

Análisis comparativo de lípidos en pinturas rupestres y rocas soporte de la localidad La Angostura, Chubut, Patagonia, Argentina

Comparative analysis of lipids in rock art paintings and rock supports at the locality La Angostura, Chubut, Patagonia, Argentina

Gurin, Celeste; Careaga, Valeria P.; Gómez Otero, Julieta; Mazzuca,
Marcia; Maier, Marta S.

 **Celeste Gurin** celesteunp@gmail.com
Departamento de Química, Facultad de Ciencias
Naturales y Ciencias de la Salud, Universidad
Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Argentina

 **Valeria P. Careaga** pcareaga@qo.fcen.uba.ar
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Departamento de Química Orgánica, UBA /
UMYMFOR, UBA - CONICET, Argentina

 **Julieta Gómez Otero**
julietagomezotero@yahoo.com.ar
Instituto de Diversidad y Evolución Austral
(IDEAus), CENPAT - CONICET / Facultad de
Humanidades y Ciencias Sociales, Universidad
Nacional de la Patagonia San Juan Bosco, Argentina

 **Marcia Mazzuca** mazzucam@unpata.edu.ar
Departamento de Química, Facultad de Ciencias
Naturales y Ciencias de la Salud, Universidad
Nacional de la Patagonia San Juan Bosco / Centro de
Investigaciones y Transferencia Golfo San Jorge (CIT
GSJ) / CONICET, Argentina

 **Marta S. Maier** maier@qo.fcen.uba.ar
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales,
Departamento de Química Orgánica, UBA /
UMYMFOR, UBA - CONICET, Argentina

TAREA. Anuario del Instituto de Investigaciones
sobre el Patrimonio Cultural

Universidad Nacional de San Martín, Argentina
ISSN: 2469-0422
ISSN-e: 2362-6070
Periodicidad: Anual
núm. 8, 2021

Resumen: En este trabajo comparamos la presencia de lípidos en muestras de pinturas rupestres de la localidad La Angostura con las del recubrimiento natural de las rocas soporte para determinar si se utilizó algún aglutinante lipídico en la preparación de las pinturas. La aplicación de técnicas analíticas sensibles, como la cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama y cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa al estudio de las muestras, posibilitó la identificación de ácidos grasos en todas las muestras de pintura y en dos de las tres rocas soporte. En las muestras de color verde y negro, el contenido y la composición de los ácidos grasos resultó distinta a la de las rocas soporte, lo cual sugiere la incorporación de material lipídico en las pinturas. Este trabajo constituye el primer estudio comparativo sobre la presencia de lípidos en pinturas rupestres y sus rocas soporte en la provincia del Chubut.

Palabras clave: Arte rupestre, Lípidos, Cromatografía gaseosa, Espectrometría de masa.

Abstract: In this work we compare the presence of lipids in samples of rock art from La Angostura locality with those of the natural coating of rock supports to determine if any lipid binder was used in the preparation of the paints. The application of sensitive analytical techniques such as gas chromatography with a flame ionization detector and gas chromatography coupled to mass spectrometry to the study of the samples allowed us to identify fatty acids in all the paint samples and in two of the three rock supports. In the green and black paints, the content and composition of fatty acids were different from that of the rock supports, which suggests the incorporation of lipid material in the paints. This is the first comparative study on the presence of lipids in rock art paintings and their rock supports from the province of Chubut.

Keywords: Rock art, Lipids, Gas chromatography, Mass spectrometry.

atarea@unsam.edu.ar

Recepción: 07 Julio 2021

Aprobación: 13 Septiembre 2021

URL: <http://portal.amelica.org/ameli/journal/614/6142697019/>

Copyright Anuario TAREA 2021



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución 4.0 Internacional.

Análisis comparativo de lípidos en pinturas rupestres y rocas soporte de la localidad La Angostura, Chubut, Patagonia, Argentina

Celeste Gurin

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

celesteunp@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-2362-4049>

Valeria P. Careaga

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica, UBA / UMYMFOR, UBA - CONICET

pcareaga@qo.fcen.uba.ar

<https://orcid.org/0000-0001-9800-6379>

Julieta Gómez Otero

Instituto de Diversidad y Evolución Austral (IDEAus), CENPAT - CONICET / Facultad de Humanidades y Ciencias Sociales, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco

julietagomezotero@yahoo.com.ar

<https://orcid.org/0000-0001-7636-2057>

Marcia Mazzuca

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

Centro de Investigaciones y Transferencia Golfo San Jorge (CIT GSJ) / CONICET

mazzucam@unpata.edu.ar

<https://orcid.org/0000-0001-8027-6143>

Marta S. Maier

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Química Orgánica, UBA / UMYMFOR, UBA - CONICET

maier@qo.fcen.uba.ar

<https://orcid.org/0000-0002-9160-1826>

Resumen

En este trabajo comparamos la presencia de lípidos en muestras de pinturas rupestres de la localidad La Angostura con las del recubrimiento natural de las rocas soporte para determinar si se utilizó algún aglutinante lipídico en la preparación de las pinturas. La aplicación de técnicas analíticas sensibles, como

la cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama y cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa al estudio de las muestras, posibilitó la identificación de ácidos grasos en todas las muestras de pintura y en dos de las tres rocas soporte. En las muestras de color verde y negro, el contenido y la composición de los ácidos grasos resultó distinta a la de las rocas soporte, lo cual sugiere la incorporación de material lipídico en las pinturas. Este trabajo constituye el primer estudio comparativo sobre la presencia de lípidos en pinturas rupestres y sus rocas soporte en la provincia del Chubut.

Palabras clave: Arte rupestre; Lípidos; Cromatografía gaseosa; Espectrometría de masa

Comparative analysis of lipids in rock art paintings and rock supports at the locality La Angostura, Chubut, Patagonia, Argentina

Abstract

In this work we compare the presence of lipids in samples of rock art from La Angostura locality with those of the natural coating of rock supports to determine if any lipid binder was used in the preparation of the paints. The application of sensitive analytical techniques such as gas chromatography with a flame ionization detector and gas chromatography coupled to mass spectrometry to the study of the samples allowed us to identify fatty acids in all the paint samples and in two of the three rock supports. In the green and black paints, the content and composition of fatty acids were different from that of the rock supports, which suggests the incorporation of lipid material in the paints. This is the first comparative study on the presence of lipids in rock art paintings and their rock supports from the province of Chubut.

