

Diagénesis ósea en sitios arqueológicos de ambientes fluvio-lacustres del centro-este de Argentina

Juan Manuel Rodríguez, Paula Vitale, Marcela Bax y Ariadna Flores

Recibido el 29 de septiembre de 2023. Aceptado el 11 de diciembre de 2023

RESUMEN

El objetivo general de este trabajo es identificar los principales procesos diagenéticos que contribuyen a la degradación y contaminación del colágeno de los restos faunísticos de sitios arqueológicos emplazados en ambientes fluvio-lacustres. Este problema ha dificultado la realización de fechados radiocarbónicos sobre huesos y, por tanto, la asignación cronológica de las ocupaciones humanas. Se dan a conocer los primeros resultados del análisis diagenético de muestras óseas provenientes de los sitios arqueológicos Cerro Tapera Vázquez, Calera y Las Brusquillas 4, ubicados en el centro-este de Argentina. Se analizó el contenido de proteína, la calidad del colágeno, la porosidad, la cristalinidad, el contenido de carbono/fósforo y el porcentaje de calcita. Los resultados obtenidos indican que la hidrólisis química y la disolución generaron modificaciones en los huesos, lo que condujo a una baja preservación en la cantidad y calidad del colágeno, material fundamental para garantizar la realización de dataciones radiocarbónicas y otros estudios isotópicos.

Palabras clave: Tafonomía; Preservación ósea; Parámetros diagenéticos; Colágeno; Centro-este Argentina.

Bone diagenesis in archaeological sites of fluvial-lacustrine environments of central-east Argentina

ABSTRACT

The aim of this work is to identify the main taphonomic processes that contribute to the degradation and contamination of collagen in faunal remains from archaeological sites located in fluvial-lacustrine environments. This problem has made it difficult to radiocarbon date bones and therefore to chronologically assign human occupations. The first results of the diagenetic analyses of bone samples from the archaeological sites Cerro Tapera Vázquez, Calera and Las Brusquillas 4, located in central-east Argentina, are presented. Protein content, collagen quality, porosity, crystallinity, carbon/phosphorus content and calcite percentage were analyzed. The results indicated that chemical hydrolysis and dissolution generated modifications in the bones, which led to low preservation in the quantity and quality of collagen, a fundamental material to guarantee radiocarbon dating.

Keywords: Taphonomy; Bone preservation; Diagenetic parameters; Collagen; Central-east Argentina.

Juan Manuel Rodríguez. Instituto de Investigaciones Arqueológicas y Paleontológicas del Cuaternario Pampeano (INCUAPA-CONICET), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos (UNCPBA), Facultad de Ciencias Sociales. Av. Del Valle 5737 (CP 7400), Olavarría, Buenos Aires, Argentina. E-mail: juanmanuel.rodriguez@soc.unicen.edu.ar

Paula Vitale. INCUAPA-CONICET-UNCPBA, Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires (CIFICEN-CONICET-CICPBA-UNCPBA), Facultad de Ciencias Sociales y Facultad de Ingeniería. Av. Del Valle 5737 (CP 7400), Olavarría, Buenos Aires, Argentina. E-mail: pvitale@fio.unicen.edu.ar

Marcela Bax. INCUAPA-CONICET-UNCPBA, Facultad de Ciencias Sociales. Av. Del Valle 5737 (CP 7400), Olavarría, Buenos Aires, Argentina. E-mail: marcelabax@hotmail.com

Ariadna Flores. INCUAPA-CONICET-UNCPBA, Facultad de Ciencias Sociales. Av. Del Valle 5737 (CP 7400), Olavarría, Buenos Aires, Argentina. E-mail: floresariadna2014@gmail.com

Intersecciones en Antropología 25(2), julio-diciembre: 189-208. 2024. ISSN-e 1850-373X

<https://doi.org/10.37176/iea.25.2.2024.870>

Facultad de Ciencias Sociales - UNICEN - Argentina

INTRODUCCIÓN

El hueso es una estructura jerárquica multiescalar compuesta por una fase mineral y una fase orgánica. La primera otorga rigidez y dureza, mientras que la segunda brinda elasticidad y resistencia (Rho et al., 1998; Turner-Walker, 2012). La composición original de los huesos puede ser alterada como resultado de diferentes procesos físicos y químicos que ocurren en el contexto de depositación y enterramiento (Turner-Walker, 2012; Kendall et al., 2018). Estos procesos son agrupados bajo el término de diagénesis ósea y su estudio brinda información sobre la preservación e integridad de la microestructura del hueso, sobre las características de los ambientes de depositación y sobre la ocurrencia potencial de sesgos tafonómicos en detrimento de ciertos taxones y unidades anatómicas (Nicholson, 1996; Gutiérrez, 2007; Kendall et al., 2018).

Sobre el hueso actúan distintos factores relacionados con el ambiente de depositación y enterramiento (extrínsecos). Entre estos se destacan la flora y fauna, el pH de los sedimentos, la temperatura, el régimen hidrológico y las actividades antrópicas que se llevan a cabo en el entorno de depositación (Henderson, 1987; Kendall et al., 2018). A su vez, el proceso de alteración diagenética de los huesos puede acelerarse o retrasarse por diferentes factores intrínsecos como su porosidad, densidad, forma, tamaño y propiedades químicas. Ambos conjuntos de factores actúan de manera combinada a lo largo del tiempo, lo que puede influir en la magnitud y extensión de las alteraciones microscópicas en los huesos (Gutiérrez, 2007).

En este trabajo se presentan los primeros resultados del análisis diagenético de muestras óseas procedentes de tres sitios arqueológicos ubicados en contextos fluvio-lacustres de dos ecorregiones del centro-este de Argentina: ecorregión Pampa (sitios Calera, ca. 3400-1500 años AP y Las Brusquillas 4, ca. 3100 años AP) y ecorregión Delta e Islas de los ríos Paraná y Uruguay (sitio Cerro Tapera Vázquez, ca. 600 años AP) (Figura 1). En la elección de estos sitios se tuvo en cuenta su emplazamiento en ambientes fluvio-lacustres, ya que el objetivo general de este trabajo es identificar los principales procesos diagenéticos que contribuyen a la degradación y contaminación del colágeno de los restos faunísticos emplazados en estos ambientes.

La razón primordial que ha motivado a realizar este tipo de estudios es la imposibilidad reiterada

de llevar a cabo dataciones radiocarbónicas sobre muestras óseas procedentes de sitios arqueológicos en ambientes fluvio-lacustres debido, principalmente, a la cantidad insuficiente de colágeno. Además, este tipo de ambiente favorece la contaminación de las muestras por ácidos húmicos y fúlvicos, la cual ha generado en la mayoría de los casos un rejuvenecimiento de la edad real de muerte del organismo (e.g., casos de Paso Otero 5 y Campo Laborde; Martínez, 2006; Martínez y Gutiérrez, 2011; Politis et al., 2019a).

ANTECEDENTES

A partir de la década de 1970, las alteraciones óseas macroscópicas han sido uno de los principales focos de interés en los estudios tafonómicos de contextos paleontológicos y arqueológicos (Behrensmeyer y Kidwell, 1985; Lyman, 1994; entre otros), mientras que, los análisis diagenéticos han tenido un desarrollo menor. A mediados de la década de 1990, Hedges et al. (1995) publicaron el primer informe sobre una serie de parámetros para medir la diagénesis ósea. Estos investigadores trabajaron con conjuntos óseos procedentes de diferentes yacimientos arqueológicos, con el fin de establecer la relevancia de los distintos parámetros para identificar los efectos del entorno y el tiempo de enterramiento (Hedges et al., 1995). A partir del año 2000, aumentó notablemente la producción científica a nivel global sobre cuestiones vinculadas con la degradación del colágeno y del ADN y el ataque microbiano de los huesos (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000; Turner-Walker, 2012; Kendall et al., 2018; entre otros).

En Argentina, las investigaciones sobre diagénesis ósea son escasas y se han focalizado, en mayor medida, en la ecorregión Pampa. Los trabajos de Gutiérrez (1998, 2001, 2007) y de Gutiérrez et al. (2001) en la localidad arqueológica Paso Otero (sudeste de la ecorregión Pampa) son pioneros en el país. Mediante el uso de microscopía óptica de cortes delgados, FTIR (espectrometría infrarroja por transformada de Fourier) y un analizador de carbono, hidrógeno y nitrógeno midieron diferentes parámetros sobre huesos arqueológicos y modernos, incluyendo integridad histológica, contenido de proteína, distribución de poros, cristalinidad y contenido de carbonatos. Estos investigadores buscaron identificar los procesos que afectaron la integridad del registro óseo y estimar el papel que estos

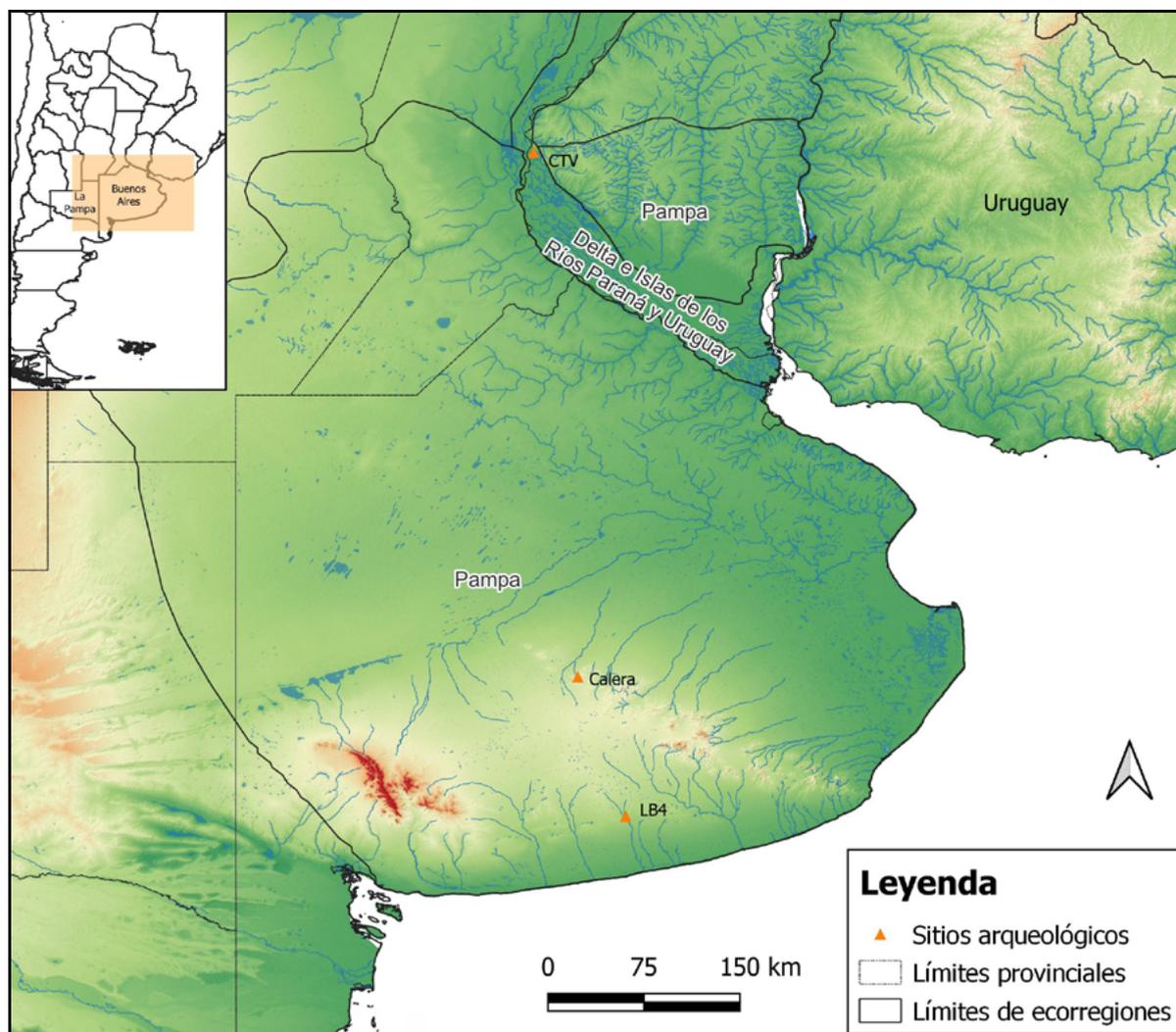


Figura 1. Ubicación de los sitios arqueológicos de donde provienen las muestras analizadas.

procesos han tenido a través del tiempo (Gutiérrez, 2001, 2007; Gutiérrez et al., 2001). Concluyeron que el ataque por microorganismos junto con la hidrólisis química fueron los responsables de las alteraciones en la porción orgánica del hueso y que el tiempo influyó significativamente en la configuración de los perfiles diagenéticos (Gutiérrez, 2007).

