




Universitat Autònoma de Barcelona

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  [http://cat.creativecommons.org/?page\\_id=184](http://cat.creativecommons.org/?page_id=184)

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

**WARNING.** The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>

TESI DOCTORAL  
Programa de Doctorat d'Arqueologia Prehistòrica

ANÀLISI QUÍMICA DE SEDIMENTS  
ARQUEOLÒGICS DE FOGARS DE JACIMENTS DE  
TERRA DEL FOC (ARGENTINA)

Joan Miquel Lozano Ciruela

Departament de Prehistòria,  
Facultat de Filosofia i Lletres,  
Universitat Autònoma de Barcelona  
2018



TESI DOCTORAL  
Programa de Doctorat d'Arqueologia Prehistòrica

ANÀLISI QUÍMICA DE SEDIMENTS  
ARQUEOLÒGICS DE FOGARS DE JACIMENTS DE  
TERRA DEL FOC (ARGENTINA)-

▪  
Joan Miquel Lozano Ciruela  
▪

Director:

Director

JORDI ESTÉVEZ ESCALERA

JOAN GRIMALT OBRADOR

Departament de Prehistòria,  
Facultat de Filosofia i Lletres,  
Universitat Autònoma de Barcelona  
2018



## **AGRAÏMENTS**

*Vull agrair a tothom l'ajuda, el recolzament, i les idees, al llarg de tots aquests anys, i com han sigut molts espero no oblidar-me de ningú.*

*En primer lloc voldria agrair a en Rafel, l'ensenyarme la passió per la feina de laboratori, tot i que vaig començar des de zero, i arribar a realitzar la totalitat de les anàlisis sense tenir cap formació, quina paciència, no parava de preguntar-li.*

*A la resta de companys del laboratori del CSIC de Química ambiental, als tècnics de Cromatògrafs i Masses la Rosa, la Roser, i la Dori, sempre disposades a ajudar, a tenir els aparells a punt, moltes gràcies. Els investigadors del laboratori "306", la Lourdes, la Ingrid, en Joan, que es preguntaven que feia un arqueòleg en un laboratori de química; i ara ja a la sexta planta, la Imma, la Pilar, ja no cal compartir el portàtil per quantificar, en Josep, ara jubilat, per compartir el despatx, la Ester, ara ja no estem al "botànic", i en Barend que m'ha ajudat moltíssim amb el aromàtics, a tots, de veritat, moltes gràcies.*

*Als companys d'universitat pels anys maravellosos que vam pasar, un grup a nivell d'estudis amb molt de "feeling", la Maria Àngela, l'Albert Parpal, en Jesús, en Germà, la Susanna, la Guillemina, la Maria, la Núria, l'Ivàn, la Raquel, quines prospeccions a la carta pel Penedès amb l'Adelina i en Josep, imborrable; i en aquests últims anys de tesis a l'Albert Garcia, una ajuda impagable en molt moments, felicitats per la teva tesis.*

*Molt afortunat de contar també amb els companys del CSIC de l'Institut Milà i Fontanals, la Ester, la Débora, en Juanjo, en Juan, en Nacho, i en Xavier, l'AVE no para a Sant Celoni; quan he necessitat un cop de mà sempre han estat disposats.*

*Als companys de la feina, que tampoc entenen que fa un arqueòleg treballant amb ells, un té la sensació de ser un "bitxo" extrany a tot arreu. També agrair als meus amics això, la seva incondicional i sincera amistat.*

*A en Jordi López, sense la seva ajuda en la identificació i quantificació dels compostos, en les tasques de laboratori, i a montar tota la part informàtica de tractament de dades, la realització d'aquesta*

tesis hagués estat irrealitzable. Mai podré agrair-te tota l'ajuda prestada. I que sàpigues que m'has obert un nou camp de "curiositat": el paleoambient.

A en Joan Grimalt, per creure i recolzar el treball amb uns inicis difícils, amb molts àmbars analitzats però sense insectes ni dinosaures, però sempre animant i veient que al final es podria fer una bona feina, amb aquestes ganes d'aprendre també de l'arqueologia, moltes gràcies per fer-te teu el projecte.

A l'Assumpció, moltes gràcies per permetre'm treballar de forma esporádica a l'Institut des de la direcció del departament d'arqueologia del CSIC en el que sempre he tingut la porta oberta, t'agraeixo molt el recolzament donat.

A en Jordi Estévez, que dir, el meu mestre, que em va ensenyar que una altre forma d'aprenentatge és possible i em va mostrar el món de l'arqueologia des d'un punt de vista que mai hagués pensat que fos possible. Aquella inundació (una de tantes) del laboratori d'arqueozoologia del soterrani de medicina va iniciar un camí que encara continua i que espero que no s'aturi.

A la meua mare, lluitadora incansable, que va saber tirar endavant la família en moments difícils, i que encara es sorprèn de que estigui estudiant. A la resta de familiars per ser això "una família" on ens estimem tots.

A la Mireia i la Gemma, si em descuido acaben els estudis abans que jo, sou unes màquines.

A en Sergi, espero poder dedicar-te a partir d'ara un temps que fins ara no he pogut, això no té preu.

I per últim a la principal "protagonista" de que aquesta tesis s'hagi dut a terme, per què sense aquest recolzament al llarg d'aquests anys no hagués pogut realitzar-la, el pluri que practico és totalment incompatible amb aquest nivell d'estudis a no ser que algú et faciliti aquesta tasca i et permeti de compaginar-ho. A tú, Pili, ho hem aconseguit, com tants altres reptes que ens vam plantejar junts i que anem superant. Per a tú...

# ÍNDIX

1. Introducció.....	1
1.1. Hipòtesis.....	1
1.2. Per què Terra del Foc.....	2
1.3. Teoria de les anàlisis de les àrees de combustió.....	4
2. Arqueo-química.....	9
2.1. Antecedents i importància.....	9
3. Jaciments.....	15
3.1. El context dels jaciments.....	15
3.2. Formació dels jaciments.....	19
3.3. Túnel VII.....	22
3.3.1. Situació i estratigrafia.....	22
3.3.2. Explotació dels recursos animals.....	32
3.3.3. Explotació dels recursos vegetals.....	38
3.4. Lanashuaia.....	44
3.4.1. Situació i estratigrafia.....	44
3.4.2. Explotació dels recursos animals.....	54
3.4.3. Explotació dels recursos vegetals.....	55
3.5. AJEJ.....	58
3.5.1. Situació i estratigrafia.....	58
3.5.2. Explotació dels recursos animals.....	60
3.5.3. Explotació dels recursos vegetals.....	63
4. Metodologia.....	65
4.1. Recollida de mostres.....	65
4.2. Tipus d'anàlisis.....	66
4.2.1. Neteja dels materials.....	66
4.2.2. Extracció.....	67
4.2.2.1. Extracció amb soxhlet.....	67
4.2.2.2. Extracció amb ultrasons.....	69
4.2.3. Purificació.....	70
4.2.4. Fraccionament.....	72
4.2.5. Cromatografia de gasos.....	75
4.2.6. Espectrometria de masses.....	78
5. Anàlisi química.....	81
5.1. Alcans.....	81
5.1.1. Túnel VII.....	81
5.1.2. Lanashuaia.....	91



5.1.3. AJEJ.....	95
5.2. Alcohols.....	97
5.2.1. Túnel VII.....	97
5.2.2. Lanashuaia.....	109
5.2.3. AJEJ.....	111
5.3. Esterols.....	113
5.3.1. Túnel VII.....	113
5.3.2. Lanashuaia.....	115
5.3.3. AJEJ.....	115
5.4. Àcids.....	117
5.4.1. Túnel VII.....	117
5.4.2. Lanashuaia.....	128
5.4.3. AJEJ.....	132
5.5. Hidrocarburs policíclics aromàtics.....	133
5.5.1. Túnel VII.....	133
5.5.2. Lanashuaia.....	145
5.5.3. AJEJ.....	149
6. Discussió.....	151
6.1. Consideracions generals.....	151
6.2. Dins i fora del fogar.....	152
6.3. Condicions Redox.....	154
6.4. Diferències atribuïbles a restes alimentàries .....	155
7. Conclusions.....	159
7.1. Comparació dels fogars segons la composició dels alcans.....	161
7.2. Comparació dels fogars segons dels hidrocarburs aromatics policíclics (HAP's).....	162
7.3. Comparació dels fogars segons la composició dels alcohols i esterols.....	164
7.4. Comparació dels fogars en base a la composició dels àcids carboxílics.....	166
7.5. Composició lipídica general de les mostres de Túnel VII....	169
7.6. Composició lipídica general de les mostres de Túnel VII i recursos faunístics.....	170
7.7. Composició lipídica general de les mostres de Lanashuaia.....	178
7.8. Fauna i composició lipídica de Lanashuaia.....	180

7.9. Fauna i composició lipídica de la mostra d'AJEJ.....	182
7.10. Conclusions finals.....	183
8. Bibliografia.....	189
9. Annexes.....	199



# 1 INTRODUCCIÓ

## 1.1 HIPÒTESIS

Podem extreure més informació del registre arqueològic que la que recuperem amb les tècniques tradicionals amb les quals ha treballat fins ara l'Arqueologia? A aquesta pregunta estan responnent des de finals de la dècada de 1960 del segle XX autors que han analitzat mostres de diferents jaciments (Crawford et al., 1970; Condamin et al., 1976; Rottländer & Hartke, 1982; Konrad et al., 1983; Knights et al., 1983). El primer objectiu d'aquests treballs era comprovar que la matèria orgànica es conserva en mostres de desenes de milers d'anys, i que per tant poden ser motiu d'estudi i ens donen unes dades que fins ara es perdien.

La realització d'aquesta tesi es concentra principalment en l'estudi d'estructures de combustió de diferents jaciments arqueològics, en concret de Terra del Foc (Argentina) a partir de l'aplicació de tècniques que utilitza la química orgànica per identificar substàncies i compostos orgànics. En concret s'analitzen quatre grups de la fracció lipídica com són els àcids grassos, els alcans, els aromàtics (Hidrocarburs Policíclics Aromàtics, HAP's), i els alcohols i esterols. Aquesta tècnica consisteix en una extracció de la matèria orgànica de la matriu, una saponificació o separació de la fracció neutre de l'àcida, i un fraccionament per cromatografia d'adsorció en columna de la fracció neutre per separar els alcans, aromàtics i esterols i alcohols. Posteriorment aquestes quatre fraccions s'analitzen per cromatografia de gasos i espectrometria de masses.

L'objectiu d'aquesta anàlisi és identificar les substàncies orgàniques que conté la matriu i intentar esbrinar l'origen de la mateixa, si és d'origen animal o vegetal. Amb aquesta informació podem arribar a determinar la funció de l'estructura de combustió i si apareixen biomarcadors inclús identificar l'espècie, tant animal com vegetal. Aquestes dades conjuntament amb les anàlisis tradicionals ens permetran de tenir un coneixement més concret i específic de la funcionalitat de les diferents estructures de combustió dintre d'un mateix jaciment i ens ajuda a entendre la relació espacial dintre del mateix, amb diferenciacions d'activitats.

## 1.2 PER QUÉ TERRA DEL FOC

Aquesta tesi s'emmarca dins els diferents projectes sobre l'estudi de jaciments de la societat canoera "Yàmana" a la zona del Canal Beagle a la Terra del Foc, aquests projectes des de l'any 1988 són els següents:

-(1988-1993) "Contrastación arqueológica de la imagen etnográfica de los canoeros magallánico-fueguinos en la costa norte del canal Beagle" participat pel Centre Superior d'Investigacions Científiques (CSIC), la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB), la Universitat de Barcelona (UB) i el Centre Austral d'Investigacions Científiques (CADIC) del CONICET i a l'Associació d'Investigacions Antropològiques (AIA).

-(1994-1997) "Marine resources at the Beagle channel prior to the industrial exploitation: an archaeological evaluation" participat pel Laboratori d'Arqueologia de la Institució Milà i Fontanals del CSIC, el Departament de Geologia i el d'Història de les Societats Pre-capitalistes i Antropologia Social de la UAB, i el Programa d'Antropologia del CADIC. El projecte ha estat finançat per la Unió Europea i la Direcció General d'Investigació Científica i Tècnica (DGICYT).

-(1999-2002) "Visualización asistida por ordenador y clasificación automática de materiales arqueológicos" DGICYT.

-(2000-2001) "Sociedad y ritual en los últimos cazadores-recolectores del Canal Beagle, Tierra del Fuego" finançat pel Ministerio de Educación, Cultura y Deportes (MECD) i participat pel CSIC i la UAB.

-(2001-2002) "Análisis de procesos de formación y tafonomía en concheros arqueológicos" finançat pel MECD i participat pel CSIC i la UAB.

-(2003-2005) "Determinación de las causas de la variabilidad del registro arqueológico en sociedades cazadoras-recolectoras a través de un ejemplo etnoarqueológico" finançat com a Projecte I + D del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e

Innovación Tecnológica, Dirección General de Investigación, Ministerio de Ciencia y Tecnología.

Tots aquests projectes tenien com a principal objectiu el de contrastar les dades recollides durant l'excavació en els jaciments amb les dades conegudes mitjançant l'etnografia i veure quines dades de l'excavació ens donen informació sobre activitats socials, es a dir com passar d'una matriu estàtica (excavació) a una matriu de dinàmica social (interpretació) i poder aplicar la metodologia desenvolupada i contrastada a altres jaciments de tot el món.

Per què en jaciments de Terra del Foc? Doncs per què en aquella zona els caçadors-recol·lectors van subsistir fins a finals del segle XIX amb pocs canvis en la seva forma de vida degut a que havien desenvolupat unes estratègies organitzatives sostenibles i al poc contacte amb la població europea, i perquè alguns d'aquests contactes es van plasmar en estudis etnogràfics que ens donen la visió global de la forma de vida d'aquesta gent. A través d'aquests treballs etnogràfics tenim coneixement de com es realitzaven les diferents activitats econòmiques, socials i ideològiques d'aquests pobles. Els jaciments d'aquesta zona tenen una escassa antiguitat que fa que la conservació dels materials sigui excel·lent si la comparem amb els jaciments normals de les societats caçadores-recol·lectores prehistòriques europees.

És per això que les dades recollides durant l'excavació d'aquets jaciments es poden interpretar seguint el guió conegut del material etnogràfic. Així es poden identificar les diferents activitats dintre del marc espacial del jaciment, analitzant les estratègies tant a nivell individual (activitats concretes) com a nivell global (funcionament general).

Un dels objectius finals d'aquests projectes és arribar a entendre millor la relació entre les dades recollides en el jaciment i l'activitat a la qual pertanyen i la possible aplicació de la metodologia desenvolupada a l'estudi d'altres jaciments arqueològics.

És d'utilitat la informació extreta amb aquesta tècnica arqueològica tenint en compte la complexitat de la seva aplicació? Aquestes preguntes són les que tractarem de respondre mitjançant el present treball, avaluant les possibilitats i l'abast d'aquesta tècnica tant a nivell individual (lípid) com a nivell interdisciplinari: comparació dels

resultats amb les anàlisis de les tècniques més comuns d'estudi de l'arqueologia: anàlisi arqueozoològica (vertebrats i malacologia), arqueobotànica, producció d'instruments lítics i de matèries dures animals, micromorfologia de sòls, etc.

Amb aquesta doble anàlisi, a nivell individual (dades concretes que aporta) i a nivell global confrontada amb la resta de tècniques (quines dades confirma o entra en contradicció), podrem fer-nos una idea de la potencialitat d'aquesta anàlisi i de si són realment aprofitables totes les dades que genera.

### **1.3 TEORIA DE LES ANÀLISIS D'ÀREES DE COMBUSTIÓ: METODOLOGIA ARQUEOLÒGICA I INSERCIÓ DE LES ANÀLISIS QUÍMIQUES EN L'ESTUDI DE LES ÀREES DE COMBUSTIÓ.**

L'anàlisi d'una possible àrea de combustió (AC) d'un jaciment arqueològic s'inicia amb la trobada durant l'excavació d'una associació d'elements de combustió (AEC) (Wünsh, 1991). Aquests poden ser: sediment termoalterat, concentració de carbons, ossos cremats, pedres cremades, etc. Una vegada localitzat l'AEC s'ha de plantejar quina estructura d'anàlisi realitzar per tal de recollir el màxim d'informació possible sobre l'AC, en el cas que es pugui concloure que l'AEC és realment una AC i no un dipòsit secundari d'aquells elements.

El primer pas i alhora l'etapa més important de l'anàlisi és l'excavació sistemàtica de la possible AC. Depenent del tipus d'excavació o de recollida de mostres variarà la quantitat d'informació útil que obtindrem sobre l'AC, i com a element pertanyent a una unitat d'ocupació (UDO), del jaciment.

Les morfologies dels AC poden ser molt variades, inclús dintre de una mateixa UDO, i és per això que s'ha de fer una recuperació sistemàtica de tots els elements que componen l'AC. Les concentracions d'elements: pedres cremades, ossos cremats, carbons, etc., s'han de registrar prenent el màxim de dades possibles: tamany, diàmetre, profunditat, dibuixos en planta, fotografies, dades sobre termoalteració, etc. Si a més hi ha sediment termoalterat, una vegada delimitada la seva extensió es realitza l'excavació sistemàtica de l'AC en quadrants fins a delimitar la seva profunditat (sediments termoalterats, canvis

cromàtics del sediment, etc.), d'aquesta forma obtindrem un tall longitudinal i sagital de l'AC per tal de conèixer la seva estructura, tipus de construcció, etc. (Wünsch, 1991). La importància d'una metodologia d'excavació sistemàtica dels AC esdevindrà bàsica per treure possibles conclusions sobre l'AC: elements significatius, estructura, funcionalitat, AC principal, AC perifèric, etc.

A partir de l'excavació sistemàtica de l'AEC es pot fer una divisió en dos grups principals:

- AEC sense sediment aparentment termoalterat.
- AEC amb sediment termoalterat.

### **1.3.1 AEC amb sediment sense termoalteració aparent.**

Aquest grup pot presentar els mateixos elements de combustió que un AC característic, si bé, sense observar termoalteració del sediment. Això vol dir que fins ara la identificació de termoalteració d'un sediment es feia per diferència cromàtica respecte el sediment adjacent. Els principals elements estudiats eren els carbons, pedres cremades, i ossos cremats. Les tècniques emprades son sobretot macro i microscòpiques: identificació de l'estructura interna dels carbons, presència d'alteracions en l'estructura cristal·lina de les pedres cremades, presència de marques en els ossos produïdes amb eines lítiques per tal de conèixer la possible utilització d'aquests com a combustible, etc.

Per tot això, quan es troba una AEC sense sediment aparentment termoalterat sovint s'ha considerat com un àrea de deixalles (AD), és a dir, d'una zona on es dipositaven les deixalles de neteja, buidament, i manteniment de les AC. Actualment la introducció de noves tècniques en l'estudi dels sediments pot ajudar a establir i conèixer millor aquesta classificació, ja que es poden identificar AD amb sediment termoalterat, sense cap variació cromàtica entre el sediment de la UDO i el sediment termoalterat de l'AD.

Les tècniques emprades son principalment dos: la micromorfologia de sòls i les anàlisis de química orgànica.

La micromorfologia de sòls no és una tècnica de nova creació i la seva aplicació en



L'anàlisi d'AC arqueològiques es començà fa ara ja mes de 20 anys (Taulé, M., 1993). La informació obtinguda ens donarà dades per saber si el sediment ha estat remogut o si bé està en posició primària, amb això es pot conèixer ja si es tracta d'una AD (sediment remogut) o si no caldrà ampliar les anàlisis per tal de saber si el sediment adjacent als AEC sense canvi cromàtic presenta termoalteració.

La confirmació de la possible termoalteració o no del sediment es pot conèixer també mitjançant l'anàlisi de química orgànica del sediment. S'han d'analitzar dues mostres, una del sediment interior de la possible AC, i una altra de sediment extern de la mateixa UDO per tal de comparar els resultats. Amb l'anàlisi dels Hidrocarburs Policíclics Aromàtics (HAP's) d'ambdues mostres es pot saber si una d'elles ha patit qualsevol tipus de termoalteració (Lozano, J. M. et al., 1995). De l'estudi del sediment amb aquestes dues tècniques (micromorfologia de sòls i HAP's) podrem discriminar clarament les AD de les AC quan trobem una AEC:

- sediment en posició primària + no termoalterat: sediment UDO.
- sediment remogut + no termoalterat: pertorbació.
- sediment en posició primària + termoalterat: sediment AC.
- sediment remogut + termoalterat: sediment AD.

Altres tipus d'anàlisi a realitzar en AD poden ser: anàlisis dels carbons (per tal de conèixer les espècies cremades), difracció de raigs X i espectrometria d'emissió atòmica (per conèixer la composició mineral del sediment i segons el seu grau d'alteració a quina temperatura va arribar l'AC), anàlisis de química orgànica: alcans, àcids grassos i esterols, per identificar possibles restes biològiques en el sediment, biomarcadors, si son d'origen animal o vegetal, espècie, etc.

Es poden aplicar les mateixes tècniques pels altres elements que es poden trobar en AD com, les pedres cremades i els ossos cremats (difracció raigs X, espectrometria d'emissió atòmica, alcans, àcids grassos, esterols).

### **1.3.2 AEC amb sediment clarament termoalterat.**

Aquest tipus d'estructures es poden estudiar mitjançant tres tipus d'anàlisis, si bé cadascuna d'elles actua a diferent nivell. En primer lloc es situarien els elements observacionals, dades generals de l'excavació de l'AC, elements que componen l'estructura, relació entre ells, etc. En segon lloc les tècniques d'anàlisi dels diferents elements que conformen l'AC (antracologia, indústria lítica, fauna, micromorfologia de sòls, anàlisi de química orgànica, difracció raigs X, espectrometria d'emissió atòmica, etc.). En tercer lloc, l'experimentació, proves a l'aire lliure i en laboratori, recollida completa de dades, anàlisis estadístiques, etc., per tal de conèixer millor el funcionament i morfologia de les AC.

Elements observacionals: en aquest apartat es situarien sobretot les pedres cremades o sense cremar que poden formar part de l'estructura de l'AC, i els ossos cremats. S'agafen totes les dades possibles, planimetria, tamany, diàmetre, profunditat, i mitjançant l'estudi de remuntatge de totes les peces arribar a conèixer el mode d'arranjament (en vora, enllosat, etc.). Amb l'excavació sistemàtica i la representació tridimensional es pot conèixer el mode d'implantació (en pla, en una depressió natural, artificial, etc.). Totes aquestes dades donen una gran informació sobre la tècnica constructiva de l'AC, i la seva dinàmica de funcionament (orientació, comportament tèrmic, funcionalitat, etc.).

En les tècniques d'anàlisi s'inclourien tots els estudis realitzats en laboratoris amb tècniques específiques d'altres camps de la ciència aplicades a l'arqueologia. Les principals anàlisis ja s'han explicat en l'apartat de les altres AC, però en aquest cas tindria altres finalitats.

El sediment termoalterat i les cendres s'analitzen de forma similar: micromorfologia de sòls (per conèixer si el sediment a patit qualsevol tipus de pertorbació, conèixer les temperatures màximes de funcionament -cristal·lització d'alguns minerals-, composició del sòl, tipus de sedimentació, processos post-deposicionals, etc.). Anàlisi de química orgànica (alcans, àcids grassos i esterols per identificar la funcionalitat a partir de l'origen biològic, ja sigui animal o vegetal mitjançant la comparació amb una col·lecció de referència prèviament creada o l'aparició de biomarcadors ja siguin vegetals (ex: retè) o animals (ex: colesterol, coprostanol); HAP's per confirmar la termoalteració i alcans per

conèixer eventualment el tipus de combustible, etc.). Els minerals de tamany petit-mitjà que no formen part de l'estructura i el sediment es poden analitzar també amb difracció de raigs X per tal de conèixer l'alteració en la composició mineral i saber a quina temperatura de funcionament a arribat l'AC.

Els carbons s'analitzen amb la identificació de la seva estructura interna mitjançant microscopi, es determinen les espècies vegetals que s'han utilitzat en l'AC i dona informació sobre la coberta vegetal que envoltava el jaciment, el paleoambient i les estratègies d'exploració del combustible vegetal.

Els ossos cremats es poden analitzar al microscopi per tal d'identificar possibles marques d'esquarterament i mitjançant la diferència cromàtica fins a quina temperatura han estat exposats. En cas de grans ossos això pot donar indicis de la seva utilització com a combustible -es cremarien juntament amb el greix adjacent al mateix ós- (Joly et al., 2005). També es poden analitzar els àcids grassos i aplicar la tècnica del ZOOMS (Buckley, M. et al., 2009) per tal d'identificar l'espècie a la que pertany (en cas de no poder ser identificat visualment) per comparació amb la col·lecció de referència. Amb l'anàlisi amb difracció de raigs X es pot saber fins a quina temperatura màxima ha cremat l'ós (si bé, només per temperatures superiors a 600 °C).

En l'experimentació s'intenten recrear, en condicions de control de les variables, les mateixes condicions de les AC arqueològiques, ja sigui a l'aire lliure o en simulació en laboratori. La diferència és que en aquest cas podem recollir totes les dades que es necessitin: temperatura màxima, grau d'alteració de la superfície, durada de la combustió, difusivitat calorífica, reutilitzacions, etc. (March et al., 1989). Una vegada extreta tota aquesta informació mitjançant modelacions matemàtiques es poden extrapolar dades per tal de trobar analogies, models i funcions aplicables en les AC arqueològiques.

## **2. ARQUEO-QUÍMICA. L'ANÀLISI QUÍMICA APLICADA A L'ARQUEOLOGIA**

### **2.1. ANTECEDENTS I IMPORTÀNCIA DE LA QUÍMICA EN ARQUEOLOGIA**

La primeres aplicacions de l'anàlisi de matèria orgànica sobre sediments arqueològics utilitzant tècniques de cromatografia de gasos (CG) apareixen a mitjans-finals dels anys 70, són els treballs del Dr. Rottländer (Rottländer, 1976; Rottländer, 1979; Rottländer, 1983). En els seus treballs arriba a identificar restes de cavall en el jaciment de la Caune de l'Arago (Tautavel) d'una antiguetat entre 230.000-500.000 anys -demostrant d'aquesta forma la perduració de la matèria orgànica en sediments arqueològics-; arriba també a identificar restes d'elefant en el jaciment pleistocènic de Stuttgart-Bad Cannstatter (Alemanya); a més de sediments, també estudia les restes de matèria orgànica en ceràmiques de jaciments grecs arribant a identificar la seva possible funcionalitat (Rottländer, 1990).

La tècnica emprada consisteix en l'extracció de la matèria orgànica del sediment o ceràmica utilitzant ultrassons; a continuació saponifica per purificar i tot seguit analitza la fracció àcida amb Cromatografia de Gasos. Arriba a identificar els diferents compostos per comparació amb una col·lecció de referència que ha creat analitzant diferents mostres d'animals i vegetals (Rottländer, 1986). La resolució a la que s'arriba en aquests treballs no és gaire elevada, ja que s'utilitzen Cromatògrafs de Gasos (CG) de columnes amb rebliment de vidre que tenen un nivell de separació i de detecció molt inferior a les columnes utilitzades actualment (Priestley et al., 1981). Cal remarcar també que no utilitza en les seves anàlisis l'Espectrometria de Masses (MS) acoblada al CG, això fa que el nivell d'identificació dels diferents compostos sigui molt inferior a treballs posteriors que utilitzen CG acoblada a MS

La metodologia va evolucionant al mateix temps que la tecnologia analítica i així apareixen treballs en el quals s'agafen dues mostres de sediment per comparar-les i

comprovar l'existència de biomarcadors en la mostra seleccionada, la diferència en la quantitat de matèria orgànica de les dues mostres estaria indicant una actuació diferent sobre aquest sediment i amb la identificació de la mateixa quina alteració i/o activitat ha produït i/o sofert aquest sediment. Són importants en aquest cas els treballs de Doormar sobre jaciments indis del Canadà on s'ha provat la caçera de bisonts emparentant-los cap a un penya-segat (Doormar & Beaudoin, 1991). Aquest autor analitza la quantitat de matèria orgànica que té cada mostra de sediment i a més la quantitat de fosfat per relacionar-les. La fracció analitzada és l'àcida, en els seus treballs però, tampoc no utilitza Espectrometria de Masses per identificar els compostos.

Un salt qualitatiu en l'estudi de la fracció àcida de sediments arqueològics té lloc a finals dels anys 80 i principis dels 90, amb la utilització de l'Espectòmetre de Masses acoblat al Cromatògraf de Gasos (CG/MS), ja que s'utilitzen Cromatògrafs de Gasos amb columnes capil·lars, que tenen un poder de separació major i per tant es millora molt la detecció. Això fa que el poder de resolució i el nivell d'identificació sigui molt superior que en els treballs abans esmentats, tant quantitativa com qualitativament. Això és molt important si tenim en compte que es treballa amb sensibilitats de pg/g ( $10^{-12}$  g).

L'autor més prolífic i que estudia un ampli rang de materials, jaciments, i èpoques és en R. P. Evershed. En els seus primers treballs prova la perduració de la matèria orgànica en diferents materials arqueològics com ceràmiques de diferents moments, Bronze inicial a Austria (Evershed et al., 1995a), d'època romana a Anglaterra (Heron et al., 1991; Dudd, S. N. & Evershed, 1999), Neolític anglès (Bull et al., 2003; Evershed et al., 1997b), d'època medieval a Anglaterra (Evershed et al., 1994; Elhmmali et al., 1997; Charters, et al., 1997; Mottram et al., 1999), de jaciments de la Grècia clàssica (Evershed et al., 2003), de l'edat del Bronze a Anglaterra (Mottram et al., 1999; Dudd, et al., 1999; Copley, et al., 2005) aquests estudis mostren la dificultat de reconèixer l'origen de la matèria orgànica que contenen les restes ceràmiques, les mostres presenten barreges de diferents procedències, a més depenen dels processos tafonòmics que actuen sobre els compostos, degradació òxica, anòxica, microbiana, etc., que és finalment el que s'analitza.

Els materials a analitzar també s'amplien, a més de sediments i ceràmica, s'analitzen, per exemple, part de cossos humans trobats en zones pantanoses d'època medieval de

jaciments anglesos (Evershed et al., 1990; Evershed, 1992; Evershed & Connolly, 1994), en aquests estudis a més de l'anàlisi dels àcids grassos, tant de múscles com de pell, s'analitza la fracció neutra per estudiar els esterols (en aquest cas el colesterol, esterol present en animals superiors), provant d'aquesta forma la seva perduració en el temps. S'arriben a trobar diferències segons les condicions tafonòmiques de les diferents mostres, per exemple diferències entre la pell i el múscle degut a l'acció de la transformació microbiana del mateix sediment, etc.; poden afirmar que els teixits interns conserven millor els esterols que no pas els externs. Més recentment en un cos trobat en una glaçera de Columbia (Canadà) (Corr et al., 2008), han pogut identificar biomarcadors d'origen marí. Aquests biomarcadors apareixen en diferents jaciments de diferents èpoques com Dinamarca i Sudàfrica, i elements (sobretot ceràmiques) (Hansel et al., 2004; Craig et al., 2004).

Ha realitzat nombrosos treballs sobre els esterols com a biomarcadors, intenta determinar la dieta de poblacions antigues mitjançant les anàlisis de copròlits, o bé de sediments situats en llocs de possible defecació (letrines), sobretot en jaciments anglesos d'època romana (Bull et al., 2002; Bethell et al., 1994). Fa una comparació entre esterols d'origen humà i d'origen animal: vaca, porc, etc., per arribar a diferenciar-los, sobretot el colesterol (Evershed et al., 1995b; Evershed et al., 1997b), i també analitza sediments i ceràmiques per determinar l'activitat agrícola analitzant diferents esterols (Evershed et al., 1994; Charters et al., 1997).

Els treballs per conèixer la possible funcionalitat de les diferents formes d'estrís ceràmics, si s'han utilitzat per il·luminar, per cuinar, etc., fins ara poc estudiats, també són importants en aquests anys (Evershed et al., 1995). S'estudien tant la fracció àcida com la neutra, analitzant d'aquesta última alcohols i esterols. S'identifica cera d'abella en bols ceràmics de diferents formes (Evershed et al., 2003; Evershed et al., 1997a).

També cal remarcar els seus treballs experimentals per tal de reproduir en el laboratori els processos de degradació que actuen sobre els compostos orgànics un cop aquests són abandonats (Evershed et al., 2008).

Els primers treballs on s'analitza la fracció aromàtica (Hidrocarburs Aromàtics Policíclics, HAP's) en sediments antics apareixen a finals dels anys 80 i principis dels 90. Es tracta d'estudis sobre episodis de focs naturals en el període Cretàcic/Terciari i Juràssic (Venkatesan & Dahl, 1989; Killips & Massoud, 1992). S'analitzen diverses mostres d'un mateix estrat de sediment mitjançant Cromatografia de Gasos acoblada a Espectrometria de Masses (GC/MS) per identificar tan qualitativa com quantitativament els diferents compostos. Els resultats són semblants en totes les mostres amb un augment considerable dels compostos de major pes molecular (compostos pirolítics) i per tant arriben a confirmar la hipòtesi de focs naturals.

A partir dels anys 90 la utilització de GC/MS aplicada a l'estudi d'estructures de combustió comença a ser un fet. Les estructures de combustió de jaciments arqueològics s'estudiaven a partir de l'anàlisi macroscòpica (tipus de sediment, coloració, composició de l'estructura, elements associats, etc.) i microscòpica (antracologia, micromorfologia de sòls, etc.). La informació obtinguda mitjançant aquestes tècniques si bé és molt important no arriba a donar solució a totes les preguntes que quedaven sense resposta. És per això que es busquen altres tipus d'anàlisis que puguin donar una informació que fins a les hores es perdia, i és a partir d'aquests anys que la tecnologia en química orgànica permet la realització d'aquestes anàlisis.

El pioner en la investigació d'estructures de combustió arqueològiques mitjançant diferents tècniques, entre elles la química orgànica és en Ramiro March. En els seus treballs sobre estructures de combustió de jaciments argentins de Tierra del Fuego arriba a aprofundir sobre el coneixement del tipus de fusta emprada, temps de durada de l'estructura de combustió, temperatura màxima a la que arribava, quins animals s'havien cuinat als fogars, etc. (March et al., 1991; March, 1992). Això ho aplica també a fogars de jaciments francesos (March, 1995; March, et al., 2003).

En les anàlisis de química orgànica estudia tant la fracció àcida com la neutra, en la fracció dels àcids grassos depenen de la longitud de la cadena de carbonis es pot establir un possible origen, àcids grassos de cadena curta tindrien un origen animal i els de cadena llarga un origen vegetal. En la fracció d'alcans passa algo semblant, els alcans de cadena curta indicarien una major degradació tèrmica i els de cadena llarga i senars indicarien un

origen vegetal, com a combustible (March, 1992).

Això queda més clar en l'estudi de la fracció d'esterols: colesterol, coprostanol, i colestanol indicarien un origen animal, i brassicasterol, campesterol, sitosterol, i sitostanol un origen vegetal, el problema és que els esterols es degraden fàcilment i no sempre es conserven (March et al., 2006).

Analitza els tipus d'elements que componen el sediment dels fogars mitjançant Espectrometria d'Emissió Atòmica i Difracció amb raigs X (és d'aquesta forma que arriba a conèixer la temperatura a la que ha funcionat el fogar). Aplica un model matemàtic per mesurar el grau d'alteració del sediment en funció de la temperatura del fogar en comparació amb l'adjacent per d'aquesta manera conèixer la temperatura i/o durada de funcionament del fogar (March et al., 1989; Lucquin & March, 2003).

Mitjançant l'experimentació calcula el poder calorífic dels diferents tipus de fusta, arribant a identificar quina és millor combustible, calculant rendiments i calories que produeixen, d'aquesta manera es pot incidir sobre l'activitat d'aprovisionament de combustible. Això ho combina amb l'anàlisi de la forma del fogar: si és pla, en cubeta, enllosat, etc. Comprova que els fogars en cubeta deixen més carbons i cendres que els plans (March, 1992). Amb aquestes proves es pot arribar a conèixer la relació entre forma de l'estructura de combustió i funcionalitat de la mateixa, ja que segons la forma varia el consum de combustible, la temperatura de funcionament, i els processos tafonòmics que l'afectaran posteriorment (March, 1996).

Marca tres factors claus per l'estudi de les estructures de combustió arqueològiques: a) anàlisi de les relacions espacials dels diferents elements arqueològics, b) l'experimentació tant en laboratori com en els propis jaciments, i c) utilització de diferents tècniques per a l'anàlisi dels residus de combustió (March & Wunsch, 2003).

Amb la utilització de l'anàlisi de micromorfologia de sols i segons la coloració dels diferents minerals es pot arribar a conèixer la temperatura de funcionament del fogar, completant d'aquesta manera l'estudi global del mateix. També analitzant les pedres que



conformen l'estructura de combustió, amb el remontatge, les alteracions tèrmiques, oxidacions, etc., donen informació sobre la forma original del fogar i poder d'aquesta manera reproduir experimentalment el funcionament d'aquesta morfologia (March & Soler, 1999; Dumarçay et al., 2008). També estudia el deteriorament de les pedres de bullir diferents materials com aigua, greixos d'animals, etc., com s'erosionen, les marques que pateixen, i els residus que queden adherits (March et al., 2000). Els seus estudis experimentals sobre el combustible, forma, funcionament, i funcionalitat del foc en jaciments arqueològics són els més amplis i complets que s'han dut a terme.

### 3. JACIMENTS

#### 3.1. EL CONTEXT D'ELS JACIMENTS DE TIERRA DEL FUEGO

L'estudi dels fogars se centra en jaciments de la Isla Grande de Tierra del Fuego i en concret en jaciments en la part sud de l'illa, en el Canal Beagle, dos jaciments a l'est de la capital, Ushuaia: Túnel VII i Lanashuaia, i l'altre jaciment a l'oest d'Ushuaia, AJEJ.

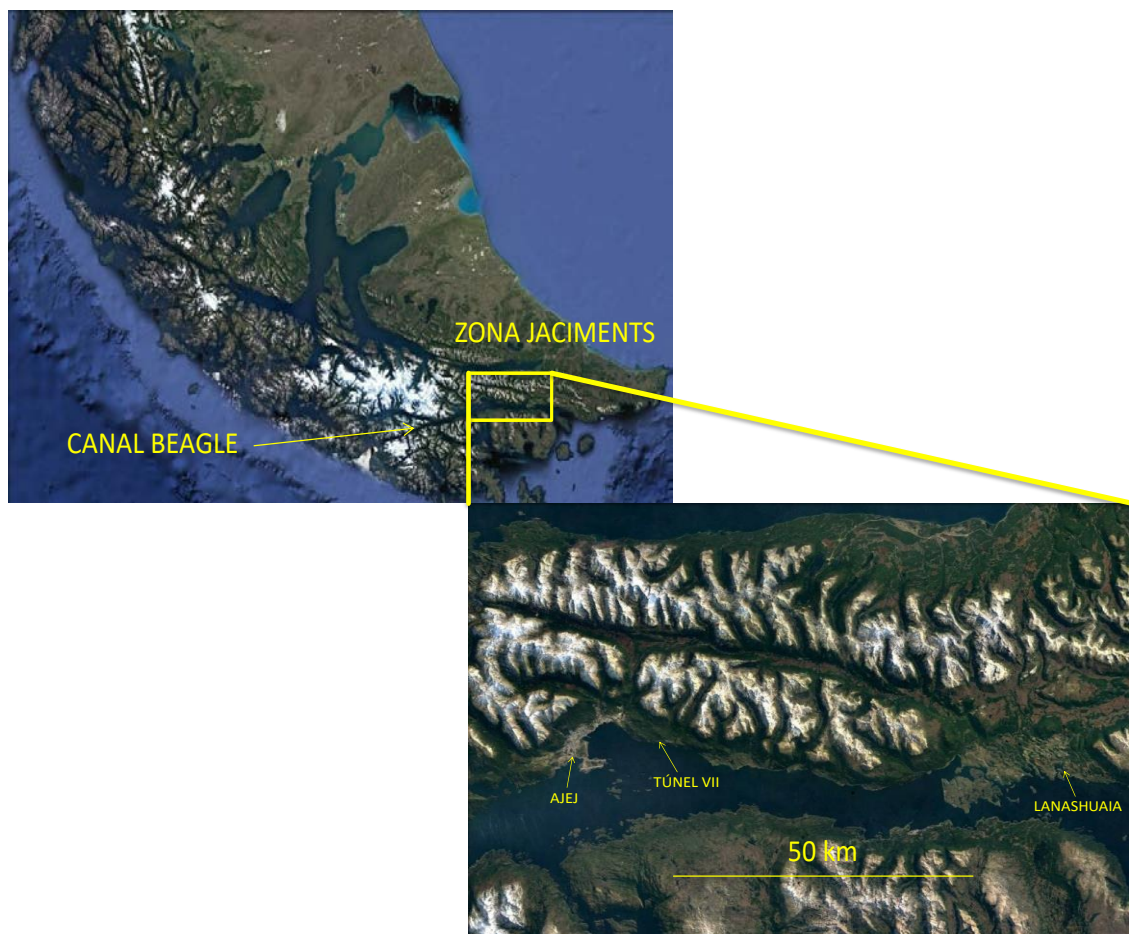


Figura 3.1.1. Ortofotomapa de la zona i detall de la situació dels jaciments al Canal Beagle.

La Isla Grande de Tierra del Fuego té uns 48000 km<sup>2</sup>, en els que existeixen diferents tipus d'ambients tot i que els jaciments estudiats presenten les mateixes condicions generals ecològiques i ambientals. La ubicació orogràfica i la relació amb el tipus de costa varia una mica. És més escarpada i lineal a Túnel VII, més suau i podríem dir que retorçada a Lanashuaia i ondulada a AJEJ.

En els primers contactes amb els europeus es va descriure que l'illa estaria dividida en diferents agrupacions indígenes que ocupaven diferents zones de la mateixa: així la societat *Yamana* ocupava la zona sud de l'illa, al Canal Beagle i illes properes fins al Cap d'Hornos; la societat *Selknam* ocuparia la zona delimitada al sud pel llac Fagnano i al nord fins a l'Estret de Magallanes; la zona sud est de l'illa estaria ocupada per la societat *Haush*; i a la zona oest, a les illes del canals fueguins estaria ocupada per la societat *Alakaluf* (Chapman, 1986).

Els jaciments estudiats en aquesta tesis son conquillers que es troben al Canal Beagle i varen ser generats per la societat *Yamana*. Els tres jaciments es troben a la costa nord del Canal Beagle (figura 3.1.1.). Els jaciments de Túnel VII i Lanashaia es troben a l'est de la ciutat d'Usuhaia, Túnel VII es troba a uns 12 km, i Lanashuaia esta a uns 60 km d'aquest al llarg de la costa, en canvi el jaciment d'AJEJ es troba a tocar d'Usuhaia, a l'oest de la ciutat.

Les característiques ecològiques de la zona condicionaven el tipus de vida i d'organització social d'aquests grups i dels recursos consumits. El clima és fred i humit i amb vents constants, predomini dels de SO. La temperatura mínima anual és de 5,3 °C, gener és el mes més càlid amb una mitjana de 9,2 °C i juliol el mes més fred amb una mitjana d'1,1 °C. Les pluges són homogènies durant tot l'any, tot deixant una mitjana de 535 mm anuals. La radiació solar té una variació de 18 h com a màxim a l'estiu i 7 h només a l'hivern (Orquera & Piana, 1995; Arntz, 1999; Orquera Piana, 1999).

Les condicions ecològiques i geogràfiques de la zona condicionen molt el tipus de recursos que podem trobar a la zona. Les espècies arbòries que envolten els jaciments pertanyen majoritàriament al gènere *Nothofagus*. Els jaciments es troben dins una franja de bosc caducifoli, en la que destaca el *Nothofagus pumilio* (lenga), també trobem *Nothofagus antartica* (ñire), *Berberis buxifolia* (calafate), *Berberis ilicifolia* (michay), *Chilotríchum difusum* (mata negra), *Ribes magallanicum* (parrilla), i a les zones més humides *Nothofagus betuloides* (coihue o conga). Les espècies vegetals aprofitables pel consum humà són molt poques. Es redueix a baies, fruits, algues, fongs, líquens i arrels (Piqué, 1999; Orquera & Ernesto, 1999).

Entre les espècies animals que actualment podem trobar a la zona destaquen:

- mamífers terrestres com: la llúdriga patagònica (*Lutra provocax*), la llúdriga de Magallanes (*Lutra felina*), la guineu vermella (*Dusicyon culpaeus lycoides*), guanac (*Lama guanicoe*) i alguns rosegadors. Els guanac només solen ser presents a la costa del

Canal a l'hivern i especialment a la banda oriental. A l'estiu aquesta espècie torna a ocupar les zones més altes de l'Illa.

- Mamífers marins com: pinnípedes (*Arctocephalus australis*, *Otaria flavences*, i *Mirounga leonina*), cetacis, a les aigües pròximes a la zona es poden trobar la balena franca austral (*Eubalena australis*), el rorqual d'aleta blanca o balena minke (*Balaenoptera acuturostrada*), el rorqual boreal (*Balaenoptera borealis*), la balena blava (*Balaenoptera musculus*), el rorqual comú (*Balaenoptera physalus*), la balena geperuda (*Megaptera novaeangliae*), la balena franca pigmea (*Caparea marginata*), catxalot (*Physeter catodon*), l'orca (*Orcinus orca*), el cap d'olla negre (*Globicephala melaena*) i el dofí austral (*Lagenorhynchus cruciger*). Actualment els més grans rarament s'endinsen en el Canal Beagle.

- Aus: a la Isla Grande actualment hi trobem una gran diversitat segons l'estació de l'any, perquè moltes són migratòries. Entre d'altres s'hi troben pingüins (*Spheniscidae*), corbs marins (*Phalacrocoracidae*), albatros (*Diomedidae*), gavines (*Laridae*), ànecs (*Anatidae*), cauquenes (*Cloephaga sp.*), petrells (*Proceleriidae*, *Hydrobatidae*, *Pelcanoididae*), rapinyaires com el còndor (*Vultur griphus*), l'esparver (*Accipiter bicolor*), falcònids com el chimango (*Milvago chimango*) o el carancho (*Caracara plancus*), la cotorra austral (*Enicognathus ferrugineus*), el pica-soques magallànic (*Campephilus magellanicus*) i altre petits ocells com Passeriformes o els *Furnariidae*.

- Peixos: entre les espècies més abundants a la zona del Canal Beagle hi trobem el doradito (*Patanotothenia magellanica*), el lorcho (*Patagonotothen tessellata*), el róbalo (*Eleginops maclovinus*), aquests es poden trobar a prop de la costa. En zones més profundes trobem la sardina fueguina (*Sprattus fueguensis*), el lluç de cua patagònic (*Macruronus magellanicus*), el lluç argentí (*Merluccius hubbsy*) i el lluç austral (*Merluccius australis*).

- Mol·luscs: musclos (*Mytilus edulis*), els mejillines (*Perumytilus purpuratus*), les cholgas (*Aulacomya ater*), les pegellides (*Nacella magellanica*, *Nacella deauratta*), els cargols (*Acanthina monodon*, *Trophon geversianus*), i els quitons o polioplacòfors (*Poliplacophora*).

- També es troben altres invertebrats marins com l'eriçó de mar (*Loxechinus albus*), crancs (*Peltarion spinosulum*, *Eurypodius latraellii*), cranques (*Lithodes antarcticus*), centollones (*Paralomis granulosa*), "diente de perro" (*Cirripectida*), gambetes (*Campylonotus semistriatus*), llamàntols (*Munida gregaria*).

Els únics recursos presents durant tot l'any, previsibles i de forma ininterrompuda, són els mol·luscs, la majoria de la resta son espècies migratòries. Tant els resultats arqueològics com les cròniques etnogràfiques indiquen que s'aprofitaven els recursos litorals i que els més abundants a la zona van ser els consumits majoritàriament. Ha quedat ben documentat l'aprofitament dels mol·luscs i crustacis, peixos, mamífers marins -com els pinnípedes i cetacis- sobretot quan aquests darrers es trobaven avarats a la costa. També és molt alt el consum d'aus i pel que fa a mamífers terrestres està documentat el consum de guanac i de forma més esporàdica de guineu i llúdriga (Estévez & Vila, 1995).

Es tractaria d'un sistema econòmic que si bé la seva direcció principal és l'obtenció de recursos litorals (majoritaris a la zona), també és suficientment flexible com per ajustar-se a les variacions temporals o espacials de l'oferta ambiental, permetent un aprofitament intensiu de tota la gama de recursos disponibles mitjançant l'ús de tecnologia i tècniques adaptades als diferents tipus de recursos (Estévez & Gassiot, 2002; Gassiot, 2002; Estévez & Vila, 2006).

Tot i el consum de diferents tipus de recursos, tant des de l'Arqueologia com des de les fonts etnogràfiques, es confereix un paper preponderant a la cacera de pinnípedes en front de la resta de recursos més petits. Si bé aquest recurs -els mamífers marins- compleix un paper principal en la subsistència de la societat *Yàmana*, sobretot per l'aportació de greix a la dieta, també són importants la resta de recursos (Gusinde, 1986). Els musclos constituïen la base alimentaria quotidiana i eren per tant el recurs crític.

El tipus d'organització social i econòmica *Yàmana* implicava un alt grau de mobilitat al llarg de tota la costa, és per això que la utilització de les canoes era bàsica, ja sigui per l'aprofitament de cetacis avarats al llarg de la costa, la persecució de pinnípedes o de bancs de sardines (Gusinde, 1986). Des de l'Arqueologia també es dona importància a la utilització del recurs fusta (Piqué, 1999) i a la fragilitat i lenta velocitat de recuperació dels bancs de musclos, recurs crític com hem dit (Mameli & Estévez, 2004).

La zona presenta una ocupació continuada amb explotació dels recursos marins durant 6000 anys. L'ocupació més antiga va ser documentada Imiwaia I -8400-8700 cal. AP- (Orquera & Piana 2009) i al Primer Componente de Túnel I -7600-7900 cal. AP- (Orquera & Piana 1999). Els jaciments excavats entre aquesta data i l'arribada dels europeus no presenten canvis profunds pel que fa a la classe de recursos explotats que facin pensar en un tipus d'organització econòmica molt diferent a la documentada en les cròniques o

arqueològicament en els jaciments més moderns excavats. Això sí, es detecten variacions menors al llarg del temps tant en la tecnologia lítica com en els recursos animals consumits (Álvarez & Briz, 2004; Estévez & Vila, 2007; Prieto & Estevez 2013).

La importància del coneixement dels diferents recursos, tant d'origen animal, com d'origen vegetal, bé donat pel fet que les dades extretes mitjançant les anàlisis químiques caldrà comparar-les i corroborar-les amb les dades extretes de l'excavació. És per això que s'ha fet un treball previ de compilació i extracció de dades dels diferents recursos estudiats (fauna, aus, peixos, i vegetació) i s'han creat unes taules amb diferents criteris NMI, NISP, etc., per poder-les comparar amb les diferents fraccions químiques analitzades. L'objectiu del treball és veure quines són les semblances i diferències, entre les taules de recursos i les taules de compostos identificats i quantificats, de les diferents ocupacions de Túnel VII i posteriorment analitzar la successió d'ocupacions entre elles, per extreure informació sobre l'estacionalitat, temporalitat, funcionalitat, etc.; i a Lanashuaia la mateixa informació però sobre l'anàlisi dels diferents fogars de la mateixa ocupació per extreure dades que ens facin entendre la possible funcionalitat de cada àrea de combustió.

Una vegada analitzat cada jaciment per separat es podran comparar entre ells per identificar si algun d'ells està especialitzat en algun tipus de recurs o bé simplement són conseqüència d'un canvi d'ubicació amb l'explotació dels mateixos recursos per tal de no esgotar-los i poder d'aquesta manera assegurar la subsistència. Serà llavors quan es compararan els diferents anàlisis dels tres jaciments: Túnel VII, Lanashuaia i AJEJ.