Key words: Rock art; Lipids; Gas chromatography; Mass spectrometry

Fecha de recepción: 07/07/2021

Fecha de aceptación: 13/09/2021

Introducción

El estudio químico de pinturas rupestres en la Patagonia se ha concentrado principalmente en la caracterización de los pigmentos minerales con los que se ejecutaron estas manifestaciones artísticas.^[1] En cambio, hay muy pocas publicaciones sobre el uso o la incorporación de un medio aglutinante u otro tipo de sustancia que permita la adherencia de los pigmentos coloreados a la superficie de la roca. Dos trabajos refieren a la presencia de lípidos en pinturas rupestres de la provincia de Río Negro, identificados a partir del análisis de ácidos grasos por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masa (GC-MS).^[2] Sin embargo, como no se exploró la existencia de lípidos en la roca soporte, estos resultados pueden considerarse preliminares. Un tercer trabajo trata sobre el análisis de dos muestras de pinturas rupestres en aleros del área de Viuda Quenzana de la provincia de Santa Cruz.^[3] Por micro-espectroscopía Raman y comparación con espectros publicados, se detectó grasa animal en una de las muestras, por lo que se propuso que fue agregada para su uso como vehículo del pigmento hematita en la pintura.

La identificación de lípidos como aglutinantes ha sido más exitosa en residuos de pigmentos recuperados en estratigrafía en sitios arqueológicos de la Patagonia, como la zona cordillerana de Río Negro^[4] y la costa del canal de Beagle en Tierra

del Fuego.^[5] En estos casos, la preservación de los aglutinantes en las mezclas pigmentarias está favorecida por la protección que les confiere el suelo frente a distintos factores ambientales. En cambio, dependiendo de la región geográfica, las pinturas rupestres expuestas a la radiación solar, el viento, la lluvia, entre otros factores ambientales, y al vandalismo, suelen tener un potencial de preservación menor.

En este trabajo presentamos los resultados de la caracterización de lípidos en muestras de pinturas rupestres de la localidad La Angostura (**Fig. 1**) ubicada a 17 km de la ciudad de Gaiman, sobre un estrechamiento del valle inferior del Río Chubut (**Fig. 2**). En esta localidad, enmarcada por terrazas de entre 20 y 60 m.s.n.m., se han identificado aleros y paredones de tobas volcánicas friables con agrupamientos de pinturas y grabados rupestres.^[6] El objetivo de este trabajo fue el de comparar las composiciones de lípidos en las muestras pigmentadas con las del recubrimiento natural de las rocas soporte para determinar si se utilizó algún aglutinante lipídico en la preparación de las pinturas.

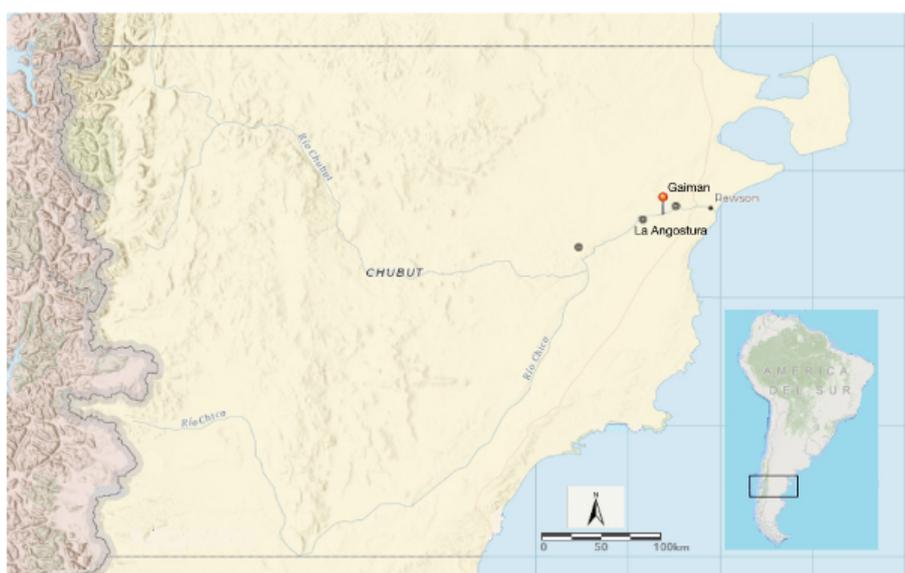


FIGURA 1

Ubicación geográfica de la localidad La Angostura



FIGURA 2

Paisaje de La Angostura donde se ejecutaron las pinturas y el curso del Río Chubut.

El arte rupestre de La Angostura: antecedentes y características

Las primeras investigaciones en la localidad La Angostura fueron realizadas en 1970 por Carlos Gradin,^[7] quien describió un pequeño alero (La Angostura I), caracterizado por grabados rupestres de distinto grosor que incluyen rastros de avestruz, guanaco y felinos, además de hoyuelos y líneas paralelas y entrecruzadas. Este autor los vinculó con el “estilo de pisadas” y con el llamado período “tehuelchense” o “patagónico”^[8] que se habría desarrollado en los últimos cuatro mil años, durante el Holoceno tardío. Sobre la base de sus rasgos estilísticos atribuyó una antigüedad de 3500 años AP a los grabados gruesos y de 1500 años AP a los finos. En la década de 1980, un equipo de docentes y alumnos de Historia de la Universidad Nacional de la Patagonia (UNPSJB) reconoció la existencia de otros aleros y paredones con grabados y pinturas en esta localidad, pero nunca se publicaron los resultados. Entre 2011 y 2019 arqueólogos del Instituto de Diversidad y Evolución Austral (IDEAus-CONICET), junto con dos de los historiadores de la UNPSJB que habían participado del estudio en 1980,^[9] realizaron tres relevamientos fotográficos en el lugar y georreferenciaron los sitios con manifestaciones rupestres. En 2016, Mazzuca y Gurin efectuaron los muestreos presentados en este trabajo.^[10]

Los relevamientos de campo, el registro fotográfico y las georreferencias permitieron determinar que los grabados y pinturas se distribuyen en nueve unidades topográficas (UT)^[11] en dirección este-oeste. La unidad topográfica

más occidental (UT9) es el alero La Angostura 1 estudiado por Gradin. Dentro de cada UT se distinguieron distintos paneles (UT-Pa).^[12] Los motivos pintados se caracterizan por diseños abstractos y sencillos como líneas paralelas, zigzags, cruciformes, círculos, manchones y brochazos gruesos (Fig. 3). También se registraron pisadas o rastros de choique y guanaco y un motivo antropomorfo atribuible al “estilo de grecas” o a la “tendencia abstracta geométrica compleja”.^[13] Este estilo, que se habría desarrollado hacia 1000 AP, se caracteriza por la combinación de líneas rectas quebradas que forman guardas o laberintos, y el predominio del color rojo en distintas tonalidades.^[14] En síntesis, si bien no hay datos cronológicos directos, la presencia de diseños que corresponderían a distintos períodos señala que esta localidad fue utilizada más de una vez para la práctica del arte rupestre.

