	15:0-12:0-14:0	726,6606	467,4	509,5	481,4
			16:0-15:0-10:0		453,4	467,4	537,5
			14:0-10:0-17:0		481,4	537,5	439,4
C H <sub>84</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>42:1</sub>	40	18:1-10:0-14:0	738,6606	439,4	549,4	493,4
C <sub>45</sub> H <sub>86</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>42:0</sub>	42	14:0-12:0-16:0	740,6763	495,4	523,5	467,4
			15:0-13:0-14:0		481,4	509,5	495,4
			16:0-13:0-13:0		467,4	509,5	509,5
			18:0-10:0-14:0		439,4	551,5	495,4
C <sub>46</sub> H <sub>86</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>43:1</sub>	41	10:0-17:0-16:1	752,6763	563,4	465,4	481,4
			18:1-10:0-15:0		453,4	563,4	493,4
			12:0-13:0-18:1		535,5	521,4	453,4
			16:0-13:0-14:1		479,4	521,4	509,4
			16:1-13:0-14:0		481,4	521,4	507,4
C <sub>46</sub> H <sub>88</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>43:0</sub>	43	14:0-14:0-15:0	754,6919	509,5	509,5	495,4
			16:0-13:0-14:0		481,4	523,5	509,5
			16:0-12:0-15:0		481,4	537,5	495,4
			16:0-17:0-10:0		481,4	467,4	565,5
			12:0-13:0-18:0		537,5	523,5	453,4
			16:0-11:0-16:0		481,4	551,5	481,4
C <sub>47</sub> H <sub>86</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:2</sub>	40	18:1-10:0-16:1		465,4	575,5	493,4
C <sub>47</sub> H <sub>88</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:1</sub>	42	18:1-10:0-16:0	766,6919	467,4	577,5	493,4
			18:1-14:0-12:0		467,4	521,4	549,5
C <sub>47</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:0</sub>	44	14:0-14:0-16:0	768,7076	523,5	523,5	495,4
			16:0-10:0-18:0		495,4	579,5	467,4
			16:0-12:0-16:0		495,4	551,5	495,4
			14:0-15:0-15:0		523,5	509,5	509,5
C <sub>48</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>45:1</sub>	43	16:1-14:0-15:0	780,7076	509,4	535,4	521,4
			15:0-12:0-18:1		521,4	563,4	481,4
			16:1-13:0-16:0		509,4	549,4	507,4
			18:1-10:0-17:0		481,4	591,5	493,4
			16:1-12:0-17:0		509,4	563,4	493,4
C <sub>48</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>45:0</sub>	45	16:0-14:0-15:0	782,7232	509,4	537,5	523,5
			16:0-17:0-12:0		509,4	495,4	565,5
			14:0-14:0-17:0		537,4	537,4	495,4
			16:0-16:0-13:0		509,4	509,4	551,5
			14:0-13:0-18:0		537,4	551,5	481,4
C <sub>49</sub> H <sub>88</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:3</sub>	40	18:1-14:1-14:1	790,6919	491,4	547,5	547,5
			16:1-14:1-16:1		519,4	547,5	519,4
			18:1-10:0-18:2		491,4	601,5	493,4
C <sub>49</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:2</sub>	42	16:1-14:0-16:1	792,7076	521,5	547,5	521,5
			18:1-10:0-18:1		493,4	603,5	493,4
			16:1-18:1-12:0		521,5	493,4	575,5

C <sub>49</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C46:1	44	16:0-14:0-16:1	794,7232	521,5	549,5	523,5
			15:0-15:0-16:1		535,5	535,5	523,5
			14:0-18:1-14:0		549,5	495,4	549,5
			12:0-18:0-16:1		577,5	493,4	523,5
			16:0-18:1-12:0		521,5	495,4	577,5
			15:0-17:1-14:0		535,5	509,5	549,5
			18:1-18:0-10:0		495,5	493,4	605,5
C <sub>49</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C46:0	46	16:0-14:0-16:0	796,7389	523,5	551,5	523,5
			15:0-15:0-16:0		537,5	537,5	523,5
			14:0-18:0-14:0		551,5	495,4	551,5
			12:0-18:0-16:0		579,5	495,4	523,5
			17:0-14:0-15:0		509,4	551,5	537,5
C <sub>50</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C47:2	43	16:1-15:0-16:1	806,7232	535,5	547,5	535,5
			16:0-13:0-18:2		533,4	575,5	509,4
			18:1-13:0-16:1		507,4	575,5	535,5
			17:1-13:0-17:1		521,4	575,4	521,4
			17:0-12:0-18:2		519,4	589,5	509,4
C <sub>50</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C47:1	45	18:1-13:0-16:0	808,7389	509,4	577,5	535,4
			16:0-14:0-17:1		535,5	563,5	523,4
			18:1-14:0-15:0		509,4	563,5	549,5
			15:0-17:1-15:0		549,5	523,5	549,5
			13:0-17:0-17:1		577,5	521,5	523,4
			12:0-17:0-18:1		591,5	521,5	509,4
C <sub>51</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C48:4	40	16:1-14:0-18:3	816,7076	545,5	571,5	521,5
			16:1-14:1-18:2		545,5	573,5	519,4
			18:2-12:0-18:2		519,4	599,5	519,4
C <sub>51</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C48:3	42	16:1-16:1-16:1	818,7232	547,5	547,5	547,5
			16:0-18:3-14:0		545,5	523,5	573,5
			16:1-18:2-14:0		547,5	521,4	573,4
			12:0-18:1-18:2		601,5	519,4	521,4
C <sub>51</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C48:2	44	18:1-14:0-16:1	820,7389	521,5	575,5	549,5
			16:1-16:0-16:1		549,5	547,5	549,5
			18:1-12:0-18:1		521,5	603,5	521,5
			16:1-15:0-17:1		549,5	561,5	535,5
			16:1-15:1-17:0		549,5	561,5	533,5
			15:0-18:2-15:0		561,5	523,5	561,5
			16:0-18:2-14:0		547,5	523,5	575,5
			18:0-12:0-18:2		519,4	603,5	523,5
C <sub>51</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C48:1	46	16:0-14:0-18:1	822,7545	549,5	577,5	523,5
			18:1-15:0-15:0		523,5	563,5	563,5
C <sub>51</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C48:0	48	16:0-16:0-16:0	824,7702	551,5	551,5	551,5
			16:0-14:0-18:0		551,5	579,5	523,5
			15:0-18:0-15:0		565,5	523,5	565,5
			17:0-15:0-16:0		537,5	565,5	551,5
C <sub>52</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C49:3	43	16:1-15:0-18:2	832,7389	561,5	573,5	535,5

			18:3-14:0-17:0		537,5	587,5	545,5
			18:3-15:0-16:0		537,5	573,5	559,5
			16:1-17:1-16:1		561,5	547,5	561,5
C <sub>52</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C49:2	45	16:0-17:1-16:1	834,7545	561,5	549,5	563,5
			16:1-15:0-18:1		563,5	575,5	535,4
			18:1-14:0-17:1		535,5	589,5	549,5
			16:1-16:1-17:0		563,5	563,5	547,5
			18:1-18:1-13:0		535,5	535,5	603,5
			18:2-18:0-13:0		537,5	533,4	603,5
C <sub>52</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C49:1	47	16:0-15:0-18:1	836,7702	563,5	577,5	537,5
			16:0-17:1-16:0		563,5	551,5	563,5
			14:0-18:1-17:0		591,4	537,5	549,4
			13:0-18:1-18:0		605,5	537,5	535,4
C <sub>52</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C49:0	49	16:0-15:0-18:0	838,7858	565,5	579,5	537,5
			16:0-16:0-17:0		565,5	565,5	551,5
			18:0-14:0-17:0		537,5	593,6	551,5
C <sub>53</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C50:4	42	16:1-16:1-18:2	844,7389	573,4	573,4	547,4
			16:1-16:0-18:3		573,4	571,4	549,4
			20:3-14:0-16:1		521,5	599,5	573,5
			12:0-20:3-18:1		627,5	521,5	545,5
			20:4-15:0-15:0		523,5	585,5	585,5
			20:4-14:0-16:0		523,5	599,5	571,5
			14:0-18:2-18:2		599,5	547,4	547,4
C <sub>53</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C50:3	44	18:1-14:0-18:2	846,7545	547,5	601,5	549,5
			16:0-18:3-16:0		573,4	551,5	573,4
C <sub>53</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C50:1	48	16:0-16:0-18:1	850,7858	577,5	577,5	551,5
			18:0-14:0-18:1		549,5	605,6	551,5
			15:0-15:0-20:1		591,5	591,5	523,5
			15:0-17:0-18:1		591,5	563,4	551,5
C <sub>53</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C50:0	50	16:0-18:0-16:0	852,8015	579,5	551,5	579,5
			17:0-15:0-18:0		565,5	593,6	551,5
			18:0-14:0-18:0		551,5	607,5	551,5
C <sub>54</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C51:3	45	15:0-18:1-18:2	860,7701	601,5	561,4	563,5
			16:1-17:0-18:2		589,5	573,5	563,5
			14:0-20:3-17:0		615,5	537,5	573,5
			15:0-20:3-16:0		601,5	537,5	587,5
C <sub>54</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C51:2	47	16:0-17:1-18,1	862,7858	589,5	577,5	563,5
			18:1-15:0-18:1		563,5	603,5	563,5
			18:0-15:0-18:2		561,5	603,5	565,5
C <sub>54</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C51:1	49	18:0-15:0-18:1	864,8015	563,5	605,6	565,5
			18:1-17:0-16:0		565,5	577,5	591,5
			20:1-14:0-17:0		537,5	619,6	577,5
			15:0-20:1-16:0		605,6	537,5	605,6
C <sub>54</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C51:0	51	18:0-17:0-16:0	866,8171	565,5	579,5	593,6

			18:0-15:0-18:0		565,5	607,6	565,5
$C_{55}H_{96}O_6$	C52:5	42	18:2-16:1-18:2	870,7545	573,5	599,5	573,5
			18:3-16:1-18:1		575,5	599,5	571,5
			20:4-18:1-14:0		549	571,5	625
			20:3-18:2-14:0		547	573	625
			20:4-16:0-16:1		549,5	597,5	599,5
			18:3-16:0-18:2		575,5	597,5	573,5
$C_{55}H_{98}O_6$	C52:4	44	18:2-16:0-18:2	872,7702	575,5	599,5	575,5
			18:1-16:0-18:3		573,5	599,5	577,5
			18:1-16:1-18:2		573,4	601,4	575,4
			18:0-16:1-18:3		571,4	601,4	577,5
$C_{55}H_{100}O_6$	C52:3	46	16:0-20:3-16:0	874,7858	601,5	551,5	601,5
			18:0-18:3-16:0		573,5	579,5	601,5
			18:2-16:0-18:1		577,5	601,5	575,5
$C_{55}H_{102}O_6$	C52:2	48	18:1-16:0-18:1	876,8015	577,5	603,5	577,5
$C_{55}H_{104}O_6$	C52:1	50	18:1-16:0-18:0	878,8171	579,5	605,6	577,5
			16:0-20:1-16:0		605,6	551,5	605,6
$C_{55}H_{106}O_6$	C52:0	52	18:0-16:0-18:0	880,8328	579,5	607,6	579,5
			17:0-17:0-18:0		593,5	593,5	579,5
			16:0-20:0-16:0		607,5	551,5	607,5
$C_{56}H_{106}O_6$	C53:1	51	18:0-17:0-18:1	892,8328	591,5	605,6	593,6
			16:0-20:1-17:0		619,5	565,6	605,5
$C_{57}H_{100}O_6$	C54:5	44	18:1-18:2-18:2	898,7858	599,5	601,5	601,5
			20:3-16:1-18:1		575,5	627,5	599,5
			18:0-18:3-18:2		597,5	603,5	601,5
$C_{57}H_{102}O_6$	C54:4	46	18:1-18:2-18:1	900,8015	601,5	603,5	601,5
			18:1-20:3-16:0		601,5	577,5	627,5
			18:0-18:2-18:2		599,5	603,5	603,5
$C_{57}H_{104}O_6$	C54:3	48	18:1-18:1-18:1	902,8171	603,5	603,5	603,5
$C_{57}H_{106}O_6$	C54:2	50	18:1-18:0-18:1	904,8328	605,6	603,5	605,6
			18:1-16:0-20:1		605,5	631,5	577,5
$C_{57}H_{108}O_6$	C54:1	52	18:0-18:1-18:0	906,8484	605,6	607,6	605,6
			20:0-18:1-16:0		577,5	607,6	633,5
$C_{57}H_{110}O_6$	C54:0	54	18:0-18:0-18:0	908,8641	607,6	607,6	607,6
			16:0-18:0-20:0		635,6	607,5	579,5
			16:0-22:0-16:0		635,5	551,5	635,5
$C_{58}H_{108}O_6$	C55:2	51	18:1-17:0-20:1	918,8484	619,5	631,5	591,5
$C_{58}H_{110}O_6$	C55:1	53	18:1-16:0-21:0	920,8641	621,5	647,6	577,5
			18:1-17:0-20:0		621,5	633,5	591,5
			18:0-17:0-20:1		619,5	633,5	593,5
$C_{58}H_{112}O_6$	C55:0	55	18:0-21:0-16:0	922,8797	621,5	579,4	649,6
			20:0-17:0-18:0		593,5	635,6	621,5
			23:0-16:0-16:0		551,5	649,6	649,6
			18:0-20:0-17:0		621,5	593,5	635,6

$C_{59}H_{112}O_6$	C56:1	54	18:0-20:0-18:1	934,8797	633,6	605,6	635,6
			22:0-16:0-18:1		577,5	661,6	635,6
			18:0-20:1-18:0		633,6	607,6	633,6
$C_{59}H_{114}O_6$	C56:0	56	18:0-20:0-18:0	936,8954	635,6	607,6	635,6
			20:0-16:0-20:0		607,6	663,6	607,6
			18:0-16:0-22:0		635,5	663,6	579,5
			18:0-15:0-23:0		635,5	677,5	565,5
			16:0-16:0-24:0		663,6	663,6	551,5
$C_{60}H_{112}O_6$	C57:2	53	18:1-18:1-21:0	946,8797	647,6	647,6	603,5
$C_{60}H_{114}O_6$	C57:1	55	18:0-18:1-21:0	948,8953	647,5	649,5	605,5
			18:1-16:0-23:0		649,5	675,6	577,5
			18:1-17:0-22:0		649,6	661,6	591,5
			18:0-15:0-24:1		647,5	689,5	565,5
			18:1-16:0-23:0		649,5	675,6	577,5
			18:1-15:0-24:0		649,5	689,5	563,3
$C_{60}H_{116}O_6$	C57:0	57	18:0-18:0-21:0	950,9110	649,6	649,6	607,5
			17:0-20:0-20:0		663,6	621,5	621,5
			16:0-20:0-21:0		677,6	621,5	607,5
			18:0-16:0-23:0		649,6	677,6	579,5
			18:0-17:0-22:0		649,6	663,6	593,5
			17:0-16:0-24:0		663,6	677,6	565,5
$C_{61}H_{114}O_6$	C58:2	54	18:1-22:0-18:1	960,8954	661,6	603,5	661,6
			18:0-22:0-18:2		659,6	603,5	663,5
			18:0-22:1-18:1		659,6	605,5	661,5
			24:1-16:0-18:1		577,5	687,6	661,5
$C_{61}H_{116}O_6$	C58:1	56	18:0-22:0-18:1	962,9109	661,6	605,5	663,6
			23:0-18:1-17:0		591,5	663,6	675,5
			24:1-17:0-17:0		579,5	675,5	675,5
			24:0-18:1-16:0		577,5	663,6	689,6
			24:1-18:0-16:0		579,5	661,6	689,6
			20:1-20:0-18:0		635,5	633,5	661,5
			20:0-20:0-18:1		633,5	633,5	663,6
$C_{61}H_{118}O_6$	C58:0	58	20:0-20:0-18:0	964,9267	635,6	635,6	663,6
			22:0-20:0-16:0		607,6	635,6	691,6
			18:0-22:0-18:0		663,6	607,6	663,6
			24:0-18:0-16:0		579,5	663,6	691,6
			24:0-17:0-17:0		579,5	677,5	677,5
$C_{62}H_{116}O_6$	C59:2	55	18:1-18:1-23:0	974,9109	675,6	675,6	603,5
			18:1-20:1-21:0		675,6	647,5	631,5
$C_{62}H_{118}O_6$	C59:1	57	18:0-18:1-23:0	976,9266	675,6	677,6	605,5
			20:0-18:1-21:0		647,5	677,6	633,5
			20:1-18:0-21:0		649,5	675,6	633,5
			17:0-18:1-24:0		689,6	677,6	591,5
$C_{62}H_{120}O_6$	C59:0	59	18:0-18:0-23:0	978,9432	677,6	677,6	607,5

C <sub>63</sub> H <sub>118</sub> O <sub>6</sub>	C60:2	56	18:1-18:1-24:0	988,9266	689,6	689,6	603,5
			16:0-20:1-24:1		715,5	661,5	605,5
			18:0-20:1-22:1		687,5	661,5	633,5
C <sub>63</sub> H <sub>122</sub> O <sub>6</sub>	C60:0	60	18:0-18:0-24:0	992,9580	691,6	691,6	607,5
C <sub>63</sub> H <sub>120</sub> O <sub>6</sub>	C60:1	58	18:0-18:1-24:0	990,9422	689,6	691,6	605,5
			20:0-18:1-22:0		661,6	691,6	633,5
			16:0-20:1-24:0		717,6	663,6	605,5

Los TAGs identificados en la muestra de grasa de guanaco confirman los resultados obtenidos por GLC-FID (tabla 6). El perfil obtenido es muy amplio, con TAGs en el rango de ECN 38 a 60. Se identificaron mayormente TAGs formados por SFAs y MUFAs y se observa un predominio de TAGs conformados por los ácidos C<sub>15:0</sub>, C<sub>16:0</sub>, C<sub>17:0</sub>, C<sub>17:1</sub>, C<sub>18:0</sub> y C<sub>18:1</sub>, aunque también se han registrado TAGs formados por SFAs y MUFAs mayores a 20 átomos de carbono. Dado que al presente no se han encontrado reportes sobre el perfil de TAGs de animales rumiantes de la región patagónica ni tampoco sudamericanos, se han comparado los resultados obtenidos con reportes de animales rumiantes del continente europeo. Los datos de literatura recopilados muestran que las grasas de rumiantes contienen TAGs con rangos más restringidos (ECN 42 a 54 para bovinos y ECN 44 a 54 para ovinos) (Regert 2011) que el obtenido para la muestra de grasa de guanaco aquí analizada (ECN 38 a 60). Específicamente, una diferencia importante se observa en los TAGs identificados en el rango de ECN 54 a 60, donde la grasa de guanaco presentó TAGs conformados por SFAs de cadena larga mayor a 20 átomos de carbono (C<sub>20:0</sub> a C<sub>24:0</sub>) y MUFAs tales como C<sub>20:1</sub>, C<sub>22:1</sub> y C<sub>24:1</sub>, los cuales no han sido informados en los reportes disponibles de animales rumiantes del continente europeo (Mottram y col. 2001, Romanus y col. 2007). Estas referencias tampoco han informado la presencia de TAGs conformados por PUFAs como los ácidos C<sub>20:3</sub> y C<sub>20:4</sub> que sí fueron identificados en la grasa de guanaco. En cuanto a las similitudes, la grasa de guanaco registró TAGs conformados por los ácidos C<sub>16:0</sub> y C<sub>18:0</sub> y ácidos grasos de cadena impar (C<sub>15:0</sub> y C<sub>17:0</sub>) como el TAG C<sub>16:0</sub>-C<sub>17:0</sub>-C<sub>18:0</sub> y/o su isómero posicional (Mottram y col. 2001) y los TAGs C<sub>18:0</sub>-C<sub>18:0</sub>-C<sub>18:0</sub> (tristearina) y C<sub>18:0</sub>-C<sub>18:0</sub>-C<sub>18:1</sub> (Romanus y col. 2007), reportados como biomarcadores característicos de grasas de animales rumiantes (bovinos y ovinos).

## Conclusiones:

El uso combinado de las técnicas de DRX, FRX y FTIR-ATR permitió la caracterización mineralógica de la mayoría de los afloramientos naturales estudiados. Para las muestras rojas, el Fe fue el cromóforo identificado. Esto se comprobó para todas las muestras estudiadas, independientemente del lugar de origen de cada una de ellas (provincias de Santa Cruz y Chubut). Para los afloramientos verdes, la celadonita fue el mineral identificado como responsable de impartir esta coloración solamente en 2 muestras (muestra 10-Chubut y muestra 18-Santa Cruz). En aquellas en las que no se identificó este mineral ni otro que aporte una tonalidad verdosa, la presencia de Fe, elemento que es común para celadonita y/o glauconita, permite plantear la posibilidad de que estos 2 minerales podrían formar parte de estas muestras. Sin embargo, las técnicas de DRX y FTIR-ATR no permitieron verificar su presencia. En 2 de las 3 muestras amarillas estudiadas, se identificaron los componentes responsables de dicha coloración. La muestra 11 es un ocre amarillo y la muestra 17 presentó natrojarosita y goethita, minerales que naturalmente presentan este color. En la única muestra blanca analizada, la heulandita junto con albita y cuarzo fueron los minerales blancos identificados.

La cantidad de lípidos registrada en los afloramientos naturales (inferior a 1 mg/g de muestra) revela que es común hallar materia orgánica en los sedimentos naturales. Generalmente, ésta proviene de fuentes animales, vegetales y/o bacterianas. El análisis por GLC-FID y GC-MS permitió la identificación de los ácidos grasos presentes en las fracciones orgánicas de estas muestras, siendo los SFAs los mayoritarios y dentro de este grupo los ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> y ácidos mayores a 20 carbonos los principales. Dentro de los MUFAs el ácido C<sub>18:1</sub> fue el más abundante.

Este banco de datos conformado por 22 muestras de afloramientos naturales, recolectadas en su mayoría en la provincia de Chubut, constituye el primer estudio en donde se reporta la caracterización inorgánica y orgánica de fuentes naturales en esta provincia.

Para las muestras de grasas de animales regionales, el análisis por GLC-FID permitió la identificación de los perfiles de ácidos grasos. Los animales terrestres, en su mayoría, presentaron una mayor proporción de SFAs, mientras que los animales marinos se caracterizaron por una proporción mayoritaria de MUFAs y la presencia de ácidos grasos omega 3 (EPA, DPA y DHA). El gráfico de los índices  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$  (figura 62) para los tejidos grasos analizados mostró que a partir de éstos es posible distinguir entre distintos tipos de recursos. Las muestras provenientes de animales terrestres presentaron una relación  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  inferior a 0,25, mientras que las muestras correspondientes a animales marinos registraron una relación  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  con valores comprendidos entre 0,4 y 0,75. La muestra de grasa de delfín registró un valor superior a 0,75.

La identificación de TAGs por HPLC-MS en la muestra de grasa de guanaco reveló cómo están distribuidos los ácidos grasos que conforman esta clase de lípidos. Se identificaron TAGs conformados por ácidos grasos impares ( $C_{15:0}$  y  $C_{17:0}$ ) y otros TAGs reportados como biomarcadores típicos de animales rumiantes en otras especies como ovinos y bovinos (Ejemplo: 18:0-18:0-18:0, 16:0-17:0-18:0 y/o su isómero posicional). Asimismo, se registró la presencia de TAGs conformados por ácidos grasos mayores a 20 carbonos (SFA, MUFA y PUFA), los cuales no han sido informados en las otras especies mencionadas. Esto podría indicar que estos TAGs son exclusivos del guanaco patagónico, pero para poder confirmar esta hipótesis habría que realizar un análisis que involucre una mayor cantidad de especímenes. Al presente, tampoco se han encontrado reportes que permitan ampliar el cotejo de esta información.

El análisis de TAGs en grasa de guanaco patagónico constituye el primer reporte sobre la caracterización de estos lípidos en animales autóctonos de Patagonia y aporta una información sumamente útil para cotejar posteriormente con los perfiles de TAGs obtenidos en las muestras arqueológicas.

### **3.2. Artefactos y pigmentos en sitios de ocupación**

En Península Valdés se han identificado más de 20 sitios arqueológicos que comprendían bases residenciales, campamentos transitorios y localizaciones. En estos sitios de ocupación los cazadores-recolectores realizaban múltiples actividades desde la caza y faena de una determinada presa hasta la confección de implementos no estrictamente relacionados con la subsistencia, como placas grabadas y adornos personales. En los sitios se constató la presencia de artefactos cerámicos, instrumentos líticos, pigmentos y piedras tanto locales como no locales (como basaltos y/o obsidianas) (Gómez Otero 2007). Todos los materiales fueron hallados en contextos de superficie, en ambientes de dunas y con alta exposición a las condiciones ambientales. Los fechados de contextos cerámicos son muy escasos, la datación más antigua registrada en Península Valdés sobre carbón es de  $880 \pm 60$   $^{14}\text{C}$  años AP (Schuster 2015). Como ya se ha mencionado en la Introducción, el hallazgo de artefactos de molienda junto a las piezas cerámicas, podría indicar que estas piezas habrían sido utilizadas para el procesamiento de plantas (Gómez Otero 2008), aunque posteriormente, en función de la morfología de las piezas y estudios isotópicos se sugirió que las cerámicas también habrían sido utilizadas para la elaboración, almacenamiento y cocción de otros alimentos que incluían carne de mamíferos terrestres y/o animales marinos (Schuster 2014). Los artefactos estudiados en este trabajo fueron hallados en 5 sitios de Península Valdés (figura 68) y comprenden 1 molino plano de piedra pulida con restos de pigmentos rojo y negro (21) hallado en el sitio “El Progreso 2” y 5 muestras de cerámicas correspondientes a fragmentos de vasijas con y sin engobe, halladas en los sitios “La Armonía 2” (22), “Baliza Punta Cero” (23), “Punta Delgada” (24 y 25) y “Las Ollas 1” (26). De este último sitio, también se analizó una bolita de pigmento rojo claro (27), que podría haberse utilizado con diferentes fines como, por ejemplo, en el engobe exterior de cerámicas, pintura corporal o de cueros. Dado que no se ha constatado la presencia de pinturas rupestres en Península Valdés se descarta que estos pigmentos hayan sido preparados para utilizarlos con esta finalidad.

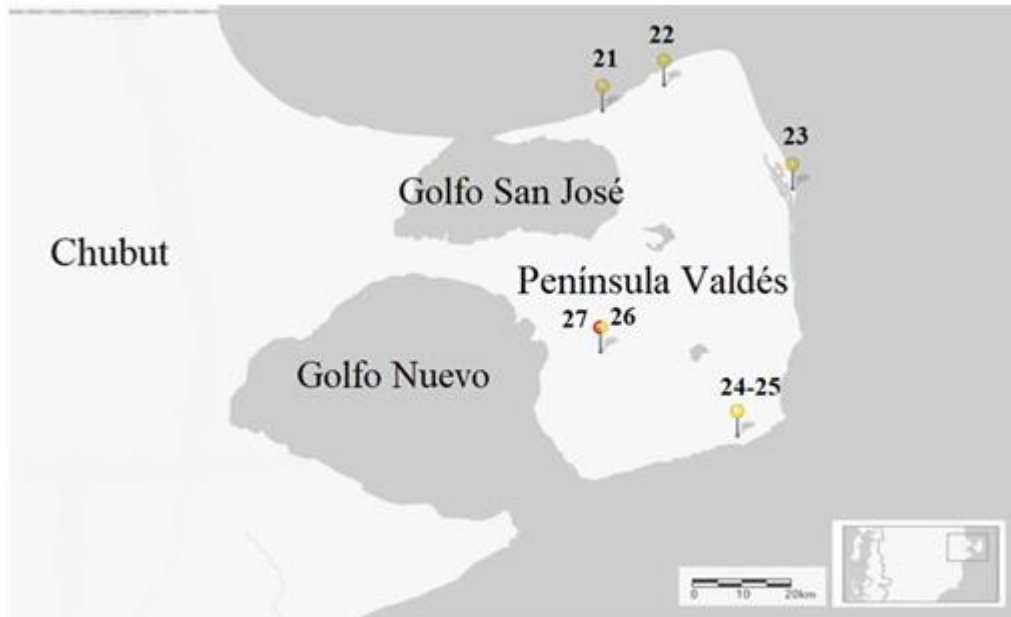






Figura 68. Sitios de procedencia de artefactos (marca amarilla) y pigmentos en sitios de ocupación (marca roja). (21) Molino plano, sitio El Progreso; (22) Cerámica con engobe rojo, sitio La Armonía; (23) Cerámica con engobe crema, sitio Baliza Punta Cero; (24) y (25) Cerámicas, sitio Punta Delgada 3; (26) Cerámica, sitio Las Ollas 1; (27) Bolita de pigmento, sitio Las Ollas 1.

La tabla 12 describe las muestras analizadas, su procedencia (figura 68), la forma o perfil de la pieza original reconstruida, el tipo de emplazamiento donde fueron halladas, la hipótesis de su uso y/o función y su color. Este último fue asignado de acuerdo a la Tabla Munsell® de colores (1994).

Tabla 12. Descripción de los fragmentos de artefactos cerámicos analizados. El color de todas las muestras fue asignado de acuerdo con la Tabla Munsell ® de colores (1994).

Procedencia-geoposición	Tipo de emplazamiento	Tipo de material	Descripción y masa de muestra	Muestra	Color	Forma/perfil de base o borde	Hipótesis de uso y/o función
El Progreso 2 42°10'82.62"S/ /64°04'84.2"O	Base residencial	Molino plano	Pigmento (27,5 mg)	21a	Rojo claro (10R 6/8)		Superficie de preparación de pinturas (comunicación personal J. Gómez Otero)
			Pigmento (8 mg)	21b	Negro (5YR 2.5/1)		
			Piedra del molino (63,5 mg)	21c	Gris claro (10YR 7/1)		
La Armonía 2 42°08'30"S/ 63°56'01"O	Base residencial	Cerámica con engobe rojo	Pigmento (5,1 mg)	22a	Rojo claro (10R 6/8)		Amplia variedad de funciones: preparación, cocción y almacenamiento de alimentos. Piezas usadas reiteradamente para preparación y cocción de vegetales, guisos y pucheros con carne de mamíferos terrestres o pescados. Almacenamiento de grasa de pinnípedos (Schuster 2014)
			Pasta cerámica (2,3 g)	22b	Gris parduzco claro (10YR 6/2)		
Baliza Punta Cero 42°20'13.6"S/ 63°36'26.8"O	Indeterminado	Cerámica con engobe crema	Pigmento (3,6 mg)	23a	Marrón claro (10YR 8/3)		
			Pasta cerámica (2,5 g)	23b	Marrón claro (10YR 7/3)		
Punta Delgada 3 42°44'238"S/ 63°44'50.1"O	Localización	Cerámica	Pasta cerámica (2,2 g)	24	Marrón rojizo (5YR 4/4)		
			Pasta cerámica (4,6 g)	25	Marrón claro (10YR 7/4)	Base	Sin determinar
Las Ollas 1 42°38'32.9"S /64°05'41.4"O	Base residencial	Cerámica	Pasta cerámica (2,7 g)	26	Marrón rojizo (5YR 3/4)		Procesamiento y almacenamiento de proteínas terrestres y plantas C <sub>3</sub> (Gómez Otero 2007)
			Pigmento Bolita (152,4 mg)	27	Rojo claro (10R 6/8)	Borde evertido	Engobe de cerámicas, pintura corporal o de cueros

## Molino plano (21)

La figura 69 muestra el molino plano de piedra con restos de pigmentos hallado en el sitio El Progreso 2, al norte de Península Valdés (figura 68). Este sitio pertenece a la localidad arqueológica Estancia El Progreso, la cual también incluye otros 2 sitios denominados El Progreso 1 y 3. El Progreso 2 está ubicado a 20 m.s.n.m y a 50 m de la costa, es muy extenso y está rodeado de médanos y vegetación. En este sitio se recuperaron una gran cantidad de artefactos líticos, cerámicas y 1 esqueleto humano, el cual estaba parcialmente expuesto sobre una pendiente y evidenciaba haber sufrido la acción del viento y la lluvia, lo que impidió reconstruir la estructura original del enterratorio. La datación radiocarbónica obtenida para ese individuo fue de  $2160 \pm 60$  años  $^{14}\text{C}$  AP. En los artefactos recuperados, se determinó el predominio del uso de rocas locales en su manufactura, aunque también se constató el uso de materia prima alóctona (dioritas, andesitas y rocas porfídicas) disponibles en los afloramientos de vulcanitas de Arroyo Verde y Sierra Chata, a 200 kilómetros de distancia. Se recuperaron valvas de moluscos y huesos de guanaco, choique y lobos marinos (Gómez Otero 2007).

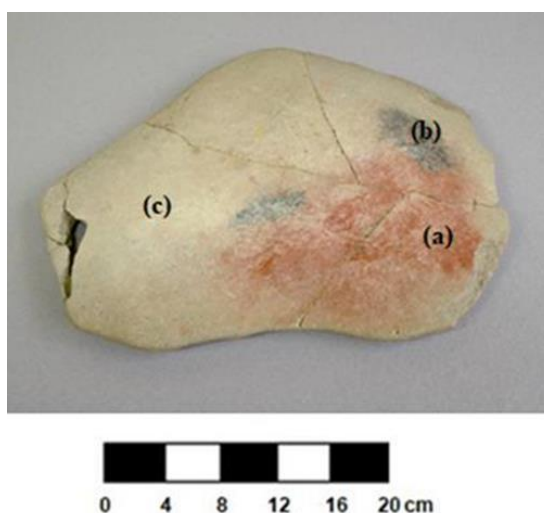


Figura 69. Muestra 21: Molino plano, (a) pigmento rojo, (b) pigmento negro, (c) piedra del molino. Imagen fotográfica: Julieta Gómez Otero.

El molino plano fue hallado en contexto de superficie y con su cara pintada hacia abajo. Es posible que el mismo haya sido utilizado como una paleta para la preparación de pigmentos con fines decorativos (pintura corporal y/o de vestimenta). Como en la costa norte de Chubut no se han encontrado representaciones rupestres se descarta la preparación de pinturas con estos fines (comunicación personal J. Gómez Otero).

La tabla 13 describe los resultados obtenidos por DRX, FRX y FTIR-ATR de las muestras raspadas de los pigmentos (21a y 21b) y la piedra del molino plano (21c).

Tabla 13. Caracterización inorgánica del molino plano 21. n.a.: No analizada. En negrita se indican los elementos mayoritarios detectados por FRX.

Muestra	Color	DRX		FRX	FTIR-ATR
		Silicatos	Carbonato	Elementos	Componentes identificados
		Tectosilicatos			
		Cuarzo			
21a	Rojo claro	n.a.	n.a.	<b>Fe, Ca</b>	Cuarzo, aluminosilicatos, calcita y hematita
21b	Negro	n.a.	n.a.	<b>Ca, Mn, Fe, K, Si, Ti</b>	Cuarzo, aluminosilicatos y calcita
21c	Gris claro	Cuarzo	Calcita	<b>Ca, Fe, K, Si, Ti</b>	Cuarzo, aluminosilicatos y calcita

El análisis por FTIR-ATR mostró señales compatibles con cuarzo y calcita en todos los raspados del molino. En el pigmento rojo (21a) se identificó además hematita. La figura 70 muestra el espectro infrarrojo de esta muestra junto con los espectros de una muestra de referencia de carbonato de calcio y una muestra de hematita natural. La muestra de pigmento rojo (21a) presentó las bandas características de hematita (460-470, 530  $\text{cm}^{-1}$ ), cuarzo (780, 800 y 1168  $\text{cm}^{-1}$ ) (Darchuk y col. 2010) y calcita (714, 877 y 1420  $\text{cm}^{-1}$ ) (Bikiaris y col. 2000, De Benedetto y col. 2002); mientras que las muestras de pigmento negro (21b) y piedra del molino (21c) registraron únicamente señales compatibles con cuarzo (780, 800 y 1168-1170  $\text{cm}^{-1}$ ) y calcita (714, 877 y 1420  $\text{cm}^{-1}$ ) (figura 71). Las 3 muestras (21a, 21b y 21c) registraron una banda ancha a 1015-1020  $\text{cm}^{-1}$  característica de aluminosilicatos (Bikiaris y col. 2000). El análisis por DRX permitió comprobar la presencia de cuarzo y calcita en el raspado de la piedra del molino (21c) pero no identificó aluminosilicatos. Es posible que esto se deba a una baja proporción de estos en la muestra. Los pigmentos rojo (21a) y negro (21b) no fueron analizadas por esta técnica debido a la poca cantidad de muestra. El análisis por FRX al pigmento rojo (21a) mostró la presencia de Fe y Ca como los elementos principales

(figura 72a), mientras que la piedra pulida del molino presentó Ca como componente mayoritario (figura 72b). En el espectro de FRX del pigmento negro se registraron Ca, Mn y Fe como elementos mayoritarios (figura 73). La identificación minoritaria de silicio (Si) por esta técnica en las muestras de pigmento negro (21b) y piedra del molino (21c) concuerda con los resultados obtenidos por FTIR y DRX.

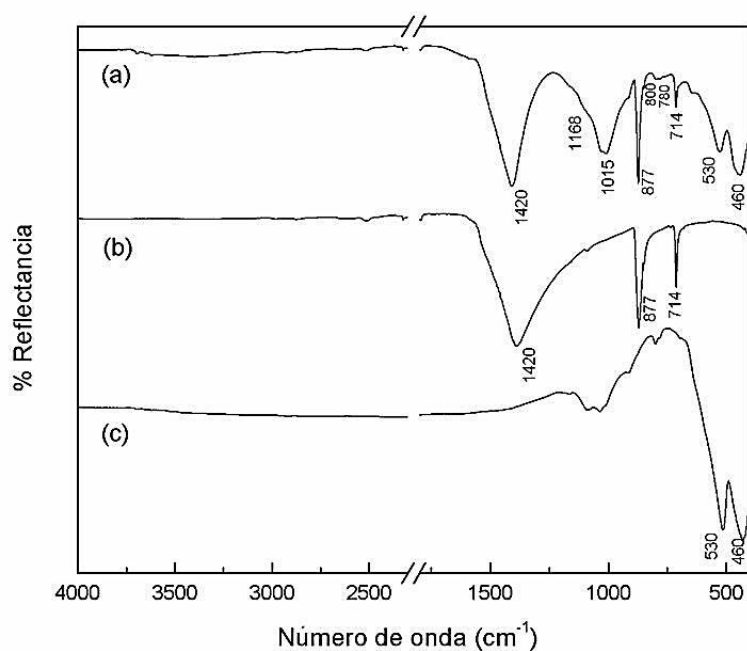


Figura 70. Espectros FTIR-ATR (a) pigmento rojo (21a), (b) carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) (c) hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) natural.

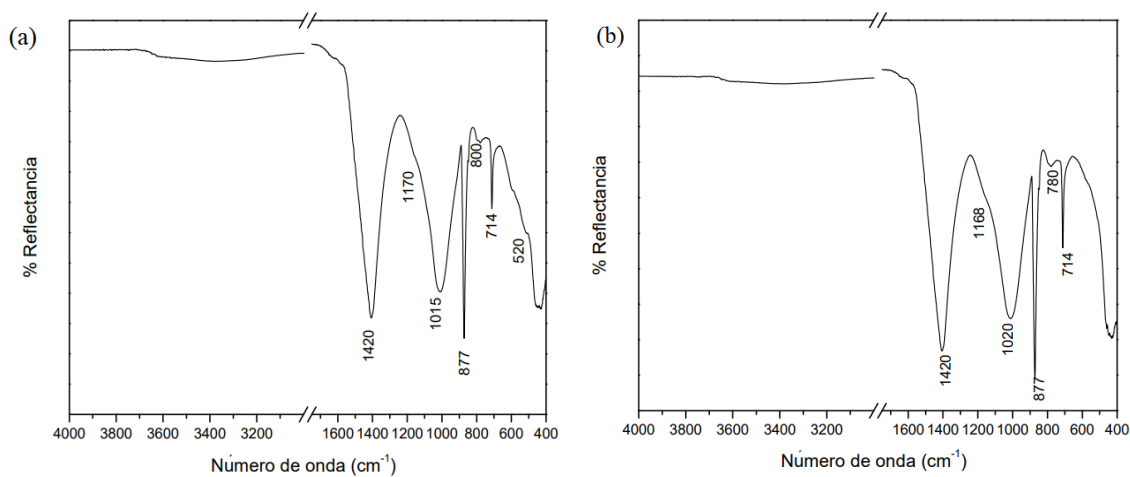


Figura 71. Espectros FTIR-ATR (a) pigmento negro (21b), (b) piedra del molino (21c).

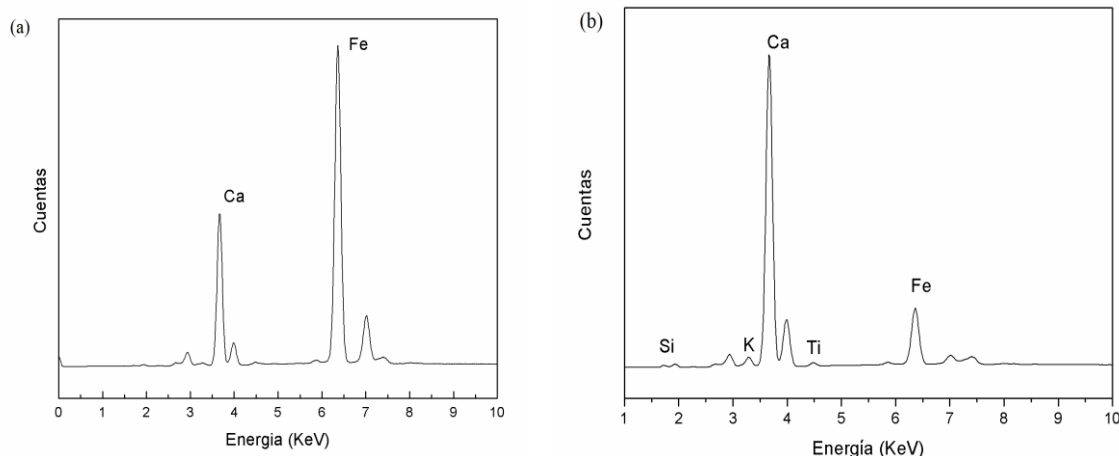


Figura 72. Espectros de FRX (a) pigmento rojo (21a), (b) Piedra del molino plano (21c).

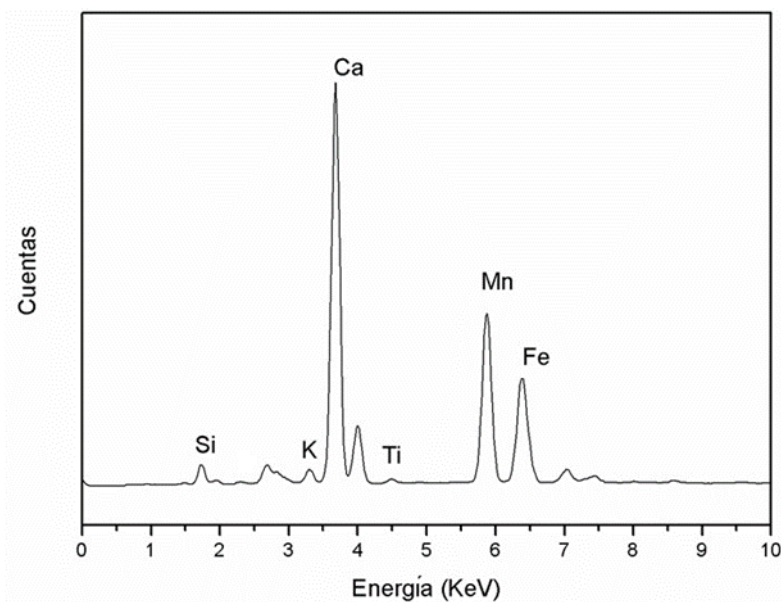


Figura 73. Espectro de FRX correspondiente al pigmento negro (21b) del molino plano.

La identificación de hematita en el pigmento rojo (21a) indica que este mineral es el responsable de aportar el color. En forma análoga la detección de Mn en el pigmento negro (21b) podría indicar la presencia de pirolusita ( $MnO_2$ ), mineral que típicamente presenta este color y que ha sido frecuentemente encontrado en contextos arqueológicos en Patagonia (Iñiguez y Gradin 1977, Rousaki y col. 2025). La identificación de cuarzo y calcita en el raspado de la piedra del molino (21c) y en los pigmentos coloreados, sugiere que estos minerales conforman la estructura de la piedra y por lo tanto no se puede asegurar que los pigmentos contengan a estos minerales como accesorios y/o acompañantes. Existen antecedentes de la presencia de pintura negra en

representaciones rupestres de la localidad La Angostura, en las que se identificó un óxido de manganeso, presumiblemente pirolusita (Gurin y col. 2021), y también en una pieza cerámica hallada en otro sitio arqueológico de Península Valdés (Las Ollas 1) (figura 68), aunque en esta última no se ha determinado su composición (Schuster 2014). En el valle medio del Río Chubut, en el sitio Campo Moncada 2, se ha reportado la presencia de hematita en cueros de guanaco e instrumentos líticos (Bellelli y col. 2015). Asimismo, se ha detectado hematita y/o pirolusita en herramientas de molienda y piezas cerámicas utilizadas por cazadores recolectores durante el Holoceno en sitios arqueológicos cercanos al lago Traful y al Río Manso, en la provincia de Neuquén (Rousaki y col. 2015). En lo que respecta a posibles fuentes de aprovisionamiento de los pigmentos, al presente no se han localizado fuentes naturales de color negro que permitan cotejar esta información. Para el pigmento rojo (21a) se comparó su composición con los afloramientos naturales 4 y 15 (sección 3.1.1.), los cuales presentan el mismo color según la Tabla Munsell que la muestra 21a y contienen hematita de acuerdo con sus espectros infrarrojos. El afloramiento 2, que también posee el mismo color, no se tuvo en cuenta para esta comparación ya que no registró la presencia de hematita. Los afloramientos 4 y 15 contienen, además de hematita, otros minerales acompañantes como caolinita, yeso y montmorillonita, los cuales no han sido identificados en la muestra de pigmento rojo (21a). Además, los espectros infrarrojos de estas fuentes naturales (figura 74), también muestran diferencias con el espectro registrado para el raspado del pigmento rojo (21a) (figura 70a). Como ya se mencionó, este pigmento (21a) registró bandas bien definidas de hematita y calcita y las bandas características de cuarzo y aluminosilicatos son considerablemente menores a las registradas en los afloramientos (muestras 4 y 15). En función de estos resultados es poco probable que estas fuentes naturales constituyan las fuentes de aprovisionamiento del pigmento rojo (21a). No obstante, no puede descartarse tampoco que los cazadores-recolectores que habitaron el nordeste de Chubut realizaran algún tipo de tratamiento de purificación y/o concentración a los pigmentos que utilizaban, o bien que los obtuvieran a las orillas de fuentes naturales de agua en donde podría ser factible hallarlos en mayor grado de pureza debido a la lixiviación de algunos elementos químicos más solubles y de las arcillas por su tamaño menor a  $2 \mu\text{m}$  (comunicación personal A. Nillni).

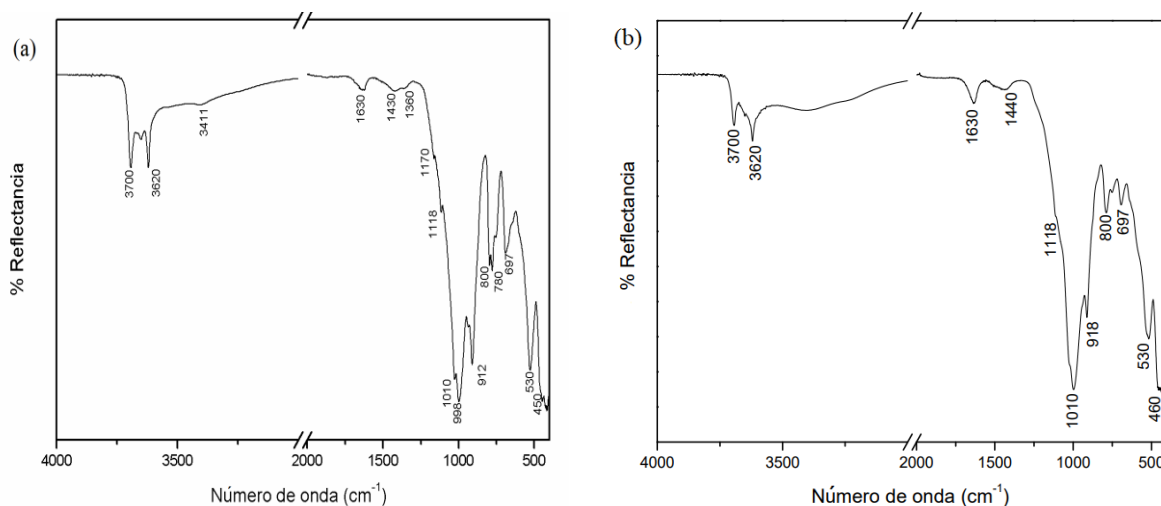


Figura 74. Espectros FTIR-ATR (a) afloramiento natural 4, (b) afloramiento natural 15.

### **Análisis de la fracción orgánica:**

Es posible que el uso del molino plano estuviera relacionado con el procesamiento *in situ* de pigmentos con fines decorativos (prendas, pinturas corporales). Por otro lado, existen antecedentes del uso de sustancias aglutinantes en la preparación de pinturas desde el poblamiento del continente americano hasta momentos post-conquista en diferentes prácticas como decoración de vestimenta, toldos, ornamentación facial y corporal (Carden y col. 2014). A fin de indagar la posible incorporación de sustancias aglutinantes en los pigmentos, se ha analizado la fracción orgánica de los 3 raspados.

La tabla 14 describe la composición relativa de ácidos grasos identificados por GLC-FID y GC-MS y la cantidad de lípidos presentes por gramo de muestra analizada. Las 3 muestras registraron altas proporciones de los ácidos  $C_{16:0}$  y  $C_{18:0}$ , junto con  $C_{18:1}$ . Adicionalmente, en el raspado de la piedra del molino (21c) se detectó la presencia de los ácidos  $C_{16:1}$  y  $C_{18:2}$ . La figura 75 muestra el cromatograma de corriente iónica total obtenido para esta muestra (21c).

Tabla 14. Composición relativa de ácidos grasos en las muestras de pigmentos (21a y 21b) y en la piedra del molino plano (21c). Los porcentajes relativos fueron calculados a partir del área de cada ácido graso respecto del área total de todos los ácidos grasos identificados por GLC-FID mediante comparación de los tiempos de retención con una mezcla patrón Supelco FAMES 4-24 18919-1A.

AG/Muestra	21a	21b	21c
C <sub>16:0</sub>	33,8	39,2	19,6
C <sub>18:0</sub>	56,5	57,1	57,1
<b>ΣSFA</b>	<b>90,3</b>	<b>96,3</b>	<b>76,7</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,3</b>
C <sub>16:1</sub>			2,8
C <sub>18:1n9</sub>	9,7	3,7	14,5
<b>ΣMUFA</b>	<b>9,7</b>	<b>3,7</b>	<b>17,3</b>
C <sub>18:2n6</sub>			6,1
<b>ΣPUFA</b>			<b>6,1</b>
<b>mg lípidos/g muestra</b>	<b>18,2</b>	<b>12,5</b>	<b>9,5</b>

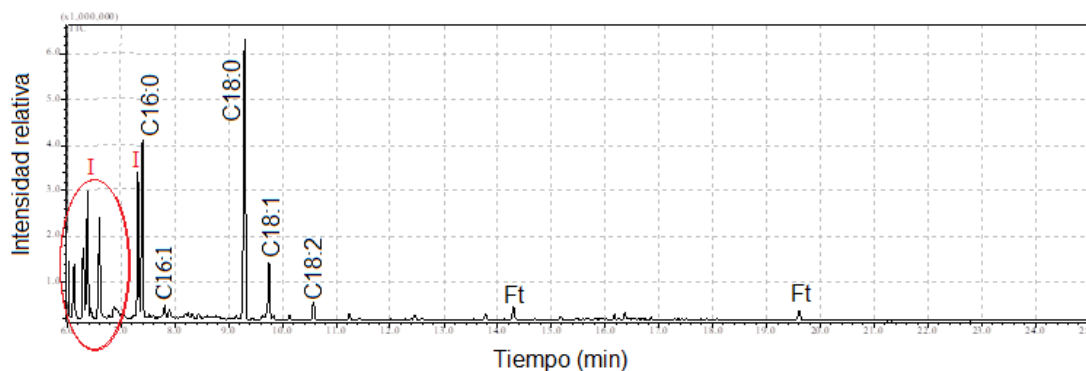


Figura 75. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) del raspado de piedra del molino plano (21c). I: impureza, Ft: ftalato. Cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050, UMYMFOR, UBA.

La cantidad de lípidos totales por gramo de muestra registrada en los pigmentos (21a y 21b) y en la piedra del molino (21c) es considerablemente mayor a la detectada en los afloramientos naturales (sección 3.1.2.). Esto evidencia un contacto del molino plano con material lipídico. Analizando la composición de ácidos grasos de las 3 muestras, todas presentaron un contenido mayoritario de SFAs, lo que es de esperarse, ya que los MUFAs y PUFAs son químicamente más reactivos y de fácil degradación (Spangenberg y col. 2006, Eerkens 2005, Whelton y col. 2021). Como parte de la degradación oxidativa de los PUFAs, algunas veces, es posible hallar ácidos dicarboxílicos (C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>) (Steele y col. 2010, Whelton y col. 2021), pero estos compuestos no han sido identificados en ninguno de los raspados analizados. Por otro lado, datos de literatura señalan que es difícil encontrar ácidos dicarboxílicos en aquellas muestras arqueológicas expuestas a la lixiviación del agua y el ambiente, ya que éstos presentan una mayor solubilidad en agua respecto de otros lípidos (Colombini

y col. 2005, Kedrowski y col. 2009). Este es el caso del contexto de hallazgo del molino plano, lo que explicaría en parte la no detección de este tipo de compuestos.

La proporción relativa de  $C_{18:0}$  es elevada para las 3 muestras (pigmentos y raspado de roca). Investigaciones realizadas por Malainey y col. 1999a y 1999b señalan que proporciones mayores al 27,5% de  $C_{18:0}$ , junto con la presencia de  $C_{18:1}$  (en cantidades menores al 15%), constituyen un fuerte indicador de la presencia de lípidos provenientes de herbívoros de gran tamaño. Los registros arqueofaunísticos indican que la especie herbívora más consumida por los cazadores recolectores era el guanaco patagónico (Gómez Otero y col. 2008). Cruzando esta información con el banco de datos de animales regionales (sección 3.1.2.1.), los únicos tejidos grasos que presentan una elevada proporción de  $C_{18:0}$  y  $C_{18:1}$  son los de médula y grasa de guanaco, lo que resulta coincidente con lo planteado por Malainey y col. 1999a. Adicionalmente, la detección de los ácidos  $C_{16:1}$  y  $C_{18:2}$  en el raspado de la piedra del molino (21c), sugiere que este artefacto estuvo en contacto con sustancias o mezclas de sustancias lipídicas de diferente origen. El ácido  $C_{16:1}$  ha sido identificado en la mayoría de los tejidos grasos de los animales regionales analizados (sección 3.2.1.) y también ha sido informada su presencia en grasa de llama (*Lama glama*) (Lantos y col. 2005), grasa y médula de choique (*Pterocnemia pennata*) y grasa de guanaco (*Lama guanicoe*) (Maier y col. 2007). Por su parte, el ácido  $C_{18:2}$  ha sido identificado mayormente en aceites vegetales (Colombini y Modugno 2009), aunque también se lo ha identificado en proporciones considerables en grasa de peludo y yema de huevo de choique (sección 3.2.1.). Por otro lado, el valor del índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  obtenido para las 3 muestras no se aproxima a los obtenidos para las grasas de referencia analizadas. Hay que tener en cuenta que la comparación de índices con muestras de referencia presenta limitaciones cuando los materiales arqueológicos han estado en contacto con mezclas de sustancias de distinto origen (Eerkens 2005, Kedrowski y col. 2009). Esto sustenta la hipótesis de que las sustancias lipídicas utilizadas en la preparación de las pinturas corresponderían a mezclas de diversos orígenes tanto animales como vegetales. Un análisis de TAGs en los pigmentos 21a y 21b y en la piedra del molino (21c) hubiera permitido un análisis más exhaustivo, pero lamentablemente la cantidad de extracto lipídico obtenido de cada muestra no permitió realizar este análisis.