### **3.2. FORMACIÓ DELS JACIMENTS**

El que s'ha analitzat a partir de les excavacions dels jaciments és que es van formar a partir d'una sedimentació ràpida, degut a la naturalesa dels materials que els formen, majoritàriament els mol·luscs. Aquests ràpidament generen molt volum que degut a les feines de neteja de l'interior de les cabanes es va acumulant a la perifèria de les mateixes. Amb el temps aquestes deixalles es van compactant formant una capa força sòlida amb pocs espais buits (com una pasta), degut al trecament, esmicolament i aixafament per pressió (trepitjament) i als processos normals d'erosió de la zona, sobretot la pluja i en menor mesura el vent. Només l'última capa de deixalles queda sense compactar per l'abandonament del jaciment i és coberta per una capa fina de

sediment terrós que és la que diferencia les successives ocupacions de la cabana si és el cas era bàsica (Orquera & Piana, 1992). Aquesta característica de l'estratigrafia no sempre és clara i moltes vegades és difícil poder separar les diferents ocupacions per la barreja de materials, o bé als processos tafonòmics post-deposicionals, com la bioturbació, molt activa a la zona com s'ha comprovat durant les excavacions.

Una altre característica d'aquestes acumulacions és que generen unsòlamb un grau de neutralitat alt, les conquilles dels mol·luscs estan formades per carbonat càlcic en la seva major part i això fa que el ph del sediment sigui neutre, la qualcosa facilita una bona conservació dels materials dificultant la seva descomposició.

S'han pogut distingir subunitats estratigràfiques, cadascuna d'elles representa un abocament discret, un període concret de temps, un únic moment d'ocupació o un període llarg d'ocupació continua. La diferenciació entre elles es pot distingir per la identificació de nivells estratigràfics amb superfície de terra compactada, discontinuïtats en l'estructura sedimentària i pel reconeixement de variacions en l'estructura i composició del dipòsit (Orquera & Piana, 1992). Totes aquestes diferències han estat confirmades mitjançant els estudis de micromorfologia de sediments (Balbo, Madella, Vila & Estévez, 2010). Aquests estudis es basen en la recollida d'una sèrie de mostres, en aquest cas mitjançant unes caixes (caixes de Kubiena) que s'agafen directament del perfil estratigràfic. En Túnel VII es van agafar dues caixes de 60 cm a la part sud, el que seria l'entrada de la cabana, una en la part del sediment terrós i l'altra en la part del conquiller, la resta de mostres es van agafar del perfil estratigràfic i algunes directament dels fogars, una vegada consolidades i realitzades les làmines primes s'analitzen amb el microscopi amb diferents tipus de llum PPL (llum plana-polaritzada), XPL (llum creuada-polaritzada (Balbo et al., 2010). L'observació d'una baixa variabilitat d'espècies i poca fragmentació indicaria ocupacions simples, al contrari una gran variabilitat d'espècies i una gran fragmentació amb distribució aleatòria indicaria una ocupació de llarga durada. De igual manera si la compactació és baixa i la distribució ordenada estaria indicant períodes d'abandonament i al contrari, si la compactació és alta indicaria una ocupació continuada. L'estudi de la fracció gruixuda o micro-fàcies d'aquestes làmines (conquilles, ossos, material lític) també ens dóna informació sobre el funcionament de les àrees diferents d'activitat del jaciment (Estévez, Villagran, Hardy, & Balbo, 2013), en concret en l'anàlisi de les mostres dels fogars es pot diferenciar la temperatura de funcionament i per tant determinar el temps de funcionament relatiu i/o l'estacionalitat del jaciment, una temperatura de funcionament del fogar baixa indicaria

una ocupació curta i/o una ocupació durant els mesos d'estiu, a l'inrevés, una temperatura de funcionament alta ens estaria indicant una ocupació llarga i/o una ocupació que ha tingut lloc durant els mesos d'hivern. També poden indicar diferents funcionalitats, és a dir, fogars amb baixa temperatura de funcionament poden ser fogars secundaris o perifèrics i en canvi els fogars amb alta temperatura de funcionament estarien indicant fogars principals i centrals (Villagran, Balbo, Estévez, Vila, & Madella, 2011)

Cal tenir en compte que la dificultat per entendre els processos de formació de les cabanes *Yamana* rau en la complexitat de l'estudi de les dues zones principals: la central i la perifèrica; ambdues presenten els mateixos materials i es diferencien per la freqüència relativa, alteracions pre-deposicionals, posició, preservació, etc. La construcció de l'espai social, corroborat per les fonts etnogràfiques, bé donat per les accions i processos diaris que es duen a terme a la cabana, accions de neteja, manteniment, consolidació, etc., de la part central, la micromorfologia ha ajudat a conèixer que la construcció de la cabana presenta uns treballs prèvis de preparació del terreny amb grava i terra per permetre el drenatge i consolidació del pis; i per l'altra banda del manteniment de la perifèria amb l'acumulació de deixalles i restes orgànics, que fan la funció de parets i ajuden a protegir del vent les cabanes (Balbo, Madella, Estévez & Vila, 2010).

Amb totes aquestes dades es poden identificar activitats diferents que generen els dipòsits de residus i establir patrons de relacions espacials dintre del jaciment (Mameli, 2002; Mameli & Estévez, 2004; Estévez & Vila, 2006).

Podem distingir doncs, dues zones principals a les cabanes dels jaciments, una zona central amb una depressió marcada, amb una densitat baixa de materials arqueològics, on en el centre de la mateixa es situa normalment l'àrea de combustió principal, i una zona perifèrica que presenta una elevació envers el centre, per l'acumulació de restes, que és la zona on es troben la majoria de materials arqueològics.



### 3.3. TÚNEL VII

#### 3.3.1. SITUACIÓ I ESTRATIGRAFIA

El jaciment de Túnel VII està situat a la costa nord del Canal Beagle amb les coordenades 54° 49' 15'' de latitud sud i 68° 09' 20'' de longitud oest (Orquera & Piana, 1995). Es troba en una espècie d'amfiteatre de 40 per 20 m, que està limitat al nord i a l'oest per una paret rocosa d'uns 15 m d'alçada i a l'est per un sortint rocós més baix. El lloc està desprotegit dels vents de l'est i a més la paret rocosa tapa la llum solar força hores a l'estiu i gairebé tot el dia a l'hivern. El jaciment ocupa una superfície inclinada fins al mar (figura 3.3.1.1.) en dos nivells de terrassament, el primer a partir de 3,60m s.n.m. i el segon des de 2,60 m s.n.m. i fins a 2 m de l'aigua.

Es tracta d'un jaciment de formació relativament recent ja que estar només a 2 m s.n.m. fins fa poc estava cobert per l'aigua del mar, donat que per raons isostàtiques i de tectònica aquesta costa es va anar aixecar a un ritme relativament ràpid fins fa poc temps.



Figura 3.3.1.1. Vista i situació de l'excavació de Túnel VII a la costa nord del Canal Beagle.

El jaciment va ser objecte de vàries campanyes d'excavació: dins dels projectes “Contrastación arqueológica de la imagen etnográfica de los canoeros magallánico-fueguinos en la costa norte del canal Beagle” entre els anys 1988 i 1993. Inicialment l'excavació es va centrar en quatre quadrícules (I, II, III, IV) de 4 per 2 m sobre el nivell més baix de l'aterrossament, l'excavació de la quadrícula IV es va realitzar per veure la continuïtat estratigràfica entre la terrassa inferior i la superior. Posteriorment es van excavar les quadrícules (VII, VIII, IX i XI) de la terrassa superior. Es va poder detectar en les quadrícules II i III els indicis d'una depressió circular semblant per tamany a la superfície que ocupen les antigues cabanes indígenes. Aquesta depressió estava envoltada per una acumulació de conquilles i a la depressió es van detectar diverses àrees de combustió. És per aquest motiu que les darreres campanyes l'esforç es va centrar en les quadrícules inferiors (I a III) i en els testimonis entre elles.

La metodologia d'excavació utilitzada va ser en extensió si bé adaptada a les característiques específiques de les acumulacions antropogèniques de conquilles marines, aquesta adaptació de la metodologia va ser desenvolupada i utilitzada primer pels investigadors argentins (Orquera & Piana 1992; 1995; 2000; Piana & Orquera, 2010). Al llarg dels projectes catalans-argentins es va anar polint i incorporant noves tecnologies i sistemes de registre i desenvolupant sistemes nous de mostreig. L'estratigrafia de Túnel VII és complexa, cadascuna de les ocupacions estan determinades a partir de capes petites de sediment húmich que cobreixen les àrees de combustió superposades. Cadascuna de les ocupacions està formada per aquestes unitats de dipòsit més petites a les que s'han anomenat subunitats i que s'han separat durant l'excavació en funció de plans d'estratificació, capes húmiches intercalades, color i consistència dels sediments i s'extreuen en ordre invers al que van ser depositades. La peculiaritat dels jaciments anomenats “concheros” és que es tracta d'acumulacions de conquilles d'origen antròpic. Això fa que una de les seves característiques és que no es poden fer correlacions segures a llarga distància, cal fer les connexions estratigràfiques entre unitats contigües i sobretot amb l'estudi dels remuntatges. El mètode d'excavació utilitzat intenta reconstruir el procés de formació del jaciments, no es limita a la identificació i extracció de subunitats mitjançant les superfícies d'estratificació, es registren els objectes trobats en l'espai mitjançant el sistema de coordenades i es referencia la seva profunditat en un pla horitzontal.

La cronologia de Túnel VII segons les datacions dendrocronològiques anirien des de finals del segle XVIII i fins a la desintegració de la societat *Yàmana* a finals del segle XIX i principis del XX.

L'estratigrafia general de Túnel VII està composta per quatre o sis capes. Les quadrícules aquí estudiades -les que corresponen a la unitat d'ocupació (UDO) identificada i a la que pertanyen els fogars,- presenten quatre capes:

- **Capa A**, terra vermella constituïda per materials redepositats producte de l'erosió de la pendent situada al nord de l'amfiteatre. En el sostre d'aquesta capa van aparèixer objectes abundants d'origen europeu. Es tracta d'una capa molt alterada pels cucs i pertorbacions modernes i s'ha d'interpretar, bàsicament, com un sòl producte de l'alteració de l'acumulació de conquilles subjacent.
- **Capa B**, acumulació de conquilles composta de valves, ossos, carbons, cendres, restes lítiques i de diverses proporcions de matrius sedimentàries. La formació d'aquesta capa és bàsicament antropogènica encara que també hi ha aportacions naturals intercalades.
- **Capa C**, terra vermella relativament plàstica i que representa probablement lapsus de temps més llargs en la deposició de conquilles.
- **Nivell basal**, està format per l'aflorament rocós i per la superfície de la paleoplatja constituïda per còdols petits arrodonits.

Totes les subunitats estudiades en aquest treball formen part de la capa B. Aquestes representen una successió d'ocupacions estructurades de forma constant al voltant d'un focus central de combustió situat en centre de la superfície ocupada per les quadrícules II a III. Aquesta àrea ocupacional comprenia:

- una superfície de 3 m de diàmetre on es van superposar varies capes de terra húmica percolada des del pendent amb les seves respectives àrees de combustió, es van poder diferenciar 10 àrees de combustió centrals moltes d'elles superposades.
- Acumulació de conquilles al voltant d'aquest focus central que es relacionaven amb les superfícies terroses centrals i d'aquesta manera es podien correlacionar amb les àrees de combustió successives.
-

La superposició de les àrees de combustió, la distribució perifèrica dels dipòsits de deixalles al voltant d'un espai circular deprimat i la localització topogràfica de forats deixats per postes i branques, suggereixen que el focus ocupacional hauria constituït l'emplaçament d'una cabana reaprofitada reiteradament. L'estratigrafia indicaria 8 episodis d'ocupació de la mateixa zona.

Tenim 2 tipus principals de subunitats de dipòsits segons la seva composició: les que podem considerar com acumulacions intencionades de conquilles marines i les subunitats terroses que han seguit un procediment de sedimentació diferent, no són intencionades sinó naturals, fruit de la percolació de sediments del pendent i de la seva redepositació en la concavitat central durant els períodes de desocupació de les UDO. Les subunitats terroses se situen a la part central de la unitat d'ocupació, l'espai cobert, i en canvi les acumulacions de conquilles es concentren majoritàriament a la perifèria d'aquest espai cobert, sovint delimitant-lo. Les primeres corresponen a uns terres relativament escombrats i mantinguts nets mentre que les unitats perifèriques de conquilles són fonamentalment abocaments de deixalles i subproductes de consum.

Etnogràficament la cabana *Yàmana* està bé documentada (Gusinde, 1986), descrita com una cabana circular de forma cònica o semiesfèrica. La població *Yàmana* acostumava a deixar al voltant de les cabanes, a la zona externa, les conquilles dels musclos i les restes d'animals consumits, així com altres deixalles que s'acumulaven adoptant una forma anular, tot formant una barrera que permetia la conservació de l'estructura de la cabana per posteriors ocupacions a l'hora que protegia del vent el terra interior, que quedava lleugerament deprimat i còncau.

L'estratigrafia de les subunitats es molt complexa com hem dit i com es pot veure a la figura 3.3.1.2. En ella hem marcat les subunitats que corresponen a cadascun dels episodis d'ocupació. Dins de la successió estratigràfica es poden aïllar episodis separats per capes de formació de sòl estèril i per la superposició de fogars sobre aquests.

Es poden distingir dos tipus d'àrees de combustió, en ambdós casos es tracta de termoalteració del sediment amb forma lenticular i més o menys plana, sense cap tipus de preparació del terra i sense delimitació amb pedres. El testimoni de la combustió *in situ* és el terra subjacent termoalterat en una superposició de alteració coherent:

- El primer tipus correspon a àrees de combustió marcades per la termoalteració de les valves adjacents. Aquest àrea es troba al sostre de la subunitat i apareix sobretot a les subunitats perifèriques. El nucli de les termoalteracions és de color gris, cal tenir en compte que la degradació de les valves per augment de la temperatura fa que canviïn de color des del violaci natural passant pel marró, gris i finalment el blanc. Les valves més llunyanes del nucli presenten una coloració marró, per alguns autors poden ser més producte de brases que de foc (Orquera & Piana, 1995).

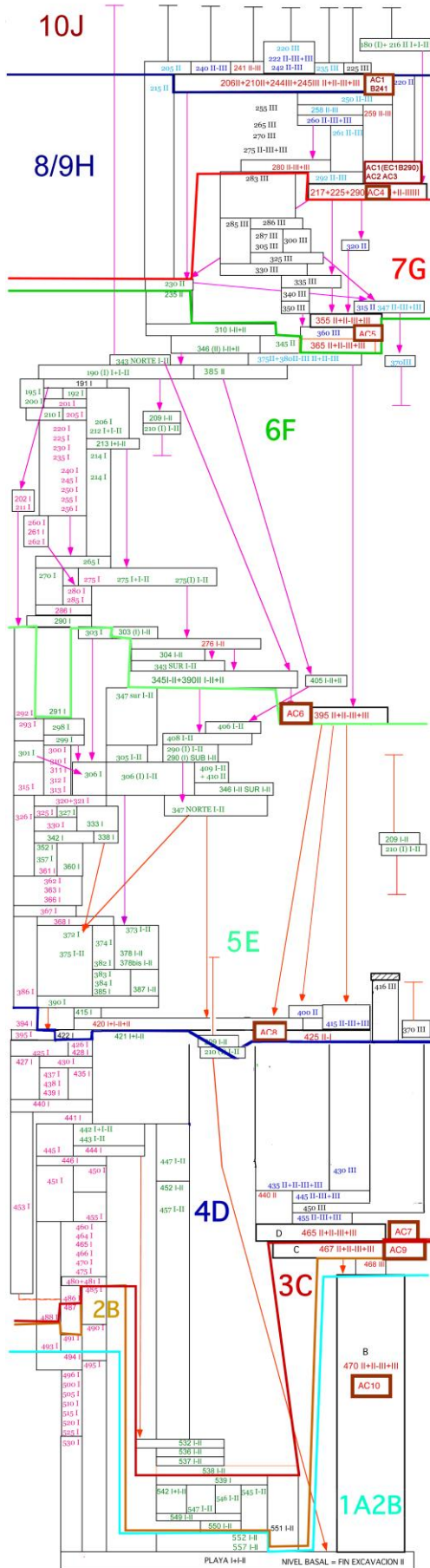


Figura. 3.3.1.2. Esquema estratigràfic de Túnel VII.

- El segons tipus correspon a àrees de combustió marcades per poca alteració de les valves, però presenta una termoalteració del sediment subjacent. Es troben en el centre de la depressió formada per grans subunitats terroses. Es poden observar reutilitzacions successives, amb canvis lleugers d'ubicació, que es distingeixen per capes fines de sediment no termoalterat.

Aquestes reutilitzacions són les que han permès individualitzar un mínim de 9 ocupacions en el paquet sedimentari de Túnel VII (veure figura 3.3.1.3). La numeració dels episodis segueix la seva antiguitat, així l'episodi 10 o J és el més recent i l'episodi 1A/2B el més antic.

La relació dels episodis -des de la primera ocupació més antiga fins a la darrera utilització d'aquest espai per unes UDO- amb les àrees de combustió estudiades en aquest treball és la següent:

**Episodi 1/2 o A/B.** Podria tractar-se de dos episodis molt propers en el temps i on el primer episodi d'habitació d'aquest espai es difícil d'aïllar per haver-se re-excavat

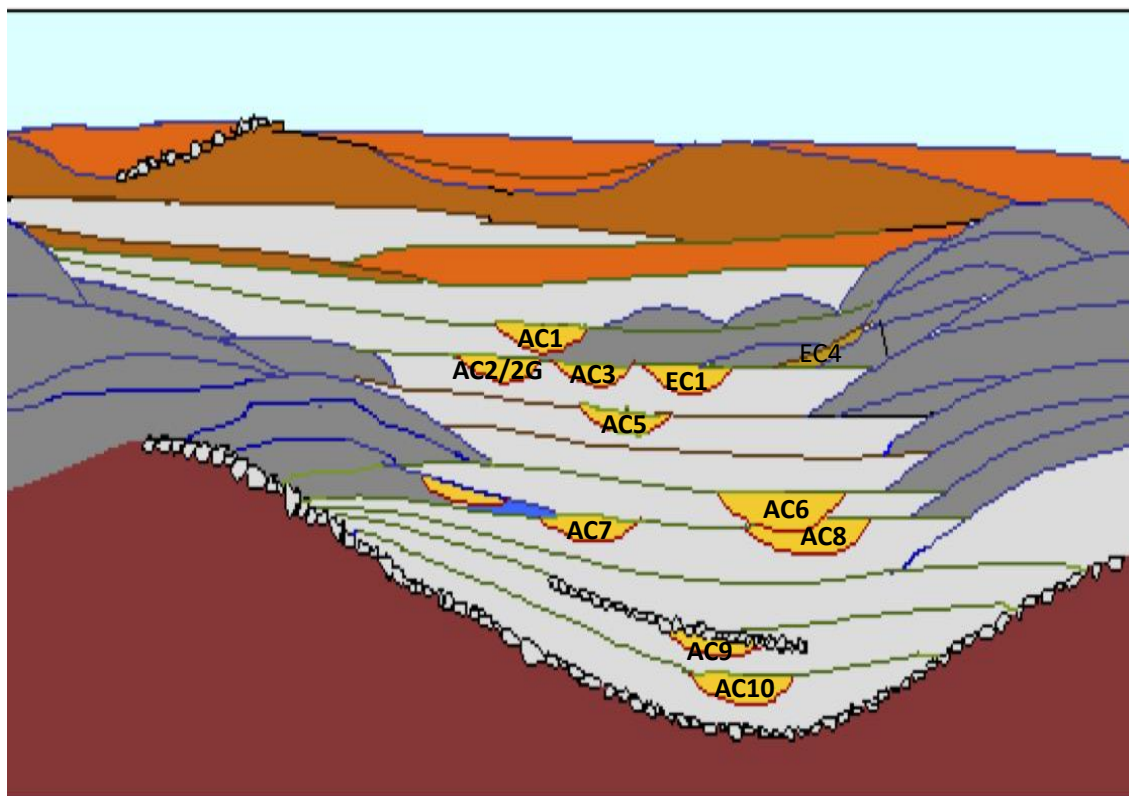


Figura 3.3.1.3.. Seqüència esquemàtica d'ocupacions del jaciment de Túnel VII (en groc les AC's).

i netejat el centre de la UDO en començar la segona ocupació. En aquest moment va funcionar l'**AC10** sobre la subunitat B470 II + II - III + III. Té associades les següents subunitats de dipòsits que s'han utilitzat per fer l'anàlisi comparativa de continguts a nivell arqueozoològic i arqueobotànic: 485 I, 490 I, 493 I, 494 I, 495 I, 496 I, 500 I, 505 I, 510 I, 515 I, 520 I, 525 I, 530 I, 552 I – II, i 557 I - II. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III i III; B470; sector 2 i 6; SE i SW.

**Episodi 3 o C.** Correspon al funcionament de l'**AC9**, va funcionar sobre la subunitat B467 II + II - III + III. Té associades les següents subunitats de dipòsits utilitzades per l'anàlisi: 487 I, 539 I, 542 I + I – II, 545 I - II, 546 I – II, 547 I – II, 549 I – II, 550 I – II, i 551 I – II. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III; B467; sector 1; SW.

**Episodi 4 o D.** Correspon al funcionament de l'**AC7**, es va encendre sobre la subunitat B465 II + II - III + III . Presenta les següents subunitats associades: 394 I, 395 I, 425 I, 426 I, 427 I, 428 I, 430 I, 430 III, 435 II + II - III + III, 435 I, 437 I, 438 I, 439 I, 440 II, 440 I , 441 I, 442 I + I – II, 443 I –II, 444 I, 445 I, 445 II - III + III, 446 I, 447 I – II, 450 I, 450 III, 451 I, 452 I – II, 453 I, 455 II - III + III, 457 I – II, 460 I, 464 I, 465 I, 466 I, 470 I, 475 I, 480 + 481 I, 486 I, 488 I, 532 I – II, 536 I – II, 537 I – II, 538 I – II. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II; B440; sector 2; NW i NE.

**Episodi 5 o E.** Correspon al funcionament de l'**AC8**, es va encendre sobre la subunitat B425 II – III. Està format per les subunitats següents : 209 I –II, 210 (I) I – II, 290 (I) I – II, 290 (I) SUB I – II, 292 I, 293 I, 298 I, 299 I, 300 I, 301 I, 303 I, 305 I – II, 306 (I) I – II, 306 I, 310 I, 311 I, 312 I, 313 I, 315 I, 320 + 321 I, 325 I, 326 I, 327 I, 330 I, 333 I, 338 I, 342 I, 346 I - II SUR I – II, 347 SUR I – II, 347 NORTE I – II, 352 I, 357 I, 360 I, 361 I, 362 I, 363 I, 366 I, 367 I, 368 I, 370 III, 372 I, 373 I – II, 374 I, 375 I – II, 378 I – II, 378bis I – II, 382 I, 383 I, 384 I, 385 I, 386 I, 387 I – II, 390 I, 394 I, 395 I, 400 II, 406 I – II, 408 I – II, 409 I - II + 410 II, 415 I, 415 II - III + III, 416 III, 420 I + I - II + II, i 422 I. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III, B425, sector 2; SW.



**Episodi 6 o F.** Correspon al funcionament de l'AC6, aquest es va encendre sobre la subunitat B395 II + II - III + III. Pertanyen a aquest episodi les subunitats següents : 190 (I) I + I - II, 191 I, 192 I, 195 I, 200 I, 201 I, 202 I, 205 I, 206 I, 209 I - II, 210 (I) I - II, 210 I, 211 I, 212 I + I - II, 213 I + I - II, 214 I, 220 I, 225 I, 230 I, 235 I, 235 II, 240 I, 245 I, 250 I, 255 I, 256 I, 260 I, 261 I, 262 I, 265 I, 270 I, 275 I, 275 I + I - II, 275 (I) I - II, 276 I - II, 280 I, 285 I, 286 I, 290 I, 291 I, 303 (I) I - II, 304 I - II, 310 I - II + II, 343 NORTE I - II, 343 SUR I - II, 345 I - II + 390 II I - II + II, 345 II, 346 (II) I - II + II, 370 III, 375 II + 380 II - III II + II - III, 385 II, i 405 I - II + II. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III; B3656 i B395; sector 2; SW i SE.

**Episodi 7 o G.** Correspon al funcionament de l'AC5 que va funcionar sobre la subunitat B355 II + II - III + III. A més d'aquesta està format per les subunitats següents: 230 II, 283 III, 285 III, 286 III, 287 III, 300 III, 305 III, 315 II, 347 II - III + III, 320 II, 325 III, 330 III, 335 III, 340 III, 350 III, 355 II + II - III + III i 360 III. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II i II-III; B355; sector 2 i 3; NW, NE, i SW.

**Episodi 8/9 o H.** Correspon a les àrees de combustió 2, 3 i 4, enceses sobre el sediment terrós B217 + B225 + B290. No es pot descartar, com passava a l'episodi 1/2, que es tracti de dos moments poc separats en el temps. L'AC2 correspon a un sediment termoalterat, combustió forta que va penetrar en tota la capa i a la subunitat subjacent, la franja oest-est estava pertorbada per l'acció dels cucs. Destaca la presència d'humus retreballat entre la pel·lícula superior de la valva i el sediment alterat subjacent. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III; subcapa B290; sector 1; quadrant NW. En aquesta mateixa AC2 va aparèixer una taca groga de la qual es va recollir una mostra a part, AC2G, per a la seva anàlisi amb la signatura de l'excavació: Q II-III; subcapa B290; sector 1; quadrant NW. L'AC3 és una superfície termoalterada encesa també sobre les mateixes subunitats, la major part dels residus estaven formats per un nivell gris de codolets i sediment termoalterat groc, el gruix dels sediments grisos és de 2 cm i el diàmetre màxim no supera els 15 cm (nucli de la combustió), probablement es tracta d'un únic episodi curt de combustió. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III; subcapa B290;

sector 2. L'**AC1(EC1B290)** és una subunitat molt petita, sense pla d'estratificació, composta de valva picada, gris termoalterada. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III; subcapa B290; sector 2; quadrant NW. L'**AC4(EC4)** s'inclou en aquest episodi perquè continua amb el pla d'estratificació, en el límit est presenta un arc de valves marrons al que segueix un nivell de valves grises. El focus central de la combustió ocupa una superfície de 30 cm de diàmetre. El límit oest correspon a una caiguda de valves marrons i grises, pertorbada per cucs. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III; subcapa B290; sector 3; quadrant NE. Aquest episodi el componen les següents subunitats: 215 II, 255 III, 265 III, 270 III, 275 II - III + III, 280 II - III + III, 250 II - III, 258 II - III, 260 II - III + III, 261 II - III, 259 II - III, 220 II, i 292 II - III. Aquestes subunitats o acumulacions de conquilles no presenten termoalteracions clares si bé la majoria de subunitats han proporcionat carbons, acompanyats d'altres elements termoalterats com ossos cremats, valves grises o marrons, algun còdol termoalterat, etc. Aquests elements no presenten una associació clara pel que es pot entendre que es tracta d'una redepositació, que procedeixen de neteges d'àrees de combustió o de brases.

**Episodi 10 o J.** Correspon al darrer moment en què va funcionar la UDO i a l'àrea de combustió AC1, que es va encendre sobre el sediment terrós B206 II + B210 II + B244 III + B245 III II + II - III + III + B244 . Aquest episodi s'associa a les següents 10 subunitats: 205 II, 240 II-III, 241 II-III, 220 III, 222 II-III + III, 225 III, 235 III, 242 II-III, 180 (I) + 216 II I + I -II. Al ser el principi de l'excavació i no tenir clar si es tractava d'una àrea de combustió no es va recollir mostra per la seva anàlisi química.

Sí que es presenten, però, els estudis dels diferents recursos analitzats durant l'excavació.

Tota aquesta estratificació va quedar colgada i la concavitat completament reomplida per dipòsits de conquilles procedents d'altres UDOs posteriors, properes, i finalment per la gran capa de humus que cobria els sediments corresponents a les darreres ocupacions yámana.

**Mostra de referència o blanc del sediment,** es va analitzar una mostra que no formés part de cap àrea de combustió per poder veure les diferències de composició. La mostra

recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: Q II-III, B355, sector 1, SW.

### 3.3.2. EXPLOTACIÓ DELS RECURSOS ANIMALS

Les activitats de subsistència que van tenir lloc a les diferents ocupacions van ser principalment la cacera de mamífers marins, es van identificar durant l'excavació 3956 ossos de pinnípedes, amb els que es van poder quantificar 27 individus (NMI) per a totes les ocupacions. Es van identificar 122 ossos de diferents individus de guanacs. També està ben representada l'explotació d'ossos de cetacis (en concret de *Mysticeti*) i dofins.

La cacera d'ocells també va ser una activitat important, s'han identificat 5064 restes de corbmarins que representen un 39 % del NISP, pingüins 27,5 % NISP, albatros i petrells gegants 18,5 % NISP, petrells petits 6,4 % NISP i grues 2,9 % NISP, anàtids 0,59 % NISP, rapinyaires 1,1 % NISP, i petits ocells autòctons de la zona com cotorres i *Passeriformes* 3,8 % NISP.

Per avaluar la importància de la pesca, donada la gran quantitat i densitat de les restes, es va desenvolupar un sistema de mostreig especial (Juan-Muns, 1992). De peixos s'han analitzat més de 10000 restes. El mateix es va fer amb els mol·luscs, principalment de musclos, pegellida i cargols marins, dels que es va calcular la seva densitat en mostres de sediment homogeneïtzades de 4 litres per cada subunitat. Aquesta es va extrapolar després en funció del volum global de cada unitat en qüestió per avaluar la seva importància.

El recurs alimentari més important a nivell calòric prové de la cacera de pinnípedes, en concret i principalment de lleó marí (sobretot *Artocephalus australis*). Però l'activitat de subsistència que comporta un major consum de temps és la pesca, s'han identificat a l'excavació més de 200000 restes amb una densitat mitja de 323 restes per  $\text{dm}^3$ , la majoria pescats des de les canoes.

El segon recurs alimentari més important són els mol·luscs, la densitat de restes va dels 35 a 420 individus per dcm<sup>3</sup>, això representa un NMI de més de 769245 de musclos per a totes les unitats de l'excavació analitzades aquí.

Caracterització dels diferents episodis d'ocupació per la fauna:

- **Episodi A/B, primera ocupació, (AC10)**, segurament duta a terme durant la primavera (figura 3.3.2.1.). No s'han trobat eines realitzades en os. Hi ha poques restes de lleó marí (*Arctocephalus australis*) i es caracteritza per l'alta proporció de restes de cetaci (*Mysticeti*) i guanac (*Lama guanicoe*). Sorpren també el consum important de cotorra austral (*Enicognathus ferrugineus*), un petit ocell endèmic de la zona de 35 cm de llarg i només 80 g de pes, els seus ossos presenten marques d'esquarterament i de mossegades. Es tracta a més de l'únic ocell amb un plomatge molt acolorit (plomes verdes) que podria haver estat també un motiu impulsor de la seva cacera tot i que les fonts etnogràfiques no en parlen.

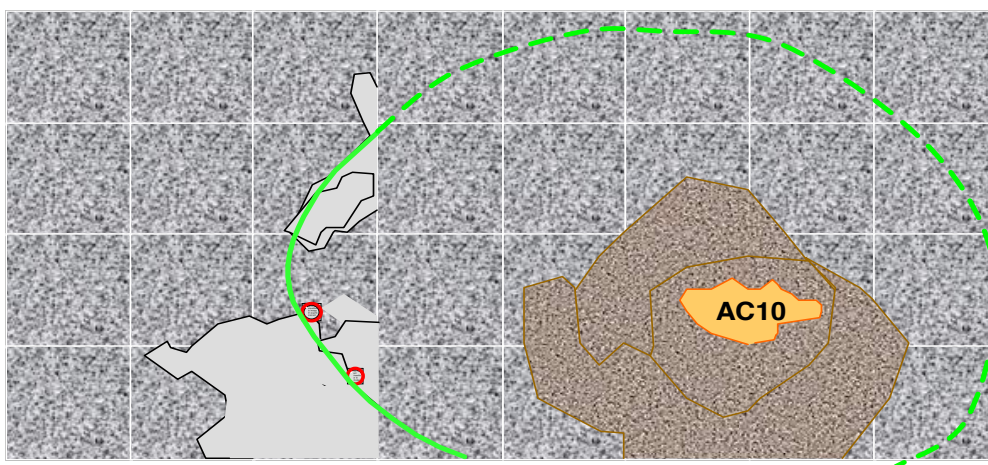


Figura 3.3.2.1. Planta de l'ocupació A/B ó 1/2.

- **Episodi C, tercera ocupació, (AC9)**, probablement va funcionar també durant la primavera (figura 3.3.2.2.). Apareixen eines realitzades en os. Predominen les restes de lleó marí i el treball en ossos de cetaci.

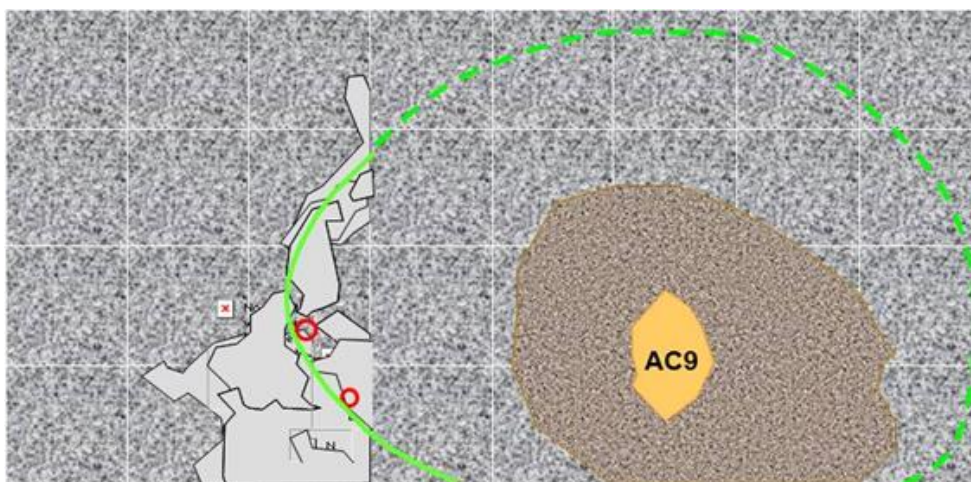


Figura 3.3.2.2. Planta de l'ocupació C ó 3.

- **Episodi D, quarta ocupació, (AC7)**, va funcionar a finals de l'hivern i a la primavera (figura 3.3.2.3.). Hi ha restes que indiquen el treball sobre os. En aquesta ocupació predominen les restes de lleó marí i després els de guanac. També apareixen restes de cetaci encara que no es pot determinar si va ser pel consum de carn o només com a treball en la confecció d'eines d'os. Durant aquesta ocupació es van acumular conquilles abundants dels musclos (*Mytilus edulis*) depositades a la part sud-oest de la cabana, que coincideix amb el vent predominant de la zona, això es feia de forma premeditada per generar una certa protecció envers aquest.

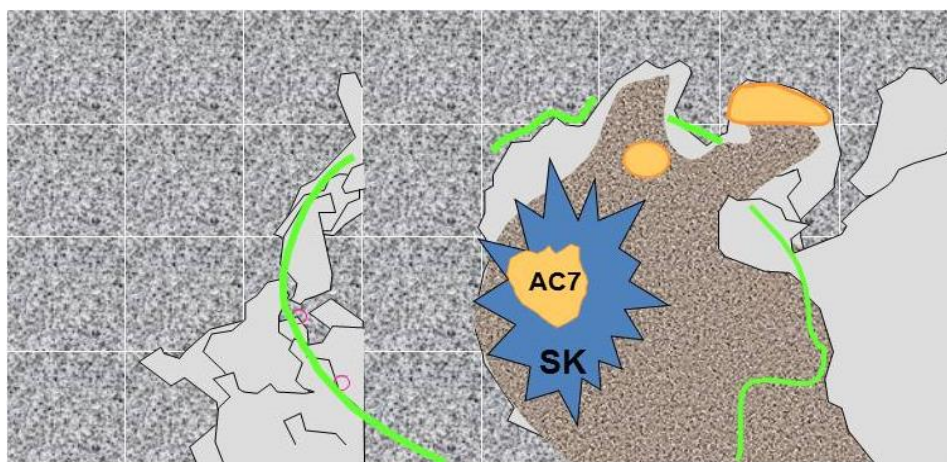


Figura 3.3.2.3. Planta de l'ocupació D ó 4

- **Episodi E, ciquena ocupació, (AC8)**, va funcionar a l'hivern i a la primavera (figura 3.3.2.4.). L'ocupació principal va ser el consum de lleó marí, també apareixen algunes restes de cetaci. Les restes de consum s'acumulen principalment a la part est de la cabana tot quedant aquesta pràcticament encerclada per les conquilles.

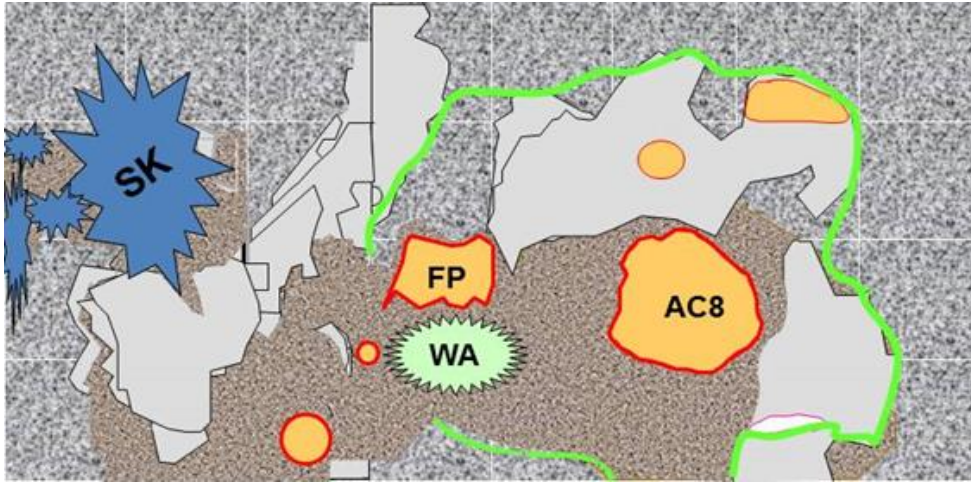


Figura 3.3.2.4. Planta de l'ocupació E ó 8. **SK**= taller lític, **FP**= AEC, **WA**

- **Episodi F, sisena ocupació, (AC6)**, es va dur a terme a l'estiu (figura 3.3.2.5.). L'evidència principal de consum és de lleó marí i en segon lloc de guanac. També hi ha una concentració alta de restes de cetaci, en canvi el consum d'ocells és menys important. L'entrada de la cabana durant aquesta ocupació estava orientada cap al sud-oest, direcció del vent amb menor intensitat a la zona durant aquesta estació de l'any.

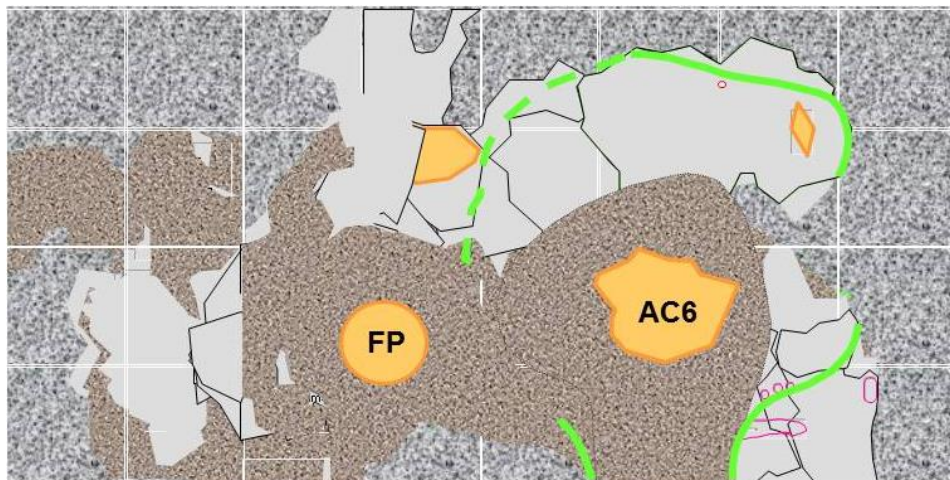


Figura 3.3.2.5. Planta de l'ocupació F ó 6.

- **Episodi G, setena ocupació, (AC5)**, es caracteritza per ser una ocupació molt curta, a principis d'estiu (figura 3.3.2.6.). Apareixen nombroses restes d'eines en os. Es redueix el consum de lleó marí i augmenta el consum de cetaci, ocells i peixos. L'entrada de la cabana durant aquest període està orientada cap al sud, és a dir, directe al mar.

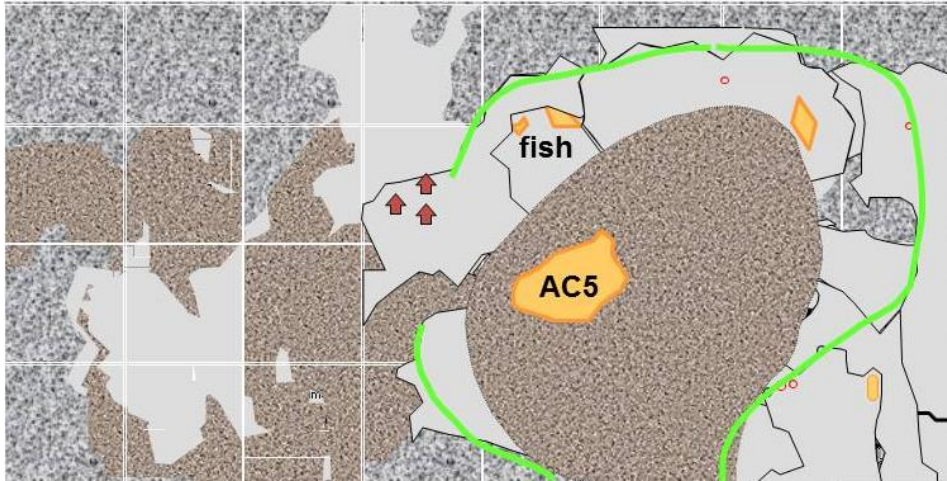


Figura 3.3.2.6. Planta de l'ocupació G ó 7. Puntes de fletxa i acumulacio de peix

- **Episodi H, vuitena/novena ocupació, (AC2/AC2G, AC3, AC1(EC1B290),EC4)**, es tractaria d'una o potser dues ocupacions molt seguides que es van dur a terme a l'estiu (figura 3.3.2.7.). Apareixen eines realitzades en os. El consum principal és el lleó marí, seguit d'ocells marins i peixos.

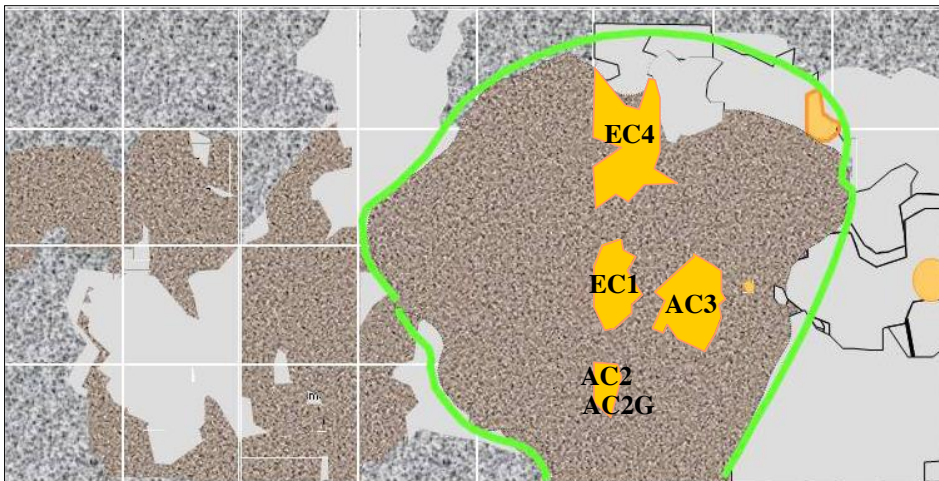


Figura 3.3.2.7. Planta de l'ocupació H ó 2.

- **Episodi J, decena ocupació (AC1)**, va funcionar a l'estiu (figura 3.3.2.8.). Conté nombroses eines lítiques per al processament d'animals. Apareixen restes d'eines realitzades amb os. Hi ha evidències de consum de cetaci i guanac en baixa proporció, i sobretot d'ocells i peixos.

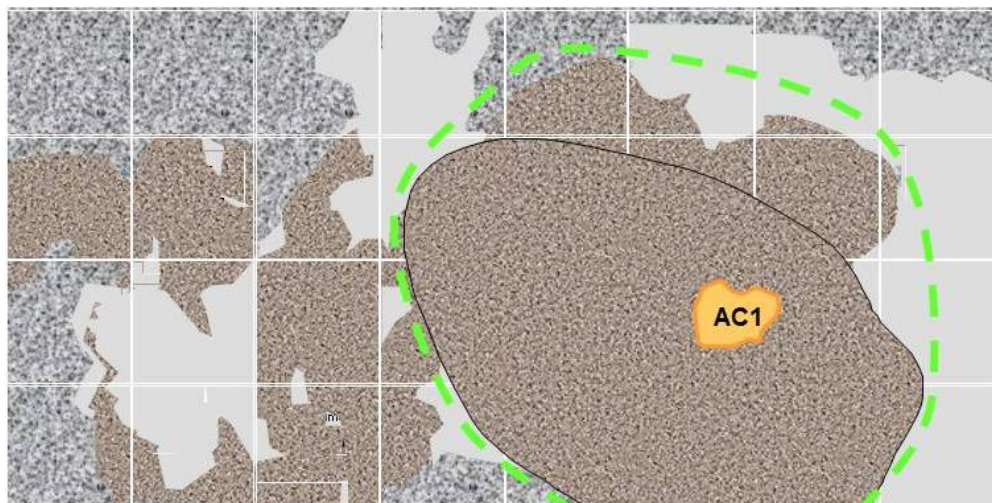


Figura 3.3.2.8. Planta de l'ocupació J ó 10.

Totes aquestes ocupacions tenen lloc durant més d'un segle, des de finals dels segle XVIII fins a finals del segle XIX i principis del segle XX. No es veu cap tendència especial recurrent en l'ocupació del jaciment segons l'estacionalitat, ni tampoc en l'ús de l'espai ni dels recursos. L'única evidència comuna de totes les ocupacions és la utilització d'un espai circular o cabana i la situació central de l'àrea de combustió principal.

Cada ocupació revela diferents tipus d'ocells caçats i espècies de peixos pescats, això indicaria que per aquests períodes d'ocupació curts els grups adoptaven un marge ampli d'estratègies per adaptar-se a les petites variacions ambientals que van tenir lloc en l'espai i en el temps.

L'anàlisi de la seqüència d'ocupacions, respecte als recursos alimentaris reflecteix una sèrie d'estratègies predeterminades, que indicarien una gran flexibilitat del sistema amb una especialització oportunista que complementava l'estratègia principal la qual sempre era la recol·lecció de musclos. Es pot parlar doncs d'unes estratègies complexes com la



cacera de pinnípedes i pesca de peixos des de la canoa amb arpons i amb hams o cistells respectivament, cacera de guanacs amb arcs i fletxes a l'hivern per part de grups petits d'homes, o la cacera d'ocells en els llocs de nidificació, i a la vegada d'estratègies oportunistes com la cacera de lleons marins amb arcs i fletxes a terra, etc. Aquestes estratègies són denominades per Estévez i Gassiot (2005) "especialització no especialitzada".

### **3.3.3. EXPLOTACIÓ DELS RECURSOS VEGETALS**

En Túnel VII s'ha observat una recurrència en el patró d'inter-relacions espaials (PIE), que indica estratègies logístiques similars vers sobretot el condicionament i neteja de l'espai cobert (cabana). Això implica una gestió diferencial de l'espai interior i exterior en relació a les feines de manteniment i el seu resultat és la redpositació en l'espai exterior dels residus generats. L'espai interior també evidenciaria un cert grau d'especialització, a la part oest es localitzaria un espai de treball mentre que a la part est es realitzarien les activitats de subsistència, tot deixant sempre la part central per l'àrea de combustió i les tasques relacionades (Wünsch, 1995). Això té una importància capital a l'hora d'analitzar les macrorestes vegetals.

L'anàlisi de les inter-relacions espaials ha posat de manifest la dissociació entre els residus de combustió (carbons) i les superfícies termoalterades, provocada per les feines de manteniment i neteja de les àrees de combustió. Aquestes activitats fan que hi hagi una forta relació entre els residus de combustió, les restes d'aliments, i els productes i restes lítiqes de fabricació a la perifèria més immediata.

Una altra característica és que el nombre total de restes -a banda dels mol·luscs- presents a les subunitats perifèriques són inferiors a la de les subunitats centrals, això està directament relacionat amb el tamany i volum dels sediments de les subunitats implicades enloc de la densitat d'aquests tipus de materials.

S'ha detectat una major densitat de fragments de carbó en les acumulacions de conquilles que en les subunitats centrals, aquesta distribució diferencial de les restes degut a les feines de neteja i manteniment de les àrees de combustió implica un dipòsit exterior dels residus de combustió generats al llarg de tota l'ocupació.

La composició taxonòmica dels fragments de carbó també es diferencia entre les subunitats centrals de terres i les acumulacions perifèriques de conques, a les primeres els carbons són producte de la dispersió a partir del focus de producció, és a dir, un sumatori de diferents combustions, aquest fet relativitza les diferències degudes a una possible recollida puntual de llenya i dona una visió de conjunt del patró d'aprovisionament de combustible. En canvi a les perifèriques, són vessaments intencionals procedents de la neteja de les àrees de combustió i reflecteixen sovint combustions puntuals, on la importància d'un taxó pot venir determinada pels processos de treball en què ha estat utilitzat.

En quant a la gestió del combustible en el jaciment és difícil de relacionar determinats taxons amb processos productius concrets: en primer lloc perquè a les subunitats on la variabilitat taxonòmica és més gran són les perifèriques i la formació d'aquestes a partir de l'acumulació intencionada de residus indicaria que no es troben en el lloc on han estat produïts, sinó on han estat abocats. Per tant poden estar associats a altres elements abandonats conjuntament però no necessàriament estar relacionats amb el procés productiu concret. En segon lloc, perquè el focus de producció de carbons, les àrees de combustió, estan majoritàriament sense residus, només l'episodi 8/9 o H presenta àrees de combustió simultànies. Un altre inconvenient per establir aquestes relacions és la polifuncionalitat de les àrees de combustió que dilueix la utilització de combustibles diferents segons el treball a realitzar, superposant combustions i barrejant els residus.

La interpretació de la variabilitat entre subunitats dels episodis d'ocupació pel que fa a la gestió del combustible ha estat la següent:

**Episodi 1/2 o A/B**, és l'ocupació més antiga, pertany a l'àrea de combustió AC10 que es va encendre sobre la subunitat B470 i té carbons a dues acumulacions de conquilles, les subunitats B433 i B532 (figura 3.3.1.1). La composició taxonòmica té una bona representació de *Berberis sp.* si la comparem amb els altres episodis. Això indica una estratègia d'aprovisionament de combustible on es dóna prioritat a les bones propietats de les fustes per sobre de la disponibilitat de les mateixes.



Figura 3.3.3.1. Fotografia de l'àrea de combustió AC10.

**Episodi 3 o C**, es va encendre l'àrea de combustió AC9 sobre la subunitat B467 i té associat carbons de dues subunitats de conquilles, les B443 i B532 (figura 3.3.3.2.). En aquest episodi estan millor representats estadísticament els taxons secundaris, com *Berberis sp.* i *Maytenus magellanica* que els de *Nothofagus*, que continuen essent els més abundants. Això indicaria, com en l'episodi anterior, que es busca una millor qualitat de les fustes vers la disponibilitat.



Figura 3.3.3.2. Fotografia de AC9 amb un detall del perfil estratigràfic de les àrees combustió superposades.