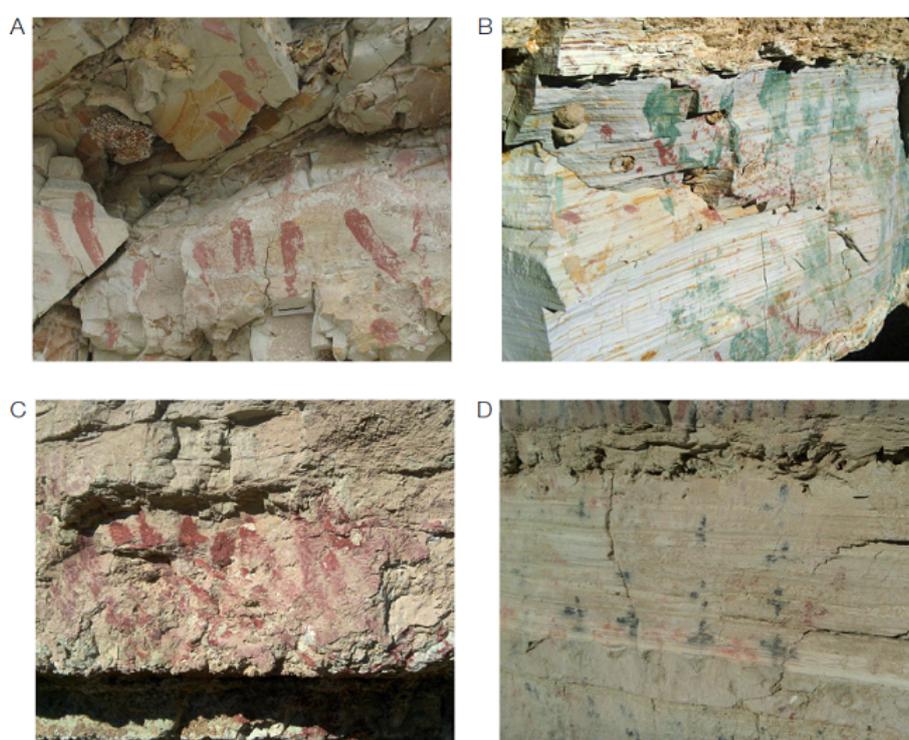


FIGURA 3

Unidades topográficas (UT) y paneles estudiados (Pa). (A) UT1, Pa1, pinceladas paralelas gruesas rojas; (B) UT1, Pa1, pinceladas gruesas verdes y salpicaduras rojas superpuestas; (C) UT7, Pa1 (superior), Pa3 (inferior), brochazos y salpicaduras rojas; (D) UT8, Pa1, paralelas rojas o negras y motivos cruciformes.

Recientemente hemos publicado el estudio fisicoquímico de los componentes inorgánicos de las muestras analizadas en este trabajo, aplicando una combinación de técnicas analíticas, como micro-espectroscopía Raman, espectroscopía infrarroja por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y fluorescencia de rayos X (FRX).^[15] Se analizaron motivos de las UT1, UT7 y UT8 (ver abajo). Los pigmentos caracterizados en los motivos de colores fueron hematita para el rojo, tierra verde para ese color y un óxido de manganeso, presumiblemente pirolusita, para el negro. Un hallazgo interesante en las pinturas rojas de la UT7 fue la presencia de una capa de imprimación blanca constituida por yeso y anhidrita debajo del pigmento rojo. Esta evidencia sugiere el empleo de una técnica de pintura diferente en comparación con las muestras

de las otras UT analizadas, en donde los pigmentos fueron aplicados sobre la superficie lisa de la roca soporte sin necesidad de una base de preparación previa. El análisis por micro-espectroscopía Raman de las muestras de pinturas rupestres y de las rocas soporte, registró en todos los casos señales características de carbono amorfo. Si bien este último ha sido reportado como pigmento negro en el arte rupestre,^[16] su presencia también ha sido atribuida a productos de degradación de lípidos que habrían sido usados como aglutinantes de pigmentos^[17] así como a los productos del biodeterioro producido por líquenes y microorganismos o la combustión de materiales vegetales.^[18] Esas bandas de material carbonoso en los espectros Raman, nos motivaron a investigar la presencia de lípidos en las muestras de La Angostura mediante cromatografía gaseosa con detector de ionización de llama (GC-FID) y GC-MS. Estas técnicas analíticas son las más adecuadas para analizar mezclas de compuestos orgánicos presentes en contextos arqueológicos.^[19]

Una composición orgánica similar en las muestras pigmentadas y en las del recubrimiento natural de las rocas descartaría el uso de este tipo de aglutinantes para la preparación de las pinturas. La presencia de ácidos grasos en rocas pigmentadas en cantidad o identidad diferente a la de su roca soporte puede ser un indicador del uso intencionado de recursos naturales lipídicos. Es importante tener en cuenta que las actividades involucradas en la producción de pinturas rupestres incluyen varios procesos, como la obtención de materias primas, la preparación y aplicación de las pinturas y la ejecución de las representaciones. Estos procesos forman parte de las tres cadenas operativas planteadas para la producción de arte rupestre, una relacionada con los artefactos utilizados en la ejecución de grabados o en la aplicación de la pintura, otra vinculada con la producción de las pinturas y finalmente una tercera relacionada con la creación de las imágenes.^[20] En este sentido, la presencia de ácidos grasos en las muestras pigmentadas no sólo puede deberse a adición intencional durante los procesos mencionados, sino a otras causas. Una sería la incorporación por factores naturales, tales como el crecimiento de líquenes, la frotación de ganado contra las paredes con pinturas, las heces de aves rapaces como lechuzas que anidan en los aleros y la presencia de lípidos en los minerales utilizados como pigmentos o en la pátina de las rocas soporte.^[21] También puede haber contaminación antrópica accidental derivada del transporte de pigmentos dentro de bolsas de cuero, o del uso de los aleros como lugares de habitación, recreación u otras actividades.^[22]

Parte experimental: preparación de la muestra, equipamiento y condiciones de análisis

El material bajo estudio consistió en un total de ocho muestras provenientes de tres UT (UT1, UT7 y UT8) y diferentes paneles de la localidad La Angostura (Fig. 1). Una sola muestra se recogió del suelo y las 7 restantes fueron tomadas directamente de las paredes: 4 de roca pintada y 3 de la roca sin pintar adyacente a las pinturas. A estas últimas se las denominó rocas soporte (RSUT). No se observó evidencia macroscópica de residuos de humo en las paredes. La **Tabla 1** ofrece una descripción general de las muestras y las geoposiciones de las UT y Pa de donde fueron obtenidas.