## Cerámica con engobe rojo (22)

La figura 76 muestra algunos fragmentos de la cerámica con engobe rojo (22) hallada en el sitio La Armonía 2. Este sitio pertenece a la localidad arqueológica Estancia La Armonía, la cual está ubicada sobre la costa norte de Península Valdés (figura 68). La playa es de arena y restingas. A una distancia de 300 m de la costa, en una zona de médanos con vegetación se identificaron 2 amplias zonas bajas (hoyadas) (La Armonía 1 y 2) que incluían numerosos materiales líticos, faunísticos y también cerámicos. En la Armonía 2, se obtuvieron más de 800 materiales líticos y algunos tiestos cerámicos con engobe rojo, entre los cuales se encontraban los fragmentos correspondientes a la cerámica con engobe rojo (22) aquí estudiada. En asociación directa con estos materiales se observó una alta concentración de huesos de guanaco y en menor medida de otros animales marinos (1 lobo marino de 1 pelo, 1 delfínido, 1 pinnípedo indeterminado y 2 mamíferos indeterminados). También se identificaron restos de peces tales como anchoas de banco, meros, chernias, turcos y un bagre de mar y aves (1 pingüino, 3 indeterminadas) y cáscaras de huevo de choique. Los restos de guanaco mostraron abundantes marcas de procesamiento y consumo. La datación radiocarbónica realizada a los huesos arrojó una antigüedad de  $460 \pm 40$  años  $C^{14}$  AP. Este sitio correspondería a un área de descarte secundario o basural de una ocupación veraniega de tipo base residencial, de varios días de duración, durante la cual se habrían cazado y procesado de manera integral por lo menos 12 guanacos (Gómez Otero 2007).



Figura 76. Cerámica con engobe rojo 22, (a) engobe rojo (borde reforzado), (b) pasta cerámica. Imagen fotográfica: Julieta Gómez Otero.

La parte exterior de la cerámica presentaba una capa fina de pigmento rojo (engobe), el cual fue raspado y analizado por separado (22a). De igual forma, la pasta cerámica se trituroó en un mortero y se analizó individualmente (22b) (figura 76). La tabla 15 resume los resultados obtenidos por DRX, FRX y FTIR-ATR para esta pieza.

Tabla 15. Caracterización inorgánica de la muestra de cerámica con engobe rojo 22. n.a.: No analizada. En negrita se indican los elementos mayoritarios detectados por FRX.

Muestra	Color	DRX			FRX	FTIR-ATR
		Silicatos			Elementos	Componentes identificados
		Tectosilicatos		Filosilicatos		
		Cuarzo	Feldespatos	Micas		
22a	Rojo pálido	n.a.	n.a.	n.a.	<b>Fe, Ca, Ti, K, Si</b>	Cuarzo, aluminosilicatos, carbonatos y hematita
22b	Gris parduzco claro	Cuarzo	Albita	Moscovita	<b>Fe, Ca, Ti, K, Si</b>	Cuarzo y aluminosilicatos

El análisis por FTIR-ATR realizado al pigmento rojo (22a) detectó señales compatibles con hematita a 460 y 530  $\text{cm}^{-1}$  (Darchuk y col. 2010), cuarzo y aluminosilicatos a 690, 780, 1010, 1640 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  (Chukanov y Chervonnyi 2016, Darchuk y col. 2010). Adicionalmente se registró una banda débil a 1440  $\text{cm}^{-1}$ , la cual podría corresponderse con la presencia de carbonatos (Gunasekaran y col. 2006). En la pasta cerámica (22b), únicamente se registraron bandas a 3300, 1640, 1010, 780, 690 y 520  $\text{cm}^{-1}$  que señalan la presencia de cuarzo y aluminosilicatos (figura 77). El análisis por DRX identificó cuarzo, moscovita y albita en la pasta cerámica (22b) (figura 78). El pigmento rojo no pudo analizarse por esta técnica por la escasa cantidad de muestra disponible. El análisis elemental por FRX registró Fe como elemento mayoritario y Ca, Ti, K y Si en ambas muestras (figura 79).

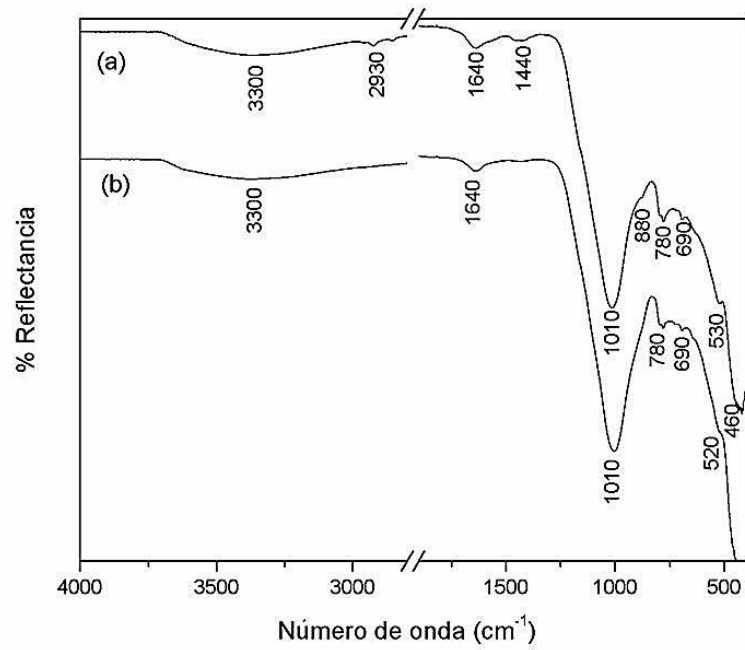


Figura 77. Espectros FTIR-ATR, (a) pigmento rojo del engobe (22a), (b) pasta cerámica (22b).

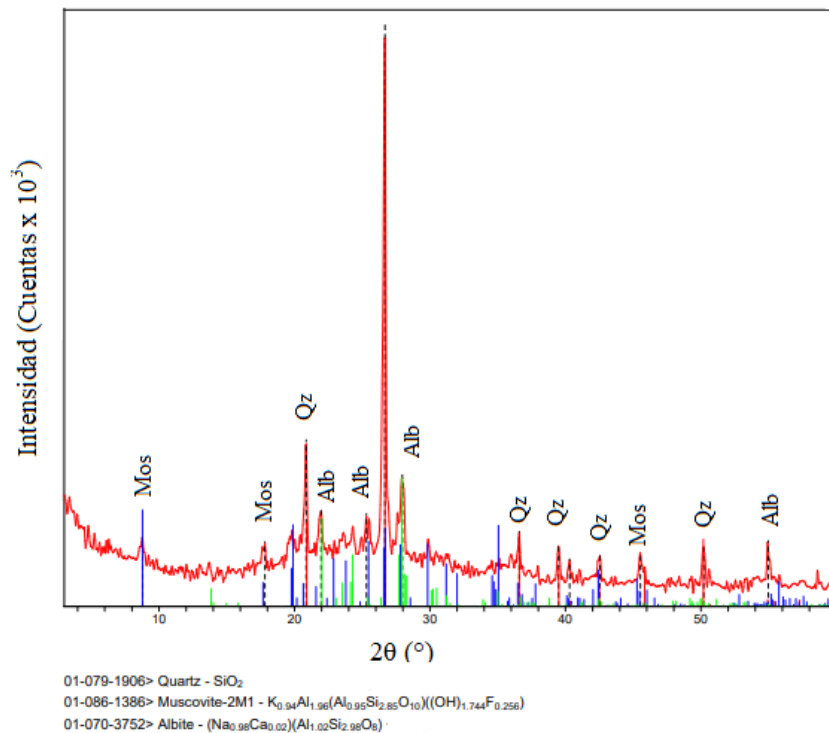


Figura 78. Difractograma de la muestra de pasta cerámica (22b). Mos: Moscovita, Qz: Cuarzo, Alb: Albita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

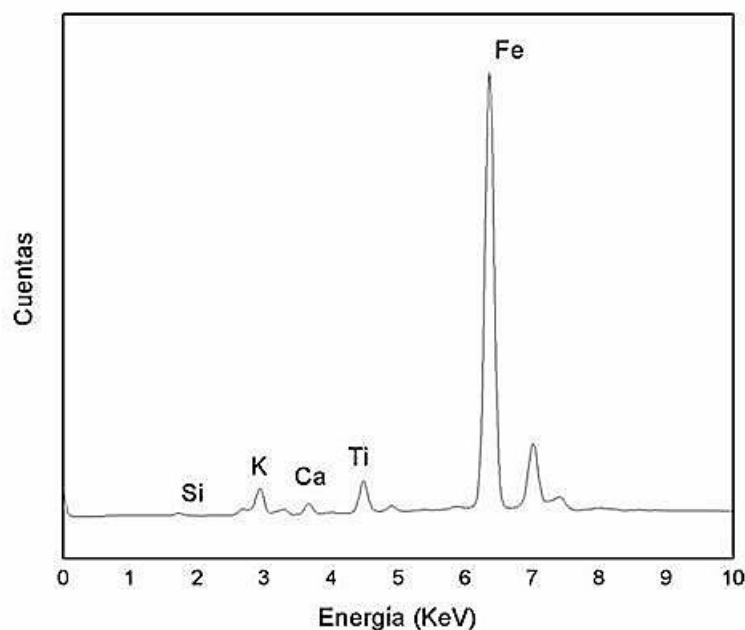


Figura 79. Espectro de FRX de la muestra de pigmento rojo (22a).

La identificación de hematita en el engobe rojo (22a) indica que este mineral es el responsable de impartir la coloración al engobe. Referencias bibliográficas indican que la hematita ha sido utilizada junto con otros minerales para otorgar a las superficies distintas tonalidades que van del rojo al rosado. Los minerales blancos descritos para Patagonia son caolinita, yeso y calcita (Aschero y col. 1985; Boschín y col. 2002, 2011; Vásquez y col. 2008a) y suelen utilizarse para obtener distintas tonalidades de rojos (Price y Burton 2012). El único mineral de color blanco que podría estar presente en el engobe sería un carbonato, como calcita o dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) pero su presencia no pudo verificarse, ya que a pesar de haber registrado 1 banda débil a  $1440\text{ cm}^{-1}$  por FTIR-ATR compatible con la presencia de carbonatos, el análisis por DRX no pudo realizarse por la poca cantidad de muestra disponible y el análisis elemental por FRX arrojó el mismo resultado tanto para el pigmento rojo (22a) como para la pasta cerámica (22b). La identificación de cuarzo, moscovita y albita en la pasta cerámica (22b) concuerda con estudios previos de petrografía realizados por Schuster (2015) en la misma pieza, donde constató una alta proporción de moscovita y biotita, minerales que no se encuentran habitualmente en la costa norte de Chubut. La composición de esta pasta cerámica es similar a la detectada en piezas cerámicas del centro-sur de Chile, lo que llevó a Schuster a considerarla una pieza alóctona. Esta evidencia junto a otros hallazgos en la costa norte y valle inferior de Chubut (granitos, obsidias, textiles y

pigmentos) supone el intercambio de materias primas, vasijas y/o sus diseños entre diferentes grupos humanos (Gómez Otero 2003, Gómez Otero y Dahinten 2008, Gómez Otero y Stern 2015). Dada esta circunstancia no se indagaron posibles fuentes de aprovisionamiento.

### **Análisis de la fracción orgánica:**

La tabla 16 muestra la composición relativa de ácidos grasos identificados por GC-MS (figura 80) en la pasta cerámica (22b). Se registraron altas proporciones de los ácidos  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$ ,  $C_{16:1}$  y  $C_{18:1}$ , junto con menores proporciones de los ácidos  $C_{14:0}$ ,  $C_{14:1}$ ,  $C_{15:0}$ ,  $C_{17:0}$  y  $C_{17:1}$ . La figura 75 exhibe el cromatograma de esta muestra obtenido por GLC-FID. En éste se observa que entre los 3 y 6 minutos hay varios picos que están muy próximos entre sí y algunos de ellos no corresponden a FAMES. Esto genera una incertidumbre a la hora de cotejar el tiempo de retención relativo de los picos de ácidos grasos del patrón de FAMES con los de la muestra 22b, ya que al haber tanta proximidad no es clara la identificación de los ácidos grasos presentes en esta franja de tiempo. Dada esta circunstancia, es que se decidió realizar el cálculo de la composición relativa de ácidos grasos a partir de los resultados obtenidos por GC-MS. Este análisis también confirmó que algunos de los picos no identificados por GLC-FID eran ftalatos, los cuales podrían provenir de la bolsa de plástico que contenía a la muestra 22. Por otro lado, en el cromatograma GLC-FID (figura 81) se observa claramente la detección del ácido  $C_{18:2}$  pero con un área mucho menor a la de los ácidos  $C_{18:0}$  y  $C_{18:1}$ . El ácido  $C_{18:2}$  no fue registrado por GC-MS, lo que evidencia que no hubo una buena resolución de los picos correspondientes a los ácidos  $C_{18:1}$  y  $C_{18:2}$  y que el porcentaje relativo correspondiente al ácido  $C_{18:1}$  (18,6%) es el resultante de las contribuciones de los 2 ácidos ( $C_{18:1} + C_{18:2}$ ).

Tabla 16. Composición relativa de ácidos grasos, cantidad de lípidos registrados y esterole presentes en la muestra de pasta cerámica 22b. Los porcentajes relativos fueron calculados a partir del área de los ácidos grasos del cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) y una curva de calibración con estándares comerciales (FAMES Supelco CRM4788).

AG	22b
C <sub>14:0</sub>	5,6
C <sub>15:0</sub>	4,4
C <sub>16:0</sub>	35,4
C <sub>17:0</sub>	1,1
C <sub>18:0</sub>	15,8
<b>ΣSFA</b>	<b>62,3</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>2,2</b>
<b>(C<sub>15:0</sub>+C<sub>17:0</sub>)/C<sub>18:0</sub></b>	<b>0,3</b>
C <sub>14:1</sub>	0,6
C <sub>16:1</sub>	16,2
C <sub>17:1</sub>	2,4
C <sub>18:1</sub> +C <sub>18:2</sub>	18,6
<b>ΣUFA</b>	<b>37,7</b>
<b>C<sub>16:1</sub>/C<sub>18:1</sub></b>	<b>0,9</b>
<b>mg lípidos /g de muestra</b>	<b>6,3</b>
<b>Esteroles</b>	<b>Colesterol</b>

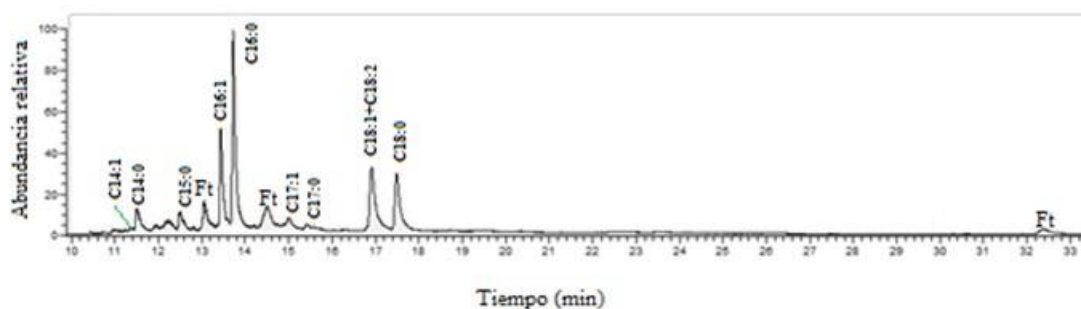


Figura 80. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) de la fracción saponificable de la pasta cerámica (22b). Ft: Ftalato. Cromatógrafo Thermo Scientific FOCUS/ISQ, CENPAT, CONICET.

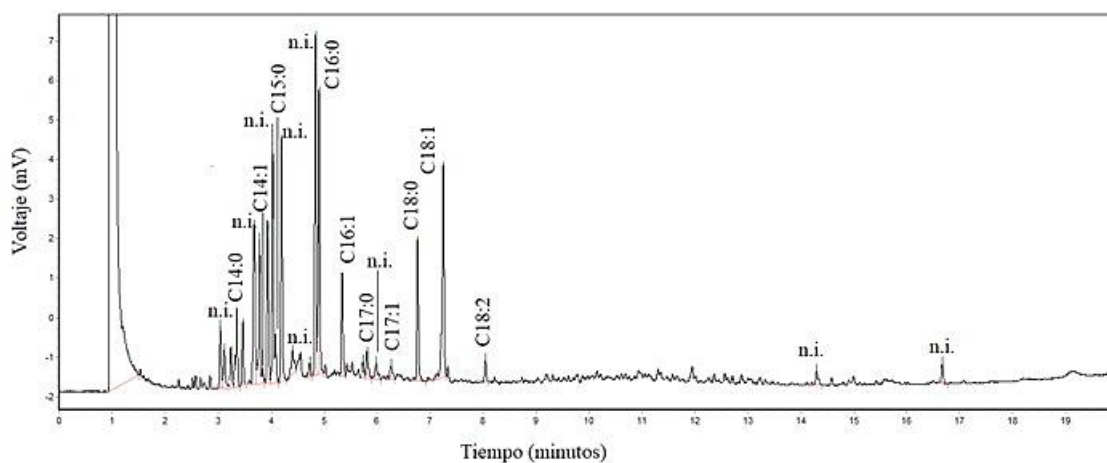


Figura 81. Cromatograma GLC-FID de la muestra 22b. Cromatógrafo HP 5890, UNPSJB.

Adicionalmente, en la fracción insaponificable también se identificó colesterol por GC-MS. Las figuras 82 y 83 muestran el cromatograma y el espectro de masa correspondiente. El espectro de masa (figura 83) presenta el ión molecular ( $M^+ = 458,6$ ) característico de la molécula de trimetilsilil (TMS) éter de colesterol, el ión a  $m/z = 129,2$  correspondiente a la pérdida del fragmento que contiene a los carbonos  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  junto con la función trimetilsililoxi (en  $C_3$ ) y los iones a  $m/z = 368,4$  y  $329,4$  correspondientes a la pérdida de trimetilsilanol y a la secuencia  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  ( $m/z = 129$ ), respectivamente.

El perfil de ácidos grasos identificados en la pasta cerámica (22b) muestra una mayor proporción de SFA, lo que es de esperarse ya que los MUFA y PUFA son más propensos a la degradación (Spangenberg y col. 2006, Eerkens 2005, Whelton y col. 2021). Referencias bibliográficas indican que la tasa de oxidación de los ácidos grasos aumenta más de 10 veces por cada doble enlace presente en la molécula (Eerkens 2005, Blanco-Zubiaguirre y col. 2018). La identificación de  $C_{15:0}$ ,  $C_{15:1}$ ,  $C_{17:0}$  y  $C_{17:1}$  sugiere la presencia de grasas provenientes de animales rumiantes. Diversos autores señalan que cuando la relación entre los ácidos grasos  $(C_{15:0} + C_{17:0}) / (C_{12:0} + C_{14:0} + C_{16:0} + C_{18:0})$  es mayor a 0,04 es un fuerte indicativo de que el material arqueológico alojó grasas provenientes de estos animales (Eerkens 2005, Kedrowsky y col. 2009, Malainey 1997). El valor de esta relación para la pasta cerámica es de 0,10, lo que conduce a afirmar esta hipótesis.

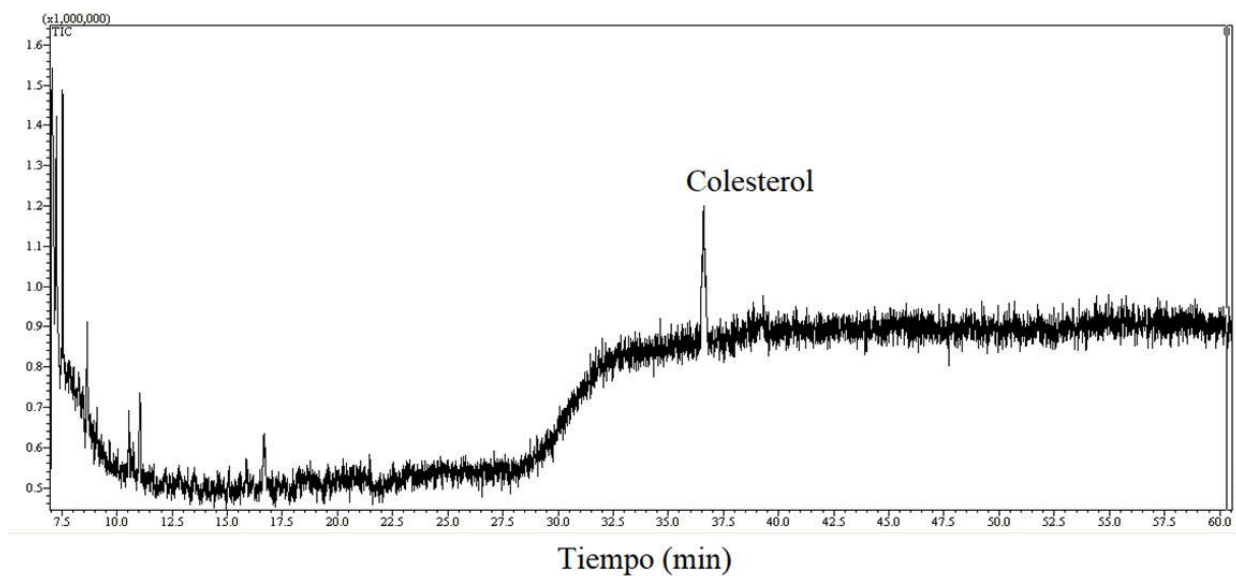


Figura 82. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) de la fracción insaponificable de la pasta cerámica (22b). Cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050, UMYMFOR, UBA.

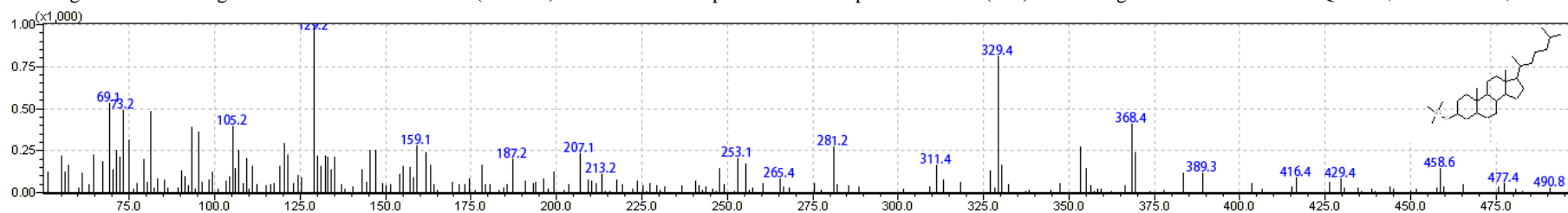


Figura 83. Espectro de masa correspondiente al derivado trimetilsililado de colesterol identificado en la muestra de pasta cerámica (22b).

La figura 84 muestra la relación entre los índices de los ácidos grasos ( $C_{15:0}+C_{17:0}/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$ ) para la pasta cerámica (22b), tejidos grasos de animales regionales (sección 3.2.1.) y datos de literatura de semillas de la especie *Prosopis (alpataco; denudans, variedad denudans y denudans, variedad stenocarpa)* (Mazzuca y Balzaretti 2003). En el gráfico, la pasta cerámica (22b) se ubica entre las muestras de grasas de guanaco y elefante marino, sin embargo, como ya se ha mencionado en la Introducción, la comparación de estas relaciones con muestras de referencia presenta limitaciones (Eerkens 2005, Kedrowsky y col. 2009). Además, también hay que tener en cuenta que los ácidos grasos presentes en las muestras arqueológicas han sufrido procesos degradativos. Al respecto, existen estudios sobre composición de ácidos grasos de distintos recursos naturales frescos y en forma posterior sometidos a procesos de cocción que señalan que, en muestras experimentales, la relación  $C_{16:0}/C_{18:0}$  aumenta ligeramente (Eerkens 2005). Un análisis del perfil de ácidos grasos de grasas de animales sometidas a procesos experimentales que simulen las condiciones ambientales del contexto de hallazgo podría ampliar el estudio comparativo entre las relaciones de los índices de la cerámica 22b con muestras de referencia. También hay que considerar que los índices  $C_{16:0}/C_{18:0}$  pueden disminuir debido a una mayor solubilidad en agua del ácido  $C_{16:0}$  en comparación con el ácido  $C_{18:0}$  (Whelton y col. 2021). Por lo expuesto se concluye en que estas matrices han permitido ilustrar ciertas relaciones interesantes, tales como el agrupamiento de todas las muestras cerámicas analizadas en este trabajo en un mismo cuadrante, pero no pueden ser utilizadas en forma aislada para confirmar fuentes de proveniencia.

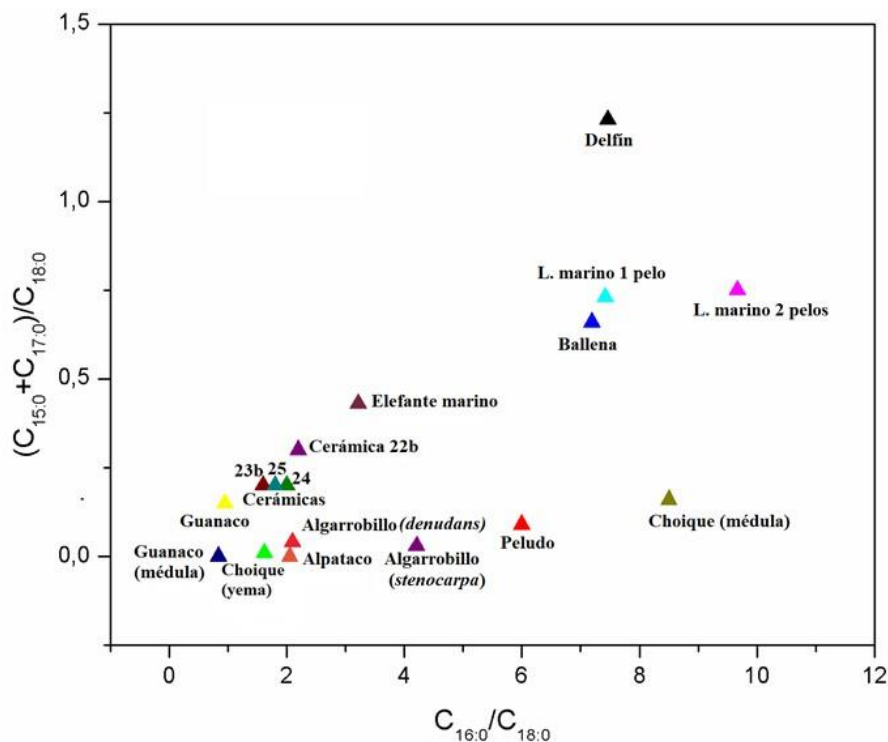


Figura 84. Relación entre los índices de los ácidos grasos  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$  para la muestra de pasta cerámica (22b), tejidos grasos de referencia (sección 3.2.1) y datos de literatura para semillas de alpataco y algarrobligo (variedad *denudans* y *stenocarpa*) (Mazzuca y Balzaretto 2003).

La presencia de colesterol en la pasta cerámica (22b) sugiere un contacto de este artefacto con grasa de origen animal. Si bien algunos autores han reportado que la presencia de este esteroide muchas veces podría atribuirse a la contaminación por lípidos en la piel, también han informado que cuando es de este origen es común hallar además escualeno, el cual es el precursor que se encuentra en abundancia en los lípidos de la piel humana. Este precursor no fue encontrado en las muestras analizadas. Por otro lado, estos autores también refieren que la identificación de colesterol como un biomarcador antiguo de grasa animal solo se puede considerar si se han detectado también sus productos de degradación o biohidrogenación como por ejemplo 7-ceto colesterol o  $5\alpha$ -colestanol, respectivamente (Whelton y col. 2021). En la pasta cerámica no se identificaron estos productos ni tampoco la presencia de escualeno. También es importante aclarar que esta muestra fue raspada en su superficie para eliminar el pigmento (engobe rojo) que la cubría por completo en su capa exterior. Por lo que de haber algún tipo de contaminación de origen antrópico ésta habría sido eliminada. Datos de literatura indican que es común hallar residuos orgánicos, invisibles a la vista, que han sido absorbidos o conservados dentro de las paredes de las vasijas. En numerosas investigaciones se han reconocido aceites vegetales, grasas de animales terrestres y marinos, resinas, ceras vegetales y productos derivados del bitumen.

Independientemente de la forma de las cerámicas o vasijas, la localización del sitio arqueológico y el período estudiado, existe una predominancia de grasas de origen animal en la mayoría de las muestras en las que se detecta la presencia de lípidos (Evershed 2008, Regert y col. 2003). Esto es concordante con el mayor contenido de lípidos en las fuentes animales, en comparación con las de origen vegetal. Asimismo, se cree que la materia orgánica proveniente de alimentos, especialmente grasas y aceites, obstruye los espacios porosos de los artefactos cerámicos durante los primeros usos, por lo que los residuos conservados representan los primeros usos de una cerámica (Eerkens 2005, Koirala y Rosentreter 2009).

Para un análisis más preciso de la composición de los lípidos identificados en la pasta cerámica (22b), se analizó el perfil de TAGs por HPLC-MS. Se identificó un total de 89 TAGs (tabla 17), algunos conteniendo ácidos grasos insaturados, lo cual revela una muy buena preservación de los lípidos en la matriz de la cerámica.

Tabla 17. TAGs identificados por HPLC-MS en la pasta cerámica 22b. CN: i. Número de carbonos e insaturaciones. ECN: Número de átomos de carbono corregidos por el número de dobles enlaces. M: Masa molecular.  $[M-R_xCH_2CO_2H]^+$ : iones fragmentados. En negrita, TAGs en los que se determinó la distribución posicional de los ácidos grasos.

<b>Fórmula</b>	<b>CN:i</b>	<b>ECN</b>	<b>TAG</b>	<b>m/z teórico</b> $[M+NH_4]^+$	<b>m/z medido</b> $[M-R_1CH_2CO_2H]^+$	<b>m/z medido</b> $[M-R_2CH_2CO_2H]^+$	<b>m/z medido</b> $[M-R_3CH_2CO_2H]^+$
C <sub>46</sub> H <sub>86</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>43:1</sub>	41	14:0-15:0-14:1	752,6763	507,4	493,4	509,5
C <sub>47</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:0</sub>	44	14:0-14:0-16:0	768,7076	523,5	523,5	495,4
			14:0-15:0-15:0		523,5	509,5	509,5
C <sub>47</sub> H <sub>88</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:1</sub>	42	14:0-14:1-16:0	766,6919	521,5	523,5	493,4
			15:0-16:0-14:1	780,7076	521,4	507,4	537,5
			14:0-16:1-15:0		535,5	509,5	521,4
C <sub>48</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>45:0</sub>	45	16:0-14:0-15:0	782,7232	509,5	537,5	523,5
C <sub>48</sub> H <sub>88</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>45:2</sub>	41	14:1-15:0-16:1	778,6919	535,5	519,4	507,4
			14:1-17:1-14:0		535,5	493,4	533,5
C <sub>49</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:0</sub>	46	16:0-14:0-16:0	796,7389	523,5	551,5	523,5
			15:0-15:0-16:0		537,5	537,5	523,5
			14:0-18:0-14:0		551,5	495,4	551,5
			17:0-14:0-15:0		509,5	551,5	537,5
C <sub>49</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:1</sub>	44	16:0-14:0-16:1	794,7232	521,5	549,5	523,5
			15:0-15:0-16:1		535,5	535,5	523,5
			14:0-18:1-14:0		549,5	495,4	549,5
C <sub>49</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:2</sub>	42	16:1-14:0-16:1	792,7076	521,5	547,5	521,5
			18:1-14:1-14:0		493,4	549,5	547,5
			16:1-16:0-14:1		521,5	519,4	549,5
C <sub>50</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>47:0</sub>	47	16:0-15:0-16:0	810,7545	537,5	551,5	537,5
			16:0-14:0-17:0		537,5	565,5	523,5
			15:0-18:0-14:0		551,5	509,5	565,5

			15:0-17:0-15:0		551,5	523,5	551,5
$C_{50}H_{94}O_6$	C <sub>47:1</sub>	45	16:0-15:0-16:1	808,7389	535,5	549,5	537,5
			14:0-17:0-16:1		563,5	521,5	537,5
			15:0-17:1-15:0		549,5	523,5	549,5
			14:0-15:0-18:1		563,5	549,5	509,5
$C_{51}H_{98}O_6$	C <sub>48:0</sub>	48	16:0-16:0-16:0	824,7702	551,5	551,5	551,5
			16:0-14:0-18:0		551,5	579,5	523,5
			15:0-18:0-15:0		565,5	523,5	565,5
			17:0-14:0-17:0		537,5	579,5	537,5
$C_{51}H_{96}O_6$	C <sub>48:1</sub>	46	16:0-14:0-18:1	822,7545	549,5	577,5	523,5
			16:0-16:1-16:0		549,5	551,5	549,5
			15:0-18:1-15:0		563,5	523,5	563,5
			15:0-16:1-17:0		563,5	551,5	535,5
$C_{51}H_{94}O_6$	C <sub>48:2</sub>	44	18:1-14:0-16:1	820,7389	521,5	575,5	549,5
			16:1-16:0-16:1		549,5	547,5	549,5
			16:0-18:1-14:1		547,5	521,5	577,5
			15:0-16:1-17:1		561,4	549,5	535,5
$C_{52}H_{100}O_6$	C <sub>49:0</sub>	49	16:0-15:0-18:0	838,7858	565,5	579,5	537,5
			16:0-16:0-17:0		565,5	565,5	551,5
			18:0-14:0-17:0		537,5	593,6	551,5
$C_{52}H_{98}O_6$	C <sub>49:1</sub>	47	16:0-17:0-16:1	836,7702	563,5	549,5	565,5
			16:0-15:0-18:1		563,5	577,5	537,5
			16:0-17:1-16:0		563,5	551,5	563,5
			15:0-16:1-18:0		577,5	565,5	535,5
			18:0-17:1-14:0		535,5	551,5	591,5
			17:0-18:1-14:0		549,5	537,5	591,5
$C_{52}H_{96}O_6$	C <sub>49:2</sub>	45	16:0-16:1-17:1	834,7545	561,5	563,5	549,5
			15:0-18:1-16:1		575,5	535,5	563,5
			14:0-18:1-17:1		589,5	535,5	549,5
			17:0-16:1-16:1		547,5	563,5	563,5
$C_{53}H_{102}O_6$	C <sub>50:0</sub>	50	16:0-18:0-16:0	852,8015	579,5	551,5	579,5
			17:0-15:0-18:0		565,5	593,6	551,5
			18:0-14:0-18:0		551,5	607,5	551,5
$C_{53}H_{100}O_6$	C <sub>50:1</sub>	48	16:0-16:0-18:1	850,7858	577,5	577,5	551,5
			18:0-14:0-18:1		549,5	605,6	551,5
			15:0-20:1-15:0		591,5	523,5	591,5
$C_{53}H_{98}O_6$	C <sub>50:2</sub>	46	16:1-16:0-18:1	848,7702	577,5	575,5	549,5
			18:1-14:0-18:1		549,5	603,5	549,5
			16:1-18:0-16:1		577,5	547,5	577,5
$C_{53}H_{96}O_6$	C <sub>50:3</sub>	44	17:1-16:1-17:1	846,7545	561,5	575,5	561,5
			18:1-14:0-18:2		547,7	601,5	549,5
			16:1-18:2-16:0		575,5	549,5	573,4
$C_{54}H_{104}O_6$	C <sub>51:0</sub>	51	18:0-17:0-16:0	866,8171	565,5	579,5	593,6
			18:0-15:0-18:0		565,5	607,6	565,5
			20:0-14:0-17:0		537,5	621,5	579,5

C <sub>54</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>51:1</sub>	49	18:0-15:0-18:1	864,8015	563,5	605,6	565,5
			18:1-17:0-16:0		565,5	577,5	591,5
			16:0-20:1-15:0		591,5	537,5	605,6
C <sub>54</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>51:2</sub>	47	17:0-16:1-18:1	862,7858	575,5	591,5	563,5
			17:0-17:1-17:1		575,5	577,5	577,5
			18:1-15:0-18:1		563,5	603,5	563,5
			16:0-17:1-18:1		589,5	577,5	563,5
			20:1-15:0-16:1		535,5	603,5	591,5
			16:1-18:0-17:1		591,5	561,5	577,5
C <sub>55</sub> H <sub>106</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:0</sub>	52	<b>18:0-16:0-18:0</b>	880,8328	579,5	607,6	579,5
C <sub>55</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:1</sub>	50	18:1-16:0-18:0	878,8171	579,5	605,6	577,5
			17:0-18:1-17:0		591,5	579,5	591,5
C <sub>55</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:2</sub>	48	<b>18:1-16:0-18:1</b>	876,8015	577,5	603,5	577,5
			17:1-18:0-17:1		591,5	575,5	591,5
C <sub>55</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:3</sub>	46	18:1-16:1-18:1	874,7858	575,5	603,5	575,5
			17:1-18:1-17:1		589,5	575,5	589,5
			18:2-16:0-18:1		577,5	601,5	575,5
C <sub>56</sub> H <sub>108</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>53:0</sub>	53	18:0-17:0-18:0	894,8484	593,6	607,6	593,6
C <sub>57</sub> H <sub>110</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:0</sub>	54	18:0-18:0-18:0	908,8641	607,6	607,6	607,6
C <sub>57</sub> H <sub>108</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:1</sub>	52	18:0-18:1-18:0	906,8484	605,6	607,6	605,6
C <sub>57</sub> H <sub>106</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:2</sub>	50	18:1-18:0-18:1	904,8328	605,6	603,5	605,6
C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:3</sub>	48	18:1-18:1-18:1	902,8171	603,5	603,5	603,5

Los TAGs identificados en la pasta cerámica (22b) confirman los resultados obtenidos por GLC-FID y GC-MS. El perfil obtenido es muy amplio, con TAGs en el rango de ECN 41 a 54. Datos de literatura indican que este rango podría corresponderse con el contenido de grasas animales, para las cuales el rango informado es de ECN 46 a 54 (Saliu y col. 2014).

Por otra parte, la identificación de TAGs de C<sub>52:2</sub>, C<sub>52:3</sub>, C<sub>54:3</sub> y C<sub>54:2</sub> y TAGs formados por ácidos grasos impares (C<sub>15:0</sub>, C<sub>17:0</sub> y C<sub>17:1</sub>) indica que el material lipídico alojado o contenido en la pasta cerámica (22b) podría corresponderse con grasas de animales rumiantes (Kimpe y col. 2002, Saliu y col. 2014). Aunque es sabido que la presencia de ácidos grasos de cadena impar en los lípidos identificados en restos arqueológicos podría tener un origen microbiano tafonómico, se ha demostrado que sólo contribuyen en menor medida a la distribución general de lípidos absorbidos (Lantos y col. 2020). En forma adicional, cotejando estos resultados con el perfil de TAGs obtenido para grasa de guanaco patagónico (sección 3.2.2) se verifica la presencia de los TAGs 16:0-17:0-18:0, 18:0-17:0-18:0, 18:0-18:0-18:0, 18:1-18:1-18:1, 18:0-16:0-18:0, 18:1-16:0-18:1, junto con una variedad de TAGs conformados por los ácidos grasos

C<sub>15:0</sub>, C<sub>17:0</sub> y C<sub>17:1</sub> (16:0-14:0-15:0, 17:0-14:0-15:0, 15:0-15:0-16:1, 15:0-17:1-15:0, 18:1-14:0-15:0, 15:0-18:0-15:0, 18:1-15:0-15:0, 16:1-15:0-17:1, 16:0-15:0-18:0, 16:0-16:0-17:0, 18:0-14:0-17:0, 16:0-15:0-18:1, 16:0-17:1-16:0, 17:0-18:1-14:0, 16:0-16:1-17:1, 15:0-18:1-16:1, 14:0-18:1-17:1, 17:0-16:1-16:1, 17:0-15:0-18:0, 15:0-15:0-20:1 18:0-15:0-18:0), característicos de esta especie rumiante autóctona. No se identificaron TAGs que presenten SFAs de cadena larga (mayores a 20 carbonos), los cuales sí fueron registrados en el análisis de grasa de guanaco como componentes minoritarios, sin embargo, en otros reportes sobre la composición de ácidos grasos de esta especie tampoco han sido informados (Chaile y col. 2018, Maier y col. 2007). Esto podría atribuirse a una diferencia en la dieta de los distintos ejemplares estudiados (Woods y Fearon 2009). La presencia de los TAGs 18:0-17:0-18:0 y 18:0-18:0-18:0 también ha sido informada para grasas de animales rumiantes tales como ovinos y bobinos (Kimpe y col. 2002, Romanus y col. 2007).

Estos resultados combinados con la identificación de colesterol sugieren que la cerámica con engobe rojo (22) estuvo en contacto mayormente con grasas de origen animal, ya sea como contenedor o como artefacto para la preparación de alimentos. Como ya se mencionó, esta pieza cerámica había sido considerada alóctona por Schuster (2014, 2015), por lo que no es posible determinar si la misma tuvo sus primeros usos en el lugar de origen (posiblemente Centro-Sur de Chile) o en el contexto donde fue hallada (Península Valdés). Dado que los registros arqueofaunísticos de Chubut señalan al guanaco patagónico como el único animal rumiante de aquella época (Gómez Otero 2007) y que además esta especie también habita en el Centro-Sur de Chile (Saadoun y Cabrera 2008), existe la posibilidad de que los lípidos identificados en esta pieza cerámica provengan de esta especie. Otra especie a considerar sería la de elefante marino, ya que en el contexto de hallazgo también se identificaron restos de diversos pinnípedos y el gráfico de las relaciones entre índices de la figura 84 muestra una cercanía entre la pasta cerámica 22b y la muestra de grasa de elefante marino. El análisis de TAGs por HPLC-MS de esta especie ya se realizó, pero quedó pendiente la identificación de los TAGs que podrían considerarse biomarcadores de este mamífero. En el caso de que no se identificaran biomarcadores de TAGs de elefante marino en la pasta cerámica 22b, se descartaría a este recurso como posible alimento y se podría confirmar que esta pieza estuvo en contacto mayormente con carne de guanaco patagónico.

## Cerámica con engobe marrón claro (23)

La figura 85 muestra algunos fragmentos de la cerámica con engobe marrón claro (23) hallada en el sitio Baliza Punta Cero (figura 68). Estos fragmentos cerámicos no provienen de trabajos arqueológicos sino de una donación realizada al CENPAT-CONICET por un aficionado.

La tabla 18 describe los resultados obtenidos por DRX, FRX y FTIR-ATR para esta pieza. La parte exterior presentaba una capa fina de pigmento marrón claro (engobe), el cual fue raspado y analizado por separado (23a). Por otro lado, la pasta cerámica se trituró en un mortero y se analizó individualmente (23b) (figura 85).

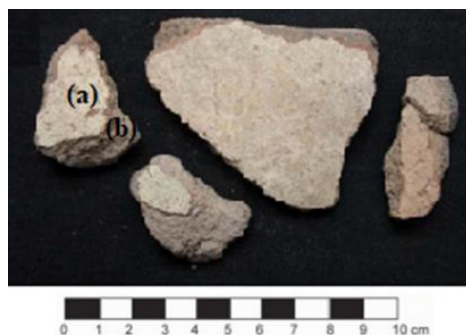


Figura 85. Cerámica con engobe marrón claro 23, (a) engobe, (b) pasta cerámica. Imagen fotográfica: Julieta Gómez Otero.

Tabla 18. Caracterización inorgánica de la muestra de cerámica con engobe crema 23. n.a.: No analizada. En negrita se indican los elementos mayoritarios detectados por FRX.

Muestra	Color	DRX			FRX	FTIR-ATR
		Silicatos			Elemento	Componentes identificados
		Tectosilicatos		Filosilicatos		
		Cuarzo	Feldespatos	Micas		
23a	Marrón claro	n.a	n.a	n.a	<b>Fe, Ca, Mn, Ti, K, Si</b>	Cuarzo, calcita y aluminosilicatos hidratados
23b	Marrón claro	Cuarzo	Albita	Moscovita	<b>Fe, Ca, Mn, Ti, K, Si</b>	Cuarzo y aluminosilicatos hidratados

El análisis realizado por FTIR-ATR del pigmento marrón claro (23a) mostró señales compatibles con la presencia de cuarzo (690, 780, 800 y 1168  $\text{cm}^{-1}$ ) (Darchuk y col. 2010), calcita (720, 880 y 1420  $\text{cm}^{-1}$ ) (De Benedetto y col. 2002) y aluminosilicatos hidratados (920, 990, 1640 y 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) (Chukanov y Chervonnyi 2016, Darchuk y col. 2010), mientras que en la pasta cerámica (23b) solo se registró la

presencia de cuarzo y aluminosilicatos hidratados (figura 86). El análisis por DRX de la muestra 23b confirmó la presencia de cuarzo e identificó albita y moscovita en la pasta cerámica. El pigmento marrón claro (23a) no pudo analizarse por esta técnica debido a la poca cantidad de muestra disponible.

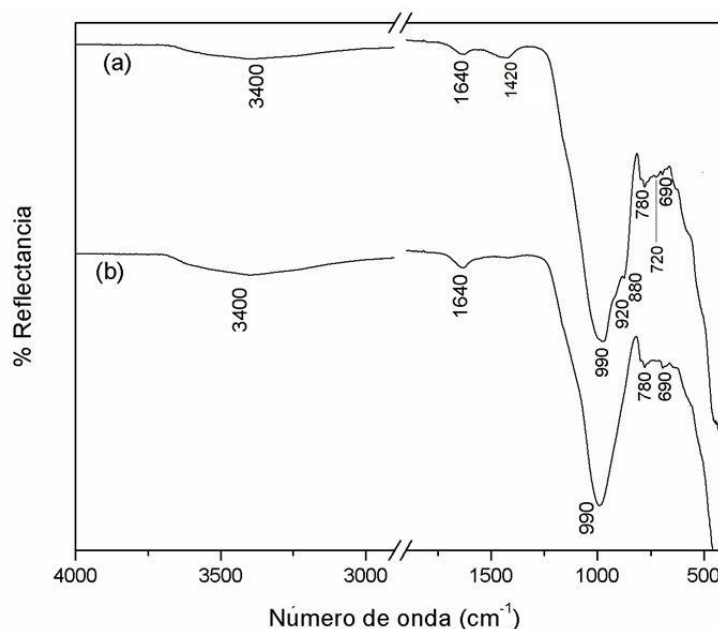


Figura 86. Espectros FTIR-ATR de la cerámica con engobe crema 23; (a) pigmento marrón claro del engobe 23a, (b) pasta cerámica 23b.

La ausencia de calcita en la pasta cerámica (23b) sugiere que este mineral es propio del pigmento marrón claro (23a) del engobe. En estudios petrográficos previos, Schuster (2014) había reportado que la pasta cerámica (23b) habría sido confeccionada con materia prima local (illita, illita-esmectita, cuarzo, feldespatos alcalinos, vulcanitas y minerales opacos) y que el engobe marrón claro (23a) podría contener calcita, la cual se encuentra disponible en escala local, o caolinita, cuya fuente más abundante es el valle inferior del Río Chubut a una distancia entre 100 y 200 km del sitio de hallazgo. La composición de la pasta cerámica (23b) determinada por DRX (cuarzo, albita y moscovita) y la composición del engobe marrón claro (23a) determinado por FTIR-ATR (cuarzo, calcita y aluminosilicatos hidratados) aportan nuevos resultados sobre esta pieza. La identificación de calcita y aluminosilicatos por FTIR en el engobe (23a) está en concordancia con la hipótesis planteada por Schuster 2015 sobre la presencia de estos minerales. La identificación de moscovita en la pasta cerámica (23b) podría indicar que la pieza no fue confeccionada localmente. Los antecedentes señalan que no es común hallar este mineral en la costa norte de Chubut (Península Valdés) (Schuster 2015).

## Análisis de la fracción orgánica:

La tabla 19 muestra la composición relativa de ácidos grasos identificados por GLC-FID (figura 87) y GC-MS en la pasta cerámica (23b). Se detectaron altas proporciones de los ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> y C<sub>18:1</sub> y cantidades relativas menores de los ácidos C<sub>14:0</sub>, C<sub>15:0</sub>, C<sub>16:1</sub> y C<sub>18:2</sub>. En la fracción insaponificable de esta muestra (23b) se detectó estigmasterol por GC-MS. Las figuras 88 y 89 muestran el cromatograma de corriente iónica total y el espectro de masa obtenido en dicho análisis.

Tabla 19. Composición relativa de ácidos grasos, cantidad de lípidos registrados y esteroides presentes en la muestra de pasta cerámica 23b. Los porcentajes relativos se calcularon a partir del área de cada ácido graso respecto del área total de todos los ácidos grasos identificados por GLC-FID mediante comparación de los tiempos de retención con una mezcla patrón Supelco FAMES 4-24 18919-1A.

AG/muestra	23b
C <sub>14:0</sub>	4,6
C <sub>15:0</sub>	2,6
C <sub>16:0</sub>	23,0
C <sub>18:0</sub>	14,2
C <sub>22:0</sub>	4,6
<b>ΣSFAs</b>	<b>49,0</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>1,6</b>
<b>(C<sub>15:0</sub>+C<sub>17:0</sub>)/C<sub>18:0</sub></b>	<b>0,2</b>
C <sub>16:1</sub>	3,9
C <sub>18:1</sub>	41,6
<b>C<sub>16:1</sub>/C<sub>18:1</sub></b>	<b>0,1</b>
<b>ΣMUFAs</b>	<b>45,5</b>
C <sub>18:2n6</sub>	5,6
<b>ΣPUFAs</b>	<b>5,6</b>
<b>mg lípido/g de muestra</b>	<b>2,9</b>
<b>Esteroides</b>	<b>Estigmasterol</b>

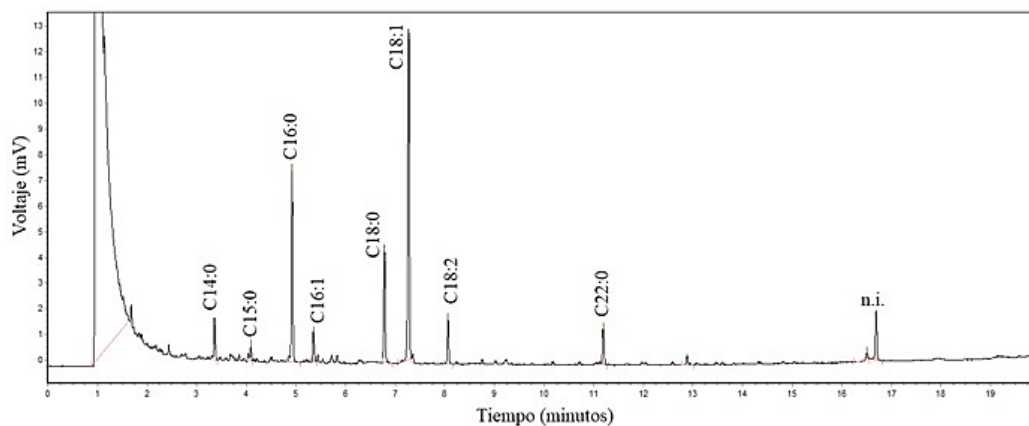


Figura 87. Cromatograma GLC-FID de la pasta cerámica (23b). n.i.: no identificado. Cromatógrafo HP 5890. UNPSJB

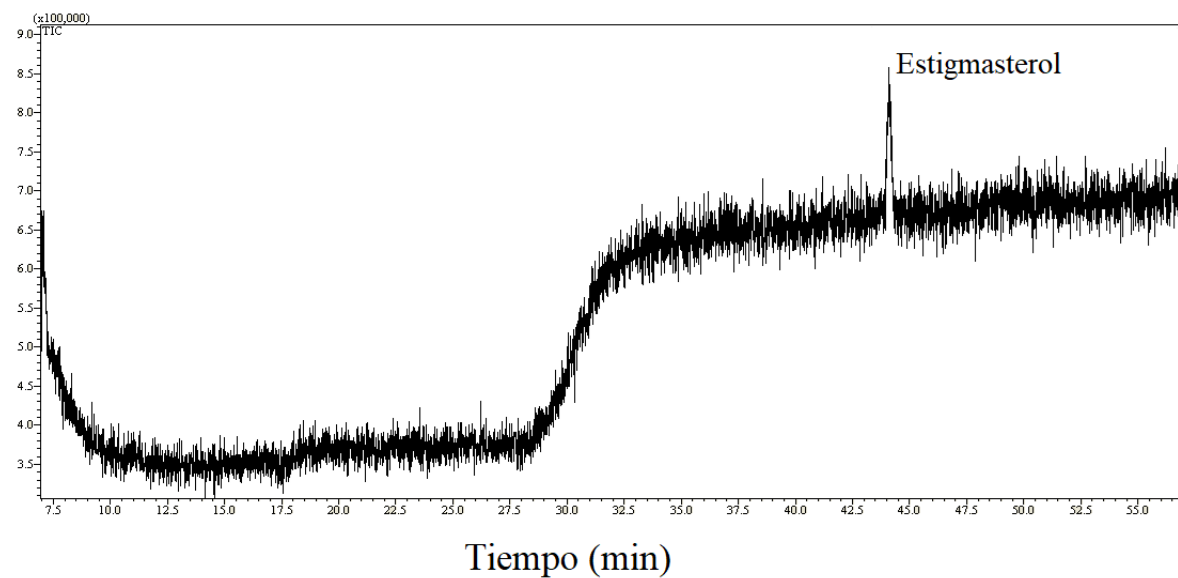


Figura 88. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) de la fracción insaponificable de la muestra de la pasta cerámica (23b). Cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050, UMYMFOR, UBA.

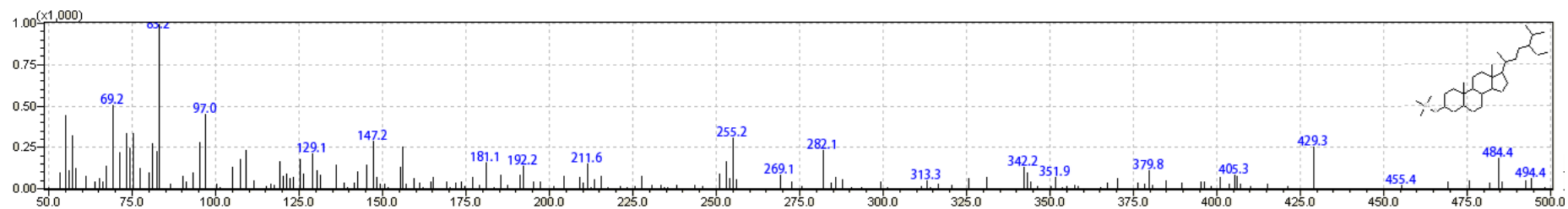


Figura 89. Espectro de masa correspondiente al derivado trimetilsililado de estigmasterol identificado en la muestra de la pasta cerámica (23b).

El espectro de masa (figura 89) presenta el ión molecular ( $M^+=484,4$ ) característico del trimetilsilil (TMS) éter de estigmasterol, el ión a  $m/z=129,1$  correspondiente a la pérdida del fragmento que contiene a los carbonos  $C_1, C_2, C_3$  junto con la función trimetilsililoxi (en  $C_3$ ) y el ión a  $m/z=255,2$  correspondiente a la pérdida del trimetilsilanol junto a la cadena lateral.