**Episodi 4 o D**, es va encendre l'àrea de combustió AC7 (figura 3.3.3.3.), de la qual no es va recuperar cap fragment de carbó en el seu interior, tot i que presenta una gran quantitat d'ells a la resta de subunitats. A les unitats centrals tant de terra (B465) com de conquilles (B440 i B455) no predomina cap taxó en particular, en canvi a la de la perifèria (B450) predomina el *Nothofagus pumilio*. L'estratègia d'aprovisionament seguiria la dels episodis anteriors, i es donaria més importància a la qualitat de la fusta (estadísticament predominen els taxons secundaris *Berberis sp.* i *Maytenus magellanica*) enlloc de la disponibilitat.

**Episodi 5 o E**, es va encendre l'AC8 sobre la subunitat B425. Els carbons de la resta de subunitats centrals de terra són de B400 i B420, les subunitats perifèriques de conquilles són de B415 i B435 (figura 3.3.3.3.). A les unitats centrals es van trobar pocs fragments respecte a la perifèria. Això és coherent amb feines de neteja de la unitat central abans d'abandonar l'ocupació. La distribució de taxons canvia respecte als episodis anteriors i



Figura 3.3.3.3. Fotografia de l'àrea de combustió AC7 (dreta) i AC8 (esquerra).

en aquest predomina l'accessibilitat (*Nothofagus*) davant de la qualitat de les fustes.

**Episodi 6 o F**, es va encendre l'AC6 sobre la subunitat B395, té dues subunitats centrals d'acumulacions de conquilles B375 i B380, i a la perifèria té carbons de diverses subunitats d'acumulacions de conquilles B210, B212, B213, B276, B290, B343, B345, B347, B410, B406 i B405. A les subunitats centrals no predomina cap taxó, en canvi a les perifèriques hi ha subunitats on predominen *Nothofagus* (B347 i B410) i en altres predominen *Berberis sp.* (B290), i *Maytenus magellanica* (B405). Estadísticament en aquest episodi predomina una estratègia d'accessibilitat davant de la qualitat de la fusta.

**Episodi 7 o G**, es va encendre l'AC5 sobre la subunitat B355, l'altre subunitat central és la B315, i a la perifèria presentaria dues subunitats B230 i B320. En aquest episodi s'han trobat fragments grans i una gran concentració de carbons a l'àrea de combustió. Estadísticament la composició taxonòmica està representada principalment per *Nothofagus betuloides/antarctica* i *Maytenus magellanica* a subunitat central i per

*Maytenus magellanica* en les subunitats perifèriques. Sembla que podria correspondre a una ocupació de durada curta, perquè s'han trobat pocs fragments a les subunitats perifèriques, tot indicant una adequació mínima de l'espai central. L'estratègia d'aprovisionament es caracteritza per la utilització de combustibles bons, en concret *Maytenus magellanica*, principalment en el bosc format per *Nothofagus betuloides/antartica* amb sotabosc de *Maytenus magellanica*.

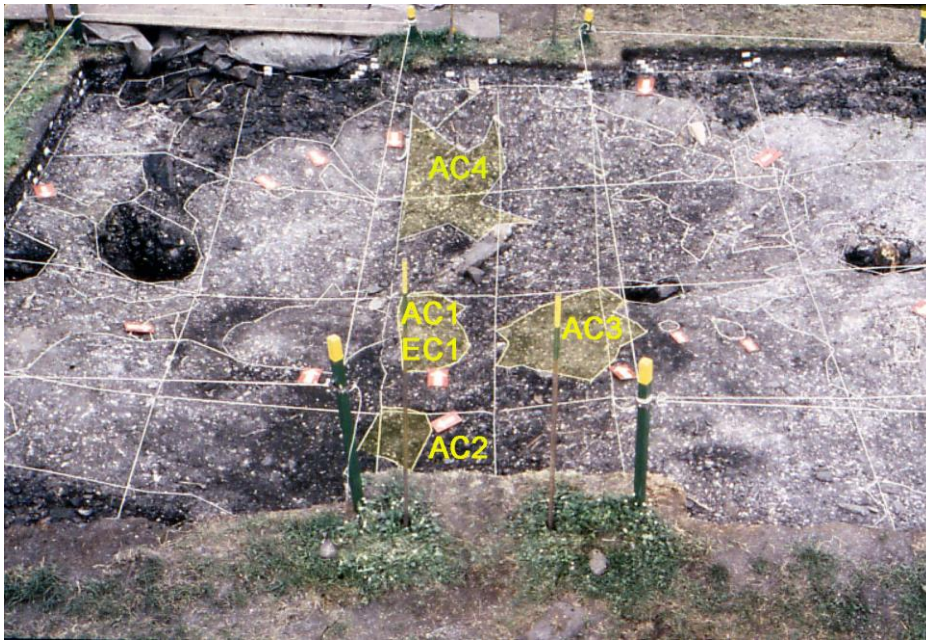


Figura 3.3.3.4. Fotografia de l'ocupació H amb la situació de les diferents àrees de combustió: AC1(EC1-B290), AC4, AC3 i AC2.

**Episodi 8/9 o H**, és l'únic episodi que presenta simultaneïtat possible d'àrees de combustió (figura 3.3.3.4.), en concret l'AC2/AC2G, AC3, AC1(EC1-B290) i AC4, totes sobre la subunitat central B290. Es van identificar altres subunitats amb sediment termoalterat (B260, B265, B270) si bé no tan intens com les ubicades a la subunitat central. Hi ha una gran acumulació de restes de combustió a les subunitats perifèriques degut a les feines de condicionament de la part interior on funcionaven les tres àrees de combustió, si bé s'han recollit restes de gran tamany i una concentració petita de carbons a l'AC3. La composició taxonòmica presenta diferències entre les subunitats centrals, on cap taxó destaca sobre els altres, i les subunitats perifèriques on destaquen *Nothofagus betuloides/antartica* (B265, B283, B270 i B275), *Berberis sp.* (B250), i *Maytenus magellanica* (B285). L'estratègia d'aprovisionament mostra la importància

dels taxons secundaris *Maytenus magellanica* i *Berberis sp.* encara que com sempre, en volum, els principals taxons són de *Nothofagus*. La presència de les tres àrees de combustió estaria indica una ocupació llarga amb diversitat de feines especialitzades o la superposició de dos moments molt seguits.

**Episodi 10 o J**, es va encendre l'AC1 sobre les subunitats terroses B210 + B244, les altres subunitats perifèriques amb carbons relacionades serien B222, B242, B205, i B215. Apareixen fragments de gran tamany sobretot a les subunitats centrals. En aquest cas, malgrat estar representats tots els taxons a totes les subunitats destaca la presència important de *Berberis sp.* a les subunitats centrals i el predomini de *Nothofagus pumilio* a totes les subunitats tant centrals com perifèriques.

### **3.4. LANASUHAIA**

#### **3.4.1. SITUACIÓ I ESTRATIGRAFIA**

El jaciment està situat a la badia de Cambaceres, a la costa nord del Canal Beagle, amb unes coordenades de 54° 52' 48.79'' de latitud sud i 67° 16' 22.77'' de latitud oest. Està situat sobre una platja de còdols petits amb un pendent suau i lluny de rierols. Està exposat als vents dominants del Canal (Figura 3.4.1.1.). El bosc es troba molt més allunyat del jaciment que a Túnel VII. El jaciment es format per un seguit d'estructures similars alineades de forma paral·lela a la línia de la costa (Piana *et al.*, 2000).

Una d'aquestes estructures anulars va s'excavà durant tres campanyes que van tenir lloc els anys 1995, 1996 i 2005. Els projectes foren desenvolupats per investigadors/es de Catalunya (UAB, CSIC) i Argentina (CADIC). Les dues primeres campanyes es van dur a terme dins del projecte "Marine resources at the Beagle Channel prior to the industrial exploitation: an archaeological evaluation (1994-1997)" amb participació de la Unió Europea (Estévez & Vila, 2007). La campanya del 2005 es va realitzar dins del projecte "La integridad del espacio social: etnoarqueología de asentamientos en el Canal Beagle (Tierra del Fuego)" amb el finançament del Ministeri de Cultura (Orquera, 2000, Álvarez, 2009, Estévez & Vila, 2007, Estévez, Vila, & Piqué, 2013).

Durant les dues primeres campanyes es van excavar 100 m<sup>2</sup>, tot centrant-se en una de les estructures anulars i les quadrícules al seu voltant (Estévez & Vila, 2007). En l'última campanya es va excavar una part de l'estructura que havia quedat



Figura 3.4.1.1. Vista general del jaciment de Lanashuaia.

sense excavar, aproximadament uns 14 m<sup>2</sup>, i d'aquesta manera es va poder completar l'estudi d'aquesta unitat estructural (Estevez, et al., 2007).

Aquestes disposicions d'estructures anulars, feu pensar als investigadors/res, seguint les cròniques etnogràfiques, que podria tractar-se d'un moment d'agregació de diverses unitats familiars a causa de l'encallament d'una balena i per tant, totes les estructures s'haurien generat de manera sincrònica (Orquera, 2000), i aquesta és la hipòtesis principal del projecte que es va iniciar el 2005 però que finalment no es va poder confirmar (Evans et al., 2016).

Durant la primera campanya, els indicis van indicar que es tractava d'un jaciment del segle XIX, en època ja de contacte amb els europeus. L'estratigrafia determina que el més probable és que correspongui a un sol moment d'ocupació o com a màxim a dos períodes d'ocupació. L'altre peculiaritat del jaciment és que es troba entre dues badies:



la badia Cambaceres exterior i la interior, i cadascuna té característiques pròpies. La badia interior és més calmada, no gaire profunda i el substrat està format per roques petites o pedres que no permeten l'adherència de les pegellides. La badia exterior té una costa més abrupta i presenta onades fortes quan bufa el vent de l'est (Orquera, 2000).

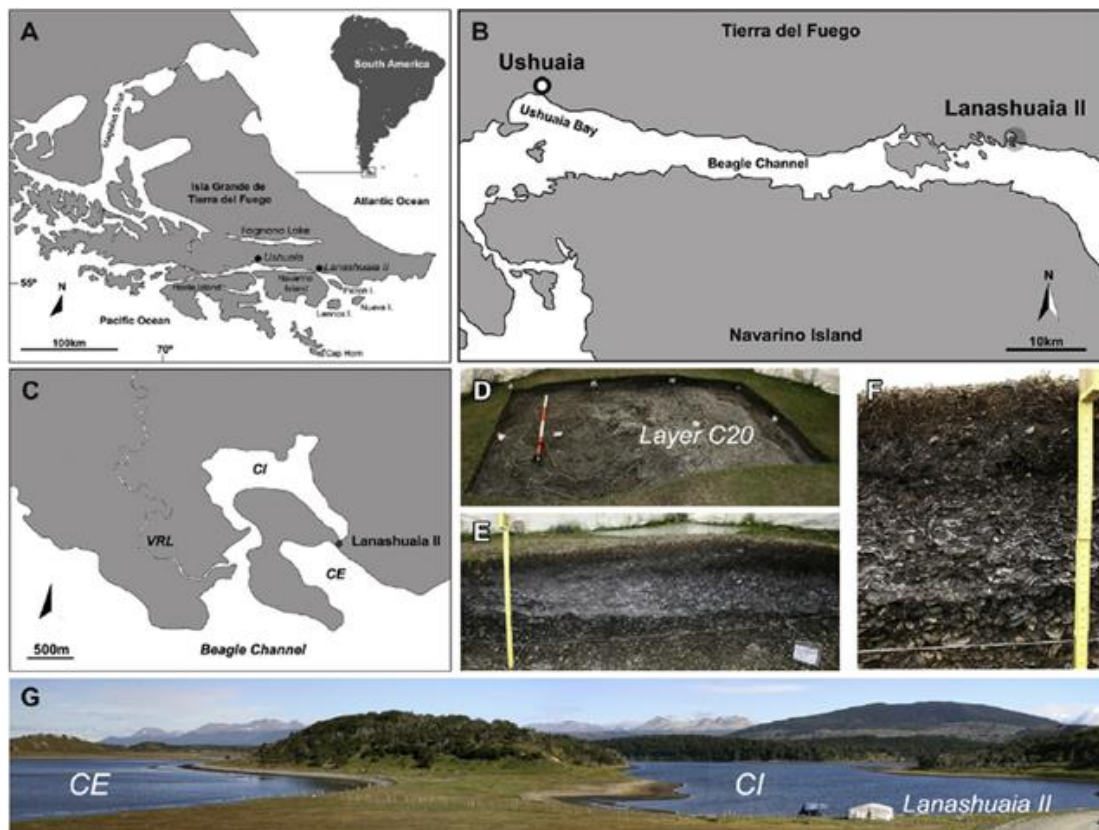


Figura 3.4.1.2. A) Mapa de Isla Grande de Tierra del Fuego mostrant la posició geogràfica del Canal Beagle, i del jaciment de Lanashuaia II; B) Situació del jaciment de Lanashuaia II en el Canal Beagle; C) Mapa de la badia de Cambaceres amb la situació del jaciment i situant la badia interior (CI), badia exterior (CE) i el riu Varela (VRL); D, E i F) Detalls de l'excavació de Lanashuaia II, nivell C20 (D) i perfils estratigràfics (E i F); G) Vista del jaciment a l'àrea d'estudi, amb la badia exterior (CE) i la interior (CI) de Cambaceres (Colonese *et al.*, 2012).

Les característiques diferents d'ambdues costes que envolten el jaciment i la proximitat del bosc faciliten l'accés als recursos propis diferenciats de cada zona.

El jaciment es correspon molt bé amb el tipus de cabana *Yàmana* documentat etnogràficament, formada per una estructura de branques clavades al terra, que deixen marques de forats tot formant un cercle d'uns 3-4 m de diàmetre i amb una àrea de combustió central (Piana & Orquera, 2010). L'entrada a la cabana està orientada cap a

la platja. L'anell al voltant d'aquesta depressió central està format per les conques consumides, restes d'altres deixalles i, en aquest cas, per terra extreta del centre de la cabana lleugerament re-excavat en els codolets de la platja sobre la que es col·locà. Aquesta corona lleugerament sobre-elevada protegeix l'interior de la cabana de la pluja i els vents dominants (Verdún, 2011).

L'estructura estratigràfica del jaciment és semblant a la del jaciment de Túnel VII (figura 3.4.1.3.). La metodologia d'excavació va seguir la desenvolupada al jaciment Túnel VII, tot incorporant aquí però la estació topogràfica total en el registre estratigràfic i posicional (Balbo et al., 2010).

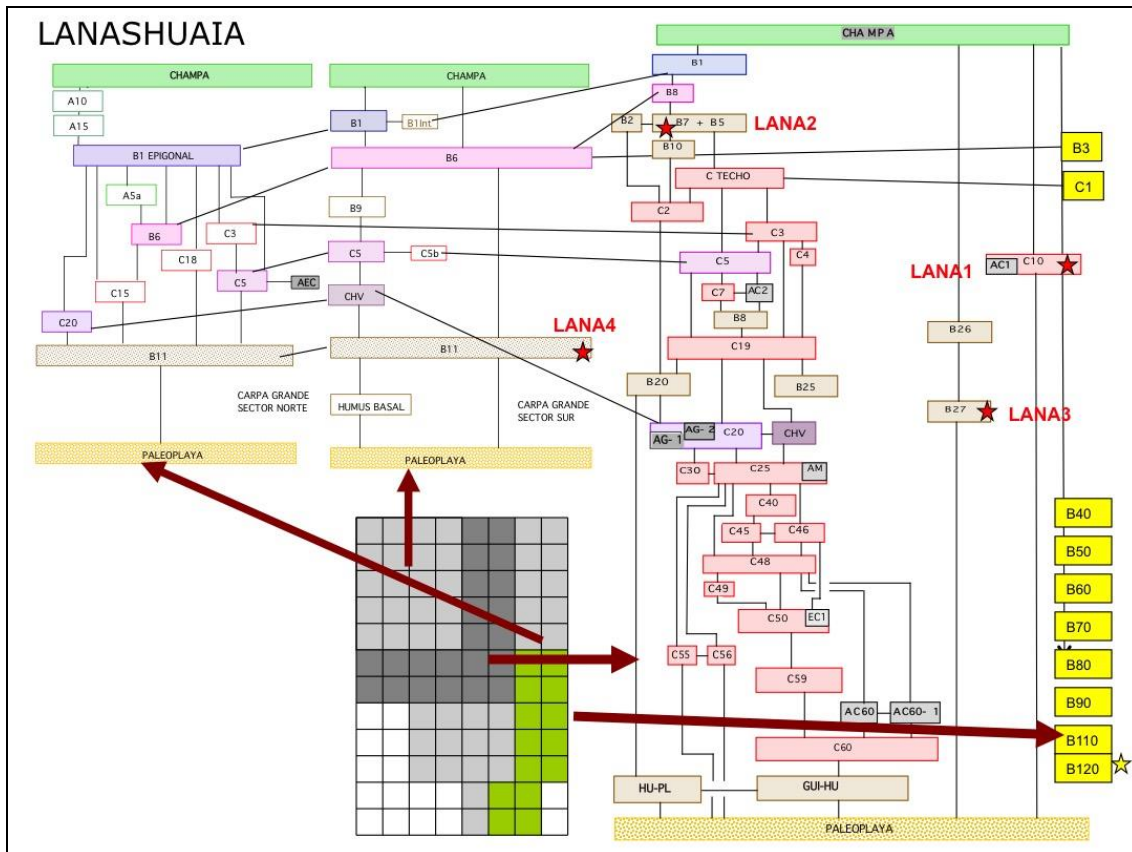


Figura 3.4.1.3. Esquema estratigràfic de Lanashuaia. Els estels vermells indiquen la ubicació de les mostres.

El mostreig també va seguir la mateixa metodologia un cop es va verificar el tamany de les mostres significatives (Figura 3.4.1.4.). Les mostres recollides per l'anàlisi química són les següents:

**LANA1**, signatura de l'excavació: AC1, mostra agafada a la base de la unitat C10, correspondria a un fogar davant l'entrada de la cabana localitzat en els subquadres G19d, G19b.

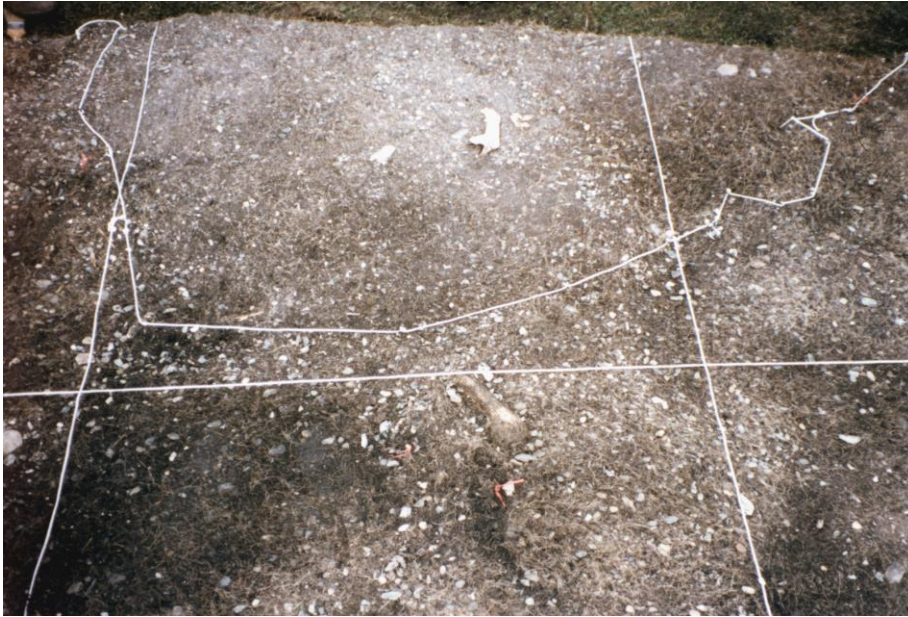


Figura 3.4.1.4. Lanashuaia, base de la subunitat C10 d'on prové la mostra LANA1

**LANA2**, signatura de l'excavació: AC-B11 G1-G6 prolongación E, correspondria a un fogar a la part del darrera de la cabana en la subunitat B7 amb sediment de codolets termoalterats.



Figura 3.4.1.5. Lanashuaia la fletxeta assenyala el centre de la termoalteració d'un s'ha pres la mostra LANA2

**LANA3**, signatura de l'excavació: AC3. Correspondria al fogar central de la cabana. Subunitat B27 en el subquadre G15



Figura 3.4.1.6. Lanashuaia. Àrea de combustió central d'un s'ha pres la mostra LANA3. A l'esquerra la capsa per recollir la mostra de micromorfologia. A la dreta el perfil central del sediment termoalterat en el que s'aprecia la possible combustió en dos temps.

**LANA4**, sediment de “guijarros sueltos termoalterados”, correspon a una acumulació de codolets (de uns 5cms de diàmetre) termoalterats per fondre el greix de mamífers marins. Situada al Sudest de la cabana.



Figura 3.4.1.7. Detall de l'acumulació de pedres de la mostra de LANA4.

Tot i que es varen poder aïllar moltes subunitats de dipositació, aquest jaciment correspon a una sola ocupació o com a màxim dues ocupacions. Aquest fet el diferencia de la resta de jaciments de la zona i indica un període d'ocupació més llarg que en la resta de jaciments. Aquesta peculiaritat ve donada perquè la causa inicial de la tria del lloc fou l'aprofitament d'una balena minke avarada a la costa (Orquera, 2000).

Les restes d'aquesta balena minke (*Balaenoptera acutorostrata*) recuperades en els nivells inicials del jaciment, sobre la paleo-platja, havia suggerit la idea que es tracta d'una activitat d'agregació per al consum (Colonese et al., 2011) (Mameli & Estévez, 2004).

Els ossos de balena concentrats a la base de l'ocupació es troben dipositats en dues zones concretes de la cabana: una acumulació de costelles senceres en la zona perifèrica de l'estructura oposada a la zona de l'entrada de la cabana (figura 3.4.1.4.) i una altra acumulació d'epífisis trencades localitzada a la cantonada nord de l'interior de la cabana (tot entrant a l'esquerra de la cabana).



Figura 3.4.1.9. Detall de les costelles de balena trobades a la part posterior de la cabana, en el nivell més baix sota el conquiller principal.

En aquest sentit, a la part exterior de l'estructura, una al sud-oest i l'altre al sud-est de la cabana, es localitzaren dues taques de sediment amb una concentració de greixos alta al costat de dues concentracions de còdols termoalterats (per escalfar).

Les anàlisis preliminars d'àcids grassos sobre aquestes pedres revelen que aquests còdols estarien relacionats amb el processament de fauna marina, probablement balena (March, informe manuscrit no publicat). També es va trobar una gran acumulació de còdols termoalterats a la base de l'acumulació del conquiller, a la perifèria est (figura 3.4.1.10.). La presència d'aquests còdols es pot vincular estratigràficament amb la dipositació de les costelles de balena.

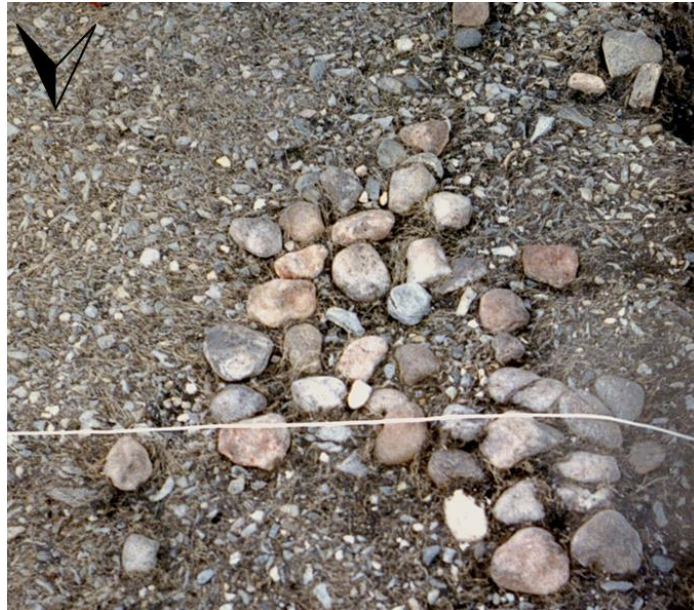


Figura 3.4.1.10. Acumulació de còdols termoalterats sota l'acumulació principal de conquilles a l'oest de la cabana.

L'estratigrafia general simplificada del jaciment és la següent:

- **Capa A**, El terra recent, inclou la coberta de champa que cobreix tot el jaciment. S'ha format després de l'abandonament de l'assentament
- **Capa B**, horitzó B del terra actual, inclou una gran quantitat d'arrels petites provinents de la capa A, cobreix tot el jaciment.
- **Capa C**, és la capa de subunitats de conquiller antropogènic amb plans estratigràfics que el divideixen en subunitats, i no cobreix tot el jaciment.

- **Capa S**, terra negra basal. És un humus probablement corresponent a un horitzó A (paleosol) que ja s'havia format sobre la paleoplatja abans de produir-se l'assentament,
- **Capa P**, paleo-platja, es la base de tot el jaciment. Aquesta capa ja sigui pel condicionament del terreny, per l'ús o per neteges posteriors, presentava un enfonsament dels còdols de la paleoplatje conformant la base de la depressió central de l'estructura anular.

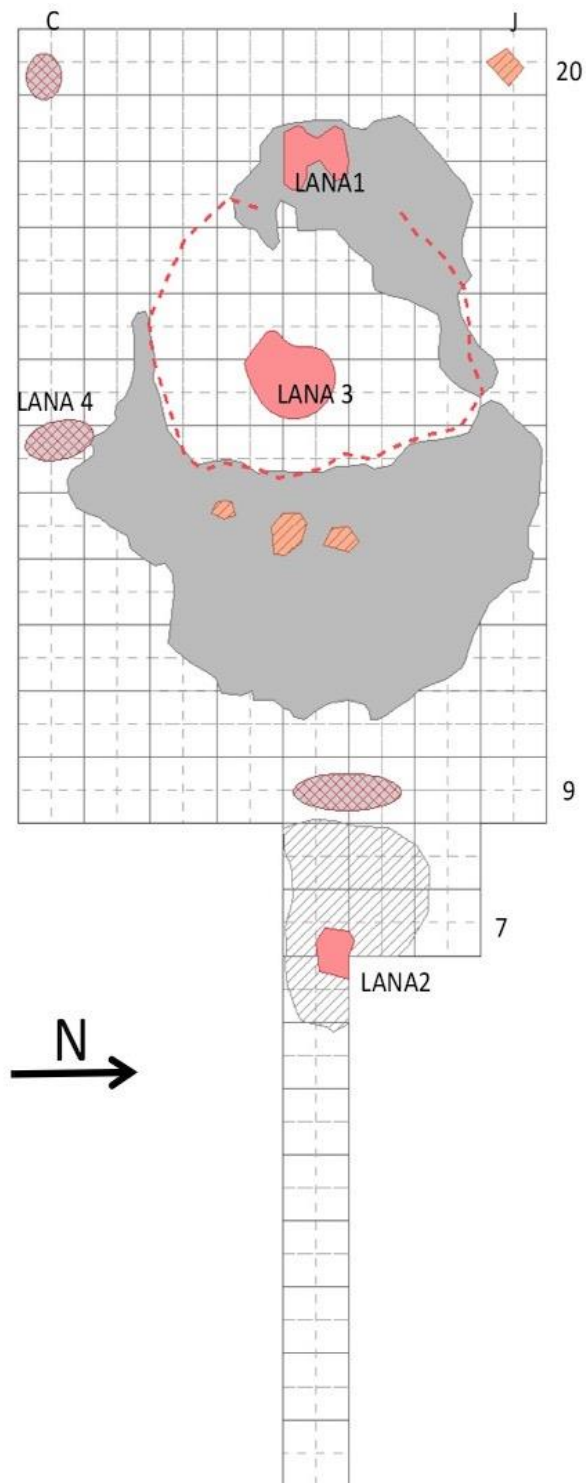


Figura 3.4.1.11. Distribució dels principals restes de la unitat d'ocupació de Lanashuaia, amb situació dels fogars i les mostres. En vermell els fogars els ovals quadriculats concentració de codols termoalterats i els polígons en gris les acumulacions de conquillers. La línia puntillada vermella el perímetre de la cabana.



### 3.4.2. EXPLOTACIÓ DEL RECURSOS ANIMALS

Com hem dit en aquest jaciment s'ha trobat a la part inferior de l'excavació, i per tant a l'inici de l'ocupació, restes d'una balena (*Balaenoptera acutorostrata*), sobretot s'han preservat les costelles (un 75 % del costat esquerre d'un individu). Gairebé totes elles presenten marques de talls, sobretot a la part proximal, això indicaria un ús preferentment alimentari perquè la resta no s'ha utilitzat per a la fabricació d'eines.

Si no es té en compte la quantitat de matèria que aporta la balena, el segon recurs en importància de volum són els pinnípedes (*Arctocephalus australis* i *Otaria flavescens*), de la primera espècie s'han pogut identificar restes de 6 individus mentre que de la segona només un individu. Aquesta proporció indicaria que si no fos per l'aprofitament de la balena avarada els pinnípedes serien el recurs principal d'alimentació, com passa en la majoria dels jaciments *Yámana* estudiats (Colonese et al., 2011, Verdún, Vila & Estévez, 2015).

L'altre recurs important seria el guanac que en aquest jaciment està representat per un individu. Aquesta és una zona on s'esperaria que n'hi hagués més perquè és oberta i on actualment a l'hivern encara en davallen exemplars de les muntanyes.

Cal remarcar també l'aparició d'un fragment d'os d'ovicàpid, que indicaria que l'antiguitat del jaciment es remunta a l'època del contacte amb els europeus, segurament posterior a 1830.

En quant a les aus s'han pogut identificar un total de 33 individus de diferents espècies si bé el nombre de fragments sense poder ser determinats és molt elevat. El taxó principal en quan a NMI són els làrids (*Larus dominicanus*, i *Catharacata chilensis*) amb 7 individus, i els corbmarins (*Phalacrocorax sp.*) amb 6 individus, els segueixen els pingüins (*Spheniscidae*), albatros i petrels gegants (*Macronectes giganteus*), i chingolos (*Zonotrichia capensis*), amb 3 individus, per últim els albatros petits i fulmàrids (*Diomedea chrysostoma*) i els rapinyaires amb un individu cadascú. En quan al NISP confirma la identificació per NMI, ja que el nombre de restes més elevats corresponen als làrids, amb més de 150 restes, la resta queden molt lluny d'aquestes dades amb 29 restes d'albatros i petrels gegants, i 18 de corbmarins (Mameli, 2002; Mameli & Estévez, 2004).

El recurs de la pesca també està ben documentat (un 30% de les restes de vertebrats) encara que en una proporció més baixa de l'esperat en funció de la zona que sembla apta per avaraments, sobretot la badia exterior, i per la cronologia del jaciment, perquè a Túnel VII es veu un augment del consum de peixos respecte a pinnípedes i cetacis a mida que la presència europea va minvant aquestes espècies a la zona. La densitat trobada és de 2,8 espècimens/dm<sup>3</sup> i les espècies representades són les normals de la zona, tot predominant *Macruronus magellanicus* i *Thyrsites atun*, i restes de sardines restes (tots ells pescats probablement a la zona de Cambaceres exterior).

Els musclos presenten una densitat de 168,85 individus/dm<sup>3</sup>, i predominen els *Mytilus edulis* (80 %), seguit per les lapas *Nacella deaurata* i *Nacella magellanica* (13% i 4 % respectivament), principalment de la zona de Cambaceres interior. La resta d'espècies trobades, en proporcions molt inferiors, serien *Trophon*, *Acanthina*, *Fissurella*, i algun *Adelomelon*, juntament amb algunes restes de "centollón", aquests de la zona de Cambaceres exterior.

### 3.4.3. RECURSOS VEGETALS

El bosc es troba més lluny del jaciment que a Túnel VII, és una zona més oberta, lluny de rierols d'aigües permanents, amb accés fàcil sobre musclos i ocells, i ocasionalment guanacs. Els fragments de carbons trobats representen sis taxons si bé no estan tots presents en totes les subunitats. A les subunitats de la part inferior de capa C s'han recuperat carbons principalment a les mostres situades a la perifèria, el que implicaria activitats de neteja de la part central on tot i haver trobat un àrea de combustió (sediment termoalterat) no s'ha recuperat cap carbó. A les subunitats de la part mitja de la capa C també s'han trobat carbons però només a les situades a la perifèria (C10 i C15) i cap a les de la part central, tot confirmant les activitats de neteja en aquesta zona. En general, la majoria de carbons s'han trobat a les subunitats perifèriques i molts pocs a les subunitats centrals, això indica processos de neteja i condicionament de la zona central, tal com hem vist a Túnel VII.

Es pot considerar que aquesta acumulació de residus a la zona perifèrica ve donada per una mateixa funcionalitat. Els carbons recuperats de les subunitats perifèriques

proporcionen una visió parcial del patró d'aprovisionament perquè donen una imatge dels carbons utilitzats en un període de temps curt, i s'ha de tenir en compte tot el conjunt per tenir una visió general dels taxons utilitzats.

Els taxons de *Nothofagus*, tant *pumilio* com *betuloide/antartica*, són els millors representats (a totes les subunitats). El tercer taxó representat és *Maytenus magellanica*, present a la meitat de subunitats. Li segueix *Drimys winteri* present gairebé a la meitat de les subunitats. Menys representats es troben els arbusts *Berberis sp.* i *Chilliostrichum diffusum*.

A la zona del jaciment creixen actualment tant el *Nothofagus pumilio* com *Nothofagus antartica*, i com és habitual a la zona a les vessants costeres creix el bosc perennifoli de *Nothofagus betuloide* i *Drimys winteri*. En aquesta zona també creix *Maytenus magellanica*. Els arbusts *Berberis sp.* i *Chilliostrichum diffusum* apareixen als clars que hi han al voltant del jaciment.

En quant a la qualitat de les fustes, la de *Nothofagus* és de fàcil inflamabilitat i per tant fa falta un major volum de fusta per a un mateix poder calorífic (March, 1992), encara que això ve contrarestat per una gran abundància i per unes branques de calibre molt més gran que la resta d'espècies. Cal però tenir en compte l'acció dels fongs sobre aquesta espècie, que disminueix considerablement la fusta disponible. En aquest sentit, el *Maytenus magellanica* es considera millor fusta com a combustible (Pisano, 1977) (Goodall, 1979). Com a característica diferent el *Drimys winteri* produeix un fum molt espès i per això no s'utilitzava com a combustible (Gusinde, 1937), tot i que s'ha utilitzat esporàdicament tant aquí com a Túnel VII, i en altres jaciments de Terra del Foc.

Per la freqüència d'aparició de taxons en les diferents subunitats es pot arribar a la conclusió que si bé els taxons més emprats són els *Nothofagus* també hi ha una petita proporció dels taxons secundaris si bé utilitzats en petites quantitats, això indicaria que es coneixien les propietats calorífiques de les diferents fustes i que s'utilitzaven segons aquestes.

En la part inferior, les subunitats C50 i C60 presenten una major proporció de taxons de *Nothofagus pumilio*, en canvi les subunitats B425 i BASE mostren una major proporció dels taxons de *Nothofagus betuloides/antartica* (B425) i dels taxons secundaris *Maytenus magellanica* i *Drimys winteri* (BASE). Cal remarcar que és en la subunitat BASE, on es troben taxons secundaris. Aquesta presència en el moment de l'arribada pot indicar activitats molt concretes en relació a la trobada de restes de cetaci que requereixen determinats tipus de combustible. També es podria correspondre amb la presència de *Drimys winteri* que produeix una combustió amb un fum molt espès i que s'hauria pogut utilitzar per fer senyals de fum per avisar de la presència de l'avarament del cetaci a altres grups *Yàmana*. Una altre hipòtesi correspon a la tendència a recollir en primer lloc la fusta dels taxons amb millors qualitats per a la combustió, que explicaria que en seqüències posteriors del moment inferior no es documentin aquests taxons.

En general en aquestes subunitats inferiors, mes antigues estaria millor representat el taxó *Nothofagus pumilio* que la resta. Això és coherent amb la utilització dels taxons més disponibles de l'entorn.

En canvi a la meitat de l'episodi, les subunitats C10 i C15, els taxons que tenen més importància són *Nothofagus betuloides/antartica* i *Maytenus magellanica*, que no són tant abundants a l'entorn. Hi ha una proporció baixa de *Nothofagus pumilio*, i la resta de taxons estan poc representats.

Aquesta inversió entre els *Nothofagus* indicaria una alternança de les àrees de captació: a la fase inferior la captació es realitza en el bosc caducifoli de *Nothofagus pumilio* i a la fase del mig es fa en el bosc caducifoli de *Nothofagus antartica* i perennifoli de *Nothofagus betuloides*. Això es podria deure a un canvi en les necessitats de combustible o bé reflectir altres factors en la captació, com l'aprovisionament i processat d'altres recursos, etc.

### 3.5. AJEJ

#### 3.5.1. SITUACIÓ I ESTRATIGRAFIA

Aquest jaciment es trobava sobre una terrassa amb paleo-platja marina a 8 m s. n. m., al costat oest del paleo-curs del riu Pipo (Ajeje en llengua indígena). Les seves coordenades són 54° 50,195' de latitud sud i 68° 21,374 de latitud oest. Segons les dades geomorfològiques sobre la taxa d'aixecament isostàtic del nivell de la costa (Rabassa et al., 2000) durant la seva ocupació el jaciment estaria a uns 150-250 m de l'actual costa del Canal Beagle (figura 3.5.1.1.). Es van realitzar dues datacions sobre mostres de carbons que van donar 1400 i 1270 BP (sense calibrar).

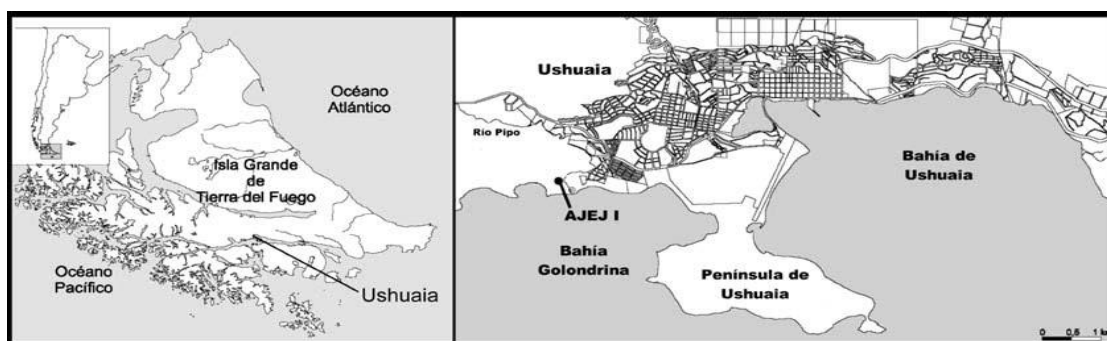


Figura 3.5.1.1. Localització del jaciment AJEJ I (Piana, Vázquez & Álvarez, 2008)

El jaciment estava format per una acumulació de residus antropogènics molt poc alterats i per un conquiller molt deteriorat. Va ser una excavació de rescat deguda a que unes obres públiques afectaven tota la zona i per això la metodologia d'excavació va prioritzar l'extensió i recuperació del major volum possible del jaciment en el lapsus de temps disponible. No es va realitzar una excavació micro-estratigràfica per subunitats (Orquera & Piana, 1992) però es van respectar detalladament totes les capes, tant antròpiques com naturals (Piana, Vázquez, & Álvarez, 2008).

Mitjançant cales i micro-sondeigs es van determinar dues acumulacions de conquillers, la de major extensió i profunditat d'uns 4,5 m<sup>2</sup> de diàmetre i l'altre una mica més petita cap al SO (figura 3.5.1.2.). Ambdues es van excavar en la seva totalitat i l'excavació es va completar amb espais sense conquilles per un total de 82 m<sup>2</sup> (figura 3.5.1.2).

La seqüència estratigràfica del jaciment seria la següent (figura 3.5.1.3):

- **Capa A**, el terra actual, coberta d'herba (champa) amb terra i aportació de sorra per acció eòlica, amb poques restes arqueològiques.
- **Capa B**, terra negra o marró molt fosc, oliós, amb poca sorra. Conté material arqueològic.
- **Capa C**, conquiller de naturalesa antròpica, amb una forma lenticular. Té un màxim de 32 cm de potencia (centre) i es va aprimant cap a la perifèria fins a acabar en una línia fina de valves. La matriu terrosa és gris (degradació de les valves dels musclos) i està formada predominantment per mitílids.
- **Capa C5**, conquiller d'origen antròpic. El sostre de la mateixa havia estat remogut i només presentava una potencia de 12 cm.
- **Capa D**, sediment format per una barreja de sorra i algues sense consolidar,



Figura 3.5.1.2. Fotografia d'un tall estratigràfic durant l'excavació d'AJEJ.

estèril a nivell de restes arqueològics.

- **Capa PP**, paleo-platja.

L'excavació es va realitzar seguint les quadrícules fent un tall transversal de les dues capes C per analitzar la seva estratigrafia. La capa de conques era compacta i no presentava cap capa de terra que indiqués més d'una ocupació (figura 3.5.1.3.).

En aquesta capa C es van trobar dues àrees de combustió situades en les quadrícules J7, i J6 (SO)/J5 (SE) respectivament (veure figura 3.5.1.4.). La primera es trobava en el cos

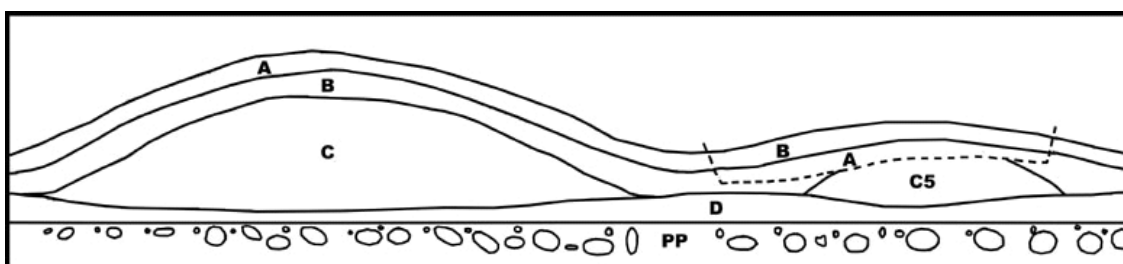


Figura 3.5.1.3. Tall estratigràfic del jaciment. (Segons Piana et al., 2008)

del sediment de conques i tenia una extensió de 100 x 50 cm, amb un espessor màxim de sediment termoalterat de 6 cm, aquest era de color gris clar que indicaria una temperatura màxima de 500-600 °C segons el patró experimental (Orquera, 2000) (March, 1996). Es va recollir una mostra per a l'anàlisi química amb la signatura de l'excavació: "fogón grande A".

La segona àrea de combustió es trobava a la part inferior del sediment de conques, a la part basal, era més petit i de coloració blanquinosa, que indicaria un funcionament sobre els 700 °C. La mostra recollida per a l'anàlisi química té la signatura de l'excavació: "fogón grande B".

En altres sectors es van trobar valves termoalterades però de poca extensió i sense cap estructura clara, podria tractar-se de treballs de neteja i/o deixalles de les àrees de combustió principals.

### 3.5.2. EXPLOTACIÓ DELS RECURSOS ANIMALS

El taxó millor representat en el total de la fauna és el dels pinnípedes, amb 11 individus de l'espècie *Arctocephalus australis*, que representen un 57,35 % del total. S'ha pogut determinar que el 80 % dels individus eren femelles i tots en edat juvenil, entre 3 i 7 anys. És l'únic jaciment que es coneix amb aquest tipus de selecció de preses. També

s'ha pogut determinar l'estacionalitat de la cacera, 7 dels individus van ser caçats a la tardor-hivern, 2 individus a finals d'estiu principis de la tardor, 1 individu a finals de l'hivern principi de la primavera, i 1 individu en ple estiu. Un 30 % de les restes presenten marques de tall antròpiques i abasta tots els tipus d'ossos. Cal remarcar que s'han trobat totes les porcions anatòmiques excepte les sacro-lumbar, el que indicaria que o bé ja no es van portar al jaciment després de la cacera, o bé es van endur aquestes parts quan van marxar del jaciment. També cal remarcar la troballa d'una vèrtebra toràxica amb un fragment de punta de projectil lítica incrustada, seguament una fletxa, això indicaria que la utilització d'arcs i fletxes és anterior al que s'acceptava fins ara, i al mateix temps ens donaria informació sobre la variabilitat del tipus de cacera dels pinnípedes, fins ara es sabia que la gran majoria eren caçats a l'aigua, amb arpons de punta separable, i el fet de caçar-los a terra amb arcs i fletxes augmenta l'alternativa en la consecució d'un mateix objectiu.

Les restes de cetaci estan mínimament representades per uns fragments de vèrtebres d'un delfínid gran, segurament una orca (*Orcinus orca*), i representen un 1,32 % del total de fauna. Les restes presenten marques de serra, desbastat, etc., que no permetrien assegurar si l'animal va ser caçat o bé es va aportat al jaciment com a matèria primera (Orquera & Piana, 1995).

Les restes de guanac també són molt escasses, només representat per 9 restes de metapòdi, dels quals 8 pertanyen a un mateix individu, un 0,55 % del total de fauna. Presenten marques de tall per a la realització de diversos tipus d'instruments ja coneguts a la zona, (Piana, Vázquez, Álvarez, & Rúa, 2007).

El segon taxó més representat són les aus, amb un 38,82 %, en la seva majoria fragments de vèrtebres, costelles, i diàfisis. Es van poder determinar 6 NMI (6,41 %) de corbmarins (*Phalacrocorax sp.*), i 4 NMI (4,53 %) de pingüins (*Sphenicidae*). En freqüències molt més baixes (< 1 %) trobem el cauquen (*Choloephaga sp.*) i la gavina (*Laurus sp.*).

Cal també remarcar la troballa d'un pàrvul humà a la part superior de la capa C, les restes corresponen a un únic individu i es van trobar fragments de la calota i base del crani, alguns fragments vertebrals, ambdós il.lions i pubis, així com un fèmur i varis fragments indeterminats. Es va estimar una edat no major als sis mesos. La falta de



remoció del conquiller en el lloc on es van trobar les restes indicaria l'absència de pràctica d'inhumació. El que sí que ens indicaria, almenys durant una de les ocupacions, la presència d'una unitat familiar (Piana et al., 2008).

Els peixos representen un 1,93 % del total de la fauna, tot molt fragmentat, i d'espècies de la zona.

Els musclos predominants són els *Mytilus*, seguit de *Nacella* i *Trophon*, però tots ells es troben molt fragmentats.

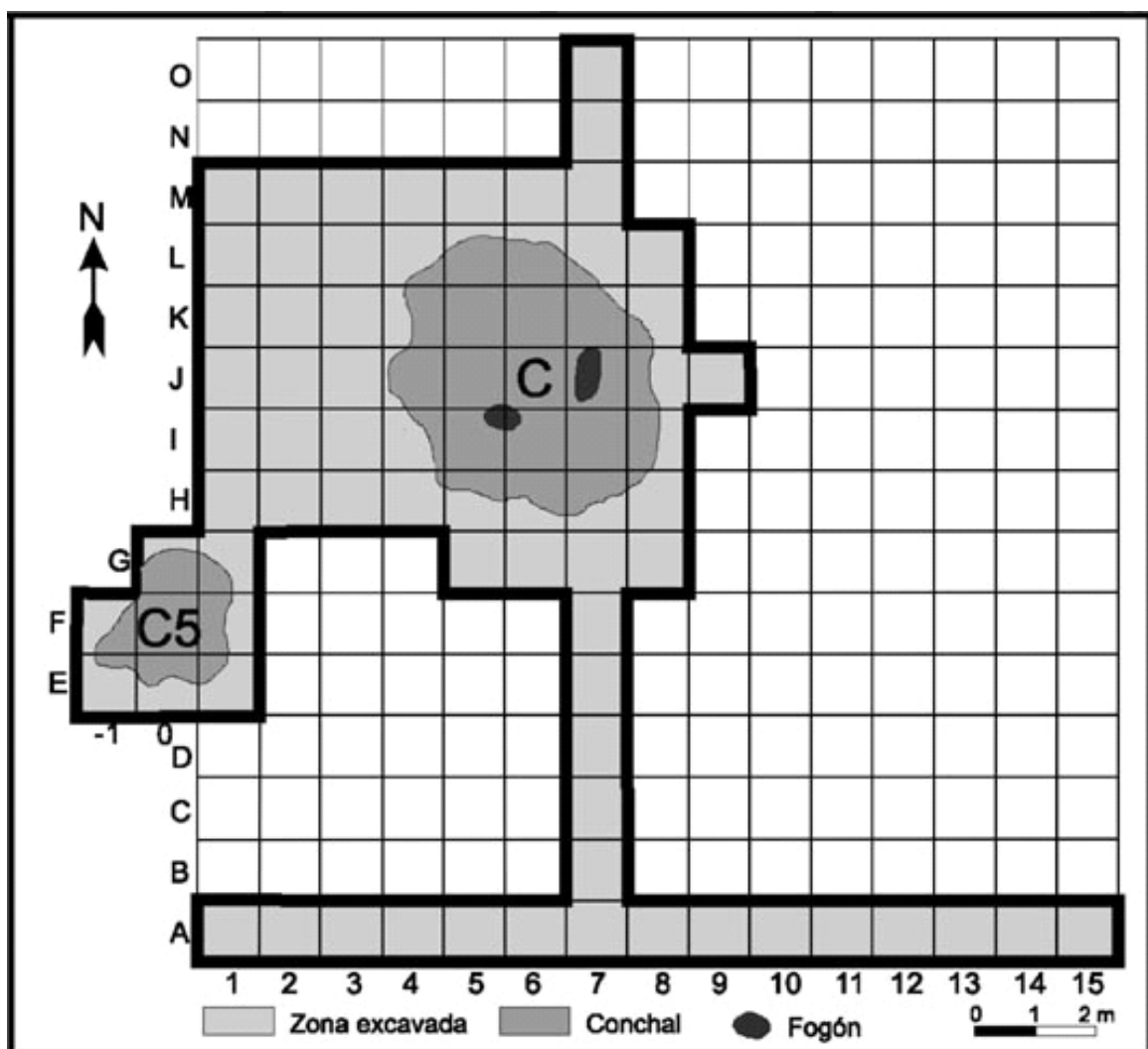


Figura 3.5.1.4. Àrea excavada i ubicació de les acumulacions i àrees de combustió. (Segons Piana et al. 2008)

### **3.5.3. EXPLOTACIÓ DELS RECURSOS VEGETALS**

Del jaciment d'AJEJ no s'ha fet l'estudi de la vegetació tot i que apareixen carbons, si bé no cal esperar una diferència substancial respecte al tipus de vegetació que impera a la zona i que seria molt semblant a la dels dos jaciments estudiats prèviament.



## **4. METODOLOGIA ANALÍTICA**

### **4.1. RECOLLIDA DE MOSTRES**

La recollida de mostres per a l'anàlisi química s'ha de realitzar amb el mínim contacte possible amb materials o objectes que puguin contenir substàncies orgàniques, inclòs el contacte amb les mans. Cal utilitzar estris metàl·lics i embolicar les mostres amb paper d'alumini.

En tractar-se de mostres arqueològiques cal agafar quantitat suficient per a múltiples anàlisis que dependrà del tipus de mostra. Per a sediments es prengué de 25-50 g per anàlisi d'un total de 100 grams recollits. Tractant-se d'ossos, pedres i fusta la quantitat disponible es menor (5-10g) per tal de no destruir l'objecte en la seva totalitat.

Els objectes metàl·lics utilitzats per al mostreig s'han de rentar previament amb dissolvents orgànics no polars (acetona, diclorometà,...). Cal evitar qualsevol tipus d'etiquetatge, ni siglar, en contacte directe amb el material a estudiar. El sediment o material a estudiar s'ha d'embolicar en paper d'alumini i etiquetar-lo exteriorment per tal de no contaminar la mostra.

Per a l'anàlisi de lípids d'un fogar és molt important agafar una altra mostra de sediment no termoalterat del mateix nivell arqueològic. Això ens permetrà fer un estudi comparatiu de les dues mostres i comprovar si realment existeixen diferències en la composició química d'ambdues per tal de trobar indicadors de termoalteració.