Posteriormente Urquiza (2016), mediante el uso de difracción de rayos X (DRX), analizó restos de camélidos de la Puna Austral Argentina, con el objetivo de establecer cuáles fueron los principales factores tafonómicos que condujeron a una preservación diferencial de los mismos. El mismo año, Barrientos et al. (2016) evaluaron la utilidad de la microscopía electrónica de barrido (MEB) para los análisis diagenéticos y aplicaron esta técnica en el análisis del ataque microbiano en conjuntos faunísticos de sitios arqueológicos del Holoceno tardío del sur de la ecorregión Pampa (Morales et al., 2018). Uno de los objetivos fue generar una

metodología sencilla y de bajo costo para analizar muestras mediante MEB y discutir los primeros resultados derivados de la aplicación de dicho protocolo en muestras óseas arqueológicas (Morales et al., 2018). Galligani et al. (2019) y Galligani (2020) evaluaron el ataque microbiano a través del análisis en MEB en restos humanos y faunísticos de la cuenca media del río Paraná (ecorregión Delta e Islas de los Ríos Paraná y Uruguay). Vitale et al. (2019), presentaron los resultados del análisis diagenético de restos óseos modernos y arqueológicos a través de FTIR sobre polvo de hueso y colágeno. Esta técnica permitió observar cambios en la cristalinidad y contenido de carbono/fósforo y determinar la cantidad de colágeno analizado (Vitale et al., 2019). Con el fin de evaluar la degradación y contaminación del colágeno óseo y los problemas que estos producen en la datación radiocarbónica, Politis et al. (2019a, 2019b) aplicaron FTIR en dos sitios arqueológicos de la ecorregión Pampa, Cañada Rocha

(Holoceno tardío) y Campo Laborde (Pleistoceno final). Recientemente, Morales et al. (2021) publicaron los primeros datos sobre diagénesis ósea en el bosque caducifolio de Patagonia (ecorregión Bosques Patagónicos), obtenidos a partir de la observación en MEB. El objetivo de este trabajo fue formular un modelo de diagénesis basado en las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos y evaluar algunas de sus implicancias con evidencia procedente del sitio Cancha Carrera 1. El mismo año, Vázquez et al. (2021), presentaron los primeros resultados sobre las alteraciones histológicas a partir de cortes delgados de restos óseos humanos recuperados en sitios de Patagonia noroccidental (ecorregión Monte de Llanuras y Mesetas y ecorregión Estepa Patagónica). Por último, en su tesis de doctorado, Morales (2022) evaluó las modificaciones diagenéticas en restos faunísticos procedentes de sitios arqueológicos ubicados en el sudoeste de la ecorregión Pampa a partir de observaciones en MEB, siendo uno de sus objetivos discutir los factores y procesos que promueven la destrucción ósea.

SITIOS ARQUEOLÓGICOS ANALIZADOS

Cerro Tapera Vázquez (CTV)

El sitio se localiza a los 32° 8' 16,6" S y 60° 38' 7,5" O, en la llanura de meandros del arroyo El Ceibo, dentro del parque Nacional Pre-Delta (provincia de Entre Ríos) en la ecorregión Delta e Islas de los Ríos Paraná y Uruguay (Figura 1). Está constituido por un montículo elíptico de origen mixto (*i.e.*, natural y cultural) que se eleva 1 m sobre el albardón adyacente al arroyo. Se excavaron 16 m² en la parte más elevada del montículo, donde se recuperaron abundantes fragmentos cerámicos, restos óseos faunísticos, un fragmento de molusco, restos óseos humanos,

carbones y materiales líticos (Bonomo et al., 2014; Rodríguez y Bonomo, 2021; Rodríguez, 2023). En cuanto a la cronología, hasta el momento se realizaron dos dataciones radiocarbónicas sobre muestras de carbón vegetal: 650 ± 60 años ¹⁴C AP (LP-1989) y 520 ± 60 años ¹⁴C AP (LP-1993) (Massigoge et al., 2024).

El perfil estratigráfico del sitio está conformado por depósitos aluviales con un incipiente desarrollo pedológico en la parte superior (suelo actual); este suelo presenta una textura franco arcillosa con una estructura migajosa (Figura 2). Se observa una sucesión de estratos de diferentes texturas en un patrón granocreciente, con una fuerte unimodalidad a nivel de limos gruesos, la cual desaparece progresivamente en virtud de la creciente aparición de modas secundarias en granos de limos muy finos y arcillas (Bonomo et al., 2014).

Por otro lado, en el caso de los restos faunísticos, en el sitio se recuperaron 2024 especímenes, de los cuales el 53,3% pudo ser asignado a alguna categoría taxonómica, ya sea Clase, Orden, Familia, Género o Especie. La mayoría de los restos identificados corresponden a coipo (*Myocastor coypus*). En orden decreciente le siguen los peces óseos entre los cuales fueron registrados Siluriformes y Characiformes. También se identificaron escasos restos de roedores pequeños, gato montés (*Leopardus geoffroyi*), zorro pampeano (*Lycalopex gymnocercus*)

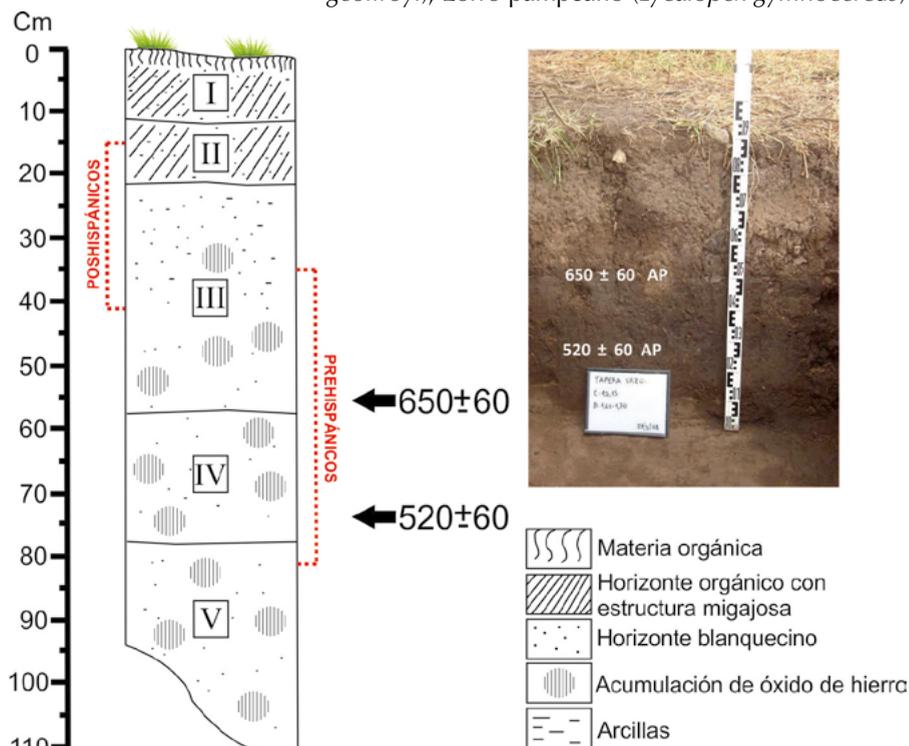


Figura 2. Esquema estratigráfico del sitio CTV y ubicación aproximada de las muestras datadas. Figura tomada de Rodríguez y Bonomo (2021).

y aves como el macá grande (*Podiceps major*). Por último, dentro de los grandes mamíferos, predominan los restos de carpincho (*Hydrochoerus hydrochaeris*) y ciervo de los pantanos (*Blastocerus dichotomus*) (Rodríguez y Bonomo, 2021).

Los análisis realizados en el sitio (e.g., Bonomo et al., 2014; Rodríguez y Bonomo, 2021; Rodríguez, 2023), sugieren que este puede incluirse dentro de la entidad arqueológica Goya-Malabrigo. Los rasgos fundamentales de esta entidad son la hidrocentralidad, un patrón de asentamiento en el que sobresalen los cerritos y una economía basada en la caza, la pesca, la recolección, la horticultura a pequeña escala y una movilidad en canoas (Bonomo et al., 2014; Rodríguez y Bonomo, 2021; Rodríguez, 2023).

Calera

El sitio se localiza a los 36° 59' S y 60° 14' O dentro del predio de la fábrica de Cementos Avellaneda S.A, en la ecorregión Pampa (provincia de Buenos Aires) (Figura 1). Se halla a unos 200 msnm, en un valle interserrano rodeado por sierras de baja altura, las cuales rondan los 300 msnm. El curso de agua más cercano es el arroyo San Jacinto, que se encuentra a unos 500 m del sitio, y que integra la cuenca superior del arroyo

Tapalqué (Politis et al, 2005).

Calera fue hallado en marzo del 2005, de manera accidental por personal de la empresa Cementos Avellaneda S.A. y, en ese mismo momento, se realizaron tareas de rescate. La distribución de los restos arqueológicos tenía límites bien definidos y abarcaba alrededor de 14 m². Un aspecto destacado de este sitio es la presencia de cuatro cubetas que contenían una gran cantidad de materiales arqueológicos. Entre estos últimos se destacan pigmentos minerales, tiestos cerámicos, materiales líticos, restos faunísticos y artefactos particulares, como un bezoar decorado, una cuenta de valva, un fragmento de placa grabada y un hacha pulida. A partir de los diferentes análisis (i.e., Politis et al., 2005; Steffan et al., 2005; Barros y Messineo, 2007; Kaufmann y Álvarez, 2007; Álvarez, 2009, 2012; Di Prado, 2013; Scheiffler, 2014; Rodríguez, 2023), el sitio Calera fue interpretado como el resultado de prácticas rituales o ceremoniales realizadas durante una gran parte del Holoceno tardío.