La identificación de altas proporciones de  $C_{16:0}$  y  $C_{18:1}$  y un porcentaje menor de  $C_{18:0}$  en la pasta cerámica (23b) sugiere la presencia de aceites vegetales degradados (Mayyas 2018). Adicionalmente, la detección de  $C_{18:2}$  en una proporción relativa de 5,6% también indicaría un contacto de material vegetal con este artefacto cerámico (Colombini y Modugno 2009). Por otro lado, la identificación de  $C_{16:1}$  en una proporción de 3,9% podría indicar la presencia de lípidos de origen animal. Este ácido ha sido encontrado con mayor frecuencia en grasas animales (Maier y col. 2007) e identificado en la mayoría de las grasas de los animales analizados (sección 3.1.2) en proporciones inclusive mayores al 3,9%. Sin embargo, también se ha identificado, aunque en bajas proporciones (0,3 a 0,7%) en especies vegetales de la región patagónica (Barria y col. 2017, Mazzuca y Balzaretto 2003).

La figura 84, que se presentó anteriormente (página 117), muestra la relación entre los índices de los ácidos grasos  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$  para la pasta cerámica (23b), tejidos grasos de referencia (sección 3.2.1.) y datos de literatura correspondientes a semillas de alpataco (*Prosopis alpataco*) y algarrobbillo (*Prosopis denudans*, variedad *denudans* y *stenocarpa*) (Mazzuca y Balzaretto 2003). La muestra de pasta cerámica (23b) se encuentra próxima a la muestra de grasa de guanaco, aunque en menor medida, también se relaciona con la muestra de aceite de semillas de algarrobbillo (*P. denudans* var. *denudans*). Al igual que para la muestra 22, esto evidencia que la comparación de estas relaciones con muestras de referencia presenta imprecisiones cuando en el material arqueológico se han empleado mezclas de distintas sustancias (Eerkens 2005, Kedrowsky y col. 2009). Los antecedentes también señalan que los cazadores-recolectores que habitaron la Península Valdés y el valle inferior del Río Chubut consumían alpataco (*Prosopis alpataco*), algarrobbillo (*Prosopis denudans*), macachín (*Arjona tuberosa*), piquillín (*Condalia mycophilla*) y cactáceas (Gómez Otero y col. 2014) pero dado que al presente no se han encontrado reportes sobre la

composición lipídica de estas especies vegetales no se ha podido ampliar el cotejo de esta información.

La detección de estigmasterol en la pasta cerámica constituye otra evidencia de la presencia de material vegetal en este artefacto. Datos de literatura señalan que es común hallar esteroides vegetales en cerámicas, los cuales podrían proceder de aceites vegetales (Eerkens 2005, Evershed 2008, Mayyas 2018, Regert y col. 2003). La literatura disponible para piquillín no muestra una proporción de estigmasterol elevada, siendo  $\beta$ -sitosterol y campesterol los esteroides identificados en mayor proporción (Zygodlo y Guzman 1991), sin embargo, el reporte de Mazzuca y Balzaretto 2003 para algarrobito (*Prosopis denudans*, variedad *stenocarpa*), informa al  $\beta$ -sitosterol como componente mayoritario y al estigmasterol en segundo lugar. También existen evidencias de la presencia de  $\beta$ -sitosterol y estigmasterol en cerámicas arqueológicas de El Colorado, provincia de Catamarca, cuyo registro arqueológico incluye diferentes especies comestibles como maíz (*Z. mays*), frijoles (*Phaseolus vulgaris*) y algarrobo (*Prosopis* spp.) (Lantos y col. 2020). De acuerdo a este antecedente, es posible que la presencia de estigmasterol en la cerámica (23b) esté relacionada con una especie vegetal que aún no se ha considerado.

La tabla 20 describe los 45 TAGs identificados en la pasta cerámica (23b).

Tabla 20. TAGs identificados por HPLC-MS en la pasta cerámica 23b. CN:i. Número de carbonos e insaturaciones. ECN: Número de átomos de carbono corregidos por el número de dobles enlaces. M: Masa molecular. [M- $R_n$ CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>: iones fragmentados. En negrita, TAGs en los que se determinó la distribución posicional de los ácidos grasos.

Fórmula	CN:i	ECN	TAG	<i>m/z</i> teórico [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	<i>m/z</i> medido [M- R <sub>1</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>	<i>m/z</i> medido [M- R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>	<i>m/z</i> medido [M- R <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>
C <sub>47</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:0</sub>	44	14:0-14:0-16:0	768,7076	523,5	523,5	495,4
C <sub>48</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>45:0</sub>	45	16:0-14:0-15:0	782,7232	509,5	537,5	523,5
C <sub>49</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:0</sub>	46	16:0-14:0-16:0	796,7389	523,5	551,5	523,5
			15:0-15:0-16:0		537,5	537,5	523,5
			14:0-18:0-14:0		551,5	495,4	551,5
C <sub>49</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:1</sub>	44	16:0-14:0-16:1	794,7232	521,5	549,5	523,5
			15:0-15:0-16:1		535,5	535,5	523,5
			14:0-18:1-14:0		549,5	495,4	549,5
C <sub>49</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:2</sub>	42	16:1-14:0-16:1	792,7076	521,5	547,5	521,5
C <sub>50</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>47:0</sub>	47	16:0-15:0-16:0	810,7545	537,5	551,5	537,5
			15:0-18:0-14:0		551,5	509,5	565,5
C <sub>50</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>47:1</sub>	45	16:0-15:0-16:1	808,7389	535,5	549,5	537,5
			14:0-15:0-18:1		563,5	549,5	509,5
C <sub>51</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:0</sub>	48	16:0-16:0-16:0	824,7702	551,5	551,5	551,5

			16:0-14:0-18:0		551,5	579,5	523,5
			15:0-18:0-15:0		565,5	523,5	565,5
C <sub>51</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:1</sub>	46	16:0-14:0-18:1	822,7545	549,5	577,5	523,5
			16:0-16:1-16:0		549,5	551,5	549,5
			15:0-18:1-15:0		563,5	523,5	563,5
C <sub>51</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:2</sub>	44	18:1-14:0-16:1	820,7389	521,5	575,5	549,5
			16:1-16:0-16:1		549,5	547,5	549,5
C <sub>52</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>49:1</sub>	47	16:0-15:0-18:1	836,7702	563,5	577,5	537,5
			15:0-16:1-18:0		577,5	565,5	535,5
C <sub>52</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>49:2</sub>	45	15:0-18:1-16:1	834,7545	575,5	535,5	563,5
C <sub>53</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:0</sub>	50	16:0-18:0-16:0	852,8015	579,5	551,5	579,5
			18:0-14:0-18:0		551,5	607,5	551,5
C <sub>53</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:1</sub>	48	16:0-16:0-18:1	850,7858	577,5	577,5	551,5
			18:0-14:0-18:1		549,5	605,6	551,5
C <sub>53</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:2</sub>	46	16:1-16:0-18:1	848,7702	577,5	575,5	549,5
			18:1-14:0-18:1		549,5	603,5	549,5
C <sub>54</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>51:0</sub>	51	18:0-15:0-18:0	866,8171	565,5	607,6	565,5
C <sub>55</sub> H <sub>106</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:0</sub>	52	<b>18:0-16:0-18:0</b>	880,8328	579,5	607,6	579,5
C <sub>55</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:1</sub>	50	<b>18:1-16:0-18:0</b>	878,8171	579,5	605,6	577,5
C <sub>55</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:2</sub>	48	<b>18:1-16:0-18:1</b>	876,8015	577,5	603,5	577,5
C <sub>55</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:3</sub>	46	18:1-16:1-18:1	874,7858	575,5	603,5	575,5
			18:2-16:0-18:1		577,5	601,5	575,5
C <sub>55</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:4</sub>	44	<b>18:2-16:0-18:2</b>	872,7702	575,5	599,5	575,5
C <sub>57</sub> H <sub>110</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:0</sub>	54	18:0-18:0-18:0	908,8641	607,6	607,6	607,6
C <sub>57</sub> H <sub>108</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:1</sub>	52	18:0-18:1-18:0	906,8484	605,6	607,6	605,6
C <sub>57</sub> H <sub>106</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:2</sub>	50	<b>18:1-18:0-18:1</b>	904,8328	605,6	603,5	605,6
C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:3</sub>	48	18:1-18:1-18:1	902,8171	603,5	603,5	603,5
C <sub>57</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:4</sub>	46	18:1-18:2-18:1	900,8015	601,5	603,5	601,5
			18:2-18:0-18:2		603,5	599,5	603,5
C <sub>57</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:5</sub>	44	<b>18:2-18:1-18:2</b>	898,7858	601,5	599,5	601,5
C <sub>57</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:6</sub>	42	18:2-18:2-18:2	896,7702	599,5	599,5	599,5

Los TAGs identificados en la pasta cerámica (23b) confirman los resultados obtenidos por GLC-FID y GC-MS. El perfil obtenido contiene TAGs en el rango de ECN 42 a 54. La identificación de TAGs con ácidos grasos insaturados (C<sub>16:1</sub>, C<sub>18:1</sub> y C<sub>18:2</sub>) en sus estructuras evidencia que los restos de lípidos presentes en este artefacto cerámico están bien conservados (Lantos y col. 2020). La detección de trilinoleína (18:2-18:2-18:2) y TAGs que contienen C<sub>18:2</sub> en su estructura, sugieren que la fuente original presentaba este compuesto en abundancia, como es el caso de las plantas (Lantos y col. 2020). Al presente, no se han encontrado reportes sobre la composición de TAGs de especies vegetales autóctonas que permita el cotejo de esta información.

Sin embargo, se han recopilado referencias que informan la presencia de trilinoleína en aceites vegetales provenientes de linaza, ricino, girasol, soja, oliva y girasol (Kimpe y col. 2001, La Nasa y col. 2013, Lída y Holčapek 2008, Saliu y col. 2014).

Si bien se han identificado algunos TAGs (18:0-18:0-18:0, 18:1-18:1-18:1, 18:1-16:0-18:1) que también han sido registrados en la muestra de grasa de guanaco (sección 3.2.2), estos están conformados por ácidos grasos ( $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$  y  $C_{18:1}$ ) que también están presentes en especies vegetales.

Estos resultados, combinados con la identificación de un esteroide vegetal (stigmasterol) y una mayor proporción de  $C_{16:0}/C_{18:0}$ , sugieren que la cerámica con engobe marrón claro (23) contiene mayormente lípidos de origen vegetal. Este resultado apoyaría la hipótesis planteada por Gómez Otero 2007 sobre el uso de material cerámico para intensificar el aprovechamiento de las plantas.

### **Cerámica GC3 (24)**

La figura 90 muestra un fragmento de la cerámica GC3 (24) hallada en el sitio Punta Delgada 3. Este sitio pertenece a la localidad arqueológica homónima y se han identificado 3 sitios más denominados Punta Delgada 1, 2 y 4. La localidad está ubicada al sur de Península Valdés (figura 68), en un ambiente de dunas y algunas zonas bajas (hoyadas). Punta Delgada 3 es un sitio de superficie que habría funcionado como una localización. En el registro arqueológico se identificaron artefactos líticos similares a los de los otros sitios que conforman la localidad y otros instrumentos y tiestos cerámicos entre los cuales se encuentran los fragmentos cerámicos 24 y 25 aquí estudiados. Entre los restos faunísticos se reconocieron huesos de guanaco, valvas de lapas y huesos de pingüinos y pinnípedos (escasos). Para estos últimos se registró un esqueleto estratificado y parcialmente articulado de elefante marino (*Mirounga leonina*) (Gómez Otero 2007).

La tabla 21 describe los resultados obtenidos por DRX para este fragmento y las figuras 91 y 92 exhiben los difractogramas del análisis general (barrido de  $2\theta = 10^\circ$  a  $90^\circ$ ) y el obtenido para la determinación de arcillas, respectivamente. Para este último análisis el barrido es de  $2\theta = 2^\circ$  a  $25^\circ$ .



Figura 90. Fragmento cerámico (24). Imagen fotográfica: Verónica Schuster.

Tabla 21. Caracterización inorgánica de la muestra de cerámica 24.

Muestra	Color	DRX		
		Silicatos		
		Tectosilicatos		Filosilicatos
		Cuarzo	Feldespatos	Arcillas
24	Marrón rojizo	Cuarzo	Albita	Illita

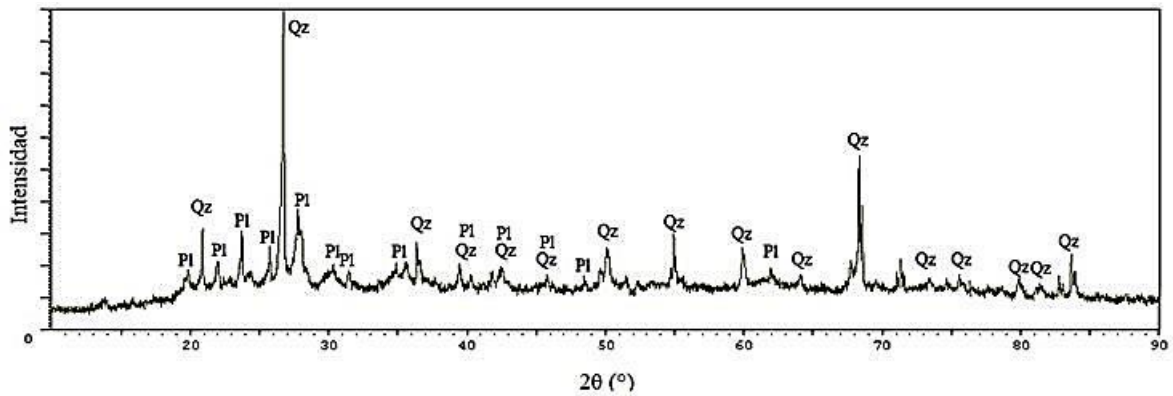


Figura 91. Difractograma de la muestra cerámica 24. Barrido de  $2\theta = 10^\circ$  a  $90^\circ$ . Qz: Cuarzo (ICDD 33-1161), Pl: Albita (ICDD 9-466), (ICDD 1993).

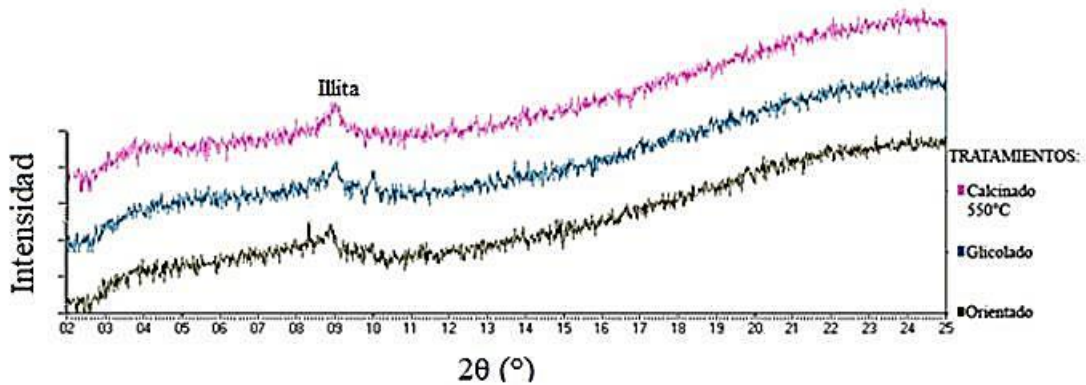


Figura 92. Difractogramas de la muestra de cerámica 24 luego de los tratamientos para la determinación de arcillas: calcinado ( $550^\circ\text{C}$ ), glicolado y orientado. Barrido de  $2\theta = 2^\circ$  a  $25^\circ$ .

La composición de la pasta cerámica (24) (Cuarzo mayoritario, albita e illita) se asemeja a la obtenida por petrografía (Schuster 2015) en un fragmento cerámico de la misma pieza. Según Schuster esta cerámica formaría parte de un conjunto de distintos artefactos con altas proporciones de biotita, cuarzo y plagioclasas, aunque no se identificó por DRX la presencia de minerales del grupo de la biotita. Dado que existe este análisis previo, la muestra no se analizó por FTIR-ATR y FRX.

### **Análisis de la fracción orgánica:**

La tabla 22 muestra la composición relativa de los ácidos grasos identificados por GC-MS y la cantidad total de lípidos registrados por gramo de muestra analizada. La figura 93 muestra el cromatograma de corriente iónica total obtenido en este análisis. Se registraron altas proporciones de los ácidos  $C_{14:0}$ ,  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$ ,  $C_{16:1}$ ,  $C_{18:1-OH}$  y  $C_{18:2}$ , junto con menores proporciones de los ácidos  $C_{15:0}$ ,  $C_{17:0}$  y  $C_{22:0}$ . En la fracción insaponificable no se detectaron esteroides. La figura 94 exhibe el cromatograma GLC-FID para esta muestra. En este cromatograma se observa que entre los 3 y 6 minutos hay varios picos que están muy próximos entre sí y algunos de ellos no se corresponden con FAMES. Esto se comprobó también por GC-MS (figura 93), donde se observa la presencia de impurezas no identificadas y ftalatos. Estos últimos compuestos podrían provenir de las bolsas de plásticos que contenían a la muestra 24. Al igual que lo observado en el cromatograma de la muestra cerámica 22b, en este cromatograma GLC-FID (figura 94) se observa la detección del ácido  $C_{18:1}$ , que no fue registrado por GC-MS. Por lo tanto, el porcentaje relativo del 22% es el resultante de la suma de los ácidos  $C_{18:1}$  y  $C_{18:2}$ , los cuales no fueron bien resueltos en las condiciones empleadas.

Tabla 22. Composición relativa de ácidos grasos y cantidad de lípidos registrados en la muestra 24. Los porcentajes relativos se calcularon a partir del área de los ácidos grasos del cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) y una curva de calibración con estándares comerciales (FAMES Supelco CRM4788).

<b>AG/muestra</b>	<b>24</b>
$C_{14:0}$	5,0
$C_{15:0}$	1,8
$C_{16:0}$	28,8
$C_{17:0}$	0,5
$C_{18:0}$	14,5
$C_{22:0}$	1,2
<b><math>\Sigma</math>SFAs</b>	<b>51,8</b>
$C_{16:0}/C_{18:0}$	<b>2,0</b>
$(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$	<b>0,2</b>
$C_{16:1}$	8,4

C <sub>18:1</sub> -OH	17,8
C <sub>18:1</sub> +C <sub>18:2n6</sub>	22,0
<b>ΣUFAs</b>	<b>22,0</b>
<b>mg lípido/ g muestra</b>	<b>13,0</b>

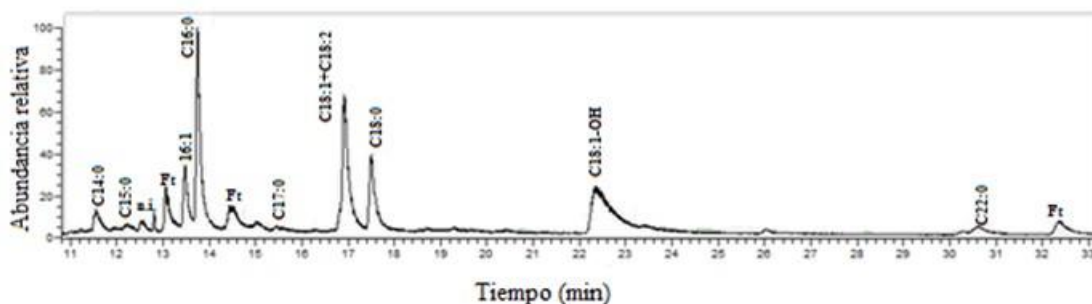


Figura 93. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) de la muestra de cerámica 24. n.i.: no identificado, Ft: Ftalato. Cromatógrafo Thermo Scientific FOCUS/ISQ, CENPAT, CONICET.

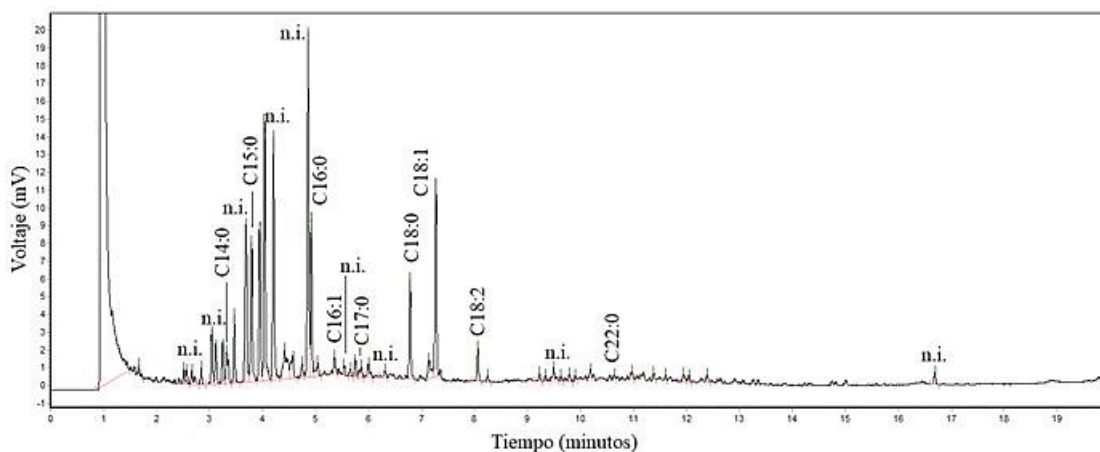


Figura 94. Cromatograma GLC-FID de la muestra 24. Cromatógrafo HP 5890, UNPSJB.

La cantidad de lípidos totales (13 mg/g muestra) obtenidos a partir del fragmento cerámico (24) evidencia un contacto de material lipídico con este artefacto, ya sea para almacenar o preparar alimentos. El perfil de ácidos grasos sugiere diversas fuentes. Los ácidos C<sub>16:0</sub> y C<sub>18:0</sub> son componentes comunes de grasas animales y aceites vegetales, pero el ácido C<sub>16:1</sub> ha sido encontrado con mayor frecuencia en fuentes animales (Maier y col. 2007) y el ácido C<sub>18:2</sub> en fuentes vegetales (Colombini y Modugno 2009). El ácido C<sub>18:1</sub>-OH puede provenir de una fuente natural o puede ser producto de una oxidación (Lantos y col. 2020), sin embargo, el alto contenido relativo registrado en la cerámica 24 (17,8%) sugiere un origen natural. Adicionalmente, la detección de ácidos grasos de cadena impar (C<sub>15:0</sub> y C<sub>17:0</sub>) sugiere la presencia de lípidos provenientes de animales rumiantes (Colombini y Modugno 2009, Mayyas 2018). Antecedentes bibliográficos señalan que si la relación entre los ácidos grasos

$(C_{15:0}+C_{17:0})/(C_{12:0}+C_{14:0}+C_{16:0}+C_{18:0})$  es mayor a 0,04, el material graso puede provenir de animales rumiantes (Kedrowski y col. 2009). Para el fragmento cerámico analizado (24), esta relación es igual a 0,05, lo que conduciría a confirmar esta hipótesis. La figura 84, presentada anteriormente (página 117), muestra las relaciones  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$  para la pasta cerámica (24), muestras de tejidos grasos de referencia (sección 3.2.1.) y datos de literatura para semillas de alpataco (*Prosopis alpataco*) y algarrobbillo (*Prosopis denudans*, variedad *denudans* y *stenocarpa*) (Mazzuca y Balzaretto 2003). La cerámica (24) muestra una proximidad con la muestra de grasa de guanaco y en menor medida con la muestra de semilla de algarrobbillo (variedad *denudans*). En función de estos resultados, es posible que esta pieza cerámica (24) haya estado en contacto con distintos recursos terrestres, aunque a partir del análisis de las relaciones entre los índices  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$  no puede inferirse uno en particular.

La tabla 23 describe los 45 TAGs identificados por HPLC-MS en el fragmento cerámico 24.

Tabla 23. TAGs identificados por HPLC-MS en la muestra de cerámica 24. CN:i: Número de carbonos e insaturaciones. ECN: Número de átomos de carbono corregidos por el número de dobles enlaces. M: Masa molecular.  $[M-[R_xCH_2CO_2H]^+]$ : iones fragmentados. En negrita, TAGs en los que se determinó la distribución posicional de los ácidos grasos.

<b>Fórmula</b>	<b>CN:i</b>	<b>ECN</b>	<b>TAG</b>	<b>m/z teórico</b> <b><math>[M+NH_4]^+</math></b>	<b>m/z medido</b> <b><math>[M-R_1CH_2CO_2H]^+</math></b>	<b>m/z medido</b> <b><math>[M-R_2CH_2CO_2H]^+</math></b>	<b>m/z medido</b> <b><math>[M-R_3CH_2CO_2H]^+</math></b>
C <sub>47</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:0</sub>	44	14:0-14:0-16:0	768,7076	523,5	523,5	495,4
			15:0-14:0-15:0		509,5	523,5	509,5
C <sub>48</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>45:0</sub>	45	16:0-14:0-15:0	782,7232	509,5	537,5	523,5
			14:0-17:0-14:0		537,5	495,5	537,5
C <sub>49</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:0</sub>	46	16:0-14:0-16:0	796,7389	523,5	551,5	523,5
			15:0-15:0-16:0		537,5	537,5	523,5
			14:0-18:0-14:0		551,5	495,4	551,5
C <sub>49</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:1</sub>	44	16:0-14:0-16:1	794,7232	521,5	549,5	523,5
			15:0-15:0-16:1		535,5	535,5	523,5
			14:0-18:1-14:0		549,5	495,4	549,5
			14:0-17:1-15:0		549,5	509,5	535,5
			15:0-15:1-16:0		535,5	537,5	521,5
C <sub>51</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:0</sub>	48	16:0-16:0-16:0	824,7702	551,5	551,5	551,5
			16:0-14:0-18:0		551,5	579,5	523,5
			15:0-18:0-15:0		565,5	523,5	565,5
			17:0-14:0-17:0		537,5	579,5	537,5
C <sub>51</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:1</sub>	46	16:0-14:0-18:1	822,7545	549,5	577,5	523,5
			16:0-16:1-16:0		549,5	551,5	549,5
			15:0-18:1-15:0		563,5	523,5	563,5
			15:0-16:1-17:0		563,5	551,5	535,5
C <sub>53</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:0</sub>	50	16:0-18:0-16:0	852,8015	579,5	551,5	579,5

			17:0-15:0-18:0		565,5	593,6	551,5
			18:0-14:0-18:0		551,5	607,5	551,5
$C_{53}H_{100}O_6$	$C_{50:1}$	48	16:0-16:0-18:1	850,7858	577,5	577,5	551,5
			18:0-14:0-18:1		549,5	605,6	551,5
$C_{53}H_{98}O_6$	$C_{50:2}$	46	16:1-16:0-18:1	848,7702	577,5	575,5	549,5
			18:1-14:0-18:1		549,5	603,5	549,5
			16:0-17:1-16:1		561,5	549,5	563,5
			17:0-17:1-16:1		561,5	563,5	577,5
$C_{55}H_{106}O_6$	$C_{52:0}$	52	<b>18:0-16:0-18:0</b>	880,8328	579,5	607,6	579,5
$C_{55}H_{104}O_6$	$C_{52:1}$	50	<b>18:1-16:0-18:0</b>	878,8171	579,5	605,6	577,5
$C_{55}H_{102}O_6$	$C_{52:2}$	48	<b>18:1-16:0-18:1</b>	876,8015	577,5	603,5	577,5
$C_{55}H_{100}O_6$	$C_{52:3}$	46	18:1-16:1-18:1	874,7858	575,5	603,5	575,5
			17:1-18:1-17:1		589,5	575,5	589,5
			18:2-16:0-18:1		577,5	601,5	575,5
$C_{55}H_{98}O_6$	$C_{52:4}$	44	<b>18:2-16:0-18:2</b>	872,7702	575,5	599,5	575,5
$C_{56}H_{106}O_6$	$C_{53:1}$	51	<b>18:0-17:0-18:1</b>	892,8328	591,5	605,6	593,6
$C_{57}H_{110}O_6$	$C_{54:0}$	54	18:0-18:0-18:0	908,8641	607,6	607,6	607,6
$C_{57}H_{108}O_6$	$C_{54:1}$	52	18:0-18:1-18:0	906,8484	605,6	607,6	605,6
			16:0-18:1-20:0		633,5	607,6	577,5
$C_{57}H_{106}O_6$	$C_{54:2}$	50	<b>18:1-18:0-18:1</b>	904,8328	605,6	603,5	605,6
$C_{57}H_{104}O_6$	$C_{54:3}$	48	18:1-18:1-18:1	902,8171	603,5	603,5	603,5
$C_{57}H_{102}O_6$	$C_{54:4}$	46	<b>18:1-18:2-18:1</b>	900,8015	601,5	603,5	601,5
$C_{57}H_{100}O_6$	$C_{54:5}$	44	<b>18:2-18:1-18:2</b>	898,7858	601,5	599,5	601,5
$C_{57}H_{98}O_6$	$C_{54:6}$	42	18:2-18:2-18:2	896,7702	599,5	599,5	599,5

El perfil de TAGs obtenido por HPLC-MS presentó un rango de masa amplio (ECN de 42 a 54), con presencia de TAGs conformados por SFA, MUFA y PUFA. También se identificaron 3 TAGs hidroxilados, lo que coincide con los resultados obtenidos por GC-MS (tabla 24).

Tabla 24. TAGs hidroxilados identificados por HPLC-MS en la cerámica 24.

Fórmula	TAG	$m/z$ teórico [M+H] <sup>+</sup>
$C_{57}H_{104}O_9$ $C_{54:3}$ 48	<b>18:1OH-18:1OH-18:1OH</b>	933,775282
$C_{57}H_{104}O_8$ $C_{54:3}$ 48	<b>18:1OH-18:1OH-18:1</b>	917,780367
$C_{57}H_{106}O_8$ $C_{54:2}$ 50	<b>18:1OH-18:1OH-18:0</b>	919,796017

Estos resultados, en concordancia con el perfil de ácidos grasos, sugieren que el material lipídico contenido en la vasija analizada podría provenir de diversas fuentes. La identificación de TAGs con ácidos grasos insaturados ( $C_{16:1}$ ,  $C_{18:1}$  y  $C_{18:2}$ ) en sus estructuras evidencia que los restos de lípidos presentes en este artefacto cerámico están bien conservados (Lantos y col. 2020). Los antecedentes señalan que amplios rangos de masa (ECN 46 a 54) (Saliu y col. 2014), junto con la presencia del TAG de  $C_{52:2}$  (18:1-16:0-18:1) y TAGs constituidos por ácidos grasos de número impar de carbonos ( $C_{15:0}$ ,  $C_{17:0}$ ) son características exclusivas de grasas de animales rumiantes (Saliu y col. 2014). Asimismo, también se identificaron varios TAGs en común con la muestra de grasa de guanaco analizada (16:0-14:0-16:1, 15:0-17:1-14:0, 18:0-17:0-18:1, 18:0-18:0-18:0, 18:1-18:1-18:1, 18:1-18:0-18:1) (sección 3.2.2), lo que constituye otra evidencia de que la cerámica GC3 (24) estuvo en contacto con grasas de origen animal. Por otro lado, la detección de TAGs que contienen  $C_{18:2}$  sugieren que la fuente original presentaba este compuesto en abundancia, como es el caso de las plantas (Lantos y col. 2020). Esto aporta una evidencia de que la cerámica 24 también alojó vegetales. La presencia de TAGs como  $C_{54:6}$  (trilinoleína: 18:2-18:2-18:2),  $C_{54:5}$  (18:2-18:1-18:2),  $C_{52:4}$  (18:2-16:0-18:2) y  $C_{54:4}$  (18:1-18:2-18:1) ha sido informada en aceites vegetales de distintas especies (Kimpé y col. 2001, Lísá y Holčápek 2008, Saliu y col. 2014). Adicionalmente, la detección de 3 TAGs hidroxilados también sugiere que esta pieza cerámica (24) contuvo material vegetal. Existen antecedentes de que el aceite de ciertas familias de plantas como por ejemplo el ricino (*Ricinus communis*) está conformado en su mayoría (80%) por TAGs del ácido ricinoleico ( $C_{18:1n9-12-OH}$ ) (Du y col. 2019). Si bien el ricino no es autóctono de la región patagónica, existen plantas regionales que pertenecen a la misma familia (*Euphorbiaceae*) y podrían presentar este tipo de TAGs. Al presente no se han encontrado reportes con esta información que permitan ampliar la discusión de estos resultados.

De acuerdo a estudios arqueológicos sobre la funcionalidad de las cerámicas, los cazadores-recolectores que habitaron el nordeste de Chubut consumían diversos recursos terrestres y marinos (Gómez Otero y col. 2014, Schuster 2014). En función de esto y de los resultados obtenidos, es posible que el material lipídico alojado o contenido en el artefacto cerámico 24 haya provenido de diferentes fuentes. Si bien no puede asegurarse que el artefacto haya almacenado grasas de una determinada especie, los resultados apuntan a un contacto con recursos tanto animales como vegetales.

## Cerámica GC4 (25)

La figura 95 muestra un fragmento de la cerámica GC4 (25) que fue hallada en el mismo lugar que la cerámica GC3 (24), en el sitio Punta Delgada 3 (figura 68). La tabla 25 describe los resultados obtenidos por DRX para este fragmento cerámico. La composición de la pasta cerámica GC4 (25) determinada por DRX (cuarzo, albita, illita y calcita) se asemeja en parte a los resultados petrográficos reportados por Schuster 2015 (cuarzo y plagioclasas) en un fragmento cerámico de la misma pieza. La detección de calcita e illita por DRX aporta nuevos resultados para esta pieza. La muestra 25 no se analizó por FTIR-ATR y FRX. De acuerdo a la combinación de estos resultados (DRX y petrografía) y a la hipótesis planteada por Schuster, esta pieza habría sido confeccionada con materias primas locales.



Figura 95. Fragmento cerámico 25. Imagen fotográfica: Verónica Schuster.

Tabla 25. Caracterización inorgánica de la muestra cerámica 25

Muestra	Color	DRX			
		Silicatos			Carbonato
		Tectosilicatos		Filosilicatos	
		Cuarzo	Feldespatos	Arcillas	
25	Marrón claro	Cuarzo	Albita	Illita	Calcita

## Análisis de la fracción orgánica:

En la tabla 26 se describe la composición relativa de los ácidos grasos identificados por GC-MS (figura 96) y la cantidad de lípidos totales por gramo de muestra analizada. En la fracción insaponificable no se detectaron esteroides. En la fracción saponificable se registraron altas proporciones de los ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>16:1</sub> y C<sub>18:1</sub> junto con menores proporciones de los ácidos C<sub>14:0</sub>, C<sub>15:0</sub>, C<sub>17:0</sub> y C<sub>18:2</sub>. En el cromatograma de corriente iónica total (figura 96) se observa que el pico correspondiente al ácido C<sub>18:1</sub> presenta un hombro correspondiente al ácido C<sub>18:2</sub>. La identificación de este último se verificó también por GLC-FID (figura 97). Al igual que para las muestras 22 y 24, la composición relativa de ácidos grasos se calculó a partir de los resultados obtenidos por GC-MS.

Tabla 26. Composición relativa de ácidos grasos y cantidad de lípidos registrados en la muestra 25. Los porcentajes relativos se calcularon a partir del área de los ácidos grasos del cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) y una curva de calibración con estándares comerciales (FAMES Supelco CRM4788).

<b>AG/muestra</b>	<b>25</b>
C <sub>14:0</sub>	4,8
C <sub>15:0</sub>	2,6
C <sub>16:0</sub>	38,8
C <sub>17:0</sub>	1,1
C <sub>18:0</sub>	21,3
<b>ΣSFAs</b>	<b>68,6</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>1,8</b>
<b>C<sub>15:0</sub>+C<sub>17:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>0,2</b>
C <sub>16:1</sub>	9,5
C <sub>18:1</sub> +C <sub>18:2</sub>	21,9
<b>C<sub>16:1</sub>/C<sub>18:1</sub></b>	<b>0,6</b>
<b>ΣUFAs</b>	<b>25,4</b>
<b>mg lípido/g muestra</b>	<b>16,3</b>

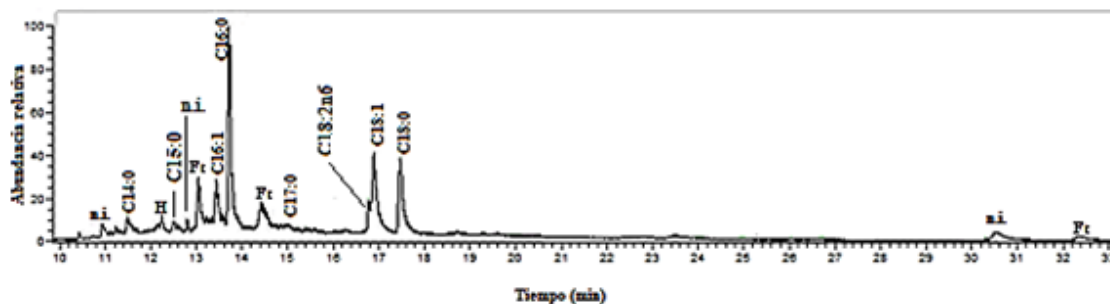


Figura 96. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) de la muestra 25. H: hidrocarburo alifático, Ft: ftalato, n.i.: no identificado. Cromatógrafo Thermo Scientific FOCUS/ISQ, CENPAT, CONICET.

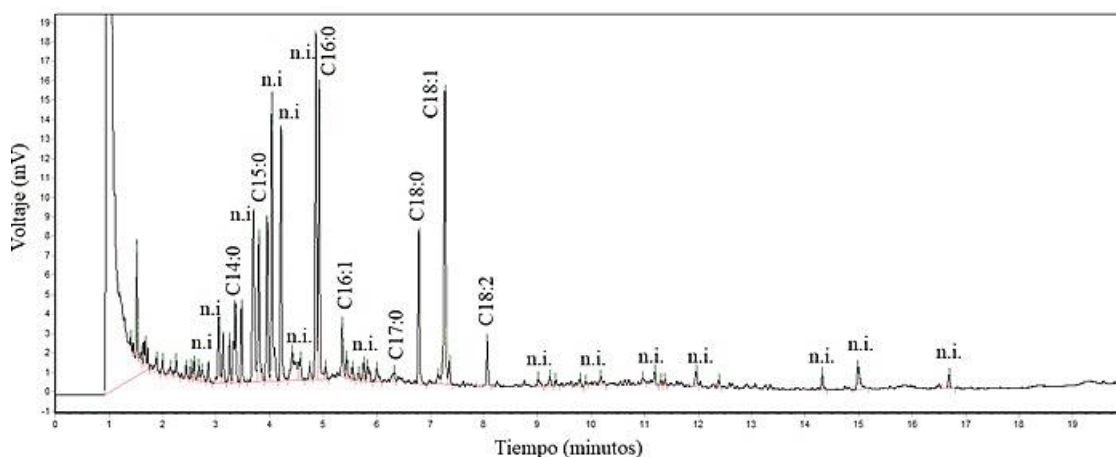


Figura 97. Cromatograma GLC-FID de la muestra 25. Cromatógrafo HP5890, UNPSJB.

La cantidad de lípidos registrados (16,1 mg. g<sup>-1</sup>) en el fragmento cerámico 25 evidencia un contacto de material lipídico con este artefacto, ya sea para almacenar o preparar alimentos. La detección de C<sub>16:1</sub> en una proporción del 9,5% indica que el material lipídico podría ser de origen animal, dado que existen referencias sobre la identificación de este ácido en grasa de animales (Maier y col. 2007) y además el mismo ha sido identificado en la mayoría de los tejidos grasos de animales regionales analizados (sección 3.2.1.). Adicionalmente, la identificación de ácidos grasos de cadena impar (C<sub>15:0</sub> y C<sub>17:0</sub>) (Colombini y Modugno 2009, Mayyas 2018) sugieren la presencia de lípidos provenientes de animales rumiantes.

La figura 84, presentada anteriormente (página 117), muestra la relación entre los índices de los ácidos grasos (C<sub>15:0</sub>+C<sub>17:0</sub>)/C<sub>18:0</sub> y C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub> para el fragmento cerámico 25, muestras de tejidos grasos de referencia (sección 3.2.1.) y datos de literatura para semillas de alpataco (*Prosopis alpataco*) y algarrobito (*Prosopis denudans*, variedad *denudans* y *stenocarpa*) (Mazzuca y Balzaretto 2003). La muestra de pasta cerámica (25) presenta una proximidad con la muestra de grasa de guanaco y tiene un índice

C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub> muy similar al de yema de huevo de choique. También se relaciona, en menor medida, con la muestra de algarrobito (variedad *denudans*). Al igual que para la muestra 24, a partir del gráfico de relaciones entre los índices (C<sub>15:0</sub>+C<sub>17:0</sub>)/C<sub>18:0</sub> y C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub> no puede inferirse el origen del material lipídico hallado en la cerámica 25.

La tabla 27 muestra el perfil de triacilglicéridos identificados por HPLC-MS en el fragmento cerámico 25. En algunos casos, la distribución posicional de los ácidos grasos que conforman el triglicérido fue determinada (en negrita) y en otros, la distribución posicional no pudo esclarecerse. En esos casos, el orden de los ácidos grasos es aleatorio.

Tabla 27. TAGs identificados por HPLC-MS en la cerámica 25. CN:i: Número de carbonos e insaturaciones. ECN: Número de átomos de carbono corregidos por el número de dobles enlaces. En negrita, TAGs en los que se determinó la distribución posicional de los ácidos grasos.

Fórmula	CN:i	ECN	TAG	<i>m/z</i> teórico [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	<i>m/z</i> medido [M-R <sub>1</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>	<i>m/z</i> medido [M-R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>	<i>m/z</i> medido [M-R <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>
C <sub>47</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:0</sub>	44	14:0-14:0-16:0	768,7076	523,5	523,5	495,4
			16:0-12:0-16:0		495,4	551,5	495,4
			15:0-14:0-15:0		509,5	523,5	509,5
C <sub>49</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:0</sub>	46	16:0-14:0-16:0	796,7389	523,5	551,5	523,5
			15:0-15:0-16:0		537,5	537,5	523,5
			12:0-16:0-18:0		579,5	523,5	495,5
			14:0-18:0-14:0		551,5	495,4	551,5
C <sub>49</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:1</sub>	44	16:0-14:0-16:1	794,7232	521,5	549,5	523,5
			15:0-15:0-16:1		535,5	535,5	523,5
			14:0-18:1-14:0		549,5	495,4	549,5
			14:0-17:1-15:0		549,5	509,5	535,5
			15:0-15:1-16:0		535,5	537,5	521,5
C <sub>50</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>47:0</sub>	47	16:0-15:0-16:0	810,7545	537,5	551,5	537,5
			16:0-14:0-17:0		537,5	565,5	523,5
C <sub>51</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:1</sub>	46	16:0-14:0-18:1	822,7545	549,5	577,5	523,5
			16:0-16:1-16:0		549,5	551,5	549,5
			15:0-18:1-15:0		563,5	523,5	563,5
			15:0-16:1-17:0		563,5	551,5	535,5
C <sub>53</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:0</sub>	50	16:0-18:0-16:0	852,8015	579,5	551,5	579,5
			17:0-15:0-18:0		565,5	593,6	551,5
			18:0-14:0-18:0		551,5	607,5	551,5
C <sub>53</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:1</sub>	48	<b>16:0-16:0-18:1</b>	850,7858	577,5	577,5	551,5
C <sub>53</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:2</sub>	46	16:1-16:0-18:1	848,7702	577,5	575,5	549,5
			18:1-14:0-18:1		549,5	603,5	549,5
			16:0-17:1-16:1		561,5	549,5	563,5
			17:0-17:1-16:1		561,5	563,5	577,5
C <sub>55</sub> H <sub>106</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:0</sub>	52	<b>18:0-16:0-18:0</b>	880,8328	579,5	607,6	579,5
C <sub>55</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:1</sub>	50	<b>18:1-16:0-18:0</b>	878,8171	579,5	605,6	577,5

C <sub>55</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:2</sub>	48	<b>18:1-16:0-18:1</b>	876,8015	577,5	603,5	577,5
C <sub>55</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:3</sub>	46	18:1-16:1-18:1	874,7858	575,5	603,5	575,5
			17:1-18:1-17:1		589,5	575,5	589,5
			18:2-16:0-18:1		577,5	601,5	575,5
C <sub>56</sub> H <sub>106</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>53:1</sub>	51	<b>18:0-17:0-18:1</b>	892,8328	591,5	605,6	593,6
C <sub>57</sub> H <sub>110</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:0</sub>	54	18:0-18:0-18:0	908,8641	607,6	607,6	607,6
C <sub>57</sub> H <sub>108</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:1</sub>	52	18:0-18:1-18:0	906,8484	605,6	607,6	605,6
			16:0-18:1-20:0		633,5	607,6	577,5
C <sub>57</sub> H <sub>106</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:2</sub>	50	<b>18:1-18:0-18:1</b>	904,8328	605,6	603,5	605,6
C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:3</sub>	48	18:1-18:1-18:1	902,8171	603,5	603,5	603,5
C <sub>57</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:4</sub>	46	<b>18:1-18:2-18:1</b>	900,8015	601,5	603,5	601,5
C <sub>57</sub> H <sub>100</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:5</sub>	44	<b>18:2-18:1-18:2</b>	898,7858	601,5	599,5	601,5

El perfil de TAGs obtenido en la pasta cerámica (25) está constituido principalmente por SFAs y MUFAs. El rango de masa observado es amplio (ECN de 44 a 54), compatible con mezclas con grasa animal, para las cuales los valores informados son de ECN 46 a 54 (Saliu y col. 2014).

La detección de los TAGs C<sub>52:2</sub>, C<sub>52:3</sub>, C<sub>54:3</sub> y C<sub>54:2</sub> y TAGs constituidos por ácidos grasos de número impar de carbonos (C<sub>15:0</sub> y C<sub>17:0</sub>) señalan la presencia de grasas de animales rumiantes. Estos ácidos grasos impares son considerados marcadores de especies de rumiantes porque son principalmente sintetizados por bacterias presentes en el rumen (Saliu y col. 2014). Esto resulta coincidente con los resultados obtenidos por cromatografía gaseosa. Asimismo, la identificación de los TAGs 18:0-17:0-18:1, 16:0-14:0-16:1, 14:0-17:1-15:0, 18:0-18:0-18:0, 18:1-18:1-18:1 y 18:1-18:0-18:1 sugiere que la cerámica 25 contuvo grasas de animales rumiantes. Estos TAGs han sido identificados en la muestra de grasa de guanaco analizada (sección 3.2.2.) y también se ha informado su presencia en otras especies rumiantes (Kimpe y col. 2002, Romanus y col. 2007).

De acuerdo con los resultados obtenidos y a los antecedentes arqueofaunísticos que indican que el guanaco patagónico constituía una de las mayores presas consumidas por los cazadores-recolectores que habitaron el nordeste de Chubut (Gómez Otero 2007, Gómez Otero y col. 2014), es posible que el material lipídico identificado en la pieza cerámica (25) provenga en parte de esta especie. Por otra parte, no puede descartarse el contacto de este artefacto con huevo de choique, ya que este recurso también era muy utilizado por los antiguos habitantes y la relación de los ácidos C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub> para la cerámica (25) y yema de huevo es muy similar. Un perfil de TAGs de la yema de huevo

de choique podría aportar una mayor profundidad a este análisis. Lamentablemente, no se han encontrado reportes con esta información, pero se ha podido comparar el perfil de TAGs de la cerámica 25 con el reportado para yema de huevo de gallina (Couch y Saloma 1973). Estos autores han informado que la composición de TAGs en esta especie se ve influenciada por la dieta y que los principales componentes que se encuentran en los TAGs de yema de huevo son los ácidos  $C_{16:0}$ ,  $C_{16:1}$ ,  $C_{18:0}$  y  $C_{18:1}$ . Estos ácidos son comunes en grasas de animales también por lo que no puede asegurarse que los TAGs identificados en la cerámica provengan de una u otra especie.

### **Cerámica Las Ollas 1 (26)**

La figura 98 exhibe el fragmento cerámico (26) hallado en el sitio Las Ollas 1 (figura 68). Este sitio pertenece a la localidad arqueológica Punta Cormoranes, la cual está conformada por 6 sitios con evidencias arqueológicas, Las Ollas 1 y 2 en la bajada litoral de la Estancia Barrera y los sitios Cormoranes 1 a 4 en las proximidades del Cerro Cormoranes. Las Ollas 1 es un sitio extenso, localizado entre relieves dunarios, a 20 metros de altura s.n.m. y estaría representando una base residencial. En los trabajos arqueológicos se identificaron restos de huesos de guanaco y pingüinos, cáscaras de huevo de choique y valvas de cholgas, artefactos líticos y tres concentraciones abundantes de tiestos cerámicos, de los que se recolectaron más de 60 fragmentos. Se realizaron dos dataciones de muestras de valvas que arrojaron las siguientes edades radiocarbónicas:  $610 \pm 40$  años  $C^{14}$  AP y  $640 \pm 40$  años  $C^{14}$  AP. Se registró además la presencia de rocas no locales (obsidiana, hematita y basalto vesicular) que indican circulación de materias primas en un radio de entre 100 y 300 km (Gómez Otero 2007). De acuerdo con estudios isotópicos previos realizados en esta pieza cerámica (26), la misma habría sido utilizada para el procesamiento y/o almacenamiento de proteínas terrestres y plantas del tipo  $C_3$  (Gómez Otero 2007). De este mismo sitio de superficie (Las Ollas 1) se analizó una muestra de pigmento (Bolita de pigmento, 27).



Figura 98. Fragmento de la muestra de cerámica 26. Imagen fotográfica: Verónica Schuster.

La tabla 28 muestra los resultados obtenidos por DRX del fragmento cerámico 26. Dado que existen estudios petrográficos previos (Schuster 2015), esta muestra no fue analizada por FTIR-ATR y FRX. La composición mineralógica de la pasta cerámica (cuarzo, albita e illita) coincide en parte con los resultados obtenidos en el análisis petrográfico realizado a un fragmento de la misma pieza cerámica, donde se informó la presencia de cuarzo (Schuster 2015).

Tabla 28. Caracterización inorgánica de la muestra cerámica 26.

Muestra	Color	DRX		
		Silicatos		
		Tectosilicatos		Filosilicatos
		Cuarzo	Feldespatos	Arcillas
26	Marrón rojizo	Cuarzo	Albita	Illita

### Análisis de la fracción orgánica:

La tabla 29 describe la composición relativa de ácidos grasos identificados por GLC-FID (figura 99), los mg de lípidos registrados/g de muestra analizada y el esteroide identificado por GC-MS en la fracción neutra. Se registraron altas proporciones de los ácidos  $C_{15:0}$ ,  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$  y  $C_{18:1}$  junto con menores proporciones de los ácidos  $C_{14:0}$ ,  $C_{20:0}$ ,  $C_{22:0}$ ,  $C_{23:0}$ ,  $C_{24:0}$ ,  $C_{16:1}$  y  $C_{18:2}$ . En el cromatograma GLC-FID (figura 99) se observan picos cercanos a los ácidos  $C_{14:0}$ ,  $C_{15:0}$  y  $C_{16:0}$ , que no han sido identificados. Lamentablemente, la fracción saponificable de esta muestra no pudo ser analizada por GC-MS debido a la poca cantidad de extracto disponible. Sin embargo, los perfiles obtenidos para las otras piezas cerámicas que sí han sido analizadas por GC-MS, mostraron la presencia de ftalatos y en algunos casos hidrocarburos en esa franja de tiempo (entre 3 y 5 minutos). La mayoría de las piezas estudiadas en este capítulo han sido recibidas en bolsas de material plástico, por lo que es posible que la presencia de

ftalatos provenga del contacto de las cerámicas con este material. Es por ello que la presencia de picos no identificados cercanos al tiempo de retención del ácido C<sub>15:0</sub>, dificulta confirmar si el área del 13,8 % corresponde sólo a ese compuesto.

Tabla 29. Composición relativa de ácidos grasos, cantidad de lípidos registrados y esteroides presentes en la muestra 26. Los porcentajes relativos se calcularon a partir del área de cada ácido graso respecto del área total de todos los ácidos grasos identificados por GLC-FID mediante comparación de los tiempos de retención con una mezcla patrón Supelco FAMES 4-24 18919-1A.

AG/muestra	26
C <sub>14:0</sub>	7,1
C <sub>15:0</sub>	13,8
C <sub>16:0</sub>	21,6
C <sub>18:0</sub>	11,6
C <sub>20:0</sub>	3,1
C <sub>22:0</sub>	5,5
C <sub>23:0</sub>	1,4
C <sub>24:0</sub>	6,7
<b>ΣSFAs</b>	<b>70,8</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>1,9</b>
<b>C<sub>15:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>1,2</b>
C <sub>16:1</sub>	6,4
C <sub>18:1</sub>	20,1
<b>C<sub>16:1</sub>/C<sub>18:1</sub></b>	<b>0,3</b>
<b>ΣMUFAs</b>	<b>26,5</b>
C <sub>18:2n6</sub>	2,6
<b>ΣPUFAs</b>	<b>2,6</b>
<b>mg lípidos/ g muestra</b>	<b>1,6</b>
<b>Esteroides</b>	Estigmasterol

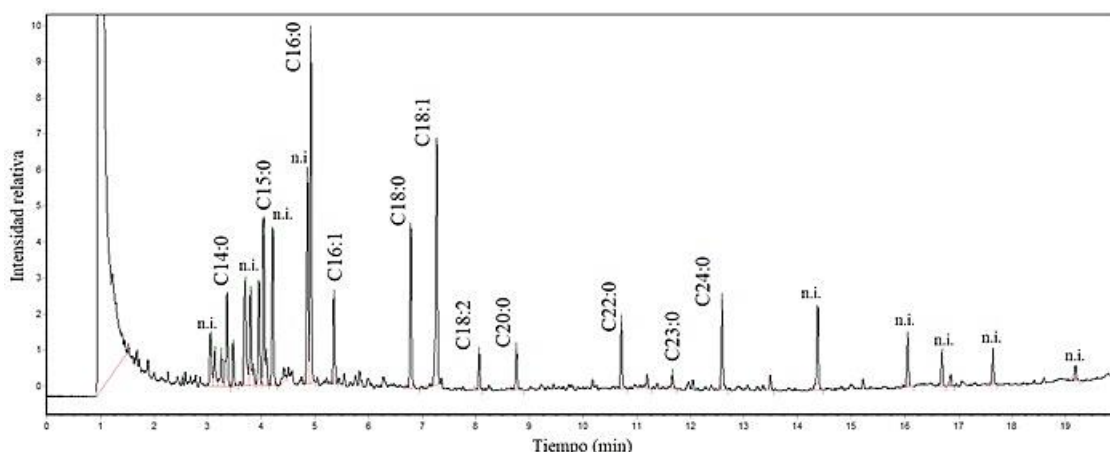


Figura 99. Cromatograma GLC-FID de la muestra 26, n.i.: no identificado. Cromatógrafo HP 5890, UNPSJB.

Las figuras 100 y 101 muestran el cromatograma de corriente iónica total obtenido por GC-MS de la fracción insaponificable y el espectro de masa correspondiente al derivado trimetilsilado de estigmasterol identificado, respectivamente.