Cal tenir en compte que en un blanc de sediment trobarem la majoria dels elements químics d'un sediment termoalterat, si bé en unes proporcions molt diferents, d'aquí la importància de fer l'anàlisi comparatiu entre les dues mostres.

## **4. 2. TIPUS D'ANALISI**

El procediment inclou una fase d'extracció, una de saponificació, una altra de purificació amb fraccionament i finalment l'anàlisi cromatogràfica i espectomètrica.

### **4.2.1. NETEJA DELS MATERIALS**

Tot el material a utilitzar durant l'anàlisi s'ha de netejar de manera que s'evitin les contaminacions i puguin interferir en la posterior identificació de compostos, per tant no s'utilitzen silicones, papers, plàstics, etc. Cada tipus de material es neteja de forma diferent. El material de vidre en general, és a dir, balons (matrassos esfèrics), taps, matrassos Elenmeyer, probetes, morters, soxhlets, columnes de fraccionament, pots de vidre, etc, es netegen primer amb aigua i sabó neutre, s'ebandeix bé amb aigua i es passa per la cubeta d'ultrasons (aigua desionitzada + sabó Extran (Merck)) durant 10-15 minuts, posteriorment s'esbandeixen amb aigua de l'aixeta i aigua desionitzada, i s'eliminen les restes orgàniques amb acetona, s'emboliquen amb paper d'alumini i s'assequen a l'estufa o a l'aire. Així s'evita la pols durant el procés d'assecat i emmagatzament.

Els didals de cel·lulosa, la sílicagel i l'alúmina (adsorbents cromatogràfics) la llana de vidre, i el carborundum (carbur de sílice granulat, SIC), emprats en l'extracció amb Soxhlet es netegen amb el mateix Soxhlet. Amb aquesta finalitat s'introdueixen en un didal les mostres a extreure. Aquest didal es tpa amb llana de vidre per evitar vessaments, per exemple la fase estacionària. Es fa extracció durant 12-24 h i al dissolvent present en el baló d'abaix s'hi posa carborúndum per evitar evaporacions explosives. D'aquesta manera, es poden netejar molts de sòlids com el mateix carborúndum o altres materials. Quan s'acaba l'extracció es posen en paper d'alumini i i s'assequen amb bombetes de llum infrarroja. La llana de vidre, els adsorbents cromatogràfics i el carborundum es guarden en pots de vidre (prèviament netejats) tancats amb paper d'alumini, i els cartuxos de cel·lulosa s'emboliquen amb paper d'alumini.

Cal assegurar que els adsorbents cromatogràfics (silicagel i alúmina) estan ben secs abans de desactivar-los per a ús analític. Amb aquesta finalitat la sílicagel s'escalfa a 120 °C en una mufla durant 24 h, es deixa refredar i se li afegeix un 3 % d'aigua. L'adsorbent

s'homogenitza per agitació suau perquè l'aigua es reparteixi uniformement. L'alúmina s'escalfa a 350 °C també durant 24 h. Després de refredada se li afegeix un 3 % d'aigua i se segueix el procés d'homogenització com amb la silicagel.

Per a l'extracció, fraccionament i anàlisi s'utilitzen dissolvents orgànics de qualitat per anàlisi de traces Merck. Tot i això, és de gran importància un control de qualitat dels mateixos, és a dir que es fa un blanc de cadascú d'ells. Amb aquesta finalitat s'agafa una petita quantitat, es concentra, i s'analitza per cromatografia de gasos i en cas que surtin pics de compostos orgànics per sobre dels dintells dels compostos presents a les mostres, es descarten.

## **4.2.2. EXTRACCIÓ**

L'extracció amb dissolvents orgànics ens ha de permetre la separació dels compostos que volem analitzar (els lípids) de la resta de sediment o matriu en què han estat depositats. Hi ha dos tipus d'extracció líquid-sòlid generalment utilitzats:

### **4.2.2.1. EXTRACCIÓ AMB SOXHLET**

El mètode més estandarditzat i àmpliament utilitzat per a l'extracció de lípids de sediments és el sistema Soxhlet. La mostra seca es polvoritza (sobretot en cas que el gra del sediment sigui gruixut, mitjançant un morter i una massa, piló, picamà, o massa de morter, de ceràmica) i es col·loca a dintre d'un didal de cel·lulosa. Es col·loca un lleuger tap de llana de vidre per impedir que el sediment surti del didal. En el matràs esfèric afegim uns quants grans de carborúndum per afavorir l'ebullició suau i muntem a continuació el cos del Soxhlet, hi introduïm el didal de cel·lulosa amb la mostra. Afegim el dissolvent poc a poc perquè s'amari el didal i deixar que es buidi a través del sífo. Es repeteix aquesta operació els cops que calgui fins a tenir el baló de davall amb una quantitat de dissolvent suficient. A continuació es col·loca el refrigerant que es connecta a la xarxa d'aigua mitjançant unes mànegues i pel qual circularà aigua en un serpentí que condensarà els vapors. S'encén la manta calefactora i ajusta la potència en funció de la velocitat de goteig i l'alçada de condensació dins el refrigerant i es vigila atentament fins que hagi fet varies sifonades. El funcionament del Soxhlet és el següent: el dissolvent s'evapora al matràs i puja fins al refrigerant on condensa i cau al cos, on

percola a través del didal de cel·lulosa que conté la mostra i es dissol els lípids i altres compostos solubles. El cos es va omplint fins arribar al nivel del sifó i aleshores la major part del dissolvent retorna al matràs, una part del dissolvent queda retinguda en el cos del Soxhlet. L'aparell es deixa en marxa un mínim de 12 h i en el nostre cas es mantingué en funcionament durant 24 h (figura 4.2.2.1).

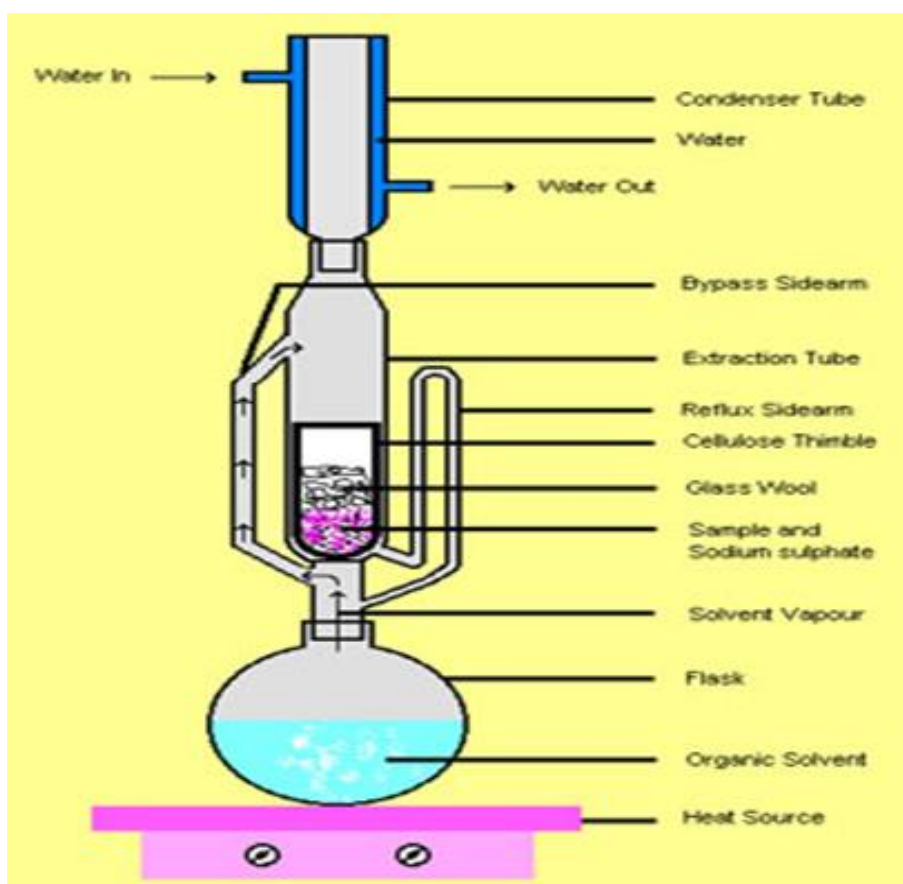


Figura 4.2.2.1. Dibuix d'un soxhlet mostrant les parts principals.

Aquest aparell és relativament senzill i econòmic, no requereix atenció, no és molest i permet el muntatge d'una bateria de diverses extraccions simultànies (figura 4.2.2.2).

Però convé que operi dins de campanes extractores de fums amb mampara protectora. Tanmateix, cal pendre certes precaucions per no modificar la mostra durant l'extracció:

a) Utilitzar dissolvents de qualitat per anàlisi de traces. L'aparell requereix l'ús de quantitats de dissolvent relativament grans que, en concentrar-se, poden donar nivells elevats d'impureses si el control de qualitat no es compleix.

b) Tenir ben nets el vidre del Soxhlet i el cartutx que conté la mostra. Aquest pot ser de vidre o de cel·lulosa. El cartutx de cel·lulosa és més econòmic i manejable, però si no es neteja bé és molt contaminant.

c) Evitar la degradació de la mostra per foto-oxidació mitjançant protecció de la llum, embolicant tot l'aparell amb paper d'alumini.

d) Minimitzar les pèrdues per degradació tèrmica amb l'ús de dissolvents de punt d'ebullició baix.

Com a dissolvents d'extracció s'utilitzen ciclohexà, clorur de metilè, metanol i altres. També es poden utilitzar mescles binàries que formen azeòtrops i permeten obtenir temperatures d'ebullició més baixes que els dissolvents individuals que els formen.



Figura 4.2.2.2. Imatge d'una bateria de Soxhlets.



#### **4.2.2.2. EXTRACCIÓ AMB ULTRASONS**

Una altre mètode força estàndard i recomanat, és l'extracció amb ultrasons. La mostra de sediment prèviament polvoritzada, com en el cas d'extracció amb Soxhlet, es col·loca en un tub de centrífuga tapat juntament amb el dissolvent d'extracció, generalment s'utilitza una gradació de major a menor polaritat (metanol, DCM i hexà) i es submergeix el flascó en aigua del bany d'ultrasons fins al nivell del dissolvent durant 10-15 minuts, caldrà repetir el bany per que l'extracció sigui efectiva i anar canviant el dissolvent manualment cada vegada. Normalment requereix filtració o centrifugació després de l'extracció. Grimalt en els seus estudis sobre sediments, va comprovar que la recuperació de l'extracció amb ultrasons era inferior a la del Soxhlet, especialment per als hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs) (Grimalt et al., 1984). Altres autors han suggerit, en canvi, que els ultrasons són la millor opció per alguns HAPs més pesats en determinades matrius, com les cendres volants (Griest & Caton, 1983). En el nostre cas els dissolvents emprats són els mateixos que per al Soxhlet.

En general, l'eficàcia de l'extracció d'una mostra sòlida amb un dissolvent depèn de l'afinitat del solut pel dissolvent, de la relació volum de dissolvent/quantitat de mostra i del número d'extraccions, a més de les característiques físico-químiques del sòlid i el solut. Per una mostra donada, i un cop decidit el dissolvent més adequat, normalment cal assegurar una extracció quantitativa mitjançant un número màxim d'extraccions.

En aquest treball, per a l'extracció dels lípids de sediments s'escollí el sistema Soxhlet, que ofereix una extracció pràcticament quantitativa dels lípids, tal com s'havia comprovat prèviament al Departament de Química Ambiental CID-CSIC (Grimalt et al., 1984) (Rosell, 1989). S'utilitzà com a dissolvent una mescla de diclorometà i metanol 2:1 (v:v).

#### **4.2.3. PURIFICACIÓ**

En general, els processos de neteja previs a l'anàlisi d'uns determinats compostos responen a la necessitat d'aïllament de determinats compostos minoritaris enmig de la mescla predominant.

Aquest procés de purificació s'inicia amb la saponificació, procés que consisteix en hidrolitzar els ésters dels àcids grassos per separar-los de l'extracte i analitzar-los individualment. Alguns d'aquests àcids grassos formen ceres cuticulars o estan lligats a glicerolípidis i no són fàcilment analitzables per GC. Per fer aquesta hidròlisi es prepara una solució de potassa (KOH) metanol 6 % pes/volum. Aquesta potassa s'ha netejat prèviament amb hexà durant 10 minuts a l'aparell d'ultrasons, passat aquest temps es canvia l'hexà i es repeteix l'operació dues vegades més. Una vegada la potasa és neta s'afegeix la quantitat proporcional de metanol i s'agita fins a dissoldre completament la potasa (es genera una petita exotèrmia).

S'ha afegeixen 35 ml de potassa metanòlica a l'extracte lipídic (obtingut per extracció) de cada mostra, i s'agita lleugerament o es submergeix 10 minuts en un bany d'ultrasons, i es deixa en repós, a temperatura ambient, en un lloc fosc durant al menys 12 hores. Després d'aquest temps es fa l'extracció de la fracció neutra amb hexà (3 vegades amb 30 ml cadascuna) en un baló de vidre de punta.

A continuació les mostres s'acidifiquen amb una solució d'àcid clorhídric 6N (uns 20 ml per cada mostra, en una proporció al 50 % d'àcid clorhídric i aigua MilliQ). S'aboquen 20 ml a cada mostra, s'agita i es comprova el pH amb paper indicador, que ha d'estar comprés entre 1-2. En cas que es formi un precipitat blanc de sals potàssiques (KCl), s'afegeix poc a poc aigua MilliQ fins que es dissolgui. El pH no varia significativament en aquest procés de dissolució i s'eliminen interferències sòlides.. Tot seguit es fa l'extracció amb hexà (3 x 30 ml) a un baló de punta de vidre. Es rotoavaporen totes les fraccions, tant les àcides com les neutres (per reduir volum) i les fraccions neutres es guarden pel seu tractament posterior .

Es continua amb la derivatització de la fracció àcida per a obtenció d'esters metílics dels àcids grassos tot afegint a cada mostra 15 ml de  $\text{BF}_3/\text{MeOH}$  al 10 % (Merck), s'agita una mica i es deixa un mínim de 12 h en repós en un lloc fosc a temperatura ambient. Una vegada passat aquest temps es trenca l'adduccte ( $\text{BF}_3\text{-MeOH}$ ) tot afegint 15 ml d'aigua MilliQ a cada mostra, s'agita i es fa extracció amb hexà (3 x 30 ml) a un baló de punta de vidre. Si l'hexà te un aspecte tèrbol, vol dir que queden restes d'aigua, i abans de concentrar, s'afegeix sulfat sòdic anhidre i es separa el sobrenadant. Cadascuna de les fraccions fou concentrada fins a un volum d'aproximadament d'1 ml amb rotavapor, i

posteriorment fins a uns 30  $\mu\text{l}$  (gairebé a sequedat) sota un corrent suau de  $\text{N}_2$ . S'hi afegí isooctà i es guardà al congelador.

#### 4.2.4. FRACCIONAMENT

Amb la fracció neutra el procés de purificació pot anar acompanyat d'un fraccionament, és a dir, una separació de la mescla en grups de compostos de polaritats semblant. Els grups que es troben en els extractes van des dels més apolars (hidrocarburs alifàtics i aromàtics) fins als més polars (ésteres cetones, aldehids, i àcids lliures, no analitzats aquí), i en proporcions molt diferents. Una etapa necessària, doncs, és la separació i aïllament de les diverses famílies de compostos, cadascuna de les quals ha de seguir un tractament analític diferent.

En aquest treball s'han utilitzat columnes de 0.5 cm de diàmetre interior i 30 cm de longitud, es rebleix amb 0.8 g de sílicagel ( $\text{SiO}_2$ , part inferior) i 0.8 g d'alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , part superior), ambdues prèviament netejades i desactivades al 3 % amb aigua MilliQ. En la preparació d'aquestes columnes s'ha mesurat el volum mort ( $V_m$ ). Aquest és el volum d'eluent necessari per eluir totalment un compost no retingut. Per aquest tipus de columna és de 3.5 ml. Es determina multiplicant per 2 el volum de dissolvent dispersant que resta un cop s'ha reblert i enrasat la columna amb els adsorbents.

Amb el valor del volum mort es calcula el volum d'elució de les fraccions a recollir:

- Fracció 1, Hidrocarburs alifàtics,  $V_m$  (3.5 ml) hexà.
- Fracció 2, Hidrocarburs aromàtics,  $2 \times V_m$  (7 ml) de 20 % de diclorometà en hexà.
- Fracció 3, lípids polars,  $2 \times V_m$  (7 ml) de 20 % de metanol en diclorometà.

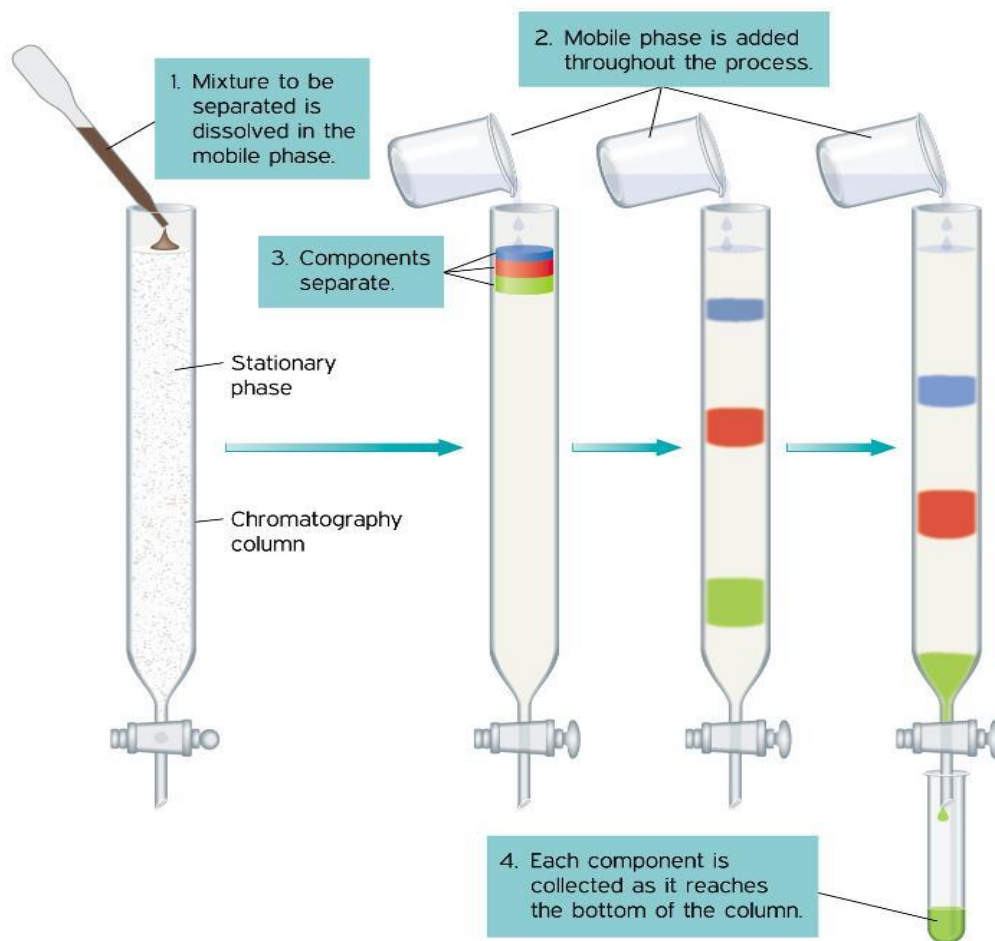


Figura 4.2.4.1. Dibuix del funcionament de la cromatografia d'adsorció en columna

La sílicagel és l'adsorbent més universal i més àmpliament utilitzat en el fraccionament de mostres orgàniques. El seu caràcter polar i relativament àcid fa que es retinguin més els compostos polars, mentre que els apolars elueixen més depressa.

La inclusió d'alúmina en la preparació de la columna ve justificada pels seus avantatges en la retenció i separació dels compostos amb dobles enllaços o anells aromàtics. En el nostre cas fem servir alúmina neutra, menys àcida que la sílica i igualment polar, i els seus centres actius són de naturalesa més variada. S'ha observat que la inclusió d'alúmina millora substancialment la separació dels HAPs (Snyder, 1968).

Es munta la columna tot col·locant-la en posició vertical amb un peu de suport, es col·loca l'aixeta a la part inferior i per l'interior es diposita just a sobre de l'aixeta una

petita quantitat de llana de vidre per impedir que el rebliment entri a l'aixeta i la taponi.

Tot seguit s'aboca el rebliment de sílicagel dispersada en hexà recollint aquest per la part inferior. A sobre s'aboca el rebliment d'alúmina dispersada en hexà, recollint aquest per la part inferior. Just a sobre de l'alúmina es fa la sembra de la mostra, és a dir, amb una pipeta Pasteur es disposa la mostra recollida del baló (aproximadament la part prima de la pipeta Pasteur) diluint-la amb hexà. Una vegada l'hexà arriba al nivell de la mostra dintre de la columna es tanca l'aixeta i es pot començar el fraccionament.

Si mesurem el volum inicial emprat per reblir la columna i un cop compactada l'enrasem, és a dir baixem el dissolvent fins al nivell superior de la capa d'alúmina. La diferència entre el volum inicial i el volum final ens donarà el volum mort, que multiplicat per dos ens donarà el volum mínim que ha de tenir l'eluent d'una fracció determinada per a aquesta columna. Com que varia poc entre columnes, s'agafa un mateix valor per a totes. Aquest volum mínim és útil quan es vol escalar, és a dir separar una major quantitat de lípids en una columna més gran del mateix tipus i mitjançant el mateix procediment.

S'aboquen amb compte els dissolvents de les diferents fraccions per tal de no remoure ni la sembra de la mostra ni el rebliment i es van recollint per sota en els seus respectius balons, canviant aquests cada vegada que es canvia de fracció (figura 4.2.4.1.).

Cada una de les fraccions recollides en la columnació es concentra fins a un volum d'aproximadament d'1 ml amb rotavapor, i posteriorment fins a uns 30  $\mu$ l (gairebé a sequedat) sota un corrent suau de  $N_2$ .

Quan els balons estan secs es poden passar a vials per continuar les anàlisis. Les mostres es dilueixen amb el seu dissolvent majoritari, és a dir la fracció d'alcans (signada N1) i la d'HAPs (signada N2) amb hexà, i la d'esterols i alcohols (signada N3) amb diclorometà. Posteriorment s'assequen sota un corrent suau de  $N_2$  i es guarden al congelador per continuar l'anàlisi.

La fracció d'esterols i alcohols (N3) cal sil·lilar-la o silanitzar-la, és a dir convertir els alcohols en èters de trimetilsilil. Aquest procés es fa per facilitar l'anàlisi per cromatografia de gasos dels compostos que tenen aquesta funció d'alcohol lliure. Si s'introdueixen a la

columna sense derivatitzar aquests compostos solen adsorbir-se a la fase estacionària i degradar la columna capil·lar. La derivatització també millora els pics cromatogràfics d'aquests compostos perquè en redueix l'amplada i elimina les cues dels pics, millora la resolució cromatogràfica. Per fer aquesta derivatització s'afegeix al vial de la mostra 100  $\mu\text{l}$  de BSTFA (N, 0-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida) i 100  $\mu\text{l}$  d'isooctà. El vial es col·loca en una estufa a 70 °C durant 1 h i després de deixar-lo refredar s'evapora tot el líquid amb un corrent suau de  $\text{N}_2$ . Queda així preparada la mescla per a la seva anàlisi cromatogràfica posterior. Cal tenir en compte que un cop evaporat el reactiu sililant, tot i guardat al congelador a -18°C, no es pot mantenir indefinidament la mostra en condicions òptimes perquè la humitat provoca la hidròlisi dels èters de trimetil silil i després d'un període prolongat d'emmagatzematge cal repetir la derivatització abans de l'anàlisi.

#### 4.2.5. CROMATOGRAFIA DE GASOS

L'anàlisi de mescles complexes en nivells de concentració baixos requereix la utilització de tècniques cromatogràfiques de resolució i sensibilitat elevades.

La Cromatografia de Gasos (GC) amb columna capil·lar i Detector d'Ionització de Flama (FID) ofereix una alta sensibilitat i una gran universalitat de resposta a un molt ampli grup de compostos i amb un marge de linealitat molt ampli que permet una molt bona quantificació. Aquesta tècnica no és tan útil per la identificació perquè requereix l'ús de

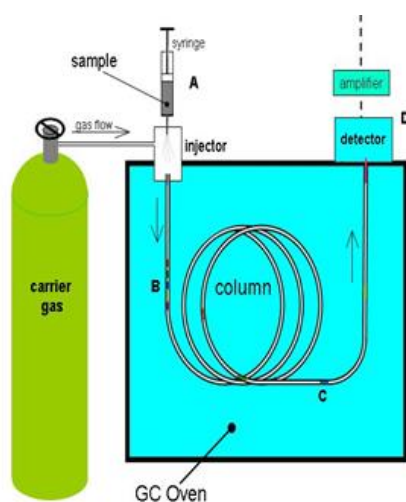


Figura 4.2.5.1. Esquema del funcionament d'un cromatògraf.

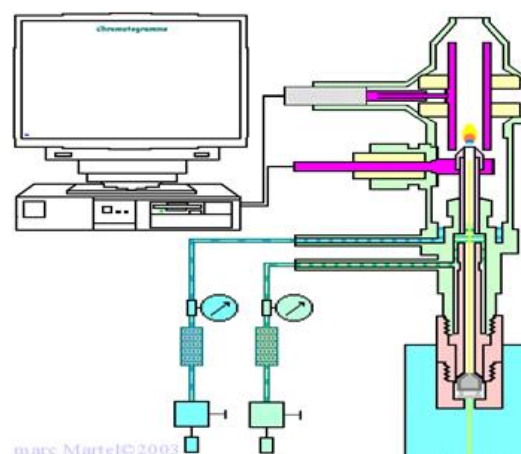


Figura 4.2.5.2. Detall del funcionament del detector FID.

patrons per a cadascun dels compostos d'interès.

Un cromatògraf de gasos funciona de la manera següent: la mostra dissolta en un dissolvent orgànic es punxa mitjançant una xeringa a l'injector en un Split/Splitless, que es manté a una temperatura, més alta que la de la columna i igual a la temperatura més alta del programa. El dissolvent es vaporitza i permet que el gas portador (normalment heli o hidrogen) arrossegui la mostra cap al cap de columna on s'hi condensa durant el que s'anomena splitless time, passat el qual la vàlvula de purga de l'injector s'obre i part del gas portador neteja el port d'injecció enduent-se els compostos que no s'han pogut transferir a la columna. A partir d'aquest moment comença el programa de temperatures per controlar l'elució i separació dels compostos a través de la columna segons la seva temperatura d'ebullició o bé segons la seva polaritat (figura 4.2.5.1.). Aquest darrer factor dependrà de les propietats químiques de la fase estacionària dipositada en la paret interior de la columna capil·lar emprada i la interacció amb els analits. A la sortida de la columna hi ha un detector instal·lat amb una resposta general o específica per als compostos. Per exemple, el detector de ionització de flama (FID) mesura la intensitat de la combustió de cada compost, amb una resposta lineal i proporcional al nombre d'àtoms de carboni de cada compost (figura 4.2.5.2.). S'utilitza un programa informàtic d'adquisició i processament del senyal del detector, proporcionant informació quantitativa com ara temps de retenció, intensitat, o àrea.

Al llarg de la realització de la tesis s'han utilitzat dos d'aparells de cromatografia, un Carlo-Erba HRGC serie 5300 i un Varian 3400, equipats amb un detector d'ionització de flama (FID), un port d'injecció que pot operar en mode "split" o "splitless" i un injector automàtic AS200. El dissolvent emprat per a les mostres fou i-octà. Les temperatures de l'injector (300°C) i del detector (330°C). En cada cas el gas portador, hidrogen 5.0 (99.999%)(Generador Packard 9600, Packard Instrument Co.) s'ajustà a un cabal de 4mL/min, els cabals de gasos del detector: hidrogen i nitrogen 4.0 (99.99%) (30 mL/min), aire comprimit (300mL/min) mesurats a 70°C. L'adquisició de dades emprà una interfase Nelson 900 (Perkin Elmer, USA) i per al processament el programa informàtic Nelson 2600 (Perkin Elmer, USA).

Les columnes emprades foren les següents:

- DB-5 (J&W Scientific, Folsom CA, USA), de 30m, 0.25mm diàmetre intern (d.i.) i 0.25 µm de gruix de fase estacionària (5% fenil, 95% metil polisiloxà). Hidrocarburs, esterols i àcids. El programa de temperatures més emprat fou: Temperatura inicial 70°C, mantinguda durant 1min, escalfament fins 150°C a 15°/min, i posteriorment s'escalfà a 4°/min fins a 310°C on es mantingué durant 30min. Els programes de temperatures descrits s'expressen de manera abreujada: 70°(1min)/150°(15°/min)/310°(4°/min,30min).

-CPSil-88 (Chrompack, Middleburg, Països Baixos) 50m, 0.25 mm d.i. i 0.20 µm de gruix de fase estacionària (100% cianopropil polisiloxà, no lligada químicament), especialment indicada per a àcids grassos. Permet resoldre els pics dels àcids grassos d'igual longitud de cadena, augmentant el temps de retenció (tr) amb el grau d'insaturació, tanmateix distingeix la configuració dels enllaços (C=C, (tr (cis) > tr (trans)). Es una columna molt delicada: sensible a l'oxigen, temperatura (màx 250°C) dissolvents polars i reactius (BSTFA). 70°(0min)/160°(15°/min)/230°(3°/min,40min).

Per poder identificar els compostos s'han utilitzat diferents escales:

Els anomenats índex de retenció (RI), que consisteixen a donar el valor obtingut en dividir el temps de retenció del compost respecte el d'un patró. En el cas dels esterols, el colesterol, o colestanol o bé el colestà. També es pot donar el valor del temps de retenció relatiu a dos patrons, com el colesterol i el β-sitosterol (E-Vj), els quals tenen un valor fixat de 1.00 i 1.63 respectivament d'acord amb la fórmula (Patterson, 1971), per a un esterol (x):

$$TRR(\Delta 5)=1+0.63*(TRx-colesterol)/(TR\beta-sitosterol-TRcolesterol).$$

Índexs de Kóvats (Kissin et al., 1986). Quan es fan mesures en elució isoterma, es refereixen els temps de retenció relatius d'un compost determinat interpolat entre dos compostos homòlegs (n i n+1, n-alcans, àcids, n-alcohols etc.) mitjançant la fórmula següent:

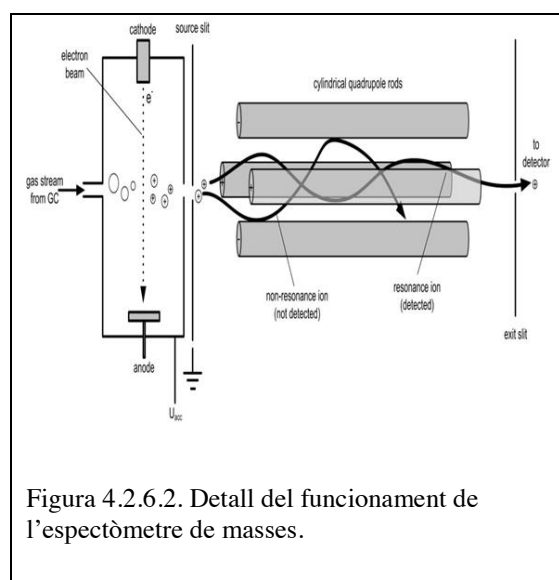
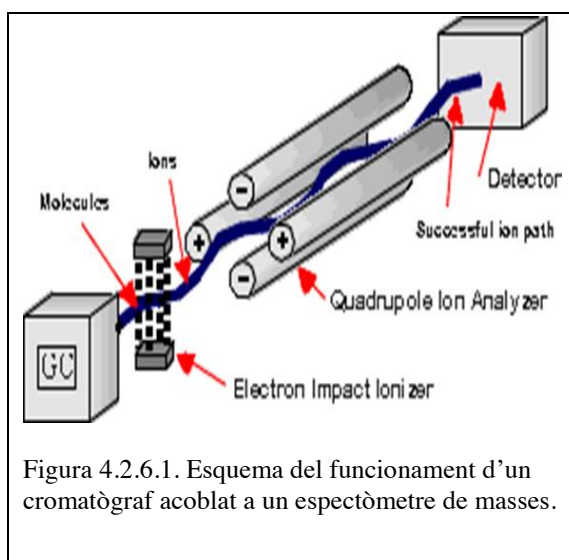
$$LCE=IK=100*n+(TR(X)-TR(n))/(TR(n+1)-TR(n)).$$



Les dues primeres xifres del número obtingut ens indiquen entre quins dos n-alcans consecutius elueix, i les de dues darreres xifres la fracció de longitud cadena equivalent a aquest temps de retenció.

#### 4.2.6. ESPECTOMETRIA DE MASSES

Per a la identificació estructural dels compostos s'utilitza l'Espectrometria de Masses (MS) d'Impacte Electrònic (EI) acoblada a cromatografia de gasos. En aquest detector les molècules que surten de la columna del cromatògraf se ionitzen i fragmenten per col·lisió inelàstica amb una placa de condensador on es fan reaccions a 70 eV. Els fragments generats són dirigits cap a un quadrupol i proporcionen informació estructural dels compostos eluïts de la columna capilar (figures 4.2.6.1. i 4.2.6.2.). Mitjançant el registre dels ions produïts hom pot obtenir el cromatograma total de la mescla (mode SCAN). Si es demana el corrent iònic degut només a un fragment, s'obté el perfil d'elució d'un sol component o d'una família de compostos (fragmentograma). Així l'acoblament GC-MS dona alhora una informació cromatogràfica (temps de retenció) i estructural (fragmentació) i esdevé una de les tècniques més potents per a l'anàlisi de compostos orgànics a nivell traça. La sensibilitat és de l'ordre de pg.



Per analitzar els HAPs, que es troben usualment en concentracions més baixes, s'utilitza el MS-EI amb registre d'Ió Seleccionat (SIM). En aquest cas, en el programa d'adquisició de dades, en lloc de demanar el corrent iònic total, es seleccionen una sèrie d'ions característics, de manera que només es registren aquests i hom pot seguir el perfil d'elució d'aquelles substàncies que contenen els fragments o ions seleccionats. Amb aquest mode s'incrementa l'especificitat, ja que la probabilitat de dos compostos coincideixin alhora en temps de retenció i fragment característic és baixa i fonamentalment millora la sensibilitat perquè en registrar-se molts menys ions, s'augmenta el temps de mesura del corrent iònic per cada massa. La sensibilitat del mode Sim és de 100 a 1000 vegades superior a l'SCAN, de manera que s'assoleixen límits de detecció de l'ordre de  $10^{-9}$  a  $10^{-15}$  g.

Per a la identificació dels compostos lipídics s'emprà un model d'instrument compacte format per un cromatògraf de gasos acoblat a un espectròmetre de masses amb analitzador quadrupolar Fisons MD-800 (Thermo Instruments, Manchester) amb resolució de massa 1 (m/z). Les condicions d'operació són: Ionització per impacte d'electrons (IE) a 70eV, amb un rastreig de 50-650 m/z cada segon. La font d'ions i la línia de transferència mantingudes a 200 i 280°C respectivament. En aquest equip la columna emprada fou una HP-5MS (Hewlett Packard, USA), de 30m, 0.25mm diàmetre intern (d.i.) i 0.25 um de gruix de fase estacionària (5% fenil, 95% metil polisiloxà). El gas portador He (99.999%, Air Liquide). El programa de temperatures més emprat fou: 90°(1min)/150°(15°/min)/310°(4°/min,30min), i ocasionalment algun dels indicats a la secció de cromatografia de gasos. Per a l'anàlisi dels resultats s'empraren els programes Labbase i Masslab (Fisons) i Xcalibur (Thermo Scientific ).

També s'ha emprat l'equip format per un cromatògraf de gasos Varian 3400, o també Trace 1310, acoblat a un espectròmetre de masses Finnigan IncosXL (Finnigan, UK), operat en condicions d'impacte electrònic a 70 eV, amb un rastreig de 50-650 m/z cada segon. Temperatures de la font d'ions (180°C) i la línia de transferència ( 300 °C).

En resum l'anàlisi cromatogràfica dels lípids de les mostres de sediments arqueològics queda establerta així:

- Hidrocarburs alifàtics (n-alcans): GC-FID/MS.
- Hidrocarburs aromàtics policíclics (HAP): GC/MS (SIM).

- Alcohols i esterols: GC-FID/MS després de silanització).
- Àcids grassos: GC-FID/MS (després de metil·lació).

## 5. ANÀLISIS QUÍMIQUES

D'acord amb la metodologia analítica s'ha separat la fracció neutra de l'àcida, i aquesta darrera en tres fraccions: alcans, hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs), i alcohols + esterols.

Per tant, amb aquesta metodologia analítica resulten 4 fraccions, les tres neutres indicades anteriorment i la fracció àcida extreta després de la saponificació.

### 5.1. ALCANS

#### 5.1.1. TÚNEL VII

##### *Episodi H.*

Comprèn 5 mostres, AC1(EC1B290), AC2, AC2G, AC3, i AC4(EC4), que corresponen a 4 fogars (la mostra AC2G és un sediment groc que hi havia dins de la mostra AC2). Aquestes mostres presenten una distribució bimodal si bé amb diferències. La mostra AC1(EC1B290) (figura 5.1.1.1.), presenta una distribució bimodal encara que poc marcada, amb un primer grup, menys important, de cadena curta de C10 fins a C22 amb màxims en C10 i C21, i un segon mode, de C22 fins a C35, amb fort predomini imparell i màxim a C31.

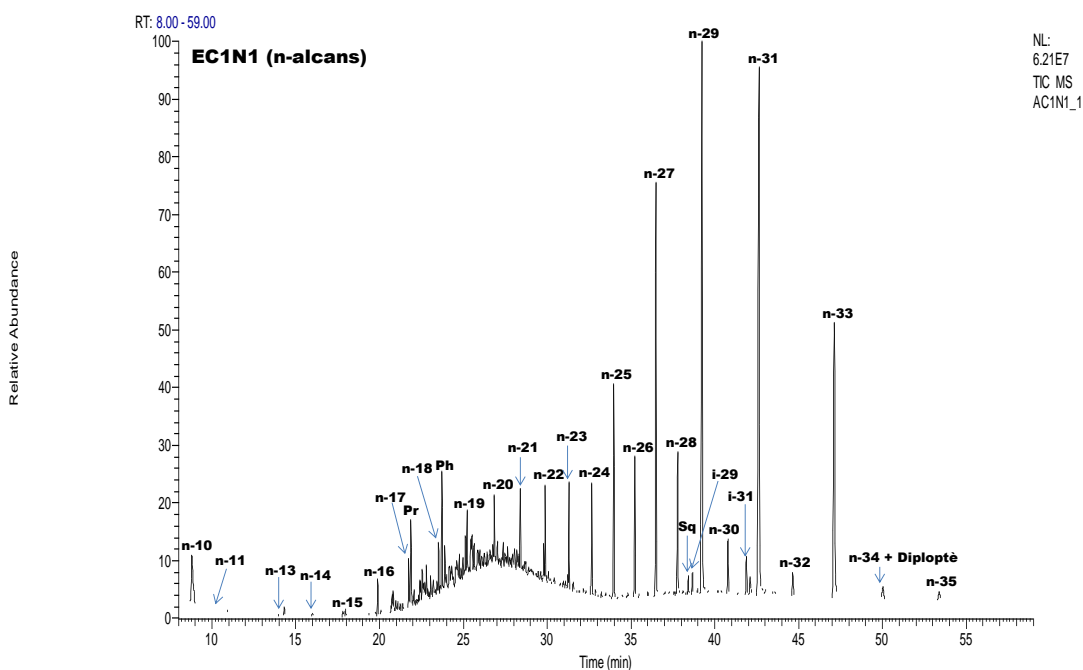


Figura 5.1.1.1. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC1(EC1B290) on s'indiquen els compostos principals identificats.

Així AC2 (figura 5.1.1.2.) i AC2G (figura 5.1.1.3.) presenten aquesta distribució molt marcada amb màxims de la cadena curta, menys important, en C17, C18 i C20 per AC2, i C20 i C19 per AC2G on no hi ha un predomini senar-parell. En el mode entre els alcans de C25 i C35 hi ha un clar predomini senar i el màxim és a C31.

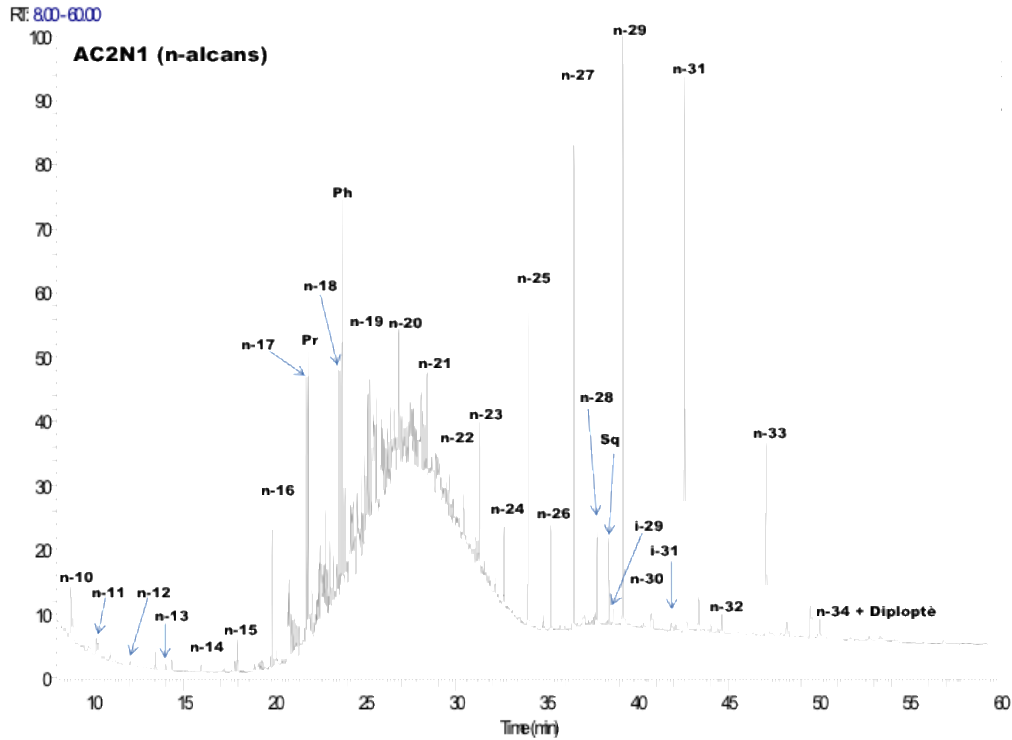


Figura 5.1.1.2. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC2 on s'indiquen els compostos principals identificats

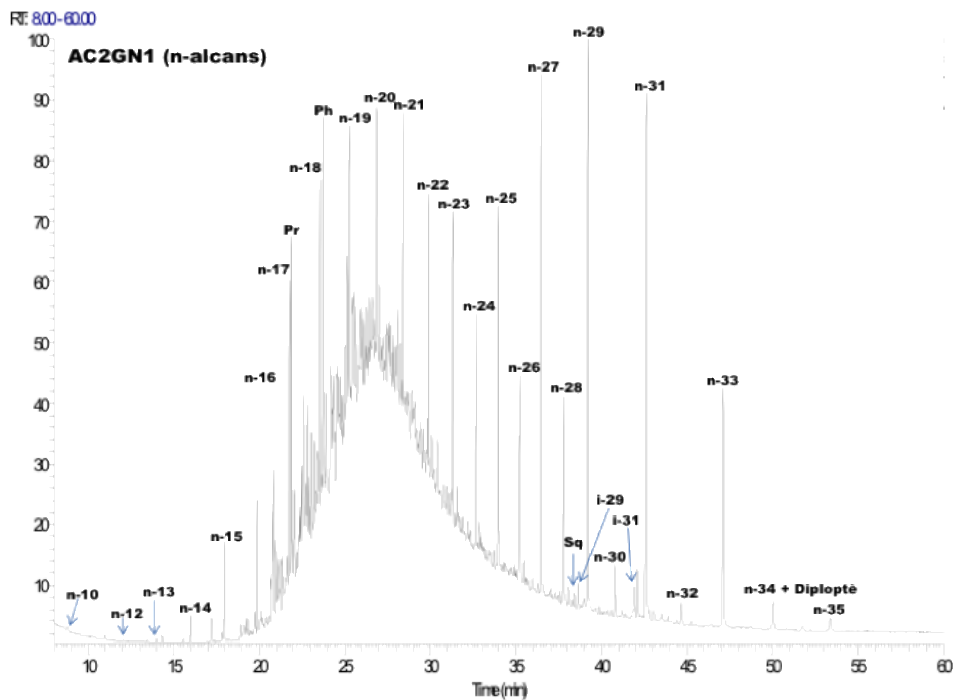


Figura 5.1.1.3. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC2G on s'indiquen els compostos principals identificats.

Les mostres AC3 (figura 5.1.1.4.) i AC4(EC4) (figura 5.1.1.5.) presenten aquesta distribució bimodal molt menys marcada perquè la zona de cadena curta és molt menys intensa. La zona de concentracions majoritàries està composta, com en els casos anteriors, per una distribució de n-alcans entre C27 i C33 i fort predomini senar.

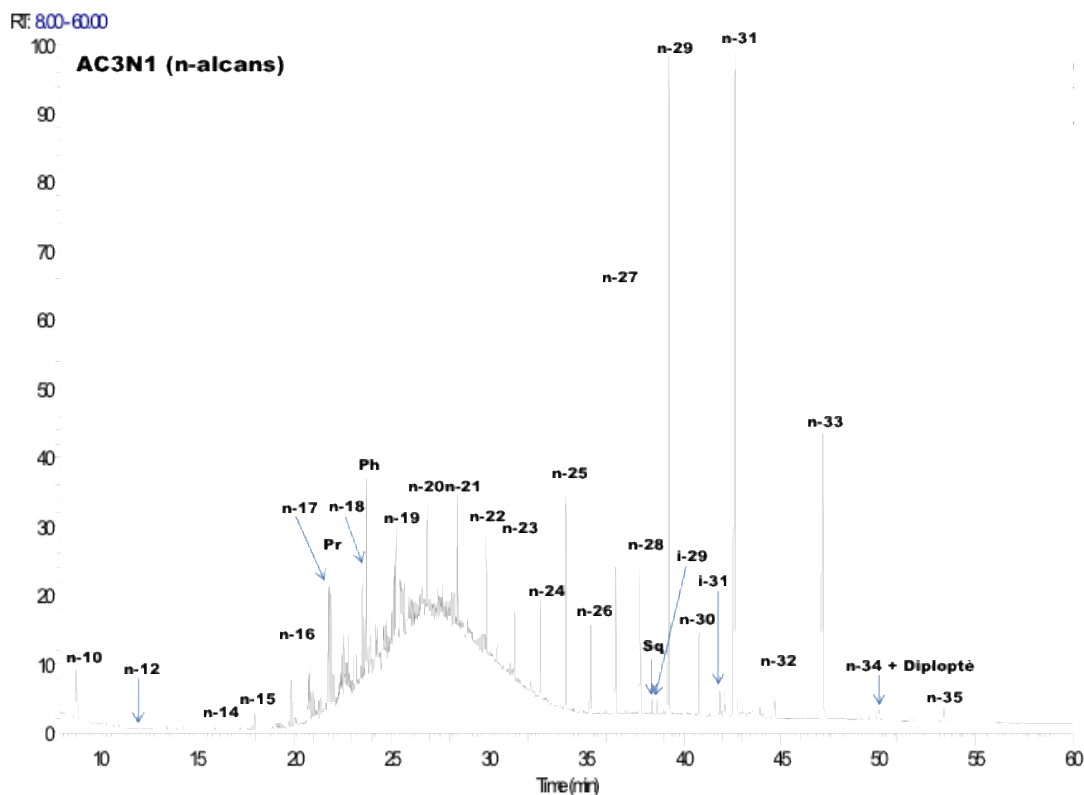


Figura 5.1.1.4. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC3 on s'indiquen els compostos principals identificats

Una característica addicional d'aquestes mostres és la forta contribució d'hidrocarburs isoprenoides regulars en el primer mode, fonamentalment pristà i fità, que es troben en concentracions més altes que els n-alcans que elueixen devora d'ells, n-heptadecà i n-octadecà, respectivament.

Un altre hidrocarbur isoprenoide que s'observa a totes les mostres és l'esqualè. Aquest elueix entre els alcans C28 i C29 i és particularment alt a la mostra AC2.

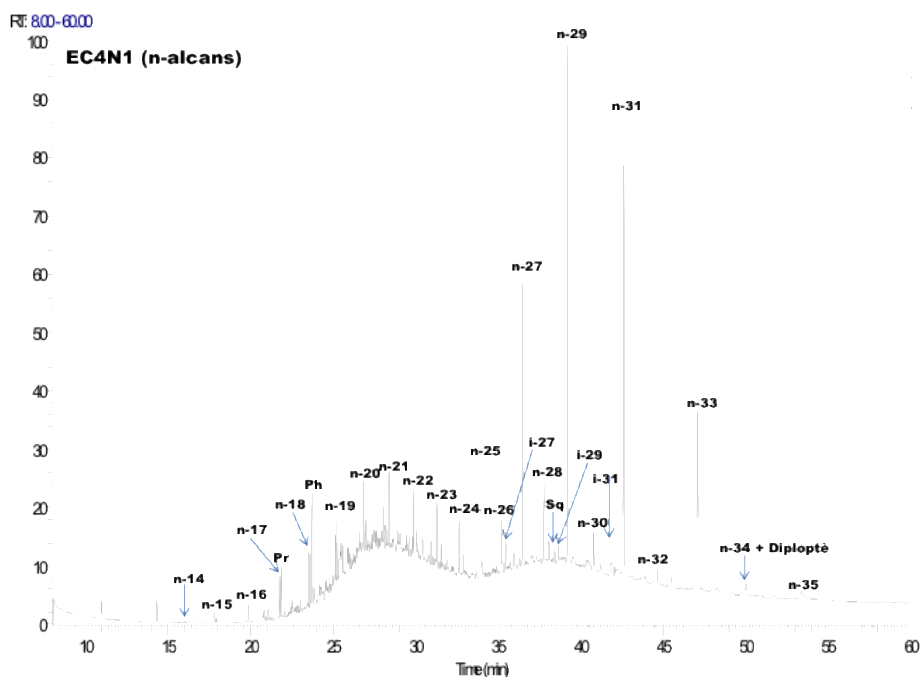


Figura 5.1.1.5. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC4 on s'indiquen els compostos principals identificats

### *Episodi G.*

La mostra AC5 presenta una distribució única amb predomini dels alcans de cadena llarga, màxims en C31, C29, i C33, i un clar predomini senar (figura 5.1.1.6.).

