

NOTA

UNA APROXIMACIÓN A LA TRANSFORMACIÓN DE RECURSOS EN PIEDRAS BLANCAS (AMBATO, CATAMARCA, S X-XI DC) DESDE LOS ANÁLISIS QUÍMICOS

*Francisco Pazzarelli**

INTRODUCCIÓN

Este trabajo presenta los análisis de Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas (GC/MS) realizados sobre objetos de cerámica (vasijas y pipa) del sitio Piedras Blancas (Ambato, Catamarca, siglos X-XI d.C.), con el objeto de discutir los posibles recursos manejados y transformados en ellos. La técnica de GC-MS, utilizada en arqueología desde hace más de una década (por ej., Evershed 1993), resulta del acoplamiento de una técnica separativa (GC) con otra dedicada a la determinación estructural (MS), que permite la identificación de los residuos lipídicos contenidos en las paredes de las vasijas (entre otros, Sánchez Vizcaíno y Cañabate Guerrero 1998). Estos datos son aquí vinculados con la información contextual de las excavaciones realizadas en el sitio desde hace más de diez años (Laguens 2006; Gastaldi 2010).

Piedras Blancas está conformado por un sector residencial, con recintos, patios y galerías, y por un sector monticular (dimensiones 80 m x 100 m). Distintas investigaciones han permitido conocer las actividades (domésticas, artesanales, rituales) llevadas a cabo en el lugar, con el objetivo de profundizar en la comprensión del proceso de diferenciación social que acaeció en Ambato desde el siglo VI d.C., con el desarrollo de la denominada cultura de “La Aguada” (Laguens 2006). Las muestras aquí analizadas provienen de excavaciones realizadas entre los años 2005 y 2008 en una habitación techada (Recinto F) y en una galería adosada a ésta (Recinto G). En el Recinto F se identificó el piso donde apoyaban múltiples hallazgos y estructuras (fogones, vasijas para cocción y almacenamiento, vasijas con pigmentos, estructuras para sostén de vasijas), que correspondían a un momento de uso coetáneo y que fueron aplastados por el derrumbe de los techos incendiados y de los muros. El Recinto G es un espacio semiabierto, techado en su porción lateral este y comunicado con la habitación mediante un vano de acceso. Aquí se identificó una banqueta donde apoyaban gran cantidad de vasijas, también aplastadas por los derrumbes. En el centro del espacio existía un poste y una gran vasija que contenía frutos de chañar (*Geoffroea decorticans*), que se incendiaron junto con el techo. Estos contextos corresponden al final de la ocupación del sitio, ubicada cronológicamente entre los siglos X-XI d.C. (Marconetto 2007).

* Museo de Antropología. Facultad de Filosofía y Humanidades, Universidad Nacional de Córdoba, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. E-mail: fpazzarelli@hotmail.com

MATERIALES Y MÉTODOS

Los fragmentos cerámicos analizados fueron seleccionados durante la excavación y conservados en papel metalizado. En el laboratorio se les retiró el sedimento adherido antes de raspar las superficies a analizar. Tres muestras de vasijas (vinculadas al almacenamiento, la cocción y el consumo) y una de pipa modelada (muestras 1, 3, 4 y 6, ver figura 1) se seleccionaron por poseer residuos adheridos en su superficie interna (pátinas o incrustaciones carbonizadas), los cuales fueron raspados y analizados¹; una vasija (muestra 2) fue seleccionada y muestreada por poseer un desgaste pronunciado en su interior; y una última muestra (5) fue extraída de un vaso modelado, manufacturado en cerámica reductora, ya que sobre esta clase de objetos la información respecto de sus posibles usos aún es escasa. En estos casos se rasparon las superficies internas de los fragmentos.