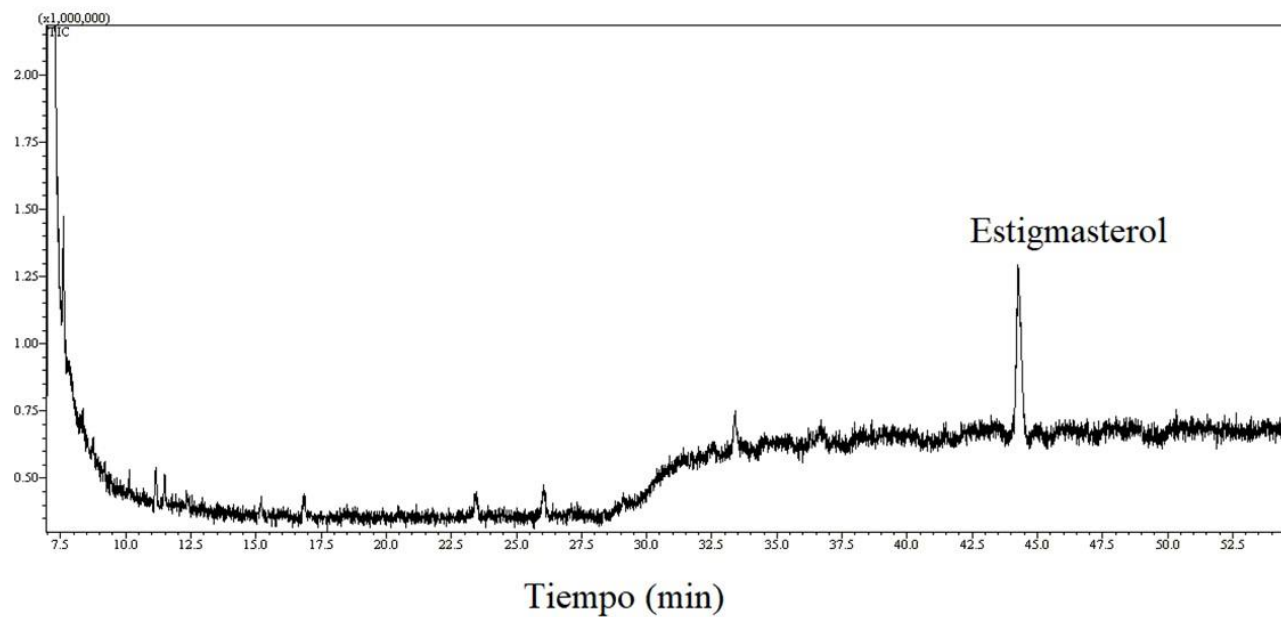


Figura 100. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) de la muestra 26. Cromatógrafo Shimadzu GCMS-QP5050, UMYMFOR, UBA.

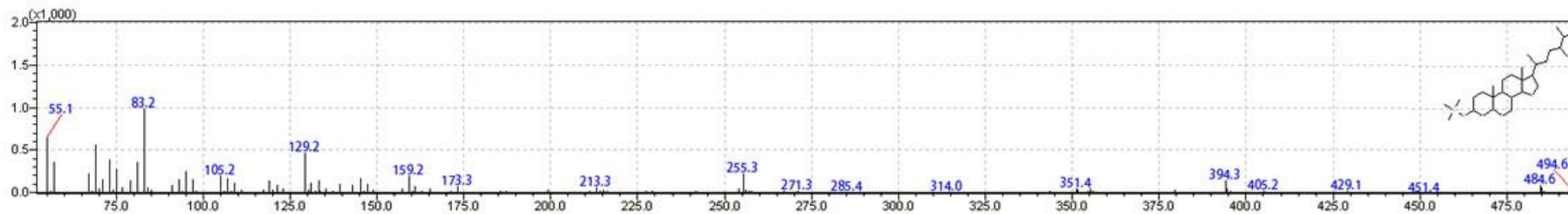


Figura 101. Espectro de masa correspondiente al derivado trimetilsililado de estigmasterol identificado en la muestra de la pasta cerámica (26).

El espectro de masa (figura 101) presenta el ión molecular ( $M^+ = 484,6$ ) característico del trimetilsilil (TMS) éter de estigmasterol, el ión a  $m/z = 129,2$  correspondiente a la fragmentación de la secuencia  $C_1, C_2, C_3$  junto con la función trimetilsililoxi (en  $C_3$ ) y los iones a  $m/z = 394,3$  y  $255,3$  producidos por la pérdida de trimetilsilanol junto a la cadena lateral.

La presencia de altas proporciones de los ácidos  $C_{16:0}$  y  $C_{18:1}$  en comparación con niveles inferiores de  $C_{18:0}$  y la identificación de estigmasterol señalan la presencia de lípidos de origen vegetal (Mayyas 2018). Adicionalmente la identificación de  $C_{18:2}$  y SFAs de más de 20 carbonos también sugiere este origen (Colombini y Modugno 2009). Con respecto al pico identificado contra patrón como  $C_{15:0}$ , es difícil inferir su origen. El alto contenido relativo registrado (13,8%) no podría asociarse a plantas, ya que los reportes disponibles de flora autóctona (piquillín, alpataco y algarrobito) no indican proporciones tan altas de este ácido (Zigadlo y Guzmán 1991, Mazzuca y Balzaretto 2003), ni tampoco se han obtenido tales porcentajes en las muestras de grasas de los animales regionales analizados (sección 3.2.1). Por otro lado, la detección del ácido  $C_{16:1}$  en una proporción relativa de 6,4% sugiere la presencia de grasas de origen animal. Este ácido graso sí ha sido identificado en todos los tejidos grasos de los animales regionales analizados (sección 3.2.1.) en proporciones relativas aún mayores y dado que los reportes disponibles sobre la composición lipídica de especies vegetales autóctonas no han informado proporciones considerables de  $C_{16:1}$  (Mazzuca y Balzaretto 2003, Zigadlo y Guzmán 1991) es posible que el mismo provenga de fuentes animales

La tabla 30 muestra el perfil de TAGs identificados por HPLC-MS en el fragmento cerámico 26.

Tabla 30. TAGs identificados por HPLC-MS en la cerámica 26. CN:i: Número de carbonos e insaturaciones. ECN: Número de átomos de carbono corregidos por el número de dobles enlaces. En negrita, TAG en el que se determinó la distribución posicional de los ácidos grasos.

Fórmula	CN:i	ECN	TAG	$m/z$ teórico [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	$m/z$ medido [M-R <sub>1</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>	$m/z$ medido [M-R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>	$m/z$ medido [M-R <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H] <sup>+</sup>
C <sub>47</sub> H <sub>90</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>44:0</sub>	44	14:0-14:0-16:0	768,7076	523,5	523,5	495,4
C <sub>48</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>45:0</sub>	45	16:0-14:0-15:0	782,7232	509,5	537,5	523,5
C <sub>49</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:0</sub>	46	16:0-14:0-16:0	796,7389	523,5	551,5	523,5
			15:0-15:0-16:0		537,5	537,5	523,5
			14:0-18:0-14:0		551,5	495,4	551,5
C <sub>49</sub> H <sub>92</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>46:1</sub>	44	16:0-14:0-16:1	794,7232	521,5	549,5	523,5
			15:0-15:0-16:1		535,5	535,5	523,5

			14:0-18:1-14:0		549,5	495,4	549,5
C <sub>50</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>47:0</sub>	47	16:0-15:0-16:0	810,7545	537,5	551,5	537,5
			15:0-18:0-14:0		551,5	509,5	565,5
C <sub>50</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>47:1</sub>	45	16:0-15:0-16:1	808,7389	535,5	549,5	537,5
			14:0-15:0-18:1		563,5	549,5	509,5
C <sub>51</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:0</sub>	48	16:0-16:0-16:0	824,7702	551,5	551,5	551,5
			16:0-14:0-18:0		551,5	579,5	523,5
			15:0-18:0-15:0		565,5	523,5	565,5
C <sub>51</sub> H <sub>96</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:1</sub>	46	16:0-14:0-18:1	822,7545	549,5	577,5	523,5
			16:0-16:1-16:0		549,5	551,5	549,5
			15:0-18:1-15:0		563,5	523,5	563,5
C <sub>51</sub> H <sub>94</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>48:2</sub>	44	<b>18:1-14:0-16:1</b>	820,7389	521,5	575,5	549,5
C <sub>53</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:2</sub>	46	16:1-16:0-18:1	848,7702	577,5	575,5	549,5
			18:1-14:0-18:1		549,5	603,5	549,5
C <sub>53</sub> H <sub>102</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>50:0</sub>	50	16:0-18:0-16:0	852,8015	579,5	551,5	579,5
C <sub>54</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>51:0</sub>	51	18:0-17:0-16:0	866,8171	565,5	579,5	593,6
			18:0-15:0-18:0		565,5	607,6	565,5
			20:0-14:0-17:0		537,5	621,5	579,5
C <sub>55</sub> H <sub>106</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>52:0</sub>	52	18:0-16:0-18:0	880,8328	579,5	607,6	579,5
C <sub>57</sub> H <sub>110</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>54:0</sub>	54	18:0-18:0-18:0	908,8641	607,6	607,6	607,6

El perfil de TAGs obtenido por HPLC-MS presentó un rango de ECN 44 a 54. Se registraron pocos TAGs conformados por SFAs y MUFAs. Esto sugiere un perfil de lípidos pobre (Lantos y col. 2020) y se corresponde con el escaso rendimiento de lípidos recuperados de esta muestra (1,6 mg/g muestra). Se observa un predominio de TAGs conformados por los ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:1</sub>, C<sub>18:0</sub> y C<sub>18:1</sub>. En forma minoritaria, se registraron 2 TAGs con la presencia del ácido C<sub>17:0</sub>. Esto se corresponde con el perfil de ácidos grasos obtenido por GLC-FID, en donde este ácido se encuentra en una proporción muy baja para su detección. En forma análoga, la escasa proporción relativa de C<sub>18:2</sub> (2,6%) en el perfil de ácidos grasos explicaría la ausencia de TAGs conformados por este ácido, aunque es posible también que el ácido C<sub>18:2</sub> se encuentre libre y no formando parte de TAGs. Por otro lado, la detección de TAGs con los ácidos C<sub>15:0</sub> y C<sub>16:1</sub> en su estructura (Kimpe y col. 2001) y otros como el TAG 18:1-14:0-16:1, el cual ha sido identificado en grasa de guanaco patagónico (sección 3.2.2.), sugiere un contacto de este artefacto con grasas de origen animal. Estos resultados, combinados con la identificación de un esteroide vegetal (stigmasterol) señalan que el material lipídico alojado en la cerámica 26 podría corresponderse con diferentes recursos terrestres (vegetales y animales). Esto está de acuerdo con los antecedentes arqueológicos sobre la incorporación de la tecnología cerámica para un mejor

aprovechamiento de plantas comestibles (Gómez Otero y col. 2014, Schuster 2014) y con la hipótesis para esta pieza, la cual habría sido utilizada para el procesamiento y almacenamiento de proteínas terrestres y plantas C3 (Gómez Otero 2007). De acuerdo a estudios previos, las plantas C3 regionales comestibles son el macachín (*Arjona tuberosa*), el algarrobillo (*Prosopis denudans*) y el alpataco (*Prosopis alpataco*) (Gómez Otero 2007). La literatura disponible para el alpataco y el algarrobillo (Mazzuca y Balzaretto 2003) informa que el esteroles identificado en mayor proporción fue el  $\beta$ -sitosterol y en segundo orden el estigmasterol. Al presente, no se han reportado especies comestibles de la región patagónica que contengan una concentración de estigmasterol elevada, por lo que es posible que la presencia de este esteroles en la cerámica 26 esté relacionada con una especie vegetal cuyo perfil lipídico aún no se ha estudiado.

### **Bolita de pigmento (27)**

La bolita de pigmento (27) de aproximadamente 7 u 8 mm de diámetro (figura 102) fue hallada en zaranda (tamiz) durante los trabajos de relevamiento arqueológico llevados a cabo en el sitio Las Ollas 1. Las características de este sitio de superficie ya fueron descritas anteriormente (Cerámica Las Ollas 26). La tabla 34 muestra los resultados del análisis por DRX y FTIR-ATR para esta muestra.



Figura 102. Bolita de pigmento (27) molida.

Tabla 34. Resultados obtenidos por DRX y FTIR-ATR para la bolita de pigmento (27).

Muestra	Color	DRX			FTIR-ATR
		Silicatos		Óxidos	Componentes identificados
		Tectosilicatos			
		Cuarzo	Feldespatos		
27	Rojo claro	Cuarzo	Albita	Hematita, goethita	Cuarzo y aluminosilicatos

El análisis por DRX de la muestra de bolita de pigmento (27) identificó hematita y goethita, junto con cuarzo y albita (figura 103). Sin embargo, el espectro FTIR-ATR de esta muestra registró únicamente señales características de cuarzo y aluminosilicatos a 430, 520, 800, 1030, 1170, 1640, 3300 y 3600  $\text{cm}^{-1}$  (Bikiaris y col. 2000, Chukanov y Chervonnyi 2016) (figura 104). Como ya se ha mencionado en la sección de recursos naturales (3.1.1.), el espectro infrarrojo de goethita está dominado por 2 bandas agudas distintivas a 793 y 885  $\text{cm}^{-1}$  propias de la vibración Fe-O-OH y 1 banda muy amplia a 3300  $\text{cm}^{-1}$  característica de la vibración de los grupos hidroxilo. También se reporta otra señal a 630  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración del estiramiento Fe-O (Palacios y col. 2012). El espectro infrarrojo de la muestra 27 registró bandas a 800 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  pero estas también son características de cuarzo y aluminosilicatos hidratados. Por otra parte, no se identificaron las otras bandas reportadas en la literatura para goethita, lo que podría indicar una baja proporción de este mineral en la muestra. Efectivamente, el análisis por DRX de esta muestra registró 1 sola señal con el patrón de difracción característico de goethita (figura 103). Las bandas características de hematita a 470 y 530  $\text{cm}^{-1}$  podrían estar enmascaradas por las señales registradas a 430 y 520  $\text{cm}^{-1}$  propias de cuarzo y aluminosilicatos (Bikiaris y col. 2020).

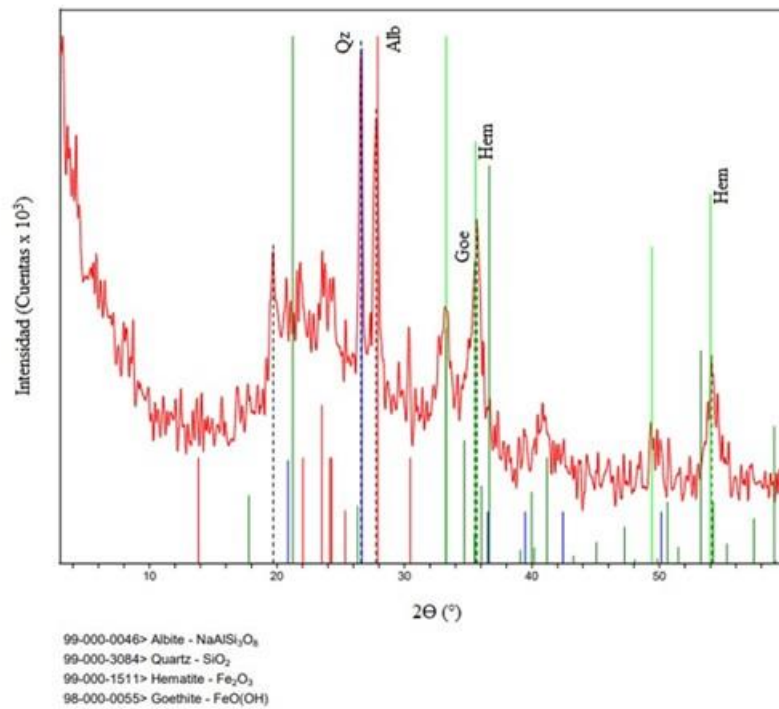


Figure 103. Difractograma de la muestra de bolita de pigmento (27). Qz: Cuarzo, Alb: Albita; Hem: Hematita; Goe: Goethita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

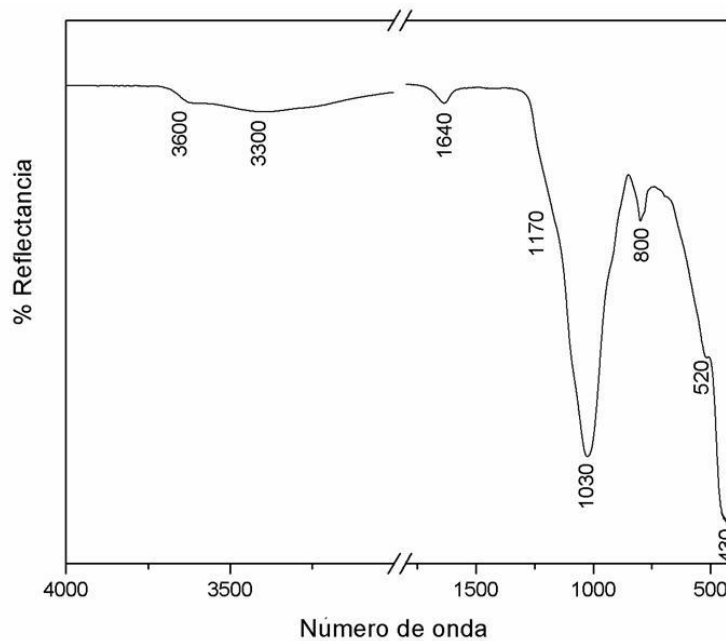


Figura 104. Espectro FTIR-ATR de la bolita de pigmento (27).

Es claro que la combinación de hematita y goethita en la muestra 27 proporciona el color a la misma. Datos de literatura indican que es común hallar estos 2 minerales juntos cuando se deshidrata goethita por calentamiento para obtener hematita

(Masafarro y col. 2012, Vázquez y col. 2008a). Diferentes reportes señalan que a partir de los 200 °C la goethita empieza a transformarse en hematita (Barbosa y Gradin 1986/7). Específicamente a temperaturas comprendidas entre 280 y 350 °C, en presencia de oxígeno, es posible esta transformación (Rousaki y col. 2015). En base a esta hipótesis y sumado al hecho de que no se han encontrado hasta el momento afloramientos naturales que presenten ambos óxidos de hierro (sección 3.1.1.), es posible que el pigmento en la muestra (27) sea producto de la deshidratación parcial de goethita. Al presente, no se han encontrado fuentes naturales de goethita que permita indagar posibles fuentes de aprovisionamiento.

### **Análisis de la fracción orgánica:**

La tabla 35 muestra la composición relativa de los ácidos grasos identificados por GLC-FID (figura 105) y GC-MS en la muestra de bolita de pigmento (27). Se registraron altas proporciones relativas de los ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> y C<sub>18:1</sub>, junto con una proporción menor de C<sub>16:1</sub> y C<sub>18:2</sub>. La cantidad total de lípidos registrada fue de 6,6 mg/g de muestra.

Tabla 35. Composición relativa de ácidos grasos y cantidad de lípidos registrados en la muestra 27. Los porcentajes relativos se calcularon a partir del área de cada ácido graso respecto del área total de todos los ácidos grasos identificados por GLC-FID mediante comparación de los tiempos de retención con una mezcla patrón Supelco FAMES 4-24 18919-1A.

<b>AG/Muestra</b>	<b>27</b>
C <sub>16:0</sub>	26,6
C <sub>18:0</sub>	50,9
<b>ΣSFAs</b>	<b>77,5</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>0,5</b>
C <sub>16:1</sub>	2,3
C <sub>18:1n9</sub>	17,7
<b>ΣMUFAs</b>	<b>20,0</b>
C <sub>18:2n6</sub>	2,5
<b>ΣPUFAs</b>	<b>2,5</b>
<b>mg lípidos/g muestra</b>	<b>6,6</b>

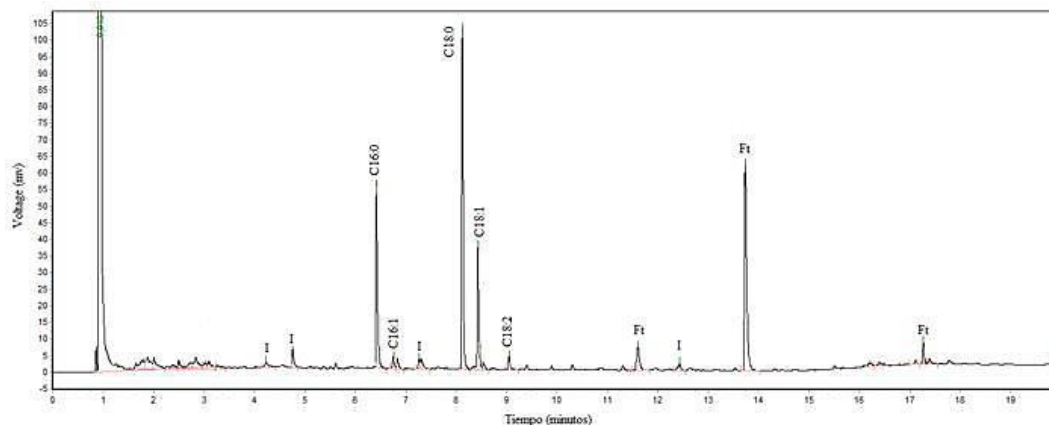


Figura 105. Cromatograma GLC-FID de la muestra de bolita de pigmento (27). I: Impurezas, Ft: Ftalatos. Cromatógrafo HP 5890, UNPSJB:

La detección de los ácidos  $C_{16:1}$  y  $C_{18:1}$  sugiere la presencia de lípidos de origen animal (Maier y col. 2007), sin embargo, el índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  obtenido para la muestra 27 (0,5) no se asemeja a los valores registrados para los tejidos grasos de animales regionales (sección 3.2.1). En función de esto, no es posible inferir si los ácidos grasos identificados provienen de la incorporación de alguna sustancia lipídica para mezclar con el pigmento o si los mismos provienen de una contaminación tafonómica. Hay que tener en cuenta que esta muestra fue hallada (en tamiz) en un sitio de superficie y para poder realizar un análisis más preciso, en cuanto a la composición de ácidos grasos, habría que cotejar esta información con la composición de su sedimento. Esto es clave para evaluar una posible contaminación tafonómica. Lamentablemente esta comparación no pudo realizarse por no contar con muestra del sedimento donde se halló la bolita de pigmento (27).

Al comparar la composición de ácidos grasos de esta muestra (27) con los de la cerámica (26), hallada en el mismo sitio de superficie, no se observan semejanzas. La muestra 26 registró un perfil de ácidos grasos más abundante, con la presencia de  $C_{14:0}$ , y  $C_{15:0}$  junto con ácidos mayores a 20 carbonos, los cuales no han sido identificados en la muestra 27. Además, el índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  obtenido para estas muestras es muy distinto. Esto conduce a inferir que los ácidos grasos identificados en la cerámica (26) provienen de otras fuentes distintas a la sugerida para la bolita de pigmento (27). La escasa cantidad de extracto lipídico obtenido para la muestra 27 no permitió hacer un análisis de TAGs en esta muestra.

## Conclusiones:

El uso combinado de las técnicas de DRX, FRX y FTIR-ATR permitió la caracterización de los pigmentos minerales asociados a los artefactos analizados en este capítulo.

Para las cerámicas pigmentadas 22 y 23, se comprobó que el cromóforo identificado (hematita) y la calcita es propio de los engobes coloreados externos y no forma parte de las pastas cerámicas.

En lo que respecta a las posibles fuentes de aprovisionamiento de los minerales identificados en los artefactos pigmentados estudiados, al presente, no se han localizado fuentes naturales de color negro para cotejar la composición mineralógica con la del pigmento negro del molino plano (21b). Para el pigmento rojo de este artefacto (21a) no se hallaron similitudes en la composición con afloramientos naturales que contienen hematita y presentan el mismo color según la Tabla Munsell que el pigmento 21a. Por lo tanto, es poco probable que estas fuentes naturales constituyan los lugares de aprovisionamiento del pigmento rojo. Para la muestra 22, al ser considerada alóctona, no se indagó sobre potenciales fuentes de aprovisionamiento. En forma análoga, la composición de la pasta cerámica de la muestra 23 podría indicar que la misma no fue confeccionada localmente.

Para la bolita de pigmento (27), en la cual se identificó hematita y goethita como cromóforos, es posible que la hematita sea producto de la deshidratación parcial de goethita por calentamiento. Al presente, no se han encontrado fuentes naturales de goethita que permitan indagar sobre posibles fuentes de obtención del pigmento.

El análisis cromatográfico por GCL-FID y GC/MS posibilitó la identificación de ácidos grasos en los pigmentos (21a y 21b) y en la piedra del molino plano (21c). Dado que estos ácidos identificados son de origen animal y vegetal, es posible que este artefacto haya sido utilizado para la preparación de pinturas y que las sustancias lipídicas hayan sido incorporadas como aglutinantes en la preparación de las mezclas pigmentarias.

En las 5 muestras de cerámicas estudiadas (22b, 23b, 24, 25 y 26), el empleo de GCL-FID y GC/MS permitió la identificación de sus ácidos grasos. Las muestras 23b,

24 y 25 registraron índices  $(C_{15:0}+C_{17:0})/C_{18:0}$  y  $C_{16:0}/C_{18:0}$  prácticamente idénticos, lo cual evidenciaría que estas piezas fueron utilizadas con recursos naturales similares. No obstante, la identificación de TAGs por HPLC-MS y el análisis de esteroides por GC-MS, permitió realizar un estudio más exhaustivo al momento de inferir qué recursos naturales pudieron haber sido utilizados por los cazadores-recolectores que habitaron el nordeste de Chubut. El análisis en forma conjunta de estos biomarcadores permitió inferir que el fragmento cerámico 22, proveniente del sitio La Armonía 2, estuvo en contacto mayormente con grasas de origen animal. La detección de colesterol junto con ácidos grasos impares ( $C_{15:0}$ ,  $C_{15:1}$ ,  $C_{17:0}$  y  $C_{17:1}$ ) y TAGs ( $18:0-18:0-18:0$ ,  $16:0-17:0-18:0$  y  $17:0-18:0-18:0$  y/o sus isómeros posicionales) característicos de animales rumiantes sugieren que parte de los lípidos contenidos en esta pieza posiblemente provengan de guanaco patagónico. Además, los antecedentes arqueofaunísticos también señalan al guanaco como el animal más consumido y aprovechado por los cazadores recolectores. Para las cerámicas 24 y 25, halladas en el sitio Punta Delgada 3, las evidencias indican que estas piezas alojaron diferentes recursos terrestres, tanto de origen animal como vegetal. Estos resultados coinciden en gran parte con la hipótesis propuesta de que las cerámicas habrían sido utilizadas en forma reiterada para el almacenamiento de alimentos y la preparación de pucheros y guisos con carne de mamíferos terrestres y marinos. No se verificó la presencia de productos de degradación de PUFAs característicos de animales marinos, como los ácidos dicarboxílicos, por lo que al presente no se puede inferir el origen de las grasas que estuvieron en contacto con estas piezas. Una vez que se concluya con la identificación de los TAGs de todas las grasas de mamíferos marinos analizadas podría ampliarse el análisis para estas cerámicas. Los resultados obtenidos para las muestras 23 y 26, halladas en los sitios Baliza Punta cero y Las Ollas 1 respectivamente, muestran que estas piezas se utilizaron mayormente para el almacenamiento de vegetales. La identificación de un esteroide vegetal (estigmasterol) y/o la presencia del ácido linoleico ( $C_{18:2}$ ) y TAGs conformados por este ácido como la trilinoleína ( $18:2-18:2-18:2$ ) permitieron establecer este origen. La caracterización de estos compuestos en las cerámicas estudiadas evidenció una muy buena conservación de los lípidos en la matriz mineral de cada una de estas piezas.

En función de estas evidencias y considerando el lugar de hallazgo de las 5 muestras cerámicas (figura 68) se pudo inferir que los cazadores-recolectores que se

asentaron en el norte de la Península Valdés habrían consumido animales rumiantes como el guanaco, mientras que en el centro de la Península las pastas cerámicas estudiadas indican un aprovechamiento predominante del recurso vegetal y en el sur las piezas estudiadas contenían restos mixtos (animal y vegetal).

Para la muestra de cerámica 24, el empleo de GC-MS y HPLC-MS permitió la identificación del hidroxiácido C<sub>18:1-OH</sub> y TAGs conformados por éste ácido graso hidroxilado. Dado su alto contenido relativo registrado es muy probable que el mismo provenga de algún recurso natural, posiblemente vegetal de la zona que aún no se ha considerado. Al presente, no se han encontrado reportes de especies vegetales que contengan este ácido que permitan ampliar el cotejo de esta información.

El análisis de TAGs en las cerámicas aquí estudiadas constituye el primer reporte sobre la caracterización de estos lípidos en artefactos arqueológicos en Patagonia.

En la muestra de bolita de pigmento (27) se constató la presencia de hematita junto con goethita como cromóforos. En cuanto a las posibles fuentes de aprovisionamiento de estos pigmentos, al presente, no se han localizado fuentes naturales de goethita que permitan el cotejo de esta información. Aunque, es posible que la hematita haya sido obtenida mediante la deshidratación parcial de goethita.

La composición de ácidos grasos registrada en la muestra 27 sugiere en primera medida un contacto con material lipídico de origen animal pero dado que no se cuenta con el sedimento que contuvo a esta muestra, no se puede concluir si los ácidos grasos identificados fueron producto de una incorporación intencional, ya sea por manipulación y/o preparación de los pigmentos, o provienen del sedimento (contaminación tafonómica).

### 3.3. Pigmentos en sitios enterratorios

En Argentina, el registro cronológico más antiguo para la presencia de pigmentos rojos o rojizos en enterratorios humanos<sup>3</sup> corresponde a dos individuos del sitio Arroyo Seco 2 (Pampa bonaerense), con edades radiocarbónicas de  $7800 \pm 115$  años  $^{14}\text{C AP}$  y  $6908 \pm 76$  años  $^{14}\text{C AP}$  (Politis y col. 2014). En Patagonia este registro es más tardío, pero esto puede deberse al estado de las investigaciones y/o a la menor preservación de los restos de mayor profundidad temporal. Según las evidencias disponibles para la región, la práctica de depositar ocre rojo en las inhumaciones<sup>4</sup> ya estaba en uso desde por lo menos el Holoceno medio. La datación más antigua  $-4760 \pm 54$  años  $^{14}\text{C AP}$  se obtuvo del Individuo 1 del enterratorio Fabiana Elizabeth en la meseta centro-oeste de la provincia de Chubut (Scheinson y col. 2017). También en Chubut se halló ocre rojo en el sector 1 del entierro múltiple San Pablo 4, localizado en Península Valdés (Gómez Otero y col. 2019). Si bien no se obtuvieron fechados directos sobre los huesos pigmentados, dos individuos arrojaron edades de  $2920 \pm 90$  años  $^{14}\text{C AP}$  y  $2780 \pm 90$  años  $^{14}\text{C AP}$  respectivamente. Una antigüedad similar  $-2960 \pm 25$  años  $^{14}\text{C AP}$  fue determinada para el individuo 1 del entierro Población Anticura en el sudoeste de la provincia de Río Negro (Fernández y Rizzo 2016). Hacia el sur, entre el río Santa Cruz y el estrecho de Magallanes la presencia de ocre fue identificada en entierros múltiples del Holoceno tardío inicial, entre 4000 y 3500 años  $^{14}\text{C AP}$ . Estos sitios son Cerro Sota (Bird 1988, L'Heureux y Amorosi 2010), Cueva Lago Sofía 1 (Prieto 1991), Orejas de Burro 1 (L'Heureux y Barberena, 2008) y Río Bote 1 (Franco y col. 2012). En dos sitios se llevaron a cabo estudios químicos de pigmentos: análisis de DRX en Río Bote 1 (Franco y col. 2012), y de  $\mu\text{FRX}$  y espectroscopía Raman en Orejas de Burro 1 (Ozan y col. 2019). En el primero se identificaron hematita y goethita y en el segundo hematita en combinación con yeso.

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización química de cuatro muestras pigmentadas obtenidas de cuatro enterratorios humanos de la provincia

---

<sup>3</sup> Unidad de análisis mayor, la cual puede estar formada por una o más unidades mínimas o paquetes funerarios (Martínez y col. 2006).

<sup>4</sup> No se consideran los huesos intencionalmente pintados, como los registrados en las desembocaduras de los ríos Colorado y Negro (Bayón y col. 2004; Martínez 2008-2009).

del Chubut, que forman parte de la Colección Bioarqueológica y Bioantropológica del Instituto de Diversidad y Evolución Austral (CONICET-IDEAus), perteneciente al Centro Nacional Patagónico de Puerto Madryn (CCT CENPAT). Dicha colección se inició en 1990<sup>5</sup> y está principalmente compuesta por individuos provenientes de entierros rescatados en el nordeste de la provincia del Chubut (costa y valle inferior del Río Chubut), aunque también hay del interior de la provincia o de otras zonas de la costa (Gómez Otero 2012, Gómez Otero y Dahinten 2008, Millán y Dahinten 2019). En su amplia mayoría estos entierros fueron hallados de manera fortuita gracias al impacto de condiciones ambientales propias de esta región como la escasa vegetación y la acción de las lluvias y vientos que producen la exposición de estos y otros materiales arqueológicos. No obstante, diversos enterratorios también se hicieron visibles debido a la extracción o remoción de sedimentos para obras de infraestructura, canteras o por ampliación urbana (Gómez Otero 2012). Se han constatado entierros primarios, en los cuales los cuerpos habrían sido enterrados por única vez y también entierros secundarios, los cuales debieron haberse realizado en forma posterior al primer entierro. Algunos de estos entierros fueron múltiples, es decir, varios individuos sepultados en un mismo espacio. Las evidencias muestran la presencia de pigmentos minerales de color rojo, cuentas de valva y artefactos líticos (puntas de proyectil, bolas) en entierros del Holoceno tardío inicial, agregándose cuentas de rocas ornamentales (turquesa, malaquita, serpentina) y fibras textiles en los del Holoceno tardío final (entre 1000 y 800 años <sup>14</sup>C AP). Por último, en los del período Post-contacto (400-200 <sup>14</sup>C AP) se identificaron otros objetos: cuentas de vidrio de procedencia europea, fragmentos de cuero de guanaco, piezas textiles y de metal (Gómez Otero y Dahinten 2008).

Las muestras aquí presentadas fueron extraídas de un sitio de Península Valdés (La Azucena 1, muestra 28), dos del valle inferior del Río Chubut (Rawson, muestra 30 y Loma Torta, muestra 31) y uno de Gastre (muestra 32) (figura 97). También se analizó un terrón de pigmento hallado en superficie en el sitio de ocupación La Azucena 2 (muestra 29), el cual se halla a 500 metros del sitio enterratorio La Azucena 1. Este terrón (29) podría haberse utilizado con diferentes fines como, por ejemplo, en el engobe exterior de cerámicas, pintura corporal o de cueros. En cuanto a la temporalidad del sitio La Azucena 1 (880 <sup>14</sup>C años AP), corresponde al período previo al contacto con

---

<sup>5</sup> Hasta 2019 la curadora fue la Dra. Silvia Dahinten, actualmente es la Lic. Ana Gabriela Millán. Los entierros fueron rescatados por Julieta Gómez Otero.

los europeos; los demás a tiempos posteriores al contacto (tabla 36). El estudio de la composición de tres muestras de las muestras de pigmentos fue complementado con el análisis de sus respectivos sedimentos. Esto es clave para conocer qué tipo de compuestos está presente en el sedimento de cada sitio y evaluar la potencial contaminación tafonómica de las muestras de pigmentos estudiadas.

La tabla 36 describe los pigmentos hallados en los sitios enterratorios, su procedencia (figura 106) y color. Los sedimentos conservan el mismo número que la respectiva muestra arqueológica, precedido del prefijo S. El color de todas las muestras fue asignado de acuerdo a la Tabla Munsell® de colores (1994).

Tabla 36. Descripción de pigmentos hallados en sitios enterratorios. Ind.: Individuo.

<b>Procedencia- posición geográfica- datación</b>	<b>Descripción</b>	<b>Muestra</b>	<b>Color Munsell®</b>	<b>Tipo de Enterratorio/ observaciones</b>
Enterratorio La Azucena I-Ind. 1 42°50'43" S/ 64°09'82" O 880 ± 50 años <sup>14</sup> C AP	Pigmento raspado de los huesos del Ind. 1 (269,2 mg)	28	Rojo (10R 5/8)	Primario-individual
	Sedimento asociado a los restos óseos del Ind.1 (1366 mg)	S-28	Marrón rojizo (2.5YR 4/4)	
Sitio de ocupación La Azucena 2 42°50'55"S/ 64°09'62.3"O Sin datación	Terrón de pigmento (205 mg)	29	Rojo (10R 5/8)	
Enterratorio Rawson –Ind. 8 43°17'19.6"S/ 65°05'51.5"O 200-270 ±70 años <sup>14</sup> C AP	Pigmento adherido a cráneo (367,1 mg)	30	Rojo oscuro (10R 3/6)	Resto aislado hallado en estado de osario. No se puede determinar si es primario o secundario
	Sedimento asociado al cráneo (1010 mg)	S-30	Marrón (7.5YR 5/4)	
Enterratorio múltiple Loma Torta – Ind. 3 43°16'36.7"S / 65°30'39.0"O 250 ± 60 años <sup>14</sup> C AP	Terrón de pigmento (73,8 mg)	31	Rojo (10R 5/8)	Secundario-múltiple
	Sedimento asociado a los restos óseos del Ind. 3 (1003 mg)	S-31	Marrón rojizo (2.5YR 4/4)	
Enterratorio Gastre-Ind. 1 42°15'18.6"S/ 69°13'24.8"O 350 ± 50 años <sup>14</sup> C AP	Pigmento con sedimento asociado a los restos óseos del Ind. 1 (1010 mg)	32	Marrón rojizo (2.5YR 4/4)	Primario-doble



Figura 106. Sitios de hallazgo de los pigmentos estudiados, (28) pigmento rojo, enterratorio La Azucena I; (29) terrón de pigmento, sitio de ocupación La Azucena 2; (30) pigmento adherido a cráneo infantil, enterratorio Rawson (individuo 6); (31) terrón de pigmento, enterratorio Loma Torta (Sector 1, Individuo 3); (32) pigmento mezclado con sedimento, enterratorio Gastre (Individuos 1 y 2). Los fechados radiocarbónicos de las muestras 28, 30 y 32 corresponden a los restos óseos asociados a ellas. El fechado de la muestra 31 corresponde a tres individuos hallados en el mismo sitio que el cráneo infantil.

La hipótesis propuesta para los enterratorios de Península Valdés y valle inferior del Río Chubut, es que los cuerpos habrían sido enterrados en mortajas o fardos funerarios en los que se habría colocado pigmento y que la degradación de los tejidos habría facilitado la adherencia de éste a los huesos (Gómez Otero y col. 1999, Gómez Otero y Dahinten 2008). Es por ello que se ha recopilado información de referencia sobre la composición de ácidos grasos en tejidos grasos humanos tanto en estado fresco como luego de ser sometidos a la descomposición aeróbica y anaeróbica (tabla 35). Las muestras de pigmentos provenientes de los enterratorios de Península Valdés (La Azucena 1, muestra 28) y valle inferior del Río Chubut (Rawson, muestra 30) estaban adheridas a piezas óseas; la de Loma Torta (muestra 31), también del valle inferior, estaba dentro del conducto auditivo externo del cráneo. La muestra proveniente de Gastre (32) fue obtenida mediante el cepillado de los restos óseos. A pesar de la distancia que existe entre este enterratorio y los de Península Valdés (muestra 28) y valle inferior del Río Chubut (muestras 30 y 31), el hallazgo de pigmento rojo sobre los restos óseos contribuye a hipotetizar la aplicación de tecnologías y prácticas comunes entre distintos grupos de cazadores-recolectores que habitaron la provincia de Chubut.

Tabla 37. Composición de ácidos grasos (en porcentaje) de tejido graso humano y adipocira de humanos, n.d.: no detectado, n.i.: no informado, <sup>(\*)</sup> C<sub>18:1</sub>+C<sub>18:2</sub>.

Muestra	C <sub>16:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>16:0</sub> /C <sub>18:0</sub>	Referencia
Tejido adiposo abdominal humano (procedimiento de liposucción)	19,1	4,5	4,6	41,1	18,5	4,2	Phinney y col. 1994
Tejido adiposo abdominal humano (cadáveres de 48-72 hs)	23,1	5,6	5,3	47,0	15,3	4,4	Malcom y col. 1989
Adipocira de humano (42 años de antigüedad)	47,0	6,0	4,0	10,0	n.i.	11,8	Fründ y Schoenen 2009
Adipocira de humano en desierto sin lluvias (1000 años de antigüedad)	22,0	19,0	1,8	44,0	1,2	12,2	
Adipocira de humano hallado a 2500 m enterrado en hielo (2200 años de antigüedad)	25,0	1,1	6,3	10,0	n.d.	4,0	Makrithathis y col. 2002
Adipocira de humano hallado a 2500 m (2500 años de antigüedad)	55,0	n.d.	26,0	7,1	n.d.	2,1	
Tejido adiposo humano extirpado quirúrgicamente	26	5	7,5	48 <sup>(*)</sup>		3,5	
Tejido adiposo humano extirpado quirúrgicamente incubado a 25°C durante 2 meses en condiciones de anoxia	53	9	2	22 <sup>(*)</sup>		5,9	Den Dooren De Jong 1961

### **Enterratorio La Azucena 1 y sitio de ocupación La Azucena 2, Península Valdés**

Los sitios enterratorios hallados en la costa norte de Chubut (Península Valdés) son mayormente individuales, aunque también se han identificado enterratorios dobles y en menor medida múltiples. De esta zona costera se analizó una muestra de pigmento rojo (28) (figura 107a) y sedimento (S-28) (figura 107b) provenientes del sitio “La Azucena 1”, el cual es un enterratorio doble primario, ubicado en el sur de la Península Valdés (figura 106). En este rescate se hallaron dos individuos femeninos de mediana edad, con una edad radiocarbónica de  $880 \pm 50$  años  $^{14}\text{C}$  AP y algunos materiales líticos dispersos sobre la superficie. A una distancia de 500 m se identificó también un sitio de superficie de gran tamaño “La Azucena 2” (figura 108), donde se hallaron diversos materiales arqueológicos, entre los cuales se encontró el terrón de pigmento rojo (29). El enterratorio La Azucena 1 estaba en una hoyada de erosión entre médanos actualmente móviles o activos. Los estudios geomorfológicos (Súnico 1996) y evidencias tafonómicas como marcas de raíces en los huesos indican que estos médanos estaban estabilizados por vegetación antes y después de la inhumación (Gómez Otero y col. 1999, Súnico 1996). Dado que algunas de las piezas óseas y la arena circundante estaban teñidas de rojo y que no se detectaron señales de descarnar sobre ambos esqueletos, se descartó la práctica de esqueletización de los cuerpos y su posterior pintado (Gómez Otero y Dahinten 1997-1998), rasgo que sí se ha registrado en enterratorios de la cuenca inferior del río Colorado (Bayón y col. 2004, Martínez 2008-09). Por lo tanto, se ha propuesto que los cuerpos fueron enterrados en fardos de cuero en los que se habría introducido abundante pigmento rojo. La degradación del fardo y de los tejidos humanos habría facilitado la pigmentación natural de algunos huesos y de la arena circundante por contacto (Gómez Otero y Dahinten 1997-1998). La muestra de pigmento rojo (28) estudiada fue recolectada de las partes óseas del Individuo 1 a las cuales estaba adherida (figura 107c). No se hallaron otros materiales como restos de fardos funerarios o textiles con excepción de una fibra corta de pelo de guanaco torsionada de color rojo y un molino plano con manchas rojas en una de sus caras al pie del entierro, el cual estaría relacionado con la preparación del pigmento usado en la práctica fúnebre.

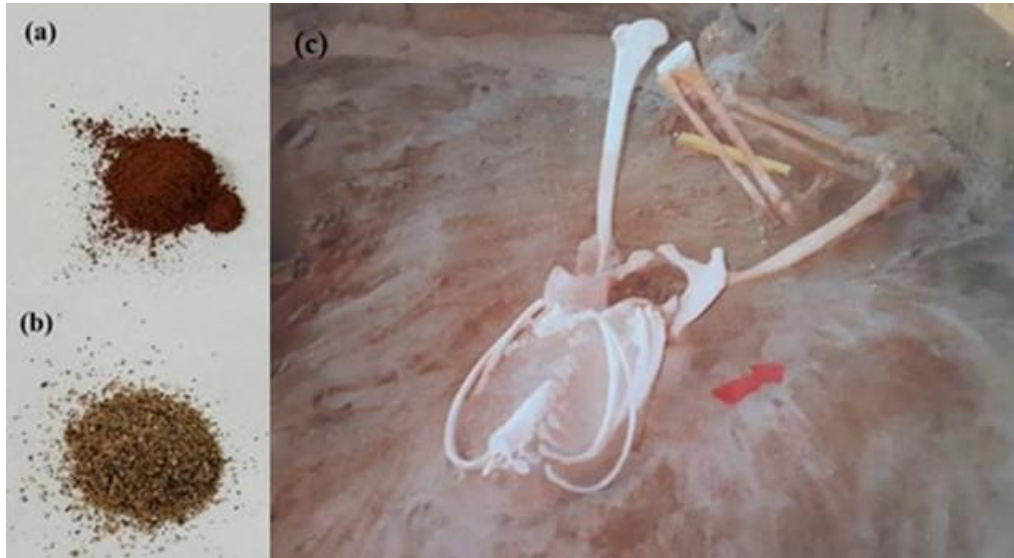


Figura 107. (a) Pigmento rojo obtenido de los restos óseos del individuo 1 (28), (b) sedimento (S-28), (c) restos óseos del individuo 1, enterratorio La Azucena 1. La flecha roja indica la orientación espacial del cuerpo. Fotografía: Julieta Gómez Otero.



Figura 108. Sitio de superficie La Azucena 2. Fotografía: Julieta Gómez Otero.

La tabla 38 describe los resultados obtenidos del análisis por DRX y FTIR-ATR de las muestras de pigmento rojo (28) y sedimento (S-28) del enterratorio La Azucena 1 y del terrón de pigmento (29) del sitio La Azucena2.

Tabla 38. Caracterización de los componentes inorgánicos de las muestras 28, S-28 y 29. En negrita se indican los componentes con bandas de mayor intensidad detectados por FTIR-ATR.

Muestra	Color	DRX				FTIR-ATR	
		Silicatos		Filosilicatos	Oxido	Carbonato	Componentes identificados
		Tectosilicatos					
		Cuarzo	Feldespatos				
28	Rojo	Cuarzo, cristobalita	Anortita		Hematita	Calcita	
S-28	Marrón rojizo	Cuarzo	Albita		Hematita		Cuarzo, aluminosilicatos, <b>calcita</b> y hematita
29	Rojo	Cuarzo	Albita	Illita	Hematita		Cuarzo y aluminosilicatos

El análisis por FTIR-ATR de las muestras de pigmento (28) y su respectivo sedimento (S-28) registró bandas en común compatibles con la presencia de cuarzo (700, 780, 800, 1090-1100 y 1170  $\text{cm}^{-1}$ ) (Bikiaris y col. 2000), calcita (880, 1420-1430  $\text{cm}^{-1}$ ) (De Benedetto y col. 2002) y hematita (460-470, 530  $\text{cm}^{-1}$ ) (Bikiaris y col. 2000). Adicionalmente, la muestra del pigmento (28) registró bandas a 1010, 1640 y 3360  $\text{cm}^{-1}$  compatibles con la presencia de aluminosilicatos (Chukanov y Chervonnyi 2016, Darchuk y col. 2010) (figura 109a) mientras que el sedimento (S-28) presentó otras señales a 590 y 650  $\text{cm}^{-1}$  que podrían asociarse con albita (De Benedetto y col. 2002) (figura 109b). En los espectros correspondientes (figura 109) se observa que la muestra pigmentada (28) presenta bandas de hematita (460-470 y 530  $\text{cm}^{-1}$ ) más intensas que el sedimento (S-28), en cambio las señales de calcita (715, 880 y 1420-1430  $\text{cm}^{-1}$ ) son de mayor intensidad en el sedimento (S-28).

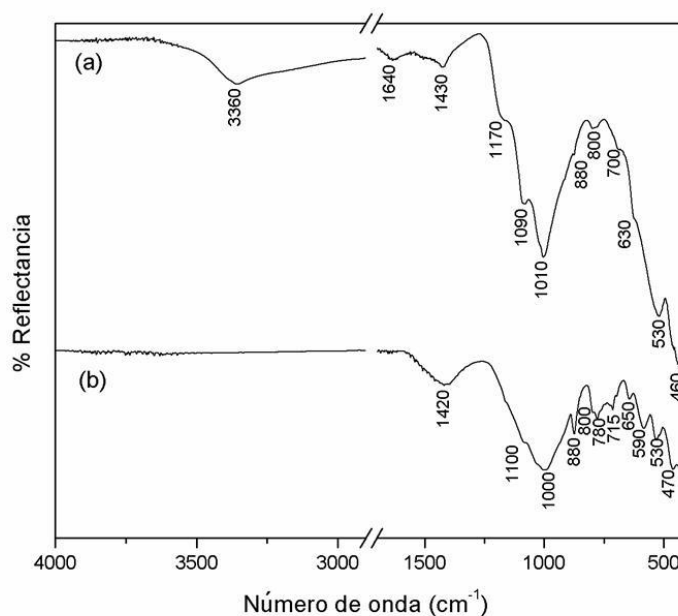


Figura 109. Espectros FTIR-ATR (a) pigmento rojo (28), (b) sedimento (S-28).

El análisis por DRX de la muestra pigmentada (28) confirmó la presencia de cuarzo, calcita y hematita e identificó además cristobalita y anortita (figura 110). En el sedimento (S-28), en cambio, solo se registró la presencia de cuarzo, albita y hematita (figura 111). La presencia de calcita no se verificó en esta muestra por DRX. Esto podría deberse a una baja proporción de este mineral en la porción del sedimento (S-28) que fue analizado por DRX, sin embargo, el análisis realizado por FTIR registró bandas de calcita en esta muestra. Por el contrario, el análisis por DRX de la muestra de pigmento (28) sí es coincidente con los resultados obtenidos por FTIR. El difractograma mostró una mayor cantidad de picos correspondientes a hematita y de mayor intensidad respecto de su sedimento (S-28). Por otro lado, la identificación de minerales acompañantes diferentes en la muestra pigmentada (28) (cristobalita y anortita) sugiere que estos son propios de ella y no del sedimento (S-28) donde fueron hallados los restos óseos. Es posible que estos minerales provengan de la fuente de hematita utilizada como pigmento. En este sentido, se cotejó la composición mineralógica de la muestra 28 con el afloramiento natural 7a (sección 3.1.1), el cual presentó la misma asignación de color según la Tabla Munsell®. Esta muestra fue obtenida en Los Altares (valle medio del Río Chubut), a 400 km de La Azucena 1. Los minerales acompañantes de la hematita son muy distintos en ambas muestras; además los espectros infrarrojo también indican una clara diferencia en la composición. El afloramiento natural 7a registró señales bien definidas para cuarzo y caolinita (figura 112b), las cuales no fueron identificadas en la muestra pigmentada (28) (figura 112a) y en esta última se detectó calcita ( $880$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$ ), mineral que no se evidenció en la fuente natural 7a. En función de estos resultados, se descarta al afloramiento 7a como posible fuente de aprovisionamiento del pigmento rojo.

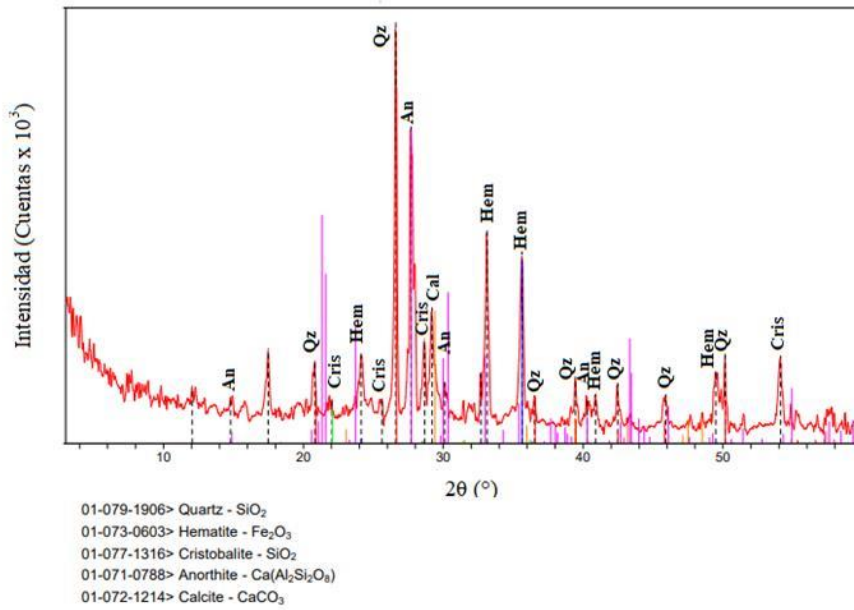


Figura 110. Difractograma de la muestra de pigmento rojo (28). PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

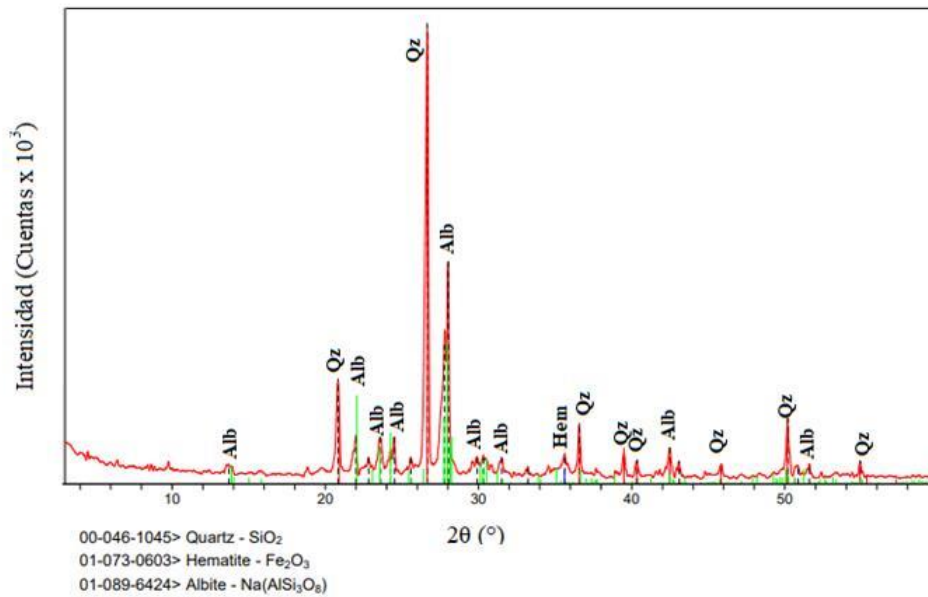


Figura 111. Difractograma de la muestra de sedimento (S-28). PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

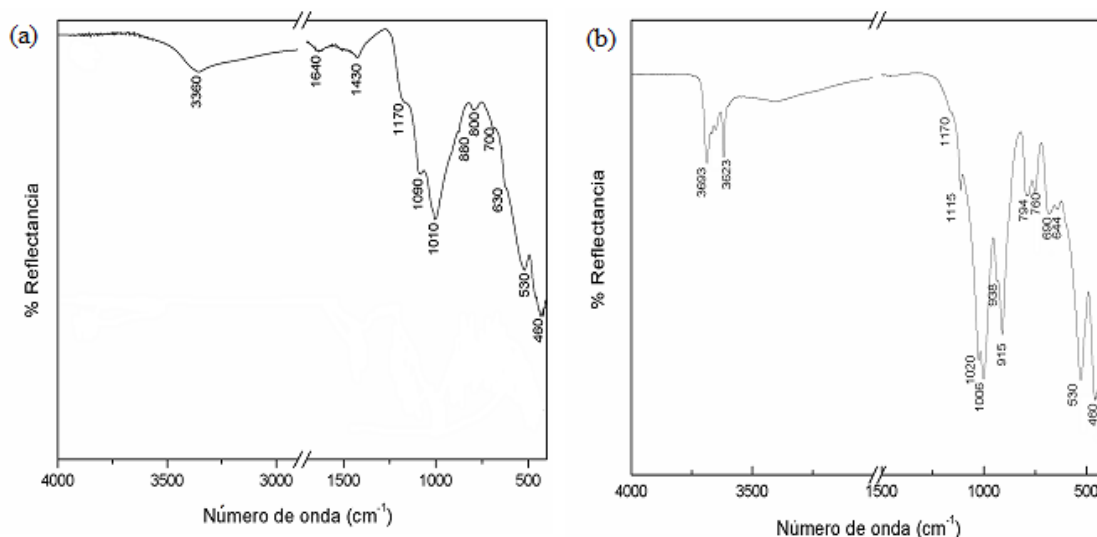


Figura 112. Espectros FTIR-ATR (a) pigmento rojo (28), (b) afloramiento natural 7a.