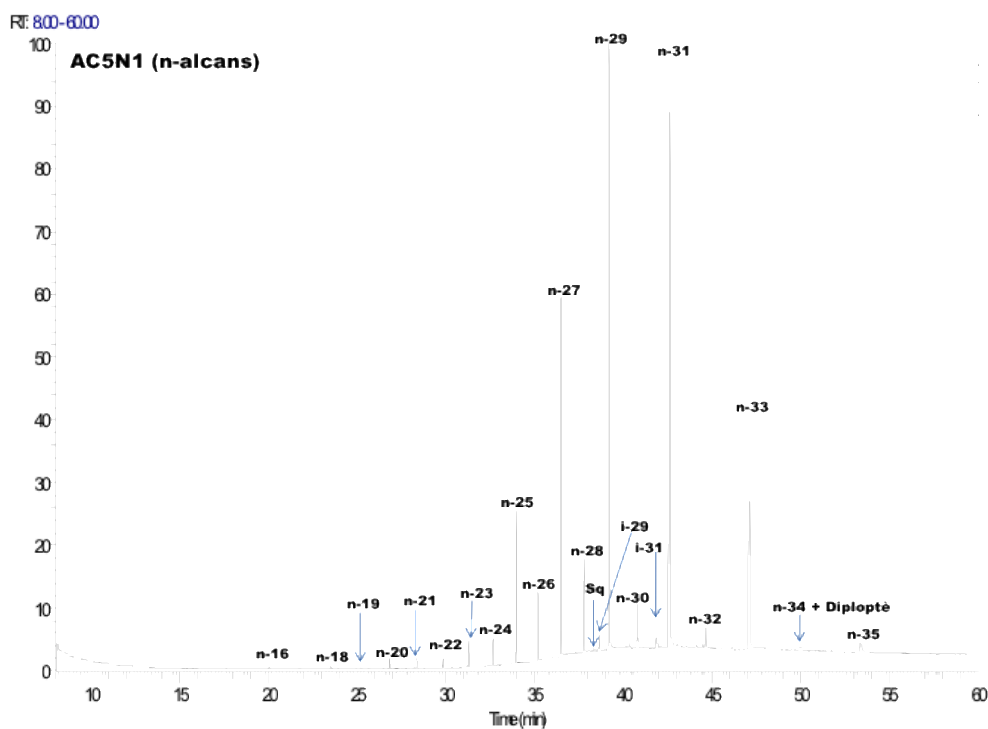


Figura 5.1.1.6. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC5 on s'indiquen els compostos principals identificats.

### Episodi F.

La mostra AC6 té una distribució de n-alcans que és molt semblant a l'anterior, amb predomini dels de cadena llarga, màxims en C31, C29, i C33, i preferència senar (figura 5.1.1.7.).

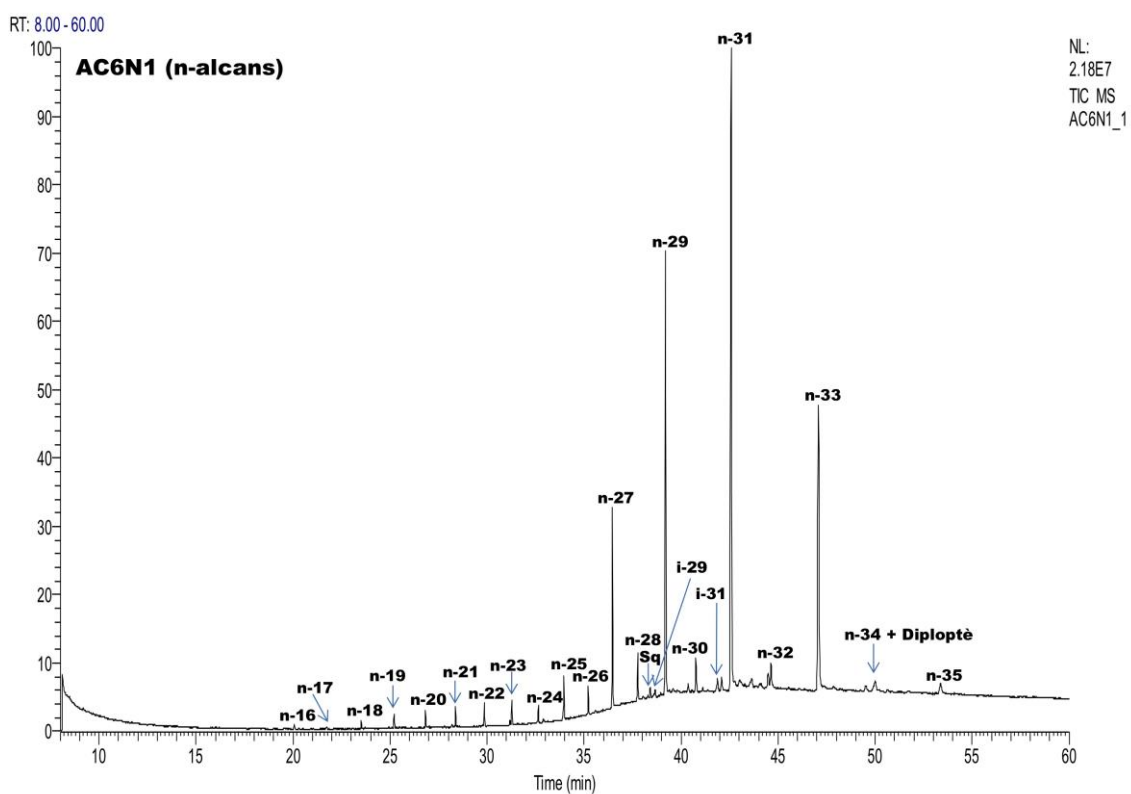


Figura 5.1.1.7. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC6 on s'indiquen els compostos principals identificats



### Episodi E.

La mostra AC8 presenta una distribució bimodal amb predomini dels n-alcans de cadena llarga i màxims en C29, C31, i C27, és a dir els senars. La proporció dels de cadena curta és baixa. Aquests no tenen un predomini parell/senar (figura 5.1.1.8.).

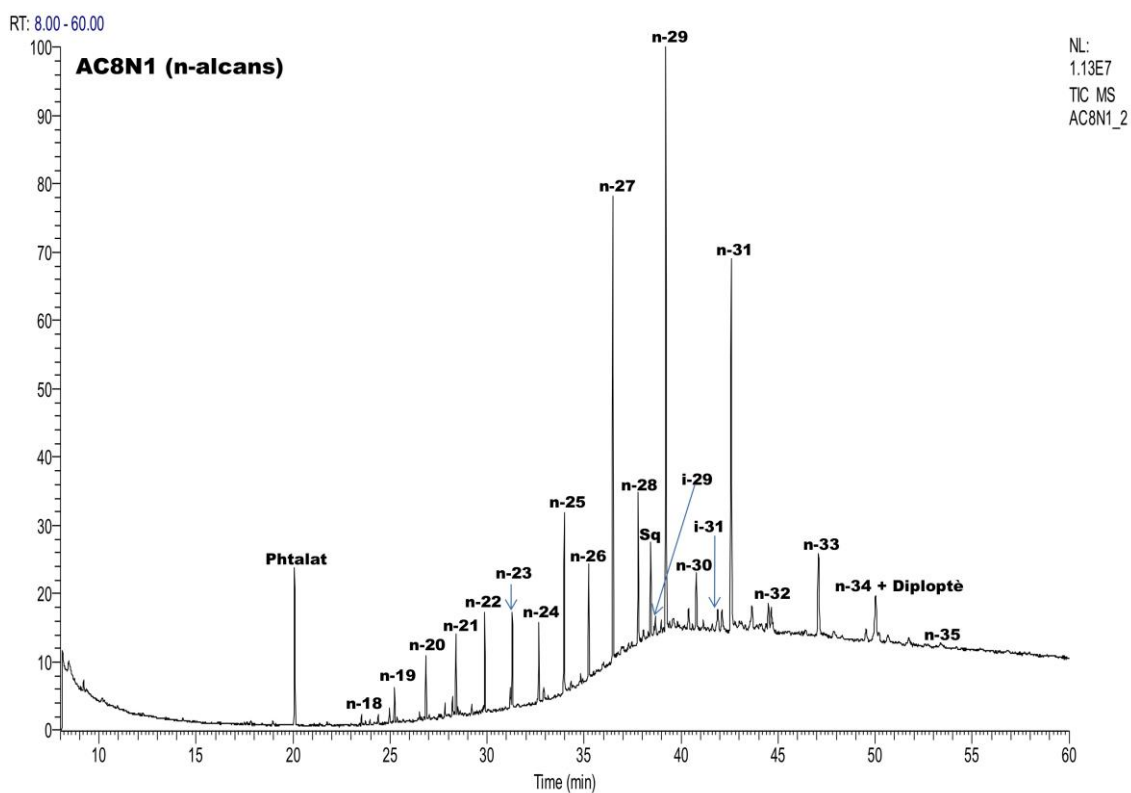


Figura 5.1.1.8. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC8 on s'indiquen els compostos principals identificats.

### Episodi D.

La mostra AC7 presenta una distribució bimodal clara amb un grup de cadena curta en proporció més alta que els de cadena llarga. El grup de cadena curta està format per n-alcans entre C16 i C23 amb màxims en C17 i C18 sense un clar predomini. Els de cadena llarga, com en els casos anteriors, tenen un predomini de longitud de cadena senar i màxims en C31, C29, i C27 (figura 5.1.1.9.).

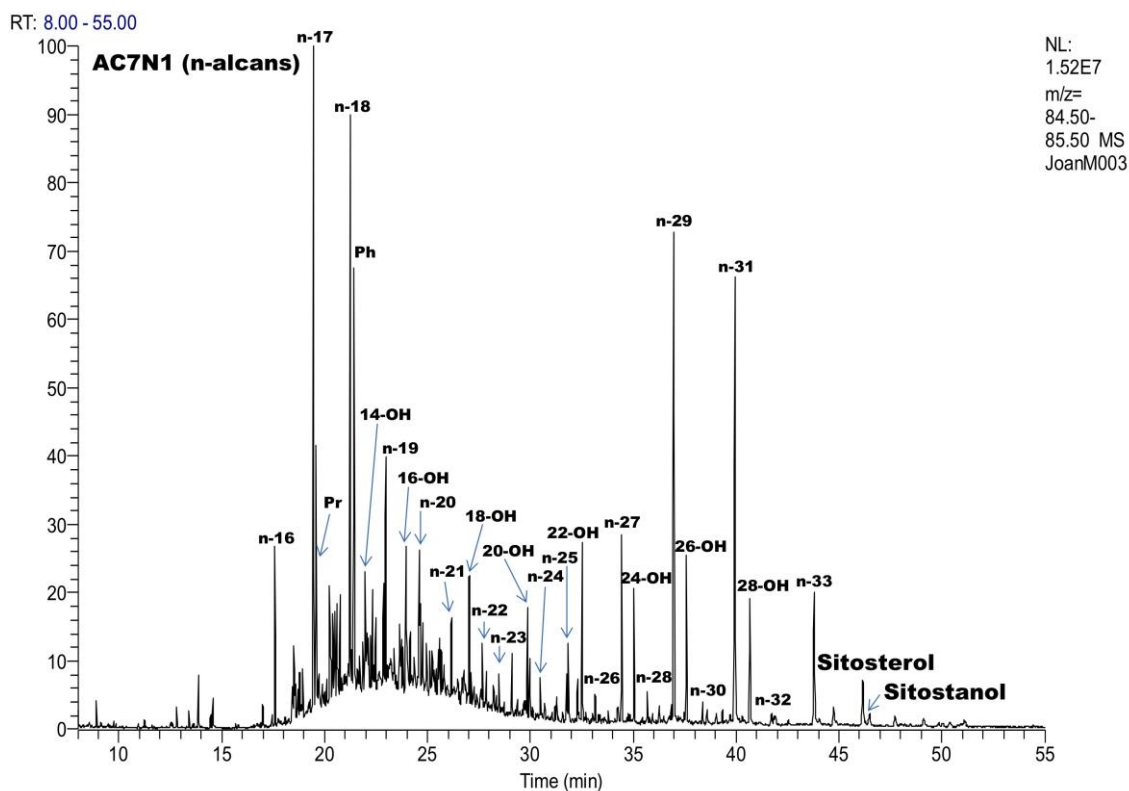


Figura 5.1.1.9. Fragmentograma (m/z 85, hidrocarburs) dels lípids neutres de la mostra AC7 on s'indiquen els compostos principals identificats.

### Episodi C.

La mostra AC9 presenta una distribució on es troben els n-alcans entre C23 i C33 amb fort predomini senar. També té un contingut alt d'esqualè (figura 5.1.1.10.).

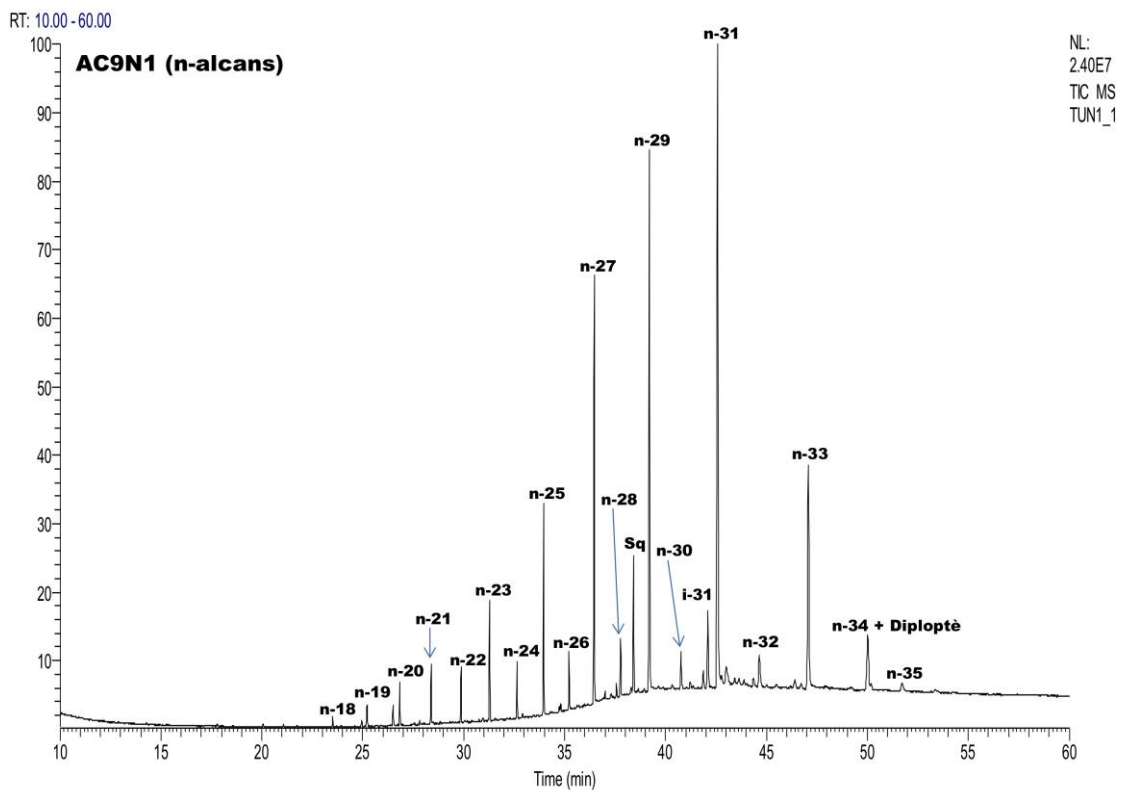


Figura 5.1.1.10. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC9 on s'indiquen els compostos principals identificats

### Episodi A/B.

La mostra AC10 presenta una distribució on també es troben els n-alcans entre C25 i C33 amb fort predomini senar i una quantitat relativa d'esqualè important. Un compost present en aquesta mostra és el diploptè (figura 5.1.1.11.).

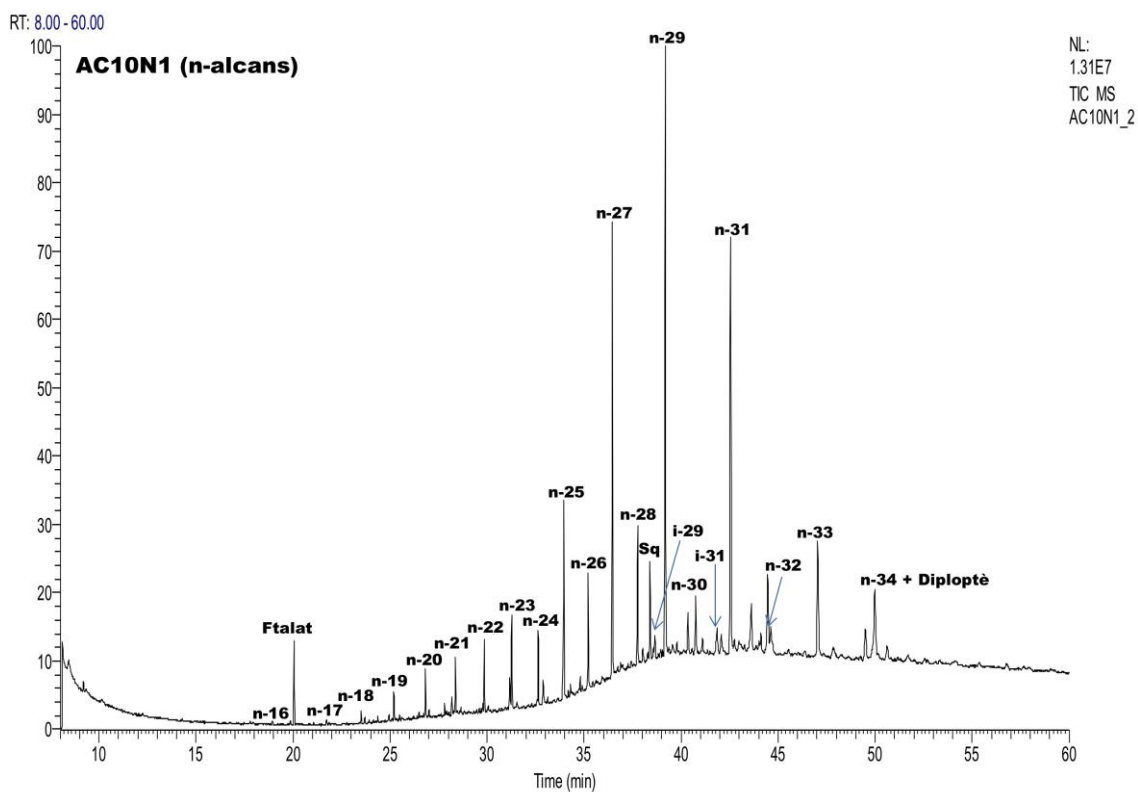


Figura 5.1.1.11. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra AC10 on s'indiquen els compostos principals identificats.

### Mostra blanc (fora del fogar)

La mostra TUS presenta una distribució on són majoritaris els n-alcans entre el C25 i C33 i predomini dels de cadena senar. Hi ha quantitats relatives d'esqualè i diploptè importants (figura 5.1.1.12.).

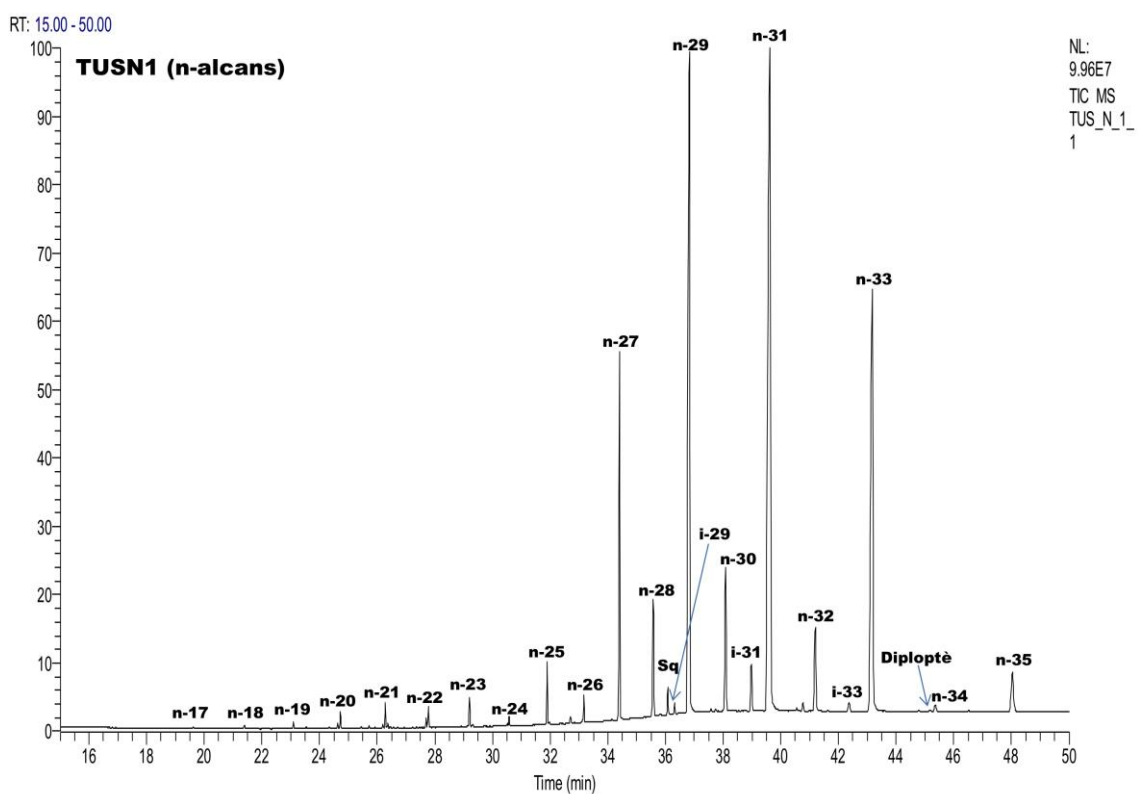


Figura 5.1.1.12. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra TUS on s'indiquen els compostos principals identificats.

### 5.1.2. LANASHUAIA

*LANA1*, aquesta mostra presenta una distribució clarament bimodal amb predomini dels n-alcans de cadena llarga i, per tant, longitud de cadena senar (Figura 5.1.2.1).

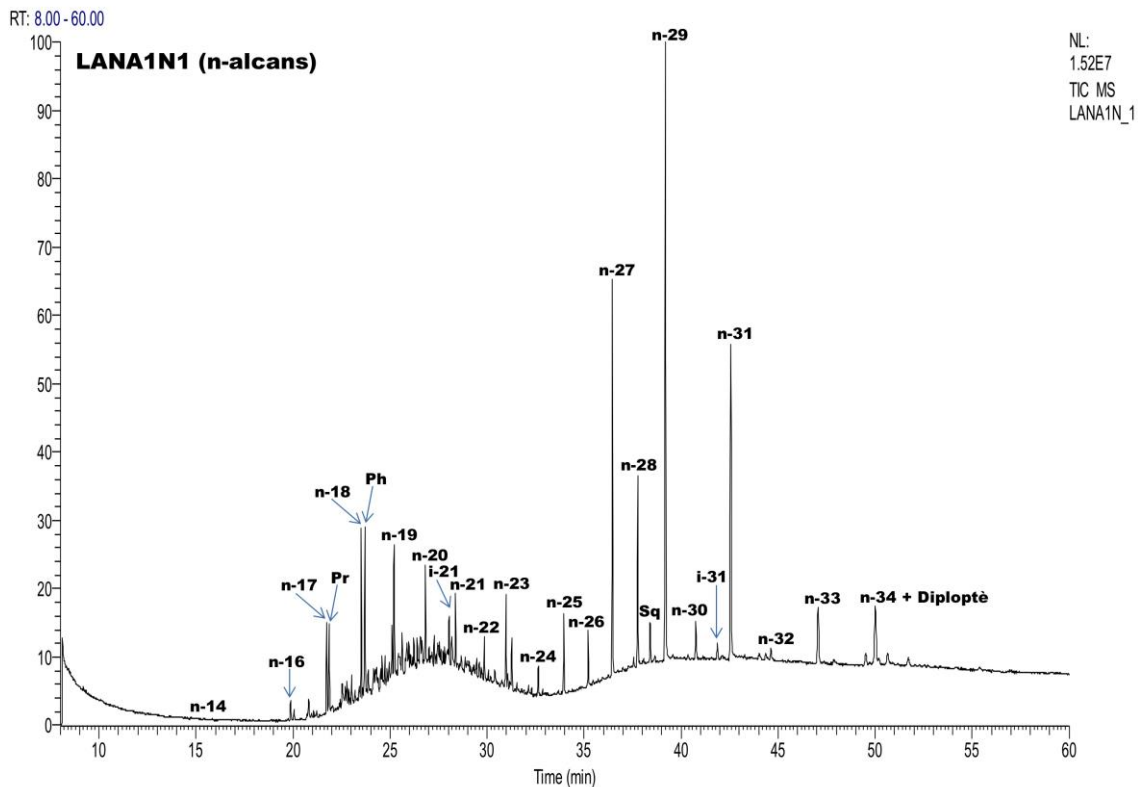


Figura 5.1.2.1. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra LANA1 on s'indiquen els compostos principals identificats

La mostra *LANA2* presenta una distribució bimodal amb dos grups de n-alcans que es troben en la mateixa proporció. Hi ha el grup dels n-alcans entre C16 i C22 sense predomini parell/senar. En aquest grup també s'observen el pristà i el fità en proporció important. Després, es troba el grup de n-alcans entre C25 i C33, en més concentració relativa que el primer i fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar. S'observa la presència d'esqualè i diploptè.

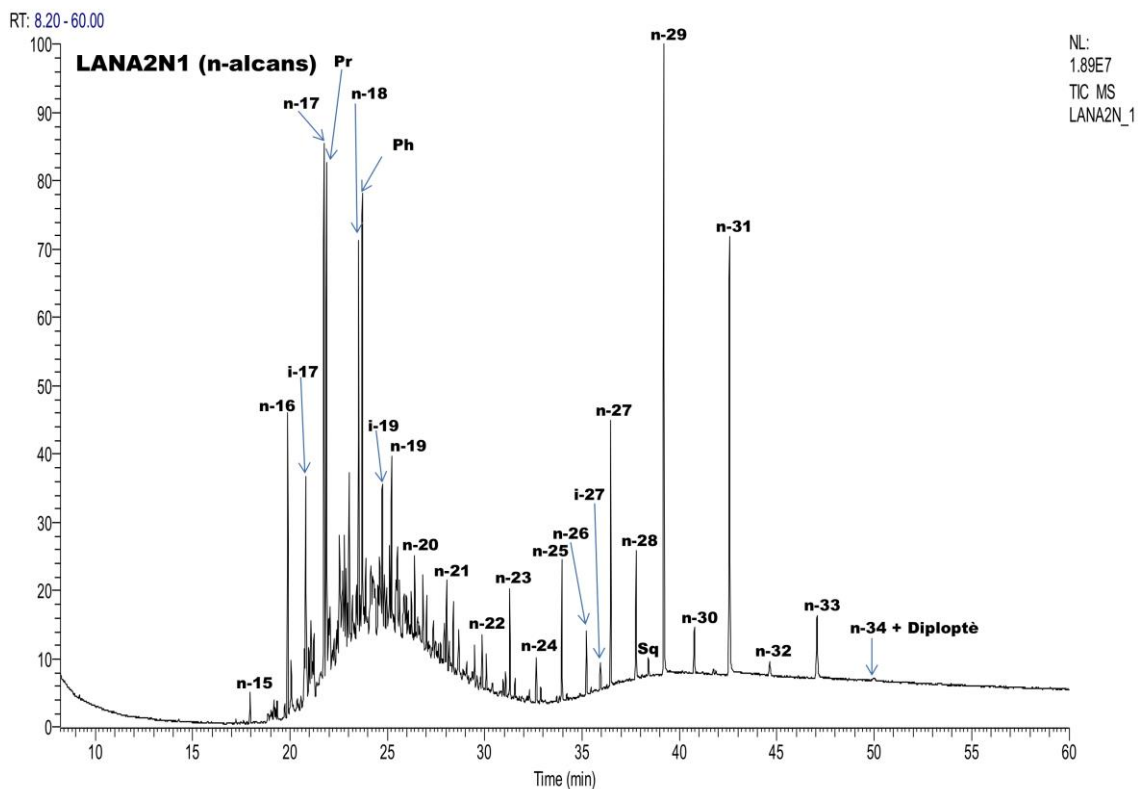


Figura 5.1.2.2. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra LANA2 on s'indiquen els compostos principals identificats.

La mostra **LANA3** presenta una distribució on són majoritaris els n-alcans entre C27 i C31 i els homòlegs de cadena senar estan en concentracions molt més altes que els de cadena parell. L'esqualè es troba en una proporció alta (figura 5.1.2.3.).

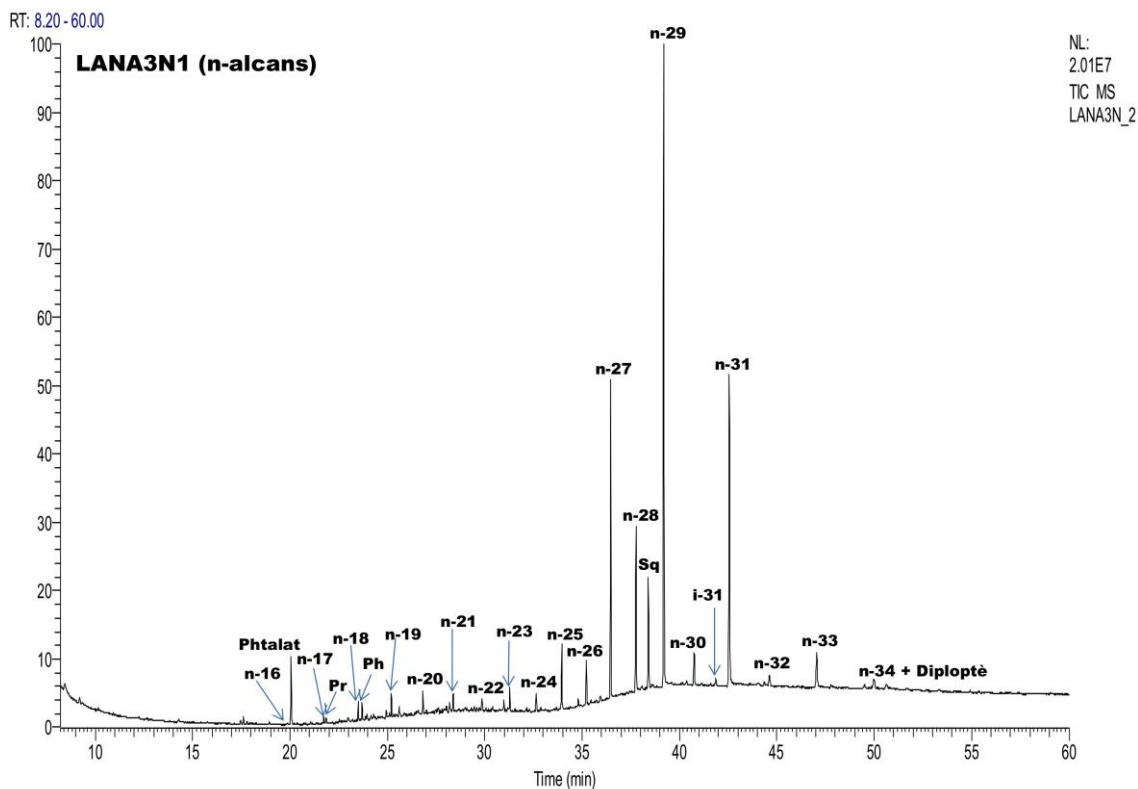


Figura 5.1.2.3. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra LANA3 on s'indiquen els compostos principals identificats.



La mostra **LANA4** té, en contrast amb les anteriors, un predomini dels n-alcans entre C16 i C24 sense preferència dels n-alcans amb longitud de cadena parell/senar. El pristà i el fità es troben en concentracions importants i, com és habitual en la distribució d'aquests n-alcans, també s'observa una mescla de compostos no resolta que elueix a la mateixa zona cromatogràfica que aquests n-alcans de cadena curta.

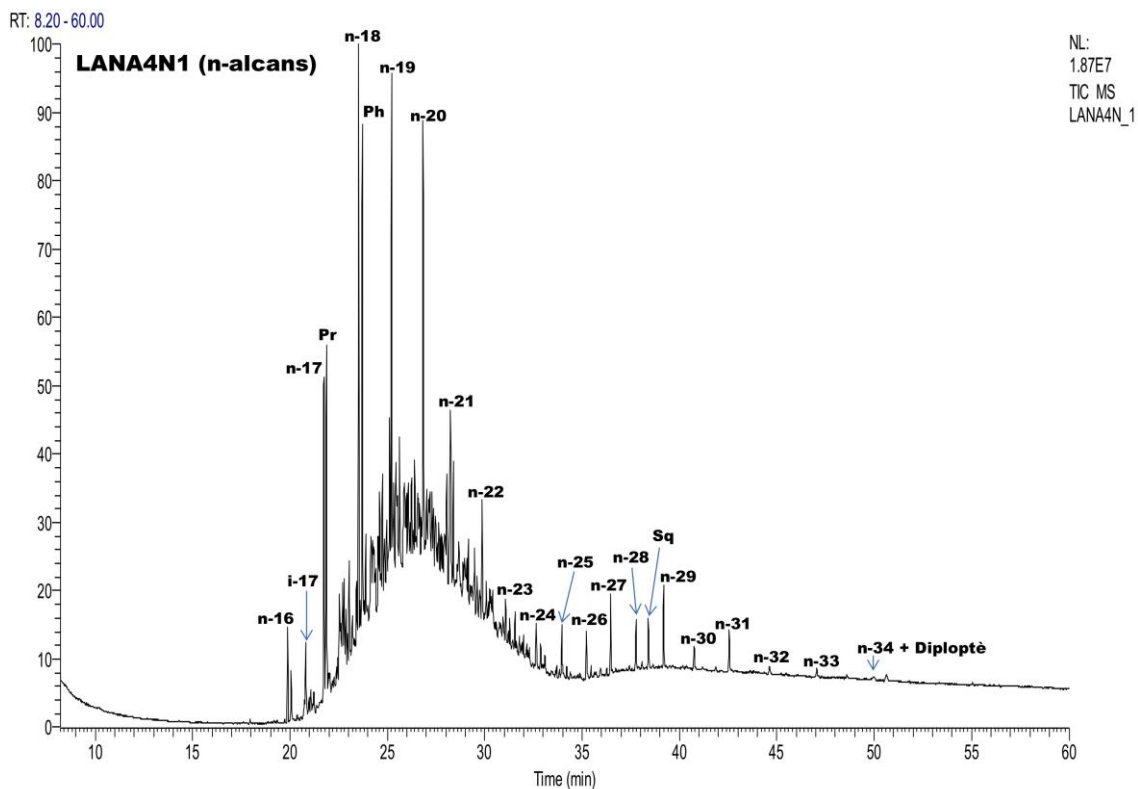


Figura 5.1.2.4. Cromatograma de la fracció d'hidrocarburs de la mostra LANA4 on s'indiquen els compostos principals identificats.

### 5.1.3. AJEJ

L'única mostra d'aquest jaciment presenta una distribució dominada pels n-alcans entre C25 i C33 amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena senar.

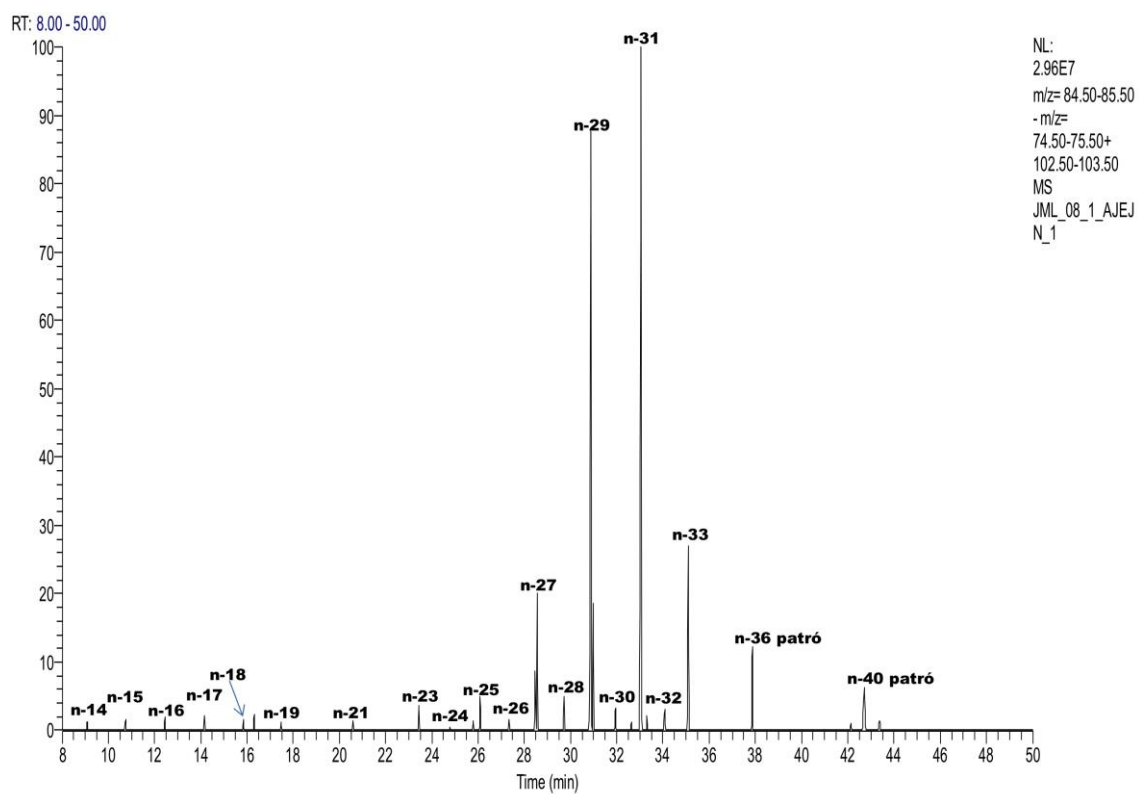


Figura 5.1.3.1. Fragmentograma ( $m/z$  85, hidrocarburs) de la fracció neutra de la mostra AJEJ on s'indiquen els compostos identificats principals.



## 5.2. ALCOHOLS

### 5.2.1. TÚNEL VII

#### *Episodi H.*

Les mostres AC1(EC1B290), AC2, AC2G, AC3, i AC4(EC4), presenten algunes diferències. La mostra AC1(EC1B290) (figura 5.2.1.1.) té una composició molt diferent. Hi ha una distribució d'alcohols amb predomini parell i màxims a C22. Després s'observa una distribució d'esterols en proporció abundant, amb predomini del colest-5-en-3 $\beta$ -ol, proporció molt alta del cholestan-3  $\beta$ -ol i en menor mesura sitosterol i sitostanol.

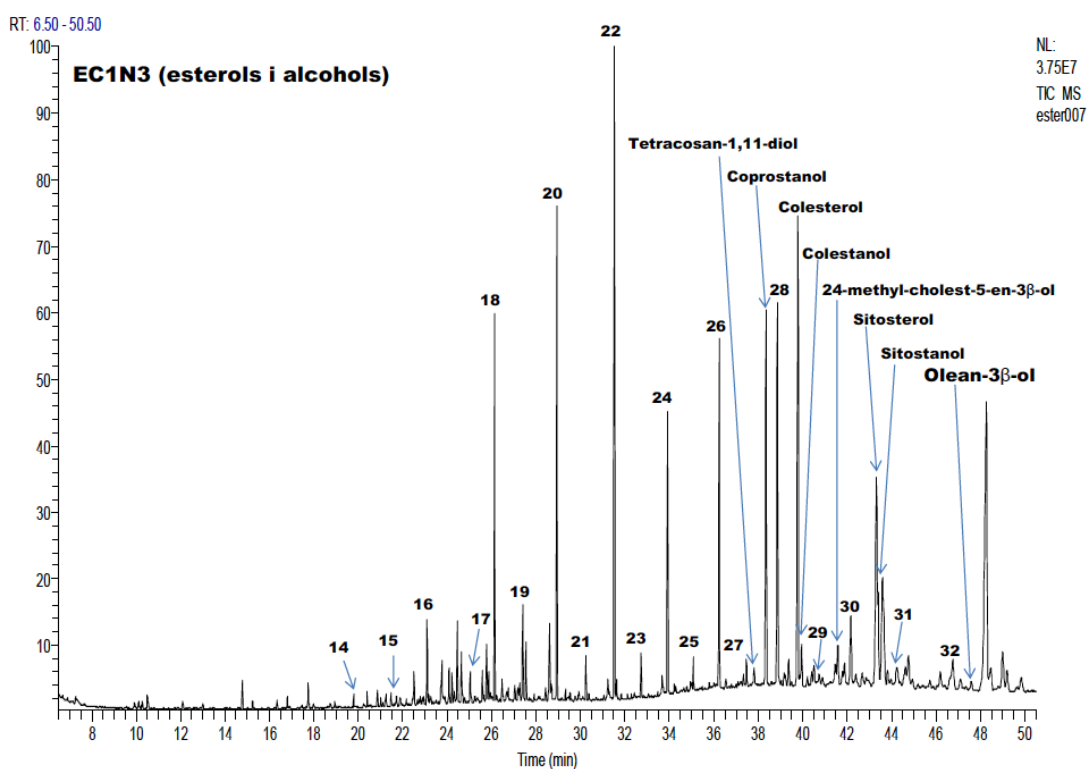


Figura 5.2.1.1. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC1(EC1B290) amb els compostos principals identificats.

Les mostres AC2 (figura 5.2.1.2.) i AC4(EC4) (figura 5.2.1.5.) es caracteritzen per una distribució única d'alcan-1-ols entre C<sub>17</sub> i C<sub>30</sub> amb predomini dels de longitud de cadena parell amb un màxim a C<sub>28</sub>. Aquesta distribució també té una proporció molt alta de nonadecan-1-ol i heptadecan-1-ol. En aquest marge d'homòlegs no hi ha preferència parell-senar. A més, aquestes mostres tenen una contribució de  $\beta$ -sitosterol important.

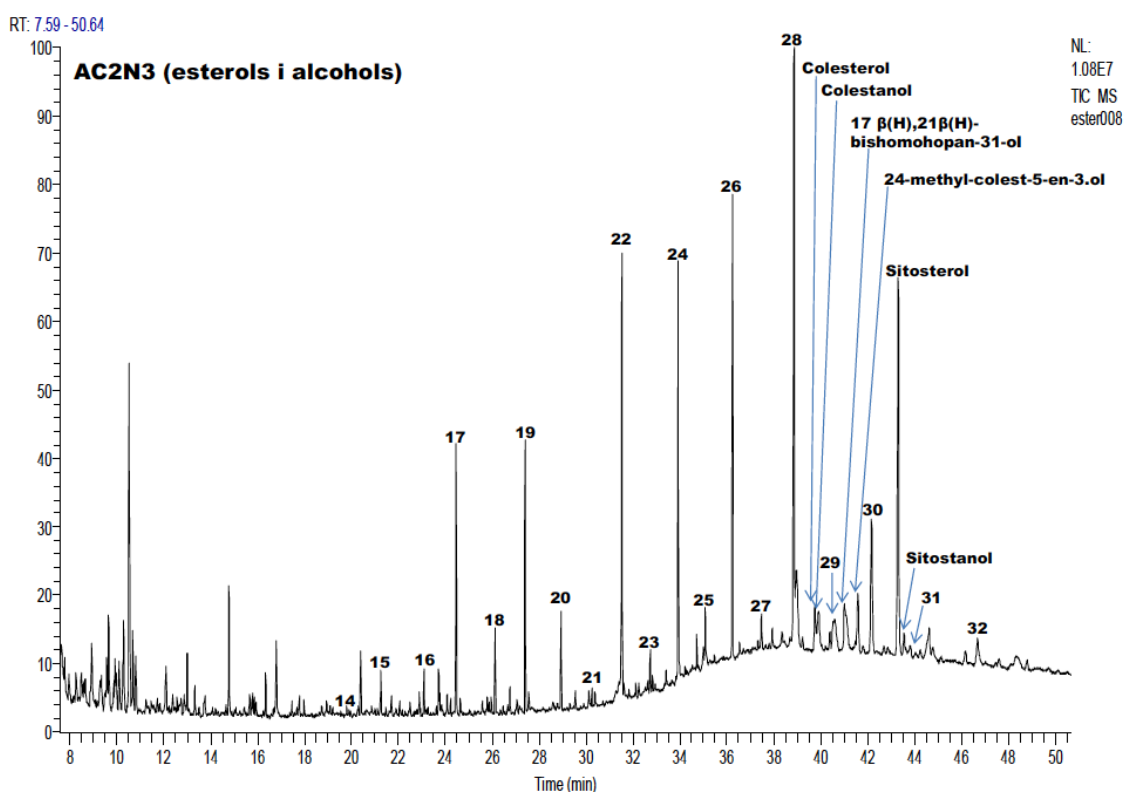


Figura 5.2.1.2. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC2 amb els compostos principals identificats.

La mostra AC2G (figura 5.2.1.3.) presenta una distribució clarament bimodal amb un mode de cadena curta entre C<sub>16</sub> i C<sub>24</sub> i màxim a C<sub>22</sub>. Aquest mode té un predomini parell clar però també s'observa entremig una distribució de n-alcan-1-ols amb predomini senar entre C<sub>14</sub> i C<sub>21</sub>. Aquesta distribució també té una quantitat d'isòmers dels n-alcan-1-ols important. Per altra banda, el mode superior comprèn els C<sub>24</sub>-C<sub>32</sub> n-alcan-1-ols amb fort predomini imparell i màxim a C<sub>26</sub>. En aquest mode també elueixen els esterols, concretament coprostanol, colesterol, colestanol, β-sitosterol i β-sitostanol.

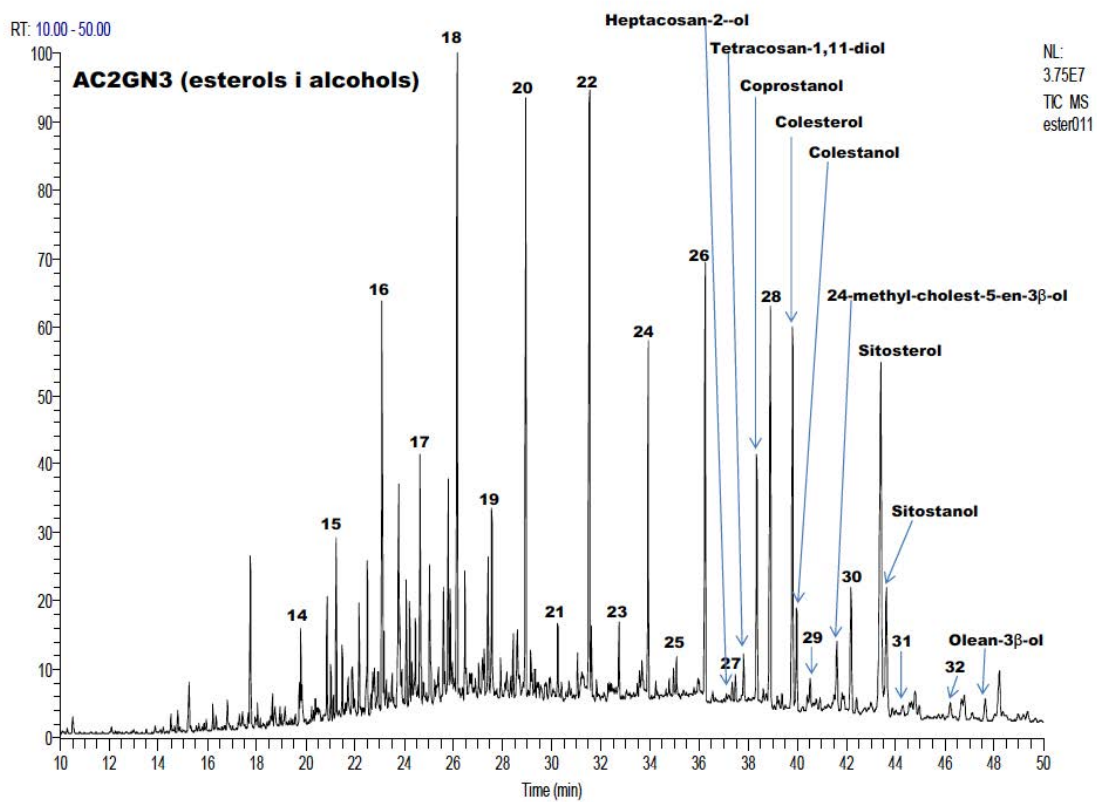


Figura 5.2.1.3. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC2G amb els compostos principals identificats.

La mostra AC3 s'assembla (figura 5.2.1.4.) bastant a la mostra AC4(EC4) (figura 5.2.1.5) pel contingut de n-alcan-1-ols en l'interval C14-C32. També té unes concentracions altes de C<sub>17</sub> i C<sub>19</sub> que fan que en el mode C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub> no hi hagi preferència parell-imparell.

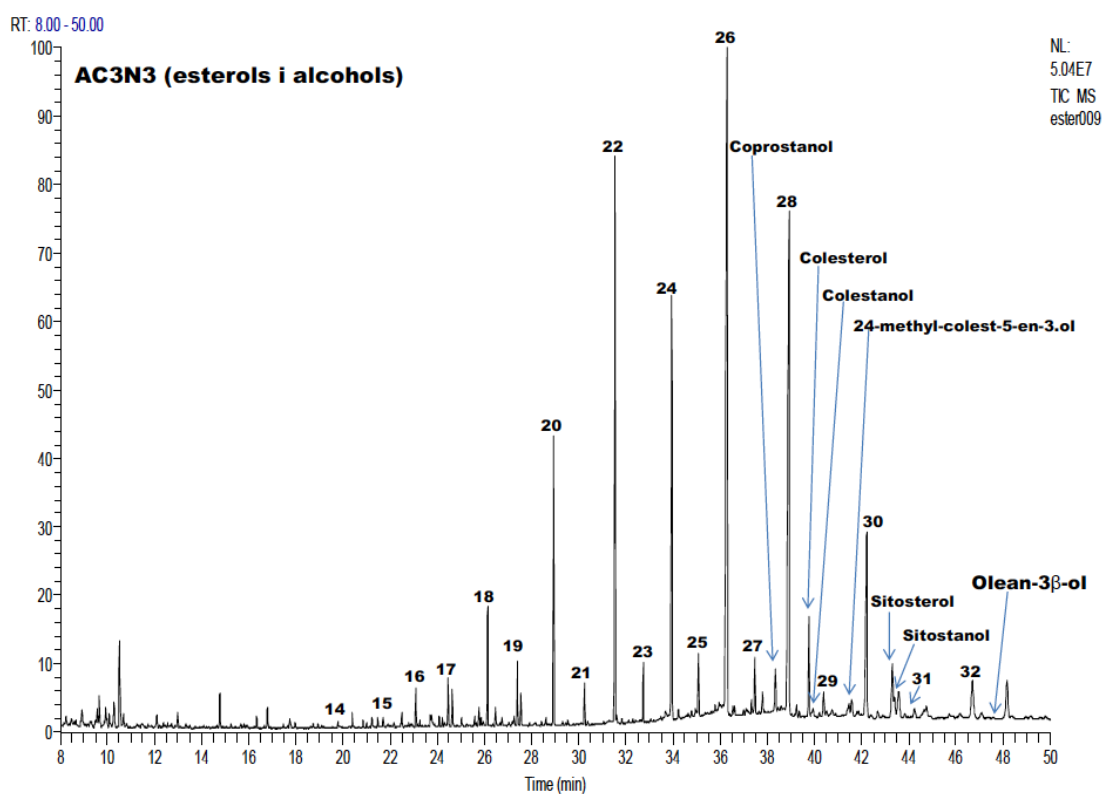


Figura 5.2.1.4. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC3 amb els compostos principals identificats.

En AC4 (EC4) el màxim es troba a C<sub>28</sub>, però no hi ha una gran diferència en intensitat respecte al compost C<sub>26</sub>. El contingut relatiu d'esterols també és baix. La proporció de  $\beta$ -sitosterol és una mica més alta que a la mostra AC3.