En cuanto a la estratigrafía, se reconoció una secuencia de sedimentos fluviales desde el Pleistoceno tardío al Holoceno tardío (Figura 3). El análisis comparativo entre diversos perfiles estratigráficos realizados en el sector de Calera sugiere que, las cubetas, fueron excavadas en sedimentos

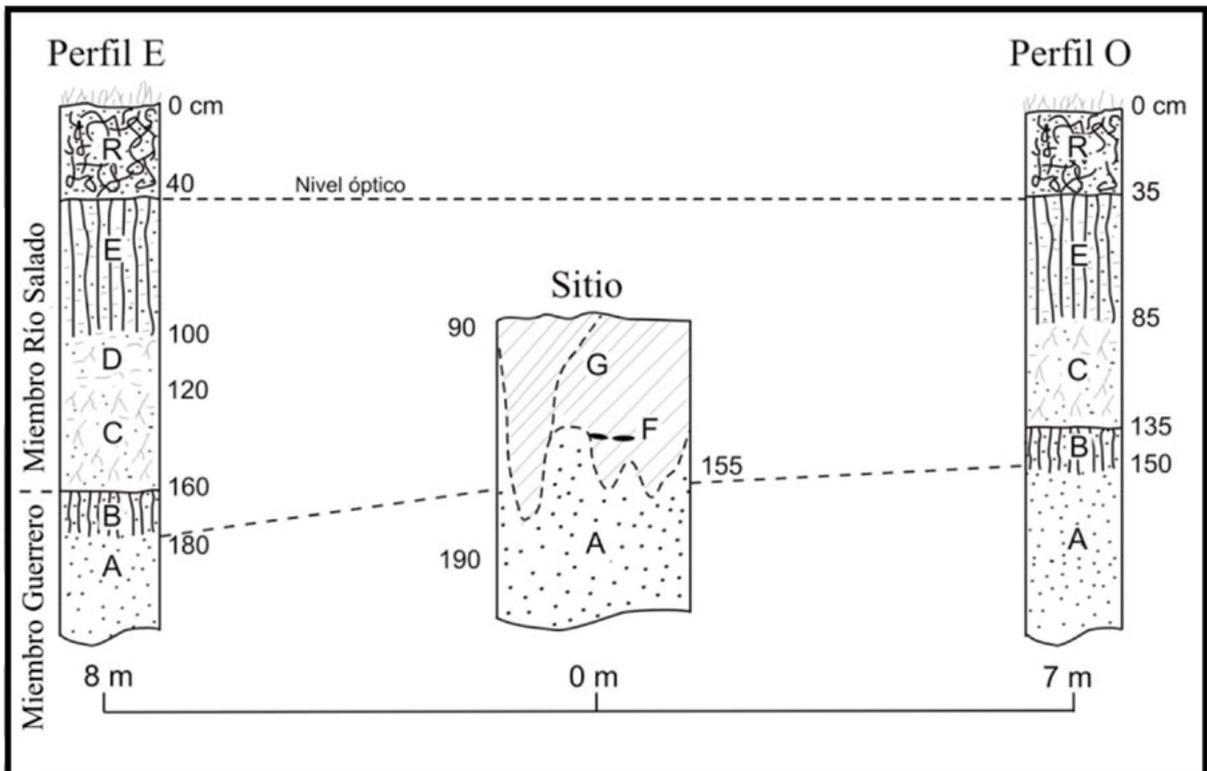


Figura 3. Esquema estratigráfico del sitio Calera y las zonas adyacentes. Figura tomada de Steffan et al. (2005).

de textura francoarenosa a francolimosa de origen fluvial (Politis et al., 2005). El relleno de las cubetas es alóctono, ya que el sedimento que formaba parte de las mismas no se encuentra representado en ninguna de las unidades estratigráficas relevadas (Steffan et al., 2005). Los análisis geoquímicos mostraron que los valores de pH indican condiciones alcalinas en todas las unidades, que habrían favorecido la preservación de restos óseos y moluscos. A partir de los estudios malacológicos se pudo establecer que las ocupaciones de Calera se habrían dado bajo condiciones más húmedas que las actuales, con superficies de escurrimiento que habrían favorecido la formación de bañados y lagunas transitorias (Steffan, 2008).

Por otra parte, en el caso de los restos faunísticos, es importante mencionar que la muestra analizada para este trabajo está compuesta por 919 restos óseos de planta recuperados en las cuadrículas 8, 9 y 10, las cuales se encontraban por fuera de las cubetas presentes en el sitio. El 99,8% pudo ser asignado a alguna categoría taxonómica, ya sea Clase, Orden, Familia, Género o Especie. Predominan ampliamente los restos de mamíferos grandes, principalmente guanaco (*Lama guanicoe*) y en menor medida de venado de las pampas (*Ozotoceros bezoarticus*). Los microvertebrados y vertebrados pequeños son muy escasos en esta muestra, destacándose restos de mamíferos y aves indeterminadas. Por otra parte, otros investigadores han llevado a cabo los análisis de los restos provenientes de las cubetas, donde la abundancia taxonómica es mucho mayor, destacándose una gran cantidad de mamíferos pequeños y grandes, aves y peces (Kaufmann y Álvarez, 2007; Álvarez, 2009, 2012; Scheifler, 2014).

Se realizaron nueve fechados radiocarbónicos en dientes y huesos de guanaco, en un hueso de un carnívoro y en un gasterópodo. Los datos obtenidos indican una depositación diacrónica de los materiales y ubican temporalmente a las ocupaciones del sitio en el Holoceno tardío, entre los ca. 3400-1750 años AP. Además, es importante mencionar que, debido a la insuficiencia de colágeno, cinco muestras provenientes de distintos niveles no pudieron ser datadas (Politis et al., 2005).

Las Brusquillas 4 (LB4)

La localidad Las Brusquillas se localiza a los 38° 16' S y 59° 47' O, en la margen derecha del arroyo

Cristiano Chico, provincia de Buenos Aires, en la ecorregión Pampa (Figura 1). Esta localidad arqueológica fue detectada durante tareas de prospección efectuadas en el año 2005 y, desde ese momento hasta la actualidad, se han identificado cuatro sitios en posición estratigráfica (Las Brusquillas 1, 2, 3 y 4), con ocupaciones correspondientes a sociedades cazadoras-recolectoras fechadas en el Holoceno tardío (Massigoge, 2011, 2012; Massigoge et al., 2018, 2019; Rodríguez, 2023). Hasta el momento, en el sitio 4 se excavaron aproximadamente 5 m², permitiendo recuperar abundantes restos faunísticos, artefactos líticos, pequeños carbones y fragmentos de pigmento mineral.

Los análisis estratigráficos permitieron identificar tres unidades litológicas separadas por discordancias y una unidad pedoestratigráfica en el tope de la secuencia (Figura 4). Las dos primeras unidades litológicas son depósitos arenosos, mientras que la tercera es limosa con proporción variable de arena y arcilla. Esta última unidad se ha dividido en dos subunidades (IIIa y IIIb), debido a cambios en la coloración y granulometría. La mayoría de los materiales fueron recuperados en la subunidad IIIb, incluyendo las muestras óseas analizadas en este trabajo. Esta subunidad presenta valores ligeramente ácidos a ligeramente alcalinos de pH (6,8-7,3) y, a partir de los análisis geoarqueológicos, es interpretada como un depósito sedimentario formado en un ambiente fluvial de baja energía (Massigoge et al., 2021; Rodríguez, 2023).

En cuanto a la muestra faunística, hasta el momento se analizaron 3432 restos óseos, de los cuales el 55,3% pudo ser asignado a alguna categoría taxonómica, ya sea Clase, Orden, Familia, Género o Especie. La mayoría de los restos identificados corresponden a vizcacha (*Lagostomus maximus*) y guanaco. En valores menores se han identificado restos de aves, pequeños roedores, armadillos, venado de las pampas, mara (*Dolichotis patagonum*) y pequeños reptiles y anfibios (Rodríguez, 2023).

Con respecto a la cronología, hasta el momento se realizaron dos dataciones radiocarbónicas. La primera se efectuó sobre un fémur de guanaco y arrojó una edad de 5350 ± 950 años ¹⁴C AP (AA-87929), la cual se consideró no confiable debido a la magnitud de su error estándar (Massigoge et al., 2018). La segunda datación se realizó sobre un húmero de vizcacha (*Lagostomus maximus*), la cual brindó una edad de 3090 ± 20 años ¹⁴C AP (PSUAMS-8569) y es la más confiable debido a la

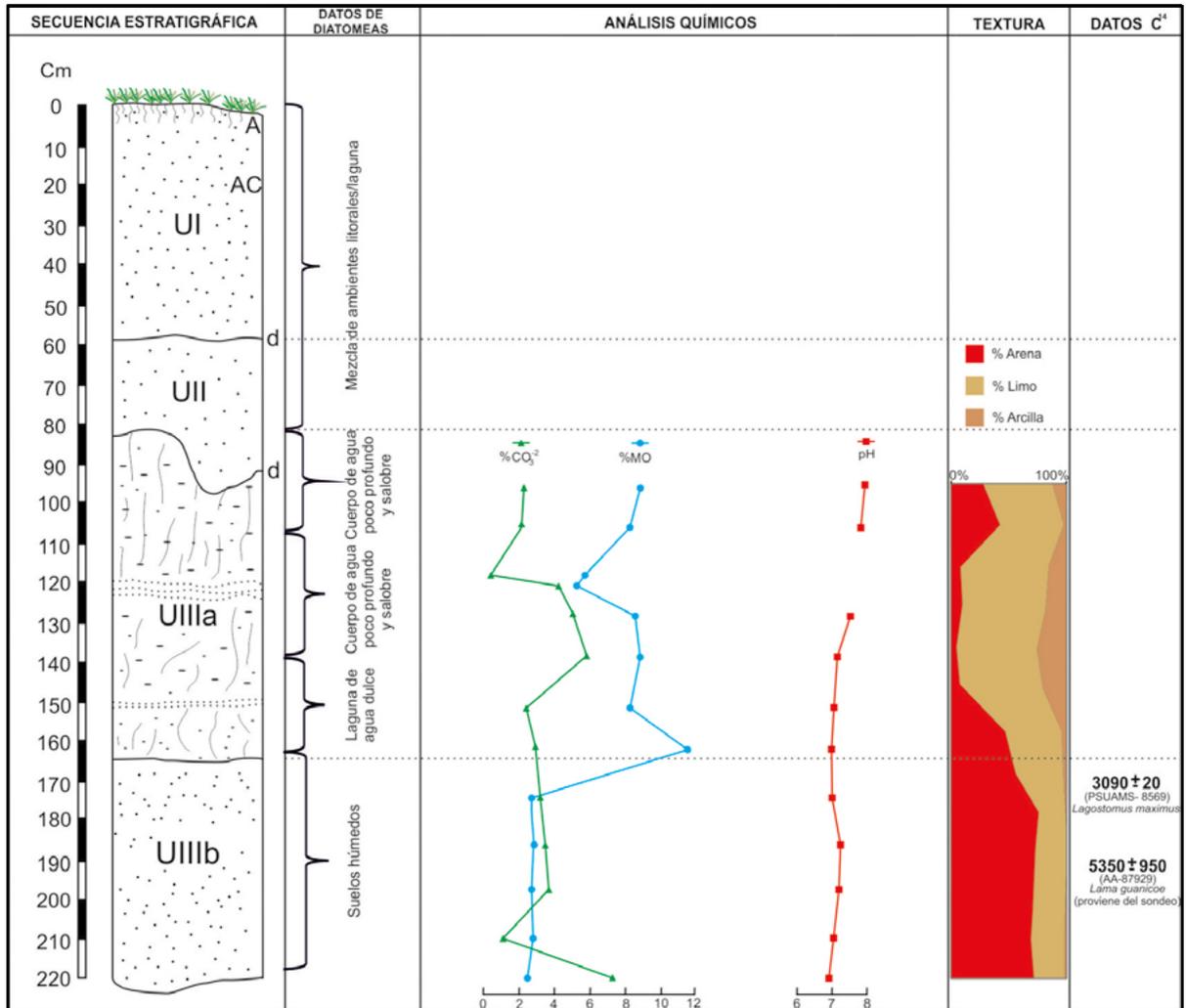


Figura 4. Esquema estratigráfico del sitio LB4. Referencias: CO₃⁻²= carbonato; MO= materia orgánica; d= discordancia; A-AC= suelo.

buena calidad de colágeno (Massigoge et al., 2024). Además, es importante mencionar que se intentó extraer colágeno de otras tres muestras, pero en todas ellas la proteína se encontraba ausente o muy degradada.

A partir de los análisis faunísticos realizados, se pudo observar que el guanaco y la vizcacha fueron las principales presas explotadas por los cazadores-recolectores que ocuparon el sitio, aunque el aporte del primero en términos nutricionales habría sido considerablemente mayor. Las aves y otros mamíferos pequeños fueron recursos secundarios (Rodríguez, 2023).