Cada muestra se extrajo con una mezcla de cloroformo:metanol (2:1) a temperatura ambiente bajo sonicación. Este procedimiento se repitió dos veces y los extractos se unificaron y se evaporaron en un evaporador rotatorio en el caso de los fragmentos, y bajo nitrógeno en el caso de los polvos productos de los raspados. Los extractos fueron saponificados por calentamiento a 70° C con una solución de KOH 4% en MeOH durante una hora. Luego de enfriar a temperatura ambiente se agregó agua destilada, se acidificó con HCl 2N y se extrajo la mezcla de ácidos grasos (AG) libres con dietil éter. Luego, se evaporó la fase etérea bajo corriente de N, se añadió una solución 20% de BF₃ en MeOH y se calentó a 100° C durante tres minutos. Se enfrió a temperatura ambiente y se extrajo con hexano para obtener los ésteres metílicos de los AG. La fase de hexano fue evaporada bajo corriente de N. En el caso del residuo de pipa, otra porción de muestra fue tratada para la identificación de alcaloides presentes en el género *Anadenanthera* (cebil). En este caso, la muestra fue extraída mediante MeOH con sonicación a temperatura ambiente. La solución fue centrifugada. Se separó el líquido sobrenadante y se evaporó el solvente bajo N. El residuo se trató con una solución de HCl 5% en agua. La solución acuosa se centrifugó y el sobrenadante se alcalinizó con una solución saturada de bicarbonato de sodio hasta pH 10 y luego se extrajo con éter etílico. Se separó la fase orgánica y se secó con sulfato de sodio anhidro. Se filtró y evaporó a sequedad bajo N. Los análisis de GC/MS se realizaron utilizando un sistema combinado Thermo Scientific EM/DSQ II, equipado con una columna TR-5ms (30m x 0,25mm). En el primer caso, el programa de temperaturas comprendía un calentamiento a 60°C durante un minuto, con posterior calentamiento a 15°C/minuto hasta llegar a los 280° C. En el segundo caso, se realizó un calentamiento a 80°C durante dos minutos, con posterior calentamiento a 15°C/minuto hasta llegar a los 280 °C, manteniéndose esta temperatura durante cinco minutos.

RESULTADOS

Muestra 1 (recinto G): vasija restringida, de contorno compuesto, subglobular, alisada en ambas superficies, de cocción oxidante. Posee decoración con pintura negra y blanca, y manchas de hollín que sugieren que estuvo sobre el fuego, aunque también pudo ser afectada por los incendios del techo. En su perfil lipídico (Figura 1, en todos los casos) se identificó la presencia mayoritaria de AG insaturados y de cadena larga (18:1; 18:2), que se caracterizan por su inestabilidad y degradación en el tiempo (Sánchez Vizcaíno y Cañabate Guerrero 1998), por lo que su presencia indica una buena conservación de la muestra (ver Abundancias relativas en Figura 1, para todos los casos). Se registraron también AG ramificados de número impar (17:0, 19:0), característicos de las grasas de rumiantes (como los camélidos) debido a la particularidad de su proceso digestivo (Dudd *et al.* 1998; Spangenberg *et al.* 2006). En ocasiones, estos AG son indicadores de acción bacteriana, pero las buenas condiciones de conservación ya señaladas nos permiten reforzar la primera interpretación (grasas animales). Sumado a esto se registra ácido palmítico (16:0) en

proporciones mayores a las de ácido esteárico (18:0), algo común en la degradación de grasas animales (Spangenberg *et al.* 2006); si bien esto no es un indicador definitivo, es interesante señalar que en grasa de ñandú y médula de guanaco se registra la presencia mayoritaria de ácidos palmíticos (16:0) y oleico (18:1) (Maier *et al.* 2007); mientras que en carne de guanaco se registraron, además, otros de cadena larga (16:0, 18:0; 18:1, 18:2n6, 18:3n3, 20:4n6, 22:6n3) (Frère *et al.* 2010), algunos de los cuales (18:0, 18:1, 18:2) también están presentes en nuestra muestra. Por último, la presencia mayoritaria de ácidos oleico (18:1) y linoleico (18:2) sugiere la posibilidad de una tendencia hacia recursos de origen vegetal. La presencia de hidrocarburos en esta muestra y en la siguiente puede remitir a una contaminación proveniente de las bolsas plásticas en donde los paquetes de papel metalizado fueron guardados y transportados.