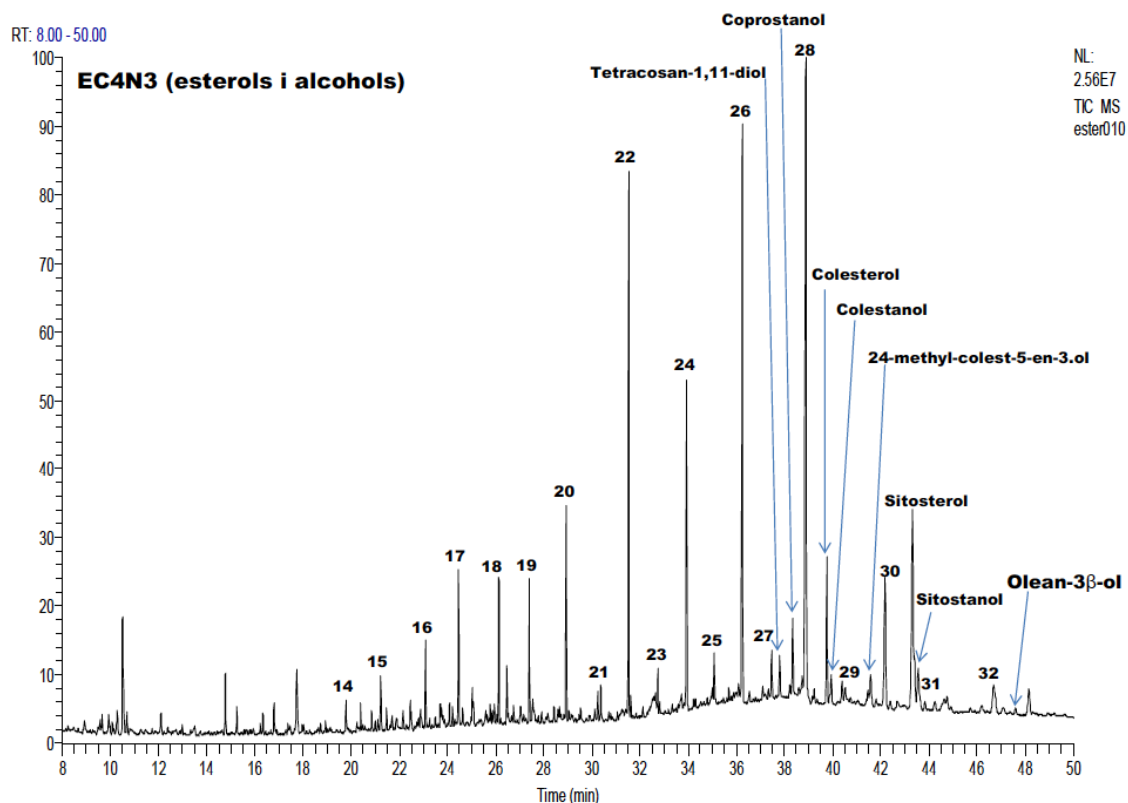


Figura 5.2.1.5. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC4(EC4) amb els compostos principals identificats.



## Episodi G

La mostra AC5 (figura 5.2.1.6.) presenta una distribució bimodal amb mode de cadena curta entre C<sub>15</sub> i C<sub>24</sub>, amb un màxim en C<sub>22</sub>, i una cadena llarga, més important, amb màxim a C<sub>26</sub>, tot i que l'homòleg C<sub>28</sub> també és important. En ambdós casos hi ha un predomini clar dels compostos parells.

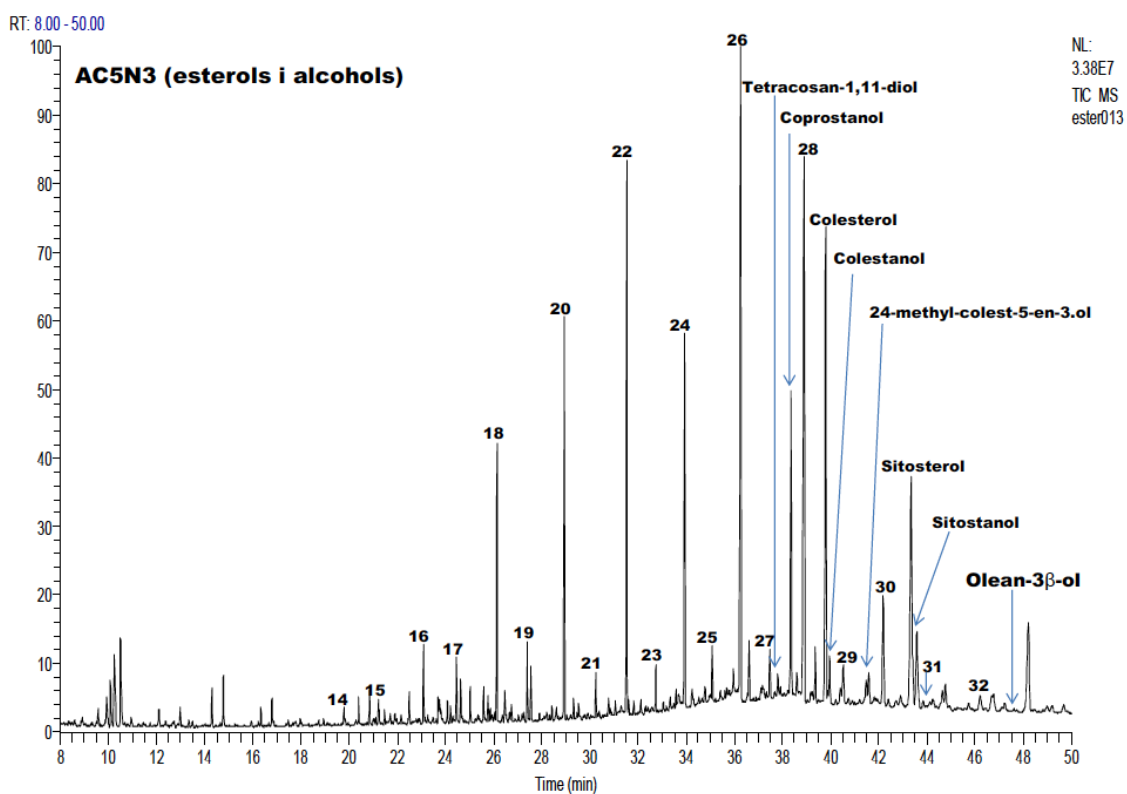


Figura 5.2.1.6. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC5 amb els compostos principals identificats.

### Episodi F

La mostra AC6 (figura 5.2.1.7.) presenta una distribució bimodal amb un mode entre C<sub>15</sub> i C<sub>24</sub> amb màxim a C<sub>22</sub> però una concentració de C<sub>19</sub> important. A la zona de pes molecular més alt predomina el C<sub>28</sub>. En aquesta zona el predomini dels n-alcan-1-ols de cadena parell és molt fort. Els esterols estan en concentracions molt més baixes que els n-alcan-1-ols.

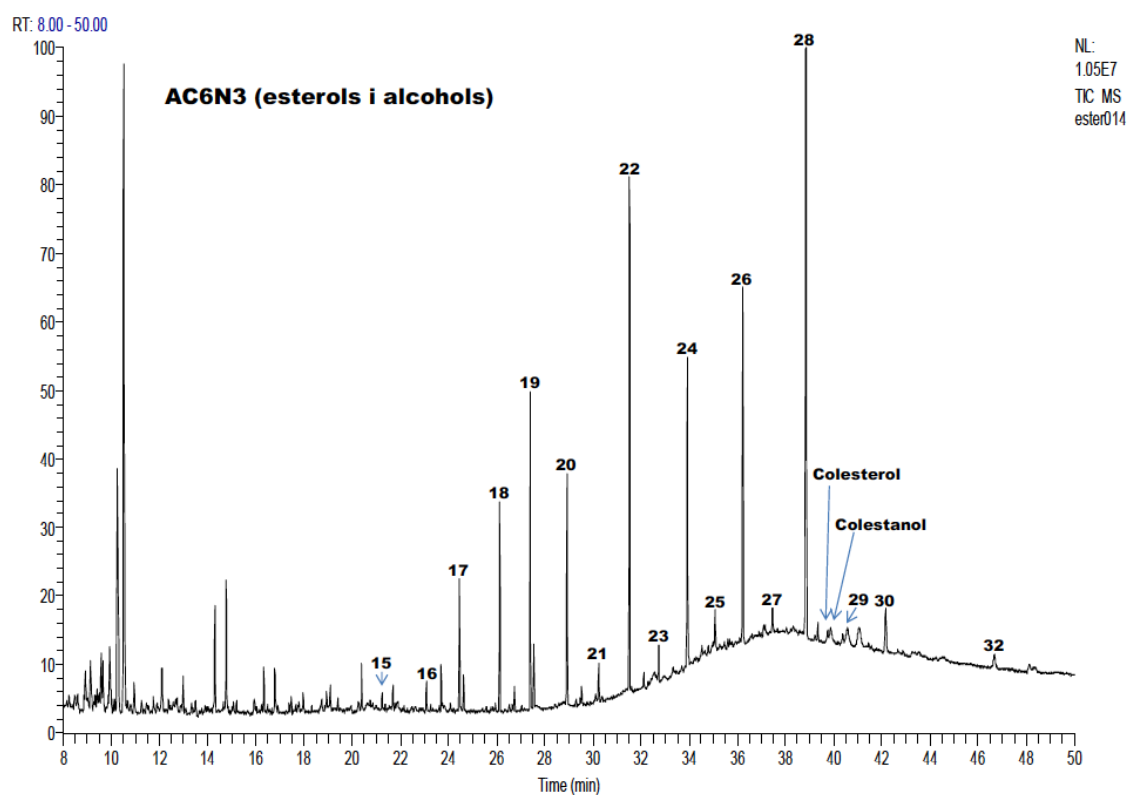


Figura 5.2.1.7. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC6 amb els compostos principals identificats.

### Episodi D

La mostra AC8 (figura 5.2.1.8.) té una distribució bimodal. En aquest cas els alcohols estan en concentració molt baixa. En el mode de menor pes molecular, C<sub>15</sub>-C<sub>21</sub>, predomina l'homòleg C<sub>19</sub> que és el que es troba en major proporció a tota la distribució. El C<sub>22</sub> es troba en concentracions relativament altes. En el mode de major pes molecular s'observa un predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell. Entre els esterols només es troba el  $\beta$ -sitosterol.

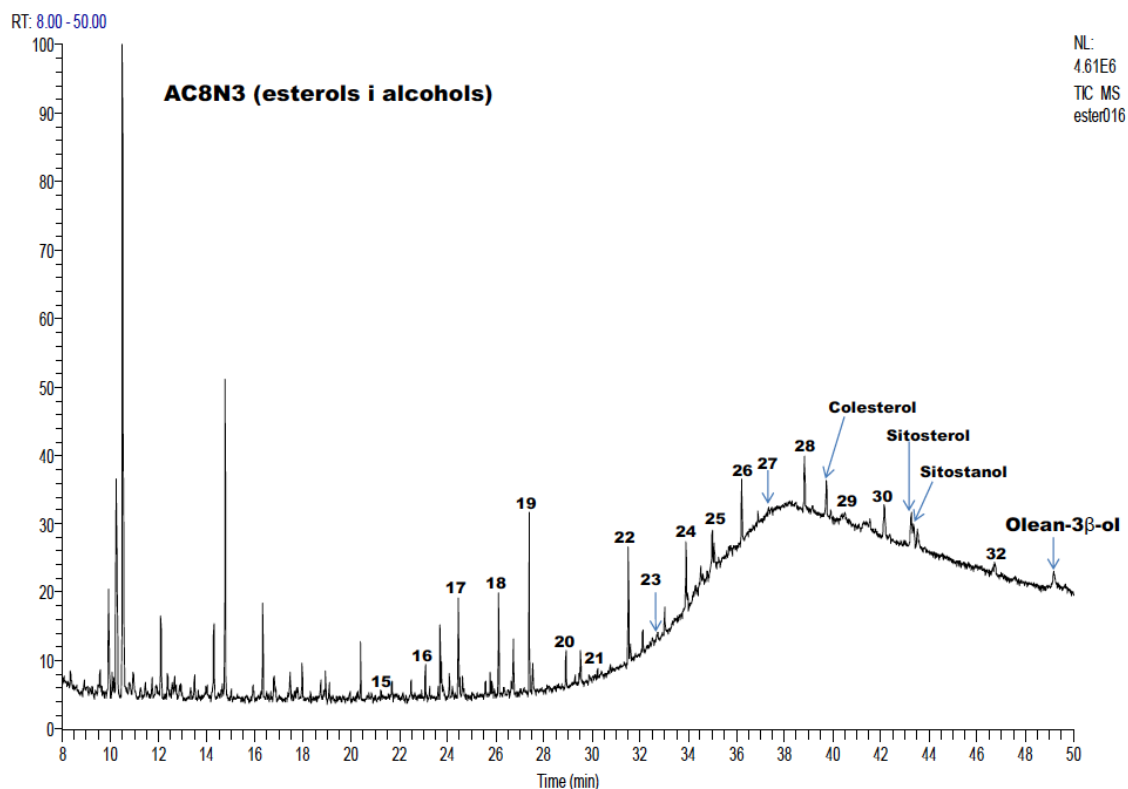


Figura 5.2.1.8. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC8 amb els compostos principals identificats.

### Episodi E

La mostra AC7 (figura 5.2.1.9.) presenta una distribució bimodal. El primer mode comprèn homòlegs entre C<sub>16</sub> i C<sub>21</sub>, amb predomini del C<sub>18</sub>. El segon mode constitueix una distribució entre el C<sub>22</sub> i C<sub>32</sub>. Predomina el C<sub>22</sub> però els homòlegs C<sub>28</sub> i C<sub>26</sub> també es troben en concentracions proporcionalment altes. Hi ha un predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell. Els esterols estan en concentracions molt baixes respecte els n-alcan-1-ols.

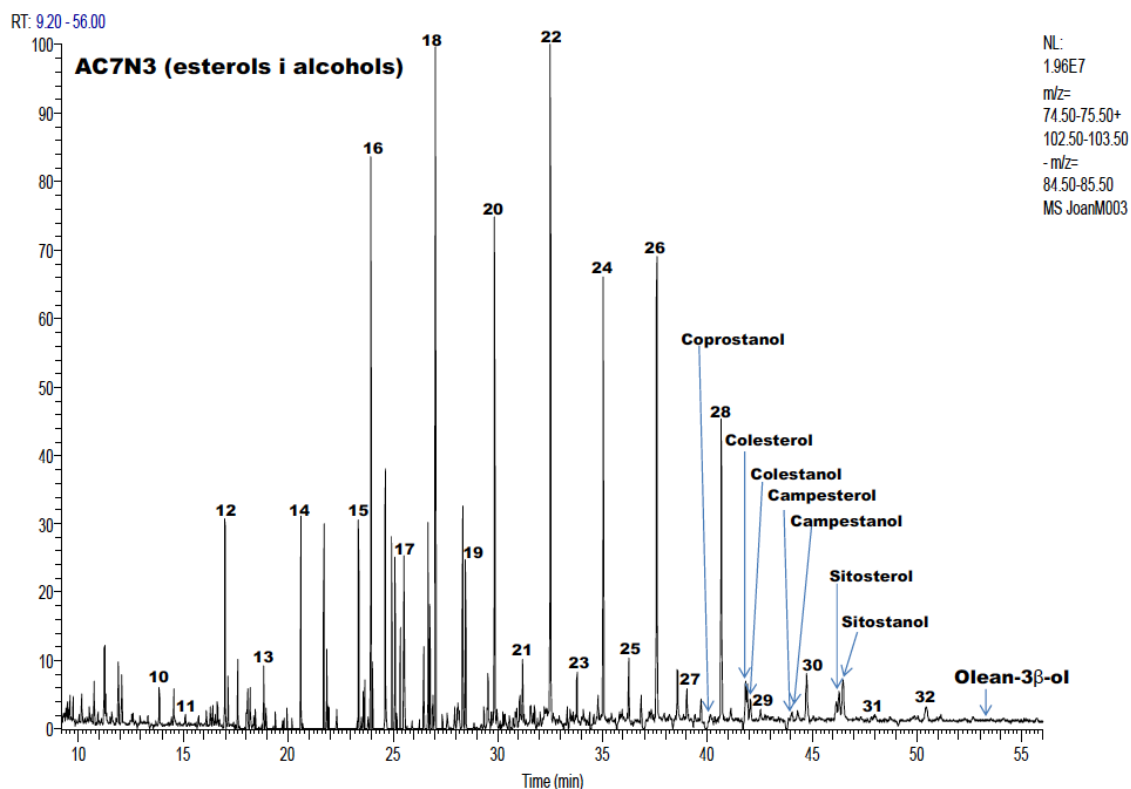


Figura 5.2.1.9. Fragmentograma m/z 75 de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC7 on s'indiquen els compostos principals identificats.

## Episodi C

La mostra AC9 (figura 5.2.1.10.) té una distribució bimodal amb un mode entre C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub> i l'altre entre C<sub>20</sub>-C<sub>32</sub>. La composició és molt diferent a la de les altres mostres. Hi ha un predomini important de l'homòleg C<sub>22</sub>. Entre els homòlegs C<sub>14</sub> i C<sub>26</sub> hi ha un predomini dels n-alcan-1-ols de cadena senar. L'homòleg C<sub>28</sub> també es troba en concentracions relatives elevades però molt menys que l'homòleg C<sub>22</sub>. Els esterols, representats pel colesterol i el  $\beta$ -sitosterol, es troben en concentracions elevades respecte als n-alcan-1-ols. El 5 $\alpha$ (H)-sitostan-3 $\beta$ -ol també es troba en concentracions significatives.

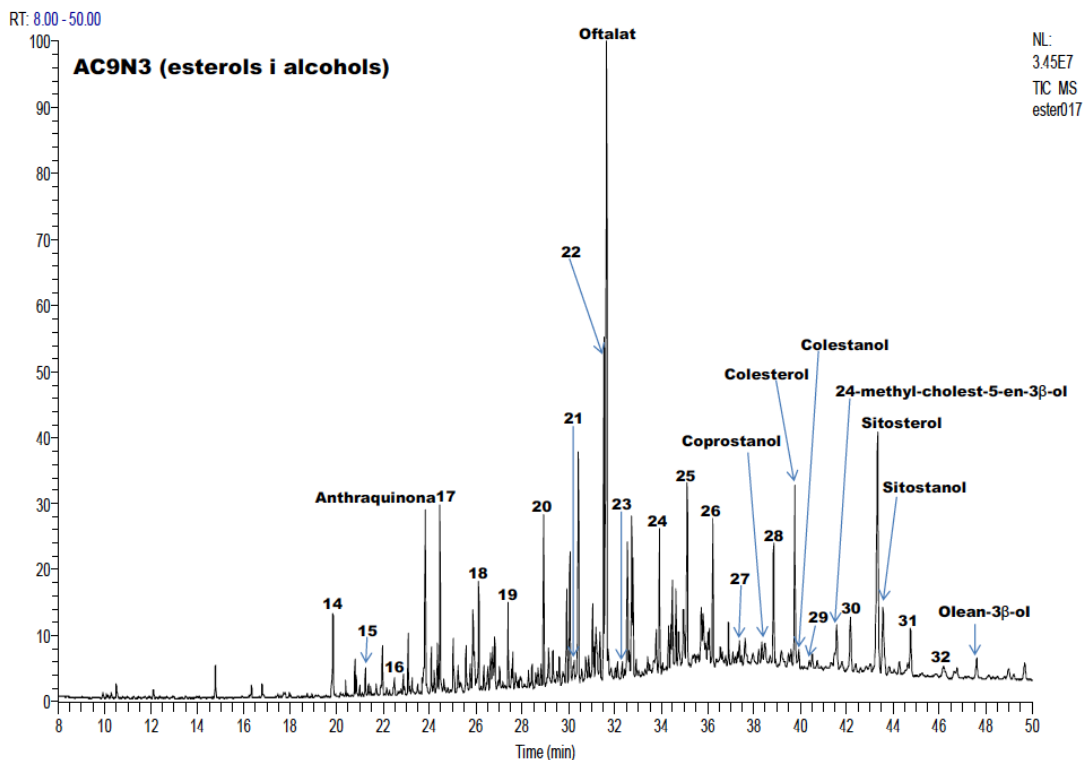


Figura 5.2.1.10. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC9 amb els compostos principals identificats.

### Episodi A/B

La mostra AC10 (figura 5.2.1.11.) té una distribució bimodal amb un mode entre C<sub>15</sub>-C<sub>21</sub> amb predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell i màxim a l'homòleg C<sub>18</sub> i un altre mode entre C<sub>22</sub> i C<sub>30</sub>, també amb predomini parell i màxim a l'homòleg C<sub>22</sub>. Els esterols estan en concentració alta en relació als n-alcan-1-ols. Predominen el colesterol, el  $\beta$ -sitosterol i el  $\beta$ -sitostanol.

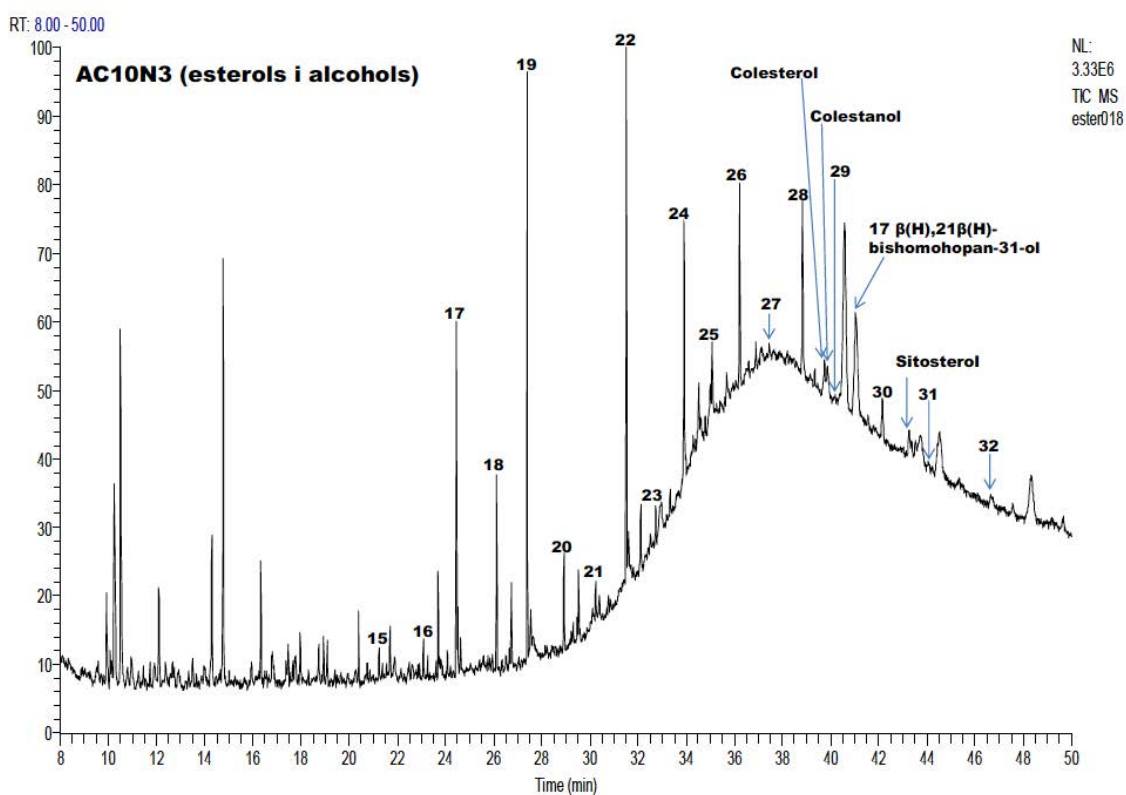


Figura 5.2.1.11. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra AC10 amb els compostos principals identificats.

### Mostra blanc (fora del fogar).

La mostra TUS, (figura 5.2.1.12.) té una distribució unimodal entre els homòlegs C<sub>13</sub>-C<sub>32</sub> de predomini dels n-alcan-1-ols de cadena parell i màxim a l'homòleg C<sub>26</sub>. Els esterols es troben en concentracions molt altes respecte als n-alcan-1-ols. Predomina el coprostanol i també són compostos molt abundants el colesterol, colestanol, β-sitosterol i β-sitostanol.

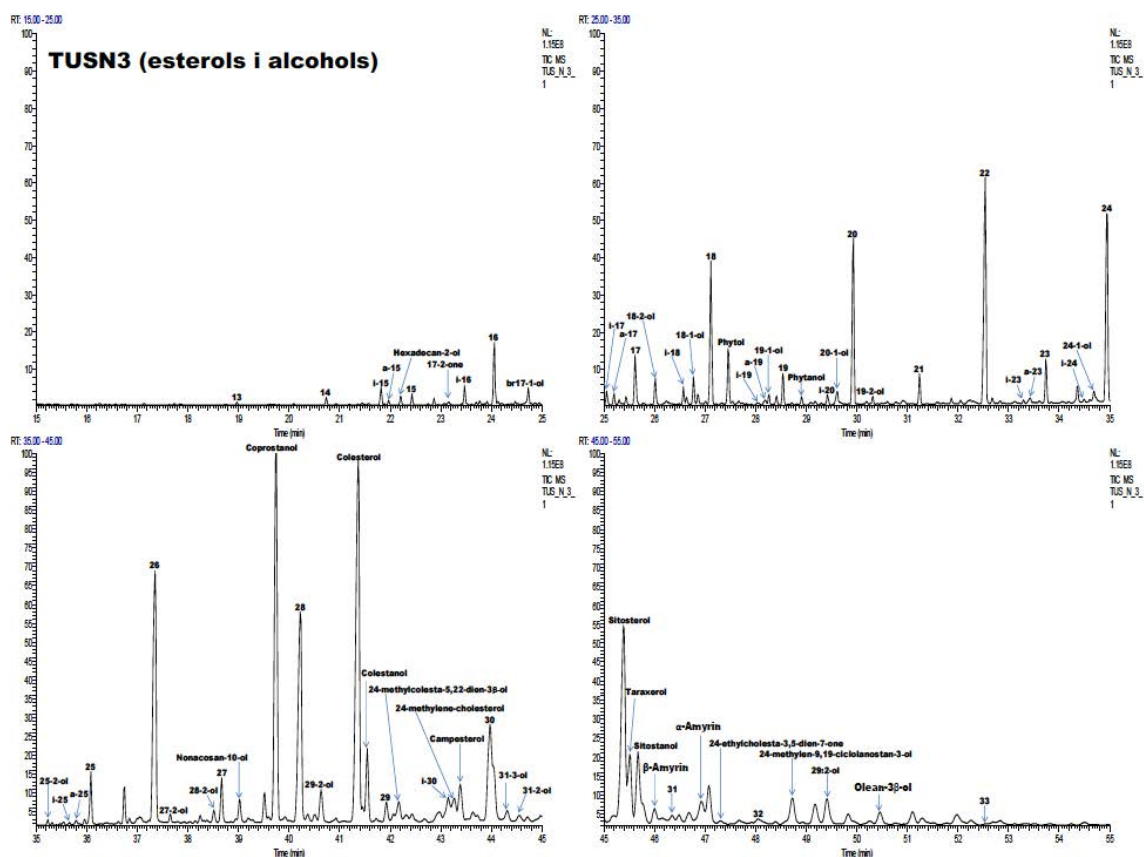


Figura 5.2.1.11. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra TUS amb els compostos principals identificats.

## 5.2.2. LANASHUAIA

Les mostres analitzades al jaciment de Lanashuaia han tingut unes concentracions d'alcohols i esterols molt baixes. Per exemple, a LANA2 no s'ha aconseguit identificar cap compost.

La mostra **LANA1** té una distribució unimodal entre C<sub>22</sub> i C<sub>32</sub>, fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell i màxim a l'homòleg C<sub>26</sub>. Els esterols estan en concentració molt baixa respecte als n-alcan-1-ols. En canvi, alguns triterpenoides tenen una concentració relativa molt alta, per exemple el taraxerol.

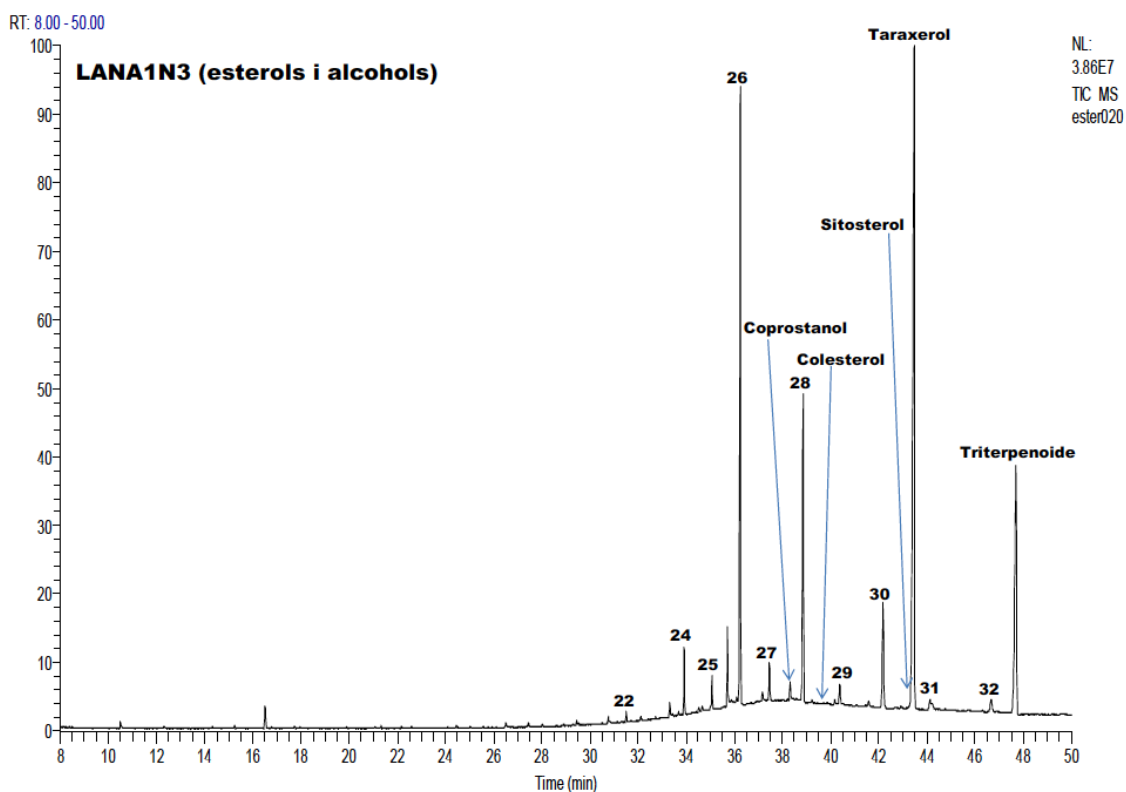


Figura 5.2.2.1. Cromatograma de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra LANA1 amb els compostos principals identificats.



**LANA3**, presenta una distribució bimodal molt poc marcada, amb una petita cadena curta entre C<sub>16</sub> i C<sub>23</sub>, amb un màxim en C<sub>18</sub> i C<sub>22</sub>, i una cadena llarga principal entre C<sub>24</sub> i C<sub>32</sub>, amb un màxim en C<sub>26</sub>, C<sub>30</sub> i C<sub>28</sub>, amb un clar predomini de la cadena parell.

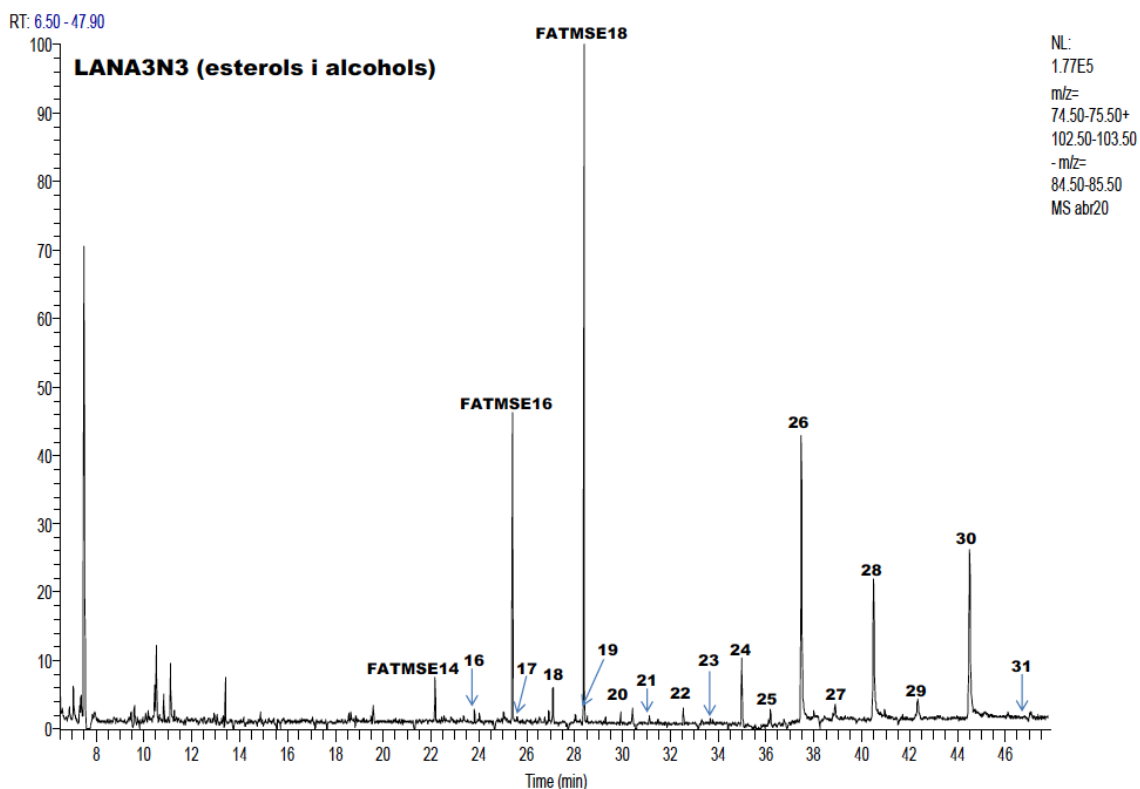


Figura 5.2.1.2. Fragmentograma m/z 75 de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra LANA3 on s'indiquen els compostos principals identificats.

**LANA4**, presenta una única distribució entre  $C_{18}$  i  $C_{31}$ , amb uns màxims en  $C_{22}$ ,  $C_{26}$  i  $C_{28}$ , amb un cert grau de degradació entre  $C_{25}$  i  $C_{31}$  tot i que predomina la cadena parell.

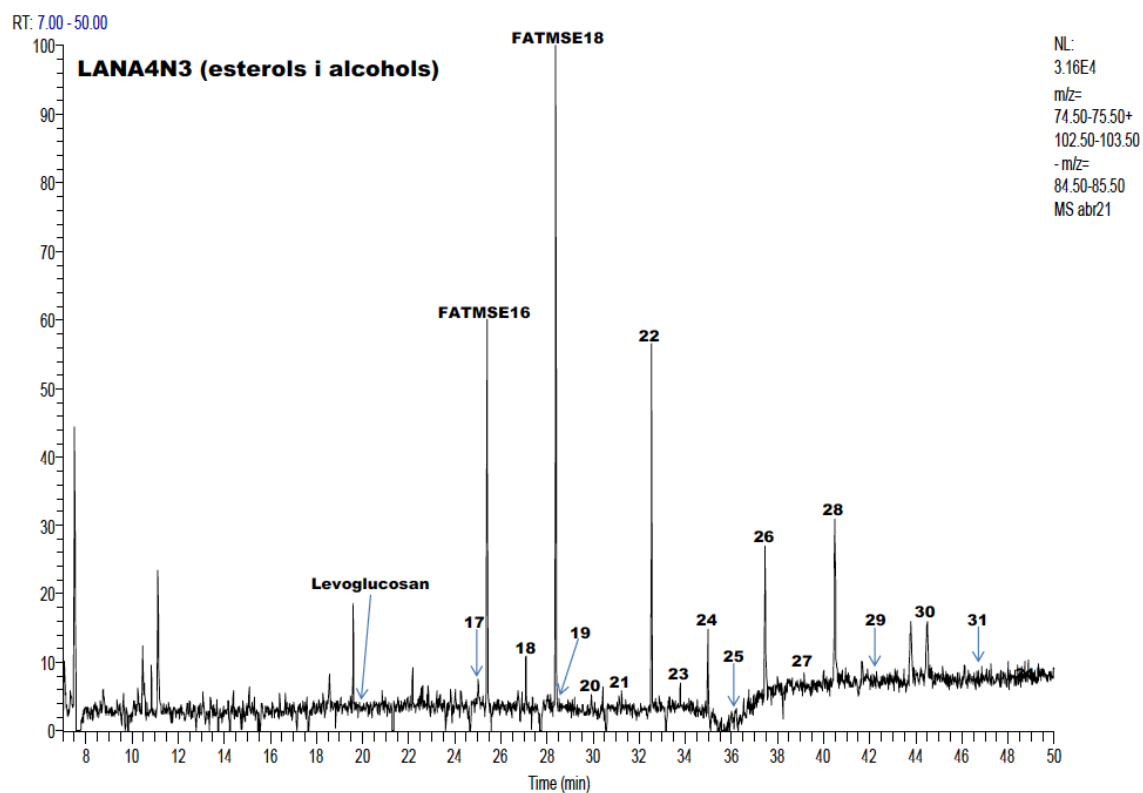


Figura 5.2.1.3. Fragmentograma  $m/z$  75 de la fracció 3 (alcohols i esterols) de la mostra LANA4 on s'indiquen els compostos principals identificats.

### 5.2.3. AJEJ

La mostra AJEJ (figura 5.2.3.1.) té una distribució bimodal amb un mode entre C<sub>14</sub> i C<sub>19</sub> i màxim a l'homòleg C<sub>18</sub>. Aquest mode té un lleuger predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell. Destaquen les concentracions relativament altes dels homòlegs de C<sub>17</sub> i C<sub>19</sub>. L'altre mode comprèn els homòlegs entre C<sub>20</sub> i C<sub>34</sub>, també té un fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell i el compost majoritari és el C<sub>22</sub>. Els esterols tenen concentracions relatives més baixes però destaca el  $\beta$ -sitosterol i el  $\beta$ -sitostanol.

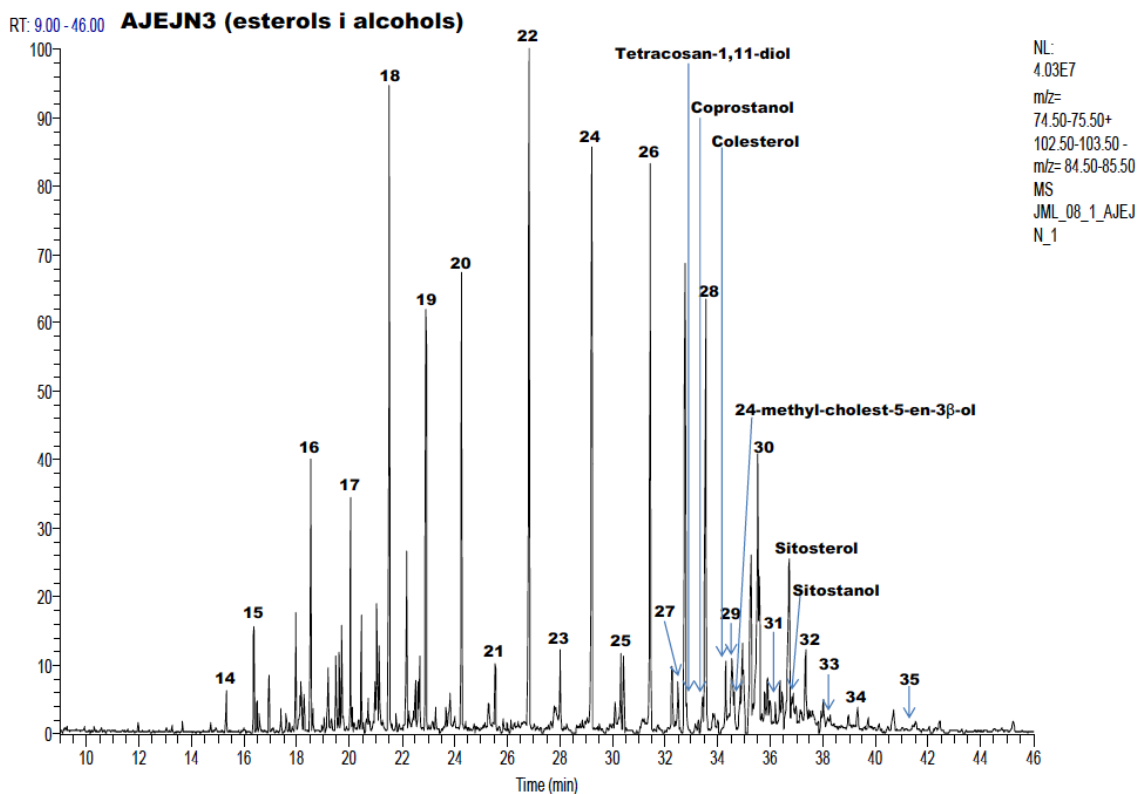


Figura 5.2.3.1. Fragmentograma ( $m/z$  75, alcohols i esterols) de la fracció neutra de la mostra AJEJ amb els compostos principals identificats

## 5.3. ESTEROLS

### 5.3.1. TÚNEL VII

#### *Episodi H*

Les mostres AC1(EC1B290), AC2, AC2G, AC3, i AC4(EC4) tenen diferències molt importants en la distribució d'esterols. Per una banda tenim la proporció relativa d'esterols respecte als n-alcan-1-ols. A la mostra AC3 (figura 5.2.1.4.) aquesta és on és més baixa. A la mostra AC4(EC4) (figura 5.2.1.5.) els esterols també es troben en una proporció relativa baixa però no tant com en l'anterior. A la resta de mostres la proporció relativa d'esterols és important. La mostra AC1(EC1B290) és la que té una proporció relativa d'esterols més alta (figura 5.2.1.1.).

Respecte a les distribucions d'esterols observades, la mostra AC2 (figura 5.2.1.2.) destaca per un gran predomini del  $\beta$ -sitosterol i quasi absència dels altres esterols. Aquest esterol també és predominant a la mostra AC4(EC4), tot i que en aquest cas el colesterol també es troba en una proporció important. En la resta de casos, mostres AC2G (figura 5.2.1.3.), AC3 i AC1(EC1B290) predomina el colesterol però amb una proporció alta de  $\beta$ -sitosterol i coprostanol. També hi ha una proporció important de  $\beta$ -sitosterol. El coprostanol es troba en una proporció important a la mostra AC1(EC1B290) on és més alt que el  $\beta$ -sitosterol i que molts n-alcan-1-ols.

#### *Episodi G*

La mostra AC5 (figura 5.2.1.6.) presenta una distribució d'esterols com les de les mostres AC2G, AC3 i AC1(EC1B290), amb predomini del colesterol. En aquest cas, el coprostanol és el segon esterol més abundant, com a la mostra AC1(EC1B290). Juntament amb el  $\beta$ -sitosterol també es troba una concentració elevada de  $\beta$ -sitosterol.

#### *Episodi F*

A la mostra AC6 (figura 5.2.1.7.) la proporció d'esterols respecte als n-alcan-1-ols és molt baixa. Aquests compostos no són representatius d'aquesta mostra.

### ***Episodi E***

La mostra AC8, com en el cas anterior, té una proporció d'esterols molt baixa que no en permeten deduir una informació a partir de la seva composició. S'observa només  $\beta$ -sitosterol a nivells detectables (veure figura 5.2.1.8.).

### ***Episodi D***

La mostra AC7 presenta una distribució on predominen a parts iguals el colesterol/colestanol i el sitostanol/sitosterol. El coprostanol apareix en una proporció molt inferior (veure figura 5.2.1.9.).

### ***Episodi C***

La mostra AC9 presenta una distribució d'esterols semblant a la de la mostra AC4(EC4), amb predomini del  $\beta$ -sitosterol i en segon lloc una quantitat de colesterol important. El  $\beta$ -sitosterol també es troba en proporció significativa i el coprostanol està en proporcions relatives molt baixes. Aquesta darrera característica representa una diferència entre les mostres AC9 i AC4(EC4) per la proporció significativa d'aquest esterol a AC4(EC4)(veure figura 5.2.1.10.).

### ***Episodi A/B***

A la mostra AC10 les concentracions d'esterols són molt baixes. No proporcionen una informació significativa. El colesterol i el  $\beta$ -sitosterol es troben en concentracions semblants (veure figura 5.2.1.11.).

### ***Mostra blanc (fora del fogar)***

Aquesta mostra TUS té una distribució semblant a la de la mostra AC1(EC1B290), però amb una proporció de coprostanol encara més alta. Aquest és l'esterol majoritari. En segon lloc, es troba el colesterol i després el  $\beta$ -sitosterol i en proporció significativa el  $\beta$ -sitostanol (figura 5.2.1.12.).

### **5.3.2. LANASHUAIA**

La mostra **LANA1** presenta una distribució on els esterols es troben en concentracions molt baixes i és difícil extreure'n informació. El coprostanol sembla l'esterol majoritari (veure figura 5.2.2.1.). La resta de mostres de Lanashuaia presenten un nivell d'esterols a nivell de traces, semblant al que ha passat amb els alcohols.

### **5.3.3. AJEJ**

La mostra AJEJ (figura 5.2.3.1.) té una distribució d'esterols semblant a la de l'AC2, amb gran predomini de  $\beta$ -sitosterol i, en segon lloc,  $\beta$ -sitostanol. Els esterols de 27 àtoms de carboni es troben en proporcions molt baixes.



## 5.4. ÀCIDS

### 5.4.1. TÚNEL VII

#### *Episodi H*

Les mostres AC1(EC1B290) (figura 5.4.1.1.), AC2 (figura 5.4.1.2.), AC3 (figura 5.4.1.4.), i AC4(EC4) (figura 5.4.1.5.) tenen una distribució semblant que contrasta amb la composició de la mostra AC2G (5.4.1.3.). En aquestes quatre mostres predomina l'àcid hexadecanoic i alguns insaturats (hexadec-5-enoic i hexadec-7-enoic) i també es troben en concentració relativa important els àcids octadecanoic i els insaturats d'aquest homòleg, és a dir, els àcids octadec-7-enoic i octadec-9-enoic. A més d'aquests també es troben en proporcions relatives importants diversos àcids de disset àtoms de carboni com el heptadecanoic, diversos heptadecenoics i l'iso- i anteiso- heptadecanoics.

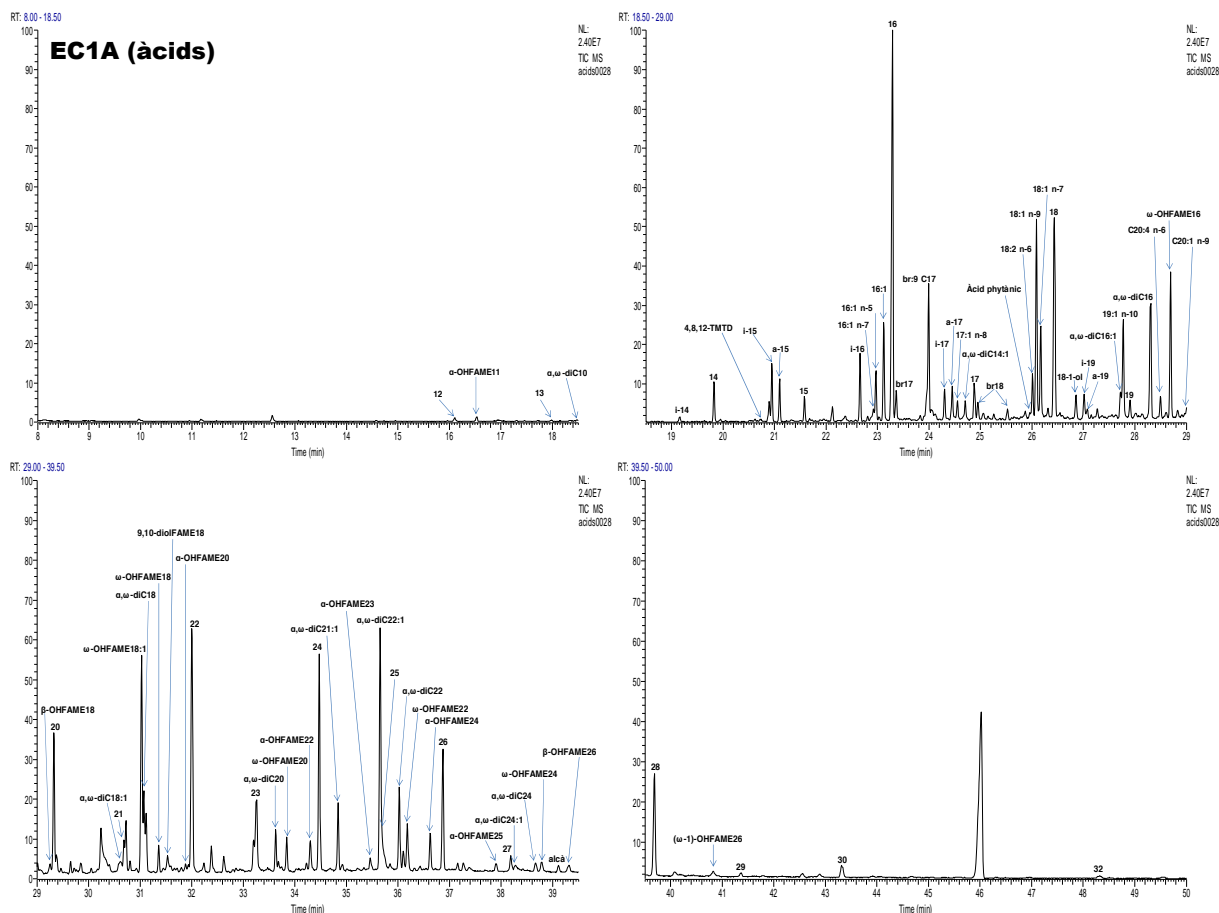


Figura 5.4.1.1. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC1(EC1B290) amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

De forma semblant també es troba l'àcid n-pentadecanoic i els isòmers iso i anteiso. També es troba l'àcid tetradecanoic i l'isòmer iso. Un altre àcid trobat en aquestes



distribucions és l'àcid nonadecanoic i, en algunes mostres, l'àcid nonade-10-enoic. Entre els àcids de longitud de cadena més llarga es troba una distribució d'àcids linials saturats entre C<sub>20</sub> i C<sub>30</sub> amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell. Aquesta distribució va acompanyada d'àcids dicarboxílics, els homòlegs C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>, alguns d'ells insaturats (C<sub>16:1</sub>, C<sub>18:1</sub>, C<sub>22:1</sub> i C<sub>24:1</sub>).

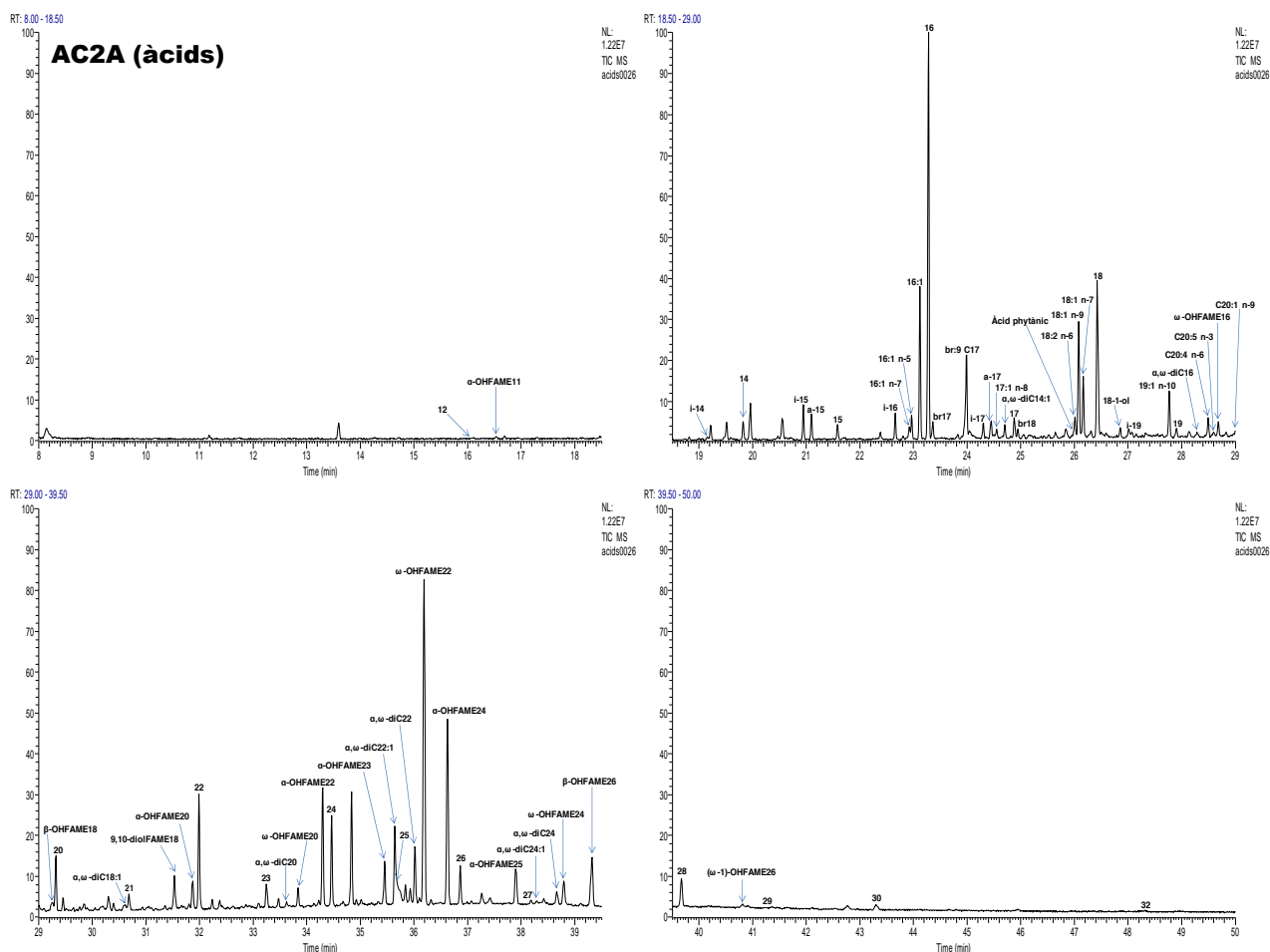


Figura 5.4.1.2. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC2 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

També es troben àcids hidroxilats com els àcids  $\alpha$ -tetradecanoic,  $\alpha$ -hidroxitetradecanoic i  $\alpha$ -hidroxipentacosanoic o el grup d'àcids  $\beta$ -hidroxilats, com el  $\beta$ -hidroxihexacosanoic. En alguns àcids carboxílics hidroxilats no s'ha pogut determinar la posició del grup hidroxil a la cadena, aquest és el cas de dos àcids hidroxilats de C<sub>22</sub> i C<sub>24</sub> àtoms de carboni.