UT-Pa	Muestra	Descripción	Color	Munsell	Geoposición
1-1	P1	Indeterminado	Rojo claro	10R 6/8	43°21'22.5"S; 65°37'21.1"O
	P2	Brochazo o pincelada gruesa	Verde	5Y 6/3	
	RSUT1		Blanco	5Y 8/1	
7-1	P3	Salpicaduras	Rojo y blanco	10R 5/8 -10YR 8/1	43°21'25.5"S; 65°37'39"O
	RSUT7		Amarillo pálido	5Y 8/2	
7-3	P4	Salpicaduras	Rojo y blanco	10R 5/8 -10YR 8/1	43°21'31.2"S; 65°38'21"O
8-1	P5	Cruces y paralelas	Negro	5YR 2.5/1	43°21'46.7"S; 65°37'87.9"O
	RSUT8		Amarillo pálido	2.5Y 8/2	

TABLA 1

Descripción de muestras de pinturas rupestres y rocas soportede la localidad La Angostura

Los colores de las muestras fueron clasificados utilizando la carta de colores Munsell(1994). Unidad topográfica y número del panel (UT-Pa), P: pintura rupestre;RSUT: roca soporte de cada unidad topográfica

Unidad Topográfica 1

La Pintura 1 (P1) es un fragmento pequeño de roca con pintura roja que fue recolectado del suelo al pie de un panel de superficie lisa y homogénea, delimitado por una cornisa estrecha. Este panel se caracteriza por presentar pinceladas rojas, gruesas y paralelas (Figs. 3.A y 4.A). La Pintura 2 (P2) es una muestra de pintura verde del mismo panel al pie del cual fue encontrado el fragmento P1y fue tomada a una altura aproximada de 1,20 m sobre el nivel del suelo. Se encuentra expuesta al aire libre y a la radiación solar directa. Esta parte del panel presenta varias manchas y pinceladas gruesas de color verde y salpicaduras de gotas rojas superpuestas (Figs. 3.B y 4.B).



FIGURA 4

Muestras de pinturas rupestres estudiadas. (A) P1, UT1, Pa1; (B) P2, UT1, Pa1; (C) y (D) P3, UT7, Pa1; (E) P4, UT7, Pa3; (F) P5, UT8, Pa1.

Unidad Topográfica 7

La Pintura 3 (P3) es una muestra de pintura roja también expuesta a la radiación solar directa. El panel (Pa 1) sobre el que está pintado, se encuentra a una altura aproximada de entre un 1 m y 1,70 m y tiene una superficie rugosa y ondulada. Los motivos se caracterizan por numerosas salpicaduras rojas de tamaño y morfología similares, que pueden verse desde el pie de la terraza (Figs. 3.C, 4.C y 4.D). La Pintura 4 (P4) es una muestra de pintura roja proveniente de un panel (Pa 3), a menos de 1 m de altura, algo más protegido de la exposición solar que los anteriores, de superficie rugosa y ondulada. Está representado por salpicaduras rojas irregulares, ubicadas justo debajo del panel (Pa 1) de donde se tomó la muestra P3 (Figs. 3.C y 4.E).

Unidad Topográfica 8

La Pintura 5 (P5) fue tomada de un cruciforme negro ejecutado a unos 50 cm de altura, sobre un panel (Pa1) de amplia exposición al aire libre, de superficie lisa y homogénea. En esta parte del panel se distinguen agrupaciones de líneas cortas paralelas rojas o negras y motivos cruciformes (Figs. 3.D y 4.F).

La toma de muestras fue realizada de la forma menos invasiva posible y se obtuvieron piezas de entre 5 y 13 mm que fueron separadas físicamente de las zonas más deterioradas de las pinturas (Fig. 4). La manipulación de las muestras fue realizada con guantes de látex descartables para evitar contaminaciones. Las muestras se almacenaron en bolsas de plástico y se transportaron al laboratorio para su análisis. Las fotografías de las muestras fueron realizadas con una cámara digital automática Nikon D5200 con un lente AF-S Nikkor de 55-200 mm.

Para obtener la fracción lipídica, las muestras fueron molidas en un mortero y extraídas con cloroformo:metanol (1:1) (15 mL) a temperatura ambiente (15 minutos, 3 veces) mediante el uso de un sonicador Sonorex®. Los extractos lipídicos fueron separados del sedimento por centrifugación (3200 RPM, 15 minutos), transferidos a viales de vidrio, secados bajo corriente de nitrógeno y pesados. Posteriormente, los extractos fueron resuspendidos en hexano (1 mL) y saponificados con 2 mL de una solución 1M de hidróxido de potasio (KOH) en etanol:agua (9:1) a 60 °C durante 2 horas.