Preservación ósea macroscópica de los restos óseos recuperados en CTV, Calera y LB4

La ubicación de los sitios en ambientes fluvio-lacustres hizo que los huesos se vieran sometidos

a la acción hídrica. El transporte de sedimentos por el agua favoreció el rápido entierro de los restos faunísticos, evidenciado en la baja incidencia de la meteorización ósea en los tres conjuntos analizados (Tabla 1) (Rodríguez, 2023). En el caso de la abrasión, muchos huesos presentan esta modificación, aunque en los tres sitios predomina el estadio 1. La acción de las raíces es baja en Calera y LB4, y más intensa en CTV. Esta variación se debe, básicamente, a la vegetación característica de los ambientes en que se encuentran los sitios, ya que en el caso de Calera y LB4, la vegetación correspondería a pastizales o vegetación palustre, mientras que en CTV, la vegetación estaría integrada por pastizales y bosque en galería. Las fluctuaciones en los niveles de humedad en estos ambientes fluviales contribuyeron principalmente a la depositación de óxido de manganeso (Rodríguez, 2023). Por otra parte, la acción de roedores, carnívoros e insectos es muy baja en los tres conjuntos (Tabla 1). En líneas generales, los restos faunísticos de los tres

| VARIABLES tafonómicas | CTV | Calera | LB4 (subunidad IIIb) |
|-------------------------------|------|--------|----------------------|
| Meteorización | | | |
| Estadio 0 | 63,4 | 78,3 | 79,9 |
| Estadio 1 | 17,8 | 15,9 | 8,4 |
| Estadio 2 | 4,5 | 2,9 | 8,7 |
| Estadio 3 | 1,1 | 0,1 | 2,5 |
| Estadio 4 | 0,5 | | 0,4 |
| Abrasión | | | |
| Estadio 1 | 42,6 | 40,4 | 71,3 |
| Estadio 2 | 5,2 | 6,5 | 11,4 |
| Estadio 2-3 | | 0,9 | 1,2 |
| Estadio 3 | 0,1 | 0,3 | 2,8 |
| Manganeso | 32,1 | 0,3 | 16,4 |
| Carbonato de calcio | 5,8 | | 0,1 |
| Concreciones de hierro | | | 41,5 |
| Deterioro químico | | 1,2 | 0,2 |
| Marcas de raíces | 29,6 | 3,6 | 5 |
| Marcas de pisoteo | 0,1 | 0,3 | 1,1 |
| Marcas de carnívoros | 1,5 | 0,4 | 0,9 |
| Marcas de roedores | 0,5 | 0,3 | 10,6 |
| Marcas de insectos | 0,6 | 1,3 | 3,3 |
| Alteración térmica | 6,8 | | 1,6 |
| Huellas de corte | 4,8 | 0,8 | 5,6 |
| Marcas de percusión | 1,1 | 0,4 | 0,5 |
| Aserrado perimetral | 0,3 | | |
| Huesos fracturados | 95,5 | 91,8 | 95,1 |

Tabla 1. Variables tafonómicas relevadas en los conjuntos faunísticos de los sitios considerados en este trabajo, expresadas en %.

sitios estudiados evidencian un buen estado de preservación a nivel macroscópico.

En cuanto a la preservación ósea macroscópica de los restos óseos utilizados para los análisis diagenéticos en este trabajo, en el caso de los radios de ciervo de los pantanos del sitio CTV, presentan entre un 50 y 75% de la superficie cortical intacta, tienen manganeso, se encuentran en estadio 2 de meteorización, en estadio 1 de abrasión y uno de los restos contiene marcas de roedores y de raíces. En el caso de las falanges 1 de guanaco de

Calera, presentan entre un 75 y 99% de la superficie cortical intacta, no presentan meteorización y se encuentran en estadio 1 de abrasión. Por último, las falanges 1 de guanaco de LB4, presentan entre un 50 y 75% de la superficie cortical intacta, no presentan meteorización, se encuentran en estadio 2 de abrasión y uno de los restos contiene marcas de roedores.

ASPECTOS TEÓRICOS Y METODOLÓGICOS

Los análisis diagenéticos fueron llevados a cabo sobre cuatro muestras arqueológicas de guanaco y dos de ciervo de los pantanos (Tabla 2). La elección del guanaco obedece a que ha sido una de las principales especies aprovechadas por los grupos cazadores-recolectores que habitaron la ecorregión Pampa a lo largo del Holoceno y sus restos son abundantes en los sitios Calera y LB4 (Politis et al., 2005; Kaufmann y Álvarez, 2007; Álvarez, 2012; Massigoge et al., 2019; Rodríguez, 2023). En el caso del guanaco, se decidió utilizar falanges 1 debido a que tienen una superficie cortical gruesa, apropiada para llevar a cabo análisis diagenéticos y, además, suelen recuperarse con frecuencia en los sitios pampeanos. Por otra parte, en cuanto al sitio CTV, debido a que el guanaco no se encuentra representado (Rodríguez y Bonomo, 2021), los análisis diagenéticos se realizaron sobre restos de ciervo de los pantanos que presentan un tamaño y estructura anatómica similar al guanaco. Esto permite efectuar comparaciones con los sitios de la ecorregión Pampa. En este caso se decidió utilizar radios, debido a la ausencia de falanges 1 y a que este hueso

| Muestras actuales | | | |
|----------------------------|---|-------------------------------|-----------|
| ID | Procedencia | Taxón | Elemento |
| FCS.Guanaco | Colección de referencia INCUAPA-CONICET | <i>Lama guanicoe</i> | Falange 1 |
| FCS.Ciervo de los pantanos | Colección de referencia INCUAPA-CONICET | <i>Ozotoceros bezoarticus</i> | Radio |
| Muestras arqueológicas | | | |
| ID | Sitio | Taxón | Elemento |
| CTV.3.7.13 | CTV | <i>Ozotoceros bezoarticus</i> | Radio |
| CTV.1.8.3 | CTV | <i>Ozotoceros bezoarticus</i> | Radio |
| FCS.C.10170 | Calera | <i>Lama guanicoe</i> | Falange 1 |
| FCS.C.10707 | Calera | <i>Lama guanicoe</i> | Falange 1 |
| FCS.LB4.1034 | LB4 | <i>Lama guanicoe</i> | Falange 1 |
| FCS.LB4.1070 | LB4 | <i>Lama guanicoe</i> | Falange 1 |

Tabla 2. Muestras utilizadas en los análisis diagenéticos.

también presenta una superficie cortical gruesa, adecuada para llevar a cabo análisis diagenéticos. Asimismo, estos análisis se realizaron sobre restos óseos actuales de estas dos especies (una falange 1 en el caso del guanaco y un radio en el del ciervo de los pantanos) para disponer de un marco de referencia para interpretar los resultados obtenidos en las muestras arqueológicas (Tabla 2).

En la actualidad, existen varias técnicas analíticas para evaluar el grado de alteración ósea que son variables en cuanto a la calidad de información ósea que proveen (Nielsen-Marsh et al., 2000), así como a ventajas y desventajas metodológicas y económicas. En este contexto, se han identificado una serie de parámetros diagenéticos, los cuales corresponden a aspectos individuales medibles en una muestra ósea, que reflejan el grado de diagénesis que el hueso ha experimentado a lo largo de su historia tafonómica (Hedges et al., 1995). Los parámetros que se consideraron en este trabajo fueron: 1) contenido de proteína; 2) calidad del colágeno; 3) porosidad; 4) cristalinidad; y 5) contenido de carbonatos/fosfatos y porcentaje de calcita. La técnica utilizada para medir la mayoría de ellos fue la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El análisis FTIR se utiliza para la determinación de estructuras químicas y permite semi-cuantificar compuestos en diversas matrices, tales como la matriz mineral y la matriz orgánica del hueso (Vitale et al., 2019). El análisis consiste en hacer pasar la radiación infrarroja a través de la muestra, parte de la radiación es absorbida, mientras que otra parte es transmitida (atraviesa la muestra). La señal resultante es un espectro que representa una huella digital molecular de la muestra (Vitale et al., 2019). Esta técnica puede medir relaciones entre las diferentes señales del espectro del colágeno que sirven para conocer la calidad del mismo cuando no se conoce la relación carbono/nitrógeno (C/N), la cual sufre cambios a medida que se produce el deterioro del colágeno. Además, el FTIR puede ser utilizado para conocer la cristalinidad de los huesos como una alternativa a los análisis de difracción de rayos X (DRX).

Estimación de los parámetros diagenéticos

Para la medición de los diferentes parámetros considerados, se utilizó: a) colágeno extraído de los huesos en el caso del contenido de proteína y calidad del colágeno, b) una muestra de hueso para

la porosidad y c) polvo de hueso para la cristalinidad, contenido de carbonatos/fosfatos y porcentaje de calcita. Para la medición de espectros FTIR, tanto el colágeno, como el polvo de hueso fueron mezclados con bromuro de potasio como disolvente y se elaboraron pastillas, manteniendo la relación de masas (2 mg de muestras/150 mg de KBr).

El procedimiento para la extracción del colágeno para el análisis FTIR, se realizó en el Laboratorio de Pretratamiento de Muestras para Análisis Isotópicos (LAPREI-INCUAPA), según el método de Longin (1971) modificado en la etapa de descalcificación del hueso, por la utilización de ácido clorhídrico en concentraciones menores en función del estado de conservación de las piezas. Cada muestra de hueso, de aproximadamente 2-4 g, fue descalcificada con HCL (ácido clorhídrico) 0,06 - 0,6 M a 4° C. Seguidamente, se lavó con NaOH (hidróxido de sodio) 0,05 M para la eliminación de contaminantes solubles en álcali y se realizaron tres lavados en agua tridestilada, para la eliminación de sales. En los casos en que fue necesario, se eliminaron lípidos por lavado con mezcla de solventes cloroformo/acetona. La gelatinización se llevó a cabo en HCL 0,06 M a 90° C durante 24 horas. Finalmente, el colágeno disuelto se filtró en fibra de vidrio 0,45 µm. La solución se liofilizó a -60° C, 30 Pa hasta peso constante para la obtención de la muestra seca. Por otra parte, es importante mencionar que en una de las muestras del sitio LB4, no se logró extraer colágeno debido al gran deterioro del mismo.

Cantidad de proteína del hueso

Para determinar la cantidad de la proteína remanente en el material óseo, se estimó el rendimiento del colágeno extraído (porcentaje de colágeno) respecto de la masa inicial de hueso. La concentración de colágeno fue establecida aplicando la siguiente ecuación: $\%Col = \frac{VMC \times 100}{VMH}$ donde VMC es el valor de la masa de colágeno seco y VMH el valor de la masa de hueso limpio y seco. Volúmenes de colágeno por debajo del 1% son considerados de mala calidad por los laboratorios de análisis isotópicos (Stafford et al., 1988). Además, se calculó el porcentaje de nitrógeno, otro indicador de la cantidad de colágeno que presenta el hueso ya que, a medida que se degrada el colágeno del hueso, se produce la pérdida del nitrógeno (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000). En este caso se utilizó la siguiente ecuación: $\%N = \frac{\%Col}{5,36}$ donde 5,36 es el valor establecido de contenido de proteína para polvo de hueso

(Politis et al., 2019b). En este sentido, las muestras fueron clasificadas a partir del contenido de nitrógeno según la propuesta de Stafford et al. (1988, p.2258): Clase I: muestras que presentan porcentajes elevados de nitrógeno: 4,5%-3,5%; Clase II: muestras que presentan una muy buena a buena conservación de nitrógeno: 3,5%-0,9%; Clase III: muestras que presentan una conservación moderada del nitrógeno: 0,9%-0,4%; Clase IV: muestras que presentan una pobre conservación del nitrógeno: 0,4%-0,1%; y Clase V: muestras que presentan una extremadamente pobre conservación del nitrógeno: 0,1%-<0,01%.

Por otro lado, es importante mencionar que en el presente trabajo se toman como valores de referencia de porcentaje de colágeno y de nitrógeno de un hueso moderno aquellos brindados por Vitale et al. (2019). En el caso del colágeno, el valor ronda el 21% y, en el nitrógeno, el 4%.

Calidad del colágeno

Los parámetros habitualmente utilizados para estimar la calidad del colágeno son la relación atómica C/N (carbono/nitrógeno), %C (% de carbono) y %N (% de nitrógeno), los cuales miden de forma directa la composición de la proteína extraída (Vitale et al., 2019). En este sentido, muestras con buena cantidad de colágeno podrían no ser adecuadas para los análisis isotópicos si presentan degradación de la proteína o agentes contaminantes (Vitale et al., 2019).