Por otro parte, como se mencionó anteriormente, a 500 metros del sitio La Azucena 1, se identificó un sitio de superficie de gran tamaño (La Azucena 2), donde se halló el terrón de pigmento rojo (29). El espectro FTIR-ATR de esta muestra (figura 113b) mostró bandas a 697, 780, 800, 1010, 1640 y 3400  $\text{cm}^{-1}$  compatibles con la presencia de cuarzo y aluminosilicatos (Bikiaris y col. 2000, Darchuk y col. 2010, Chukanov y Chervonnyi 2016). Adicionalmente, se registraron 2 bandas a 460 y 530  $\text{cm}^{-1}$  que podrían indicar la presencia de hematita. Es posible que la banda característica de hematita a 470  $\text{cm}^{-1}$  (figura 113a) se encuentre solapada por las bandas del cuarzo a 510  $\text{cm}^{-1}$  (Bikiaris y col. 2000) o 512  $\text{cm}^{-1}$  (De Benedetto y col. 2002) y de aluminosilicatos a 479 y 536  $\text{cm}^{-1}$  (Bikiaris y col. 2000). El análisis por DRX de esta muestra confirmó la presencia de hematita y cuarzo e identificó además albita e illita. El difractograma obtenido registró únicamente 2 señales de hematita (figura 114), por lo que es posible que la misma se encuentre en baja proporción.

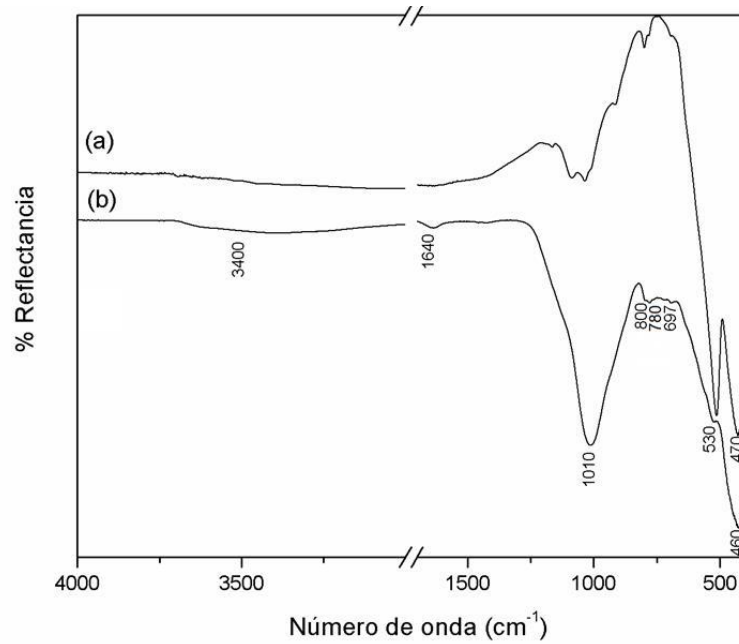


Figura 113. Espectros FTIR-ATR de (a) hematita de referencia, (b) terrón de pigmento (29).

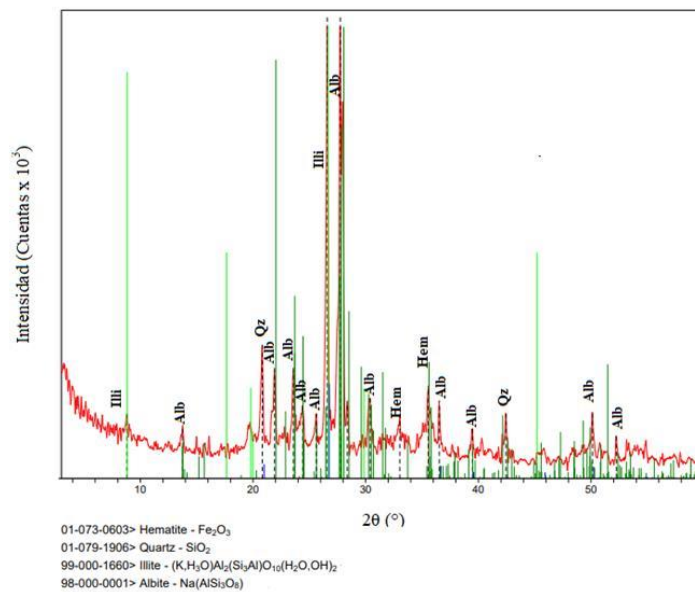


Figura 114. Difractograma de la muestra de terrón de pigmento (29). Qz: Cuarzo, Alb: Albita; Illi: Illita, Hem: Hematita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

La identificación de hematita en el terrón de pigmento rojo (29) indica que este mineral es el responsable de aportar el color. A fin de indagar las posibles fuentes de aprovisionamiento del pigmento utilizado en esta muestra se cotejó su composición mineralógica con el afloramiento 7a (sección 3.1.1), el cual presentó la misma asignación de color según la Tabla Munsell® que la del terrón (29). Sin embargo, los espectros infrarrojos de estas muestras resultaron muy diferentes (figura 115). El afloramiento natural 7a registró

bandas bien definidas de hematita ( $460$  y  $530\text{ cm}^{-1}$ ) y caolinita ( $915$ ,  $938$ ,  $1020$ ,  $1115$ ,  $3623$  y  $3693\text{ cm}^{-1}$ ) (figura 115b), no evidenciadas en el terrón de pigmento (29) (figura 115a). Además, el análisis por DRX también indicó diferencias en su composición. El afloramiento registró cuarzo, caolinita y hematita, mientras que el terrón de pigmento (29) presentó cuarzo, albita, illita y hematita. En base a estos resultados, es probable que el pigmento del terrón (29) provenga de otra fuente aún no localizada o que el mismo se haya obtenido por intercambio y/o comercio.

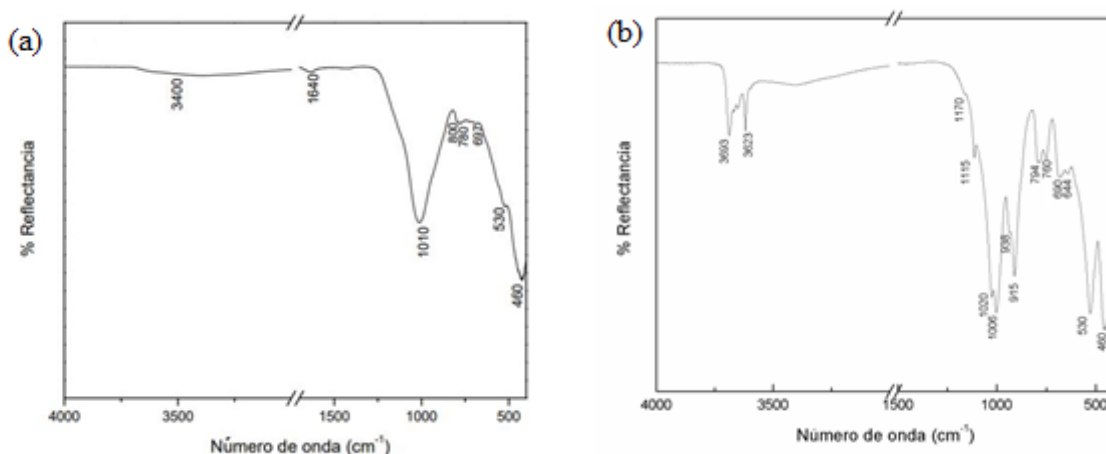


Figura 115. Espectros FTIR-ATR (a) terrón pigmento rojo (29), (b) afloramiento natural 7a.

Como esta muestra (29) presentó el mismo color (10R 5/8) que el pigmento rojo (28) también se comparó la composición mineralógica de las dos muestras a fin de indagar si había similitudes en su composición. Sin embargo, el análisis por DRX registró diferencias en su composición: la muestra 29 presentó cuarzo, albita, illita y hematita, mientras que en la muestra 28 se identificaron cuarzo, cristobalita, anortita, hematita y calcita. Además, los espectros infrarrojos de estas dos muestras también mostraron diferencias en su composición (figura 116). Dados estos resultados, está claro que a pesar de que ambas muestras presentaron el mismo color y se hallaron en sitios muy próximos, no hay una similitud en su composición, más que la presencia de hematita y cuarzo.

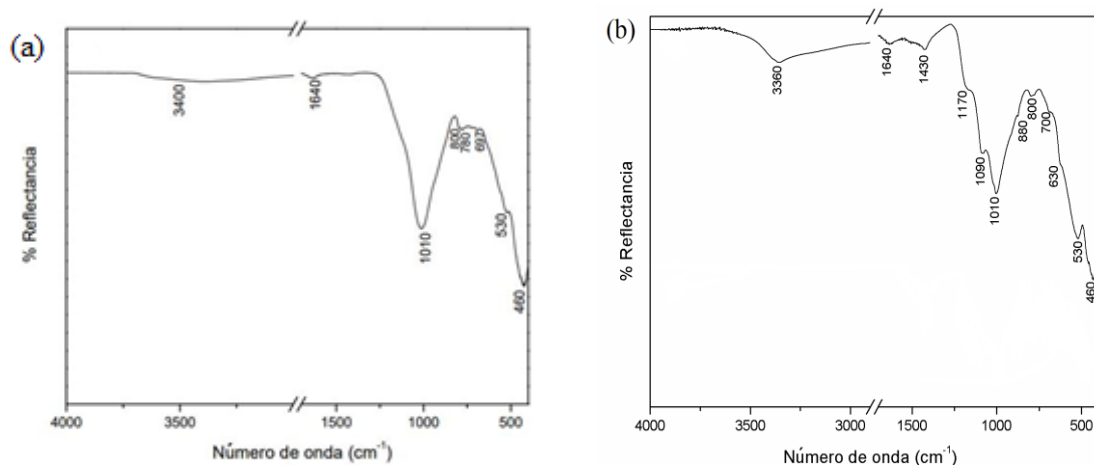


Figura 116. Espectros FTIR-ATR (a) terrón de pigmento rojo (29), (b) pigmento rojo (28).

### Análisis de la fracción orgánica:

La tabla 39 describe la composición relativa de ácidos grasos identificados por GLC-FID y GC-MS en las muestras 28, S-28 y 29 y la cantidad total de lípidos por gramo de muestra analizada.

Tabla 39. Composición relativa (en porcentaje) de ácidos grasos identificados en los pigmentos 28 y 29 y sedimento S-29.

AG/Muestra	28	S-28	29
C <sub>16:0</sub>	34,0	49,5	19,8
C <sub>18:0</sub>	31,6	24,3	50,3
<b>ΣSFA</b>	<b>65,6</b>	<b>73,8</b>	<b>70,1</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>1,1</b>	<b>2,0</b>	<b>0,4</b>
C <sub>16:1</sub>			4,3
C <sub>18:1n9</sub>	16,1	26,2	0,9
<b>ΣMUFA</b>	<b>16,1</b>	<b>26,2</b>	<b>5,2</b>
C <sub>18:2n6</sub>	18,3		24,5
<b>ΣPUFA</b>	<b>18,3</b>	<b>0</b>	<b>24,5</b>
<b>mg lípidos/ g muestra</b>	<b>4,5</b>	<b>1,2</b>	<b>5,8</b>
<b>Hidrocarburos</b>			20C, 23C, 25C, 27C, 28C, 30C, 32C

La muestra de pigmento rojo (28) y su sedimento (S-28) presentaron un alto contenido relativo de los ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> y C<sub>18:1</sub>, aunque la proporción relativa de C<sub>16:0</sub> y C<sub>18:1</sub> es mayor en el sedimento (S-28). La muestra pigmentada (28) registró además una proporción considerable del ácido C<sub>18:2</sub> (18,3%). Al mismo tiempo, la concentración de lípidos en la muestra pigmentada (28) (4,5 mg/g) es superior a la del sedimento (S-28) (1,2 mg/g). Dado

que los huesos del individuo rescatado presentaban marcas de raíces que indicarían un contacto del cuerpo con material vegetal, la detección de  $C_{18:2}$  en el pigmento (28) podría ser de este origen. Los antecedentes señalan que en las dunas de Península Valdés crecen habitualmente gramíneas como las especies *Hyalis argentea* (Olivillo) y *Sporobolus rigens* (unquillo) (Gómez Otero 2007).

La hipótesis para este enterratorio, proponía que el pigmento (28) habría permanecido adherido a los huesos como consecuencia de la degradación de las grasas corporales, pero el valor del índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  obtenido para la muestra pigmentada (28) (1,1) no coincide con los índices reportados para muestras de tejido adiposo humano (tabla 37). En función de estos resultados esta hipótesis no se verificaría.

En la muestra de terrón de pigmento (29) se registraron altas proporciones relativas de los ácidos  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$  y  $C_{18:2}$ , junto con una proporción menor de  $C_{16:1}$ . Adicionalmente, se identificaron alcanos lineales (de cadena par e impar) de 20 a 32 carbonos y la cantidad total de lípidos registrada fue de 5,8 mg/g de muestra (tabla 39). La figura 117 muestra el cromatograma GLC-FID obtenido.

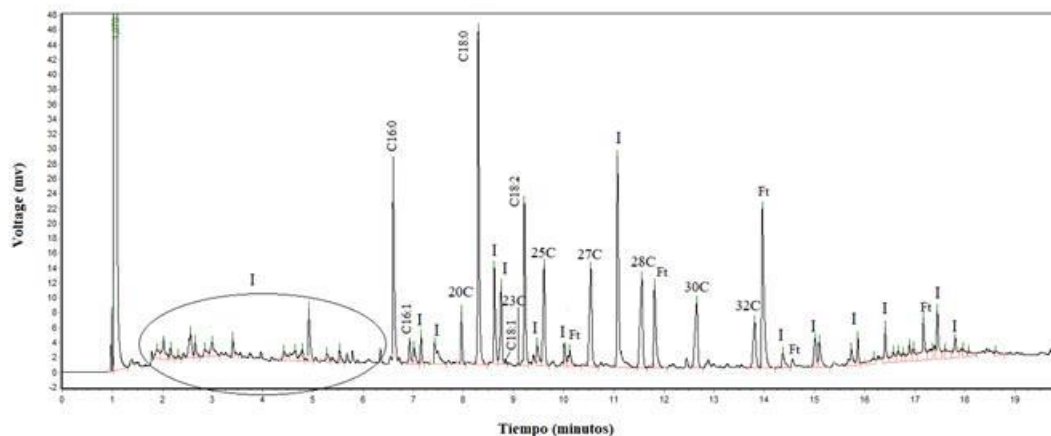


Figura 117. Cromatograma GLC-FID de la muestra de terrón de pigmento (29). I: Impureza, Ft: Ftalato.

El ácido  $C_{16:1}$  ha sido encontrado con mayor frecuencia en lípidos de origen animal (Maier y col. 2007) y además ha sido identificado en todos los tejidos grasos de los animales regionales analizados (sección 3.2.1.). Por otro lado, la identificación de  $C_{18:2}$  en una proporción del 24,5% podría indicar la presencia de lípidos de origen vegetal (Colombini y Modugno 2009), sin embargo, el índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  obtenido para la muestra 29 (0,4) no es atribuible a un aceite vegetal o a una grasa animal, lo cual indicaría que los

lípidos provienen de otra fuente. La presencia de estos ácidos podría ser consecuencia de una contaminación tafonómica, pero para poder evaluar esta posibilidad habría que cotejar esta información con la composición de su sedimento. Lamentablemente esto no es posible ya que hay que tener en cuenta que estos pigmentos fueron hallados en contextos de superficie y que los efectos del viento y la lluvia producen migraciones de materiales lo que dificulta establecer el escenario original de cada muestra. En forma análoga, los hidrocarburos identificados podrían provenir de sedimento marino lo cual coincide con que esta muestra (29) ha sido recolectada en un sitio muy próximo a la costa marina (figura 108). En tal sentido, se ha informado que es común hallar alcanos de cadena larga (pares e impares) en sedimentos marinos (Ahumada y col. 2008, Yamada e Ishiwateri 1999). Los reportes disponibles señalan que, en condiciones naturales, los *n*-alcanos constituyen la fracción dominante de los hidrocarburos en los sedimentos marinos. Estos hidrocarburos provienen de la biosíntesis de microalgas y bacterias o se generan por descomposición de materia orgánica presente en los sedimentos (Ahumada y col. 2008). En base a todo lo expuesto no es posible inferir el origen de los ácidos grasos e hidrocarburos identificados en el terrón de pigmento (29), sin embargo, el índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  obtenido señala un origen tafonómico.

## **Enterratorios del valle inferior del Río Chubut**

En el valle inferior del Río Chubut, a diferencia de lo que sucede en Península Valdés, los enterratorios identificados son mayormente dobles y múltiples. En algunos sitios, no se ha podido comprobar si los cuerpos fueron enterrados en forma simultánea o si estos lugares constituían cementerios que los antiguos pobladores utilizaban reiteradamente para realizar las inhumaciones (Gómez Otero y Dahinten 2008). De esta zona del valle, se analizaron dos muestras de pigmentos provenientes de los sitios “Rawson” y “Loma Torta”.

### **Enterratorio Rawson: pigmento adherido a cráneo infantil**

El sitio Rawson está ubicado en una cantera de arena en la ciudad de Rawson, a una distancia de 3 km de la costa marina (Gómez Otero y Dahinten 1997). Es un enterratorio múltiple que fue descubierto como resultado de la realización de obras de tendido de gas. Antes del rescate, este sitio había sufrido un alto impacto antrópico, no sólo por acción de las máquinas sino también por saqueos y excavaciones por parte de aficionados. Por esta razón, la mayoría de los huesos humanos se encontraron en estado de osario y

entremezclados con materiales arqueológicos (artefactos líticos, carbones aislados, restos de fauna, cerámica) y actuales, ya que el lugar también se usaba como basural. Se identificaron 14 individuos (10 infantiles, tres adultos y un subadulto de 18 a 20 años), de los cuales solamente cuatro (Individuos 1 a 4) estaban relativamente íntegros y corresponderían a entierros primarios. Para los individuos 1 y 2, se obtuvieron dataciones radiocarbónicas de una edad Moderna (menos de 200 años  $^{14}\text{C}$  AP) y para el individuo 3 la datación fue de  $270 \pm 60$   $^{14}\text{C}$  AP (Gómez Otero y Dahinten 2008). Este sitio se destacó por la riqueza de sus objetos y bienes asociados, la mayoría en relación directa con los individuos 3 (subadulto) y 4 (infantil), lo que indicaría una diferencia de estatus social. Los materiales asociados al individuo 3 incluyen ocre rojo, fragmentos textiles y de cuero curtido de guanaco, cuentas de valva, malaquita, turquesa, bronce y vidrio. También se halló un hacha de bronce típica de los Valles Calchaquíes y un objeto circular que se correspondería con un arma de combate en uso en los Andes Centrales (Gómez Otero 2012). Esto señala una amplia red de circulación de bienes dentro y fuera de Patagonia, entre ellos, algunos de origen europeo como las cuentas de vidrio. De este sitio se analizó una muestra de pigmento rojo oscuro (30) adherido al cráneo del Individuo 8, infante de aproximadamente 4 años de edad (Gómez Otero y Dahinten 1997) (figura 118) y el sedimento (S-30) obtenido del lugar donde fue rescatado. El cráneo estaba cubierto de abundante pigmento rojo, entremezclado con fibras vegetales. La muestra fue obtenida de ambos lados del hueso frontal mediante raspado con espátula de plástico. Dado que esta pieza ósea fue encontrada en forma individual (sobre un perfil de un médano), no se pudo determinar si el sitio de hallazgo correspondería al lugar original de la sepultura de este cuerpo o si el mismo habría sido arrastrado hasta allí producto de la remoción de sedimentos.



Figura 118. Pigmento adherido a cráneo infantil rojo oscuro (30), enterratorio Rawson, individuo 8, 200-270 ±70 años <sup>14</sup>C AP. Fotografía: Julieta Gómez Otero.

La tabla 38 resume los resultados obtenidos del análisis por DRX y FTIR-ATR de la muestra de pigmento rojo adherido a cráneo infantil (30) y del sedimento donde fue hallado (S-30)

Tabla 40. Caracterización de los componentes inorgánicos de las muestras 30 y S-30. En negrita se indican los componentes con picos/señales de mayor intensidad detectados por DRX y FTIR-ATR.

Muestra	Color	DRX				FTIR-ATR
		Silicatos			Oxido	Componentes identificados
		Tectosilicatos		Filosilicatos		
		Cuarzo	Feldespatos	Arcillas		
30	Rojo oscuro	Cuarzo	Albita	Montmorillonita	<b>Hematita</b>	Cuarzo, aluminosilicatos y <b>hematita</b>
S-30	Marrón	Cuarzo	Albita	Montmorillonita	Hematita	Cuarzo y aluminosilicatos

El análisis por DRX de la muestra de pigmento adherido al cráneo (30) mostró los mismos componentes (cuarzo, albita, montmorillonita, hematita) (figura 119) que su sedimento (S-30) (figura 120), sin embargo, los difractogramas señalan que la muestra pigmentada (30) registró una mayor cantidad de picos de hematita. Esto sugiere que la hematita es el cromóforo y que su identificación en el sedimento (S-30) posiblemente sea consecuencia del contacto con el pigmento. El análisis por FTIR-ATR de ambas muestras, registró señales en común para cuarzo y aluminosilicatos a 690, 780, 915-918, 1006-1010, 1630 y 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$  (Darchuk y col. 2010, Chukanov y Chervonnyi 2016). El doblete característico del cuarzo a 780 y 800  $\text{cm}^{-1}$  (Shoval y col. 1997) se identificó más claramente en el espectro infrarrojo del pigmento (30). Adicionalmente esta muestra coloreada mostró

las bandas bien definidas de hematita a 460 y 530  $\text{cm}^{-1}$  (Bikiaris y col. 2000) (figura 121a) y el sedimento (S-30) registró señales a 530, 580 y 650  $\text{cm}^{-1}$  que podrían asociarse con la presencia de albita (De Benedetto y col. 2002) (figura 121b). La poca definición de las bandas de hematita en el sedimento (S-30) indicaría una baja concentración de este mineral en la muestra, lo que coincide con los resultados obtenidos por DRX.

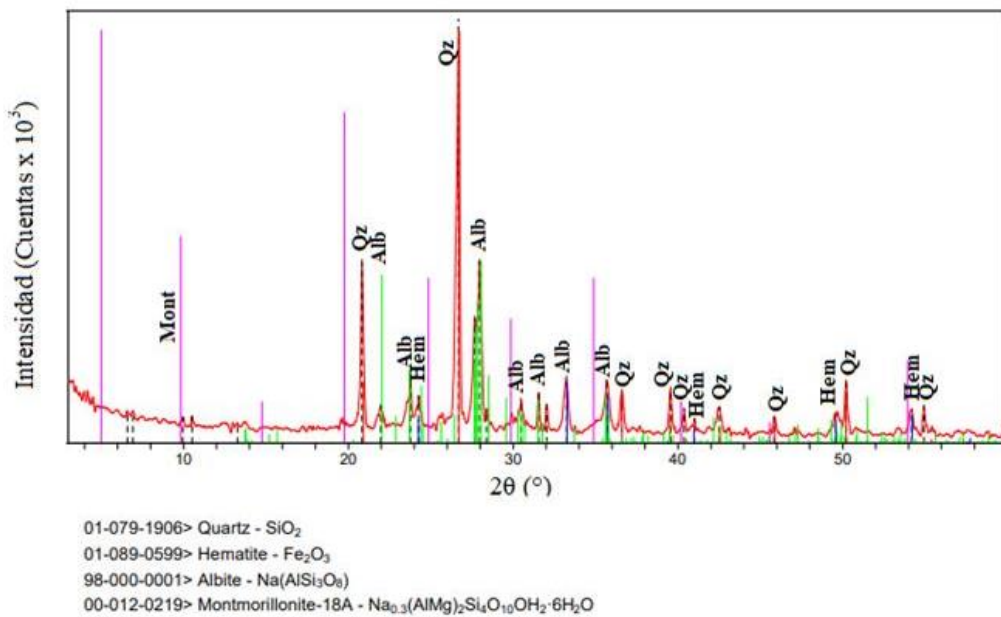


Figura 119. Difractograma de la muestra de pigmento adherido al cráneo (30). Qz: Cuarzo, Mont: Montmorillonita, Alb: Albite, Hem: Hematita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

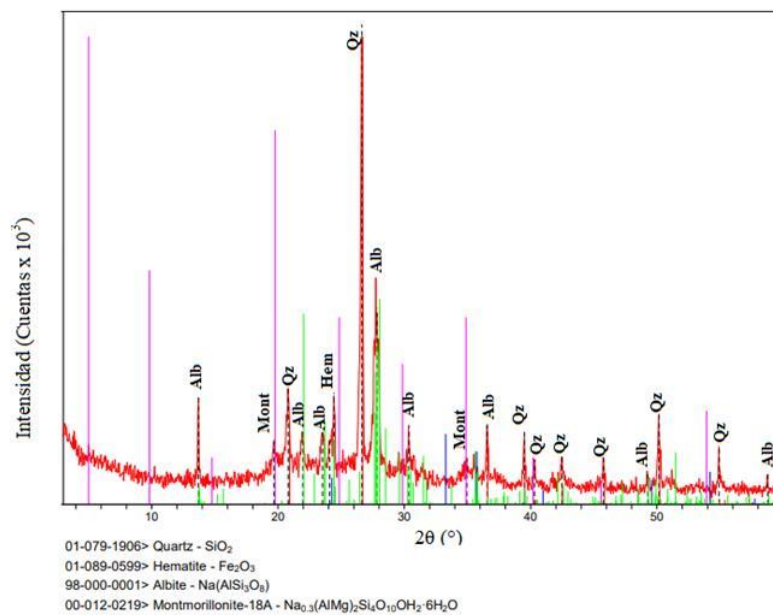


Figura 120. Difractograma de la muestra de sedimento (S-30). Qz: Cuarzo, Alb: Albite, Mont: Montmorillonita, Hem: Hematita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

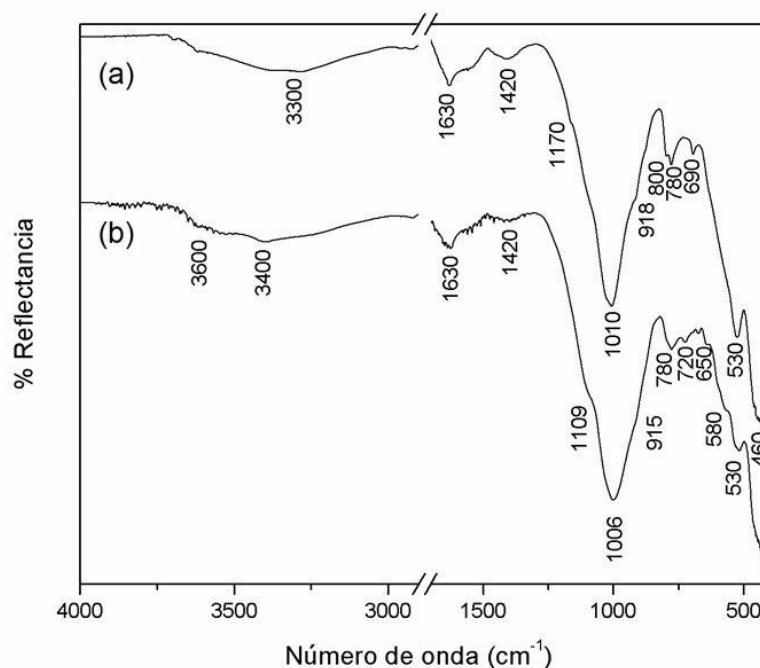


Figura 121. Espectros FTIR-ATR (a) pigmento adherido a cráneo (30), (b) sedimento (S-30).

La composición mineralógica de la muestra de pigmento adherido al cráneo (30) se cotejó con la composición del afloramiento natural 7b (Sección 3.1.1), el cual presentó un color similar (10R 3/6) al de esta muestra y fue recolectado en Los Altares (valle medio del Río Chubut), a una distancia aproximada de 350 km del enterratorio donde fue hallado el cráneo con pigmento (30). El afloramiento considerado como posible fuente de aprovisionamiento de la muestra 30 registró por DRX otros minerales acompañantes como calcita y caolinita, los cuales no fueron identificados en esta muestra. Además, los espectros infrarrojos son distintos (figura 122), lo que constituye otra evidencia de que el afloramiento 7b no es la fuente de obtención del pigmento rojo oscuro (30).

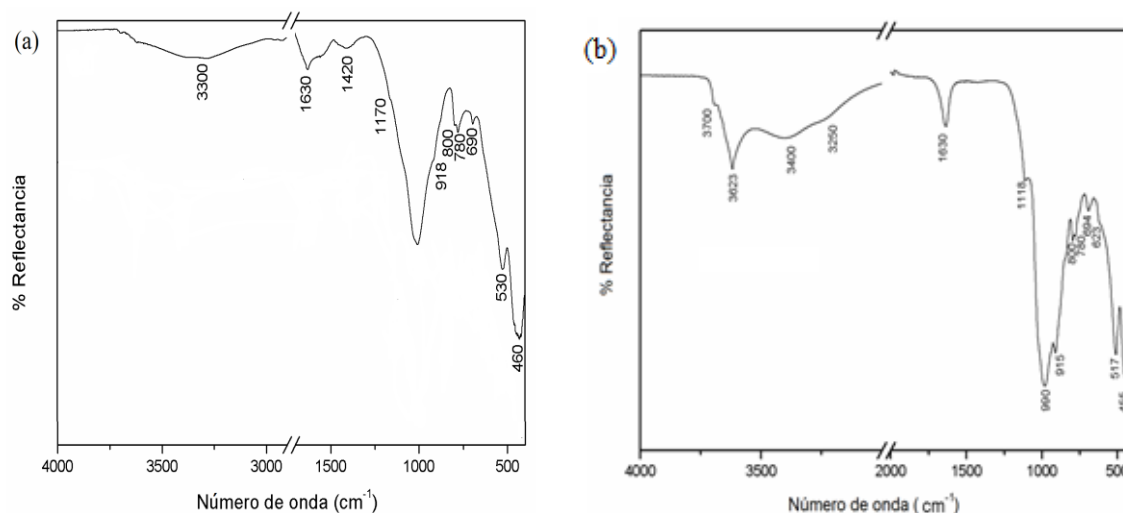


Figura 122. Espectros FTIR-ATR (a) pigmento adherido al cráneo (30), (b) afloramiento natural 7b.

### Análisis de la fracción orgánica:

La tabla 41 describe la composición relativa de ácidos grasos identificados por GLC-FID y GC-MS y la cantidad total de lípidos por gramo de muestra analizada.

Tabla 41. Composición relativa (en porcentaje) de ácidos grasos identificados en el pigmento 30 y el sedimento S-30.

AG/Muestra	30	S-30
C <sub>16:0</sub>	34,9	37,5
C <sub>17:0</sub>	5,3	
C <sub>18:0</sub>	31,0	37,1
C <sub>20:0</sub>	0,5	0,3
C <sub>22:0</sub>	0,5	1,0
C <sub>24:0</sub>		2,0
C <sub>26:0</sub>		2,0
C <sub>28:0</sub>		4,8
C <sub>30:0</sub>		6,3
<b>ΣSFA</b>	<b>72,2</b>	<b>91,0</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>1,1</b>	<b>1,0</b>
C <sub>16:1</sub>	7,8	
C <sub>18:1n9</sub>	9,8	9,0
<b>ΣMUFA</b>	<b>17,6</b>	<b>9,4</b>
<b>C<sub>16:1</sub>/C<sub>18:1</sub></b>	<b>0,8</b>	<b>0</b>
C <sub>18:2n6</sub>	10,2	
<b>ΣPUFA</b>	<b>10,2</b>	<b>0</b>
<b>mg lípidos/ g muestra</b>	<b>6,3</b>	<b>6,3</b>

La muestra de pigmento (30) y su sedimento (S-30) presentaron altas proporciones de los ácidos  $C_{16:0}$ ,  $C_{18:0}$  y  $C_{18:1}$ . La muestra pigmentada (30) registró además los ácidos  $C_{16:1}$ ,  $C_{17:0}$  y  $C_{18:2}$ , mientras que la muestra de sedimento (S-30) presentó una mayor cantidad de SFAs de cadena par de más de 20 átomos de carbono y también dos hidrocarburos (figura 123) que no fueron identificados en el pigmento (30). Esto sugiere que estos componentes son propios del sedimento (S-30). La figura 123 muestra el cromatograma de corriente iónica total (TIC) del análisis por GC-MS de los extractos lipídicos del pigmento rojo (30) y su respectivo sedimento (S-30). La figura 124 muestra los espectros de masa de algunos de los ácidos de cadena larga identificados. Como puede observarse, los espectros (a), (b), (c) y (d) presentan el patrón de fragmentación característico de los ésteres metílicos de los ácidos grasos saturados, evidenciándose el ion molecular ( $M^+$ ) y otros iones ( $m/z = M^+ - 31$ ) que resultan de la pérdida del grupo metoxilo. También se observan picos con una intensidad máxima a  $m/z$  97, 143 y 199 que corresponden a la pérdida de  $C_2$ ,  $C_3$  y  $C_4$  respectivamente.

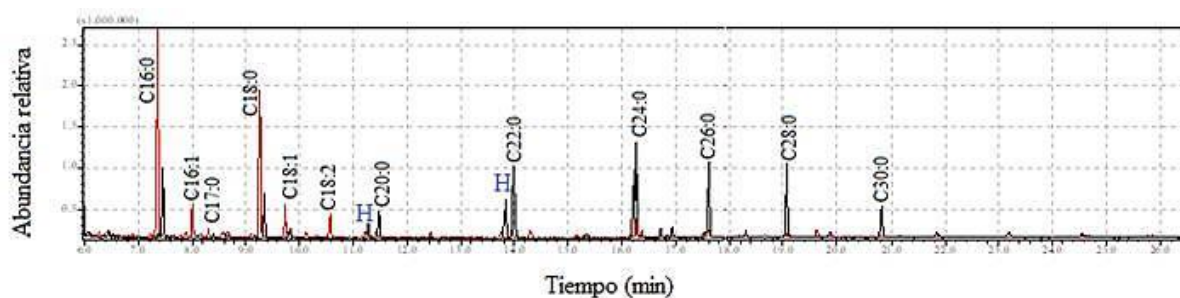


Figura 123. Cromatograma de corriente iónica total (GC-MS) del pigmento rojo adherido a cráneo (30) (en color rojo) y su respectivo sedimento (S-30) (en color negro). H: Hidrocarburo.

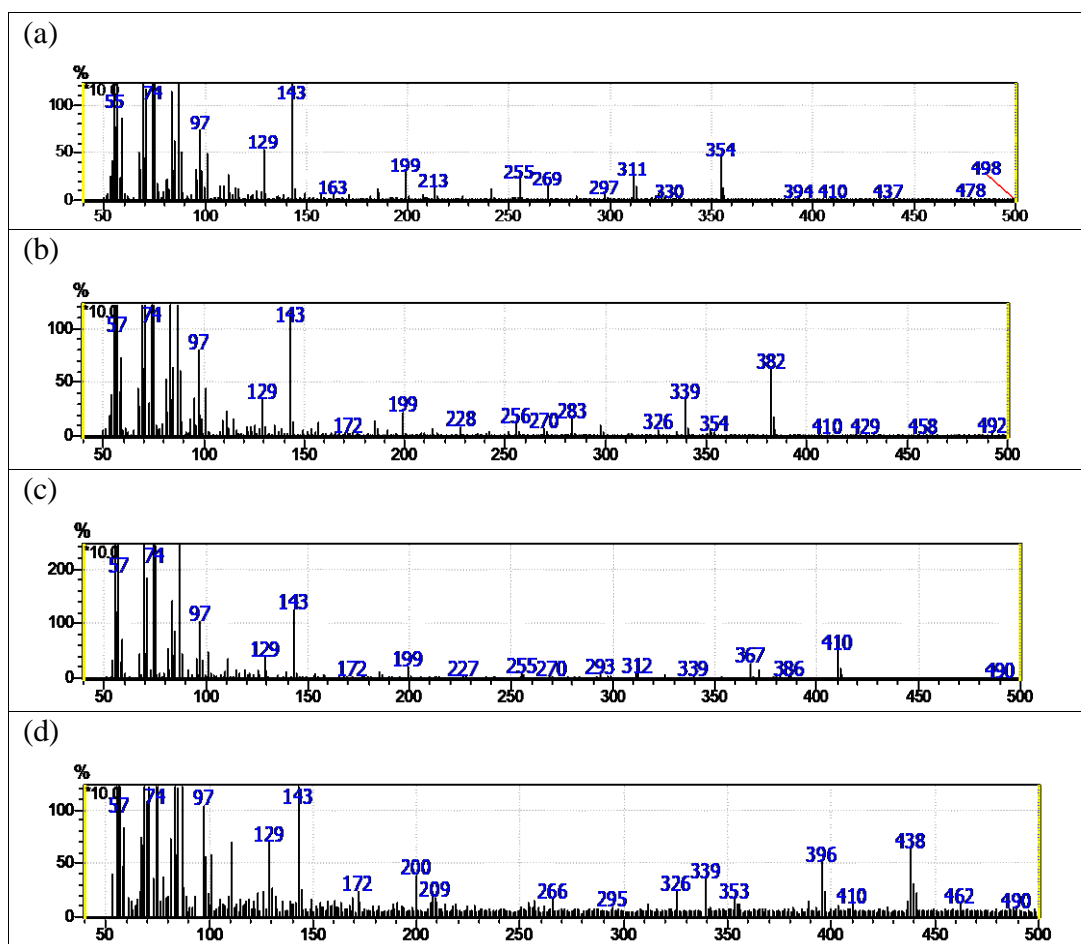


Figura 124. Espectros de masa de los FAMES correspondientes a los ácidos grasos a)  $C_{22:0}$  Tr=13,98 min, b)  $C_{24:0}$  Tr=16,27 min, c)  $C_{26:0}$  Tr=17,70 min, d)  $C_{28:0}$  Tr=19,04 min.

La detección de los ácidos  $C_{16:1}$ ,  $C_{17:0}$  y  $C_{18:2}$  en el pigmento (30) sugiere diversas fuentes. El ácido  $C_{16:1}$  ha sido encontrado mayormente en grasas de origen animal, la presencia del ácido  $C_{18:2}$  se relaciona con fuentes vegetales y el ácido  $C_{17:0}$  podría ser de origen microbiano (Colombini y Modugno 2009). Estas posibles fuentes se relacionan directamente con el contexto de hallazgo del cráneo pigmentado (figura 118), en donde se constató la presencia de artefactos, carbones, restos de fauna, cerámica y residuos actuales. El contenido de lípidos en la muestra pigmentada (30) y en el sedimento (S-30) es el mismo (6,3 mg/g muestra). Esto sustenta la hipótesis de que los lípidos presentes son de origen tafonómico. Es claro que la detección de  $C_{18:2}$  podría provenir de las fibras vegetales mientras que la presencia de los ácidos  $C_{16:1}$  y  $C_{17:0}$  podría estar relacionada a restos de fauna. Estos ácidos han sido identificados en las muestras de grasa de animales terrestres analizadas (sección 3.2.1.) como el peludo y el guanaco. Por último, considerando que el valor del índice  $C_{16:0}/C_{18:0}$  para la muestra de pigmento (30) (1,1) no coincide con ninguno

de los valores informados en la literatura para grasa humana (tabla 37), no es posible verificar la hipótesis propuesta para este enterratorio de que el pigmento habría permanecido adherido al cráneo producto de la degradación propia de sus tejidos.

### **Enterratorio Loma Torta: Terrón de pigmento hallado en el interior del cráneo**

El enterratorio múltiple de Loma Torta se encuentra en la localidad de Gaiman, sobre el cerro Loma Torta a 110 m.s.n.m (figura 125). Se descubrió en 2006 debido al constante tránsito de motos que utilizaban a este y otros cerros como parte de un circuito local de enduro. En este sitio, se rescataron restos de 12 individuos (adultos masculinos y femeninos e infantiles), en su mayor parte fragmentados debido a una importante alteración por factores naturales (erosión hídrica y eólica, raíces, madrigueras y galerías de roedores) y antrópicos (tránsito de las motos y evidencias de saqueo). Con excepción de tres individuos (denominados 1, 2 y 3), inhumados en el Sector 1, (figura 126) y con cierto grado de integridad, los demás estaban en estado de osario, por lo que es probable que existan más restos humanos en el lugar. Entre los individuos identificados, se constató que algunas inhumaciones fueron primarias y otras secundarias. En asociación con los materiales óseos había ocre rojo, cuentas de valva y artefactos líticos, no obstante, no se identificaron evidencias de fardos funerarios ni prendas textiles o de cuero (Gómez Otero 2012). De este enterratorio se analizó un terrón de pigmento rojo (31) hallado en el interior del conducto auditivo externo (base del cráneo) del individuo 3 (figuras 126 y 127), probablemente femenino. Este individuo fue datado en  $250 \pm 70$  años  $^{14}\text{C}$  AP y por la disposición de sus huesos provendría de un enterratorio secundario. También se estudió el sedimento de color marrón rojizo (S-31) que alojaba el cuerpo. La presencia del terrón (31) en el conducto auditivo sugiere que se depositó pigmento rojo sobre el cuerpo cuando se realizó el segundo entierro (comunicación personal J. Gómez Otero), este individuo se habría inhumado en un fardo funerario con pigmento rojo y la forma del terrón (31) sería producto de la deposición de materia orgánica, humana o de otras fuentes.



Figure 125. Cerro Loma Torta.



Figura 126. Entierro múltiple Loma Torta.



Figura 127. Terrón de pigmento rojo hallado adentro del conducto del oído (base de cráneo) (31) del individuo 3, enterratorio Loma Torta, ( $250 \pm 60$  años  $^{14}\text{C}$  AP). Fotografía: Julieta Gómez Otero.

La tabla 42 describe los resultados obtenidos por DRX y FTIR-ATR en las muestras de terrón de pigmento (31) y su sedimento (S-31).

Tabla 42. Caracterización de los componentes inorgánicos de las muestras 31 y S-31. En negrita se indican los componentes con picos/señales de mayor intensidad detectados por DRX y FTIR-ATR.

Muestra	Color	DRX		FTIR-ATR	
		Silicatos		Oxido	Componentes identificados
		Tectosilicatos			
		Cuarzo	Feldespatos		
31	Rojo	Cuarzo	Albita	<b>Hematita</b>	Cuarzo, aluminosilicatos y <b>hematita</b>
S-31	Marrón rojizo	Cuarzo	Albita	Hematita	Cuarzo y aluminosilicatos

El análisis por DRX del terrón de pigmento rojo (31) (figura 128) registró los mismos componentes (cuarzo, albita y hematita) que su sedimento (S-31) (figura 129), sin embargo, en los difractogramas se ve claramente que la muestra pigmentada (31) presentó picos de mayor intensidad de hematita, mientras que la muestra de sedimento (S-31) registró mayormente cuarzo y albita. Esto sugiere que el pigmento rojo (31) estaba compuesto por una proporción considerable de hematita como cromóforo y que la hematita identificada en el sedimento (S-31) posiblemente sea consecuencia del contacto del pigmento con el sedimento. El análisis por FTIR-ATR de estas muestras también mostró algunas diferencias en su composición. La muestra de terrón de pigmento (31) presentó señales bien definidas de hematita a 470 y 530  $\text{cm}^{-1}$  (Bikiaris y col. 2000) junto con otras bandas a 780 y 1070  $\text{cm}^{-1}$  compatibles con cuarzo (Shoval y col. 1997). Adicionalmente, este espectro registró una banda ancha en la región de 3300  $\text{cm}^{-1}$  y un pico débil a 1630  $\text{cm}^{-1}$  característico de los grupos hidroxilo presentes en los minerales de aluminosilicatos (Chukanov y Chervonnyi 2016) (figura 130). El sedimento (S-31) presentó una banda ancha centrada a 1000  $\text{cm}^{-1}$  junto con otras señales a 915, 1630 y 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$ , características de las vibraciones de aluminosilicatos (Chukanov y Chervonnyi 2016, Darchuk y col. 2010). Adicionalmente, se registraron bandas compatibles con la presencia de cuarzo (700, 780, 1106  $\text{cm}^{-1}$ ) (Darchuk y col. 2010) y otras bandas débiles a 470, 530, 580 y 650  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas a 580 y 650  $\text{cm}^{-1}$  podrían corresponderse con la presencia de albita (De Benedetto y col. 2002) mientras que las de 470 y 530  $\text{cm}^{-1}$  podrían asociarse con el estiramiento Fe-O propio de la hematita superpuestas con bandas de los grupos Si-O-Al y Si-O característicos de los aluminosilicatos (Bikiaris y col. 2000) (figura 130).

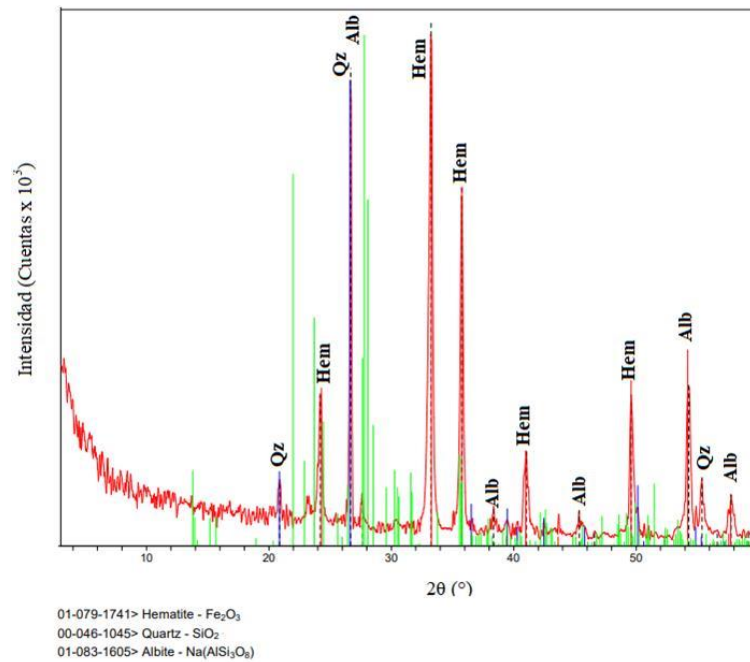


Figura 128. Difractograma correspondiente al terrón de pigmento rojo (31). Qz: Cuarzo, Hem: Hematita, Alb: Albita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

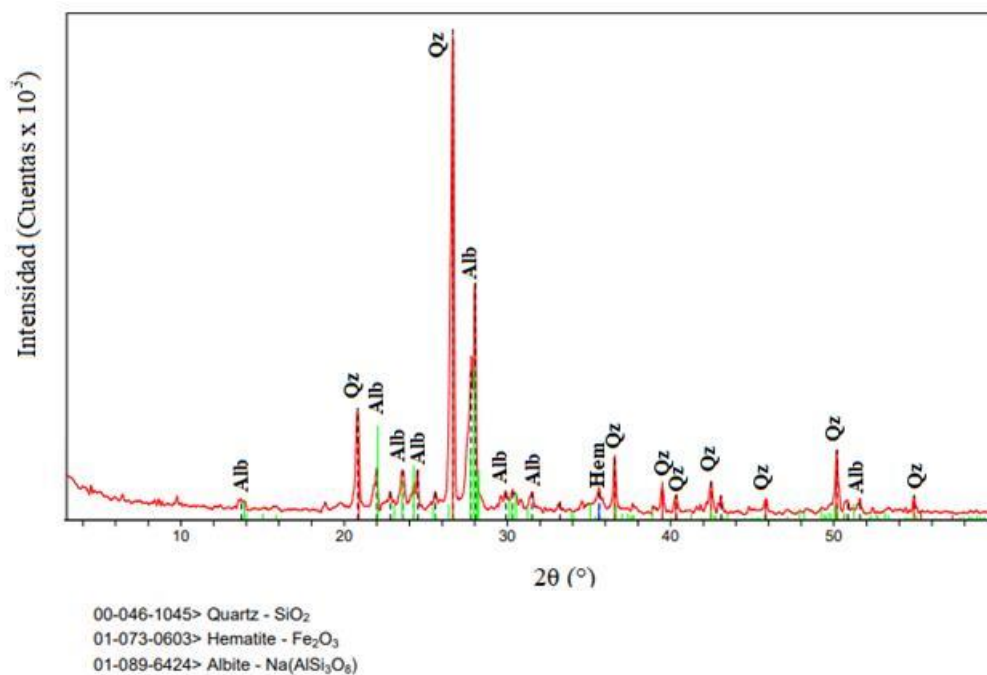


Figura 129. Difractograma del sedimento (S-31). Qz: Cuarzo, Hem: Hematita, Alb: Albita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

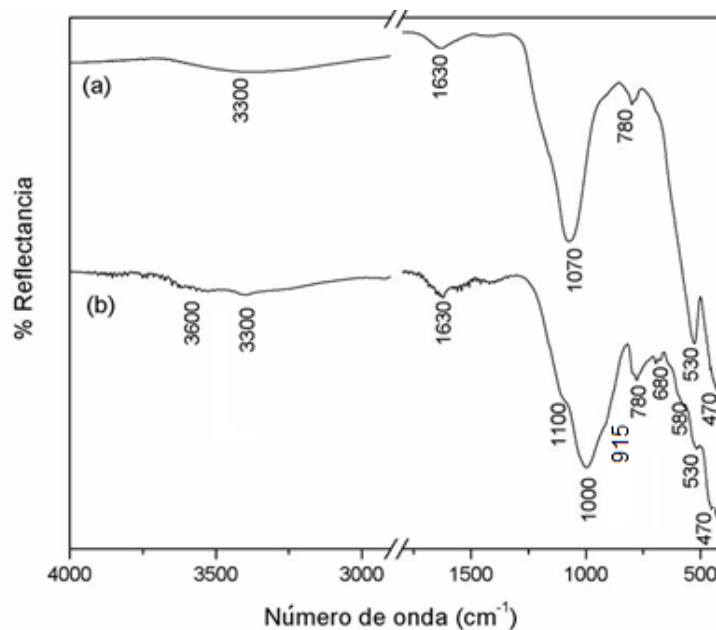


Figura 130. Espectros FTIR-ATR (a) terrón de pigmento rojo (31), (b) sedimento S-31.

A fin de indagar las posibles fuentes de aprovisionamiento del pigmento rojo identificado en el terrón de pigmento (31), se comparó la composición mineralógica de esta muestra con el afloramiento natural 7a (sección 3.1.1), el cual presentó el mismo color (10R 5/8) que el terrón (31). Esta fuente natural fue recolectada en Los Altares (valle medio del Río Chubut, figura 11), a una distancia aproximada de 300 km del enterratorio Loma Torta y registró, además de cuarzo, albita y hematita, la presencia de caolinita como mineral acompañante. Este mineral arcilloso no fue identificado por DRX y FTIR-ATR en el terrón de pigmento (31). La figura 131 exhibe el espectro infrarrojo de esta muestra y del afloramiento 7a. Ambos espectros registraron la presencia de hematita por sus bandas a 460-470 y 530  $\text{cm}^{-1}$  pero es evidente que la muestra de terrón (31) (figura 131a) no presenta las bandas características de caolinita a 915, 938, 1006, 1020, 3623 y 3693  $\text{cm}^{-1}$  identificadas en el afloramiento 7a (figura 131b). Dado este resultado, es poco probable que esta muestra haya constituido la fuente de aprovisionamiento del pigmento rojo utilizado en la preparación del terrón de pigmento rojo (31).

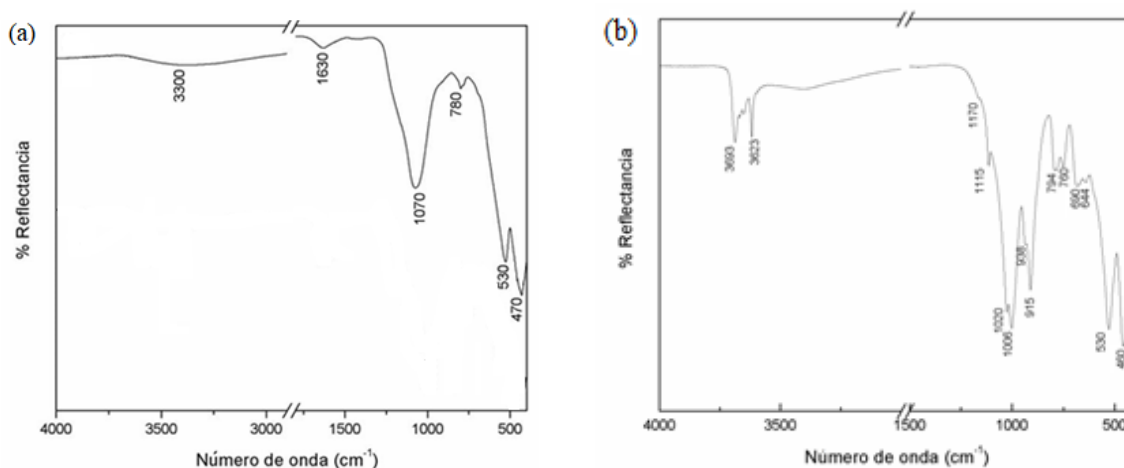


Figura 131. Espectros FTIR-ATR (a) terrón de pigmento rojo (31), (b) afloramiento natural 7a.

### Análisis de la fracción orgánica:

La tabla 43 describe la composición relativa de ácidos grasos identificados por GLC-FID y GC-MS y la cantidad total de lípidos por gramo de muestra analizada.

Tabla 43. Composición relativa (en porcentaje) de ácidos grasos identificados en el pigmento 31 y el sedimento S-31.

AG/Muestra	31	S-31
C <sub>16:0</sub>	33,4	40,0
C <sub>18:0</sub>	31,6	28,4
<b>ΣSFA</b>	<b>65,0</b>	<b>68,4</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>
C <sub>16:1</sub>	2,5	
C <sub>18:1n9</sub>	19,8	22,2
<b>ΣMUFA</b>	<b>22,3</b>	<b>22,00</b>
<b>C<sub>16:1</sub>/C<sub>18:1</sub></b>	<b>0,1</b>	<b>0</b>
C <sub>18:2n6</sub>	12,8	9,4
<b>ΣPUFA</b>	<b>12,8</b>	<b>9,4</b>
<b>mg lípidos/ g muestra</b>	<b>17,6</b>	<b>2,9</b>

La muestra de terrón de pigmento (31) y su sedimento (S-31) registraron altas proporciones relativas de los ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub>, C<sub>18:1</sub> y C<sub>18:2</sub>. En la muestra pigmentada (31) se detectó además el ácido C<sub>16:1</sub> y el contenido de lípidos (17,6 mg/g muestra) es considerablemente mayor que en su sedimento (S-31) (2,9 mg/g muestra). Es posible que la diferencia en el contenido lipídico esté relacionada con la hipótesis propuesta de que la forma del terrón de pigmento (31) sería producto de la mezcla con materia orgánica humana o de otras fuentes. Sin embargo, el cotejo del perfil de ácidos grasos obtenido para esta muestra con reportes sobre la composición de tejidos grasos extraídos de humanos (tabla

37) no arroja resultados similares en la composición de ácidos grasos ni tampoco en la relación C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub>. Puesto que el terrón (31) fue hallado en el interior del conducto auditivo (figura 118) también se cotejó la composición de ácidos grasos de esta muestra con la informada para cerumen de oído humano (tabla 44). Los reportes muestran elevadas proporciones de C<sub>16:1</sub> en cerumen de niños (Kataura y Kataura 1967), sin embargo, no se observa una similitud en el índice C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub> con ninguno de los datos recopilados. Las evidencias del rescate de los restos óseos también mostraron la presencia de raíces y abundantes restos de roedores en contacto directo con el cráneo del individuo 3 (figura 127). Los reportes disponibles sobre la composición lipídica de especies autóctonas presentes en relieves dunarios como coirón (*Poa ligularis*), jarilla (*Larrea divaricata*), pasto (*Pappostipa speciosa*) y llauillín (*Lycium chilense*) no informan la presencia del ácido C<sub>16:1</sub> en los perfiles de ácidos grasos obtenidos (Cenzanoa y Arslanb 2020).

Tabla 44. Composición de ácidos grasos (en porcentaje) de cerumen humano.