La fracción insaponificable fue extraída con 1 mL de .-hexano (3 veces) y los extractos fueron secados bajo corriente de nitrógeno y almacenados en freezer hasta el momento de su análisis cromatográfico. La fracción saponificable fue acidificada con una solución de ácido clorhídrico 1M hasta pH=3 y la mezcla de ácidos grasos se extrajo con 1 mL de .-hexano (3 veces). Los extractos se secaron bajo corriente de nitrógeno y los ácidos grasos se transformaron en sus ésteres metílicos (FAMES) por tratamiento con 2 mL de una solución de ácido clorhídrico 4% en metanol (60°C, 2 horas). Los FAMES fueron extraídos con 1 mL de cloroformo (3 veces) y los extractos fueron secados bajo corriente de nitrógeno y almacenados en freezer hasta su análisis en un cromatógrafo de gases HP 5890 con un detector de ionización de llama (FID). La mezcla de FAMES fue disuelta en cloroformo y 1 µl de esta solución se inyectó en el CG. Se utilizó hidrógeno como gas portador y una columna capilar Rtx-2330 de 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,2 µm de espesor. La identificación de los FAMES se realizó por comparación de los tiempos de retención con una mezcla estándar de ésteres metílicos de ácidos grasos (Supelco 4-24 18919-1a) y su cuantificación con un patrón comercial de ácido heptadecanoico C17:0 (MP Biomedicals LLC). Temperaturas del inyector y detector: 240 °C. Programa de temperaturas: T.= 140 °C durante 1 min, 5 °C/ min hasta 240 °C y 4 min a 240 °C; inyección de la muestra: split 25/1. Software Class 5000. La identidad de los ácidos grasos fue confirmada por GC-MS en un equipo Shimadzu GCMS-QP5050 (Corporación Shimadzu, Japón) con columna capilar ZB5 de 30 m x 0,25 mm d.i. x 0,5 µm de espesor y con helio como gas portador. Temperaturas: inyector 240°C, detector 280°C. Programa de temperaturas: Ti= 100°C, 1 min // Rampa: 10°C/ min hasta 180 °C// Tf= 180°C, 30 min. El análisis de esteroides fue realizado por GC-FID y comparación con los tiempos de retención de patrones de colesterol, estigmasterol y generol (campesterol, β-sitosterol y estigmasterol) (Sigma Aldrich). Condiciones experimentales: gas portador: hidrógeno. Temperaturas del inyector y el detector: 240 °C. Programa de temperaturas: T.= 150 °C, 3 min// Rampa: 5 °C/ min hasta 240 °C// T.= 240°C, 4 min; inyección de la muestra: split 25/1.

Resultados y discusión

La **Tabla 2** presenta la composición en ácidos grasos de las muestras de pintura rupestre y de las rocas soporte sin pintar. Todas las muestras, con excepción de la RSUT7, contienen ácidos grasos saturados comunes, como los ácidos palmítico (16:0) y esteárico (18:0), de amplia distribución en los lípidos de plantas y animales.^[23] Un caso particular es el de la muestra roja P1, la cual presenta la mayor concentración de extracto y de ácidos grasos por gramo de muestra extraída y contiene ácido palmitoleico (16:1), además de 16:0, 18:0 y 18:1. Este ácido insaturado está presente en grasa y médula de avestruz americano (*Rhea pennata*)^[24] y en grasa de camélidos, como el guanaco (*Lama guanicoe*)^[25]. Si bien se podría atribuir la composición en ácidos grasos a un aglutinante de una fuente animal, el origen desconocido de la muestra P1 y su recolección del suelo de un sendero contiguo que delimita al panel de la UT1, por el cual a menudo circula ganado, dificultan el análisis del origen de los ácidos grasos, los cuales podrían provenir de la contaminación con una fuente de lípidos de origen animal y no de un agregado intencional como aglutinante del pigmento.

Ácido graso	P1	P2	RSUT1	P3	P4	RSUT7	P5	RSUT8
C _{16:0}	47,1	49,4	41,5	8,7	58,5	-	40,2	51,3
C _{18:0}	35,3	50,6	43,3	79,9	41,5	-	43,5	48,7
C _{16:1}	4,1	-	-	-	-	-	-	-
C _{18:1n9}	13,5	-	15,2	6,3	-	-	16,3	-
C _{18:2}	-	-	-	5,1	-	-	-	-
µg FAMES /g muestra	22,7	2,3	1,2	0,8	0,5	0	3,4	0,5
mg extracto/ g muestra	11,1	4,7	2,6	3,1	4,4	3,1	7,3	1,6

TABLA 2

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

Las composiciones en ácidos grasos de las muestras con pigmentos verde (P2) y rojo (P4) son similares y, dado que ambas contienen únicamente los ácidos palmítico (16:0) y esteárico (18:0), no es factible asignar el origen de estos ácidos. No obstante, la muestra P2 presenta un contenido en ácidos grasos casi 2 veces mayor al de su roca soporte. En el análisis de la fracción insaponificable de esta muestra no se detectaron hidrocarburos, alcoholes lineales de cadena larga o esteroides, que son componentes que pueden estar presentes en las pinturas rupestres y su presencia podría contribuir a la identificación del origen de los lípidos.^[26] Por otra parte, la muestra roja P3 presenta una concentración de FAMES muy baja, al igual que la muestra P4, perteneciente al mismo panel. Sin embargo, la muestra P3 se caracteriza por su contenido en ácidos grasos insaturados, como oleico (18:1) y linoleico (18:2), y una proporción muy baja de ácido palmítico (8,7%) con respecto al ácido esteárico (79,9%). La relación palmítico/esteárico es a menudo utilizada como un índice para asignar el origen de un material lipídico, aunque su interpretación es limitada cuando coexisten

ácidos grasos de diferente procedencia.^[27] La relación es en este caso de 0,11 y este valor no es atribuible a un aceite vegetal o a una grasa animal, lo cual indicaría que los lípidos provienen de otra fuente. Este resultado, sumado al bajo contenido de ácidos grasos, señala algún tipo de contaminación en la muestra.

La muestra negra P5 presenta una concentración mayor de FAMES (3,4 $\mu\text{g/g}$) que la roca soporte (0,5 $\mu\text{g/g}$). Ambas muestras se caracterizan por una relación similar entre los ácidos palmítico (16:0) y esteárico (18:0), pero la muestra con pigmento (P5) contiene además ácido oleico (18:1). El estilo de la pintura negra, líneas trazadas en cruz, a diferencia de las salpicaduras irregulares de las pinturas P3 y P4, sugiere el agregado de un aglutinante para facilitar su realización. Esta hipótesis fue planteada en nuestro trabajo anterior en el cual habíamos considerado la posibilidad del uso de agua como vehículo del pigmento negro en base a la ausencia de bandas correspondientes a lípidos o algún otro aglutinante orgánico en el espectro infrarrojo de la muestra P5. Aquí se hace evidente la utilidad de la cromatografía gaseosa para la identificación de ácidos grasos presentes en muy bajas concentraciones. Por otra parte, en el análisis de la fracción insaponificable correspondiente a esta muestra no se identificaron otros componentes característicos de fuentes vegetales o animales que pudieran contribuir a determinar el origen de los lípidos.^[28]