El análisis FTIR se realizó sobre cinco muestras (dos pertenecientes a CTV, dos a Calera y una a LB4) de colágeno extraídas de los huesos arqueológicos mediante la preparación de pastillas (colágeno y bromuro de potasio). Se midió la transmitancia de las bandas que conforman al colágeno; estas son: Amida I, Prolina, Amida III y la banda 1080 cm^{-1} característica para los restos hidrocarbonados (cadenas de carbono e hidrógeno que aparecen por la ruptura de la estructura del colágeno o su contaminación). La relación Amida III/Amida I representa indirectamente una relación entre el carbono y el nitrógeno presente en el colágeno, ya que la banda Amida I está asociada mayoritariamente a los enlaces C=O (carbono-oxígeno), mientras que la Amida III lo está a N-H (nitrógeno-hidrógeno) (Riaz et al., 2018). Un colágeno de buena calidad de conservación y un adecuado procedimiento de extracción debería presentar valores de Amida III/Amida I entre

0,6 y 0,8 (Vitale et al., 2019). La relación Amida III/Prolina se utiliza principalmente como indicador del estado de la estructura helicoidal del colágeno; si está bien conservada su valor tiende a ser cercano a 1 (Riaz et al., 2018). La Prolina es uno de los aminoácidos mayoritarios y también el que se ve más afectado cuando la estructura helicoidal se rompe (Stafford et al., 1988). La relación Prolina/Amida I, por su parte, se puede asociar a la conservación del aminoácido más lábil respecto del contenido de carbono. Esta relación tiene más variabilidad que Amida III/Amida I y Amida III/Prolina, ya que es más sensible a cambios, no solo en el contenido de nitrógeno y de carbono, sino también en la integridad estructural del mismo (Vitale et al., 2019). Una buena preservación del colágeno presenta valores cercanos al 0,8. Por último, la relación 1080 cm^{-1} /Prolina permite analizar la proporción entre el aminoácido mayoritario del colágeno y la formación de cadenas hidrocarbonadas producto de la descomposición de la proteína y la consecuente disminución del contenido de nitrógeno (Vitale et al., 2019). A medida que el nitrógeno disminuye esta relación tiende a aumentar por encima de 1 (Vitale et al., 2019).

Porosidad ósea

Los cambios observados en la distribución del tamaño de los poros reflejan alteraciones que se producen en los niveles estructural y químico del hueso en su ambiente de depositación (Nielsen-Marsh, 1997). En este sentido, cuestiones como la disolución y/o recristalización de componentes minerales del hueso, la remoción de proteína y la acción de microorganismos generan importantes cambios en la porosidad (Pike, 1993; Nielsen-Marsh, 1997).

La porosidad se midió en el LAPREI-INCUPA usando la técnica de adsorción de vapor de agua, una metodología similar a la que se emplea para medir porosidad en suelos (Marshall y Holmes, 1998) y que ya ha sido empleada para estimar la porosidad ósea (Gutiérrez, 1998, 2007). Para este procedimiento, se utilizó una cabina para mantener la atmósfera de trabajo en dos condiciones de humedad relativa: 75% y 99%, un termohigrómetro digital para medir la humedad y la temperatura dentro de la cabina y un dispositivo humidificador de ambiente para lograr las condiciones requeridas de humedad relativa dentro de la cabina. Para controlar la humedad atmosférica se utilizaron soluciones

de ácido sulfúrico de diferentes concentraciones. Se midieron tres parámetros de porosidad del hueso, que se expresan en volumen de agua retenido por gramo de hueso ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$): porosidad total, microporosidad y macroporosidad. Nielsen-Marsh (1997) definió como microporosidad a los poros con un radio $<4 \text{ nm}$ y macroporosidad a los poros con un radio $>4 \text{ nm}$. La porosidad total es la suma de las dos anteriores.

Las muestras de hueso sobre las que se realizó el cálculo de la porosidad son fragmentos con pesos que van desde los 2 a los 9 g. Las siguientes ecuaciones fueron utilizadas para estimar cada uno de los parámetros de porosidad:

$$\text{Porosidad total} = \frac{\text{peso saturado} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}}$$

$$\text{Macroporosidad} = \frac{\text{peso saturado} - \text{peso } 75\% \text{ humedad relativa}}{\text{peso seco}}$$

$$\text{Microporosidad} = \frac{\text{peso } 75\% \text{ humedad relativa} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}}$$

Para calcular el peso seco, las muestras fueron secadas en una mufla a 40° C por 48 horas para extraer toda su humedad, luego se pesaron tres veces y se calculó un promedio del peso seco de cada una. En el caso de los huesos modernos, las piezas fueron lavadas con acetona en ultrasonido para eliminar lípidos que pudieran afectar la medición de porosidad. Para obtener el peso al 75% de humedad relativa se introdujeron las muestras secas en la cabina, luego se creó una atmósfera de 75% de humedad y 20° C en su interior. Los huesos fueron dejados en estas condiciones durante cinco días, luego fueron pesados tres veces y se estimó un promedio del peso de cada uno. Por último, para obtener el peso de las piezas en atmósfera saturada de cada muestra, fueron nuevamente secadas en la mufla por 48 horas para extraer toda la humedad obtenida en la atmósfera al 75%. Luego, se introdujeron en la cabina y se creó una atmósfera al 99% de humedad y 20° C en su interior. Las muestras fueron dejadas durante cinco días bajo estas condiciones, luego se pesaron tres veces y se calculó un promedio de peso al 99% de humedad en cada una.

Cristalinidad (IRSF)

La cristalinidad es considerada un importante rasgo de la diagénesis inorgánica del hueso (Sillen, 1989; Tuross et al., 1989; Weiner y Bar-Josef, 1990). Los cristales que se forman biológicamente en la bioapatita del hueso son extremadamente

pequeños y una vez que el organismo muere, se vuelven muy inestables. Esta situación favorece el intercambio químico con el ambiente que lo circunda y se inicia una continua transformación a formas cristalinas termodinámicamente más estables y de mayor tamaño durante el enterramiento del hueso (Nielsen-Marsh, 1997).

La cristalinidad en el material óseo antiguo en los casos que presentan alteraciones diagenéticas, implica la presencia de cristales de mayor tamaño y la ausencia de defectos estructurales en comparación con los cristales presentes en el hueso de un organismo vivo. Estas modificaciones en los huesos arqueológicos surgen como consecuencia de una transformación hacia el equilibrio con el ambiente de depositación que los rodea (Piepenbrink, 1989).

Los índices de cristalinidad fueron calculados midiendo la relación de absorbancias entre las señales máxima y mínima características para el ion fosfato, sobre polvo de hueso mediante la técnica FTIR. El parámetro calculado que representa al índice de cristalinidad es el "Infrared Splitting Factor" (IRSF) estimado por la siguiente ecuación y estableciendo una línea de base entre 500 y 750 cm^{-1} (ver Nielsen-Marsh y Hedges, 2000, p.1141):

$$\text{IRSF} = \frac{a+b}{c}$$

Donde:

a: es la distancia entre la línea de base y la máxima absorbancia de la señal de 604 cm^{-1} ;

b: es la distancia entre la línea de base y la máxima absorbancia de la señal de 563 cm^{-1} ;

c: es la distancia entre la línea de base y la mínima absorbancia en la depresión entre las dos bandas características.

Contenido de carbono/fósforo (C/P) y porcentaje de calcita

El contenido de C/P y el porcentaje de calcita fueron medidos utilizando el FTIR. Los huesos antiguos pueden mostrar proporciones de C/P tanto mayores como menores en comparación al hueso moderno (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000). El contenido de carbonatos fue estimado utilizando las bandas 1454 - 1415 y 880 cm^{-1} y el contenido de fosfatos con los picos 1045 , 604 y 563 cm^{-1} y se comparó con los valores obtenidos para las muestras de huesos modernos (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000).

Otra variable que está estrechamente relacionada con C/P es la calcita, ya que los huesos que contienen CaCO_3 a menudo presentan valores más altos de carbonato y fosfatos. Los valores de calcita fueron estimados siguiendo la metodología propuesta por Nielsen-Marsh y Hedges (2000). La presencia de este mineral en los espectros del FTIR se refleja en el pico 713 cm^{-1} .

RESULTADOS

Los parámetros diagenéticos medidos en los huesos de los sitios arqueológicos estudiados presentan diferencias respecto a las muestras control (Tabla 3 y Figura 5). El contenido de proteína en las muestras arqueológicas analizadas a partir del FTIR, presenta un bajo porcentaje de colágeno o su ausencia total. Teniendo en cuenta que el valor de colágeno de una muestra moderna alcanza el 21%, los resultados muestran que claramente se ha producido una importante degradación en el contenido de proteína en la mayoría de los especímenes procedentes de los sitios, siendo valores no adecuados para realizar análisis radiométricos. La muestra CTV.1.8.3

es la única que presenta valores aceptables de porcentaje de colágeno.

Por otro lado, la degradación de la proteína también queda evidenciada en los bajos valores de nitrógeno. Una sola muestra, la misma que presenta un valor aceptable del colágeno, se encuentra en la clase III de Stafford et al. (1988), mostrando un porcentaje moderado del mismo. Además, los análisis efectuados en las relaciones Amida III/Amida I, Amida III/Prolina, Prolina/Amida I y 1080 cm^{-1} /Prolina apoyan los resultados obtenidos para el porcentaje de nitrógeno (Tabla 4).

La relación Amida III/Amida I muestra de manera indirecta la relación C/N, siendo la muestra CTV.1.8.3 la única que se encuentra dentro del rango adecuado para una buena calidad de colágeno (0,6-0,8). En cuanto a la relación Amida III/Prolina, se observa una importante degradación de la estructura helicoidal del colágeno, siendo las muestras CTV.1.8.3 y FCS.C.10170 las que presentan una mejor preservación, ya que su valor es más cercano a uno. En el caso de la relación Prolina/Amida I también indica degradación del colágeno en las muestras analizadas, siendo las dos muestras del sitio Calera las mejores preservadas en este parámetro

| Muestra | Análisis FTIR | | | | | Análisis de porosidad | | |
|--|---------------|-------------------|------|------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | %Col | %N | IRSF | C/P | CAL | PT $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | MA $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | MI $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
| Actual <i>Blastocerus dichotomus</i> | | | 2,96 | 0,50 | Sin pico en 713 | 0,04435 | 0,03665 | 0,01508 |
| Actual <i>Lama guanicoe</i> | | | 2,75 | 0,65 | Sin pico en 713 | 0,07277 | 0,05887 | 0,02472 |
| Dato patrón <i>Lama guanicoe</i> (Vitale et al., 2019) | 21 | 3,91 | | | | | | |
| Cerro Tapera Vázquez | | | | | | | | |
| CTV.3.7.13 | 0,2 | 0,03 Clase V | 3,36 | 0,50 | Sin pico en 713 | 0,13222 | 0,11216 | 0,04881 |
| CTV.1.8.3 | 2,81 | 0,52 Clase III | 4 | 0,28 | Sin pico en 713 | 0,10818 | 0,07932 | 0,04879 |
| Calera | | | | | | | | |
| FCS.C.10170 | 0,58 | 0,1 Clase IV | 3,1 | 0,53 | Sin pico en 713 | 0,12753 | 0,09256 | 0,06114 |
| FCS.C.10707 | 0,36 | 0,06 Clase V | 3,66 | 0,43 | Sin pico en 713 | 0,1316 | 0,09202 | 0,06617 |
| Las Brusquillas 4 | | | | | | | | |
| FCS.LB4.1034 | 0 | 0 | 3,92 | 0,37 | Sin pico en 713 | 0,09829 | 0,07302 | 0,05068 |
| FCS.LB4.1070 | 0,46 | 0,08 Clase V | 3,36 | 0,46 | Sin pico en 713 | 0,06266 | 0,04704 | 0,041139 |

Tabla 3. Valores de parámetros diagenéticos de los restos óseos analizados. Los valores de hueso moderno se incluyen con fines comparativos. Referencias: %Col: porcentaje de colágeno; %N porcentaje de nitrógeno; PT: porosidad total; MA: macroporosidad; MI: microporosidad; IRSF: cristalinidad; C/P: carbonatos exógenos; CAL: calcita.