Muestra	C <sub>14:0</sub>	C <sub>15:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>16:0</sub> /C <sub>18:0</sub>	C <sub>16:1</sub> /C <sub>18:1</sub>	Referencia
Cerumen de individuo de 65 años		3,0	8,9	1,3	trazas	n.d.	7,0		Stránsky y col. 2011
Cerumen de niños de 7 a 12 años (húmedo)	5,8		33,1	3,8	17,8	8,2	8,7	2,2	Kataura y Kataura 1967
Cerumen de niños de 7 a 12 años (seco)	4,9		31,1	5,5	16,8	9,0	5,6	1,9	

Es claro que hay una diferencia en el contenido lipídico de la muestra pigmentada (31) respecto del sedimento (S-31) pero, de acuerdo a los resultados obtenidos, no puede inferirse el origen del mismo. Es importante aclarar que el procedimiento empleado (trasmetilación directa) es adecuado para identificar ácidos grasos, pero no permite la identificación de material insaponificable en el caso que lo hubiere. En tal sentido, no fue posible evaluar la presencia de esteroides como por ejemplo colesterol, el cual forma parte comúnmente del cerumen humano al igual que los hidrocarburos, escualeno y ésteres del colesterol entre otros (Stránsky y col. 2011).

### **Enterratorio de la meseta centro-norte de Chubut:**

El enterratorio de Gastre fue hallado cerca del arroyo Sacanana en el año 1994 (figura 106). Este sitio está ubicado a una distancia aproximada de 400 km al oeste del enterratorio de Rawson y se encuentra próximo a las localidades de Gualjaina y Piedra Parada, las cuales se hallan sobre la transecta que las une con el valle inferior del Río Chubut y la costa norte de la provincia. En este sitio se identificó un enterratorio primario compuesto por dos individuos infantiles de menos de 2 años de edad que estaban enterrados en un alero pequeño y tenían ocre rojo asociado. El individuo 1 carecía de las extremidades superiores e inferiores (figura 132) y el individuo 2 sólo estaba representado por el cráneo. Por afuera del entierro también se hallaron huesos sueltos de los cuerpos, los cuales debieron haberse dispersado por el pisoteo de ovejas. Se constató la presencia de pigmento rojo en el cráneo (figura 133) y sobre el sedimento periférico a los huesos, por lo que es posible que el pigmento se haya aplicado sobre los cuerpos, los cuales estaban depositados y cubiertos por una capa de paja junto con restos de placas de piches, dientes humanos sueltos, carbones y piedras grandes. Los carbones corresponderían a un fogón al pie de uno de los individuos. La edad radiocarbónica de las costillas del individuo 1 arrojó una antigüedad de  $350 \pm 50$  años  $^{14}\text{C}$  AP (Gómez Otero 2007). De este enterratorio se analizó una muestra de pigmento mezclado con sedimento (32), la cual fue obtenida por cepillado de sus huesos (figura 134).



Figura 132. Individuo 1, enterratorio Gastre.



Figure 133. Cráneo infantil, individuo 1, enterratorio Gastre. Izq vista lateral. Der. vista occipital. Los surcos denotan los huesos craneales sueltos acorde al estado de desarrollo infantil del individuo. Los círculos muestran las áreas del cráneo pigmentadas.



Figura 134. Pigmento marrón rojizo mezclado con sedimento (32), enterratorio Gastre.

La tabla 45 describe los resultados obtenidos del análisis por DRX y FTIR-ATR en la muestra de pigmento con sedimento (32).

Tabla 45. Caracterización de los componentes inorgánicos de la muestra 33.

Muestra	Color	DRX			FTIR-ATR
		Silicatos			Componentes identificados
		Tectosilicatos		Filosilicatos	
		Cuarzo	Feldespatos	Arcillas	
32	Marrón rojizo	Cuarzo	Albita	Caolinita, illita	Cuarzo, caolinita, aluminosilicatos y hematita

El espectro infrarrojo de la muestra 32 registró bandas de hematita ( $470, 530 \text{ cm}^{-1}$ ), cuarzo ( $700, 780, 800, 1118 \text{ cm}^{-1}$ ), caolinita y aluminosilicatos. Para estos últimos, específicamente, se registraron las bandas características a  $918 \text{ cm}^{-1}$  (Al-OH),  $1006 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Al) y  $1030 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si), junto con el pico a  $3620 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los iones

hidroxilo internos de la caolinita y las bandas a 3660 y 3700  $\text{cm}^{-1}$  características de los iones hidroxilo externos de este mineral (Bikiaris y col. 2000) (figura 135). El análisis por DRX identificó cuarzo, albita, caolinita e illita (figura 136). No se identificó hematita por esta técnica, lo cual puede deberse a que se encuentre en un estado amorfo que impida su detección por DRX.

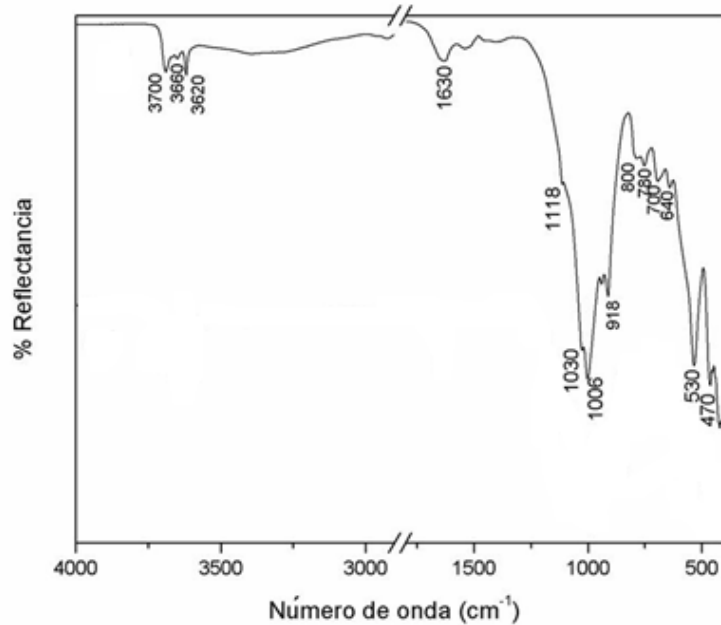


Figura 135. Espectro FTIR-ATR de la muestra de pigmento con sedimento (32).

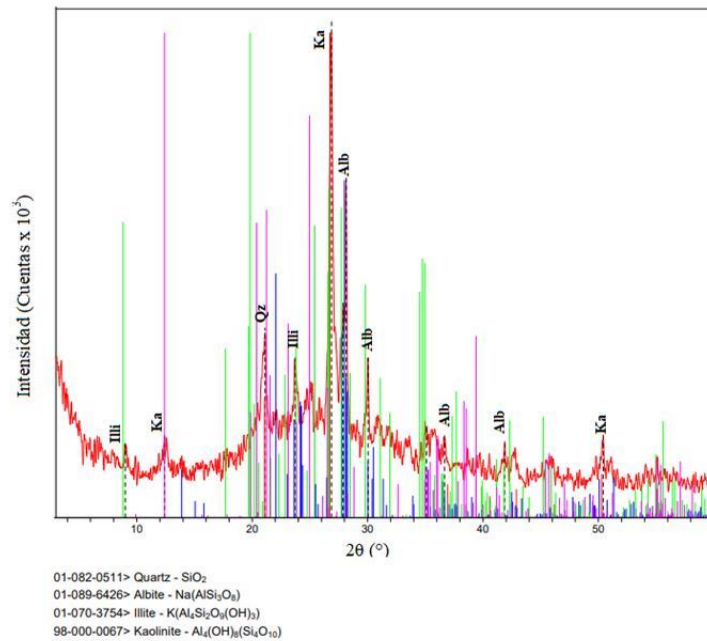


Figura 136. Difractograma de la muestra de pigmento mezclado con sedimento (32). Qz: Cuarzo, Illi: Illita, Ka: Kaolinita, Alb: Albita. PDF (Powder Diffraction File): software MDI / JADE 7 (Livermore, California, 94550 USA).

Se ha cotejado la composición mineralógica de la muestra 32 con el afloramiento 7a, el cual fue recolectada en la localidad de Los Altares y presentó, al igual que la muestra 32, hematita y caolinita en su composición. La figura 137 exhibe el espectro infrarrojo de la muestra 7a. Si bien ambos espectros (figura 135 y 137) contienen bandas en común para hematita ( $460-470$  y  $530\text{ cm}^{-1}$ ), cuarzo ( $794-800$ ,  $1115-1118\text{ cm}^{-1}$ ), caolinita y aluminosilicatos ( $915-918$ ,  $1006$ ,  $1020-1030$ ,  $3620-3623$ ,  $3693-3700\text{ cm}^{-1}$ ), el espectro del afloramiento 7a (figura 137) no registró el doblete característico del cuarzo a  $780$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  y presentó señales para cuarzo ( $1170\text{ cm}^{-1}$ ) y caolinita ( $938\text{ cm}^{-1}$ ) no identificadas en el sedimento 32 (figura 135). En función de esto no puede inferirse al afloramiento 7a como posible fuente de aprovisionamiento del pigmento identificado en la muestra 32.

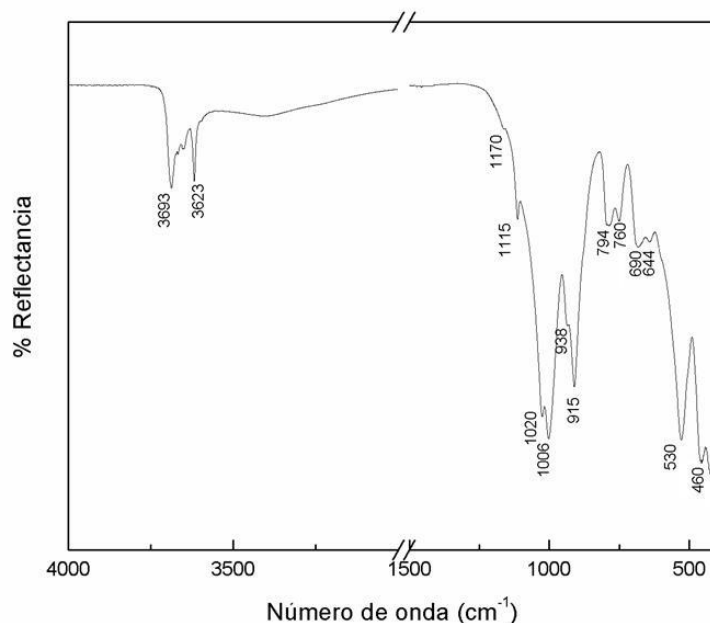


Figura 137. Espectro FTIR-ATR de la muestra 7a.

### **Análisis de la fracción orgánica:**

La tabla 46 describe la composición relativa de ácidos grasos identificados por GLC-FID y GC-MS y la cantidad total de lípidos por gramo de muestra analizada.

Tabla 46. Composición relativa (en porcentaje) de ácidos grasos identificados en la muestra 32.

<b>AG/Muestra</b>	<b>32</b>
C <sub>16:0</sub>	42,6
C <sub>18:0</sub>	43,5
C <sub>20:0</sub>	0,5
C <sub>22:0</sub>	0,9
C <sub>24:0</sub>	0,7
<b>ΣSFA</b>	<b>88,2</b>
<b>C<sub>16:0</sub>/C<sub>18:0</sub></b>	<b>1,0</b>
C <sub>18:1n9</sub>	11,8
<b>ΣMUFA</b>	<b>12,1</b>
<b>mg lípidos/ g muestra</b>	<b>2,6</b>

La muestra de pigmento mezclada con sedimento (32) registró altas proporciones de los ácidos C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> y C<sub>18:1</sub>, junto con menores proporciones de los ácidos C<sub>20:0</sub>, C<sub>22:0</sub> y C<sub>24:0</sub>. Dado que los restos óseos fueron hallados cubiertos con un colchón de paja, la presencia de los ácidos grasos saturados de cadena larga (C<sub>20:0</sub>-C<sub>24:0</sub>) podría estar relacionada a un origen vegetal (Colombini y Modugno 2009), aunque no se puede descartar que los mismos provengan del sedimento del enterratorio, ya que la muestra pigmentada analizada (32) fue obtenida mediante el cepillado del sedimento mezclado con pigmento que estaba adherido a los huesos. No se analizó el sedimento del enterratorio (sin pigmento) que permita el cotejo de esta información.

### **Conclusiones:**

Las tres muestras de pigmentos asociados a los enterratorios estudiados (28, 30 y 31) y el sedimento asociado a restos óseos (muestra 32) presentaron hematita como cromóforo. El análisis por DRX registró mayor cantidad e intensidad de picos de este mineral en las muestras de pigmentos respecto de las muestras de sedimentos que estaban en contacto con los restos óseos. En forma análoga el análisis por FTIR verificó bandas bien definidas de hematita en las muestras pigmentadas. Independientemente de la ubicación de los enterratorios (Península Valdés, valle inferior del Río Chubut, meseta centro-norte de Chubut) y el tipo de enterratorio (primario o secundario, individual o múltiple) la práctica de incorporar pigmentos rojos junto a otros objetos en los entierros se repite. Los antecedentes señalan el uso de hematita en contextos fúnebres en Patagonia desde épocas pre-hispánicas. Esta práctica de aplicación de ocre rojo sobre los cuerpos y sedimentos, al igual que la presencia de ajuares funerarios como cuentas de collar de distintas materias

primas y otros objetos, entre ellos puntas de proyectil, bolas y adornos personales ha sido observada reiteradamente en los entierros del área. La misma tenía un valor simbólico y era común enterrar a los cuerpos junto con sus pertenencias o con utensilios que les servirían para sobrevivir en el más allá (Gómez Otero y Dahinten 2008).

En la muestra de terrón de pigmento rojo (29) hallada en el sitio de ocupación La Azucena 2 también se constató la presencia de hematita. Este mineral fue identificado principalmente por DRX y es el cromóforo responsable de impartir la coloración roja a la muestra. La composición de ácidos grasos registrada en el terrón (29) sugiere en primera instancia un contacto entre el pigmento y material lipídico de diferentes orígenes (animal y vegetal) pero como no se cuenta con el sedimento que alojó a esta muestra, no se puede concluir si los ácidos grasos identificados fueron producto de una incorporación intencional ya sea por manipulación y/o preparación del pigmento o provienen del sedimento (contaminación tafonómica).

En lo que respecta a las posibles fuentes de aprovisionamiento de los pigmentos rojos de los enterratorios de Península Valdés (La Azucena 1), valle inferior del Río Chubut (Rawson y Loma Torta) y Gastre, al presente no se han localizado. Los afloramientos naturales registraron una composición mineralógica diferente, por lo que los cazadores recolectores debieron obtenerlos de otros sitios aún no considerados. Los resultados de la composición mineralógica del pigmento del enterratorio La Azucena 1 (28) y el terrón hallado en el sitio de ocupación La Azucena 2 (29) mostraron diferencias significativas que evidencian 2 fuentes de aprovisionamiento distintas. Estos sitios se encuentran muy próximos (500 metros) y es incluso posible que la diferencia observada se deba a que las 2 muestras pertenezcan a distintos intervalos temporales y por lo tanto las fuentes de obtención de los pigmentos sean distintas o bien a que los antiguos pobladores utilizaban distintas fuentes de obtención de los pigmentos en función de los distintos usos que posteriormente les daban.

La composición de ácidos grasos de las muestras de pigmentos 28 (La Azucena 1), 30 (Rawson) y 31 (Loma Torta) no mostraron una relación similar con los reportes disponibles de tejido adiposo humano (tabla 37). De acuerdo a estos resultados, la hipótesis planteada de que la degradación de los tejidos de los cuerpos habría facilitado la adherencia de los pigmentos a las partes óseas no se verifica. La identificación de C<sub>18:2</sub> en estas 3 muestras

estaría relacionada con el contexto de hallazgo. Todas estas muestras fueron obtenidas de restos óseos asociados a raíces vegetales. Para la muestra de terrón (31) hallada en el interior del conducto auditivo, tampoco se comprobó una composición similar con los datos recopilados para cerumen de oído humano. Al presente, tampoco se han encontrado reportes sobre la composición lipídica de pigmentos depositados y/o adheridos a partes óseas de otros enterratorios, que permitan ampliar el análisis comparativo.

### 3.4. Pigmentos en pinturas rupestres

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización química de muestras de pinturas rupestres provenientes de la localidad La Angostura, ubicada a 17 km de la ciudad de Gaiman, sobre un estrechamiento del valle inferior del Río Chubut (figura 138).



Figura 138. Paisaje de La Angostura: refugios y muros.

En esta localidad se han identificado aleros y paredones de tobas volcánicas friables con agrupamientos de pinturas y grabados rupestres. Las primeras investigaciones fueron realizadas en 1970 por Carlos Gradin (1979) quien describió un pequeño alero (La Angostura I) caracterizado por grabados rupestres de distinto grosor, asimilables al “estilo de pisadas de Menghin” (1957). Los grabados incluyen rastros de avestruz, guanaco y puma, hoyuelos y líneas paralelas y entrecruzadas. En el conjunto de aleros y paredones fueron diferenciadas distintas unidades topográficas (UT<sup>6</sup>), en donde se observan, además de los grabados, pinturas abstractas sencillas (paralelas, punteados, zigzags, círculos, cruces), salpicaduras y brochazos o pinceladas gruesas (figura 6, Introducción). Gradin (1979, 1985) vinculó los grabados de La Angostura con el llamado período “tehuelchense” o “patagониense” (Menghin 1957) que se habría desarrollado durante el Holoceno tardío. Sobre la base de sus rasgos estilísticos, este autor atribuyó a los motivos distintas

---

<sup>6</sup> Se entiende por “unidad topográfica” al sector del soporte delimitado en función de sus rasgos naturales (grietas, fisuras, cambios de orientación, entre otros), en el cual se reconocen las manifestaciones rupestres (Acevedo y col. 2013). Las unidades topográficas pueden corresponder a cuevas, aleros, paredones, bloques aislados, etc.

cronologías: los grabados gruesos corresponderían a 3500 años AP y los finos a 1500 años AP. No obstante, los motivos abstractos simples (rayas, puntos, zigzags) han sido identificados en el arte rupestre de Patagonia desde principios del Holoceno (Gradin 1985, Podestá y col. 2005); por lo tanto, no se puede deducir una antigüedad precisa. En cuanto al “estilo de grecas”, se habría desarrollado en los últimos 1000 años radiocarbónicos (Podestá y col. 2005). En consecuencia, la información disponible sugiere que las manifestaciones rupestres de La Angostura podrían haber sido plasmadas en distintas épocas.

En la figura 139 se indican los lugares de muestreo de las pinturas rupestres y de las rocas soporte de La Angostura. La caracterización química de estas muestras comprendió la identificación de los pigmentos minerales y de posibles aglutinantes orgánicos utilizados en la ejecución o preparación de las pinturas. Para ello, también se analizaron muestras de roca soporte sin pintura a fin de evaluar la composición de lípidos del recubrimiento natural de estos sustratos. Una composición orgánica similar en ambos tipos de muestras descartaría el uso de aglutinantes lipídicos para la preparación de las pinturas. La presencia de ácidos grasos en pinturas rupestres en cantidad o identidad diferente a la de su roca soporte puede ser un indicador del uso intencionado de recursos naturales lipídicos. Es importante tener en cuenta que las actividades involucradas en la producción de pinturas rupestres incluyen varios procesos, como la obtención de materias primas, la preparación y aplicación de las pinturas y la ejecución de las representaciones. Estos procesos forman parte de las tres cadenas operativas planteadas para la producción de arte rupestre, una relacionada con los artefactos utilizados en la ejecución de grabados o en la aplicación de la pintura, otra vinculada con la producción de las pinturas y finalmente una tercera relacionada con la creación de las imágenes (Aschero 1988, Fiore 2007). En este punto es importante tener en cuenta que, la presencia de ácidos grasos en las muestras pigmentadas, no sólo puede deberse a adición intencional durante los procesos mencionados, sino a otras causas. Una sería la incorporación por factores naturales, tales como el crecimiento de líquenes, la frotación de ganado contra las paredes con pinturas, las heces de aves rapaces como lechuzas que anidan en los aleros y la presencia de lípidos en los minerales utilizados como pigmentos o en la pátina de las rocas soporte (Sapdes y Russ 2005). También puede haber contaminación antrópica accidental derivada del transporte de pigmentos dentro de bolsas de cuero, o del uso de los aleros como lugares de habitación, recreación u otras actividades.

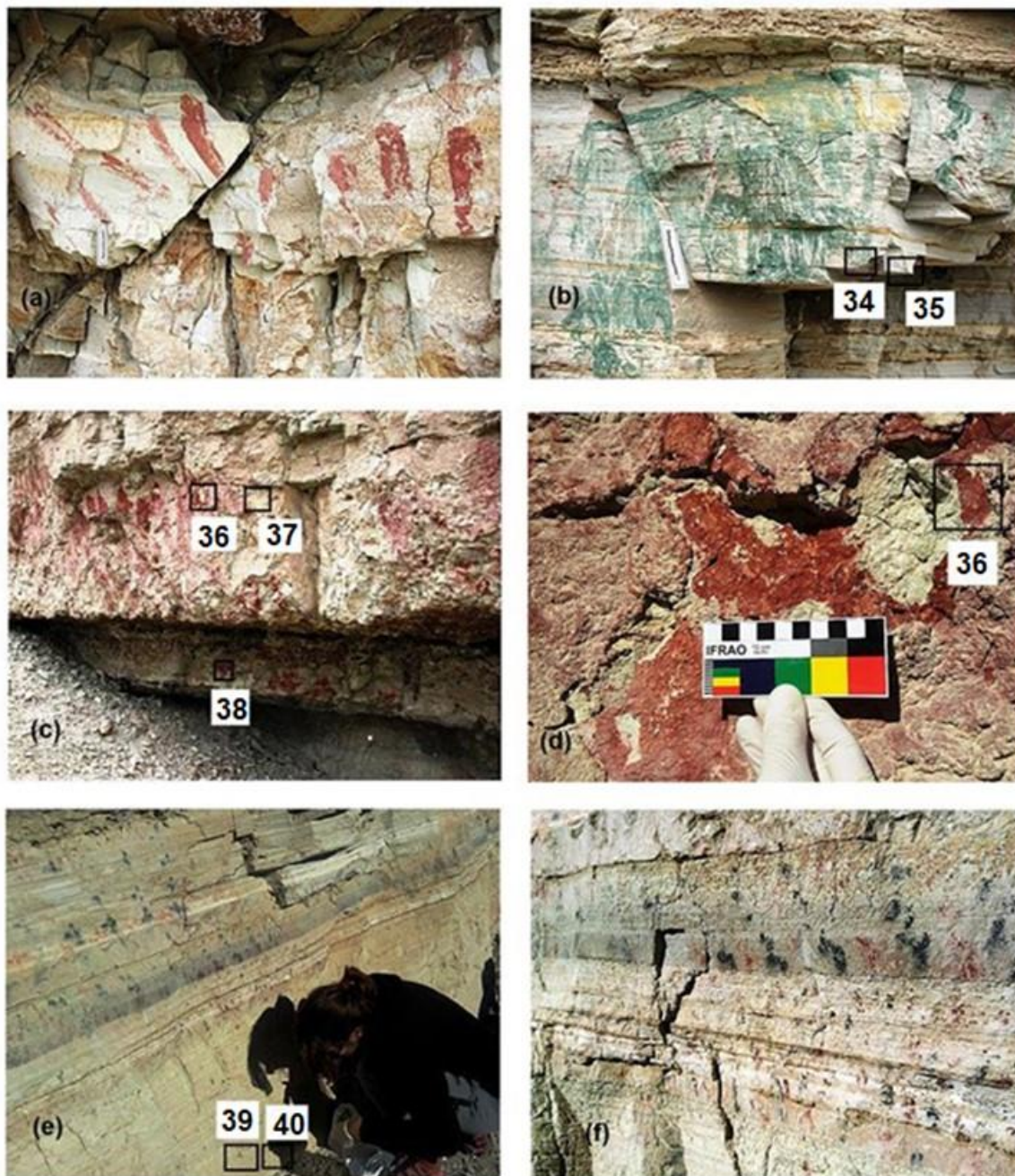


Figura 139. Fotografías de los paneles de pintura rupestre con la localización de las muestras analizadas. (a) y (b) UT1-Panel 1, (c) UT7- Paneles 1 y 3, (d) UT7-Panel 1, (e) y (f) UT8- Panel 1.

La tabla 45 describe las muestras analizadas, su procedencia y color y la figura 140 exhibe las muestras estudiadas. El color de todas ellas fue asignado de acuerdo a la Tabla Munsell® de colores (1994). La muestra de pintura roja 33 fue recolectada del suelo debajo de un panel de superficie lisa y homogénea, delimitado por una cornisa estrecha (UT1). El panel se caracteriza por presentar pinceladas rojas, gruesas y paralelas (figura 139a). La pintura verde (34) fue obtenida del mismo panel al pie del cual fue encontrado el fragmento 33, sobre la superficie expuesta al aire libre. Esta parte del panel se caracteriza por presentar varias manchas y pinceladas gruesas de color verde y salpicaduras de gotas rojas superpuestas (figura 139b). Las muestras rojas (36 y 38) provenientes de los paneles 1 y 3, respectivamente, de la UT 7 (figura 139c) revelaron dos capas bien diferenciadas, una capa pictórica roja externa (a) y una subcapa blanca interna (b) (figuras 140d y 140e). La pintura 39 (UT8) (figura 140f) fue tomada de una pintura cruciforme negra pintada sobre un panel de amplia exposición al aire libre, de superficie lisa y homogénea. En esta parte del panel se distinguen agrupaciones de líneas cortas paralelas rojas o negras y motivos cruciformes (figuras 139e y 139f).

Tabla 45. Descripción de las muestras de pintura rupestre y roca soporte analizadas.

<b>Unidad topográfica-geoposición</b>	<b>Descripción</b>	<b>Tipo de material</b>	<b>Muestra</b>	<b>Color</b>
1- Panel 1 43°21'22.5"S/65°37'21.1"O	Indeterminado	Pintura	33	Rojo claro (10R 6/8)
	Brochazo o pincelada gruesa	Pintura	34	Oliva pálido (5Y 6/3)
		Roca soporte	35	Blanco (5Y (8/1)
7- Panel 1 43°21'25.5"S/65°37'39"O	Salpicadura	Pintura	36a	Rojo (10R 5/8)
		Subcapa de pintura	36b	Blanco (10YR 8/1)
		Roca soporte	37	Amarillo pálido (5Y 8/2)
7- Panel 3 43°21'31.2"S/65°38'21"O	Salpicadura	Pintura	38a	Rojo (10R 5/8)
		Subcapa de pintura	38b	Blanco (10YR 8/1)
8- Panel 1 43°21'46.7"S/65°37'87.9"O	Cruces y paralelas	Pintura	39	Negro (5YR 2.5/1)
		Roca soporte	40	Amarillo pálido (2.5Y 8/2)

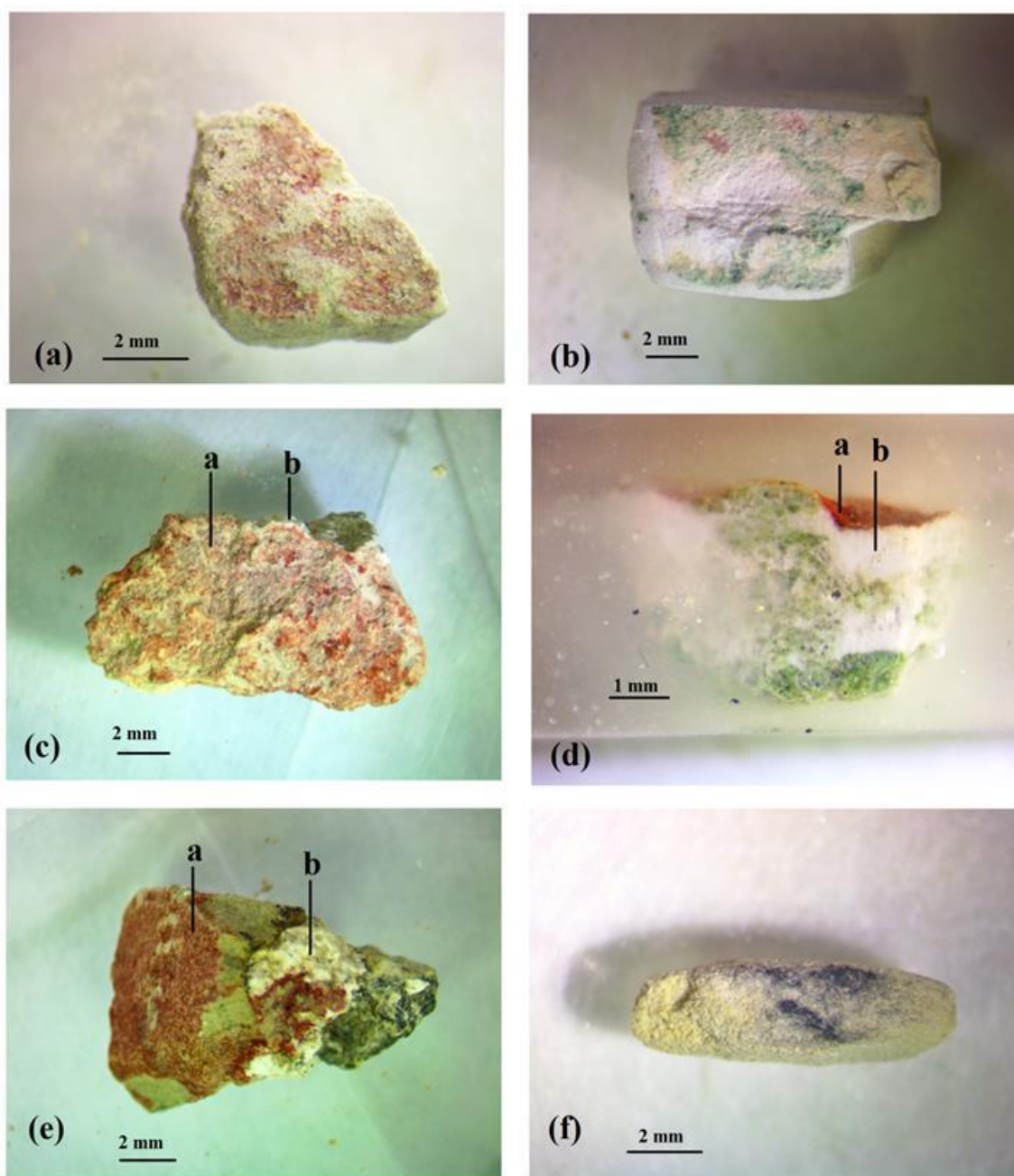


Figura 140. Fotografías de las muestras de pinturas rupestres analizadas. (a) Muestra 33-UT1; (b) Muestra 34-UT1; (c) Muestra 36- UT7: (a) capa roja, (b) subcapa blanca; (d) Sección transversal de muestra 36 UT7; (e) Muestra 38-UT7: (a) capa roja, (b) subcapa blanca; (f) Muestra 39- UT8.

La tabla 46 resume los resultados obtenidos por micro-espectroscopía Raman, FTIR-ATR y FRX de las muestras de pintura rupestre y roca soporte analizadas. La figura 141 exhibe el espectro Raman correspondiente a la muestra de pintura roja (33) recolectada de la UT1.

Tabla 46. Resultados obtenidos por micro-espectroscopía Raman, espectroscopia infrarroja por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y fluorescencia de rayos X (FRX). En negrita se indican los elementos mayoritarios detectados por FRX. n.a.: no analizada

Muestra	UT	Color Munsell®	Espectroscopía Raman						FTIR-ATR	FRX
			Silicatos		Oxido	Sulfato	Materia orgánica degradada	Carbono amorfo	Componentes identificados	Elemento
			Tectosilicatos	Filosilicatos						
33	1	Rojo claro			Hematita		X	X	Cuarzo y aluminosilicatos	<b>Fe, Si, K, Ca, Ti, Mn</b>
34	1	Oliva	Cuarzo	Glauconita, celadonita	Anatasa		X	X	Celadonita y aluminosilicatos	<b>Fe, Si, Ca, K, Ti, Mn</b>
35	1	Blanco	Cuarzo, feldespatos		Anatasa		X	X	Cuarzo y aluminosilicatos	<b>Fe, Si, K, Ca, Ti, Mn</b>
36a	7	Rojo			Hematita	Anhidrita, yeso	X	X	Yeso, cuarzo y aluminosilicatos	<b>Fe, Ca, Si, K, Ti, Mn, S</b>
36b	7	Blanco			Hematita	Anhidrita, yeso	X	X	Anhidrita	<b>Ca, Fe, Si, S, K</b>
37	7	Amarillo pálido	Cuarzo		Anatasa		X	X	Yeso y aluminosilicatos	<b>Fe, Si, K, Ca, Ti Mn, Ni</b>
38a	7	Rojo			Hematita	Yeso	X	X	Cuarzo y aluminosilicatos	<b>Fe, Mn, Ti, Ca, K, S, Si</b>
38b	7	Blanco	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	Anhidrita	<b>Ca, S, Fe</b>
39	8	Negro			Oxido de manganeso		X	X	Aluminosilicatos, filosilicatos y minerales de zeolita	<b>Fe, Si, K, Ca, Ti Mn, Ni</b>
40	8	Amarillo pálido	Feldespatos		Anatasa		X	X	Aluminosilicatos, filosilicatos y minerales de zeolita	<b>Fe, Si, K, Ca, Ti Mn, Ni</b>

Las señales registradas a 226, 292, 408, 492 y 611  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman de la muestra 33, claramente indican la presencia de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (de Faria y col. 1997). Algunos investigadores también han reportado una banda a 1320  $\text{cm}^{-1}$ , debida a una dispersión de hematita de dos magnones (Hernanz y col. 2006, Ospitali y col. 2006), sin embargo esta banda no se identificó en el espectro de la pintura roja (33) posiblemente debido a la superposición con una banda ancha en el rango de 1100 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  compatible con mezclas complejas de compuestos orgánicos degradados (Manzano y col. 2012, Nevin y col. 2007, Osticioli y col. 2008) o carbono amorfo (Tomasini y col. 2012a).

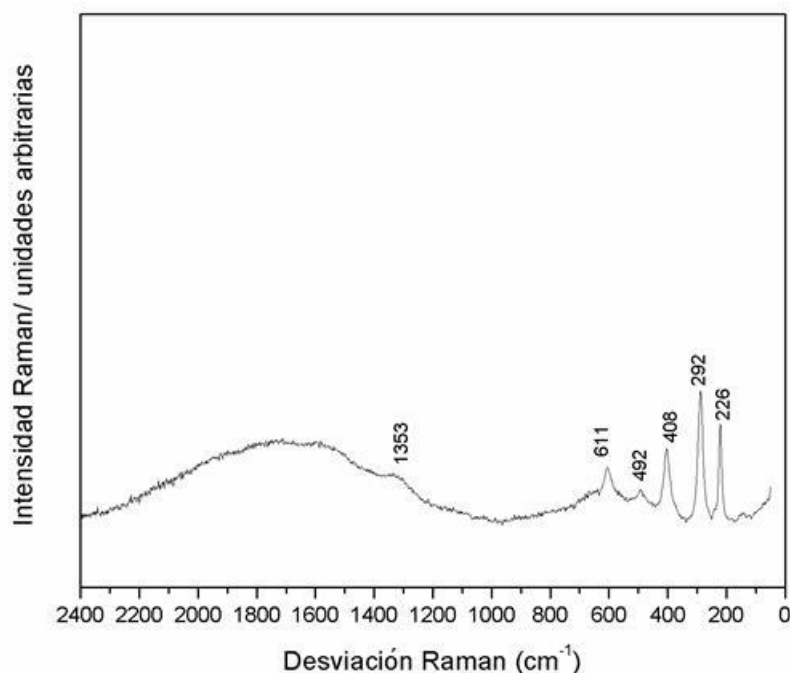


Figura 141. Espectro Raman de la muestra de pintura roja 33.

El espectro FTIR-ATR del pigmento rojo de la muestra 33 (figura 142) mostró una banda fuerte centrada en 994  $\text{cm}^{-1}$  característica de las vibraciones de aluminosilicatos (Darchuk y col. 2010). La banda ancha en la región de 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  con dos picos a 3400 y 3630  $\text{cm}^{-1}$  así como un pico débil a 1630  $\text{cm}^{-1}$  son compatibles con grupos hidroxilo presentes en los minerales de aluminosilicatos (Bikiaris y col. 2000, Chukanov y Chervonnyi, 2016). El espectro también registró bandas menores a 800, 780 y 694  $\text{cm}^{-1}$  junto con un hombro a 1100  $\text{cm}^{-1}$  característicos del cuarzo (Shoval y col.1997). Las bandas típicas de hematita a 470 y 530  $\text{cm}^{-1}$  (Bikiaris y col. 2000) no se registraron en el espectro infrarrojo, presumiblemente debido a su baja concentración en la muestra. Por otro lado, no hay evidencia de la presencia de compuestos orgánicos en el espectro FTIR. Esto podría deberse a un bajo contenido de compuestos orgánicos degradados (Maier y col. 2007) o a la

presencia de carbono amorfo, sin bandas significativas en el espectro infrarrojo (Tomasini y col. 2012b).

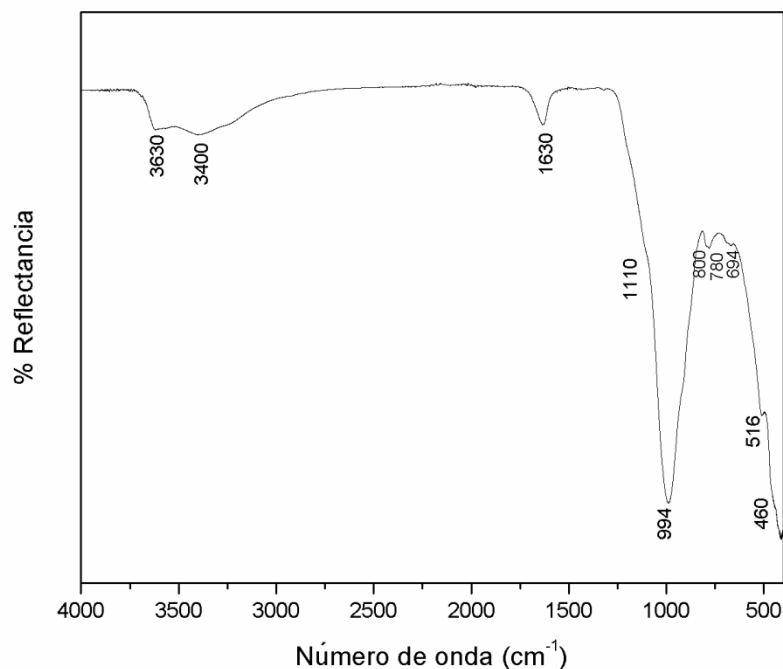


Figura 142. Espectro FTIR-ATR de la muestra de pintura roja 33.

La hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) fue el único pigmento presente en la muestra de pintura 33. El bajo contenido de cuarzo y la ausencia de algún mineral arcilloso como la caolinita, que son componentes comunes de las mezclas de ocre (Bikiaris y col. 2000), sugieren una fuente de hematita mineral. Por otro lado, los picos estrechos de hematita en el espectro Raman de la muestra 33 son compatibles con una estructura bien ordenada (cristalina) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , en contraste con los óxidos de hierro desordenados que frecuentemente caracterizan al ocre (de Faria y Lopes 2007, Ozán y col. 2020). Datos de literatura indican que el calentamiento térmico a 300 °C de goethita u otros óxidos de hierro, como por ejemplo limonita ( $\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), también producen hematita con una estructura bien ordenada y los espectros Raman registrados para estas muestras son todos muy similares (de Faria y Lopes 2007). Por lo tanto, no se puede asegurar que la hematita cristalina identificada en esta muestra provenga de una fuente natural o sea el producto de un tratamiento térmico de goethita. Existen afloramientos naturales de goethita en sitios costeros de Puerto Madryn (Schuster 2019), por lo que también es posible que la hematita cristalina utilizada en las representaciones rupestres haya sido obtenida a partir de goethita.

Numerosos reportes indican la presencia de hematita en representaciones rupestres en Patagonia. En la provincia de Santa Cruz, el área del Río Pinturas constituye una de las

zonas con arte rupestre más estudiadas (Barbosa y Gradin 1987, Iñiguez y Gradin 1977, Wainwright y col. 2002), aunque también existen evidencias del uso de hematita en pinturas rupestres de la zona central de esa provincia, en el cañón Viuda Quenzana (Brook y col. 2018). En las provincias de Neuquén y Río Negro se han estudiado diversos aleros con representaciones pictóricas en color rojo (Boschin y col. 2002; Maier y col. 2007; Masaferró y col. 2012; Rousaki y col. 2015, 2017 y 2018; Vázquez y col. 2008a) y en la provincia de Chubut existen reportes sobre el uso de hematita en pinturas rupestres en la región centro-norte (Boschin 2017) y en la meseta centro-oeste de la localidad de Piedra Parada (Rousaki y col. 2017).

La figura 143 muestra el espectro Raman correspondiente a la pintura verde (34) (figura 139b) de la UT1 y su roca soporte (35). En la muestra verde se detectaron señales a 195, 268, 391, 542 y 704  $\text{cm}^{-1}$ , características de las tierras verdes formadas por celadonita  $\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})(\text{Fe}^{+2}\text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  y glauconita  $(\text{K}, \text{Na})(\text{Fe}^{+3}, \text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (Bersani y Lottici 2016, Ospitali y col. 2008). La señal registrada a 146  $\text{cm}^{-1}$  también podría asignarse a la presencia de celadonita y glauconita, tal como lo sugieren algunos autores (Ospitali y col. 2008), aunque de igual manera puede relacionarse con la flexión simétrica  $\delta$  (O-Ti-O) del  $\text{TiO}_2$  en la forma de anatasa (Frost 1995, Stagi y col. 2015). Este pico agudo a 146  $\text{cm}^{-1}$  también fue registrado en la roca soporte (35) (figura 142b) y evidencia la presencia de anatasa. En esta muestra (35), también se registró una señal ancha a 498  $\text{cm}^{-1}$  característica de feldespatos (Freeman y col. 2008). En ambas muestras (34 y 35) se detectó una banda ancha en el rango de 1300-2300  $\text{cm}^{-1}$  con un pico en 1353  $\text{cm}^{-1}$  asociado con material orgánico degradado (Manzano y col. 2012, Nevin y col. 2007, Osticioli y col. 2008, Tomasini y col. 2012a) o carbono amorfo (Tomasini y col. 2012b).

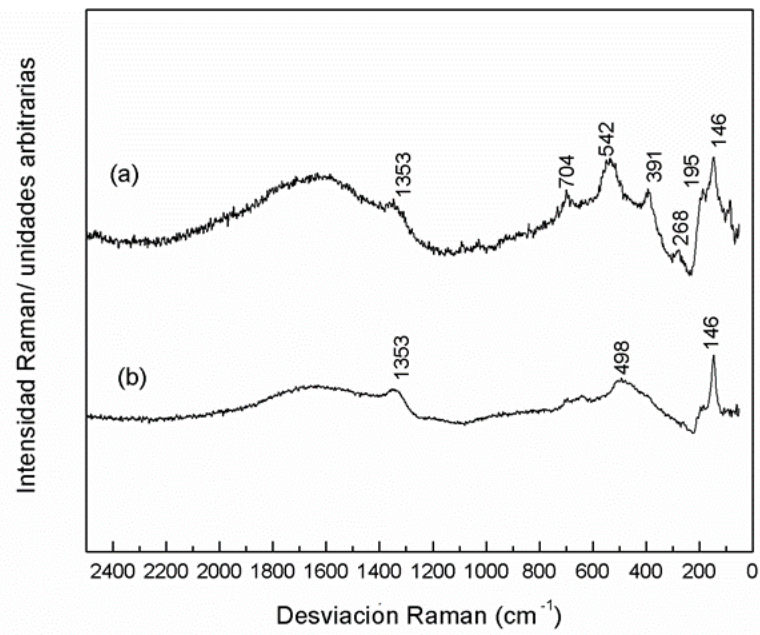


Figura 143. Espectros Raman (a) muestra de pintura verde 34, (b) roca soporte 35.

El análisis elemental por FRX de la muestra de pintura verde (34) y su respectiva roca soporte (35) indicó el predominio de Fe junto con K, Ca, Ti, Si y Mn como elementos minoritarios (figura 144).

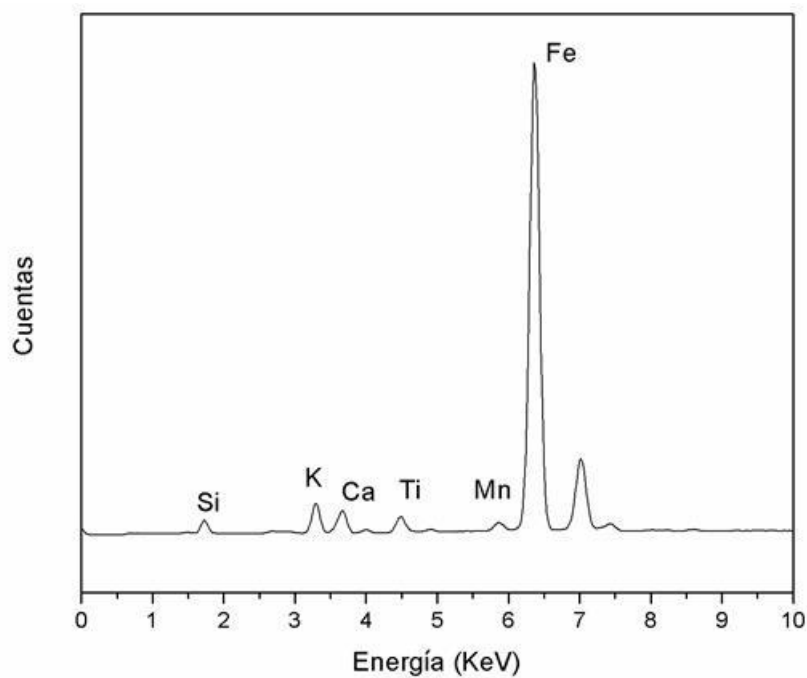


Figura 144. Espectro de FRX de la muestra de pintura verde 34.

Una desventaja de esta técnica de análisis utilizando un equipo portátil es la baja detección de elementos ligeros como Na y Mg (Bezúr y col. 2020), presentes en los minerales que conforman las tierras verdes. Por otro lado, cuando la capa de pintura es muy

finá, también se pueden detectar elementos del sustrato rocoso de la pintura. En estos casos, en los que la composición elemental de la pintura es muy similar a la de la roca soporte es útil realizar una operación de resta entre los espectros de FRX para obtener información sobre la composición de la pintura únicamente. Esto fue realizado para la muestra de pintura verde (34) y su roca soporte (35) (figura 145), como se describe en el trabajo de Argote y col. 2020. De esta manera, el espectro resultante muestra el predominio de Fe y picos para K y Si, de acuerdo con la composición elemental de las tierras verdes (Darchuk y col. 2010). También se detectaron trazas de Ti y Mn.

El análisis por FTIR-ATR de la muestra de pintura verde (34) también registró señales que evidencian la presencia de tierras verdes. Específicamente se identificaron tres señales débiles distintivas de grupos hidroxilo a 3600, 3558 y 3532  $\text{cm}^{-1}$ , una banda ancha centrada en 990  $\text{cm}^{-1}$  característica del estiramiento Si-O y una señal a 676  $\text{cm}^{-1}$  típica de la flexión octaédrica del ión hidroxilo (figura 146) (Buckley y col. 1978, Chukanov y Chervonnyi 2016, Ospitali y col. 2008).

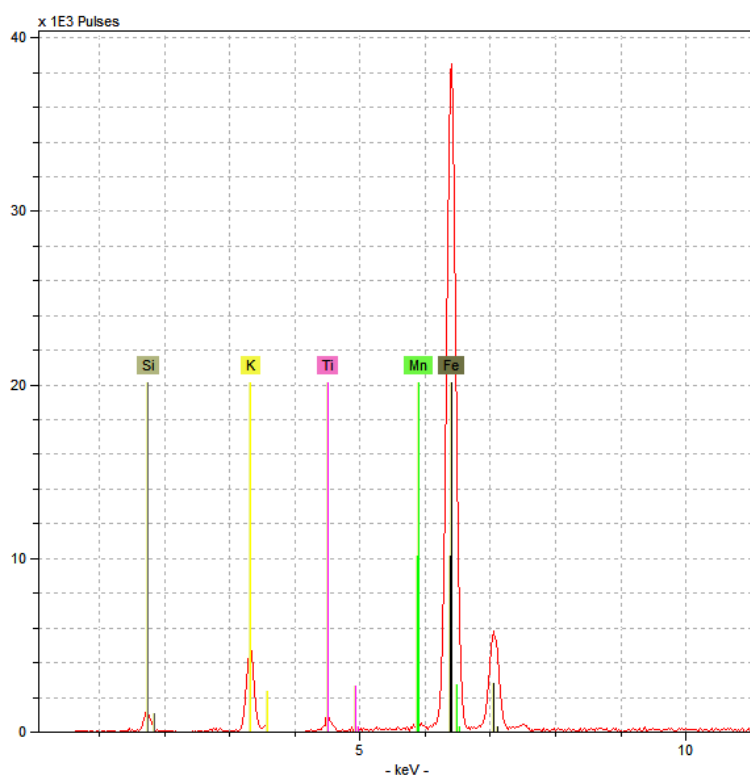


Figura 145. Espectro de FRX de la muestra de pintura verde 34 luego de la operación de resta.

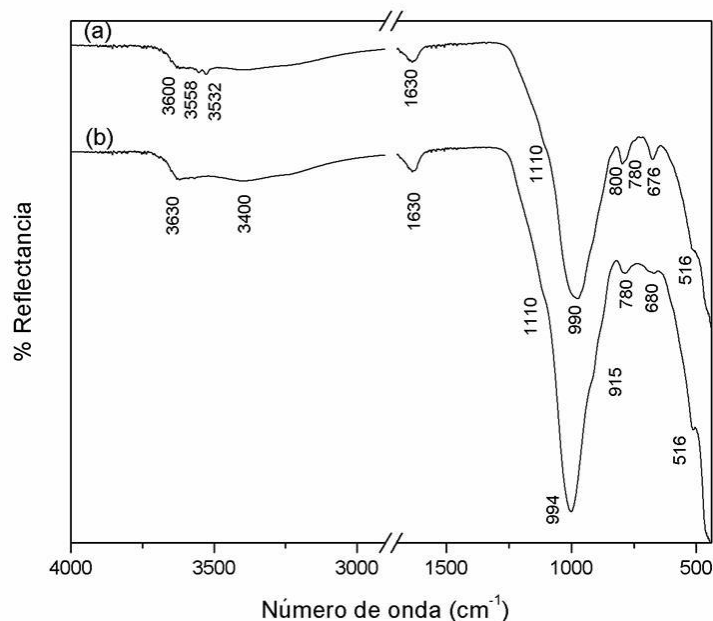


Figura 146. Espectros FTIR-ATR (a) muestra de pintura verde 34, (b) roca soporte 35.

En Patagonia, numerosos reportes indican el uso de celadonita y glauconita en diferentes representaciones rupestres. Se ha constatado el uso de estos minerales en las provincias de Santa Cruz (Wainwright y col. 2002 a, b), Río Negro (Masferro y col. 2012, Rousaki y col. 2018) y en la meseta centro-oeste de Chubut (Piedra Parada) (Rousaki y col. 2017, 2018; Wainwright y col. 2000).

El análisis por micro-espectroscopía Raman de las capas rojas 36a y 38a de las muestras obtenidas de los paneles 1 y 3 de la UT7 respectivamente, registró señales típicas de hematita a 228, 294, 414 y 611  $\text{cm}^{-1}$  (figura 147a) y 226, 292, 411, 495 y 610  $\text{cm}^{-1}$  (figura 147b). Adicionalmente, en ambas muestras, se identificaron bandas anchas con picos distinguibles a 1346 y 1368  $\text{cm}^{-1}$ , características de compuestos carbonosos (Tomasini y col. 2012a). El espectro Raman de la capa roja (36a) registró también bandas características de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a 677, 1007 y 1133  $\text{cm}^{-1}$  y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) a 499, 631, 1017 y 1162  $\text{cm}^{-1}$  (Pietro-Taboada y col. 2014). En concordancia con estos resultados, el espectro infrarrojo de esta muestra (36a) (figura 148) mostró señales típicas de yeso. Específicamente se registró una banda característica del estiramiento del grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  a 1109  $\text{cm}^{-1}$  y bandas de flexión agudas a 680 y 600  $\text{cm}^{-1}$  (Genestar y Pons 2005, Rosi y col. 2010). En la región típica del estiramiento de hidroxilo se identificaron dos bandas anchas a 3530 y 3400  $\text{cm}^{-1}$ , así como un doblete a 1690 y 1630  $\text{cm}^{-1}$  reportado para las moléculas de agua en el yeso (Rosi y col. 2010). La banda ancha centrada en 1010  $\text{cm}^{-1}$ , que es característica de las vibraciones de aluminosilicatos (Darchuk y col. 2010), sugiere la presencia de minerales

accesorios en la pintura roja. Las bandas débiles a 801 y 780  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron a la presencia de pequeñas cantidades de cuarzo en la muestra (Shoval y col. 1997). Por otro lado, el espectro infrarrojo de la muestra 38a mostró una banda ancha centrada en 1000  $\text{cm}^{-1}$  debido a vibraciones de aluminosilicatos (Darchuk y col. 2010) y bandas a 1640, 3400 y 3630  $\text{cm}^{-1}$  de vibraciones de grupos hidroxilo en minerales de aluminosilicatos (Bikiaris y col. 2000, Chukanov y Chervonnyi 2016), junto con bandas débiles a 780 y 800  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a cuarzo (Shoval y col. 1997) (figura 149).

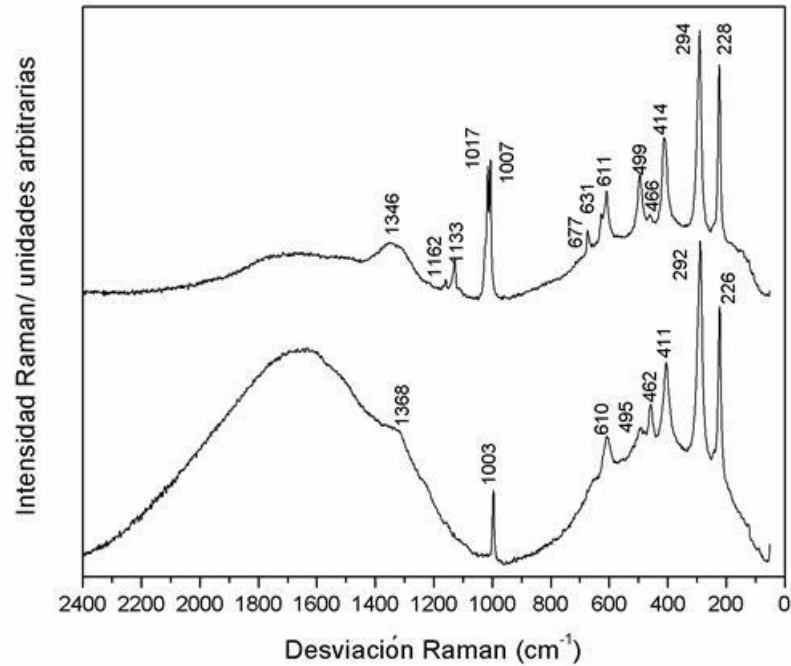


Figura 147. Espectros Raman de las muestras de pintura roja (a) 36a, (b) 38a.

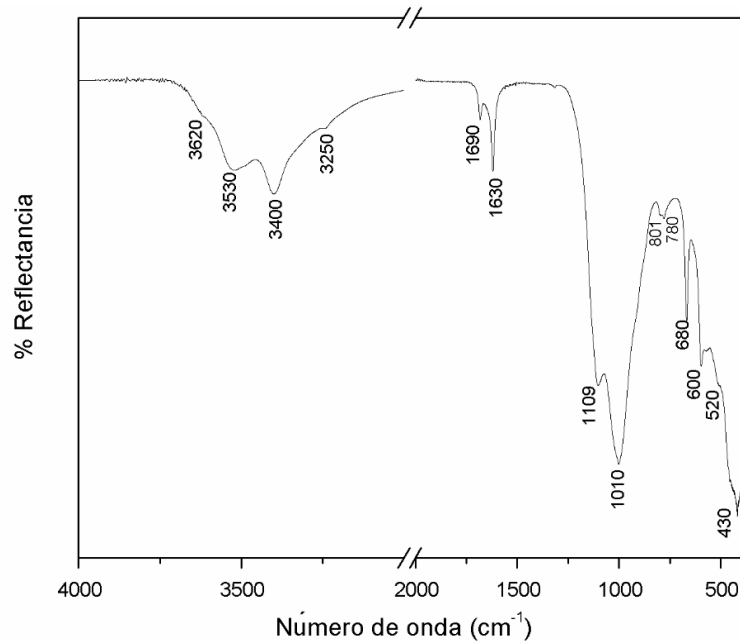


Figura 148. Espectro FTIR-ATR de la capa de pintura roja 36a.