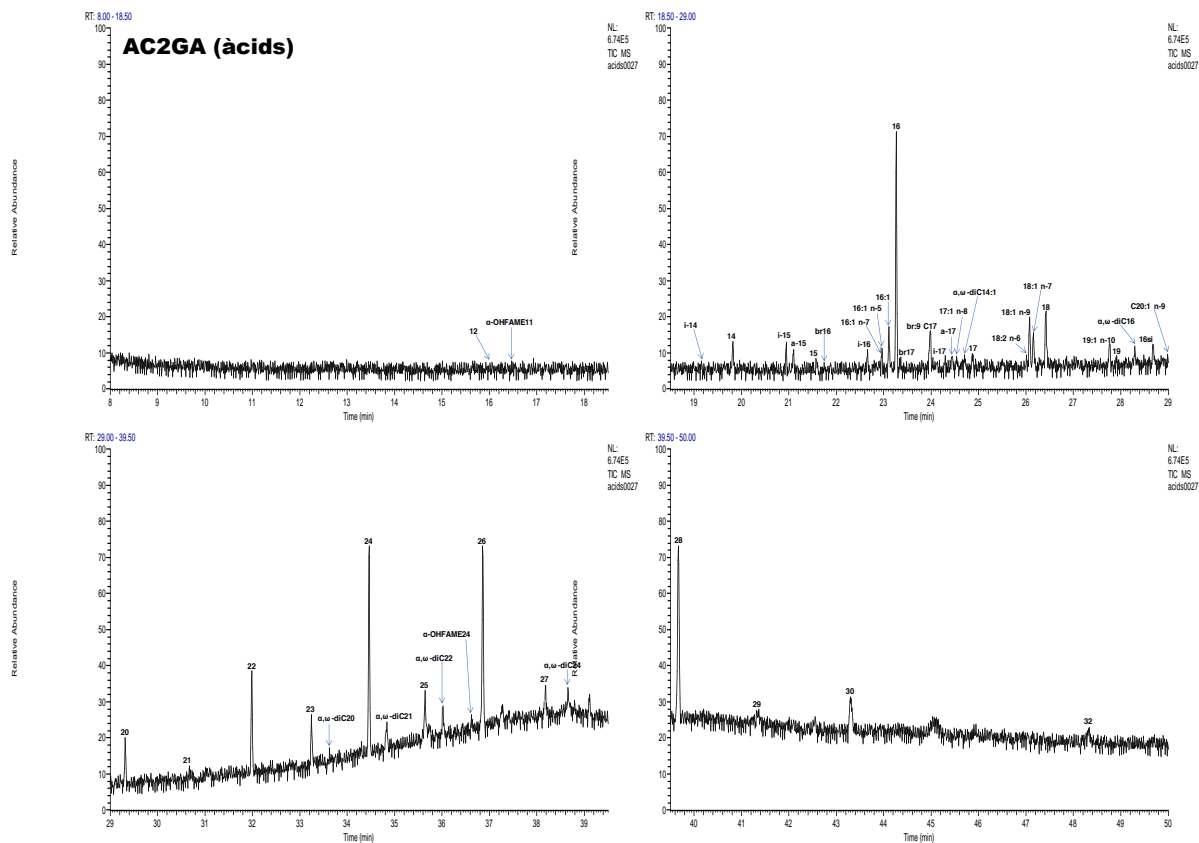


Figura 5.4.1.3. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC2G amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

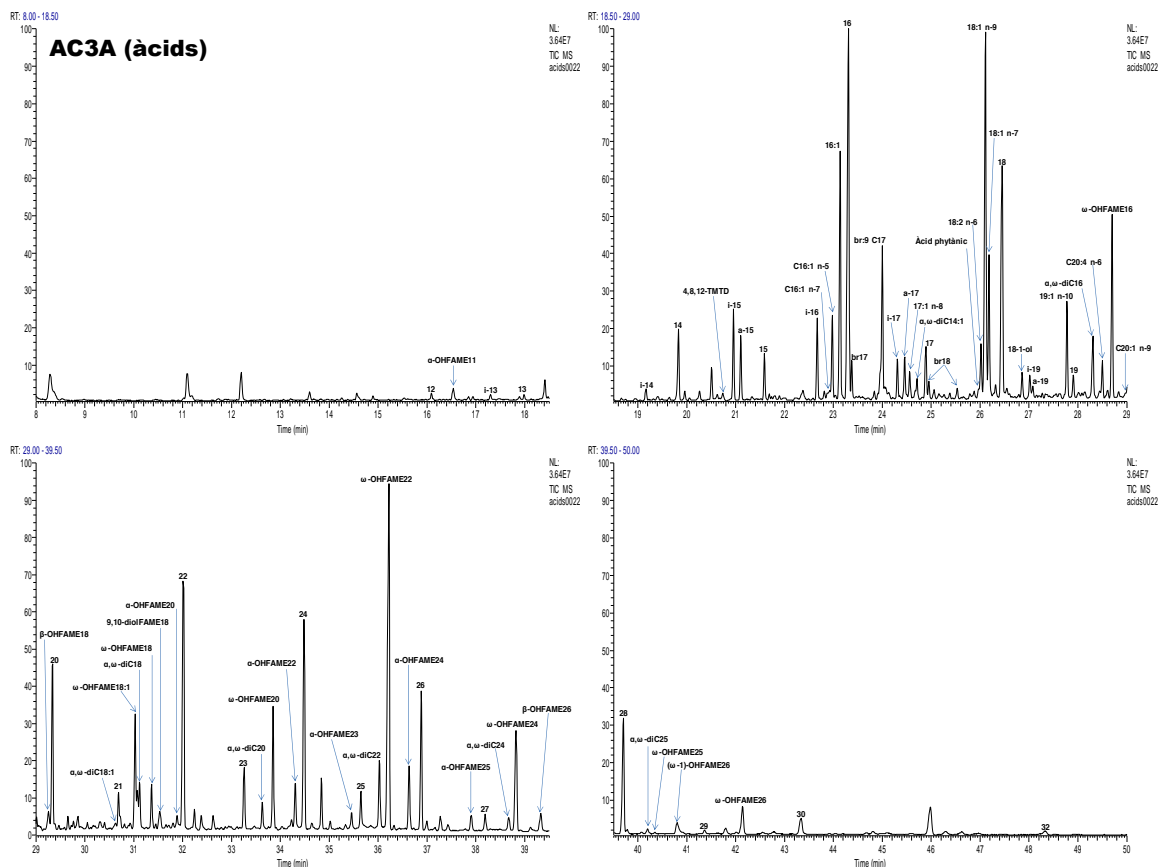


Figura 5.4.1.4. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC3 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.



## Episodi G

La mostra AC5 (figura 5.4.1.6.) té una distribució d'àcids carboxílics molt simple, on només es troben alguns àcids linials saturats entre C<sub>22</sub> i C<sub>32</sub> àtoms de carboni. A nivell de traces s'observen àcids dicarboxílics de 20, 22 i 24 àtoms de carboni. Aquesta distribució és semblant a la de la mostra AC2G.

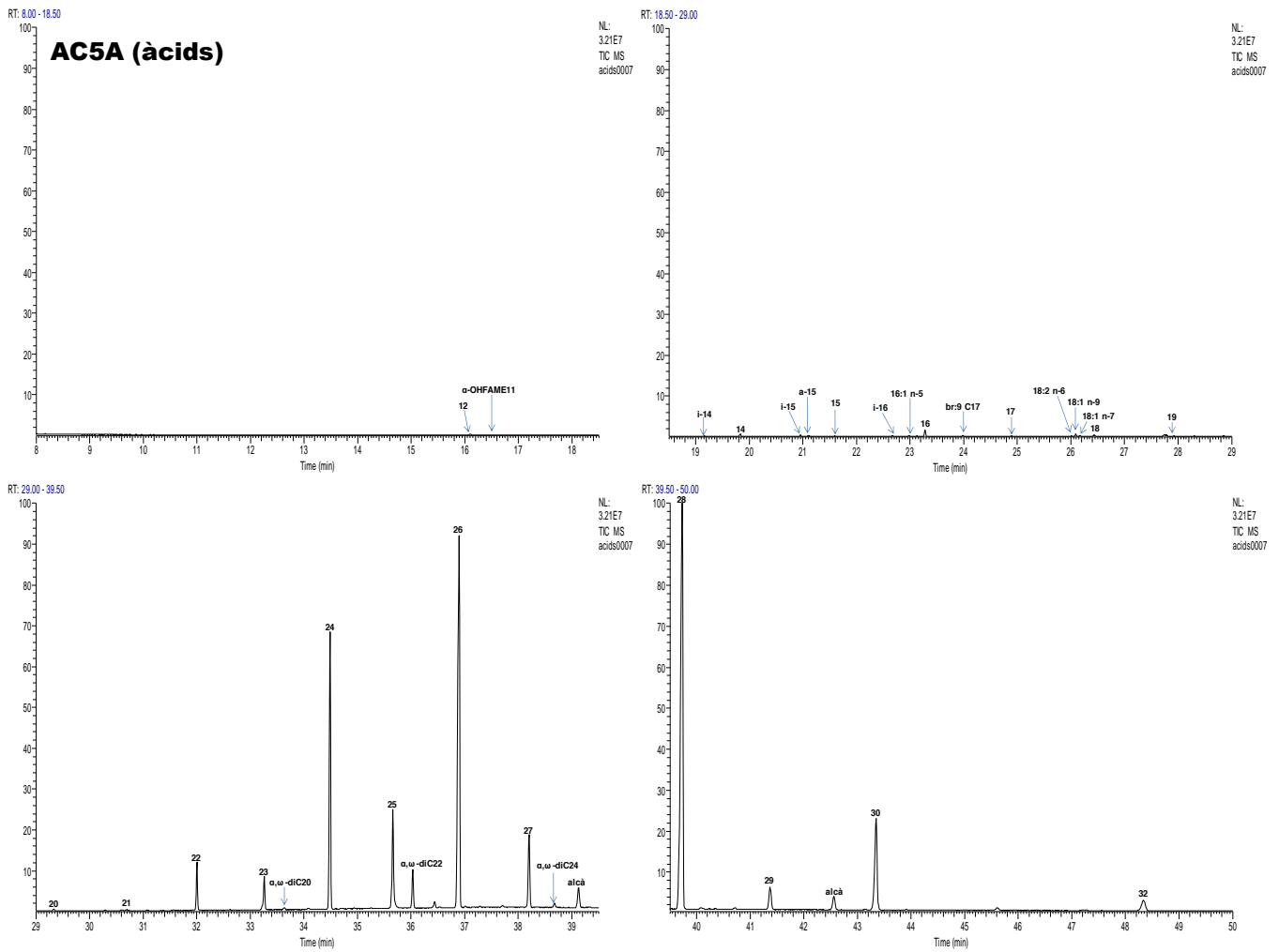


Figura 5.4.1.6. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC5 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

## Episodi F

La mostra AC6 (figura 5.4.1.7.) té una distribució d'àcids carboxílics amb predomini dels compostos saturats respecte als insaturats, excepte pel que fa a l'àcid octadec-9-enoic i alguns isòmers d'aquest àcid. Entre els àcids carboxílics linials s'observa un predomini de l'àcid n-tetracosanoic, que és indicatiu d'aportacions de plantes superiors. També es troben en quantitats significatives els àcids dicarboxílics, fonamentalment l'àcid  $\alpha,\omega$ -docosanodicarboxílic.

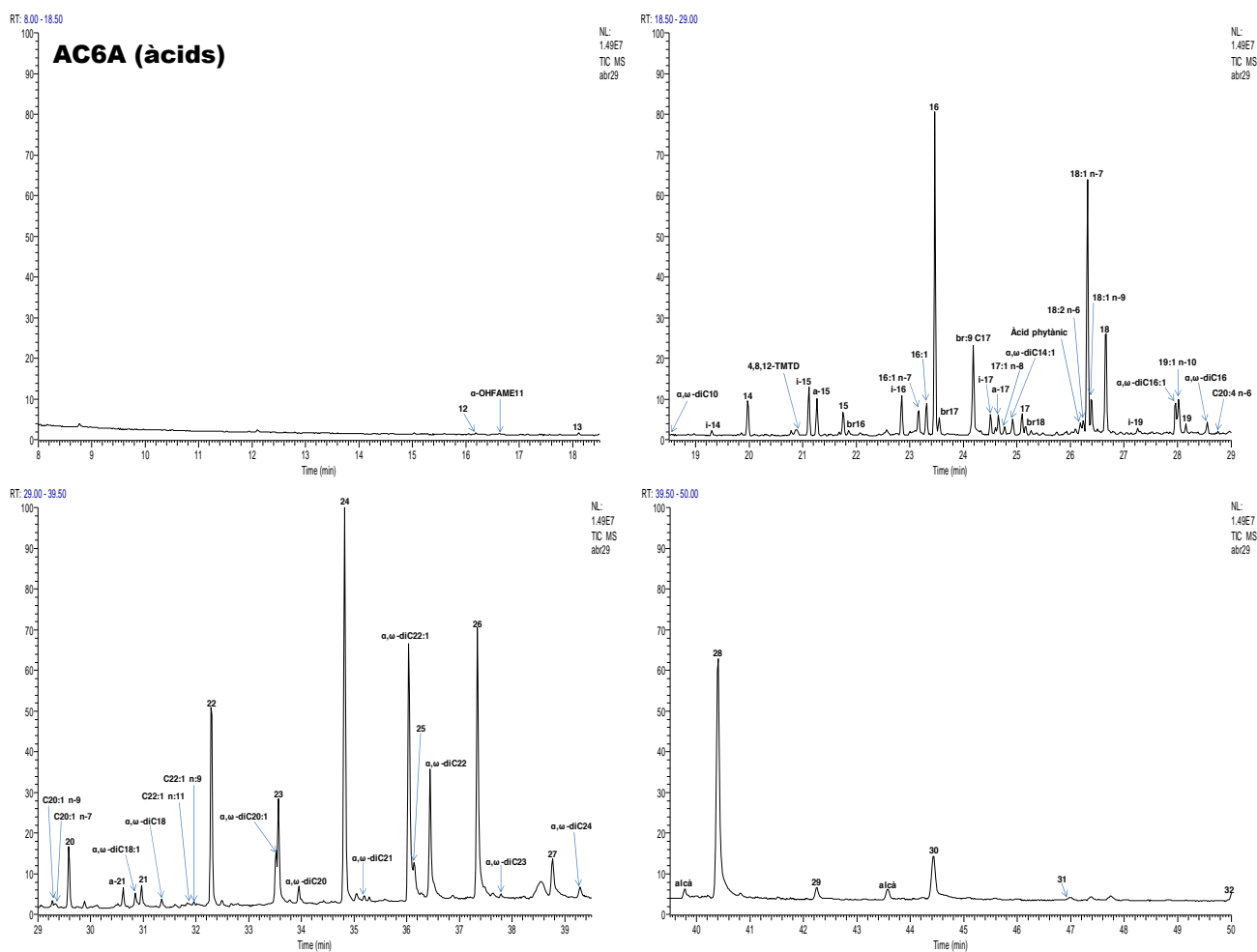


Figura 5.4.1.7. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC6 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

## Episodi E

La mostra AC8 (figura 5.4.1.8.) quasi no té àcids carboxílics. Predomina el compost  $\alpha,\omega$ -dicarboxílic  $C_{22:1}$  i s'observen traces d'àcids ramificats i àcids dicarboxílics.

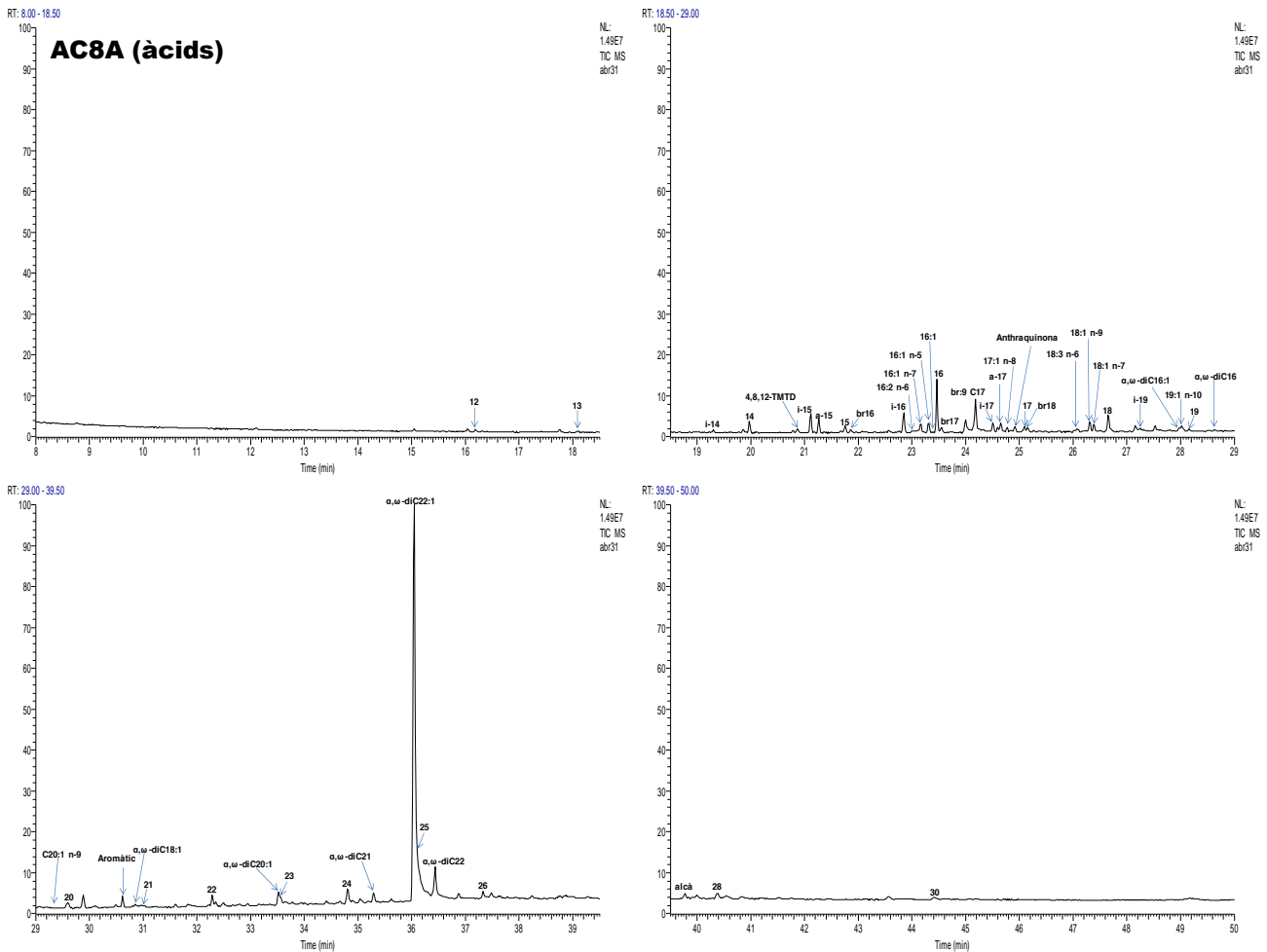


Figura 5.4.1.8. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC8 amb els composts principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.



### Episodi C

La mostra AC9 (figura 5.4.1.10.) té una distribució d'àcid carboxílics molt semblant a la de la mostra AC8. Amb concentracions molt baixes de tots ells excepte el compost  $\alpha,\omega$ -dicarboxílic C<sub>22:1</sub>. En aquest cas s'observen concentracions relativament significatives de l'àcid tricosanoic i alguns àcids dicarboxílics com l'àcid docosanecarboxílic.

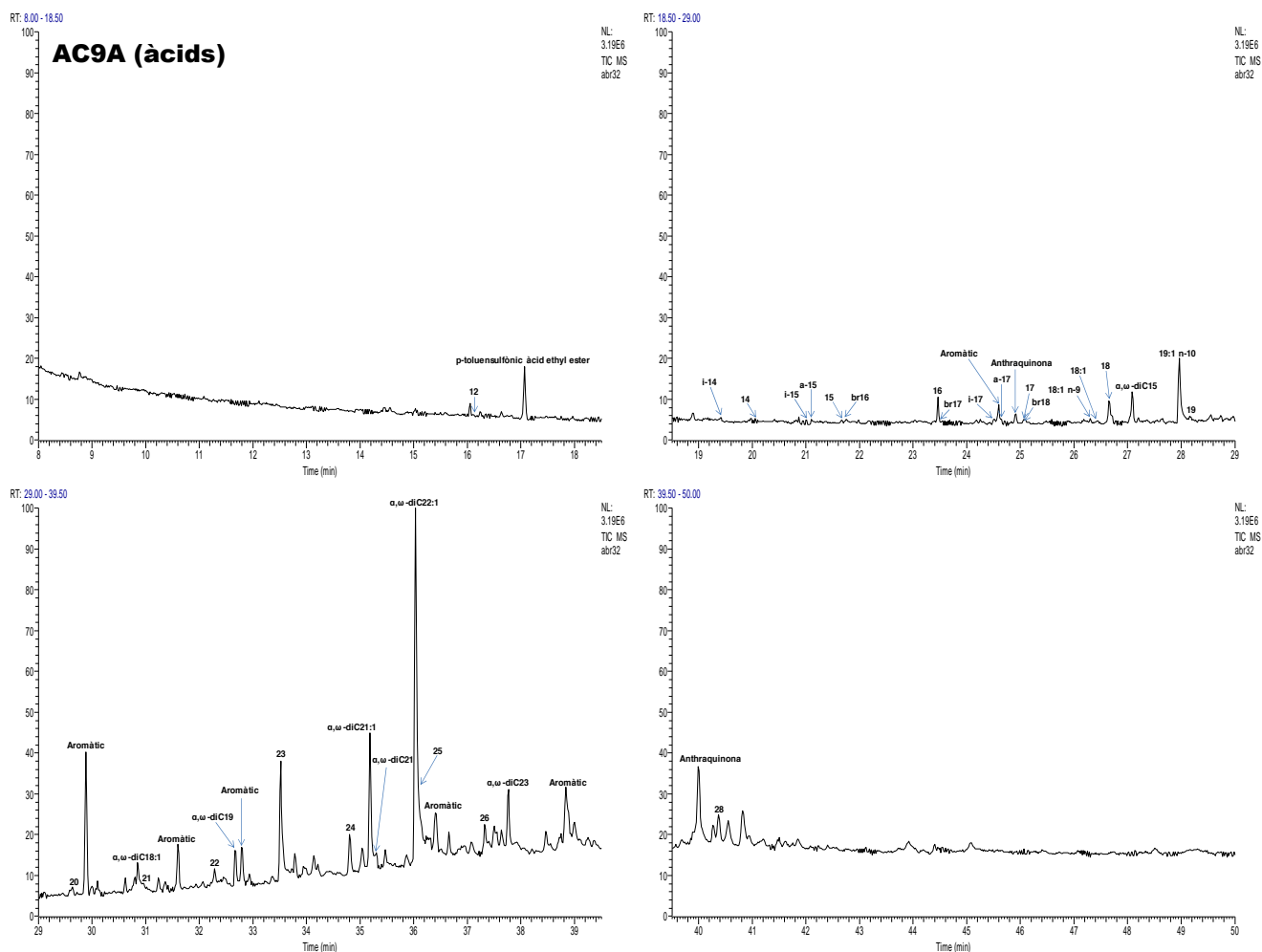


Figura 5.4.1.10. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC9 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.



### Episodi A/B

La mostra AC10 presenta una distribució semblant a la de la mostra AC7, amb predomini dels àcids de cadena entre C<sub>14</sub> i C<sub>18</sub>. Amb l'àcid hexadecanoic molt destacat, encara que en aquest cas el compost majoritatiu és l'àcid  $\alpha,\omega$ -dicarboxílic C<sub>22:1</sub>. Es troben en proporció important, a més, altres àcids ramificats saturats de 15 a 18 àtoms de carboni, com també alguns àcids insaturats, fonamentalment els àcids octadec-7-enoic i octadec-9-enoic. La proporció d'àcids carboxílics de longitud de cadena superior a C<sub>18</sub> és molt baixa.

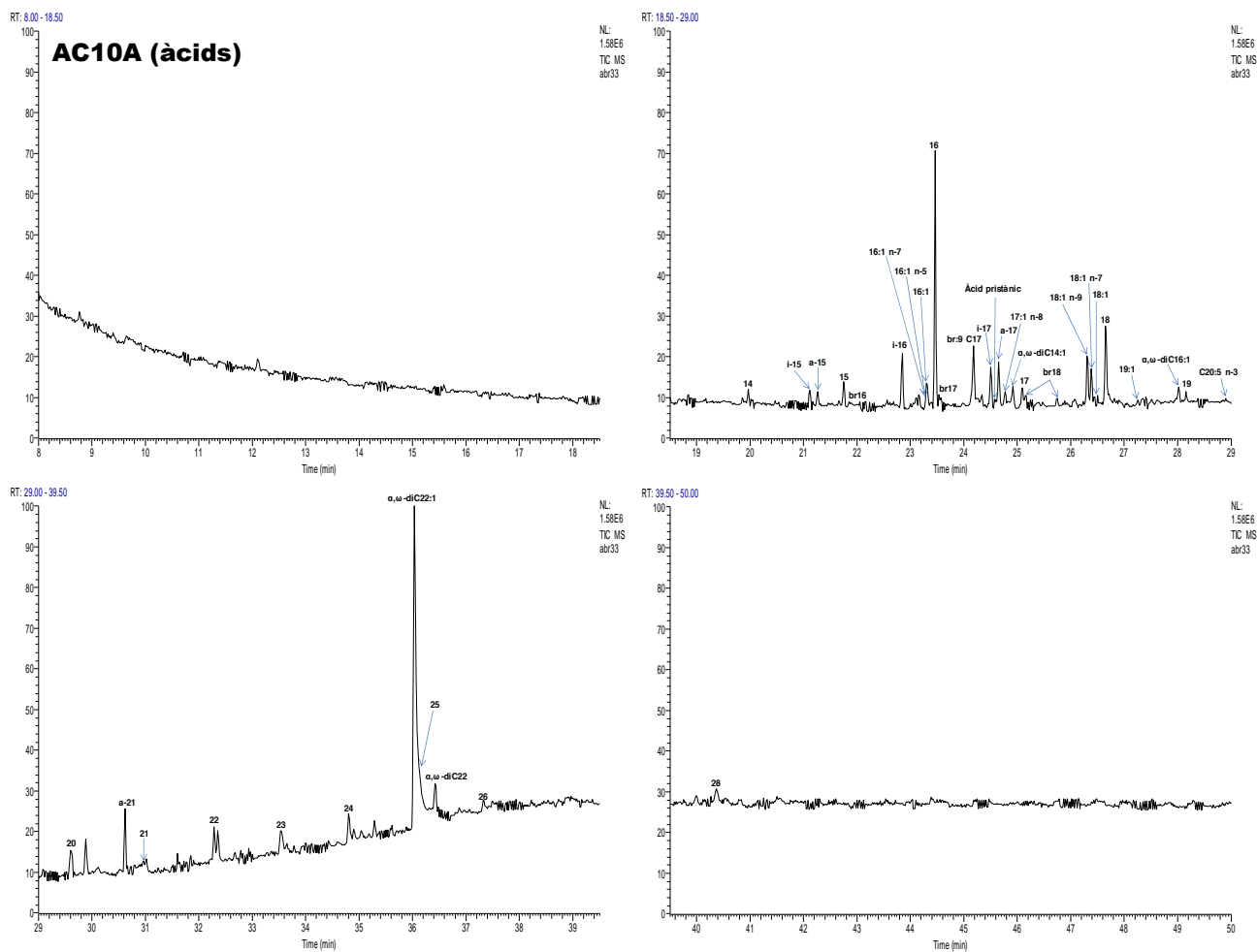


Figura 5.4.1.11. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AC10 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

## Mostra blanc (fora dels fogars)

La mostra TUSA presenta una distribució que s'assembla a les de les mostres AC3 o EC1. En aquest cas predominen els àcids n-octadec-9-enoic i en menor mesura l'àcid n-octadec-7-enoic. L'àcid hexadecanoic i diversos àcids hexadecenoics també es troba en concentracions relatives importants. A més d'aquests també es troben en proporcions relatives importants diversos àcids de disset àtoms de carboni com l'heptadecanoic, diversos heptadecenoics i els iso- i anteiso- heptadecenoics. També són elements importants d'aquesta distribució els àcids iso- i anteiso- pentadecanoics i àcids heptadecenoics. Entre els àcids de cadena més llarga es troba una distribució d'àcids dicarboxílics linials entre C<sub>20</sub> i C<sub>30</sub> amb predomini dels de longitud de cadena parell. I també diversos hidroxiàcids, entre ells els  $\alpha$ - i  $\beta$ - hidroxiàcids de 24 i 26 àtoms de carboni. Els àcids dicarboxílics entre 16 i 22 àtoms de carboni també es troben en una concentració relativa important, alguns d'ells són insaturats.

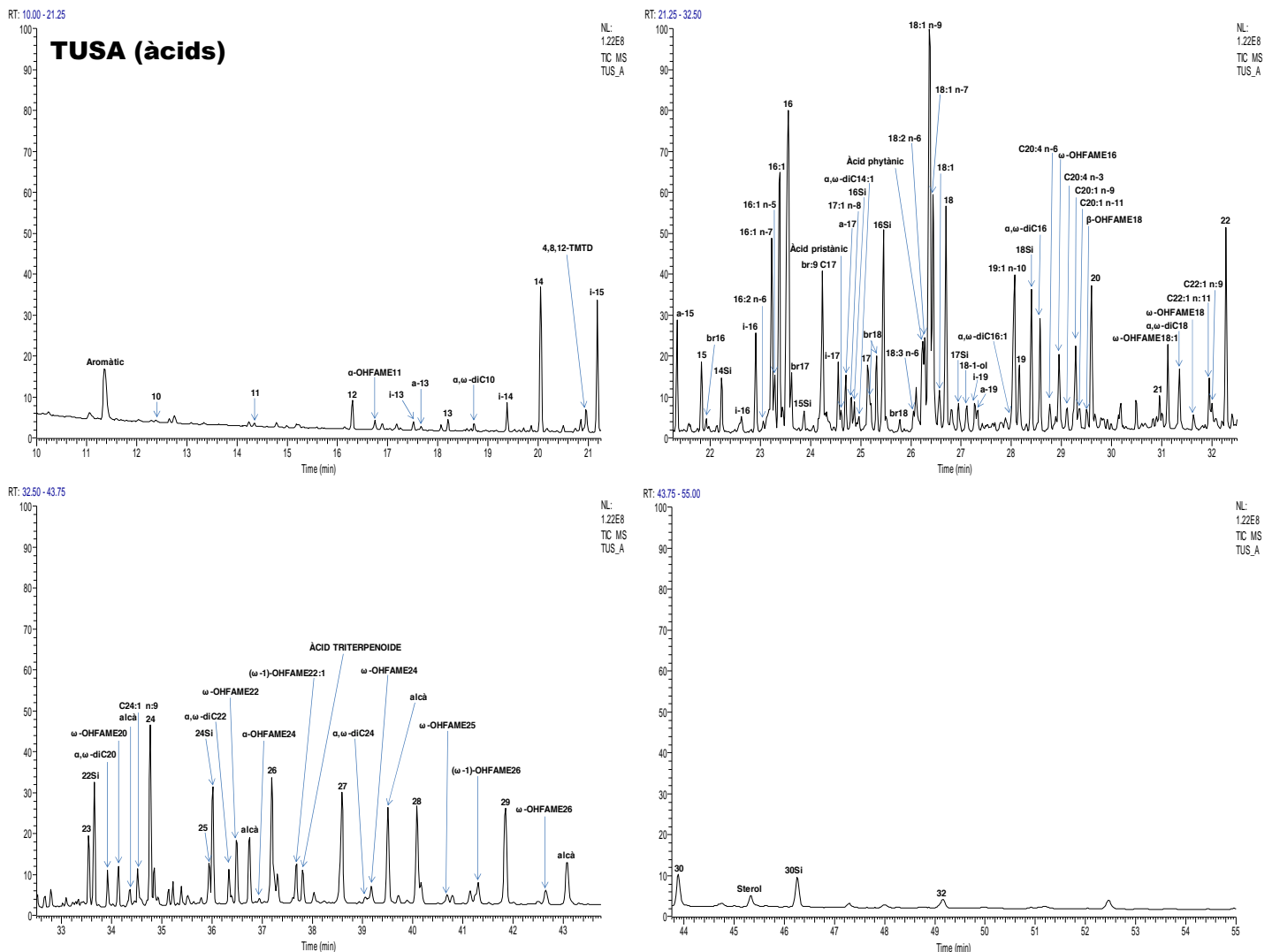


Figura 5.4.1.12. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra TUS amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

## 5.4.2. LANASHUAIA

La mostra **LANA1** (figura 5.4.2.1.) presenta una distribució que s'assembla a les de les mostres AC3 o EC1. En aquest cas predomina l'àcid n-octadec-7-enoic i en menor mesura l'àcid n-octadec-9-enoic. L'àcid hexadecanoic i altres àcids insaturats de 16 àtoms de carboni també es troben en proporcions relatives importants. A més d'aquests també destaquen els àcids linials saturats de longitud de cadena entre 20 i 30 àtoms de carboni, amb predomini dels de longitud de cadena parell. En concentració relativa menor es troben els compostos ramificats, iso- i anteiso- del pentadecanoic i heptadecanoic i l'àcid isotetradecanoic, com també diversos homòlegs insaturats d'aquests àcids. A més d'aquests també hi ha sèries d'àcids dicarboxílics de 14 a 28 àtoms de carboni i  $\alpha$ -hidroxi derivats, per exemple, l'àcid  $\alpha$ -hidroxitetraicosanoic.

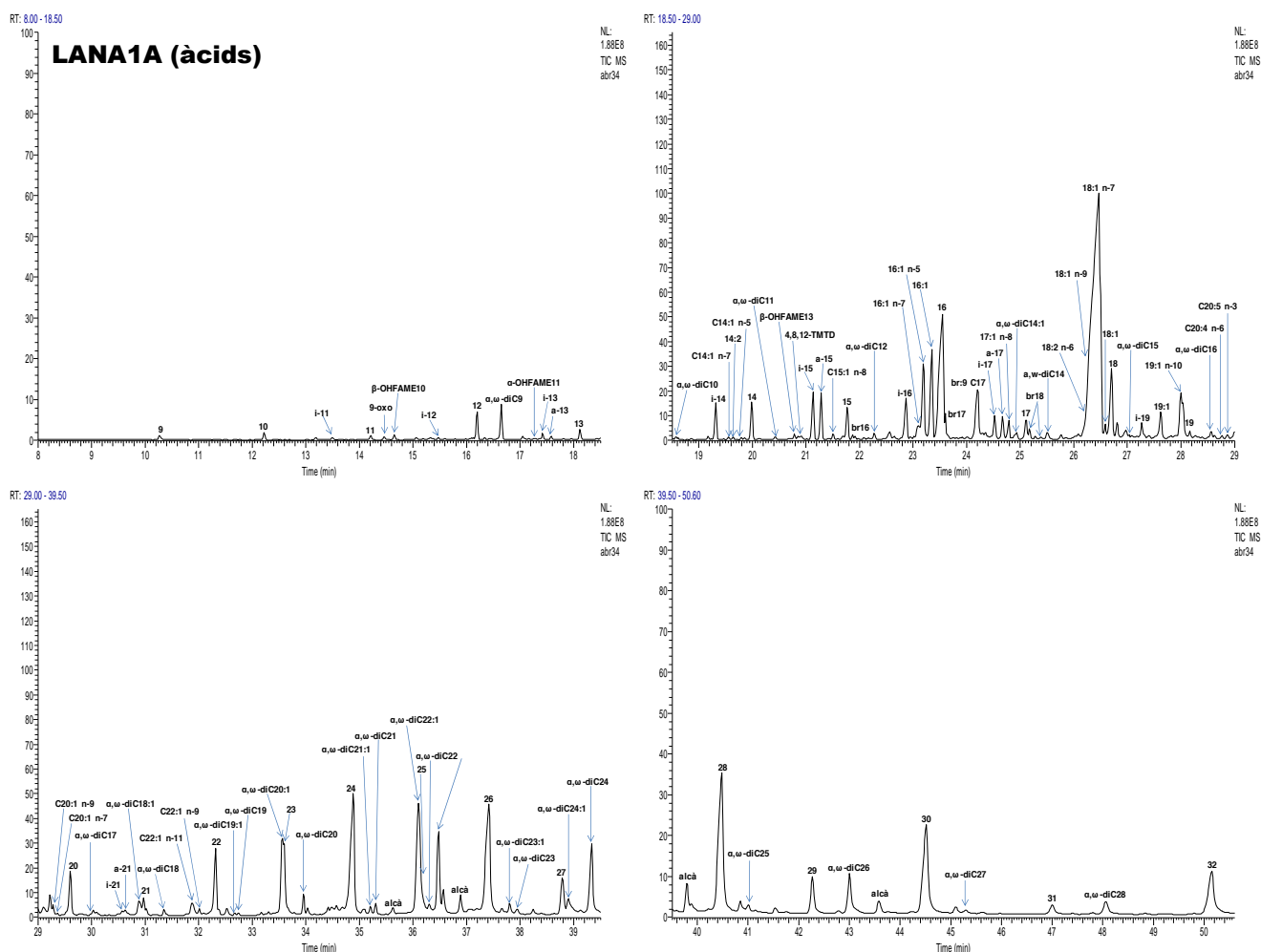


Figura 5.4.2.1. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra LANA1 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

La mostra **LANA2**, (figura 5.4.2.2.) té una distribució d'àcids grassos molt diferent a l'anterior. Pràcticament només hi ha àcids grassos linials saturats amb predomini de l'àcid hexadecenoic.

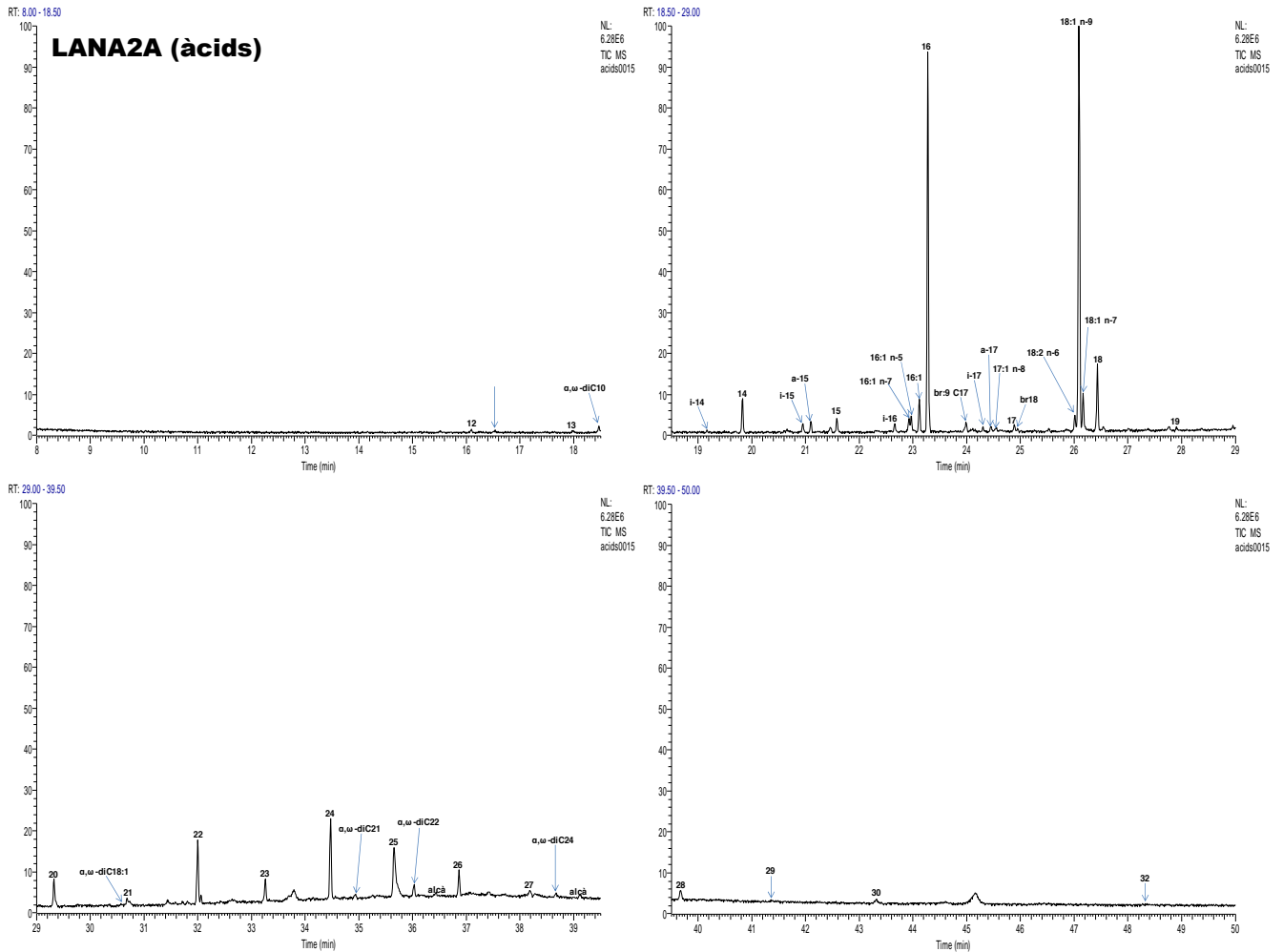


Figura 5.4.2.2. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra LANA2 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

En general, la mostra **LANA3** (figura 5.4.2.3.) té una distribució d'àcids grassos semblant a la LANA1. Predomina l'àcid n-octadec-9-enoic. L'àcid hexadecanoic i altres àcids insaturats de 16 àtoms de carboni també es troben en proporcions relatives importants. A més d'aquests també destaquen els àcids linials saturats de longitud de cadena entre 20 i 30 àtoms de carboni, amb predomini dels de longitud de cadena parell. En concentració relativa menor es troben els compostos ramificats, iso- i anteiso- del pentadecanoic i heptadecanoic i l'àcid iso-tetradecanoic, com també diversos homòlegs insaturats d'aquests àcids. En aquest cas les sèries d'àcids dicarboxílics o hidroxiàcids estan en concentracions relatives molt baixes.

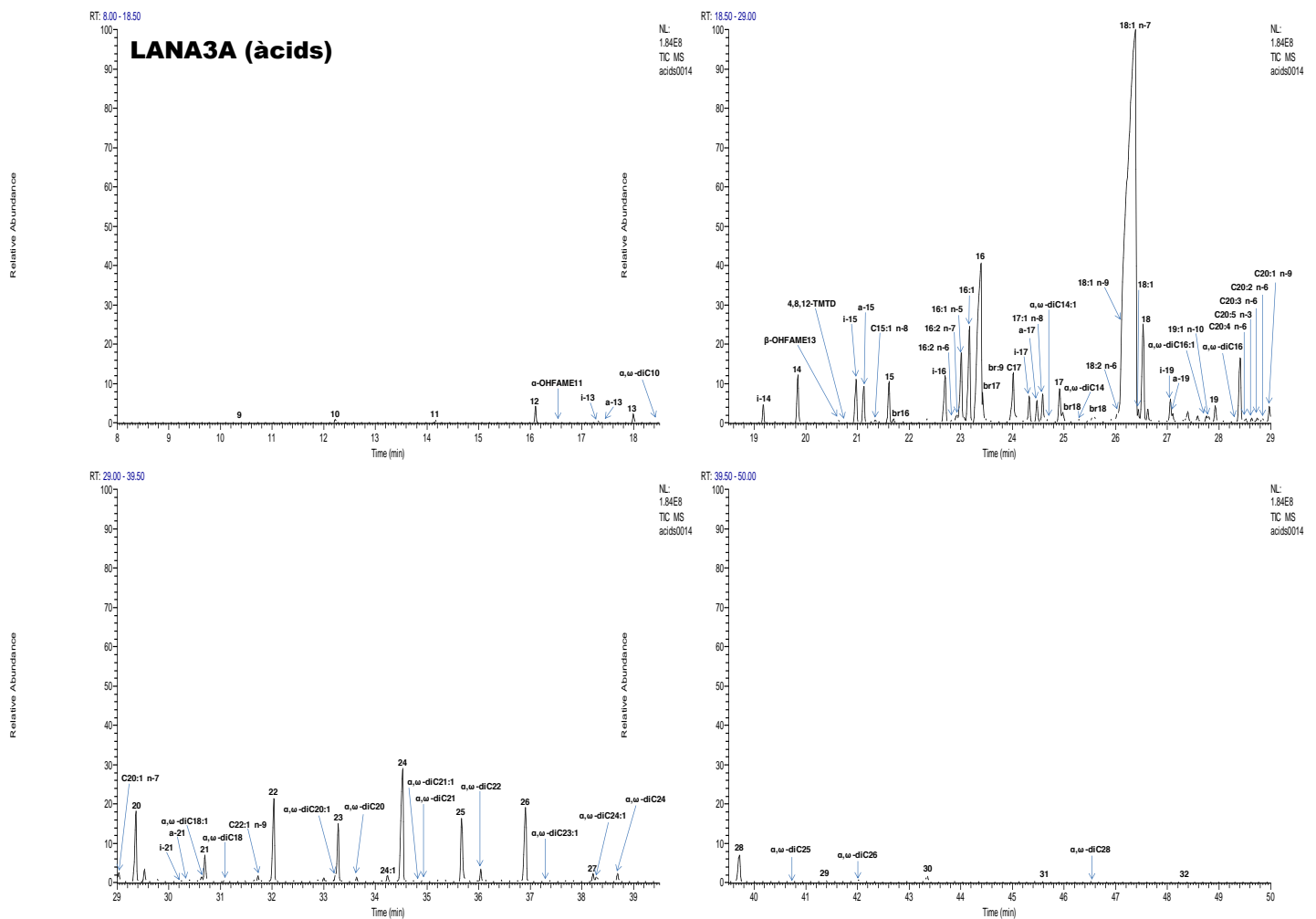


Figura 5.4.2.3. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra LANA3 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció

A la mostra **LANA4** (figura 5.4.2.4.) l'àcid hexadecanoic és predominant. Els àcids octadec-7-enoic i octadec-9-enoic són majoritatis. També es troben en concentracions petites però significatives els àcids tetradecanoic, pentadecanoic i heptadecanoic i els seus isòmers iso i anteiso (pels àcids de cadena imparell) i iso (pels àcids de cadena parell). La característica fonamental d'aquesta mostra és la presència de l'àcid fitànic en una proporció relativa molt elevada, el segon compost més abundant.

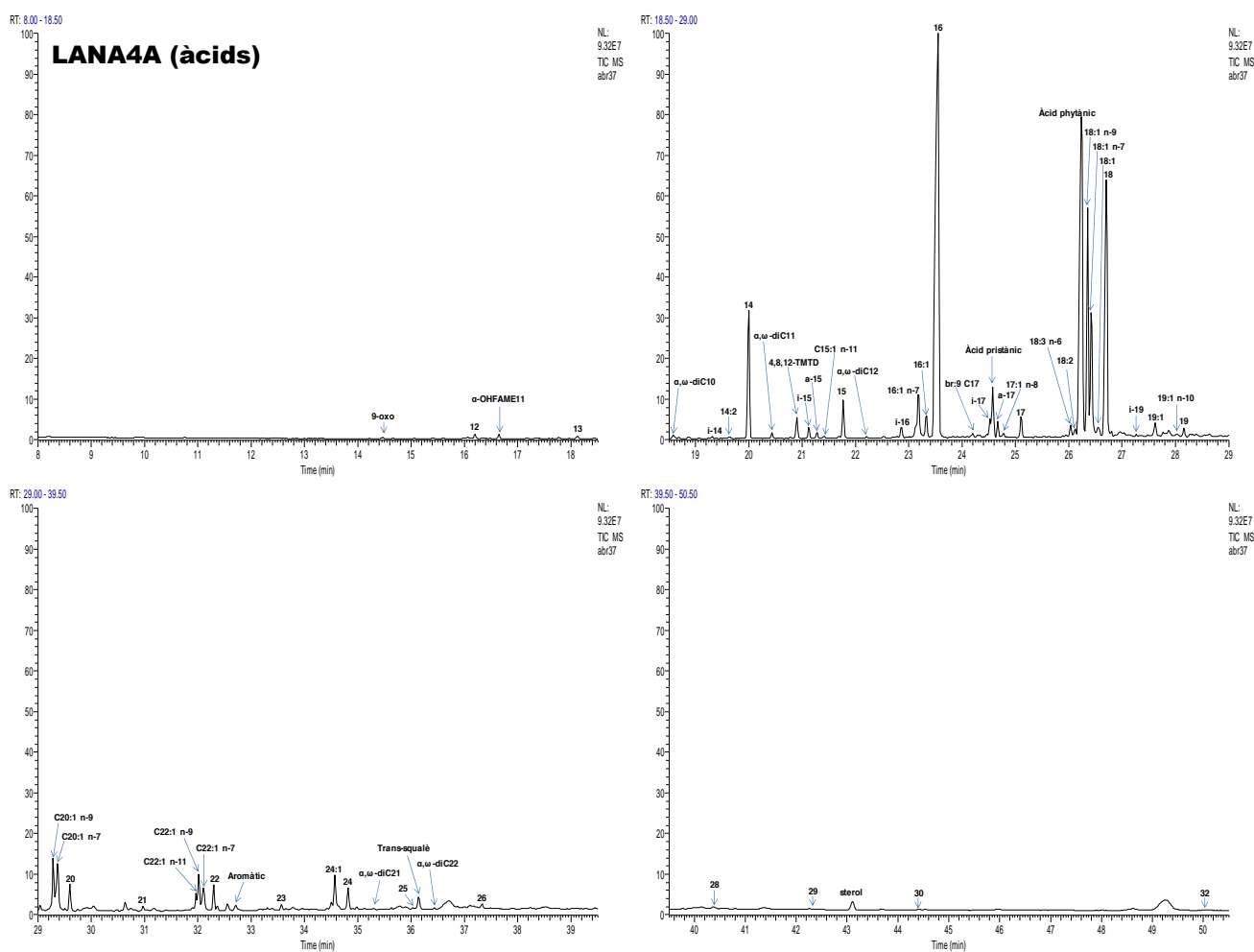


Figura 5.4.2.4. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra LANA4 amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

### 5.4.3. AJEJ

La mostra d'aquest jaciment quasi no té àcids carboxílics. Predominen els àcids carboxílics linials saturats entre C<sub>20</sub> i C<sub>30</sub> amb màxim a C<sub>24</sub>. S'observen quantitats proporcionalment molt menors d'àcid hexadecanoic, hexadec-5-enoic i àcids  $\alpha,\omega$ -dicarboxílics.