La presencia de ácidos grasos en rocas pigmentadas en cantidad o composición diferente a la de su roca soporte, como en el caso de las muestras P2 y P5, permitiría respaldar la hipótesis del uso de aglutinantes lipídicos en la manufactura del pigmento. Sin embargo, este resultado amerita continuar los estudios para evaluar si los ácidos grasos identificados se encuentran formando parte de glicéridos o como ácidos grasos libres en la muestra, ya que al realizar una reacción de saponificación para obtener la mezcla de ácidos grasos se pierde esta información. La presencia de triglicéridos en la muestra permitiría una asignación más precisa de la fuente de ácidos grasos mediante un análisis por cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masa y comparación con referencias.^[29] No obstante, no podemos descartar el uso de otros aglutinantes orgánicos como gomas vegetales o materiales proteínicos que no pueden ser detectados mediante la metodología aplicada y requieren de pasos adicionales para la separación de lípidos, carbohidratos y componentes proteicos a partir de una misma muestra.^[30]

Conclusiones

En este trabajo analizamos la presencia de lípidos en muestras de pinturas rupestres de la localidad La Angostura. Al mismo tiempo, estudiamos su contenido en las muestras de roca soporte sin pintar para evaluar su eventual acumulación durante la meteorización de la roca, o su introducción accidental por la actividad humana. La exposición a factores climáticos como radiación solar directa, vientos fuertes y humedad ambiente puede promover y acelerar la degradación de la materia orgánica presente. Esto conduciría a su alteración por efecto de reacciones de hidrólisis y oxidación, dificultando su identificación en las pinturas y la determinación de la fuente de origen. No obstante, GC-FID y GC-MS son técnicas analíticas sensibles que permiten la cuantificación e identificación de lípidos presentes en muy bajas concentraciones en matrices complejas como las pinturas rupestres. La aplicación de estas técnicas al estudio

de las muestras de La Angostura posibilitó la identificación de ácidos grasos en todas las muestras de pintura y en dos de las rocas soporte. La comparación de su contenido en las muestras nos permitió inferir la posible incorporación de material lipídico en las pinturas verde (P2) y negra (P5). En particular, los trazos con contornos definidos en la pintura negra, refuerzan nuestra hipótesis sobre el agregado de un vehículo para su aplicación.

La baja proporción y el perfil de lípidos hallado en las muestras P3 y P4 dificultan la interpretación de los resultados. Estos lípidos podrían ser producto de contaminación tafonómica, pero no podría descartarse la posibilidad de que su presencia estuviera ligada al proceso de recolección y transporte del pigmento.^[31]

Este trabajo constituye el primer estudio comparativo sobre la presencia de lípidos en pinturas rupestres y sus rocas soporte en la provincia del Chubut. Esta comparación resulta imprescindible para evaluar el uso intencional de una fuente de lípidos en las etapas vinculadas con la cadena operativa de producción de las pinturas.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Buenos Aires (20020170100340BA), la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (035/13), y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) (11220200100811CO, PIO CONICET-UNPSJB 15320150100010CO) Argentina, por el financiamiento recibido. C.G. agradece al Consejo Interuniversitario Nacional (CIN) por una beca doctoral. M.S.M., J.G.O. y M.M. son Miembros de la Carrera del Investigador Científico y Tecnológico de CONICET. También se agradece a los Dres. Mónica Gatica y Mauricio Fernández Picolo por presentarnos esta localidad; a los arqueólogos Eduardo Moreno, Verónica Schuster, Anahí Banegas, María Soledad Goye y Mariano Reyes (IDEAus-CONICET), que participaron de los relevamientos a La Angostura, y al Lic. Raúl Fernández Dubox, especialista en arte rupestre, por la identificación de las unidades topográficas.

Biografía de autores

Celeste Gurin. Licenciada en Química por la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (UNPSJB) y se encuentra realizando la tesis doctoral “Estudio químico de materiales arqueológicos del nordeste de Chubut”. Actualmente es Profesora Adjunta y Jefe de Trabajos Prácticos en el Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Naturales y Ciencias de la Salud de la UNPSJB.

Valeria P. Careaga. Bioquímica Nacional egresada de la UNSL y Doctora de la Universidad de Buenos Aires (área Química Orgánica). Actualmente se desempeña como Investigadora Adjunta de Conicet y como Jefa de Trabajos Prácticos en el DQO-FCEN. Sus investigaciones comprenden la caracterización de lípidos y otras moléculas orgánicas en distintas matrices mediante técnicas de espectrometría de masa.

Julieta Gómez Otero. Licenciada en Ciencias Antropológicas (orientación Arqueología) y Doctora en Antropología por la Facultad de Filosofía y Letras de la UBA. Es Investigadora Principal del CONICET en el IDEAus-CCT CENPAT y Profesora Titular en la Facultad de Humanidades y Ciencias Sociales de la UNPSJB. Se dedica al estudio de los procesos de cambio cultural de las antiguas poblaciones cazadoras-recolectoras de la Patagonia.

Marcia Mazzuca. Bioquímica, Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco (UNPSJB) y Doctora en Bioquímica, parte experimental desarrollada en la Universidad de Hohenheim, Alemania. Actualmente es Profesora Adjunta en el Departamento de Química de la UNPSJB e Investigadora Adjunta (CONICET). Sus investigaciones comprenden el estudio de recursos naturales con énfasis en la generación de productos con valor agregado.

Marta S. Maier. Licenciada y Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de Buenos Aires. Actualmente es Profesora Titular en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA) e Investigadora Superior (CONICET). Desde 2014 es Co-directora del Centro de Investigación en Arte, Materia y Cultura (UNTREF). Sus investigaciones comprenden el estudio de materiales en bienes culturales mediante técnicas espectroscópicas.