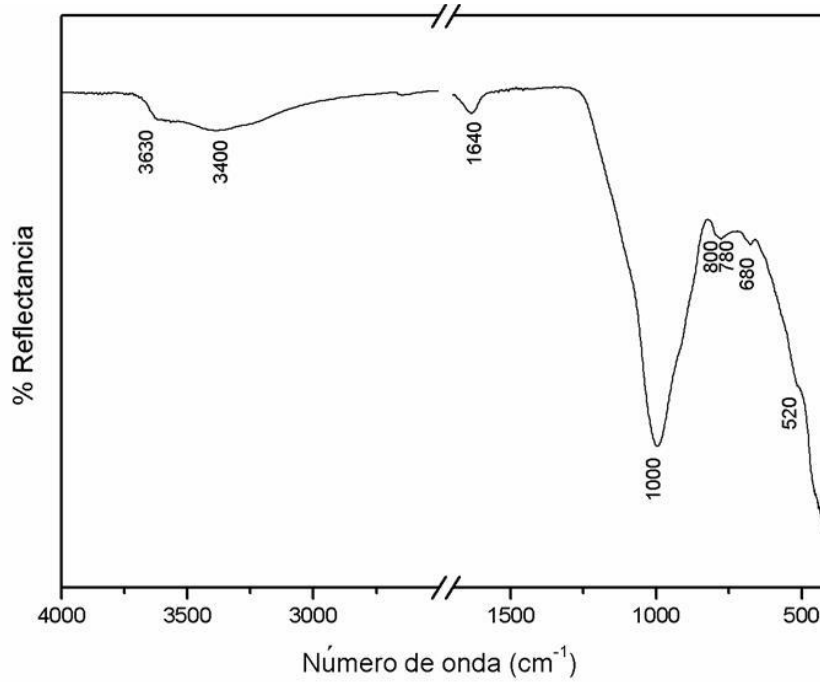


Figura 149. Espectro FTIR-ATR de la capa de pintura roja 38a.

El análisis elemental por FRX de la muestra 36a (figura 150) registró Fe y Ca como los elementos principales, junto con S, Si, K, Ti y Mn. Por otro lado, el espectro de FRX de la capa roja 38a (figura 151) registró Fe como elemento principal y bajas cantidades de Ca y S. Estos resultados concuerdan con el predominio de hematita en el espectro Raman.

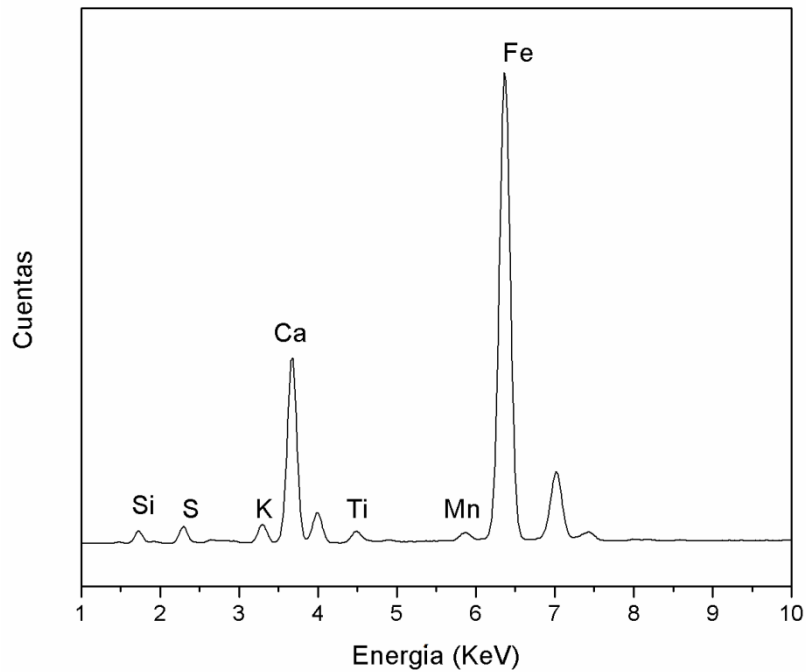


Figura 150. Espectro de FRX de la capa de pintura roja 36a.

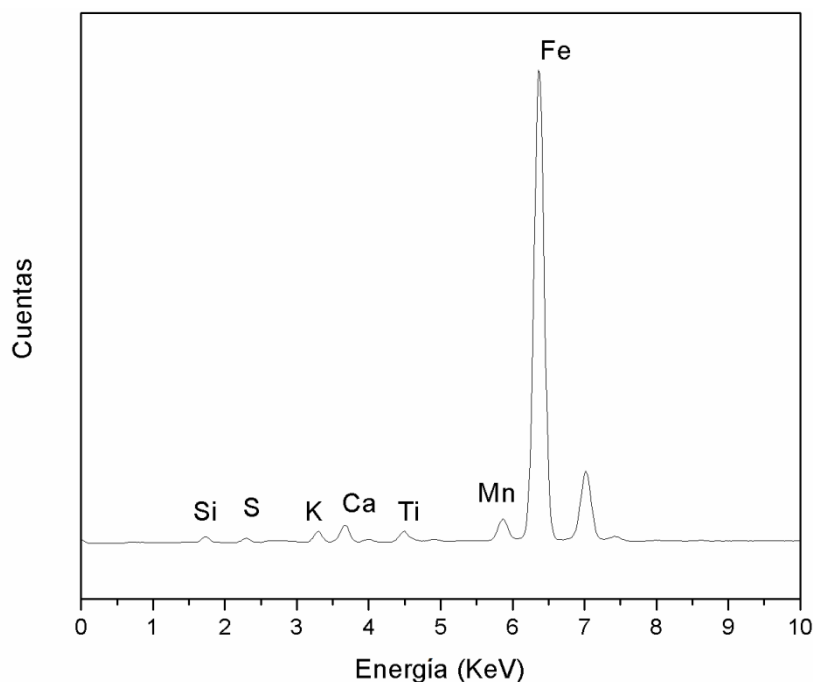


Figura 151. Espectro de FRX de la capa de pintura roja (38a).

El espectro Raman de la subcapa blanca 36b (figura 152) mostró señales compatibles con la presencia de sulfato de calcio con diferentes grados de hidratación (Prieto-Taboada y col. 2014). Específicamente, se registraron señales a 421, 500, 611, 631, 1017 y 1168  $\text{cm}^{-1}$ , compatibles con la fase estable de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) y señales a 677, 1007 y 1133  $\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Los picos de baja intensidad detectados a 228 y 296  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la hematita de la capa roja superior (36a). Adicionalmente se identificó una banda ancha en la región de 1600-2400  $\text{cm}^{-1}$  junto con dos picos anchos a 1383 y 1512  $\text{cm}^{-1}$ , compatibles con materia orgánica degradada (Manzano y col. 2012, Tomasini y col. 2012a). El análisis por FTIR-ATR confirmó el predominio de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) con sus bandas de vibración características a 600, 611, 680 y 1090  $\text{cm}^{-1}$  (Rosi y col. 2010) (figura 153).

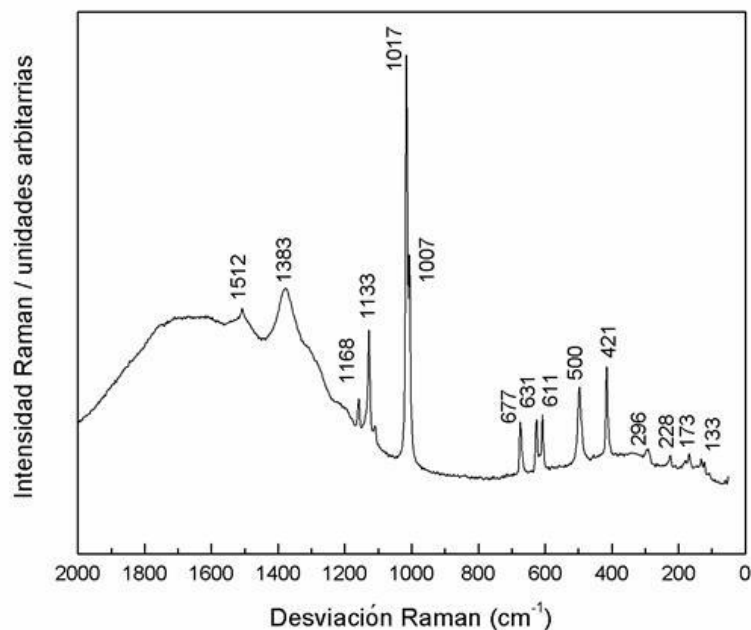


Figura 152. Espectro Raman de la subcapa blanca 36b.

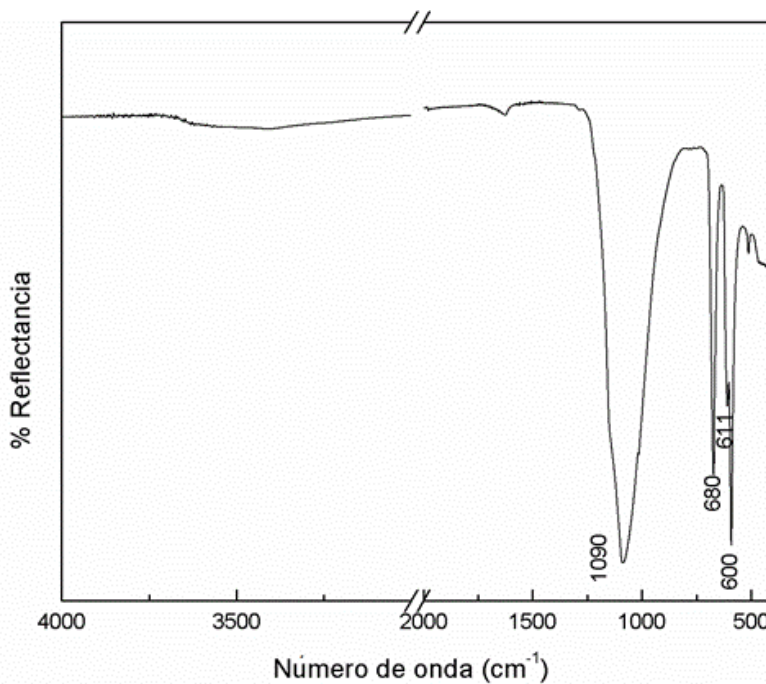


Figura 153. Espectro FTIR-ATR de la subcapa blanca 36b.

Al igual que para la muestra 36b, el espectro infrarrojo de la muestra 38b registró bandas a 600, 611, 680 y 1100  $\text{cm}^{-1}$  propias de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). No se detectaron bandas de compuestos orgánicos.

El análisis por micro-espectroscopía Raman de la muestra de roca soporte 37, adyacente a las muestras 36 y 38, mostró un pico débil a 1008  $\text{cm}^{-1}$  característico de yeso (figura 154a) (Prieto-Taboada y col. 2014). El espectro Raman registrado en otro punto de

la muestra (figura 154b) mostró dos señales a  $146\text{ cm}^{-1}$  y  $466\text{ cm}^{-1}$ , características de anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) (Stagi y col. 2015) y cuarzo (Shoval y col. 1997), respectivamente, junto con bandas a  $283$ ,  $400$ ,  $512$  y  $1091\text{ cm}^{-1}$  compatibles con la presencia de feldespatos (Freeman y col. 2008). En ambos espectros también se detectaron bandas anchas en la región de  $1100$ - $2000\text{ cm}^{-1}$  propias de compuestos orgánicos degradados.

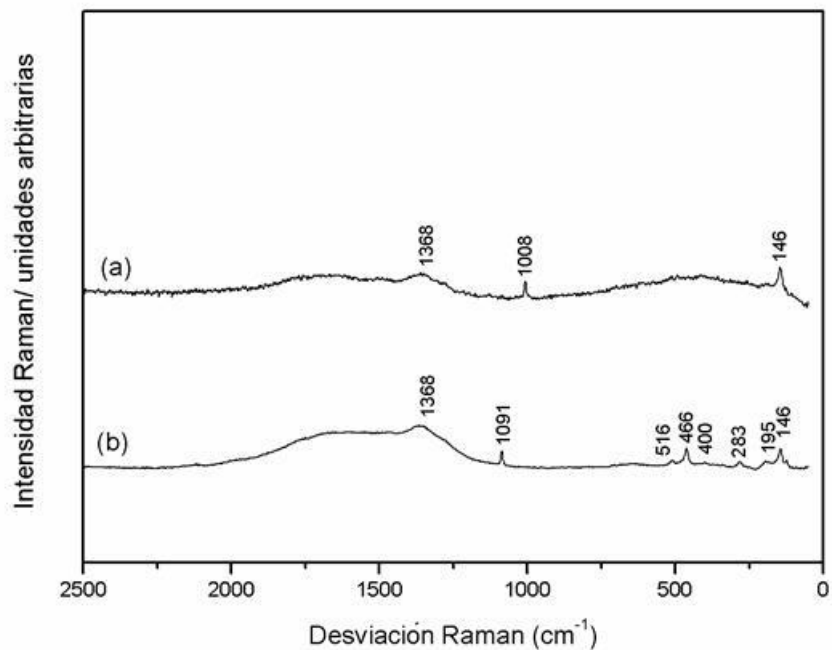


Figura 154. Espectros Raman de la muestra de roca soporte 37.

El espectro IR de la muestra de roca soporte 37 (figura 155) presentó dos bandas anchas e intensas a  $1115$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$  junto con bandas débiles a  $3540$ ,  $3400$ ,  $1620$ ,  $780$ ,  $670$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  características de las vibraciones de yeso y aluminosilicatos (Bikiaris y col. 2000, Prieto-Taboada y col. 2014). El espectro de FRX (figura 156) mostró el predominio de Fe, con cantidades menores de Si, Ca, S, Ti y Mn. Estos resultados sugieren que el yeso es un componente menor del soporte rocoso, no obstante, si se considera que esta muestra fue tomada a una distancia relativamente cercana de la muestra 36 (figura 139c) su presencia también podría atribuirse a restos de su uso como componente de las pinturas rupestres.

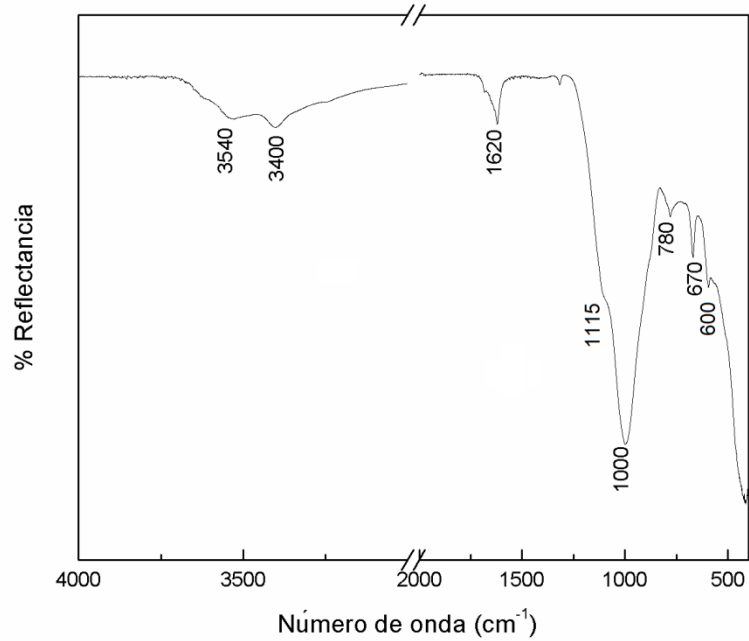


Figura 155. Espectro FTIR-ATR de la muestra de roca soporte 37.

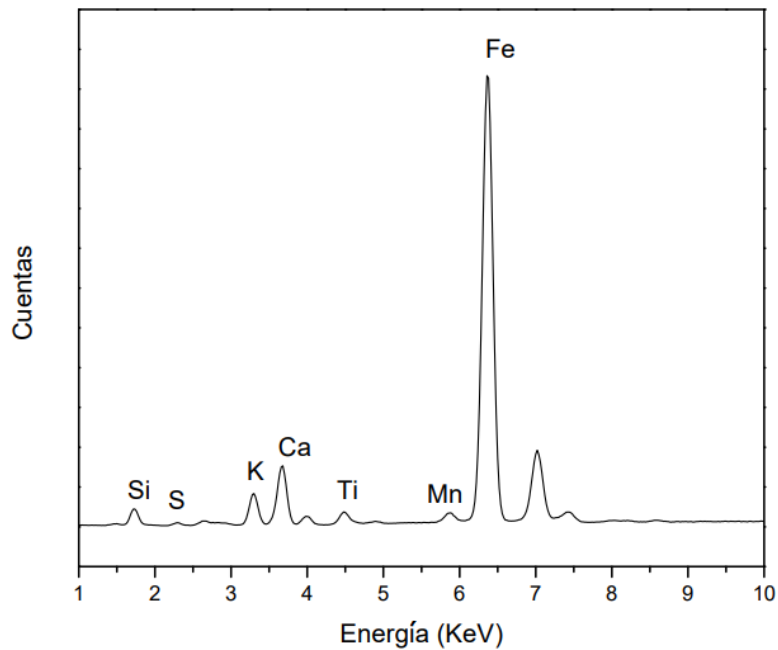


Figura 156. Espectro de FRX de la muestra de roca soporte 37.

La identificación de yeso y anhidrita en las subcapas blancas (36b y 37b) de las muestras 36 y 38 permite plantear la hipótesis de que la presencia de sulfato de calcio no es una contaminación del soporte rocoso y que probablemente se haya aplicado como capa de preparación entre la roca y las pinturas rojas de UT7. Esto habría facilitado la fijación de la pintura roja en la superficie corrugada de esa unidad topográfica. La sección transversal de la muestra 36 (figura 140d) permite observar claramente dos capas bien diferenciadas

atribuidas a la capa de pigmento rojo (a) y la capa de preparación de yeso blanco (b) y confirma la hipótesis de la aplicación de una capa de preparación de yeso sobre el soporte de roca. Por otro lado, la identificación de yeso y anhidrita en la capa roja 36a por micro-espectroscopía Raman podría indicar el uso de sulfato de calcio como aditivo en la preparación de la pintura roja. El yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la basanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) y la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) son tres minerales distintos. La anhidrita natural, denominada  $\text{CaSO}_4$  (II) o  $\beta\text{-CaSO}_4$ , se encuentra con frecuencia junto con el yeso en depósitos de evaporación y predomina en climas secos (Charola y col. 2007, Ritterbach y Becker 2020). El yeso ha sido identificado como un pigmento blanco (Boschin y col. 2002, Rousaki y col. 2017) y como aditivo en mezclas de pintura en arte rupestre en la Patagonia (Boschin y col. 2002, Iñiguez y Gradin, 1977, Frank y col. 2020, Rousaki y col. 2015) y el noroeste de Argentina (Aschero, 1983-1985, Gheco y col. 2019, Solá y col. 2013, Vázquez y col. 2008a). Además, Barbosa y Gradin (1986-1987) identificaron yeso y basanita en pigmentos excavados en el Alero Cárdenas en la provincia de Santa Cruz y sugirieron que la basanita podría haber sido producto de la calcinación incompleta del yeso. Por otro lado, la presencia de yeso en motivos de arte rupestre rojo y verde también se ha atribuido a una acumulación en la superficie de las pinturas. Esto se debe a que el yeso también se genera a partir de la descomposición de las superficies rocosas (Rousaki y col. 2018). Otros autores han identificado yeso en conjunto con polimorfos de anhidrita en pinturas rupestres y en la superficie de las rocas (Hernanz y col. 2016, Prinsloo y col. 2008, Tournié y col. 2011). Considerando que los depósitos de sulfato de calcio se encuentran ubicados en Chubut y también en otras regiones de Argentina (Gozalvez y col. 2004), es muy probable que este mineral fuera utilizado como recurso para la preparación y aplicación de las pinturas. El predominio de la anhidrita sobre el yeso en las pinturas rupestres de UT7 puede atribuirse a la composición natural del depósito de sulfato de calcio considerando que la deshidratación directa del yeso a anhidrita no se logra fácilmente (Charola y col. 2007).

El análisis elemental por FRX de la muestra de pintura negra (39) (figura 140f) de la UT8 indicó la presencia de Fe como el elemento principal junto con Mn, K, Ca, Ti y Si (figura 157). Esta composición elemental es muy similar a la de la roca soporte (40) lo que sugiere que la penetración de rayos X a través de la fina capa de pintura negra también da información sobre la composición del soporte. Realizando una operación de resta entre ambos espectros (figura 158) se ve claramente que el pigmento negro está compuesto principalmente por Mn.

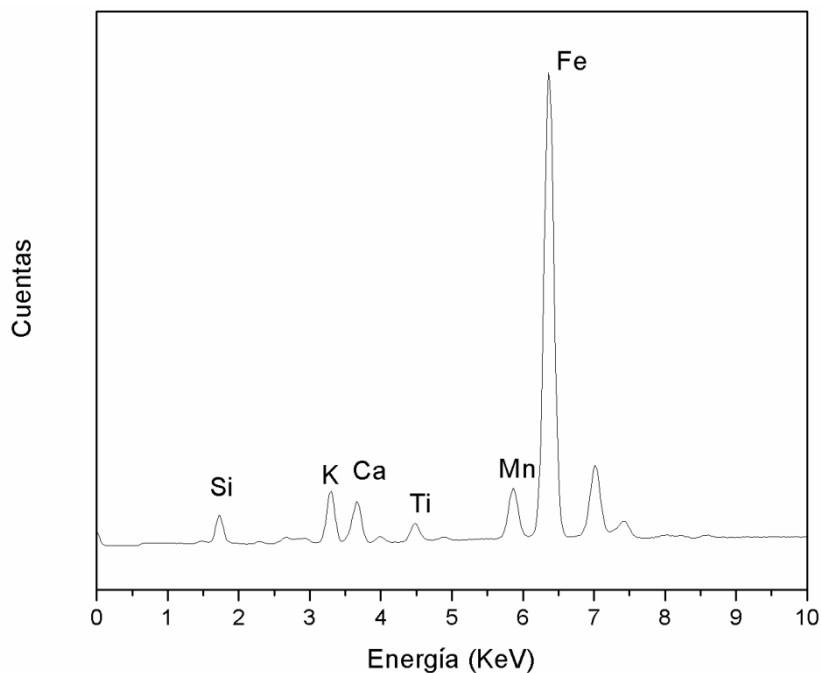


Figura 157. Espectro de FRX de la muestra de pintura negra 39.

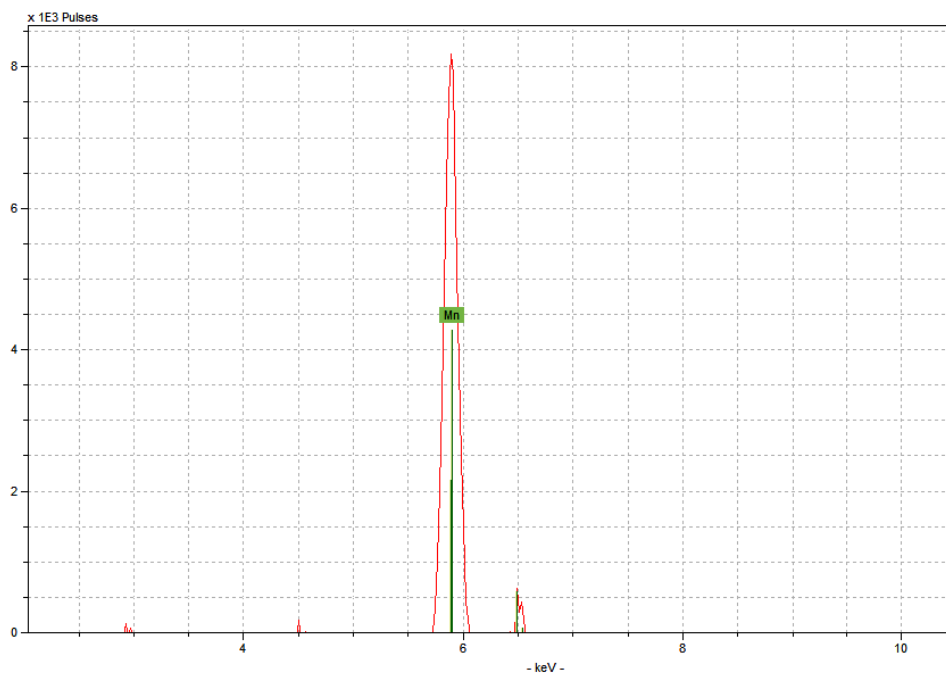


Figura 158. Espectro de FRX de la muestra de pintura negra 39 luego de la operación de resta.

El análisis de la muestra de pintura negra (39) por micro-espectroscopía Raman registró una banda ancha a  $652\text{ cm}^{-1}$  (figura 159a), compatible con el estiramiento Mn-O de un óxido de manganeso. Este resultado concuerda con la identificación por FRX de manganeso como elemento principal en el pigmento negro. El manganeso existe en varios estados de oxidación (II, III, IV o mixto) y sus óxidos se presentan en diferentes formas mineralógicas, como manganita ( $\text{MnOOH}$ ), pirolusita ( $\beta\text{-MnO}_2$ ), bixbita ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) y

hausmanita ( $Mn_3O_4$ ). Algunos óxidos de manganeso también están enriquecidos en bario y otros cationes (K, Ca, Na) (Buciuman y col. 1999, Julien y Massot 2002). El análisis de óxidos de manganeso por espectroscopia Raman es complejo debido a la inestabilidad que presentan estos compuestos cuando son irradiados por el láser y la coexistencia de mezclas de óxidos en la naturaleza (Buciuman y col. 1999, Ospitali, 2006). La banda ancha a  $652\text{ cm}^{-1}$  podría indicar la presencia de pirolusita (Sepúlveda y col. 2015, <https://rruff.info/pyrolusite>), aunque no puede descartarse la presencia de hausmanita (Zoppi y col. 2002) o una mezcla de ambas. También se ha informado que la hausmanita es la fase estable formada por la reducción de la mayoría de los óxidos de manganeso expuestos al rayo láser en espectroscopía Raman (Julien y Massot, 2002). Adicionalmente, se registró una banda ancha de baja intensidad en la región de  $2300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ , junto con un pico a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , que se asocian a material carbonoso. El espectro Raman de la muestra de roca soporte (40) (figura 159b) reveló dos picos a  $195$  y  $146\text{ cm}^{-1}$  característicos de  $TiO_2$  en la forma de anatasa (Stagi y col. 2015), una señal ancha a  $488\text{ cm}^{-1}$  atribuida a feldespatos (Freeman y col. 2008) y una banda ancha en la región de  $1200\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  con un pico a  $1350\text{ cm}^{-1}$  atribuido a materia orgánica degradada. Este hecho descarta la presencia de un pigmento a base de carbono y refuerza el uso de un óxido de manganeso para la pintura negra (39).

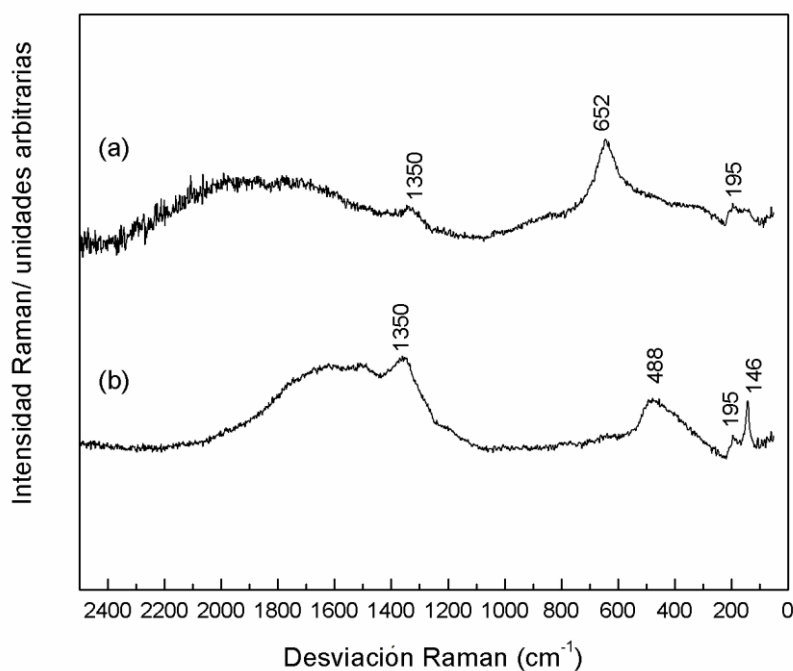


Figura 159. Espectros Raman (a) muestra de pintura negra 39, (b) roca soporte 40.

Los espectros FTIR-ATR de las muestras de pintura negra (39) y su respectiva roca soporte (40) (figura 160) registraron una banda intensa centrada a  $998\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones de aluminosilicatos (Darchuk y col. 2010). Adicionalmente, los espectros también revelaron una banda ancha débil a  $3600\text{ cm}^{-1}$  compatible con las vibraciones de estiramiento de los grupos OH de la superficie interna en minerales de arcilla junto con un pico a  $1630\text{ cm}^{-1}$  indicativo de la presencia de moléculas de agua adsorbidas por filosilicatos y minerales como la zeolita (Che y col. 2011, Chukanov y Chervonnyi 2016, Müller y col. 2014).

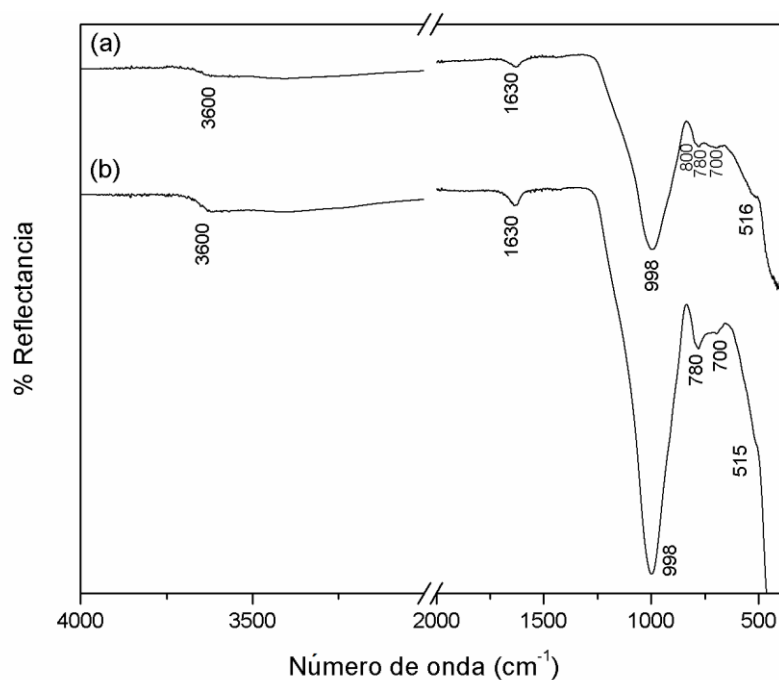
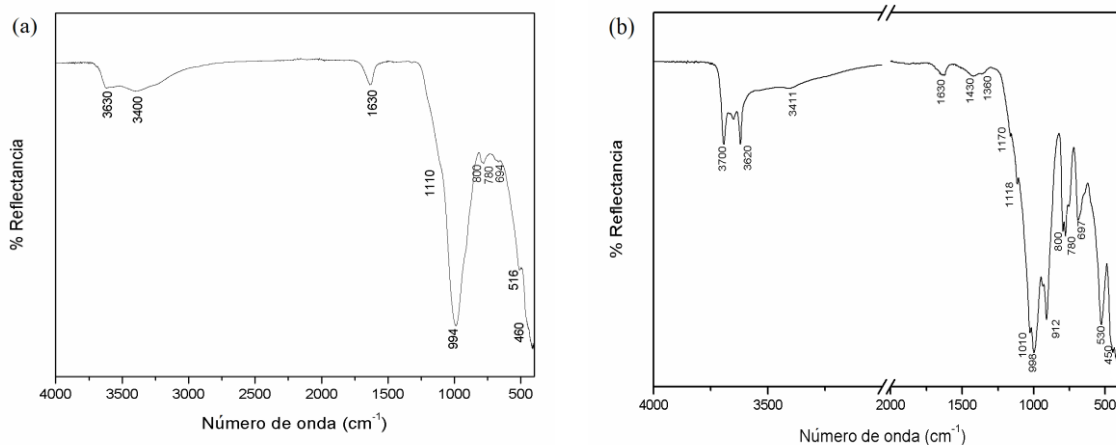


Figura 160. Espectros FTIR-ATR (a) muestra de pintura negra 39, (b) roca soporte 40.

Existen reportes del uso de pirolusita como pigmento negro en pinturas rupestres en la Cueva de las Manos y Cerro de los Indios en la provincia de Santa Cruz (Wainright y col. 2002), mientras que mezclas de diferentes fases de óxidos de manganeso como pirolusita, hausmanita y bixbita se identificaron en muestras de arte rupestre de las áreas del lago Traful y del río Manso en las provincias de Neuquén y Río Negro (Rousaki y col. 2015). Recientemente, Frank y col. 2020 reportaron la presencia de óxidos de manganeso en motivos de arte rupestre de color negro en la localidad arqueológica La María (provincia de Santa Cruz).

## Potenciales fuentes de aprovisionamiento de pigmentos

Con el objeto de identificar las posibles fuentes de aprovisionamiento de hematita, se cotejó la composición mineralógica de la muestra de pintura rojo claro 33 con los afloramientos naturales 4, 15, 19 y 20, los cuales presentaron el mismo color que la muestra de pintura rupestre y cuyos resultados fueron presentados en la sección 3.1.1 de recursos naturales (figura 11). El sitio de obtención del afloramiento 4 es el más cercano a la localidad de La Angostura, en cambio la muestra 15 fue recolectada a 170 km del sitio de estudio, en la localidad de Camarones y las muestras 19 y 20 fueron recolectadas en la provincia de Santa Cruz, a más de 600 km de la localidad La Angostura. Es importante destacar que todos los sitios de recolección de los afloramientos naturales se encuentran próximos a las rutas de circulación de obsidianas en toda la región patagónica (Stern 2017). Estas rutas también podrían haber sido utilizadas para el transporte de otros productos y materias primas como los pigmentos naturales coloreados (figura 7). Los afloramientos considerados como posibles fuentes de obtención presentaron otros minerales acompañantes como calcita y caolinita, los cuales no fueron identificados en la pintura roja 33 y por lo tanto es poco probable que constituyan las fuentes de obtención del pigmento rojo. La figura 161 muestra el espectro infrarrojo de la muestra 33 (figura 161a) y a modo de comparación también se exhiben los espectros infrarrojos de los afloramientos naturales 4 (figura 161b), 15 (figura 161c) y 19 (figura 161d), en los cuales se observan bandas bien definidas de hematita, caolinita y calcita, ausentes en el espectro de la pintura 33.



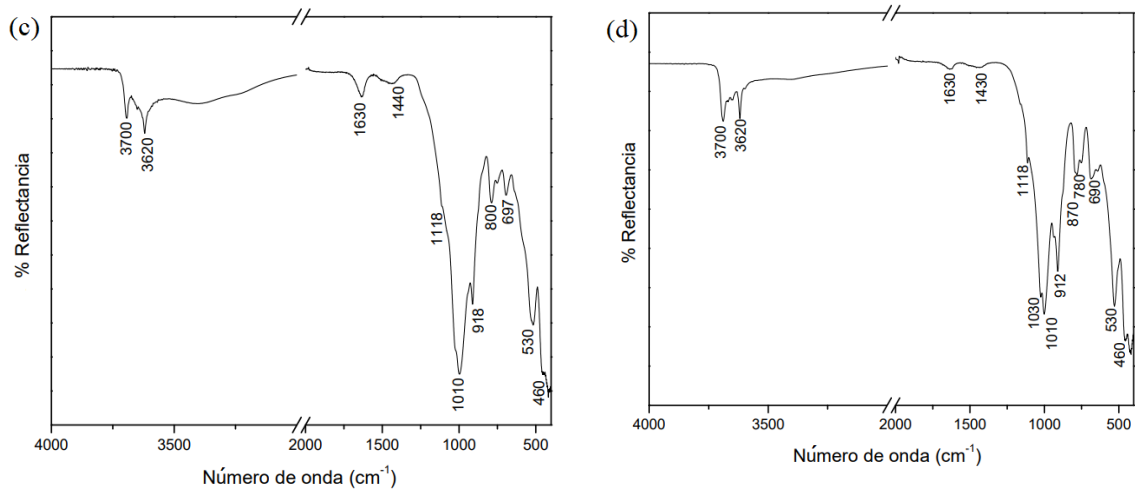


Figura 161. Espectros FTIR-ATR (a) pintura rojo claro 33, (b) afloramiento 4, (c) afloramiento 15, (d) afloramiento 19.

De igual manera, las muestras de pintura roja 36a y 38a se cotejaron con la composición mineralógica del afloramiento natural 7a (Sección 3.1.1), el cual se recolectó en la localidad de Los Altares, a una distancia de 350 km de la localidad La Angostura y presentó el mismo color que el de estas muestras. Sin embargo, el espectro infrarrojo de 7a registró señales de caolinita y hematita (figura 162b), ausentes en las muestras de pintura 36a (figura 162a) y 38a. Además, el afloramiento 7a también presentó bandas más intensas para el doblete característico del cuarzo.

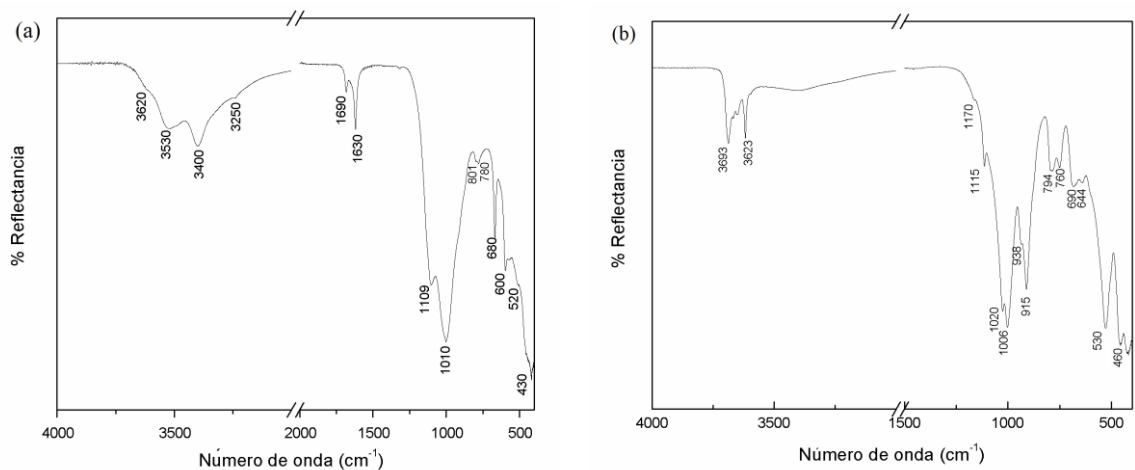


Figura 162. Espectros FTIR-ATR (a) pintura roja 36a, (b) afloramiento 7a.

La muestra de pintura verde (34) fue comparada con el afloramiento natural 10, el cual presentó el mismo color que el de la muestra rupestre y cuyo espectro infrarrojo registró algunas señales en común, como el típico estiramiento del hidroxilo de la celadonita en el rango de 3600-3530  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, el afloramiento 10 mostró bandas más

intensas para el doblete característico del cuarzo a 780 y 800  $\text{cm}^{-1}$  (figura 163b), que no fueron observadas en el espectro de la pintura verde 34 (figura 163a).

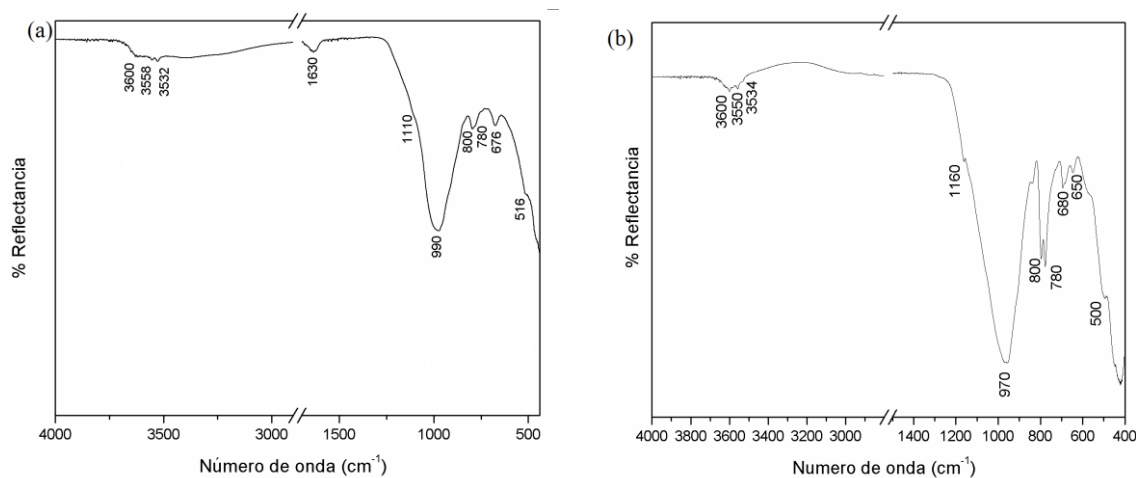


Figura 163. Espectros FTIR-ATR (a) pintura verde 34, (b) afloramiento 10.

Estos resultados sugieren que las muestras de afloramientos naturales estudiados (sección 3.1.1.) no constituyen las fuentes de pigmentos utilizadas para las pinturas rupestres. Considerando la extensa red de relaciones entre grupos locales y la práctica del intercambio, existe la posibilidad de que los pigmentos fueran obtenidos por comercio o hayan sido adquiridos en forma directa de otras fuentes aún no localizadas. No obstante, no puede descartarse tampoco que los antiguos pobladores del nordeste de Chubut realizaran algún tipo de tratamiento de purificación y/o concentración de las fuentes naturales para obtener los pigmentos que utilizaban o bien que los obtuvieran a las orillas de cursos de agua natural, en donde podría ser factible hallarlos en mayor grado de pureza debido a la interacción de estos pigmentos naturales con el agua.

### Análisis de compuestos orgánicos

El análisis por FTIR-ATR de las pinturas, no evidenció señales características de lípidos o proteínas de potenciales aglutinantes como grasa animal, aceites o huevo (Prinsloo y col. 2013). Esto podría indicar un contenido muy bajo de materia orgánica en las muestras (Fiore y col. 2008) posiblemente debido a su degradación por la exposición a condiciones ambientales desfavorables (clima seco, soleado y frío) o al uso de agua como aglutinante. Sin embargo, el análisis por micro-espectroscopía Raman de las muestras de pinturas rupestres y de las rocas soporte, registró en todos los casos señales características de carbono amorfo. Si bien este último ha sido reportado como pigmento negro en el arte rupestre (Gomes y col. 2013, Prinsloo y col. 2008, Tascón y col. 2016) su presencia también

ha sido atribuida a productos de degradación de lípidos que habrían sido usados como aglutinantes de pigmentos (Maier y col. 2007, Tascón y col. 2016) así como a los productos del biodeterioro producido por líquenes y microorganismos (Tascón y col. 2016) o la combustión de materiales vegetales (Olivares y col. 2013). En base a estas consideraciones se decidió analizar el contenido en ácidos grasos de las muestras de pintura rupestre y roca soporte previa saponificación del extracto lipídico y derivatización de los ácidos grasos.

La tabla 47 muestra la composición relativa de ácidos grasos identificados por GC-FID y GC-MS. Estas técnicas analíticas son las más adecuadas para analizar mezclas de compuestos orgánicos presentes en contextos arqueológicos (Boschin y col. 2002, Fiore y col. 2008, Maier y col. 2007). Todas las muestras, con excepción de la 38 (roca soporte de la UT7), registraron ácidos grasos saturados comunes, como C<sub>16:0</sub> y C<sub>18:0</sub>, de amplia distribución en los lípidos de plantas y animales (Colombini y col. 2005, Colombini y Modugno 2009). La muestra roja 33, presentó una concentración mayor de extracto y de ácidos grasos por gramo de muestra extraída y registró C<sub>16:1</sub>, además de C<sub>16:0</sub>, C<sub>18:0</sub> y C<sub>18:1</sub>. El ácido palmitoleico (16:1) está presente mayormente en lípidos de animales como grasa y médula de avestruz americano (*Rhea pennata*) (Maier y col. 2007) y en grasa de camélidos, como el guanaco (*Lama guanicoe*) (Lantos y col. 2015). La detección de C<sub>16:1</sub> podría indicar la incorporación de algún aglutinante proveniente de una fuente animal, pero dado que la muestra 33 fue recolectada del suelo de un sendero por el cual a menudo circula ganado, no se puede saber con certeza si los ácidos grasos identificados provienen de un agregado intencional de una sustancia aglutinante o de la contaminación con una fuente de lípidos de origen animal.

Tabla 47. Porcentaje relativo de ácidos grasos, concentración de extracto (mg) y FAMEs (µg) por gramo de muestra de pintura rupestre y roca soporte.

Ácido graso	UT 1-Panel 1			UT 7- Paneles 1 y 3			UT 8-Panel 1	
	33	34	35-S	36	37	38-S	39	41-S
C <sub>16:0</sub>	47,1	49,4	41,5	8,7	58,5	-	40,2	51,3
C <sub>18:0</sub>	35,3	50,6	43,3	79,9	41,5	-	43,5	48,7
C <sub>16:1</sub>	4,1	-	-	-	-	-	-	-
C <sub>18:1n9</sub>	13,5	-	15,2	6,3	-	-	16,3	-
C <sub>18:2</sub>	-	-	-	5,1	-	-	-	-
<b>µg de FAMEs /g muestra</b>	<b>22,7</b>	<b>2,3</b>	<b>1,2</b>	<b>0,8</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>3,4</b>	<b>0,5</b>
<b>mg extracto/ g muestra</b>	<b>11,1</b>	<b>4,7</b>	<b>2,6</b>	<b>3,1</b>	<b>4,4</b>	<b>3,1</b>	<b>7,3</b>	<b>1,6</b>

Las composiciones en ácidos grasos de las muestras con pigmentos verde (34) y rojo (37) son similares y, dado que ambas contienen únicamente los ácidos  $C_{16:0}$  y  $C_{18:0}$ , no es factible asignar su fuente de proveniencia. No obstante, la muestra verde 34 presenta un contenido en ácidos grasos casi 2 veces mayor al de su roca soporte (35S). Por otro parte, en el análisis de la fracción insaponificable de la muestra 34 no se detectaron hidrocarburos, alcoholes lineales de cadena larga o esteroides, que son componentes que pueden estar presentes en las pinturas rupestres y cuya presencia podría contribuir a la identificación del origen de los lípidos (Spades y Russ 2005, Vázquez y col. 2008). La muestra roja 36 presenta una concentración de FAMES muy baja, al igual que la muestra 37, perteneciente al mismo panel. Sin embargo, la muestra 36 se caracteriza por su contenido en ácidos grasos insaturados, como  $C_{18:1}$  y  $C_{18:2}$ , y una proporción muy baja de  $C_{16:0}$  (8,7%) con respecto al ácido  $C_{18:0}$  (79,9 %). La relación  $C_{16:0}/C_{18:0}$  junto con la presencia de biomarcadores es a menudo utilizada para asignar el origen de un material lipídico, aunque su interpretación es limitada cuando coexisten ácidos grasos de diferente procedencia (Colombini y col. 2005). Asimismo, hay que tener en cuenta que la diferencia de solubilidad que existe entre estos 2 ácidos grasos también conduce a impresiones cuando se coteja con el valor  $C_{16:0}/C_{18:0}$  de muestras de referencia (Whelton y col. 2021). La relación es en este caso de 0,11 y este valor no es atribuible a un aceite vegetal o a una grasa animal, lo cual indicaría que los lípidos provienen de otra fuente. Este resultado, sumado al bajo contenido de ácidos grasos, sugiere algún tipo de contaminación en la muestra.

La muestra negra (39) presenta una concentración mayor de FAMES (3,4  $\mu\text{g/g}$ ) que la roca soporte (41-S) (0,5  $\mu\text{g/g}$ ). Ambas muestras se caracterizan por una relación similar entre los ácidos  $C_{16:0}$  y  $C_{18:0}$ , pero la muestra con pigmento (39) contiene además  $C_{18:1}$ . Al igual que para la muestra 34 en el análisis de la fracción insaponificable correspondiente a esta muestra no se identificaron otros componentes característicos de fuentes vegetales o animales que pudieran contribuir a determinar el origen de los lípidos (Spades y Russ 2005, Vázquez y col. 2008). Sin embargo, el estilo de la pintura negra, con líneas trazadas en cruz, a diferencia de las salpicaduras irregulares de las pinturas 36 y 37, sugiere el agregado de un aglutinante para facilitar su realización.

La presencia de ácidos grasos en las muestras pigmentadas en cantidad o composición diferente a las de sus rocas soporte, como es el caso de las muestras 34 y 39, permitiría respaldar la hipótesis del uso de aglutinantes lipídicos en la manufactura del pigmento. Sin embargo, este resultado amerita continuar los estudios para evaluar si los ácidos grasos

identificados se encuentran formando parte de glicéridos o como ácidos grasos libres en la muestra, ya que al realizar una reacción de saponificación para obtener la mezcla de ácidos grasos se pierde esta información. La presencia de triglicéridos en la muestra posibilitaría una asignación más precisa de la fuente de ácidos grasos mediante un análisis por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa y comparación con referencias de lípidos de fuentes vegetales y animales (Lantos y col. 2020). Por otro lado, no es posible descartar el uso de otros aglutinantes orgánicos como gomas vegetales o materiales proteínicos que no pueden ser detectados mediante la metodología aplicada y requieren de pasos adicionales para la separación de lípidos, carbohidratos y componentes proteicos a partir de una misma muestra (Levy y col 2018).

## Conclusiones

El análisis de las muestras de pinturas rupestres se realizó mediante una combinación de técnicas analíticas, como la micro-espectroscopía Raman, FTIR-ATR y FRX. La utilización de micro-espectroscopía Raman permitió la identificación de hematita, glauconita, celadonita y un óxido de manganeso, presumiblemente pirolusita, como pigmentos en los motivos coloreados, mientras que el análisis por FTIR-ATR reveló la presencia de aluminosilicatos en las pinturas rojas y tierras verdes en la pintura verde (34). Las pinturas rojas 36 y 38 de la unidad topográfica 7 mostraron una capa de preparación blanca de yeso y anhídrita sobre la que se aplicó el pigmento rojo. Esta evidencia sugiere el empleo de una técnica de pintura diferente a la de las unidades topográficas 1 y 8 donde los pigmentos se aplicaron como capas delgadas sobre una superficie lisa de la roca soporte. En lo que respecta a posibles fuentes de aprovisionamiento de los pigmentos utilizados en las representaciones rupestres, al presente no se han localizado.

Para evaluar la presencia de lípidos en las muestras de pinturas rupestres se analizó el contenido lipídico en las muestras de roca soporte sin pintar. Esto último se realizó para determinar la eventual acumulación de materia orgánica durante la meteorización de la roca, o su introducción accidental por la actividad humana. La exposición a factores climáticos como radiación solar directa, vientos fuertes y humedad ambiente puede promover y acelerar la degradación de la materia orgánica presente. Esto conduciría a su alteración por efecto de reacciones de hidrólisis y oxidación, dificultando su identificación en las pinturas y la determinación de la fuente de origen. No obstante, GC-FID y GC-MS son técnicas analíticas sensibles que permiten la cuantificación e identificación de lípidos presentes en

muy bajas concentraciones en matrices complejas como las pinturas rupestres. La aplicación de estas técnicas al estudio de las muestras de La Angostura posibilitó la identificación de ácidos grasos en todas las muestras de pintura y en dos de las rocas soporte. La comparación de su contenido en las muestras nos permitió inferir la posible incorporación de un material aglutinante en las pinturas verde (34) y negra (39). En particular, los trazos con contornos definidos en la pintura negra, refuerzan la hipótesis sobre el agregado de un vehículo para su aplicación.

## 4. Conclusiones generales

En este trabajo de tesis se analizaron 22 muestras de afloramientos naturales, 10 muestras de tejidos grasos de animales regionales y 25 muestras de origen arqueológico provenientes de diferentes contextos (artefactos, cerámicas, pigmentos en sitios de ocupación, enterratorios y pinturas rupestres) de la provincia de Chubut (figura 164).

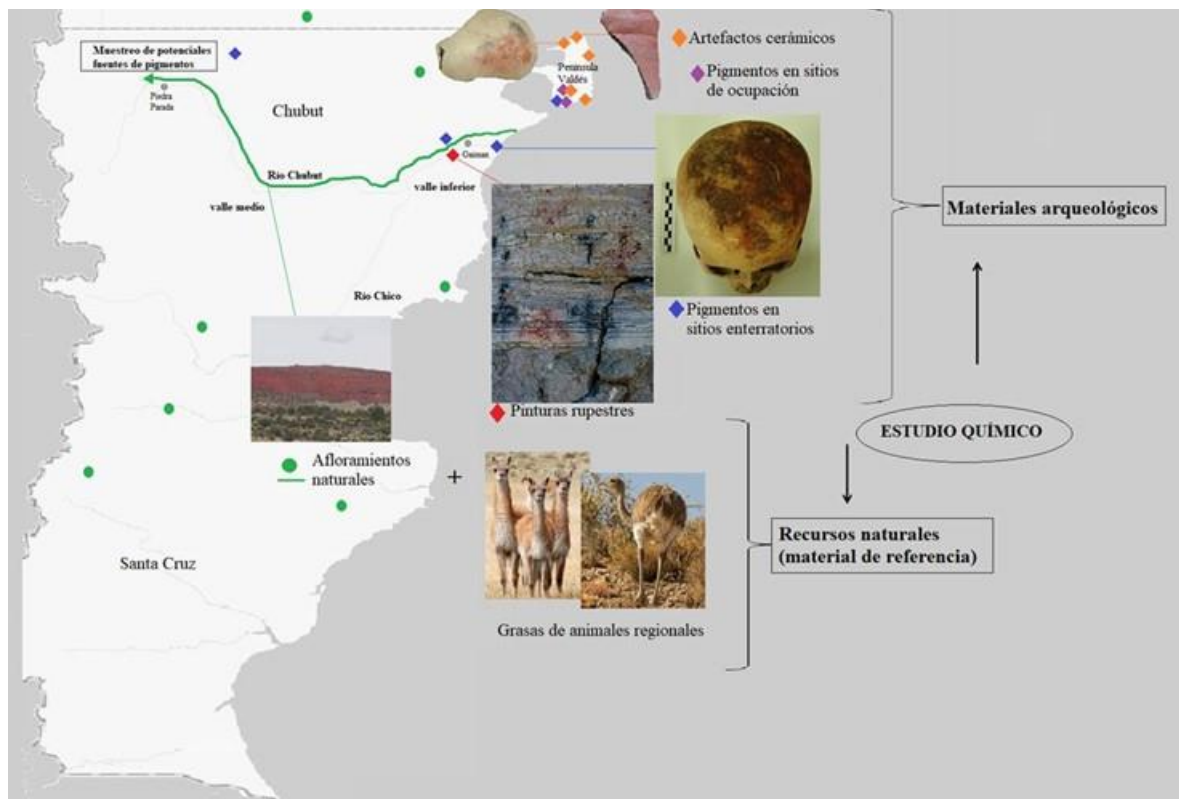


Figura 164. Representación de los contextos arqueológicos estudiados y material de referencia.