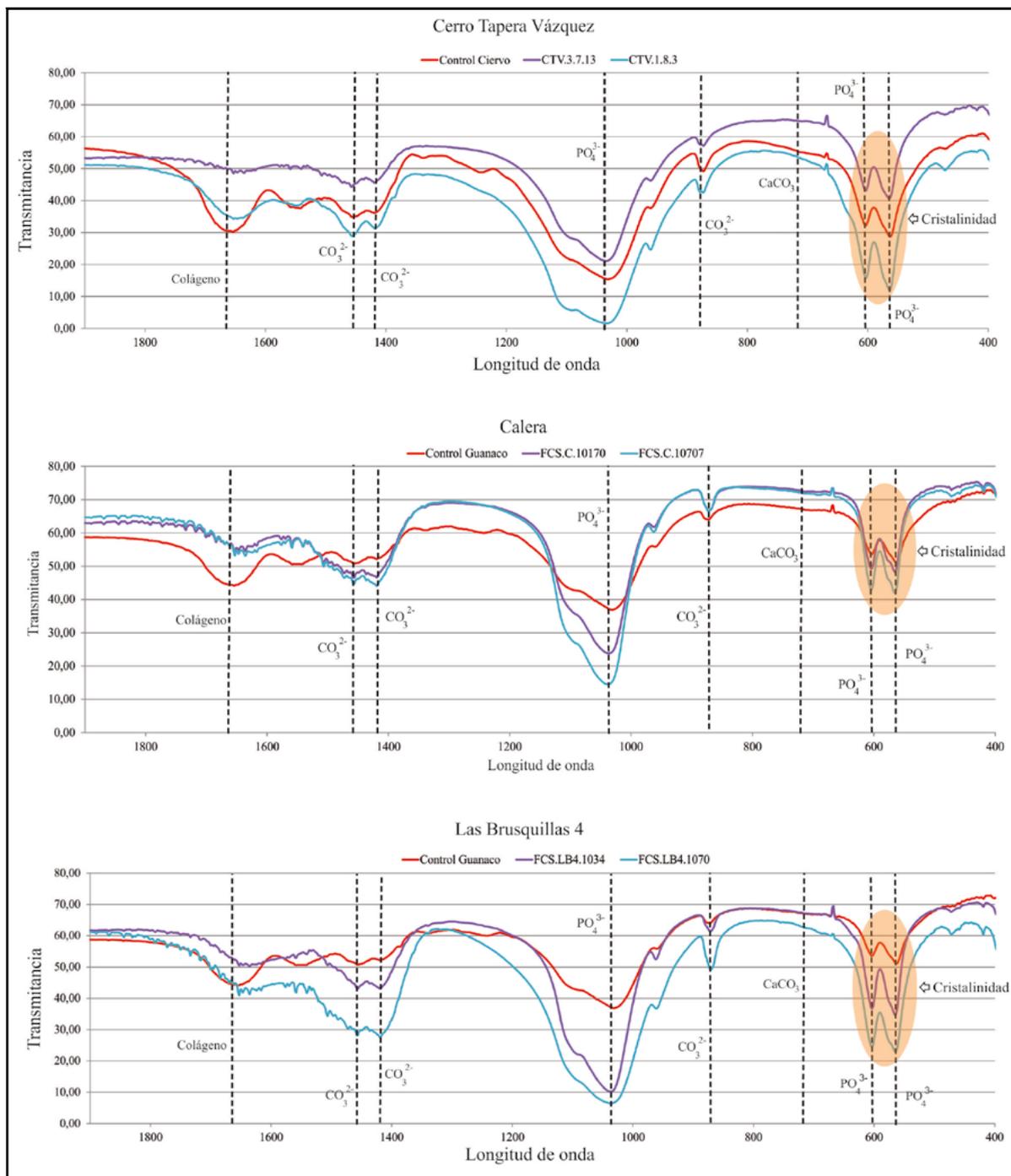


Figura 5. Gráfico de FTIR donde se muestran las diferentes bandas analizadas. Referencias: CO_3^{2-} = carbonato; CaCO_3 = carbonato de calcio; PO_4^{3-} =fosfato.

particular. Por último, en cuanto a la relación 1080 cm^{-1} /Prolina, evidencia una clara disminución en el nitrógeno de los huesos arqueológicos analizados, ya que todas las muestras se encuentran por encima de 1. La muestra CTV.1.8.3 es la que mejor preservación tiene en esta relación, siendo además la misma que presenta un porcentaje de colágeno aceptable, porcentajes adecuados de nitrógeno, un valor adecuado en la relación Amida III/Amida I y en la Amida III/Prolina.

Por otro lado, en lo que respecta a la distribución de los poros en los huesos, en cinco de las muestras (*i.e.*, CTV.3.7.13, CTV.1.8.3, FCS.C.10170, FCS.10707 y FCS.LB4.1034) los valores de macroporosidad y porosidad total son más altos que los obtenidos para guanaco y ciervo de los pantanos moderno, indicando que la porosidad ha estado sujeta a una reorganización de espacios, compatible con la pérdida de la estructura proteica orgánica. Este mismo patrón se observa con la

| Muestra | Amida III/Amida I | Amida III/Prolina | Prolina/Amida I | 1080 cm ⁻¹ /Prolina |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|
| Cerro Tapera Vázquez | | | | |
| CTV.3.7.13 | 1,64325 | 5,36559 | 0,30626 | 5,22401 |
| CTV.1.8.3 | 0,68396 | 1,14342 | 0,59817 | 1,10374 |
| Calera | | | | |
| FCS.C.10170 | 0,81462 | 1,20031 | 0,67867 | 1,22216 |
| FCS.C.10707 | 1,53409 | 2,42806 | 0,63182 | 2,13957 |
| Las Brusquillas 4 | | | | |
| FCS.LB4.1034 | - | - | - | - |
| FCS.LB4.1070 | 1,05385 | 2,33483 | 0,45136 | 2 |

Tabla 4. Parámetros medidos para determinar la calidad del colágeno. Referencias: en negrita se indica el único valor que cae entre los rangos esperables.

microporosidad, ya que el valor obtenido para las muestras es alto, inclusive más alto que el valor obtenido en la muestra control. En cuanto a la muestra FCS.LB4.1070, lo que se observa es que tanto la macroporosidad como la porosidad total disminuyen en relación con el hueso moderno de guanaco, lo contrario que se esperaría en un hueso arqueológico que ha sufrido modificaciones diagenéticas. La microporosidad de esta última muestra, es alta al igual que las demás.

Los valores de cristalinidad obtenidos en los restos óseos arqueológicos han mostrado un incremento con respecto a la muestra moderna (Tabla 5). Esto estaría evidenciando que la diagénesis también afectó la fase inorgánica del hueso.

Por último, en cuanto a los valores obtenidos para C/P, cinco de las muestras (*i.e.*, CTV.1.8.3, FCS.C.10170, FCS.C.10707, FCS.LB4.1034 y FCS.LB4.1070) presentan valores por debajo de la muestra control. Este menor contenido de C/P se vincula a la pérdida de carbonatos originales de los restos óseos. Por otra parte, una de las muestras de CTV (*i.e.*, CTV.3.7.13) presenta una diferencia mínima respecto de la muestra control, lo que estaría indicando que no se produjo pérdida de carbonatos originales. Otra variable que está estrechamente relacionada con C/P es la calcita. En este sentido, en ninguna de las muestras analizadas se registró un pico en 713 cm⁻¹, demostrando que el contenido de calcita es muy bajo, probablemente menor al 3% (ver Nielsen-Marsh y Hedges, 2000, p.1144). En relación con lo mencionado, la variable C/P y calcita son coherentes en los resultados obtenidos, demostrando que los huesos de los sitios

arqueológicos presentan bajos contenidos de carbonatos, fosfatos y calcita.

DISCUSIÓN

Los análisis diagenéticos realizados en los tres sitios presentan tendencias similares en los resultados y registran modificaciones importantes respecto

| Picos utilizados | Abs. Ciervo de los Pantanos moderno | Abs. Guanaco moderno |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| a (604) | 0,46836141 | 0,12402488 |
| b (563) | 0,53356257 | 0,12628338 |
| c (590) | 0,33765885 | 0,09096866 |
| Cristalinidad | 2,96726709 | 2,75158777 |
| Cerro Tapera Vázquez | | |
| Picos Utilizados | Abs. CTV.3.7.13 | Abs. CTV.1.8.3 |
| a (604) | 0,18704676 | 0,52243421 |
| b (563) | 0,21261058 | 0,63762005 |
| c (590) | 0,11867052 | 0,28971737 |
| Cristalinidad | 3,36778949 | 4,00408946 |
| Calera | | |
| Picos Utilizados | Abs. FCS.C.10170 | Abs. FCS.C.10707 |
| a (604) | 0,19295769 | 0,22868734 |
| b (563) | 0,17922908 | 0,23002397 |
| c (590) | 0,11982271 | 0,12513868 |
| Cristalinidad | 3,1061455 | 3,66562358 |
| Las Brusquillas 4 | | |
| Picos Utilizados | Abs. FCS.LB4.1034 | Abs. FCS.LB4.1070 |
| a (604) | 0,27036426 | 0,41195205 |
| b (563) | 0,18676374 | 0,43219094 |
| c (590) | 0,1418242 | 0,25117352 |
| Cristalinidad | 3,92829992 | 3,36079616 |

Tabla 5. Valores de absorbancia utilizados para el cálculo de la cristalinidad. Referencias: Abs: absorbancia.

de las muestras control, indicando que los huesos han experimentado modificaciones diagenéticas intensas. La ubicación de los sitios en entornos fluvio-lacustres que favorecieron un rápido entierro condujo a una buena preservación macroscópica de los restos óseos. Sin embargo, el régimen hidrológico de recarga y flujo (*sensu* Hedges y Millard, 1995) imperante en cada uno de los conjuntos, condujo a la saturación hídrica temporal de la matriz sedimentaria que contuvo a los huesos, favoreciendo la ocurrencia de modificaciones a través de la hidrólisis química y la disolución, produciendo una pobre preservación microscópica (Collins et al., 1993; Gutiérrez, 2007). En el caso de la hidrólisis química, los enlaces peptídicos del colágeno se degradan en sus constituyentes, los aminoácidos (Nielsen-Marsh 1997). Posteriormente, los componentes más solubles son lixiviados, provocando una reorganización en la estructura del hueso (Nielsen-Marsh, 1997). Esta acción química conduce a la degradación del colágeno, la pérdida del mismo y cambios en la porosidad. En cuando a la disolución, es observada en la degradación y pérdida del colágeno, cambios en la cristalinidad, el aumento de la porosidad y la pérdida de la fase inorgánica de los huesos (pérdida de carbonatos originales) (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000; Pike et al., 2001; Smith et al., 2007). Por otra parte, no puede descartarse el rol del ataque microbiano en las modificaciones diagenéticas, ya que su acción conduce a una pérdida del colágeno y un aumento de la cristalinidad (Turner-Walker et al., 2002; Trueman et al., 2004) y es uno de los principales agentes involucrados en las modificaciones diagenéticas en restos óseos de sitios ubicados en otras áreas del centro-este de Argentina (Gutiérrez, 2007; Morales et al., 2018; Galligani et al., 2019; Galligani, 2020; Morales, 2022). Además, las variaciones periódicas de agua, como sucede en los sitios estudiados, suelen ser propicias para el desarrollo de los microorganismos (Hackett, 1981). Sin embargo, para confirmar la acción de los mismos surge la necesidad de llevar a cabo otras técnicas de análisis (e.g., imágenes obtenidas por MEB) (Smith et al., 2007).

Todas las muestras presentan claras evidencias de la degradación en el volumen y calidad del colágeno. Los resultados estimados en la Prolina están demostrando una ruptura de la estructura helicoidal que habría provocado la degradación del colágeno. La Prolina es uno de los aminoácidos mayoritarios en el colágeno y uno de los que se ve más afectado cuando se modifica su estructura

(Stafford et al., 1988). Es probable que los bajos niveles de colágeno en las muestras analizadas sea el resultado de las características ambientales de los contextos de depositación y enterramiento en el cual se encontraban depositados los restos, tal como mencionan Galligani et al. (2019), Galligani (2020), Morales et al. (2018) y Morales (2022) en sus estudios, donde resaltan el rol del clima y las características de los suelos.