Notas

[1] Ariel D. Frank, Lucas Gheco, Emilia Halac, Noemí Mastrangelo, Matías Landino, Rafael S. Paunero y Fernando Marte. "Variaciones Del Color. Primeros Estudios Físicoquímicos de Las Pinturas Rupestres de La María, Provincia de Santa Cruz", *InterSecciones En Antropología* Vol. 21, N° 1, junio de 2020, pp. 57-70; Cristina Belleli, Mariana Carballido, Pablo Fernández y Vivian Scheinsohn. "El pasado entre las hojas. Nueva información arqueológica del noroeste de la provincia del Chubut, Argentina", *Revista Werken* N° 4, Diciembre de 2003, pp. 25-42. Gabriela Massaferró, Gloria I. Arrigoni, María Teresa Boschín, Mabel M. Fernández, Eduardo A. Crivelli y José Agustín Cordero. "Indicadores de tecnología y etnodinamia: el análisis de pigmentos en el paraje arqueológico Comallo Arriba, provincia de Río Negro, Argentina", *Boletín del Museo Chileno de Arte Precolombino* N° 17, Diciembre de 2012, pp. 117-127. Cristina Vázquez, Ana Albornoz, Adam Hajduk, Ana María Maury y Susana Boeykens. "Patrimonio Rupestre en el Alero El Maqui, Valle Encantado, Patagonia: Caracterización Química Inorgánica de Pigmentos", en O. M. Palacios y C. Vázquez (eds): *Patrimonio Cultural: la gestión, el arte, la arqueología y las ciencias exactas*. Buenos Aires, CNEA, 2010, pp. 225-232. Ian Wainwright, Kate Helwig, Diana S. Rolandi, Carlos Gradín, María Mercedes Podestá, María Onetto y Carlos A. Aschero "Rock paintings conservation and pigment analysis at Cueva de las Manos and Cerro de los Indios, Santa Cruz (Patagonia), Argentina", en R. Vontobel (ed.): *Mural paintings, mosaics and rock art*. Londres, James and James, 2002, pp. 582-589. Adrián Mario Iñiguez y Carlos Gradín. "Análisis mineralógico por difracciones de rayos X de muestras de pinturas de la Cueva de las Manos, Estancia Alto Río Pinturas (Provincia de Santa Cruz)", *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología* N° 6, 1977, pp. 121-128. Anastasia Rousaki, Cristina Vázquez, Verónica Aldazábal, Cristina Belleli, Mariana Carballido Calatayud, Adam Hajduk, Emmanuel Vargas, Oscar Palacios, Peter Vandenabeele y Luc Moens. "The first use of portable Raman instrumentation for the in situ study of prehistoric rock paintings in Patagonian sites", *Journal of Raman Spectroscopy* N° 48, Febrero de 2017, pp. 1459-1467.

[2] María Teresa Boschín, Alicia Marta Seldes, Marta Silvia Maier, Rodolfo M. Casamiquela. "Análisis de las fracciones inorgánica y orgánica de pinturas rupestres y pastas de sitios arqueológicos de la Patagonia Septentrional Argentina", *Zephyrus* N° 55, 2002, pp. 183-198. María Teresa Boschín, Marta S. Maier y Gabriela I. Masaferró. "Une lecture pluridisciplinaire des analyses chimiques et minéralogiques de peintures rupestres de la Patagonie argentine", *L'anthropologie* N° 115, Junio de 2011, pp. 360-383.

[3] George Brook, Nora V. Franco, Alexander Cherkinsky, Agustín Acevedo, Dánae Fiore, Timothy R. Pope, Richard D. Weimar III, Gregoru Neher, Hayden A. Evans y Tina T. Salguero. “Pigments, binders, and ages of rock art at Viuda Quenzana, Santa Cruz, Patagonia (Argentina)”, *Journal of Archaeological Science: Reports* N° 21, Enero de 2018, pp. 47-63.

[4] María Teresa Boschín et al. “Análisis de las fracciones inorgánica y orgánica de pinturas rupestres...”, op. cit.; María Teresa Boschín et al. “Une lecture pluridisciplinaire des analyses chimiques...”, op. cit.; Marta Maier, Dalva L. A. de Faria, Maria Teresa Boschín, Sara D. Parera y Maria F. del Castillo Bernal. . “Combined use of vibrational spectroscopy and GC–MS methods in the characterization of archaeological pastes from Patagonia”, *Vibrational Spectroscopy* N° 44, 2007, pp. 182-186.

[5] Dánae Fiore, Marta Maier, Sara D. Parera, Luis Orquera y Ernesto Piana. “Chemical analyses of the earliest pigment residues from the uttermost part of the planet (Beagle Channel region, Tierra del Fuego, Southern South America)”, *Journal of Archaeological Science* N° 35, Abril de 2008, pp. 3047-3056.

[6] Carlos Gradin. “Los grabados rupestres de La Angostura de Gaiman (Prov. del Chubut)”, *Revista del Instituto de Antropología de la Universidad Nacional de Córdoba* N° 6, 1979, pp. 151-159; Celeste Gurin, Marcia Mazzuca, Julieta Gómez Otero y Marta Maier. “Micro-Raman spectroscopy and complementary techniques applied for the analysis of rock art paintings at the archaeological locality La Angostura, lower valley of Chubut River (Patagonia, Argentina)”, *Archaeological and Anthropological Sciences* N° 54, Febrero de 2021, p. 54.

[7] Carlos Gradin, “Los grabados rupestres de La Angostura de Gaiman...”, op. cit.

[8] Osvaldo Menghin, “Estilos de arte rupestre de Patagonia”, *Acta Prehistórica* N° 1, 1957, pp. 57-87.

[9] Mónica Gatica y Domingo Fernández Picolo del Departamento de Historia de la Sede Trelew.

[10] Celeste Gurin et al. “Micro-Raman spectroscopy and complementary techniques...”, op. cit., p. 54.

[11] Se entiende por “unidad topográfica” al sector del soporte delimitado en función de sus rasgos naturales (grietas, fisuras, cambios de orientación, entre otros), en el cual al menos en una porción se registran los motivos rupestres. Las unidades topográficas pueden corresponder a cuevas, aleros, paredones, bloques aislados, etc. La identificación de las unidades topográficas fue realizada por Raúl González Dubox y Julieta Gómez Otero del IDEAus-CONICET. Agustín Acevedo, Dánae Fiore y Nora V. Franco. “Imágenes en las rocas: uso del espacio y construcción del paisaje mediante el emplazamiento de arte rupestre en dos regiones de Patagonia centro-meridional”, *Espacio, tiempo y forma* N° 6, 2013, pp. 17-53.

[12] La categoría “panel” (Pa) da cuenta de una porción acotada dentro de cada UT donde se agrupan motivos y hay características relevantes de la superficie. A diferencia de las UT, los Paneles basan sobre la continuidad/discontinuidad de la distribución de las manifestaciones. Agustín Acevedo, et al. “Imágenes en las rocas...”, op. cit. y Raúl E. González Dubox, Manuel Cueto, Ariel D. Frank, Catalina Valiza Davies, Fabiana Skarbun Rafael Paunero. “Volver a La Evelina. Nuevos relevamientos de manifestaciones rupestres del oeste de la meseta central de Santa Cruz (Argentina)”, *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano*, 2021, pp. 245-264.