El estudio de la composición química de los afloramientos naturales y las grasas de animales regionales conforman una base de datos de materiales de referencia para el cotejo de los resultados obtenidos en el análisis de las muestras arqueológicas y para futuros estudios. La composición mineralógica de los afloramientos naturales fue obtenida mediante el uso combinado de las técnicas de DRX, FRX y FTIR-ATR. El empleo de DRX permitió la identificación de minerales en estado cristalino, mientras que la utilización de FRX y espectroscopía FTIR-ATR brindó información relevante para la identificación de materiales en estado amorfo o de aquellos que se encontraban en cantidades minoritarias. Para la caracterización de la fracción orgánica de los afloramientos naturales se utilizaron GLC-FID y GC-MS, técnicas cromatográficas que permitieron la identificación de los ácidos grasos presentes en estas muestras. Para las muestras de grasas de animales regionales, la composición lipídica fue obtenida por medio de GLC-FID. Se obtuvieron los

perfiles de ácidos grasos presentes en los tejidos grasos de 8 especies regionales que incluyen mamíferos marinos, mamíferos terrestres (rumiantes y no rumiantes) y aves terrestres. El empleo de HPLC-MS permitió la identificación de los TAGs presentes en la grasa de guanaco patagónico. Esta información resultó sumamente útil ya que al momento de iniciar esta tesis no existían reportes sobre la composición de TAGs de esta especie y además permitió una comparación más precisa con los resultados obtenidos en el análisis de las muestras cerámicas, para las cuales se había hipotetizado que fueron utilizadas reiteradamente para la cocción de guisos y/o pucheros, siendo el guanaco patagónico la especie más consumida por los cazadores-recolectores. Si bien, se realizó el análisis de TAGs por HPLC-MS de las otras 7 especies de animales regionales, resta identificar aún los TAGs individuales para determinar si existen biomarcadores típicos de cada una de ellos. Esto complementará la base de datos de recursos naturales patagónicos.

El estudio de la fracción inorgánica de las muestras arqueológicas se realizó por medio de las técnicas de DRX, FRX, FTIR-ATR y microespectroscopía Raman. El empleo de DRX brindó la composición de minerales en estado cristalino en aquellas muestras que tenían una cantidad adecuada para su determinación, mientras que la utilización de FTIR-ATR y microespectroscopía Raman posibilitó la identificación de minerales en aquellas muestras con muy poca cantidad disponible para el análisis. Asimismo, estas 2 técnicas permitieron la detección de materiales en estado amorfo. El uso de FRX complementó el estudio. Los resultados revelaron que independientemente del contexto donde las muestras fueron halladas, la hematita y el hierro fueron los cromóforos identificados en todos los pigmentos de color rojo (muestras 21a, 22a, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 36a y 38a). Esto señala que la hematita fue el mineral que los cazadores-recolectores utilizaban más frecuentemente, ya sea para la decoración de cerámicas como para la representación de pinturas rupestres o en los actos funerarios. Otros colores de pigmentos estudiados fueron el blanco, el verde, el negro y el marrón claro. El uso de un mineral de color blanco solamente se constató como capa de preparación en 2 paneles (1 y 3 de la UT7, muestras 36b y 38b) de pinturas rupestres de la localidad La Angostura y estaba compuesto por yeso y anhidrita. El color verde también se registró en un único panel (panel 1-UT1, muestra 34) de pinturas rupestres y su análisis indicó la presencia de glauconita y celadonita como cromóforos. El color negro se registró en algunos motivos de arte rupestre (panel 1-UT8, muestra 39) y también en 1 artefacto de piedra pulida (muestra 21b, molino plano con restos de pigmentos). En ambas muestras se identificó Mn y en la muestra de arte rupestre el espectro

Raman evidenció señales compatibles con la presencia de pirolusita ( $MnO_2$ ), por lo que posiblemente este sea el mineral responsable de impartir la coloración. El color marrón claro solamente se observó en 1 fragmento cerámico como engobe exterior (muestra 23b) y estaba formado principalmente por calcita. El análisis de la fracción orgánica de las muestras arqueológicas fue realizado mediante el uso de GLC-FID, GC-MS y HPLC-MS. Los resultados obtenidos permitieron inferir para algunas muestras el posible origen del material lipídico que tuvo contacto con las muestras arqueológicas. En los fragmentos provenientes de cerámicas se identificaron biomarcadores típicos de origen animal y/o vegetal que verifican la hipótesis propuesta sobre el uso de estas piezas. Para los pigmentos obtenidos en sitios enterratorios del nordeste de Chubut, en cambio, no se pudo determinar el origen de los ácidos grasos identificados, pero los resultados sugieren que los mismos son de origen tafonómico. Para las pinturas rupestres, la cantidad de ácidos grasos registrada en 2 muestras (34 y 39) posibilitó inferir una posible incorporación de material lipídico como aglutinante, aunque no se pudo identificar el origen.

Un factor limitante en el estudio de los materiales arqueológicos de esta tesis fue la cantidad de muestra disponible para realizar los análisis. En algunos materiales con masa suficiente y con mayor contenido lipídico, como los fragmentos cerámicos, se logró realizar un análisis más exhaustivo como la identificación de TAGs y esteroides. Esto no fue posible en muestras provenientes de otros contextos, en los que el material disponible limitó la cantidad de análisis a realizar. En estos casos, los estudios deben llevarse a cabo a través una planificación racional de la metodología de trabajo que permita maximizar la información obtenida de cada análisis según los distintos contextos estudiados. Hay que tener en cuenta también, que este material de estudio forma parte de un patrimonio cultural y que en muchas ocasiones está constituido por piezas únicas. En función de esto último, es muy importante la conservación de las muestras arqueológicas, en especial, para el análisis la fracción orgánica, ya que una manipulación incorrecta o un tratamiento inadecuado pueden conducir a problemas de contaminación que dificulten la interpretación de los resultados. En algunas de las muestras estudiadas en esta tesis se comprobó la presencia de ésteres del ácido ftálico por GC-MS. Esto se observó con mayor frecuencia en muestras que estuvieron en contacto con bolsas plásticas durante largos periodos de tiempo, por lo que el almacenaje de las muestras en este tipo de material no es el adecuado. Por otro lado, cuando se analiza la fracción orgánica de las muestras arqueológicas, también es importante estudiar la composición orgánica del sedimento o soporte que alojó a estos materiales. De

esta manera se puede evaluar una posible contaminación del sedimento hacia la muestra arqueológica. En esta tesis, la mayoría de las muestras estudiadas fueron obtenidas por la Dra. Gómez Otero en el marco de diferentes investigaciones y muchas de las muestras fueron recolectadas hace varios años. Los fragmentos de cerámicas arqueológicas y pigmentos en sitios de ocupación forman parte del conjunto de materiales que fueron relevados durante el trabajo de tesis doctoral de la Dra. Gómez Otero titulada “Dieta, uso del espacio y evolución en poblaciones cazadoras-recolectoras de la costa centro-septentrional de Patagonia durante el Holoceno medio y tardío (2007)”. Durante estos trabajos no se recolectaron muestra de los sedimentos. Para los otros contextos estudiados (pigmentos en sitios enterratorios y pinturas rupestres) sí fue posible analizar los sedimentos y/o rocas soporte sin pintura. De esto último, se desprende la importancia del trabajo interdisciplinario entre los arqueólogos, que tienen el primer contacto con el material que se va estudiar, y los químicos u otros profesionales que posteriormente realizarán los análisis. Es necesario que exista un consenso previo y la elaboración de un protocolo en cuanto a la toma de muestra y su conservación, especialmente cuando se requiere de un análisis de los componentes orgánicos.

Por último, cabe mencionar, que los resultados obtenidos durante esta tesis han dado lugar a 2 trabajos publicados:

- “Micro-Raman spectroscopy and complementary techniques applied for the analysis of rock art paintings at the archaeological locality La Angostura, lower valley of Chubut River (Patagonia, Argentina)”. Gurin, Celeste; Mazzuca, Marcia; Gómez Otero, Julieta y Maier, Marta S. *Archaeological and Anthropological Sciences* 13:54 (2021).
- “Análisis comparativo de lípidos en pinturas rupestres y rocas soporte de la localidad La Angostura, Chubut, Patagonia, Argentina”. Gurin, Celeste; Careaga, Valeria P.; Gómez Otero, Julieta; Mazzuca, Marcia y Maier, Marta S. *Anuario TAREA* 8, 164-181 (2021).

## 5. Bibliografía

Acevedo, A., Fiore, D. y Franco, N. 2013. Imágenes en las rocas: uso del espacio y construcción del paisaje mediante el emplazamiento de arte rupestre en dos regiones de Patagonia centro-meridional. *Espacio, tiempo y forma* 6, 17-53.

Ahumada, R., Jago, M., Rudolph, A., y Loyola, R. 2008. Hidrocarburos lineales como marcadores en el sedimento de procesos naturales y contaminación. *Ciencia y Tecnología del Mar* 31, 53-65.

Akyuz, S., Akyuz, T., Basaran, S., Bolcal, C. y Gulec, A. 2008. Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry. *Vibrational spectroscopy* 48, 276-280.

Anselmi, G., Gamba, M. T. y Panza, J. L. 2004. Hoja Geológica 4369IV, Los Altares. Provincia del Chubut. *Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino*. Boletín 313, 98 págs. Buenos Aires.

Argote, D. L., Torres, G., Hernández-Padrón, G., Ortega, V., López-García, P. A. y Castaño, V. M. 2020. Cinnabar, hematite and gypsum presence in mural paintings in Teotihuacan, Mexico. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 32, 102375.

Arnold, J. R., y Libby, W. F. 1949. Age determinations by radiocarbon content: checks with samples of known age. *Science*, 110(2869), 678-680.

Aschero C., Pérez de Micou C., Onetto M., Bellelli C., Nacuzzi L. y Fisher A. 1983. *Arqueología del Chubut. El valle de Piedra Parada*. Dirección Provincial de Cultura del Chubut, Rawson.

Aschero, C. 1985. Notas sobre el uso de pigmentos minerales en el sitio CCP-5, provincia de Santa Cruz, Argentina en C. del Aldunate, R. J. Bererguer y V.R. Castro (eds). Estudios en Arte Rupestre, primeras Jornadas de Arte y Arqueología. *El Arte Rupestre en Chile*, Santiago 16-19 agosto 1983. *Museo Chileno de Arte Precolombino*, 13-24.

Aschero, C. 1988. Pinturas rupestres, actividades y recursos naturales; un encuadre arqueológico. *Arqueología contemporánea argentina. Actualidad y perspectivas*. Buenos Aires, Ediciones Búsqueda.

Barbosa, C. E. y Gradin, C. J. 1987. Estudio composicional por difracción de rayos X de los pigmentos provenientes de la excavación del Alero Cárdenas (Provincia de Santa Cruz). *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología*. T. XVII/I, Buenos Aires.

Barría, M., Crettón, M., Gurín, C., Arce, M. E., Rost, E. y Mazzuca, M. 2017. Nutrient content of woody species in the Patagonian steppe, Argentina. *Boletín de la Sociedad Argentina de Botánica* 52, 663-674.

Bayón, C., Martínez, G. A., Armentano, G. y Scabuzzo, C. 2004. Arqueología del valle inferior del río Colorado. El sitio La Primavera. *Intersecciones en Antropología* 5, 39-53.

Bellelli, C., Carballido, M., Fernández, P., Scheinsohn, V., 2003. El pasado entre las hojas. Nueva información arqueológica del noroeste de la provincia del Chubut, Argentina. *Werken* 4, 25-42.

Belleli, C., Marchione, P., Vázquez, C. 2015. Espectroscopía Raman aplicada al análisis de artefactos de cueros arqueológicos. En *Arqueometría Argentina, metodologías científicas aplicadas al estudio de los bienes culturales: datación, caracterización, prospección y conservación*. Pifferetti, A. y Dosztal, I. Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Aspha, 2015.

Bersani, D. y Lottici, P. P. 2016. Raman spectroscopy of minerals and mineral pigments in archaeometry. *Journal of Raman Spectroscopy* 47, 499-530.

Best, N. J., Bradshaw, C. J., Hindell, M. A. y Nichols, P. D. 2003. Vertical stratification of fatty acids in the blubber of southern elephant seals (*Mirounga leonina*): implications for diet analysis. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology* 134, 253-263.

Bezur, A., Lee, L., Loubser M. y Trentelman, K. 2020. *Handheld XRF in cultural heritage*. J. Paul Getty Trust and Yale University.

Bikiaris, D., Daniilia, S., Sotiropoulou, S., Katsimbiri, O., Pavlidou, E., Moutsatsou, A. P. y Chrysoulakis, Y. 2000. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-

FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 56, 3-18.

Bird, J. 1988. *Travels and Archaeology in South Chile*. Iowa City: Iowa University Press.

Blanco-Zubiaguirre, L., Ribechini, E., Degano, I., La Nasa, J., Carrero, J. A., Iñáñez, J., Olivares, M. y Castro, K. 2018. GC-MS and HPLC-ESI-QToF characterization of organic lipid residues from ceramic vessels used by Basque whalers from 16th to 17th centuries. *Microchemical Journal* 137, 190-203.

Boschin, M. T., Seldes, A. M., Maier, M. S., Casamiquela, R. M., Ledesma R. E. y Abad, G. E. 2002. Análisis de las fracciones inorgánica y orgánica de pinturas rupestres y pastas de sitios arqueológicos de la Patagonia Septentrional Argentina. *Zephyrus* 55, 183-198.

Boschin, M. T., Maier, M. y Masferro G. 2011. Une lecture pluridisciplinaire des analyses chimiques et minéralogiques de peintures rupestres de la Patagonie argentine. *L'anthropologie* 115, 360-383.

Boschin, M. T. 2017. El Arte Rupestre del Centro-sur de Río Negro y del Centro-norte del Chubut, Argentina. *Registros inéditos. Atek Na* 6, 51-85. ISSN 1668-1479.

Brook, G. A., Franco, N. V., Cherkinsky, A., Acebedo, A. Fiore, D., Pope, T. R., Weimar, R. D., Neher, G., Evans, H. A. y Salguero, T. T. 2018. Pigments, binders, and ages of rock art at Viuda Quenzana, Santa Cruz, Patagonia (Argentina). *Journal of Archaeological Science: Reports* 21, 47-63.

Budge, S. M., Springer, A. M., Iverson, S. J., Sheffield, G. y Rosa, C. 2008. Blubber fatty acid composition of bowhead whales, *Balaena mysticetus*: Implications for diet assessment and ecosystem monitoring. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 359, 40-46.

Buciuman, F., Patcas, F., Craciun, R. y Zahn, D. R. T. 1999. Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides. *Phys Chem Chem Phys* 1,185-190.

Buckley, H. A., Bevan, J. C., Brown, K. M., Johnson, L. R. y Farmer, V. C. 1978. Glauconite and celadonite: two separate mineral species. *Mineralogical Magazine* 42, 373-382.

Buonasera, T. 2005. Fatty acid analysis of prehistoric burned rocks: a case study from central California. *Journal of Archaeological Science* 32, 957-965.

Burgüeno, L. 2007. Sistema de Información de Biodiversidad de la Administración de Parques Nacionales, Argentina, [Figura]. Recuperado de <https://sib.gob.ar>.

Camacho Ibar, V. F., Aguiñica Garcia, S., Carriquiry, J. D. y Wakeham, S. G. 1996. Ácidos grasos como indicadores del origen de la materia orgánica en los sedimentos del alto Golfo de California. *Actas INAGEQ* 2, 65-70.

Carden, N., Blanco, R. V., Poiré, D. G., Genazzini, C., Magnín, L. A. y García, P. J. 2014. Análisis de pigmentos del Macizo del Deseado: el abastecimiento de materias primas y la producción de pinturas rupestres en Cueva Maripe (Santa Cruz, Argentina). *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* 39.

Castro Esnal, A., Pérez de Micou, C. y Stern, C. R. 2015. Circulación de obsidiana en Chubut, Patagonia Central, Argentina: uso de las materias primas extra-regionales como indicadores de movilidad e interacción entre grupos cazadores recolectores. *R. Museu Arq. Etn.*, São Paulo 21, 93-102.

Cenzano, A. M. y Arslan, I. 2020. Comprehensive and quantitative profiling of lipid molecular species by LC-ESI-MS/MS of four native species from semiarid Patagonian Monte. *Plant Physiology and Biochemistry* 146, 447-456.

Chaile, C., Lantos, I., Maier, M., Cassiodoro, G. y Tessone, A. 2018. Análisis de residuos orgánicos en tecnología cerámica durante el Holoceno tardío en el centro-oeste de Santa Cruz, Argentina. *Intersecciones en antropología* 19, 133-143.

Charola, A. E., Pühringer, J. y Steiger, M. 2007. Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials. *Environmental geology* 52, 339-352.

Che, C., Glotch, T. D., Bish, D. L., Michalski, J. R., y Xu, W. 2011. Spectroscopic study of the dehydration and/or dehydroxylation of phyllosilicate and zeolite minerals. *Journal of Geophysical Research: Planets* 116 (E5).

Chukanov, N. V. y Chervonnyi, A. D. 2016. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. *Springer Mineralogy*, Heidelberg.

Colombini, M. P., Giachi, G., Modugno, F. y Ribechini, E. 2005. Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt). *Microchemical Journal* 79, 83-90.

Colombini, M. P y Modugno, F. 2009. *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons, Ltd., 3-36.

Couch, J. R. y Saloma, A. E. 1973. Effect of diet on triglyceride structure and composition of egg yolk lipids. *Lipids* 8, 385-392.

Cuitiño, J. I., Dozo, M. T., del Río, C. J., Buono, M. R., Palazzesi, L., Fuentes, S. y Scasso, R. A. 2017. Miocene marine transgressions: Paleoenvironments and paleobiodiversity. *Late Cenozoic of Península Valdés, Patagonia, Argentina: An Interdisciplinary Approach*, 47-84.

Cuitiño, J. I., Buono, M. R., Viglino, M., Farroni, N. D. y Bessone, S. 2019. Factors affecting the preservation and distribution of cetaceans in the lower Miocene Gaiman Formation of Patagonia, Argentina. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 526, 110-125.

Craig, O. E., Saul, H., Lucquin, A., Nishida, Y., Taché, K., Clarke, L., Thompson, A., Altoft, D. T., Uchiyama, J., Ajimoto, M., Gibbs, K., Isaksson, S., Heron, C. P. y Jordan, P. 2013. Earliest evidence for the use of pottery. *Nature* 496, 351-354.

Dayet, L. 2021. Invasive and Non-invasive Analyses of Ochre and Iron-based Pigment Raw Materials: A Methodological Perspective. *Minerals* 11, 210.

Darchuk, L., Tsybrii, Z., Worobiec, A., Vázquez, C., Palacios, O. M., Stefaniak, E. A. y Van Grieken, R. 2010. Argentinean prehistoric pigments' study by combined SEM/EDX

and molecular spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 75, 1398-1402.

De Benedetto, G. E., Laviano, R., Sabbatini, L. y Zambonin, P. G. 2002. Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery. *Journal of Cultural Heritage* 3, 177-186.

De Faria, D. L. A., Venâncio Silva, S. u De Oliveira, M. T. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(11), 873-878. Eerkens, J. W. 2005. GC-MS analysis and fatty acid ratios of archaeological potsherds from the Western Great Basin of North America. *Archaeometry* 47, 83-102.

Den Dooren De Jong, I. E., Dauvillier, M. y Roman, W. B. 1961. On the formation of adipocere from fats. *Antonie van Leeuwenhoek* 27, 337-361.

Diez Peña, M. 2012. Birding Patagonia, expediciones de aventura, [Figura]. Recuperado de <http://www.birdingpatagonia.com>.

Du, Y., Wang, L., Guo, D., Ma, Z., y Shen, L. 2015. Preparation of Basic Copper Carbonate Microspheres by Precipitation Method. In *2015 6th International Conference on Manufacturing Science and Engineering* 1589-1594. Atlantis Press.

Du, J., Gong, C., Pei, X., Zhao, H. y Xu, X. 2019. Analysis of Triacylglycerols in Castor Oil Through Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Based on Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance-Mass Spectrometry and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal of chromatographic science* 57, 108-115.

Eerkens, J. W. 2005. GC-MS analysis and fatty acid ratios of archaeological potsherds from the Western Great Basin of North America. *Archaeometry* 47, 83-102.

Evershed, R.P. 2008. Organic residue analysis in archaeology: The archaeological biomarker revolution. *Archaeometry* 50, 895-924.

Evershed R. P. Copley M. S., Dickson L., Hansel F. A. 2008. Experimental evidence for the processing of marine animal products and other commodities containing polyunsaturated fatty acids in pottery vessels. *Archaeometry* 50, 101–113.

Fernández, P. M. y Rizzo, F. 2016. Modalidades de uso del bosque de Patagonia y prácticas mortuorias desde la perspectiva del sitio población Anticura (suroeste de Río Negro) *Serie Monográfica y Didáctica* 54, 712-717, número especial *del XIX CNAA*, Instituto Miguel Lillo, Tucumán.

Fiore, D., Maier M., Parera, S., Orquera, L. y Piana, E. 2008. Chemical Analyses of the earliest pigment residues from the uttermost part of the planet (Beagle channel region, Tierra del Fuego, Southern South America. *Journal of Archaeological Science* 35, 3047-3056.

Fiore, D. 2007. The economic side of rock art: Concept on the production of visual images”, *Rock Art Research* 24, 149-160.

Franco, N. V., Guarido, A., Montenegro, T. y Ambrústolo, P. 2012. Variabilidad en la utilización de pigmentos en entierros humanos del holoceno tardío en la cuenca superior del río Santa Cruz (Patagonia Argentina). *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino*. Volumen 17, 11-25.

Frank, A. D., Gheco, L., Halac, E., Mastrangelo, N., Landino, M., Paunero, R. S. y Marte, F. 2020. Variaciones del color. Primeros estudios físicoquímicos de las pinturas rupestres de La María, provincia de Santa Cruz. *Intersecciones en Antropología* 21, 57-70.

Freeman, J. J., Wang, A., Kuebler, K. E., Jolliff, B. L. y Haskin, L. A. 2008. Characterization of natural feldspars by Raman spectroscopy for future planetary exploration. *The Canadian Mineralogist* 46, 1477-1500.

Frost, R. L. 1995. Fourier transform Raman spectroscopy of kaolinite, dickite and halloysite. *Clay Clay Miner* 43:191–195.

Fründ, H. C. y Schoenen, D. 2009. Quantification of adipocere degradation with and without access to oxygen and to the living soil. *Forensic science international* 188, 18-22.

Genestar, C., y Pons, C. 2005. Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis. *Analytical and bioanalytical chemistry* 382, 269-274.

Gheco, L., Tascon, M., Gastaldi, M., Etcheberry, E. A., Pereda, S., Mastrangelo, N., Quesada, M. y Marte, F. (2019). Hidden paintings, forgotten histories: a micro-stratigraphic approach to study coated rock art. *Archaeological and Anthropological Sciences* 11, 5037-5052.

Gomes, H., Pierluigi, R., Holakoei, P., Salomon, T. y Vaccaro, C. 2013. "Identification of pigments used in rock art paintings in GodeRoriso-Ethiopia using Micro-Raman spectroscopy", *Journal of Archaeological Science* 40, 4073-4082.

Gómez Otero, J., Belardi, J. B., Súnico, A. y Taylor R. 1999. Arqueología de cazadores-recolectores en Península Valdés (cosa central de Paatagonia): primeros resultados. En *Soplando en el viento.: Actas de las Terceras Jornadas de Arqueología de la Patagonia*, pp. 393-417. Universidad Nacional del Comahue, Neuquén.

Gómez Otero, J. 2003. Movilidad y contactos en la costa centro-norte de Patagonia argentina en tiempos pre y posthispanicos. En *Las fronteras hispanocriollas del mundo indígena latinoamericano en los siglos XVIII-XIX. Un estudio comparativo*. Compilado por R. Mandrini y C.D. Paz, Pp. 287-312, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires/Universidad Nacional del Comahue/Universidad Nacional del Sur, Artes Gráficas Limay, Neuquén.

Gómez Otero, J. y Stern, C. 2015. Circulación, intercambio y uso de obsidias en la costa de la provincia del Chubut (Patagonia Argentina), durante le holoceno tardío. *Intersecciones en Antropología* 6, 93-108.

Gómez Otero, J. 2007. Recursos, dieta y movilidad en la costa centro-septentrional de Patagonia durante el Holoceno medio y tardío. Tesis para optar al Título de Arqueóloga, Departamento de Antropología, Facultad de Filosofía y Letras, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires. Manuscrito en posesión del autor.

Gómez Otero, J y Belleli, C. 2007. La Patagonia central: poblamientos y culturas en el área de Chubut. *Patagonia Total*, 27-51. BarcelBaires Ediciones S.A, Colombia.

Gómez Otero, J., Constenla, D. y Schuster V. 2014. Análisis de isótopos estables de carbono y nitrógeno y cromatografía gaseosa en cerámica arqueológica del nordeste de la provincia del Chubut (Patagonia Argentina). *Arqueología* 20, 263-284.

Gómez Otero, J. 2008. Arqueología de la costa centro-septentrional de la Patagonia Argentina. En *Arqueología de la costa patagónica. Perspectivas para la conservación*, editado por I. Cruz y S. Caracotche, pp. 72-80. Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Río Gallegos.

Gómez Otero, J. y Dahinten, S. 1997-98. Costumbres funerarias y esqueletos humanos: variabilidad y poblamiento en la costa nordeste de la provincia del Chubut (Patagonia argentina). *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología XXII-XXIII*, 101-124.

Gómez Otero, J. y Dahinten, S. 2008. Bioarqueología de la costa centro-septentrional de Patagonia. En *Arqueología de la costa patagónica. Perspectivas para la conservación*, editado por I. Cruz y S. Caracotche, pp. 82-90. Universidad Nacional de la Patagonia Austral, Río Gallegos.

Gómez Otero, J. 2012. La importancia de rescatar los enterratorios humanos en riesgo: experiencias en el nordeste de la provincia de Chubut. *Cazadores-recolectores del Cono sur. Revista de Arqueología* V, 15-33.

Gómez Otero, J. G., Banegas, A., Fermé, L. C., Goye, M. S., Millán, A. G., Schuster, V., Svoboda, A. y Weiler, N. 2019. Los primeros pobladores humanos: ARQUEOLOGÍA DE LA BAJADA COLOMBO. *Reserva de vida silvestre*, 229-247.

Gozalvez, M. R., Herrmann, C. J. y Zappettini, E. O. 2004. *Minerales Industriales de la República Argentina*.

Gradin, C. J. 1979. Los grabados rupestres de La Angostura de Gaiman (Prov. del Chubut). *Revista del Instituto de Antropología de la Universidad Nacional de Córdoba* VI, 151-159.

Gradin, C. J. 1985. Área de los cazadores meridionales (Pampa-Patagonia). En *Arte Rupestre de la Argentina* por J. Schobinger y C.J. Gradin. Ediciones Encuentro, Madrid.

Grompone, M. A., Sienna, B. y Quilez, J. L. 1990. Fatty acid composition of fats from the Uruguayan fur seal (*Arctocephalus australis* Zimmermann). *Marine mammal science* 6, 48-53.

Guerrero, A. I. y Rogers, T. L. 2017. Blubber fatty acid composition and stratification in the crabeater seal, *Lobodon carcinophaga*. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 491, 51-57.

Guerrero, A. I., Negrete, J., Márquez, M. E. I., Mennucci, J., Zaman, K. y Rogers, T. L. 2016. Vertical fatty acid composition in the blubber of leopard seals and the implications for dietary analysis. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 478, 54-61.

Gunasekaran, S., Anbalagan, G. y Pandi, S. 2006. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* 37, 892-899.

Gurin, M.C, Maier, M., Mazzuca, M., Nillni, A., Gómez Otero, J. 2016a. Identificación de componentes inorgánicos y orgánicos en materiales arqueológicos del nordeste de Chubut. *XIX CNAA Serie Monográfica y Didáctica* 54, 2799–2806.

Gurin, C., Mazzuca, M., Rost, E., Maier, M., Gómez Otero, J. 2016b. Caracterización de componentes orgánicos en materiales arqueológicos pigmentados del nordeste de Chubut. *J. Argent. Chem. Soc.* 103, 1–2.

Gurin, C., Mazzuca, M., Otero, J. G. y Maier, M. S. 2021. Micro-Raman spectroscopy and complementary techniques applied for the analysis of rock art paintings at the archaeological locality La Angostura, lower valley of Chubut River (Patagonia, Argentina). *Archaeological and Anthropological Sciences* 13, 1-21.

Gurin, C., Careaga, V., Gómez Otero, J., Mazzuca, M. y Maier, M.S. 2021. Análisis comparativo de lípidos en pinturas rupestres y rocas soporte de la localidad La Angostura, Chubut, Patagonia, Argentina. *Anuario TAREA* 8, 164-181.

Haller, M. J., Meister, C. M., Monti, A. J. A. y Weiler, N. 2005. Descripción de la hoja geológica 4366-II, Puerto Madryn, Provincia del Chubut. Boletín 289. *Servicio Geológico Minero Argentino*. Buenos Aires.

Helwig, K. (2007). Iron oxide pigments: natural and synthetic. *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, 4, 88.

Hernanz A., Mas, M., Gavilán, B., Hernández, B., 2006. Raman microscopy and IR spectroscopy of prehistoric paintings from Los Murciélagos cave (Zuheros, Córdoba, Spain). *Journal of Raman Spectroscopy* 37, 492-497.

Hernanz, A., Gavira-Vallejo, J. M., Ruiz-López, J. F., Martin, S., Maroto-Valiente, Á., de Balbín-Behrmann, R. y Alcolea-González, J. J. 2012. Spectroscopy of palaeolithic rock paintings from the Tito Bustillo and el Buxu caves, Asturias, Spain. *Journal of Raman Spectroscopy* 43,1644-1650.

Hernanz, A., Chang, J., Iriarte, M., Gavira-Vallejo, J. M., de Balbín-Behrmann, R., Bueno-Ramírez, P. y Maroto-Valiente, A. 2016. Raman microscopy of hand stencils rock art from the Yabrai Mountain, Inner Mongolia Autonomous Region, China. *Appl Physics A* 122, 699.

International Centre for Diffraction Data (ICDD) 1993. Mineral powder diffraction file. Databook, Park Lane. Swarthmore. Pennsylvania, USA, 2389 pp.

Iñiguez, A. M. y Gradin, C. 1977. Análisis mineralógico por difracciones de rayos X de muestras de pinturas de la Cueva de las Manos, Estancia Alto Río Pinturas (Provincia de Santa Cruz). *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología*. Vol. XI; N.S. Buenos Aires. ISSN 0325-2221.

Julien, C. y Massot, M. 2002. Lattice dynamics of manganese oxides and their intercalated compounds. In: Julien C, Pereira-Ramos JP. Momchilov A (eds). *New trends in intercalation compounds for energy storage* 235-252.

Kataura, A. y Kataura, K. 1967. The comparison of lipids between dry and wet types of cerumen. *The Tohoku Journal of Experimental Medicine* 91, 227-237.

Kedrowski, B. L., Crass, B. A., Behm, J. A., Luetke, J. C., Nichols, A. L., Moreck, A. M. y Holmes, C. E. 2009. GC/MS analysis of fatty acids from ancient hearth residues at the Swan Point archaeological site. *Archaeometry* 51, 110-122.

Kimpe, K., Jacobs, P. A. y Waelkens, M. 2001. Analysis of oil used in late Roman oil lamps with different mass spectrometric techniques revealed the presence of predominantly olive oil together with traces of animal fat. *Journal of chromatography A* 937, 87-95.

Kimpe, K., Jacobs, P. A., Waelkens, M. 2002. Mass spectrometric methods prove the use of beeswax and ruminant fat in late Roman cooking pots. *Journal of chromatography A* 968, 151–160.

Kimpe, K., Drybooms, C., Schrevels, E., Jacobs, P. A., Degeest, R. y Waelkens, M. 2004. Assessing the relationship between form and use of different kinds of pottery from the archaeological site Sagalassos (southwest Turkey) with lipid analysis. *Journal of Archaeological Science* 31, 1503-1510.

Koirala, B. y Rosentreter, J. 2009. Examination of prehistoric artifacts via fatty acid methyl ester (FAME) techniques using modern environmental stewardship. *Journal of Archaeological Science* 36, 1229-1242.

L'Heureux, G. L. y Amorosi, T. 2010. El Entierro de Cerro Sota (Magallanes, Chile) a más de setenta años de su excavación. *Magallania* 38, 133-149.

L'Heureux, G. y Barberena, R. 2008. Evidencias bioarqueológicas en patagonia meridional: el sitio Orejas de Burro 1 (Pali Aike, provincia de Santa Cruz). *Intersecciones en Antropología* 9, 11-24.

La Nasa, J., Ghelardi, E., Degano, I., Modugno, F. y Colombini, M. P. 2013. Core shell stationary phases for a novel separation of triglycerides in plant oils by high performance liquid chromatography with electrospray-quadrupole-time of flight mass spectrometer. *Journal of Chromatography A* 1308, 114-124.

Lantos, I., Spangenberg, J. E., Giovannetti, M. A., Ratto, N. y Maier, M. S. 2015. Maize consumption in pre-Hispanic south-central Andes: chemical and microscopic

evidence from organic residues in archaeological pottery from western Tinogasta (Catamarca, Argentina). *Journal of Archaeological Science* 55, 83-99.

Lantos, I., Orgaz, M., Panarello, H. O. y Maier, M. S. 2017. Preliminary molecular evidence of feasting in the Inca site of Fuerte Quemado-Intihuatana, Catamarca, Argentina. *Journal of Archaeological Science: Reports* 14, 580-590.

Lantos, I., Palamarczuk, V., Orgaz, M., Ratto, N. y Maier, M. 2018. Exploring the culinary uses of Santa María and Belén painted vessels from the Late Intermediate Period in Catamarca, Argentina. *Journal of Archaeological Science: Reports* 18, 660-667.

Lantos, I., Careaga, V. P., Palamarczuk, V., Aversente, Y., Bonifazi, E., Petrucci, N. S. y Maier, M. S. 2020. Combined use of gas chromatography and HPLC-ESI-Q-TOF to assess the culinary uses of archaeological Santa María style ceramic vessels from El Colorado (Catamarca, Argentina). *Archaeological and Anthropological Sciences* 12, 121.

Levy, I. K., Tauil, R. N., Valacco, M. P., Moreno, S., Siracusano, G. y Maier, M. S. 2018. Investigation of proteins in samples of a mid-18th century colonial mural painting by MALDI-TOF/MS and LC-ESI/MS (Orbitrap). *Microchemical Journal* 143, 457-466.

Lísa, M. y Holčapek, M. 2008. Triacylglycerols profiling in plant oils important in food industry, dietetics and cosmetics using high-performance liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1198, 115-130.

Luna Pont C. A., Scandroglío L., de Luna Pont M. G., Gilardino M. I. y Aranda R. 1970a. Aportes para el conocimiento del Arte Rupestre Patagónico. *Yacimiento de Angostura I- Provincia del Chubut*. IDES, UNS, Comisión de Investigaciones Arqueológicas- Área Arte Rupestre, Trelew.

Luna Pont C., Gilardino M. I., Ferrari R., Scandroglío R. y de Luna Pont M. G. 1970b. Aporte para el conocimiento del arte rupestre Patagónico. *Yacimiento de Piedra Grande I, Prov. del Chubut*. Biblioteca UNPSJB, Trelew.

Luna Pont C., Van Haezevelde A. R., Cambra H., Dunrauff C., Ferrari R., Scandroglío R., Luna Pont M. G., Martínez M. E., Gilardino M. I., Aranda R. y González de

Bonorino M. L. 1970c. Aporte para el conocimiento del arte rupestre Patagónico. *Yacimiento de Piedra Grande II*, Prov. del Chubut. Biblioteca UNPSJB, Trelew.

Maggetti, M. 2006. Archaeometry: quo vadis? *Geological Society, London, Special Publications* 257, 1-8.

Maier, M. S., De Faria, D. L., Boschín, M. T., y Parera, S. D. 2005. Characterization of reference lipids and their degradation products by Raman spectroscopy, nuclear magnetic resonance and gas chromatography-mass spectrometry. *Arkivoc* 2005, 311-318.

Maier M. S., de Faria D. L. A., Boschín M. T., Parera S. D. y del Castillo Bernal M. F. 2007. Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia. *Vibrational Spectroscopy* 44, 182-186.

Makristathis, A., Schwarzmeier, J., Mader, R. M., Varmuza, K., Simonitsch, I., Chavez, J. C., Platzer, W., Unterdorfer, H., Scheithauer, R., Derevianko, A. y Seidler, H. 2002. Fatty acid composition and preservation of the Tyrolean Iceman and other mummies. *Journal of Lipid Research* 43, 2056-2061.

Malainey, M. E. 1997. The reconstruction and testing of subsistence and settlement strategies for the plains, parkland and southern boreal forest.

Malainey M. E, Przybylski R. y Sherriff B. L. 1999a. The effects of thermal and oxidative degradation on the fatty acid composition of food plants and animals of western Canada: implications for the identification of archaeological vessel residues. *Journal of Archaeological Science* 26, 95– 103.

Malainey, M. E., Przybylski, R. y Sherriff, B. L. 1999b. Identifying the former contents of late precontact period pottery vessels from western Canada using gas chromatography. *Journal of Archaeological Science* 26, 425-438.

Malcom, G. T., Bhattacharyya, A. K., Velez-Duran, M., Guzman, M., Oalman, M. C. y Strong, J. P. 1989. Fatty acid composition of adipose tissue in humans: differences between subcutaneous sites. *The American journal of clinical nutrition* 50, 288-291.

Manzano, E., García Atero, J., Dominguez Vidal, A., Ayora Cañada, M. J., Capitán Vallvey, L. F. y Navas, N. 2012. Discrimination of aged mixtures of lipidic paint binders by Raman spectroscopy and chemometrics. *Journal of Raman Spectroscopy* 43, 781-786.

Marón, C. F., Budge, S. M., Ward, R. E., Valenzuela, L. O., Di Martino, M., Ricciardi, M., Sironi, M., Uhart, M., Seger, J. y Rowntree, V. J. 2020. Fatty acids and stable isotopes ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) in southern right whale *Eubalaena australis* calves in relation to age and mortality at Península Valdés, Argentina. *Marine Ecology Progress Series* 646, 189-200.

Martínez, G., Bayala, P., Flensburg, G., y López, R. 2006. Análisis preliminar de los entierros humanos del sitio Paso Alsina 1 (Partido de Patagones, Provincia de Buenos Aires). *Intersecciones en Antropología* 7, 95-108.

Martínez, G. 2008/09. Arqueología del curso inferior del río Colorado: estado actual del conocimiento e implicaciones para la dinámica poblacional de cazadores-recolectores pampeano-patagónicos. *Cazadores-recolectores del Cono Sur. Revista de Arqueología* 3, 71-92.

Masaferro, G. I., Arrigoni, G. I., Boschín, M. T., Fernández, M. M., Crivelli, E. A. y Cordero, J. A. 2012. Indicadores de tecnología y etnodinamia: el análisis de pigmentos en el paraje arqueológico Comallo Arriba, provincia de Río Negro, Argentina. *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino* 17, 117-127.

Mateos, L. D., Cosano, D., Osuna, S. y Ruiz, J. R. 2016. Nuevos análisis de pigmentos por espectroscopia Raman: villa romana de Priego de Córdoba y Cerro de las Cabezas de Fuente Tójar (Córdoba) y entorno. *Antiquitas* 28, 109-118.

Mazzuca, M. y Balzaretto, V. T. 2003. Fatty acids, sterols and other steroids from seeds of Patagonian *Prosopis* species. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83, 1072-1075.

Mayyas, A. S. 2018. Organic residues in ancient pottery sherds from sites in Jordan. *Mediterranean Archaeology & Archaeometry* 18, 1.

Mécola, Q. V., Sherón, L., Chipana, J. y Calcino, R. 1996. Estudio preliminar del aceite de lobo marino (*Arctocephalus australis*). *Ciencia y Desarrollo* 4, 7-19.

Menghin, O. F. A. 1957. Estilos de arte rupestre de Patagonia. *Acta Prehistórica* I. Buenos Aires.

Millan, A. G. y Dahinten, S. 2019. La Colección Bioantropológica del norte de Chubut (Secretaría de Cultura de Chubut/IDEAUS-CONICET): Integración, conservación e investigación. *Arqueología de la Patagonia: El pasado en las arenas*, 205-213.

Moretto, L. M., Orsega, E. F. y Mazzocchin, G. A. 2011. Spectroscopic methods for the analysis of celadonite and glauconite in Roman green wall paintings. *Journal of Cultural Heritage* 12, 384-391.

Mottram, H. R., Crossman, Z. M. y Evershed, R. P. 2001. Regiospecific characterisation of the triacylglycerols in animal fats using high performance liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *Analyst* 126, 1018-1024.

Müller, C. M., Pejčić, B., Esteban, L., Delle Piane, C., Raven, M. y Mizaikoff, B. 2014. Infrared attenuated total reflectance spectroscopy: an innovative strategy for analyzing mineral components in energy relevant systems. *Scientific reports* 4, 6764.

Munsell® Soil Color Charts 1994. Macbeth Division of Kollmorgen Instruments Corporation.

Nevin, A., Osticioli, I., Anglos, D., Burnstock, A., Cather, S., Castellucci, E., 2007. Raman spectra of proteinaceous materials used in paintings: a multivariate analytical approach for classification and identification. *Analytical chemistry* 79, 6143-6151.

O Grahl-Nielsen, O., Krakstad, J. O., Nottestad, L. y Axelsen, B. E. 2010. Dusky Dolphins *Lagenorhynchus obscurus* and cape fur seals *Arctocephalus pusillus pusillus*: fatty acid composition of their blubber and prey species. *African Journal of Marine Science* 32, 187-196.

Olivares, M., Castro, K., Corchón, M. S., Gárate, D., Murelaga, X., Sarmiento, A., y Etxebarria, N. 2013. Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock paintings: the case of La Peña Cave in San Roman de Candamo (Asturias, Spain). *Journal of Archaeological Science* 40, 1354-1360.

Ospitali, F., Smith, D. C., Lorblanchet, M., 2006. Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the Wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France. *J. Raman Spectrosc.* 37, 1063-1071

Ospitali, F., Bersani, D., Di Lonardo, G. y Lottici, P. P. 2008. 'Green earths': vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* 39, 1066-1073.

Osticioli, I., Nevin, A., Anglos, D., Burnstock, A., Cather, S., Becucci, M., Fotakis, Costas, Castellucci, E. y 2008. Micro-Raman and fluorescence spectroscopy for the assessment of the effects of the exposure to light on films of egg white and egg yolk. *Journal of Raman Spectroscopy* 39, 307-313.

Ozán, I. L., Oriolo, S., L'Heureux, G. L., y Schmidt B. 2019. Minerales para los muertos: yeso y hematita en entierros prehispánicos de Patagonia meridional. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 77, 260-270.

Ozán, I. L., Oriolo, S., Castro, M. A. y Latorre, A. 2020. Raman spectroscopy in experimental rock art: Improving the study of ancient paintings. *Journal of Raman Spectroscopy* 51, 2272-2289.

Phinney, S. D., Stern, J. S., Burke, K. E., Tang, A. B., Miller, G. y Holman, R. T. 1994. Human subcutaneous adipose tissue shows site-specific differences in fatty acid composition. *The American journal of clinical nutrition* 60, 725-729.

Podestá, M. M., Paunero, R. y Rolandi, D. 2005. *El arte rupestre de Argentina Indígena. Patagonia*. Coordinado por Rodolfo Rafino, Academia Nacional de la Historia.

Politis, G., Barrientos, G. y Scavuzzo, C. 2014. Los entierros humanos de Arroyo Seco 2. En: *Estado Actual De Las Investigaciones en el Sitio Arqueológico Arroyo Seco 2 (Partido De tres Arroyos, Provincia de Buenos Aires, Argentina)*, Buenos Aires: Altuna. 329-370.

Prado, W. 2013. Registros Ecológicos de la Comunidad, [Figura]. Recuperado de <http://www.ecoregistros.org>.

Price T. D. y Burton J. H. 2012. *An Introduction to archaeological chemistry*. Springer, New York, Dodrecht, Heidelberg, London.

Prieto, A. 1991. Cazadores tempranos y tardíos en Cueva del lago Sofía 1. *Anales del Instituto de la Patag Sesgos tafonómicos y dinámica demográfica en poblaciones cazadoras-recolectoras del pasado*.

Prieto-Taboada, N., Gómez-Laserna, O., Martínez-Arkarazo, I., Olazabal, M. A., y Madariaga, J. M. 2014. Raman spectra of the different phases in the CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Analytical chemistry* 86, 10131-10137.

Prinsloo, L. C., Barnard, W., Meiklejohn, I. y Hall, K. 2008. The first Raman spectroscopic study of San rock art in the Ukhahlamba Drakensberg Park, South Africa. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* 39, 646-654.

Prinsloo, L. C., Tournié, A., Colomban, P., Paris, C. y Bassett, S. T. 2013. In search of the optimum Raman/IR signatures of potential ingredients used in San/Bushman rock art paint. *J Archaeol Sci* 40, 2981-2990.

Regert, M., Garnier, N., Decavallas, O., Cren-Olivé, C. y Rolando, C. 2003. Structural characterization of lipid constituents from natural substances preserved in archaeological environments. *Measurement science and technology* 14, 1620-1630.

Regert, M. 2011. Analytical strategies for discriminating archeological fatty substances from animal origin. *Mass spectrometry reviews* 30, 177-220.

Ritterbach, L. y Becker, P. 2020. Temperature and humidity dependent formation of  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x= 0... 2$ ) phases. *Global and Planetary Change* 187, 103132.

Rosi, F., Daveri, A., Doherty, B., Nazzareni, S., Brunetti, B. G., Sgamellotti, A., y Miliani, C. 2010. On the use of overtone and combination bands for the analysis of the  $\text{CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$  system by mid-infrared reflection spectroscopy. *Applied spectroscopy* 64, 956-963.

Romanus K., Poblome J. y Verbeke K. 2007. An evaluation of analytical and interpretative methodologies for the extraction and identification of lipids associated with pottery sherds from the site of Sagalassos, Turkey. *Archaeometry* 49,729–747.

Rousaki, A., Bellelli, C., Carballido Calatayud, M., Aldazabal, V., Custo, G., Moens, L., Vandenabeele, P. y Vázquez, C. 2015. Micro-Raman analysis of pigments from hunter–gatherer archaeological sites of North Patagonia (Argentina). *Journal of Raman Spectroscopy* 46, 1016-1024.

Rousaki, A., Vázquez, C., Aldazabal, V., Bellelli, C., Carballido Calatayud, M., Hajduk, A., Vargas, E., Palacios, O., Vandenabeele, P. y Moens, L. 2017. The first use of portable Raman instrumentation for the in situ study of prehistoric rock paintings in Patagonian sites. *Journal of Raman Spectroscopy* 48, 1459-1467.

Rousaki, A., Vargas, E., Vázquez, C., Aldazabal, V., Bellelli, C., Calatayud, M. C., Hajduk, A., Palacios, O. Moens, L. y Vandenabeele, P. 2018. On-field Raman spectroscopy of Patagonian prehistoric rock art: Pigments, alteration products and substrata. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.

Saadoun, A. y Cabrera, M. C. 2008. A review of the nutritional content and technological parameters of indigenous sources of meat in South America. *Meat Science* 80, 570-581.

Saliu, F., Modugno, F., Orlandi, M. y Colombini, M. P. 2011. HPLC–APCI-MS analysis of triacylglycerols (TAGs) in historical pharmaceutical ointments from the eighteenth century. *Analytical and bioanalytical chemistry* 401, 1785-1800.

Saliu, F., Degano, I. y Colombini, M. P. 2014. Identification of triacylglycerols in archaeological organic residues by core-shell reversed phase liquid chromatography coupled to electrospray ionization-quadrupole-time of flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1346, 78-87.

Scheinsohn, V., Dahinten, S. L., Gómez Otero, J., Rizzo, F., Leonardt, S., Tchilinguirían, P., Millán, A. G., Kuperszmit, N., Gonzalez, M. C. y Beroqui, B. 2017. La antigüedad de la ocupación humana en el centro-oeste del Chubut: nuevos datos del valle del Genoa. *Arqueología* 23, 27-42.

Schuster, V. 2014. La organización tecnológica de la cerámica de cazadores-recolectores. Costa norte de la Provincia del Chubut (Patagonia Argentina). *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* XXXIX, 203-231.

Schuster, V. 2015. Cerámica arqueológica de la costa, valle y meseta de la provincia del Chubut (Patagonia Argentina): estudio comparativo preliminar de la composición de las pastas a través de la petrografía. *Intersecciones en Antropología* 16, 353-366.

Schuster, V. 2019. Potencial fuente de aprovisionamiento de pigmentos rojos y ocres en la costa norte del Chubut (Patagonia Argentina). En *Arqueología de la Patagonia: El pasado en las arenas*, 623-633.

Sepúlveda, M. 2021. Making visible the invisible. A microarchaeology approach and an Archaeology of Color perspective for rock art paintings from the southern cone of South America. *Quaternary International* 572, 5-23.

Shoval, S., Champagnon, B. y Panczer, G. 1997. The quartz-cristobalite transformation in heated chert rock composed of micro and crypto-quartz by micro-Raman and FT-IR spectroscopy methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 50, 203-213.

Sola, P., Yacobaccio, H. D., Rosenbusch, M., Alonso, M. S., Maier, M. S., Vázquez, C. y Catá, M. P. 2013. Hematita vs. arcillas: su potencial como pigmentos rojos y su uso en tres sitios de la puna jujeña (Argentina). *Boletín del museo chileno de arte precolombino* 18, 67-83.

Spades, S. y Russ, J. 2005. GC–MS analysis of lipids in prehistoric rock paints and associated oxalate coatings from the Lower Pecos region, Texas. *Archaeometry* 47, 115-126.

Spangenberg, J. E., Jacomet, S. y Schibler, J. 2006. Chemical analyses of organic residues in archaeological pottery from Arbon Bleiche 3, Switzerland—evidence for dairying in the late Neolithic. *Journal of Archaeological Science* 33, 1-13.

Stagi, L., Carbonaro, C. M., Corpino, R., Chiriu, D. y Ricci, P. C. 2015. Light induced TiO<sub>2</sub> phase transformation: correlation with luminescent surface defects. *physica status solidi (b)* 252, 124-129.

Steele, V. J., Stern, B. y Stott, A. W. 2010. Olive oil or lard? Distinguishing plant oils from animal fats in the archeological record of the eastern Mediterranean using gas chromatography/combustion/isotope ratio mass spectrometry. *Rapid communications in Mass spectrometry* 24, 3478-3484.

Stern, C. R. 2017. Obsidian sources and distribution in Patagonian, southernmost Sur America. *Quaternary International* 468 A, 190-205.

Stránský, K., Valterová, I., Kofroňová, E., Urbanová, K., Zarevúcka, M. y Wimmer, Z. 2011. Non-polar lipid components of human cerumen. *Lipids* 46, 781-788.

Súnico, A., Bouza, P. y Valle, H. D. 1996. Erosion of subsurface horizons in northeastern Patagonia, Argentina. *Arid Land Research and Management* 10, 359-378.

Tascon, M., Mastrangelo, N., Gheco, L., Gastaldi, M., Quesada, M., y Marte, F. 2016. Micro-spectroscopic analysis of pigments and carbonization layers on prehispanic rock art at the Oyola's caves, Argentina, using a stratigraphic approach. *Microchemical Journal* 129, 297-304.

Tomasini, E. P., Halac, E. B., Reinoso, M., Di Liscia, E. J. y Maier, M. S. 2012a. Micro-Raman spectroscopy of carbon-based black pigments. *Journal of Raman Spectroscopy* 43, 1671-1675.

Tomasini E., Siracusano G. y Maier M. S. 2012b. Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment. *Microchem J* 102, 28-37.

Tomasini, E., Palamarczuk, V., Zalduendo, M. M., Halac, E. B., López, J. M. P. y Fuertes, M. C. 2020. The colors of San José pottery from Yocavil valley, Argentine northwest. Strategy for the characterization of archaeological pigments using non-destructive techniques. *Journal of Archaeological Science: Reports* 29, 102123.

Tomasini, E., Rodríguez, D. C., Gomez, B. A., de Faria, D. L., Landa, C. R., Siracusano, G. y Maier, M. S. 2016. A multi-analytical investigation of the materials and painting technique of a wall painting from the church of Copacabana de Andamarca (Bolivia). *Microchemical Journal* 128, 172-180.

Tomasini, E. P., Cárcamo, J., Rodríguez, D. M. C., Careaga, V., Gutiérrez, S., Landa, C. R., Sepúlveda, M., Guzman, F., Pereira, M., Siracusano, G. y Maier, M. S. 2018. Characterization of pigments and binders in a mural painting from the Andean church of San Andrés de Pachama (northernmost of Chile). *Heritage Science* 6, 61.

Tournié, A., Prinsloo, L. C., Paris, C., Colomban, P. y Smith, B. 2011. The first in situ Raman spectroscopic study of San rock art in South Africa: procedures and preliminary results. *Journal of Raman spectroscopy* 42, 399-406.

Vázquez C., Albornoz A., Hajduk A., Maury A.M. y Boeykens S. 2008a. Patrimonio Rupestre en el Alero El Maqui, Valle Encantado, Patagonia: Caracterización Química Inorgánica de Pigmentos. *Las ciencias exactas aplicadas- Patrimonio Cultural*.

Vázquez C., Maier, M. S., Parera, S. D., Yacobaccio, H. y Solá, P. 2008b. Combining TXRF, FT-IR and GC-MS information for identification of inorganic and organic components in black pigments of rock art from Alero Hornillos 2 (Jujuy, Argentina). *Anal Bional Chem* 391,1381-1387.

Wainwright, I. N., Helwig, K., Podestá, M. M. y Bellelli, C. 2000. Analysis of pigments from rock painting sites in Rio Negro and Chubut Provinces. En *Arte en las rocas: arte rupestre, menhires y piedras de colores an Argentina*. Tomo homenaje a Carlos J.

Gradin, trabajos presentados al Simposio 6 "Nuevos estudios del arte rupestre en Sudamérica" del congreso internacional de arte rupestre, Cochabamba, Bolivia, 203-206.

Wainwright, I. N. M., Helwig, K., Rolandi, D. S., Gradin, C., Podestá, M. M., Onetto, M. y Aschero, C. 2002(a). Rock paintings conservation and pigment analysis at Cueva de las Manos and Cerro de los Indios, Santa Cruz (Patagonia), Argentina. 13th. *Triennial Meeting Río de Janeiro Preprints*; Tomo II, 582-589.

Wainwright, I. N., Helwig, K., Rolandi, D. S., Aschero, C. A., Gradin, C., Podesta, M. M., Onetto, M. y Bellelli, C. 2002(b). Identification of pigments from rock painting sites in Argentina. En *L'art avant l'histoire: la conservation de l'art préhistorique*, 15-24.

Whelton, H. L., Hammann, S., Cramp, L. J., Dunne, J., Roffet-Salque, M. y Evershed, R. P. 2021. A call for caution in the analysis of lipids and other small biomolecules from archaeological contexts. *Journal of Archaeological Science* 132, 105397.

Woods, V. B. y Fearon, A. M. 2009. Dietary sources of unsaturated fatty acids for animals and their transfer into meat, milk and eggs: A review. *Livestock Science* 126, 1–20.

Yamada, K. y Ishiwatari, R. 1999. Carbon isotopic compositions of long-chain n-alkanes in the Japan Sea sediments: implications for paleoenvironmental changes over the past 85 kyr. *Organic Geochemistry* 30, 367-377.

Zoppi, A., Signorini, G. F., Lucarelli, F. y Bachechi, L. 2002. Characterization of painting materials from Eritrea rock art sites with non-destructive spectroscopic techniques. *J Cult Herit* 3, 299–308.

Zygadlo, J. A. y Guzman, C. A. 1991. Phytochemical variation in *Condalia microphylla* (Rhamnaceae). *Plant systematics and evolution* 174, 3-4.