Estos resultados explican los intentos fallidos de fechar huesos de los sitios Calera y LB4. En el caso de CTV, hasta el momento solo se han fechado restos de carbón. Sin embargo, posiblemente la muestra CTV.1.8.3 pueda ser datada por radiocarbono, mientras que la muestra CTV.3.7.13 presentaría dificultades. Una alternativa para realizar fechados radiocarbónicos en sitios arqueológicos que tienen inconvenientes en la conservación del colágeno puede ser seleccionar dientes, ya que la baja porosidad del esmalte limita las posibilidades de intercambio de elementos exógenos y la acción del agua del microambiente inmediato, preservando así valores más elevados de N% (Kendall et al., 2018).

Con respecto a la porosidad se puede observar que, a pesar de existir diferencias en los valores obtenidos en los sitios, todos los restos óseos analizados presentan un patrón similar en la porosidad total, la macroporosidad y la microporosidad. En cuanto a la porosidad total y la macroporosidad, en la mayoría de los casos los valores obtenidos son más altos que los de las muestras modernas, indicando que la porosidad ha estado sometida a alteraciones diagenéticas y que, como consecuencia, la distribución de los poros ha estado sujeta a una reorganización de los espacios, observado también por otros investigadores que trabajaron en ambientes similares del centro-este de Argentina (e.g., Gutiérrez, 2007; Morales et al., 2018; Galligani et al., 2019; Galligani, 2020; Morales, 2022). En el caso de la microporosidad, tal como sucede en los análisis llevados a cabo por Gutiérrez (2007) para los sitios de la localidad arqueológica Paso Otero, las muestras analizadas presentan valores más altos que los obtenidos para la muestra control. Estos resultados de la microporosidad no corresponden a los valores obtenidos en otras muestras arqueológicas, las cuales presentaron un decrecimiento en la microporosidad y un incremento en la macroporosidad (Nielsen-Marsh, 1997; Nielsen-Marsh y Hedges, 2000). Las investigaciones llevadas a cabo en sitios arqueológicos de Europa muestran un alto grado de coherencia en lo que respecta a la relación

">microporosidad y <macroporosidad" (Nielsen-Marsh, 1997; Nielsen-Marsh y Hedges, 2000). En este sentido, quizá esta relación de disminución de la microporosidad y de incremento en la macroporosidad no se da en sitios de la ecorregión Delta e Islas de los ríos Paraná y Uruguay y la ecorregión Pampa. Es posible que los procesos tafonómicos particulares que operan en estos ambientes sean los responsables de estas diferencias con Europa, tal como menciona Galligani et al. (2019) en su trabajo con sitios de la cuenca media del río Paraná. Sin duda es necesario incrementar las muestras analizadas para conocer mejor el patrón que presentan las áreas mencionadas.

La cristalinidad aumenta en los tres sitios arqueológicos respecto a las muestras modernas. Si bien esta variable es una de las más consistentes ya que refleja sensiblemente las alteraciones diagenéticas que pueden exhibir los huesos, es también una de las más ambiguas para interpretar (Gutiérrez, 2007). La disolución y la posterior recristalización es uno de los mecanismos para explicar el incremento en el tamaño de los cristales (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000). Por otra parte, en el caso del contenido de C/P, todos los huesos arqueológicos presentan valores menores a los modernos. Este menor contenido de C/P se vincula a la pérdida de carbono respecto al fósforo de los restos óseos a través de la diagénesis durante la reorganización o disolución de la fase mineral (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000).

Por último, en aquellos ambientes en donde hay disponibilidad de calcita, variable en estrecha asociación con C/P, es habitual que el CaCO_3 se deposite en la superficie del hueso o aproveche algunos espacios para su depositación (Nielsen-Marsh y Hedges, 2000). Asimismo, es factible que por mecanismos tales como la absorción y el intercambio, el carbonato se incorpore a la superficie de la bioapatita (Krueger, 1991) o por disolución y recristalización se introduzca en la matriz mineral reemplazando el carbono y fósforo de origen biológico, brindando valores más elevados de los mismos (Nielsen-Marsh, 1997). En este sentido, los gráficos obtenidos a partir del análisis FTIR de las muestras arqueológicas no presentan un pico en 713 cm^{-1} demostrando que el contenido de calcita de los huesos es muy bajo, según Nielsen-Marsh y Hedges (2000) menor al 3%, indicando que no ha sido incorporado CaCO_3 . Además, la baja incorporación de calcita también está demostrada en los valores elevados de porosidad, ya que al depositarse tiende

a obliterar espacios libres y por lo tanto afectar la variable mencionada (Gutiérrez, 2007).

CONCLUSIÓN

La preservación de los restos óseos es el resultado de la historia tafonómica del sitio en el que fueron recuperados (Gutiérrez, 2007). Además de las alteraciones óseas macroscópicas ampliamente estudiadas, se producen ciertos cambios físicos y químicos en el ambiente de depositación y enterramiento (Turner-Walker, 2012; Kendall et al., 2018). En consecuencia, si la preservación diferencial de los conjuntos óseos no es entendida en el marco de estos procesos como una totalidad, se llevarán a cabo interpretaciones incompletas del registro óseo. En el caso de los ambientes fluvio-lacustres analizados, se pudo observar que el sometimiento de los restos óseos a la acción hídrica condujo a una buena preservación a nivel macroscópico. Sin embargo, a nivel microscópico la mayoría de los parámetros medidos en cada una de las muestras registran cambios con respecto a las muestras control, indicando de este modo una intensa modificación diagenética. En este sentido, probablemente la presencia temporal de agua, debido a las variaciones en el nivel freático, haya jugado un rol fundamental en la diagénesis ósea producida. La hidrólisis química y la disolución serían los principales responsables de esta degradación. Por otra parte, como se mencionó en la discusión, a partir del uso de otras técnicas, surge la necesidad de analizar en futuros trabajos el rol de los microorganismos en la preservación del colágeno en los sitios estudiados. Trabajar comparativamente conjuntos faunísticos de esta macroregión permitió detectar qué agentes y procesos tafonómicos son los más relevantes en cada área y evaluar cómo ello se traduce en problemas de preservación, identificación y datación. La información generada en el presente trabajo contribuye a la formación de un *corpus* de conocimiento para un mejor entendimiento de la preservación diferencial. Por último, como se puede observar en la bibliografía citada y en este trabajo, las modificaciones óseas son evaluadas a partir del estudio de diferentes parámetros diagenéticos y la aplicación de diferentes técnicas y métodos, siendo complejo atribuir los efectos observados a procesos y agentes particulares. A partir de esto, surge la necesidad de generar marcos de referencia específicos.

Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo en el marco de la UE INCUAPA-CONICET (FACSO, UNICEN) y contó con financiamiento de la ANPCyT (PICT N° 2015-2777 y PICT N° 2018-00686) y del CONICET (PUE N°22920160100079). Se desea agradecer a la Dra. Agustina Massigoge, al Dr. Cristian Kaufmann y a la Dra. María Gutiérrez por la lectura del trabajo y sugerencias. También se agradece a la Ing. Julia Tasca por llevar a cabo las mediciones en el FTIR.

REFERENCIAS CITADAS

- Álvarez, M. C. (2009). Análisis de los restos faunísticos del sitio Calera (Sierras Bayas, Partido de Olavarría). Un aporte a su funcionalidad a través del estudio de los mamíferos. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología*, 34, 29-51.
- Álvarez, M. C. (2012). *Análisis zooarqueológicos en el sudeste de la región pampeana. Patrones de subsistencia durante el Holoceno tardío* [Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Sociales, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría]. <https://www.riadaa.unicen.edu.ar/handle/123456789/1684>
- Barrientos, G., Sarmiento, P. y Galligani, P. E. (2016). Evaluación de la diagénesis ósea mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (MEB): aproximaciones analíticas aplicables a muestras arqueológicas. *Revista Argentina de Antropología Biológica*, 18(2), 1–13.
- Barros, M. P. y Messineo, P. G. (2007). Producción lítica y cadenas operativas en el sitio Calera (Sierras Bayas, región Pampeana). En C. Bayón, A. Pupio, M.I. González, N. Flegenheimer y M. Frére (Eds.), *Arqueología en las Pampas* (Tomo II, pp. 721-744). Sociedad Argentina de Antropología.
- Behrensmeyer, A. y Kidwell, S. (1985). Taphonomy's Contributions to Paleobiology. *Paleobiology*, 11(1), 105-119. <https://doi.org/10.1017/S009483730001143X>
- Bonomo, M., Castro, J. C. y Silva, C. (2014). Tecnología y subsistencia en el sitio arqueológico Cerro Taperá Vázquez (Parque Nacional Pre-Delta, República Argentina). *Cuadernos do LEPAARQ*, 11(22), 63-92. <https://doi.org/10.15210/lepaarq.v11i22.3831>
- Collins, M. J., Riley, M., Child, A. y Turner-Walker, G. (1993). A basic mathematical simulation of the chemical degradation of ancient collagen. *Journal of Archaeological Science*, 22, 175-83. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0019>
- Di Prado, V. S. (2013). Estudio de la alfarería del sitio Calera (partido de Olavarría, provincia de Buenos Aires, Argentina) desde la perspectiva del estilo tecnológico. *Revista del Museo de La Plata*, 13(87), 279-298.
- Galligani, P. E. (2020). *Preservación Ósea Diferencial en un Ambiente Subtropical del Centro-Este de Argentina: Tafonomía Regional en Perspectiva Arqueológica*. Bar International Series 3003.
- Galligani, P., Sartori J. y Barrientos G. (2019). Bacterial bioerosion in human and animal bones from subtropical environments (Northern Pampa/Middle Paraná River Basin, República Argentina). *Journal of Archaeological Science: Reports*, 25, 561-574. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.05.015>
- Gutiérrez, M. A. (1998). *Taphonomic effects and state of preservation of the guanaco (Lama guanicoe) bone bed from Paso Otero 1 (Buenos Aires Province, Argentina)* [Tesis de maestría, Texas Tech University, Lubbock].
- Gutiérrez, M. A. (2001). Bone Diagenesis and Taphonomic History of the Paso Otero 1 Bone Bed, Pampas of Argentina. *Journal of Archaeological Science*, 28, 1277-1290. <https://doi.org/10.1006/jasc.2000.0648>
- Gutiérrez, M. A. (2007). Preservación ósea diferencial a través del análisis diagenético: perspectivas, alcances e implicaciones arqueológicas. *Cazadores-Recolectores del Cono Sur. Revista de Arqueología*, 2, 35-66.
- Gutiérrez, M. A., Martínez, G. y Nielsen-Marsh, C. (2001). Alteración diagenética y preservación diferencial de los conjuntos óseos de la localidad arqueológica Paso Otero (provincia de Buenos Aires, Argentina). *Estudios Geológicos*, 56(5-6), 291-299. <https://doi.org/10.3989/egcol.00565-6145>
- Hedges, R. E. M. y Millard, A. R. (1995). Bones and groundwater: Towards the modelling of diagenetic processes. *Journal of Archaeological Science*, 22(2), 155-164. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0017>
- Hedges, R. E. M., Millard, A. R. y Pike, A. W. (1995). Measurements and Relationships of Diagenetic Alteration of Bone from Three Archaeological Sites. *Journal of Archaeological Science* 22(2), 201-209.
- Hackett, C. (1981). Microscopical focal destruction (tunnels) in exhumed human bones. *Medicine, Science and the Law*, 21(4), 243-265. <https://doi.org/10.1177/002580248102100403>
- Henderson, J. (1987). Factors Determining the State of Preservation of Human Remains. En A.