[13] Carlos Gradin. “Área de los cazadores meridionales (Pampa-Patagonia)”, en J. Schobinger y C. J. Gradin (eds.): *Arte Rupestre de la Argentina*. Madrid, Ediciones Encuentro, 1985.

[14] María Mercedes Podestá, Rodolfo A. Raffino, Rafael S. Paunero y Diana S. Rolandi. *El arte rupestre de Argentina Indígena*. Patagonia. Buenos Aires, Grupo Abierto Comunicaciones, 2005. Vivian Scheinsohn, Claudia Szumik, Sabrina Leonardt y Florencia Rizzo. “The “Hidden” Code: Coding and Classifying in Rock Art. The Case of Northwestern Patagonia”, *Journal of Archaeological Method and Theory* N° 23, pp. 500-519.

- [15] Celeste Gurin et al. "Micro-Raman spectroscopy and complementary techniques...", op. cit.
- [16] Marcos Tascón, Noemí Mastrangelo, Lucas Gheco, Marcos Gastaldi, Marcos Quesada y Fernando Marte. "Micro-spectroscopic analysis of pigments and carbonization layers on prehispanic rock art at the Oyola's caves, Argentina, using a stratigraphic approach", *Microchemical Journal* N° 129, Julio de 2016, pp. 297-304. Linda Prinsloo, Werner Barnard, Ian Meiklejohn y Kevil Hall. "The first Raman spectroscopic study of San rock art in the Ukhahlamba Drakensberg Park, South Africa", *Journal of Raman Spectroscopy* N° 39, Febrero de 2008, pp. 646-654. Hugo Gomes, Rosina Pierluigi, Parviz Holakooei, Tadele Salomon, Carmela y Vaccaro. "Identification of pigments used in rock art paintings in GodeRoriso-Ethiopia using Micro-Raman spectroscopy", *Journal of Archaeological Science* N° 40, Abril de 2013, pp. 4073-4082.
- [17] Marcos Tascón et al. "Micro-spectroscopic analysis of pigments and carbonization layers...", op. cit.; Marta Maier et al. "Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods...", op. cit.
- [18] Maitane Olivares, Kepa Castro, Maria Soledad Corchón, Diego Garate Maidagan, Xabier Murelaga, Alfredo Sarmiento y Nestor Etxebarria Loizate. "Non-invasive portable instrumentation to study Palaeolithic rock paintings: the case of La Peña Cave in San Roman de Candamo (Asturias, Spain)", *Journal of Archaeological Science* N° 40, Abril de 2013, pp. 1354-1360. Marcos Tascón et al. "Micro-spectroscopic analysis of pigments and carbonization layers...", op. cit.; Linda Prinsloo et al. "The first Raman spectroscopic study of San rock art in the Ukhahlamba Drakensberg Park...", op. cit.
- [19] María Teresa Boschín et al. "Análisis de las fracciones inorgánica y orgánica de pinturas rupestres...", op. cit.; Dánae Fiore et al. "Chemical analyses of the earliest pigment residues from the uttermost part of the planet...", op. cit.; Marta Maier et al. "Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods...", op. cit.
- [20] Carlos A. Aschero. *Pinturas rupestres, actividades y recursos naturales; un encuadre arqueológico. Arqueología contemporánea argentina. Actualidad y perspectivas.* Buenos Aires, Ediciones Búsqueda, 1988. Dánae Fiore. "The economic side of rock art: Concept on the production of visual images", *Rock Art Research* N° 24, 2007, pp. 149-160.
- [21] Sara Spades y Jon Russ, "GC-MS analysis of lipids in prehistoric rock paints and associated oxalate coatings from the Lower Pecos region, Texas", *Archaeometry* N° 47, 2005, pp. 115-126. Celeste Gurin et al. "Micro-Raman spectroscopy and complementary techniques...", op. cit.
- [22] La localidad La Angostura se usa para actividades recreativas y además hay personas que extraen miel silvestre de las colmenas naturales que proliferan en los aleros.
- [23] María Perla Colombini, Gianna Giachi, Francesca Modugno y Erika Ribechini. "Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antioe (Egypt)", *Microchemical Journal* N° 79, 2005, pp. 83-90.
- [24] Marta Maier et al. "Combined use of vibrational spectroscopy and GC-MS methods...", op. cit.
- [25] Irene Lantos, Jorge E. Spangenberg, Marco Antonio Giovannetti, Norma Rato y Marta Maier. "Maize consumption in pre-Hispanic south-central Andes: chemical and microscopic evidence from organic residues in archaeological pottery from western Tinogasta (Catamarca, Argentina)", *Journal of Archaeological Science* N° 55, 2015, pp. 83-99.
- [26] Sara Spades y Jon Russ. "GC-MS analysis of lipids in prehistoric rock paints and associated oxalate coatings from the Lower Pecos region, Texas", *Archaeometry* N° 47, 2005, pp. 115-126. Cristina Vásquez, Marta Maier, Susana D. Parera, Hugo Yacobaccio y Patricia Solá. "Combining TXRF, FT-IR and GC-MS information for identification of inorganic and organic components in black pigments of rock art from Alero Hornillos 2 (Jujuy, Argentina)", *Analytical and Bioanalytical Chemistry* N° 391, Abril de 2008, pp. 1381-1387.

[27] María Perla Colombini et al. "Characterisation of organic residues in pottery vessels of the Roman age from Antinoe (Egypt)", op. cit.

[28] Sara Spades y Jon Russ, "GC-MS analysis of lipids in prehistoric rock paints...", op. cit.; Cristina Vásquez et al. "Combining TXRF, FT-IR and GC-MS information...", op. cit.

[29] Irene Lantos, Valeria P. Carega, Valeria Palamarczuk, Yanina Aversente, Evelyn Bonifazi, Natalia S. Petrucci y Marta Maier. "Combined use of gas chromatography and HPLC-ESI-Q-TOF to assess the culinary uses of archaeological Santa María style ceramic vessels from El Colorado (Catamarca, Argentina)", *Archaeological and Anthropological Sciences* N°12, Mayo de 2020, p. 121.

[30] Ivana Levy, Ricardo Neme Tauil, Mariana P. Valacco, Silvia Moreno, Gabriela Siracusano y Marta Maier. "Investigation of proteins in samples of a mid-18th century colonial mural painting by MALDI-TOF/MS and LC-ESI/MS (Orbitrap)", *Microchemical Journal* N° 143, 2018, pp. 457-466.

[31] Carlos A. Aschero, *Pinturas rupestres, actividades y recursos naturales...*, op. cit.