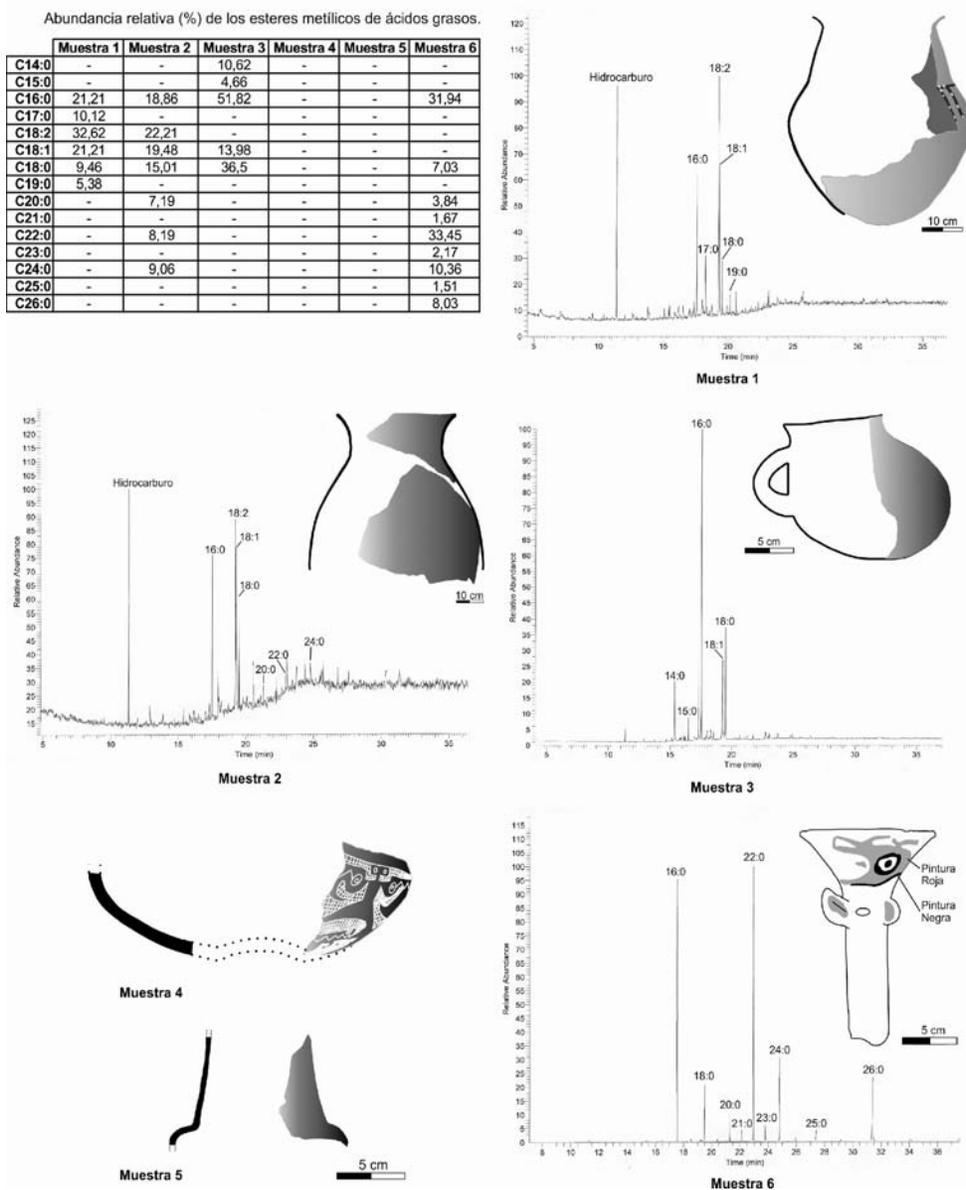


Figura 1. Cromatogramas y abundancias relativas (%) de los ácidos grasos identificados en cada muestra

Muestra 2 (recinto G): vasija restringida subglobular, de cuello evertido, manufacturada en una pasta de cocción oxidante. Posee un pronunciado desgaste en su superficie interna que ha dejado el antiplástico sobresaliendo, lo que ha sido relacionado con procesos de fermentación de bebidas (Laguens *et al.* 2008; Gastaldi 2010). Todos los compuestos identificados en el análisis son comunes en muchos recursos vegetales y animales, aunque debemos notar aquí la ausencia de AG ramificados de número impar (característicos de grasas de rumiantes) presentes en la muestra anterior. Por otro lado, la abundancia relativa de los AG linoleico (18:2) y oleico (18:1) y la presencia de otros de cadena larga (20:0, 22:0, 24:0) permite proponer como hipótesis una posible tendencia hacia los recursos vegetales que deberá ser confirmada con nuevos análisis (Marta Maier, comunicación personal).

Muestra 3 (recinto F): vasija restringida de contorno inflexionado y perfil asimétrico (calceiforme), manufacturada en una pasta de cocción oxidante. Presenta rastros de hollín y evidencias de haber estado sobre el fuego. El residuo se presentaba como una pátina oscura adherida a la superficie interna cercana a la base. Se registra un conjunto de AG comunes en muchas grasas de origen animal y vegetal, aunque la presencia de un ácido ramificado de número impar (15:0) puede referir, como ya señalamos, a grasas de rumiantes (Dudd *et al.* 1998; Spangenberg *et al.* 2006). Aquí también debe ser considerada la posibilidad de acción bacteriana, aunque la presencia de un AG insaturado (18:1) nos indica una buena preservación.