- Boddington, N. Garland y R. C. Janaway (Eds.), *Death, Decay and Reconstruction. Approaches to Archaeology and Forensic Science* (pp. 43-54). Manchester University Press.
- Kaufmann, C. A. y Álvarez, M. C. (2007). La Arqueofauna del Sitio Calera (Sierras Bayas, Región Pampeana): un Abordaje a los Aspectos Rituales del Descarte de Huesos de Animales. En C. Bayón, A. Pupio, M. González, N. Flegenheimer y M. Frère (Eds.), *Arqueología de las pampas* (Vol. 2, pp. 745-764). Sociedad Argentina de Antropología.
- Kendall, C., Hoier Eriksen, A. M., Kontopoulos, I., Collins, M. y Turner-Walker, G. (2018). Diagenesis of archaeological bone and tooth. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 491, 21-37. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2017.11.041>
- Krueger, H. W. (1991). Exchange of carbon with biological apatite. *Journal of Archaeological Science*, 18, 355-361. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(91\)90071-V](https://doi.org/10.1016/0305-4403(91)90071-V)
- Longin, R. (1971). New Method of Collagen Extraction for Radiocarbon Dating. *Nature*, 230, 241-242. <https://doi.org/10.1038/230241a0>
- Lyman, R. (1994). *Vertebrate Taphonomy*. Cambridge University Press.
- Marshall, T. J. y Holmes, J. W. (1988). *Soil Physics*. Cambridge University Press.
- Martínez, G. A. (2006). Arqueología del curso medio del río Quequén Grande: estado actual y aportes a la arqueología de la región pampeana. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología*, 31, 249-275.
- Martínez, G. A. y Gutiérrez, M. A. (2011). Paso Otero 5: a summary of the interdisciplinary lines of evidence for reconstructing early human occupation and paleoenvironment in the Pampean region, Argentina. En D. Vialou (Ed.), *Peuplements et Préhistoire de l'Amérique* (pp. 271-286). Muséum National d'Histoire Naturelle, Département de Préhistoire.
- Massigoge, A. (2011). Nuevas evidencias arqueológicas del Holoceno tardío en el área Interserrana: el sitio Las Brusquillas 2 (Partido de San Cayetano, Provincia de Buenos Aires, Argentina). *Cazadores-Recolectores del Cono Sur, Revista de Arqueología*, 5, 179-195.
- Massigoge, A. (2012). Las Brusquillas 1 (partido de San Cayetano, provincia de Buenos Aires): un nuevo sitio del Holoceno tardío del área Interserrana de la región pampeana. *Intersecciones en Antropología*, 13(2), 377-392.
- Massigoge, A., Rodríguez, J. M., Álvarez, M. C., Gutiérrez, M. A. y Kaufmann, C. A. (2024). Use of the Plains vizcacha (*Lagostomus maximus*, Rodentia: Chinchillidae) by indigenous societies in the Pampas ecorregion. En L. Rasia, C. Barbeito y F. Acuña (Eds.), *PLAINES VIZCACHAS: Evolutionary biology, form and function of the neotropical rodent Lagostomus maximus* (pp. 105-150). Springer.
- Massigoge, A. J. Rodríguez, M., Hassan, G. S., Achaga, R. V., Storchi Lobos, D., Favier Dubois, C. y De Francesco, C. G. (2021). Un abordaje multi-proxy de los procesos de formación del sitio arqueológico Las Brusquillas 4 (partido de San Cayetano, Buenos Aires). En C. A. Quintana, M. C. Álvarez, G. F. Bonnat, D. L. Mazzanti, M. P. Barros, V. Puente y M. Bonomo (Eds.), *Libro de Resúmenes del IX Congreso de Arqueología de la Región Pampeana* (pp. 133). Universidad Nacional de Mar del Plata.
- Massigoge, A., Rodríguez, M. N., Rafuse, D. J., Torino, R. F., Favier Dubois, C. y Steffan, P. G. (2018). Investigaciones arqueológicas en el sitio Las Brusquillas 3 (Holoceno tardío, región Pampeana, Argentina). *Arqueología*, 24(1), 147-171. <https://doi.org/10.34096/arqueologia.t24.n1.4230>
- Massigoge, A., Rodríguez, J. M. y Rodríguez, M. N. (2019). Primeros resultados del análisis faunístico del sitio Las Brusquillas 4 (partido de San Cayetano, provincia de Buenos Aires). En E. Moreno, V. E. Espiro, N. M. Ahumada, P. Mercolli y C. C. Bulacios (Eds.), *Libro de Resúmenes del V Congreso Nacional de Zooarqueología Argentina* (pp. 61-62). Universidad Nacional de Catamarca.
- Morales, N. (2022). *La relación humanos-fauna en el sur del Área Ecotonal Húmedo-Seca Pampeana desde una perspectiva zooarqueológica* [Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata]. <https://doi.org/10.35537/10915/147239>
- Morales, N., Barrientos, G. y L'Heureux, G. L. (2021). Diagénesis ósea en el bosque caducifolio de Patagonia meridional al este de los andes: modelo teórico y evidencia empírica. *Magallania*, 49, 1-26. <https://doi.org/10.22352/magallanla202149006>
- Morales, N. S., Catella, L., Oliva, F., Sarmiento, P. L. y Barrientos, G. (2018). A SEM-based assessment of bioerosion in Late Holocene faunal bone assemblages from the southern Pampas of Argentina. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 18, 782-791. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.07.012>

- Nicholson, R. A. (1996). Bone Degradation, Burial Medium and Species Representation: Debunking the Myths an Experiment-based Approach. *Journal of Archaeological Science*, 23(4), 513-533. <https://doi.org/10.1006/jasc.1996.0049>
- Nielsen-Marsh, C. M. (1997). *Studies in archaeological bone diagenesis* [Tesis doctoral, University of Oxford, Oxford].
- Nielsen-Marsh, C. M. y Hedges, R. E. M. (2000). Patterns of diagenesis in bone I: The effects of site environments. *Journal of Archaeological Science*, 27, 1139-1150. <https://doi.org/10.1006/jasc.1999.0537>
- Piepenbrink, H. (1989). Examples of Chemical Changes During Fossilization. *Applied Geochemistry*, 4, 273-280. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(89\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0883-2927(89)90029-2)
- Pike, A. W. G. (1993). *Bone Porosity, Water and Diagenesis: Towards a Grand Unifield Theory of Bone Diagenesis* [Tesis de licenciatura, University of Bardford, Inglaterra].
- Pike, A., Nielsen-Marsh, C. M. y Hedges, R. E. M. (2001). Modelling bone dissolution under different hydrological regimes. En R. A. Millard (Ed.), *Archaeological Sciences 97. Proceedings of the Conference Held at the University of Durham* (pp. 127-132). British Archaeological Reports, International Series 939. Archaeopress.
- Politis, G. G., León, D. C., Mari, F., Blasi, A. y Vitale, P. (2019b). Análisis y datación de los restos faunísticos de la colección Ameghino del sitio Cañada Rocha (Luján, provincia de Buenos Aires). *Intersecciones en Antropología*, 20(2), 153-165. <https://doi.org/10.37176/iea.20.2.2019.454>
- Politis, G. G., Messineo, P. G., Kaufmann C., Barros, M. P., Álvarez, M., Di Prado, V. y Scalise, R. (2005). Persistencia ritual entre cazadores recolectores de la llanura pampeana. *Boletín de Arqueología PUCP*, 9, 67-90. <https://doi.org/10.18800/boletindearqueologiapucp.200501.003>
- Politis, G., Messineo, P. G., Stafford, Jr T. W. y Lindsey, E. L. (2019a). Campo Laborde: A Late Pleistocene giant ground sloth kill butchering site in the Pampas. *Science Advances*, 5(3), 1-10. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau4546>
- Rho, J., Kuhn-Spearing, L. y Zioupos, P. (1998). Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Medical Engineering y Physics*, 20(2), 92-102.
- Riaz, T., Zeeshan, R., Zarif, F., Ilyas, K., Safi, S. Z., Rahim, A. y Ur, I. (2018). FTIR analysis of natural and synthetic collagen. *Applied Spectroscopy Reviews*, 53(9), 703-746. <https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1426595>
- Rodríguez, J. M. (2023). *Preservación, integridad y resolución del registro arqueológico del centro-este de Argentina durante el Holoceno tardío* [Tesis doctoral, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría].
- Rodríguez, J. M. y Bonomo, M. (2021). Nuevos análisis zooarqueológicos y tafonómicos del sitio Cerro Tapera Vázquez (Parque Nacional Pre-Delta, Argentina). *Comechingonia. Revista de Arqueología*, 25(1), 101-125. <https://doi.org/10.37603/2250.7728.v25.n1.30411>
- Scheifler, N. (2014). Zooarqueología de los pequeños vertebrados del sitio Calera (Cuenca superior del Arroyo Tapalqué, partido de Olavarría, provincia de Buenos Aires). Aprovechamiento humano, depredación por aves rapaces y acción hídrica. *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología*, 39(1), 145-173.
- Sillen, A. (1989). Diagenesis of the Inorganic Phase of the Cortical Bone. En T. D. Price (Ed.), *The Chemistry of Prehistoric Bone* (pp. 211-229). Cambridge University Press.
- Smith, C. I., Nielsen-Marsh, C. M., Jans, M. M. E. y Collins, M. J. (2007). Bone diagenesis in the European Holocene I: patterns and mechanisms. *Journal of Archaeological Science* 34(9), 1485-1493. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2006.11.006>
- Stafford, T., Brendel, K. y Duhamel, R. C. (1988). Radiocarbon, ¹³C and ¹⁵N analysis of fossil bone: Removal of humates with XAD-2 resin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(9), 2257-2267. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90128-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90128-7)
- Steffan, P. (2008). *Reconstrucción paleoambiental de contextos arqueológicos del área Interserrana* [Tesis doctoral, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad de La Plata, La Plata].
- Steffan, P., Favier-Dubois, C. M., Poire, D. y Canalichio, J. (2005). *Sitio Calera: marco geológico y ambiental*. [Resumen de ponencia]. IV Congreso de Arqueología de la Región Pampeana Argentina, pp. 208-209. Bahía Blanca.
- Trueman, C. N., Behrensmeyer, A., Tuross, N. y Weiner, S. (2004). Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids. *Journal of Archaeological Science* 31(6), 721-739. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2003.11.003>
- Turner-Walker, G. (2012). Early bioerosion in skeletal tissues: persistence through deep time. *Neues Jahrbuch fur Geologie und Palaontologie – Abhandlungen*, 265(2), 165-183. <https://doi.org/10.1127/0077-7749/2012/0253>

- Turner-Walker, G., Nielsen-Marsh, C. M., Syversen, U., Kars, H. y Collins, M. J. (2002). Submicron spongiform porosity is the major ultra-structural alteration occurring in archaeological bone. *International Journal of Osteoarchaeology* 12(6), 407-414. <https://doi.org/10.1002/oa.642>
- Tuross, N., Behrensmeyer, A. K. y Eanes, E. D. (1989). Strontium Increases and Crystallinity Changes in Taphonomic and Archaeological Bone. *Journal of Archaeological Science*, 16(6), 661-672. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(89\)90030-7](https://doi.org/10.1016/0305-4403(89)90030-7)
- Urquiza, S. V. (2016). Control tafonómico y geoquímico del registro Camelidae en base a difracción de RX (DRX). Puna Austral Argentina (Holoceno Temprano y Tardío). *Serie Correlación Geológica* 32(2), 101-117.
- Vázquez, R. C., Béguelin, M., Navarro, T. G. y Cerda, I. A. (2021). Bone histology of human remains from the Late Holocene of Northwestern Patagonia, Argentina: a multidimensional taphonomic approach. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 13, 175. <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01435-9>
- Vitale, P., Tasca, J., Bax, M., Flores, A., Politis, G. G. y Valenzuela, L. (2019). Análisis mediante FTIR de la conservación del colágeno y la posible contaminación en muestras óseas del Cuaternario pampeano. *Anales de arqueología y etnología*, 74(2), 169-189.
- Weiner, S. y Bar-Josef, O. (1990). State of Preservation of Bones from Prehistoric Sites in the Near East: A Survey. *Journal of Archaeological Science*, 17(2), 187-196. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(90\)90058-D](https://doi.org/10.1016/0305-4403(90)90058-D)