Muestras 4 y 5 (recinto G): La primera muestra proviene de un fragmento de puco o escudilla, grabado en su superficie externa. La segunda corresponde a un fragmento de vaso modelado. Las piezas se manufacturaron en una pasta muy homogénea, de cocción reductora, y poseen poca porosidad. Presentan un pulido externo y un alisado interno. En ningún caso se identificaron picos correspondientes a AG.

Muestra 6 (recinto F): hornillo y fragmento de tubo de pipa, confeccionado en una pasta de cocción oxidante. Se encuentra modelado y con pintura poscocción. El residuo estaba carbonizado, adherido al interior del tubo. Se registra la presencia de ácidos palmítico (16:0) y esteárico (18:0) y un conjunto de AG de cadena larga comunes en muchos recursos vegetales y animales. Los ácidos lignocérico (24:0) y cerótico (26:0) son característicos de la cera y miel de abejas, aunque no se registraron alcoholes de cadena larga esperables en este tipo de compuestos. La identificación de alcaloides del género *Anadenanthera* resultó negativa.

DISCUSIÓN Y CONSIDERACIONES FINALES

Los resultados expuestos refieren a la presencia combinada de recursos de origen vegetal y animal en casi todos los casos. La información contextual y el análisis de materiales nos permiten afinar algunas de estas interpretaciones y proponer hipótesis.

1. La identificación de compuestos que sugieren la presencia de grasas animales (de ¿camélidos?) puede vincularse a las frecuentes prácticas de trozamiento y extracción de médula que ya han sido constatadas en los análisis zooarqueológicos del sitio, los cuales permitieron proponer que el método usual de cocción habría sido el hervido (Dantas 2010). No obstante, la presencia de grasas animales no sólo refiere a transformaciones con fines alimenticios, ya que el análisis de pigmentos recuperados en Piedras Blancas sugiere el uso de grasas como aglutinantes y la posibilidad de que los minerales se hayan cocinado en una etapa previa a la pintura (Galván Josa 2010). Al respecto, es sugerente que uno de estos pigmentos fuera hallado dentro de una vasija fracturada por la caída del techo del Recinto F, cercana a la vasija calceiforme (muestra 3), cuyo perfil lipídico podría vincularse con grasas animales.

2. El desgaste de la superficie interna de la muestra 2, relacionado con procesos de fermentación de bebidas, tales como chicha (Laguens *et al.* 2008; Gastaldi 2010), ha sido registrado en distintas vasijas del sitio y algunas de ellas asociadas a estructuras de sostén, lo que sugiere un

emplazamiento con fines de almacenamiento o fermentación (Gastaldi 2010). A ello se suma el análisis isotópico realizado sobre el contenido carbonizado de una vasija globular (recinto F), que presenta un desgaste interno similar al analizado aquí: su valor de $\delta^{13}\text{C}$ (-12.2) fue consistente con el valor arrojado por *Zea mays* recuperado también en el sitio (-12.1). Si bien las dificultades de la identificación de maíz mediante GC-MS en muestras arqueológicas ya han sido expuestas por algunos autores (entre otros, Reber y Evershed 2004), creemos que la presencia de AG insaturados y otros de cadena larga pueden estar sugiriendo un origen vegetal que debería seguir indagándose con nuevos análisis.

3. La ausencia de residuos en las muestras 4 y 5 (escudilla y vaso modelado) nos sugiere dos hipótesis que guiarán los nuevos análisis: a) las características de la pasta (menos porosas que las de cocción oxidante) disminuyen la absorción de las sustancias, lo cual afecta las posibilidades de identificarlas en el presente; b) esta absorción diferencial estuvo mediada por los usos concretos en los que participaron estos objetos (presentar y consumir comidas y bebidas), con menos posibilidad de absorber sustancias que en el caso de vasijas destinadas a la cocción o al almacenamiento. Una posibilidad sería que los objetos no estuvieran en contacto con recursos de este tipo, pero los análisis contextuales y de huellas de uso sugieren usos vinculados a eventos de comensalidad que apoyan las primeras interpretaciones (Gastaldi 2010).

4. En el caso de la pipa, la ausencia de alcaloides y la presencia de una variedad de compuestos que pueden remitir a distintas fuentes vegetales y animales sugieren, por un lado, que nuestras expectativas en torno al consumo de cebil en contextos Aguada deben ser relativizadas a la luz de la evidencia concreta, y quizá reorientar los análisis en busca de compuestos de otras especies con propiedades biodinámicas (tabaco, coca); por otro lado, que la diversidad de recursos implicada en el acto fumatorio puede ser amplia y no sólo vinculada a plantas cuya ingesta tenga este tipo de efectos (Capparelli *et al.* 2006).

5. La presencia de AG insaturados y de cadena larga en varias muestras nos indica buenas condiciones de conservación, lo que nos alienta a la realización de nuevas identificaciones, que planeamos complementar con análisis de microrrestos vegetales y con análisis de GC-MS de las matrices sedimentarias. La posibilidad de vincular estos datos a la información contextual y a los análisis de materiales nos permitirá continuar precisando nuestra comprensión de las distintas prácticas vinculadas al manejo y a la transformación de sustancias que tomaban lugar dentro de un mismo espacio doméstico en Piedras Blancas.

Fecha de recepción: 08/12/2010

Fecha de aceptación: 03/08/2011

AGRADECIMIENTOS

A Andrés Laguens, Bernarda Marconetto y Claudia Amuedo por la lectura de este texto. A Marta Maier por sus sugerencias en la interpretación de los resultados. A Pilar Babot y Natalia Mazzia por sus comentarios sobre el primer manuscrito. Este trabajo se realizó en el marco del subsidio FONCYT-PICT 34558. El contenido es de mi responsabilidad.

NOTAS

¹ El análisis de las muestras mediante GC-MS estuvo a cargo de la Dra. Marta Maier, en la Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a Química Orgánica, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Buenos Aires.

BIBLIOGRAFÍA

- Capparelli, A., M. L. Pochettino, D. Andreoni y R. Iturriza
 2006. Differences between written and archaeological record: The case of plant micro remains recovered at a Northwestern Argentinean Pipe. *Proceedings of the IVth International Congress of Ethnobotany (ICEB 2005)*: 397-406.
- Dantas, M.
 2010. Arqueología de los animales y procesos de diferenciación social en el Valle de Ambato, Catamarca, Argentina. Tesis Doctoral inédita, Facultad de Filosofía y Humanidades, Universidad Nacional de Córdoba.
- Dudd, S. N., M. Regert y R. P. Evershed
 1998. Assessing microbial lipid contributions during laboratory degradations of fats and oils and pure triacylglycerols absorbed in ceramic potsherds. *Organic Geochemistry* 29: 1345-1354.
- Evershed, R. P.
 1993. Biomolecular Archaeology and Lipids. *World Archaeology* 25 (1): 74-93.
- Frère, M. M., D. Constenla, C. Bayón y M. I. González
 2010. Estudios actualísticos sobre recursos silvestres mediante el empleo de análisis químicos. En M. Berón, L. Luna, M. Bonomo, C. Montalvo, C. Aranda y M. Carrera Aizpitarte (eds.), *Mamül Mapu: pasado y presente desde la arqueología pampeana*: 215- 226. Buenos Aires, Libros del Espinillo.
- Galván Josa, V., S. R. Bertolino, A. Laguens, J. A. Riveros y G. Castellano
 2010. X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from the Aguada culture, Argentina. *Microchemical Journal* 96: 259-268.
- Gastaldi, M.
 2010. Cultura Material, Construcción de Identidades y Transformaciones sociales en el Valle de Ambato durante el Primer milenio d.C. Tesis Doctoral inédita, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata.
- Laguens, A.
 2006. Campo y espacio social en el estudio arqueológico de la desigualdad. En C. Gnecco y C. H. Langebaek (eds), *Contra la tiranía tipológica en arqueología: Una visión desde Suramérica*. Universidad de los Andes, Uniandes.
- Laguens, A., F. Pazzarelli y G. Vargas Ibarra
 2008. Análisis experimental: fermentación de chicha de maíz en vasijas cerámicas. Ms.
- Maier M., D. L. A. de Faria, M. T. Boschín, S. D. Parera, M. F. del Castillo Bernal
 2007. Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia. *Vibrational Spectroscopy* 44: 182-186.
- Marconetto, B.
 2007. Aportes de la antracología a la cronología del Valle de Ambato. En M. B. Marconetto, P. Babot y N. Oliszewski (comps.), *Paleoetnobotánica del Cono Sur: estudios de casos y propuestas metodológicas*: 197-218. Córdoba, Ferreyra.
- Reber, E. A. y R. P. Evershed
 2004. Identification of maize in absorbed organic residues: a cautionary tale. *Journal of Archaeological Science* 31: 399-410.
- Sánchez Vizacino, A. y M. L. Cañabate Guerrero
 1998. *Indicadores químicos para la arqueología*. Universidad de Jaén, España.
- Spangenberg, J.E., Jacomet y S., 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.