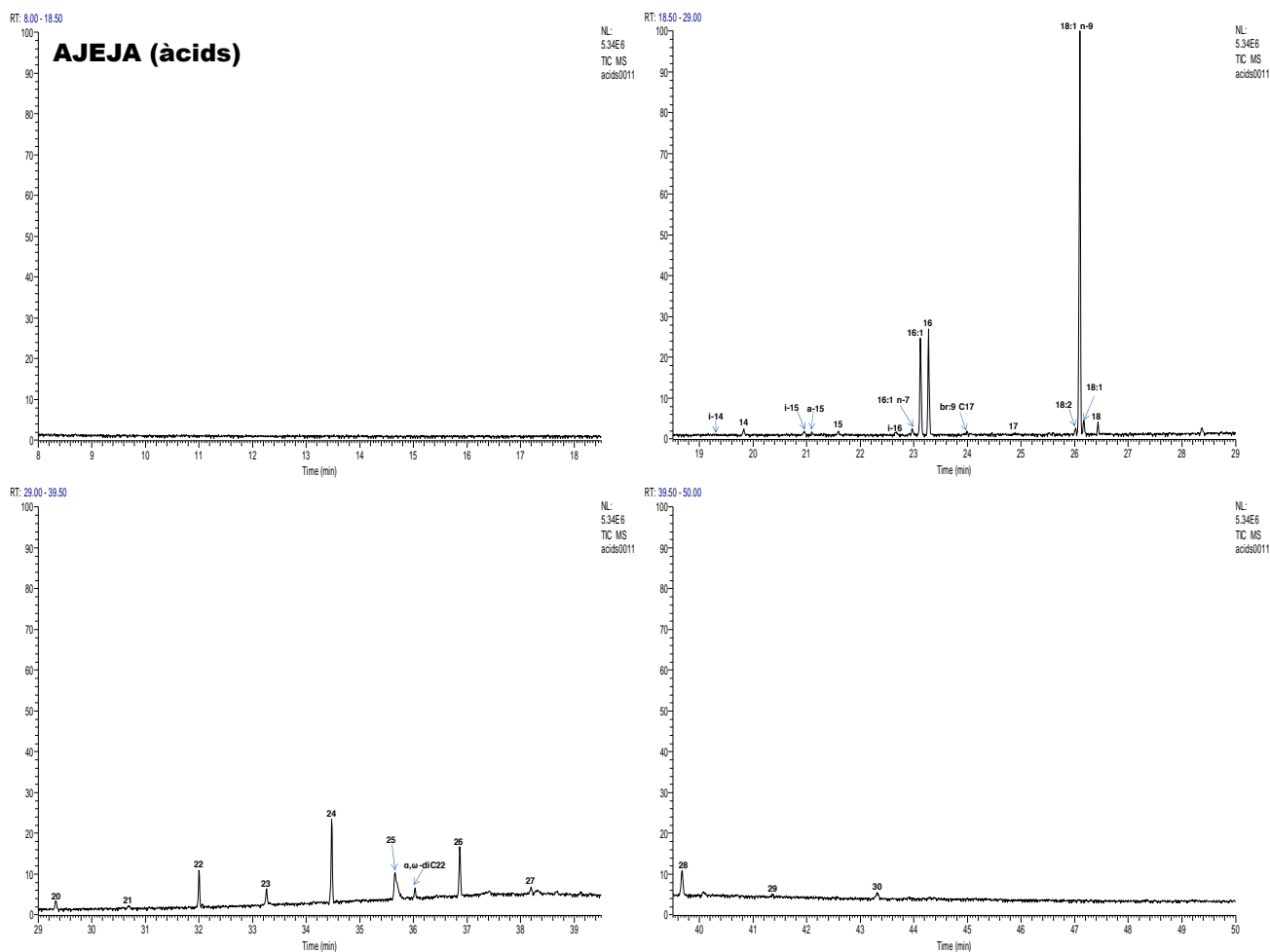


Figura 5.4.3.1. Cromatograma de la fracció àcida de la mostra AJEJ amb els compostos principals identificats, dividit en 4 seccions segons el temps de retenció.

## 5.5. HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS (HAPs)

### 5.5.1. TÚNEL VII

#### Episodi H

Les mostres AC1(EC1B290)(figura 5.5.1.1.), AC2 (figura 5.5.1.2.), AC2G (figura 5.5.1.3.), AC3 (figura 5.5.1.4.), i AC4(EC4) (figura 5.5.1.5.) tenen unes característiques comuns. A totes elles el compost majoritari és el fenantrè. Aquest compost es troba conjuntament amb la mescla de metilfenantrens i dimetilfenantrens que són típiques de distribucions d'aquests compostos on hi ha els C1 i C2 derivats del fenantrè. En general, aquesta mescla es pot atribuir a processos de combustió de matèria orgànica a baixa temperatura.

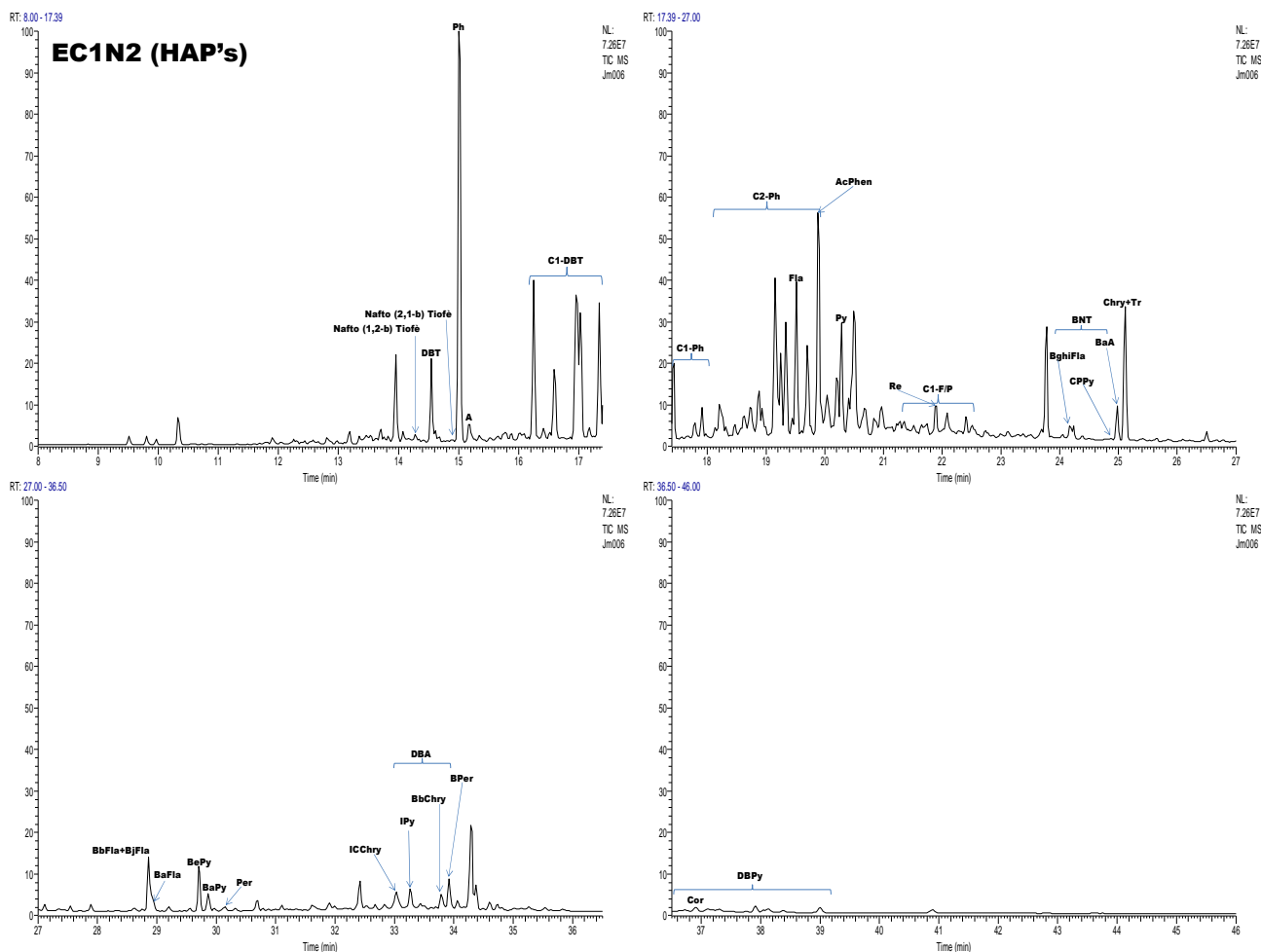


Figura 5.5.1.1. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC1(EC1B290) on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.



L'altre grup important de compostos està format pel dibenzotiofè, els metildibenzotiofens i dimetildibenzotiofens. Novament, aquesta mescla és típica de combustió de matèria orgànica a temperatures baixes, per exemple a 300-500°C.

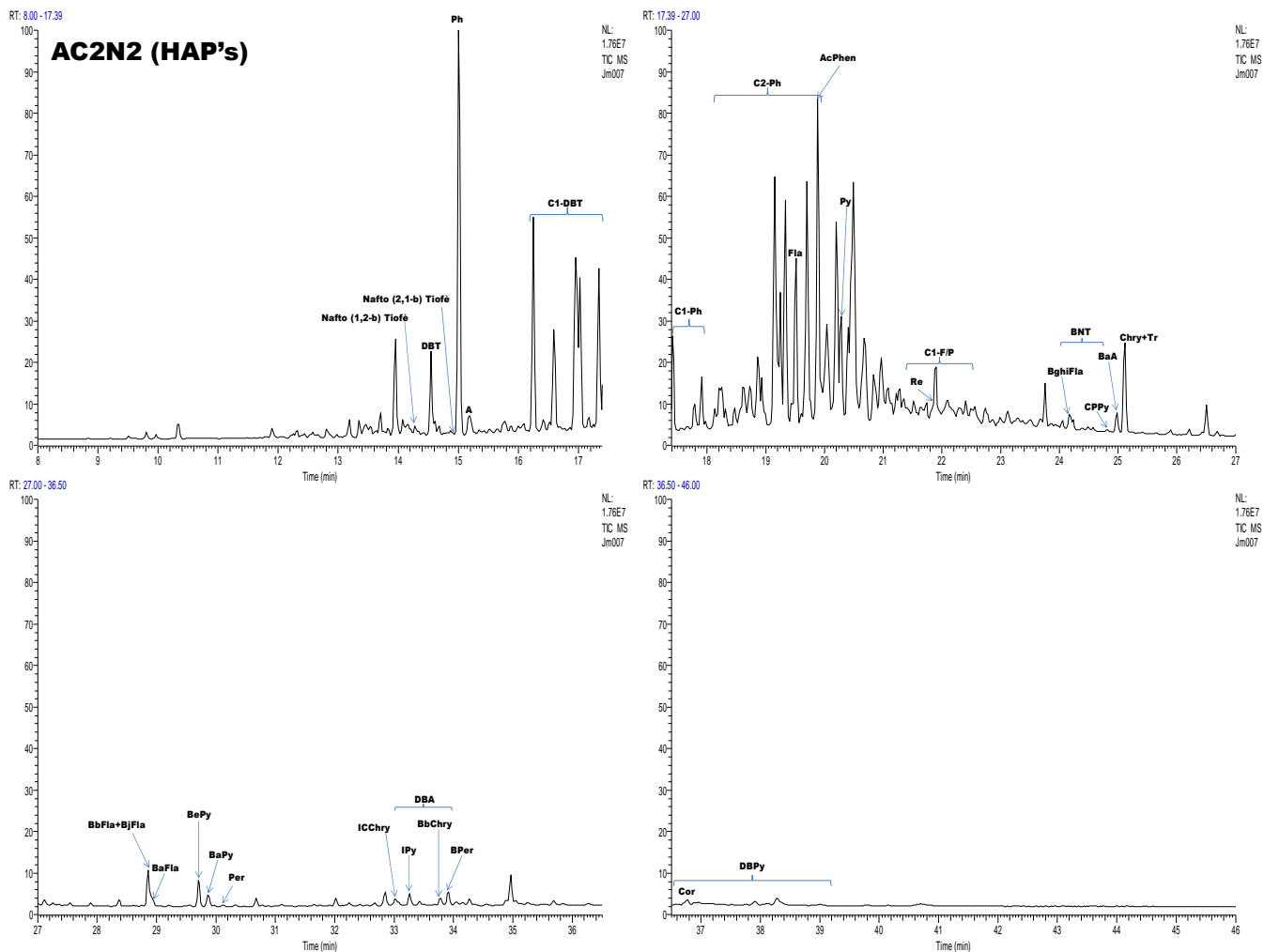


Figura 5.5.1.1. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC2 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

Altres compostos que s'observen en aquestes mostres són el nafto[1,2-b]tiofè, el nafto[2,1-b]tiofè, l'acefenantrè, el fluorantè i el pirè, que també apareixen amb una petita proporció de metil fluorantens i pirens.

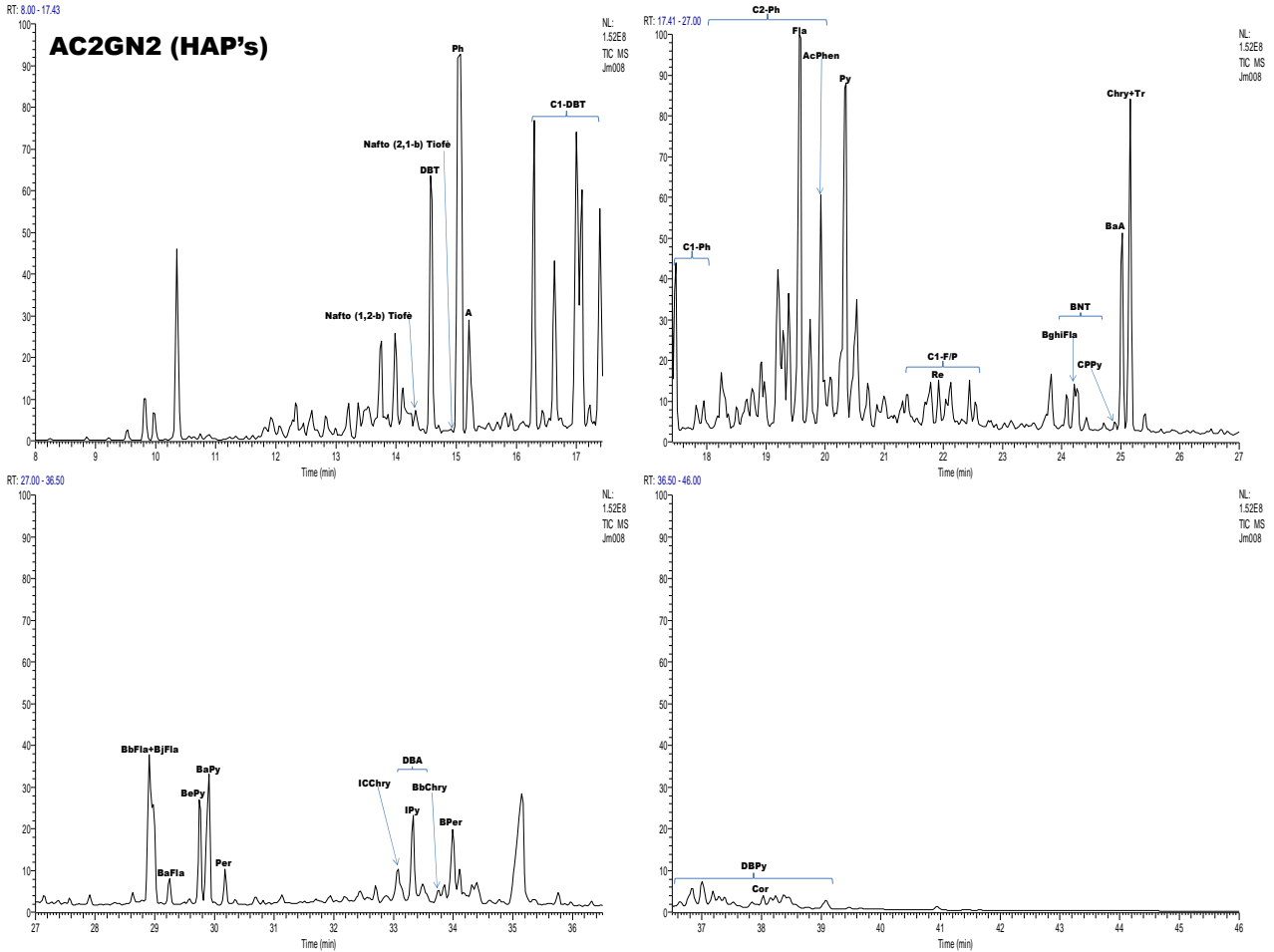


Figura 5.5.1.2. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC2G on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

Altres compostos observats en aquestes mostres són el crisè+trifenilè, els benzofluorantens, el benzo[e]pirè, el benzo[a]pirè, l'indeno[1,2,3-cd]pirè, el benzo[b]crisè i el benzo[ghi]perilè.

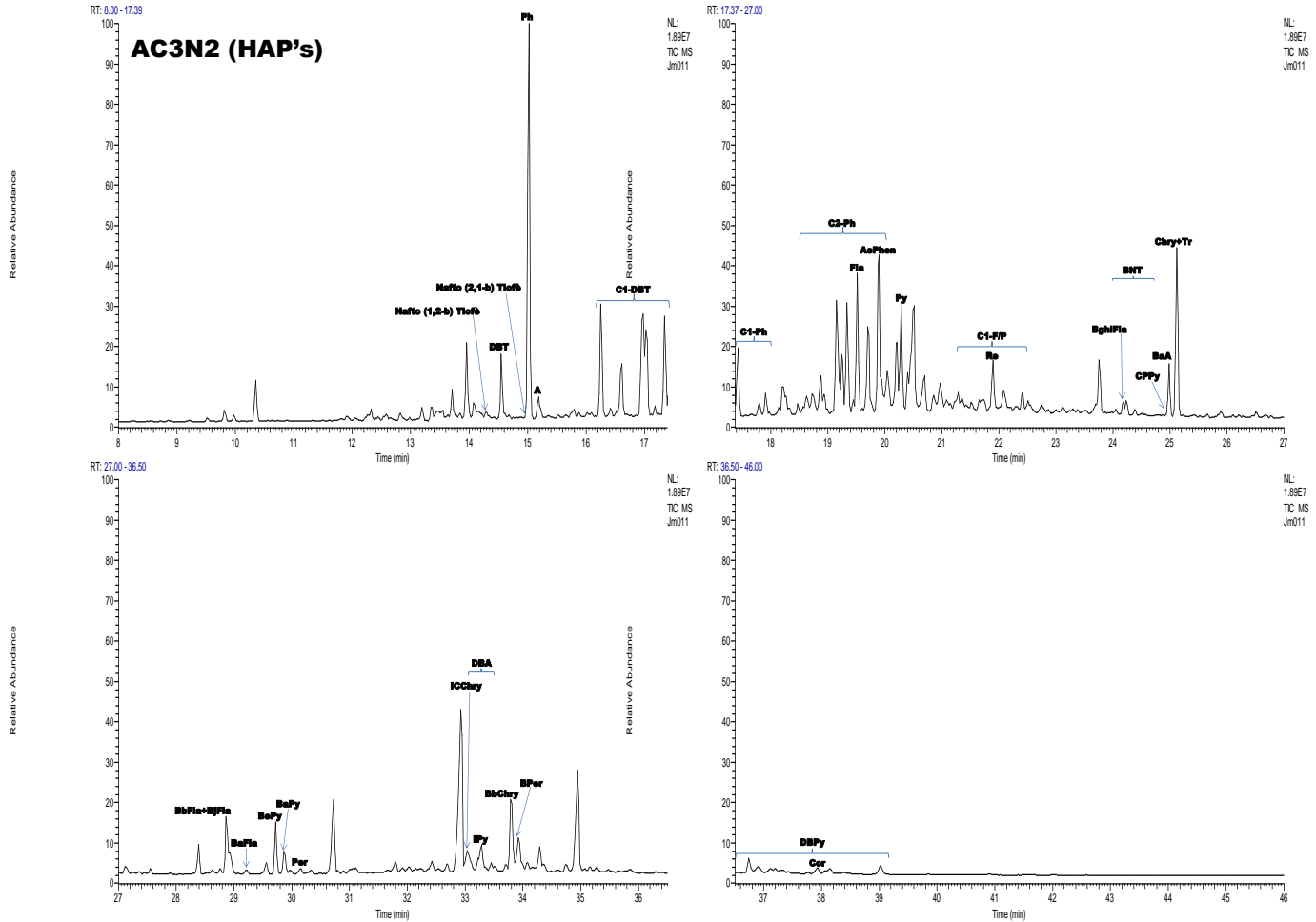


Figura 5.5.1.3. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC3 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

Les relacions fenantrè/(fenantrè + antracè) en les mostres AC1(EC1B290), AC2, AC2G, AC3, i AC4(EC4) són 0.97, 0.97, 0.87, 0.97, i 0.95, respectivament, que indiquen un gran predomini de fenantrè. Les relacions indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) són 0.49, 0.54, 0.46, 0.52 i 0.44, respectivament, aquestes relacions són coherents amb la crema de materials moderns.

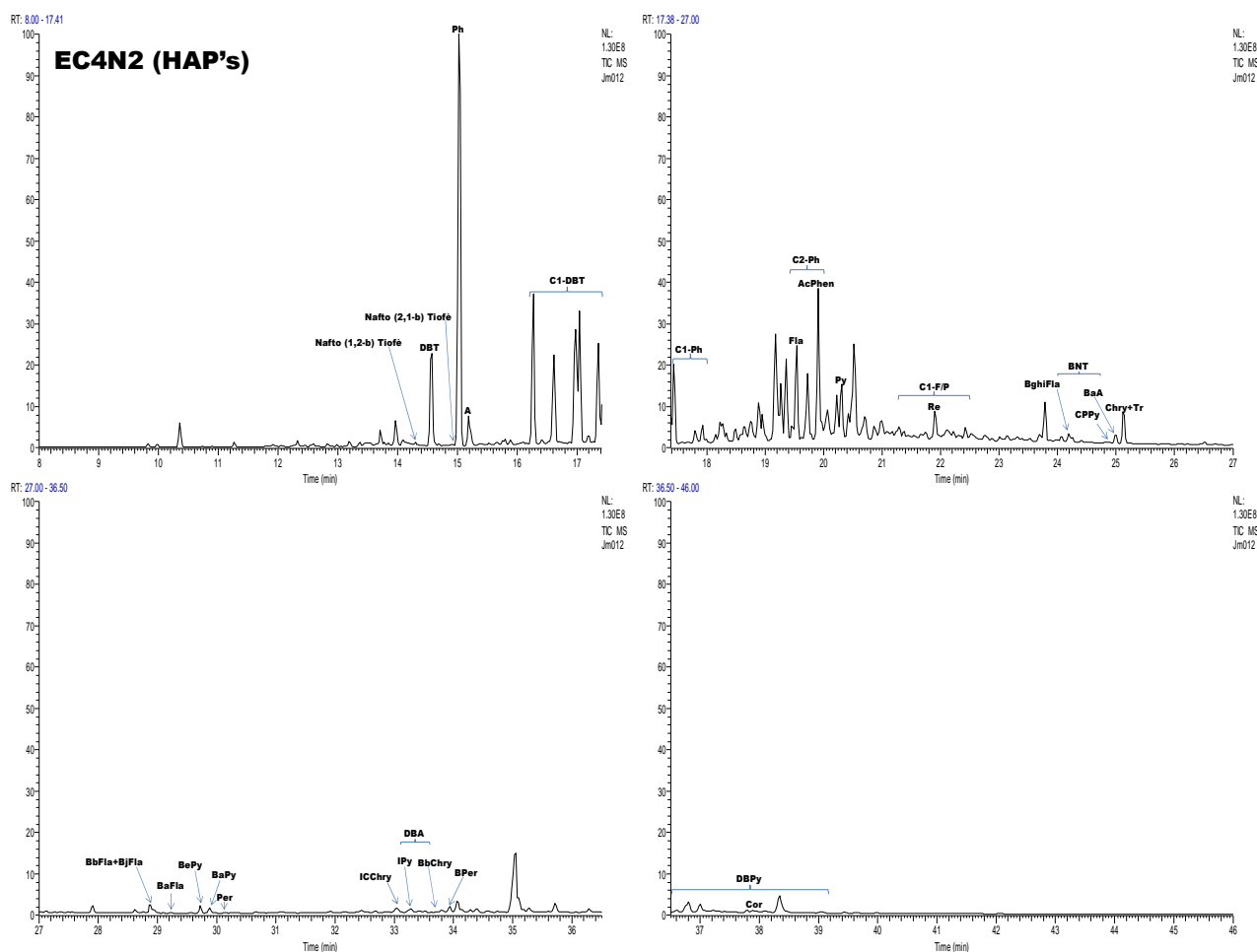


Figura 5.5.1.3. Corrent iónica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC4(EC4) on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

## Episodi G

La mostra AC5 (figura 5.5.1.6.) té essencialment els mateixos compostos que les mostres anteriors però amb una diferència important. Ara no hi ha dibenzotiofè ni metildibenzotiofens. També la proporció de dimetilfenantrens és molt baixa. El compost majoritari continua essent el fenantrè que es troba amb una distribució de metilfenantrens. Ara destaquen el fluorantè, pirè, benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè (però no els naftotiofens), crisè+trifenilè, benz[a]antracè, benzofluorantens, benzo[e]pirè i benzo[a]pirè. Aquestes diferències corresponen a la combustió de materials diferents en relació a les mostres anteriors. La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és 0,99 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és 0,50 indicant un clar procés de combustió, si bé de curta durada i de no gaire intensitat, confirmat també per la baixa proporció de dimetilfenantrens.

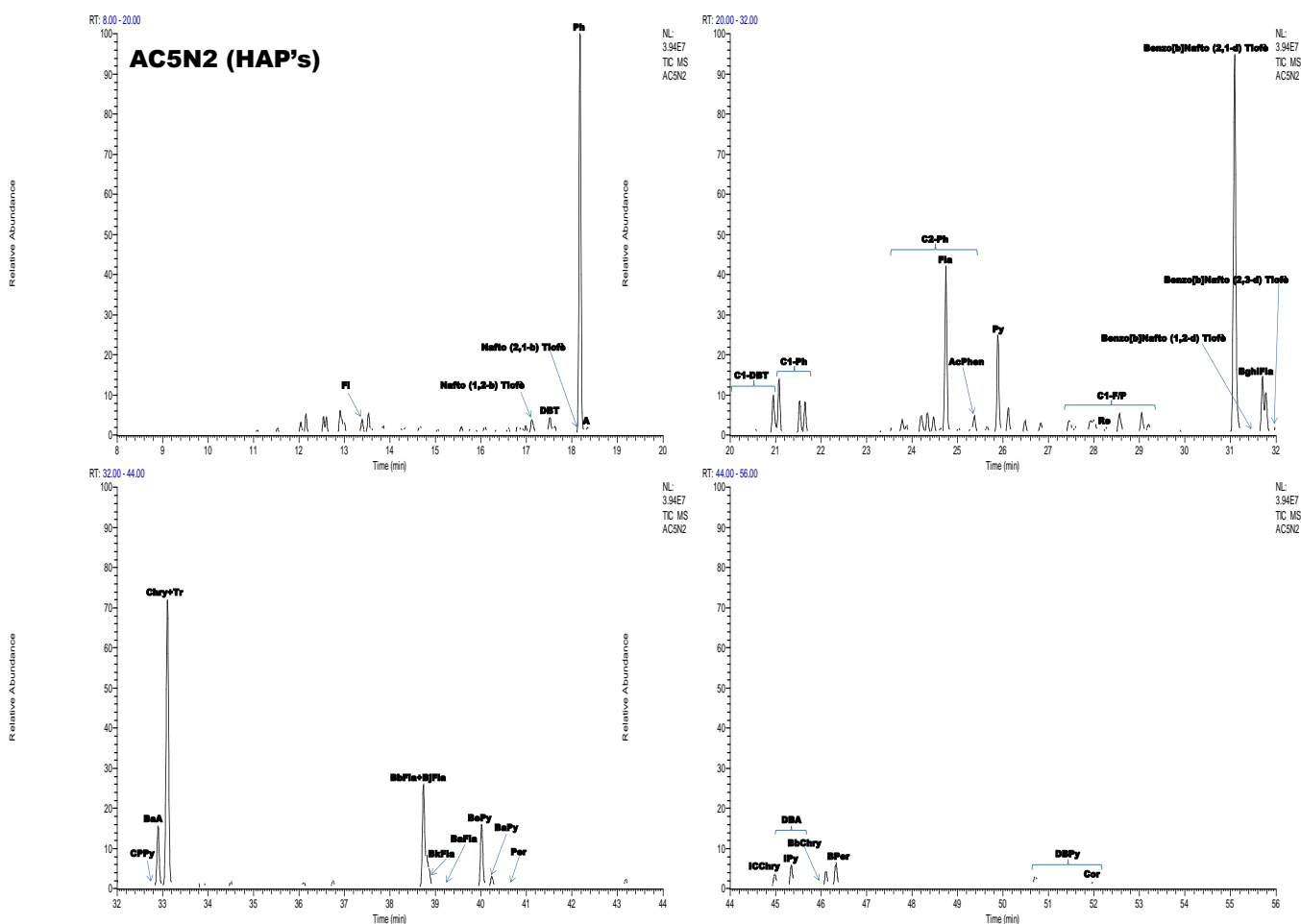


Figura 5.5.1.6. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC5 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

## Episodi F

La mostra AC6 (figura 5.1.1.7.) té una composició d'HAP's que s'assembla a la de l'AC5 però els metilfenantrens i el benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè es troben en una proporció molt baixa. Aquesta mostra presenta una distribució d'HAP's dominada pel fenantrè, on el fluorantè i el pirè són importants juntament amb el crisè + trifenilè, benzo[e]pirè, benzofluorantens i benzo[a]pirè. La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 0,98 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0,52 que indicaria una combustió curta i no gaire intensa de materials moderns (fusta, ossos), això també és coherent amb el predomini del benzo[e]pirè sobre el benzo[a]pirè.

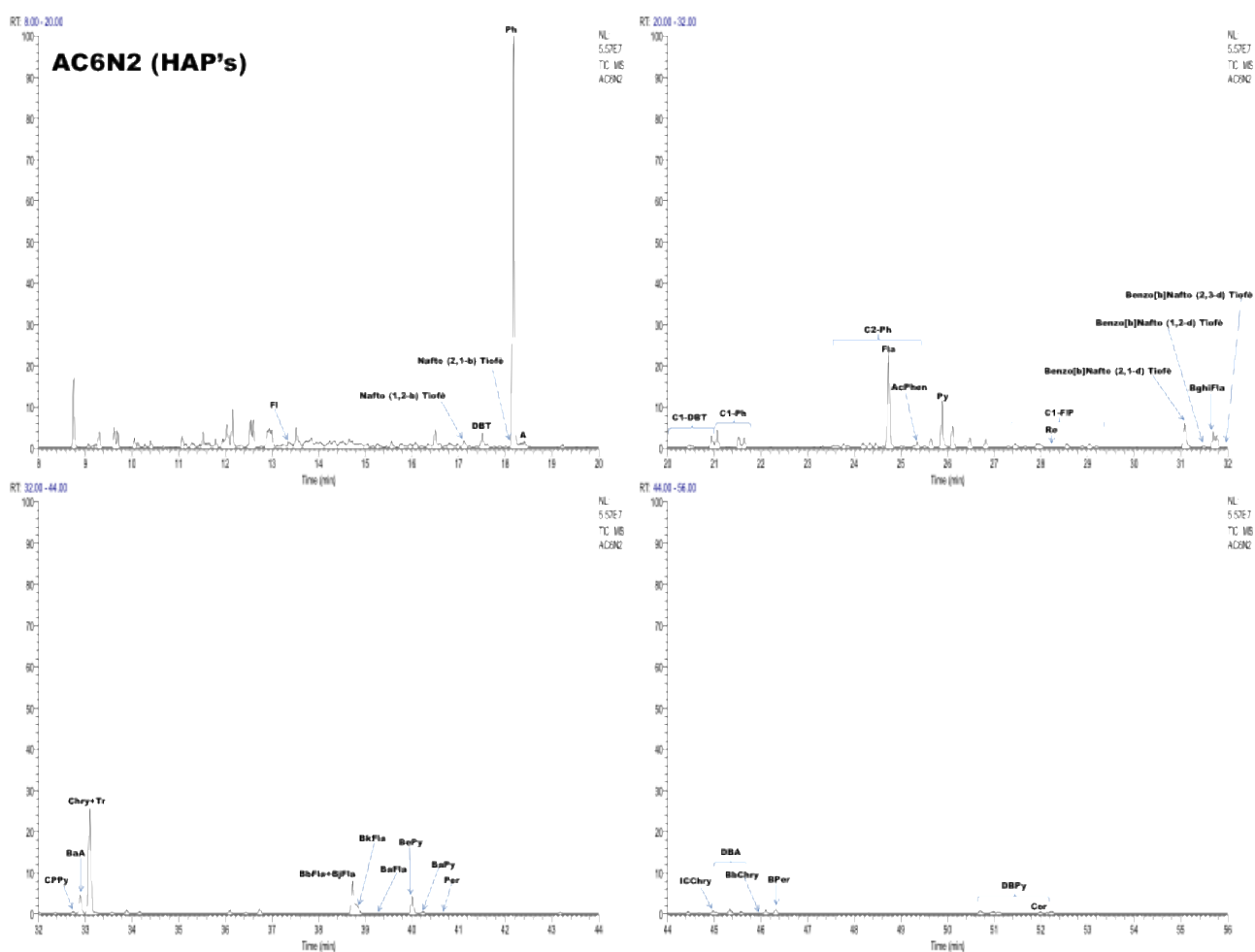


Figura 5.5.1.7. Corrent iónica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC6 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

## Episodi E

La mostra AC8, (figura 5.1.1.8.) té una composició molt semblant a la de l'AC6. La diferència principal rau en una menor abundància relativa de fenantrè que fa que compostos com el fluorantè, pirè, crisè + trifenilè, benzofluorantens i benzo[e]pirè tinguin una proporció relativa més elevada. Novament, la relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 0,97 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0,55 confirmant el procés de combustió i la utilització de combustibles moderns (fustes, ossos), això és coherent amb el predomini del benzo[e]pirè sobre el benzo[a]pirè.

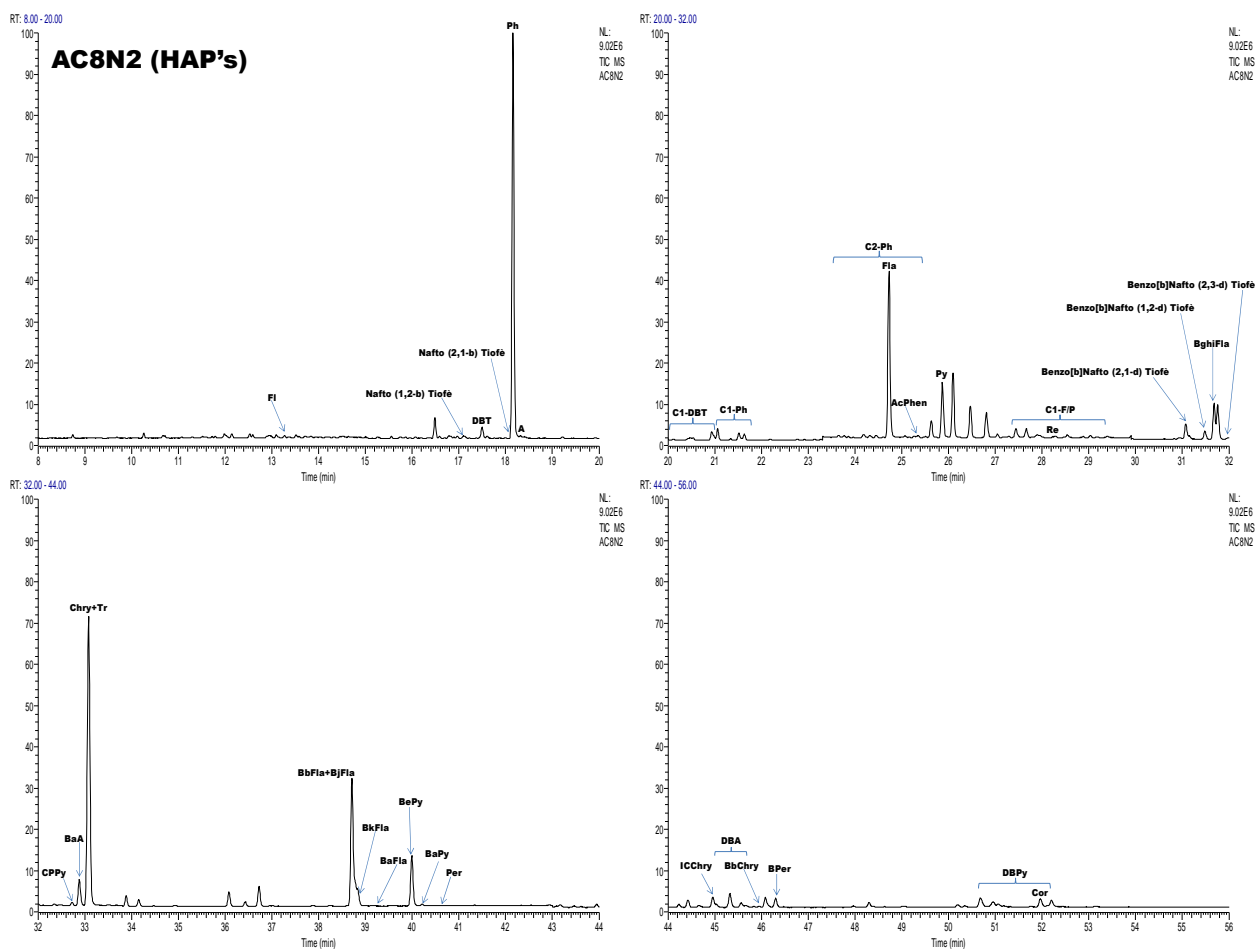


Figura 5.5.1.8. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC8 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

## Episodi D

La mostra AC7 (figura 5.1.1.9.) té una distribució que s'assembla bastant a la de l'AC5. La diferència principal rau en què en aquesta la proporció del benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè i crisè + trifenilè és menor. Predomina com a les anteriors el fenantrè i també hi ha metilfenantrens. La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 0,99 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0.48 el que és coherent amb un procés de combustió.

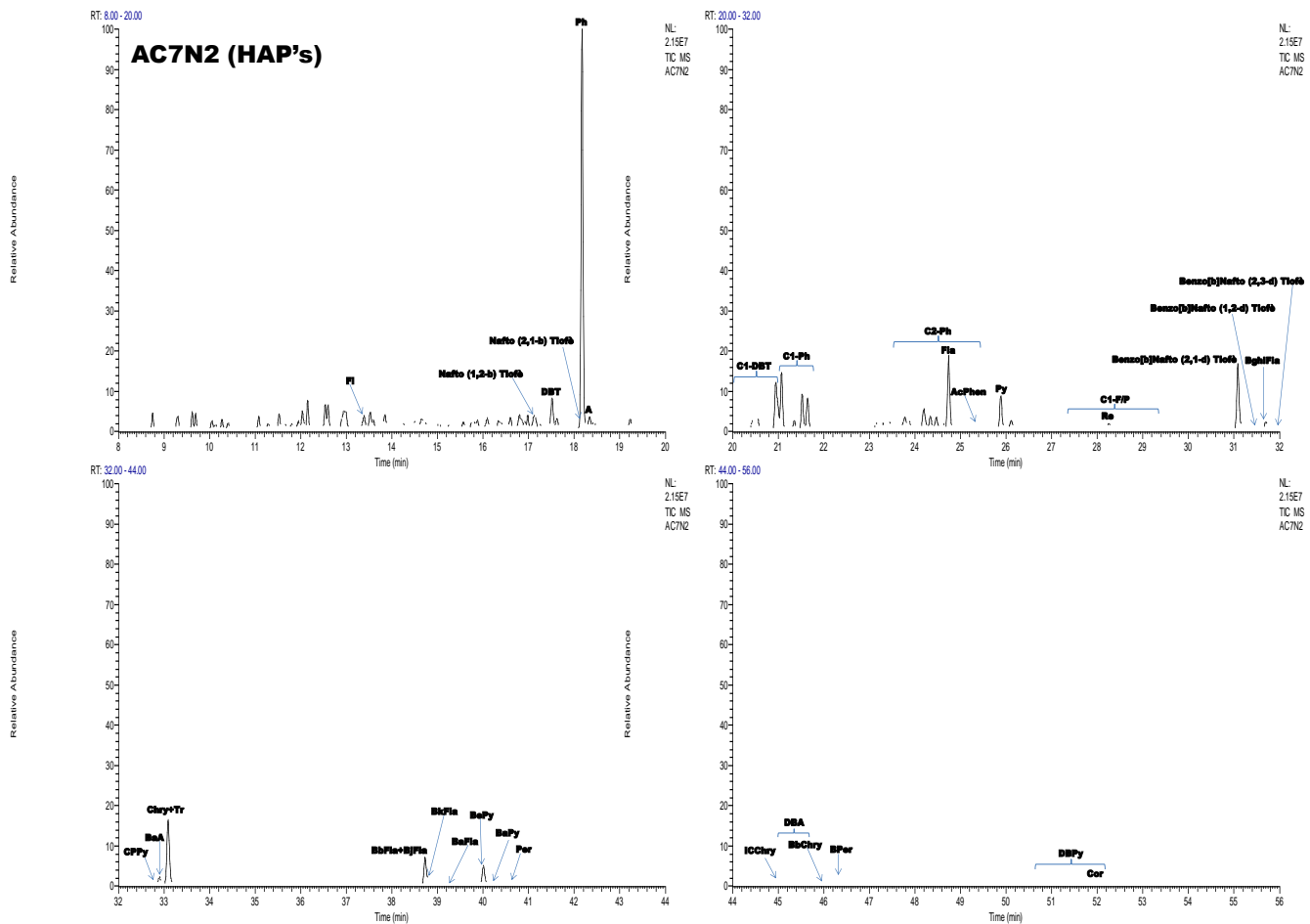


Figura 5.5.1.9. Corrent iónica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC7 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.



## Episodi C

La mostra AC9 (figura 5.5.1.10.) té una distribució on predomina el crisè + trifenilè enlloc del fenantrè. Aquesta és una diferència important respecte a totes les mostres en què s'ha estudiat la composició d'HAPs. Altres compostos importants en aquesta mostra són el fluorantè, el pirè, els benzofluorantens i el benzo[e]pirè. La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 1 per la pràcticament inexistència de l'antracè, i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0,59 confirmant la combustió.

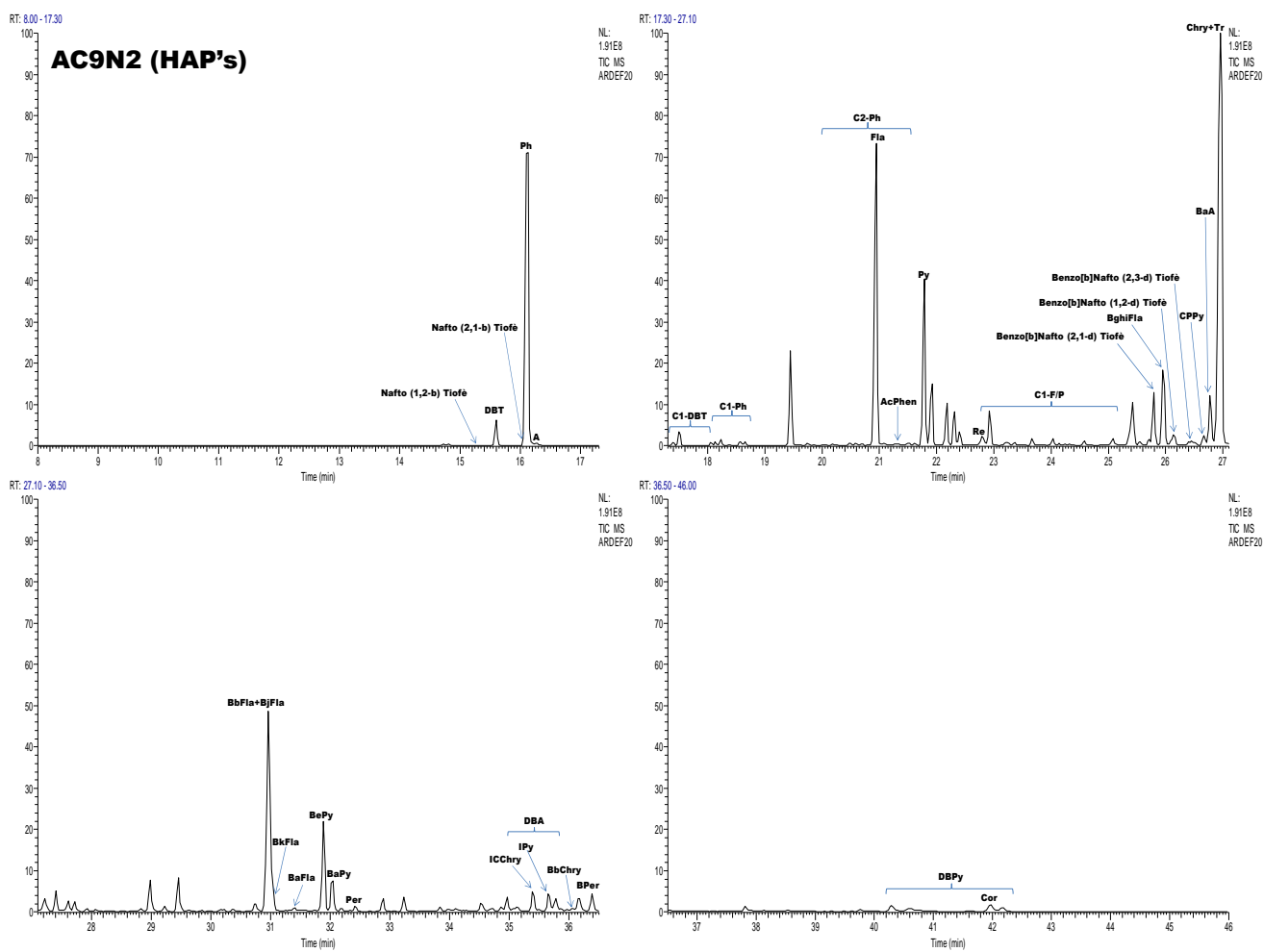


Figura 5.5.1.10. Corrent iónica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC9 on s'indiquen els compostos principals identificats.

## Episodi A/B

La mostra AC10 (figura 5.5.1.11.) té una distribució d'HAPs que s'assembla a la de la mostra AC8. Novament, el fenantrè és el compost de major abundància relativa. El segon compost en major concentració relativa és el crisè + trifenilè i també es troben en proporció important els benzofluorantens, fluorantè, pirè i benzo[e]pirè. La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 0,97 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0,51.

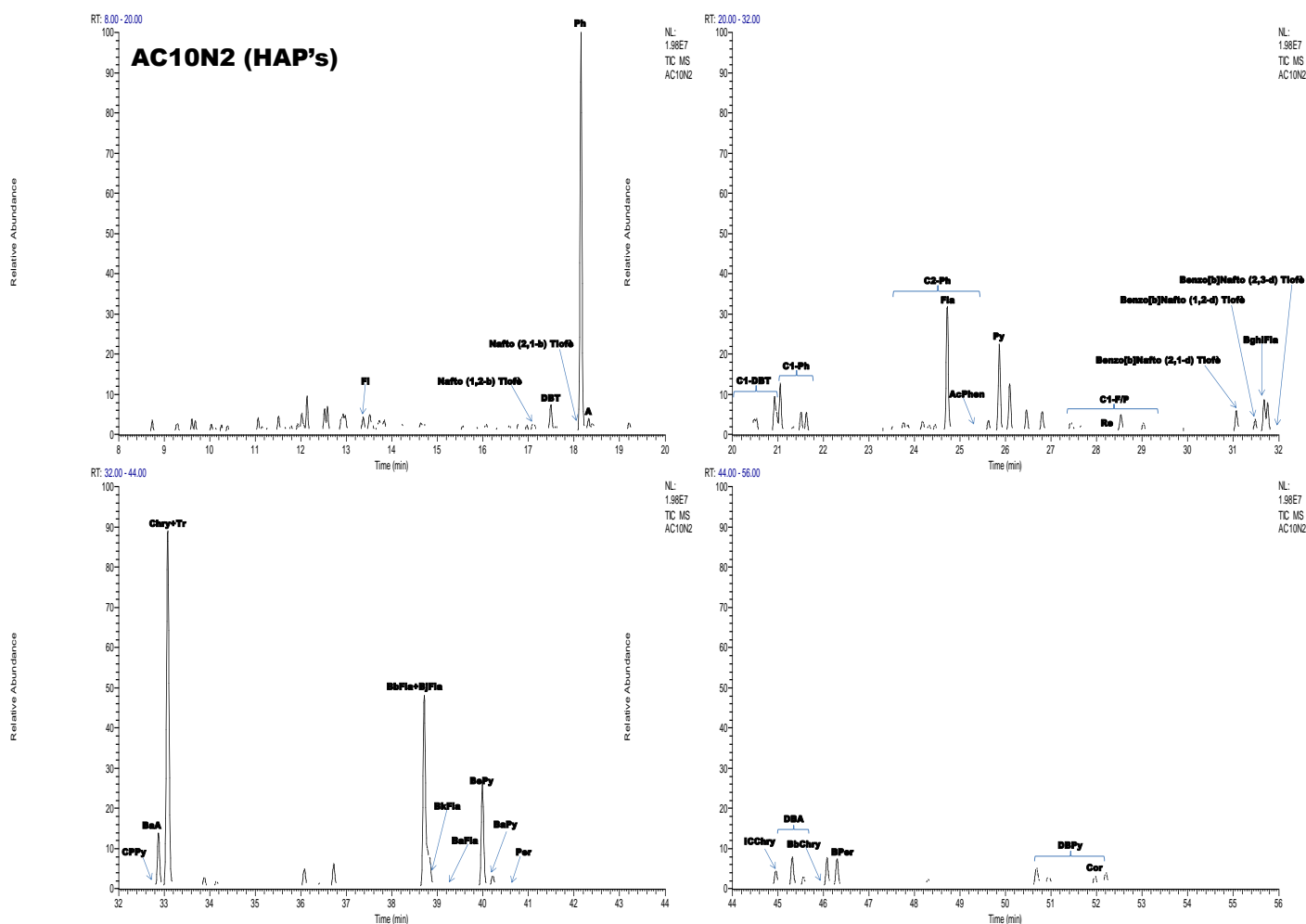


Figura 5.5.1.11. Corrent iónica total de la fracció d'HAPs de la mostra AC10 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

## Mostra blanc (fora del fogar)

La mostra TUS (figura 5.5.1.12.) té una mescla de compostos molt més complexa que les anteriors. En realitat, aquestes fraccions d'HAPs també recullen molts de compostos de polaritat intermèdia que poden eluir en aquesta fracció. Aquests compostos no surten en les mostres obtingudes de fogars perquè molt probablement han estat destruïts en el procés de combustió. Aquesta mostra que s'ha recollit fora conté, per tant, una quantitat superior de lípids. Pel que fa als HAPs, els metildibenzotiofens apareixen com els compostos majoritat. El fenantrè és un compost important però no el majoritari. També destaquen el benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè, el benzo[b]nafto[2,3-d]tiofè, el fluorantè i el pirè. La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 0.91 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0.15, més baixes que a la resta de mostres de fogars i que correspon a orígens diagenètics.

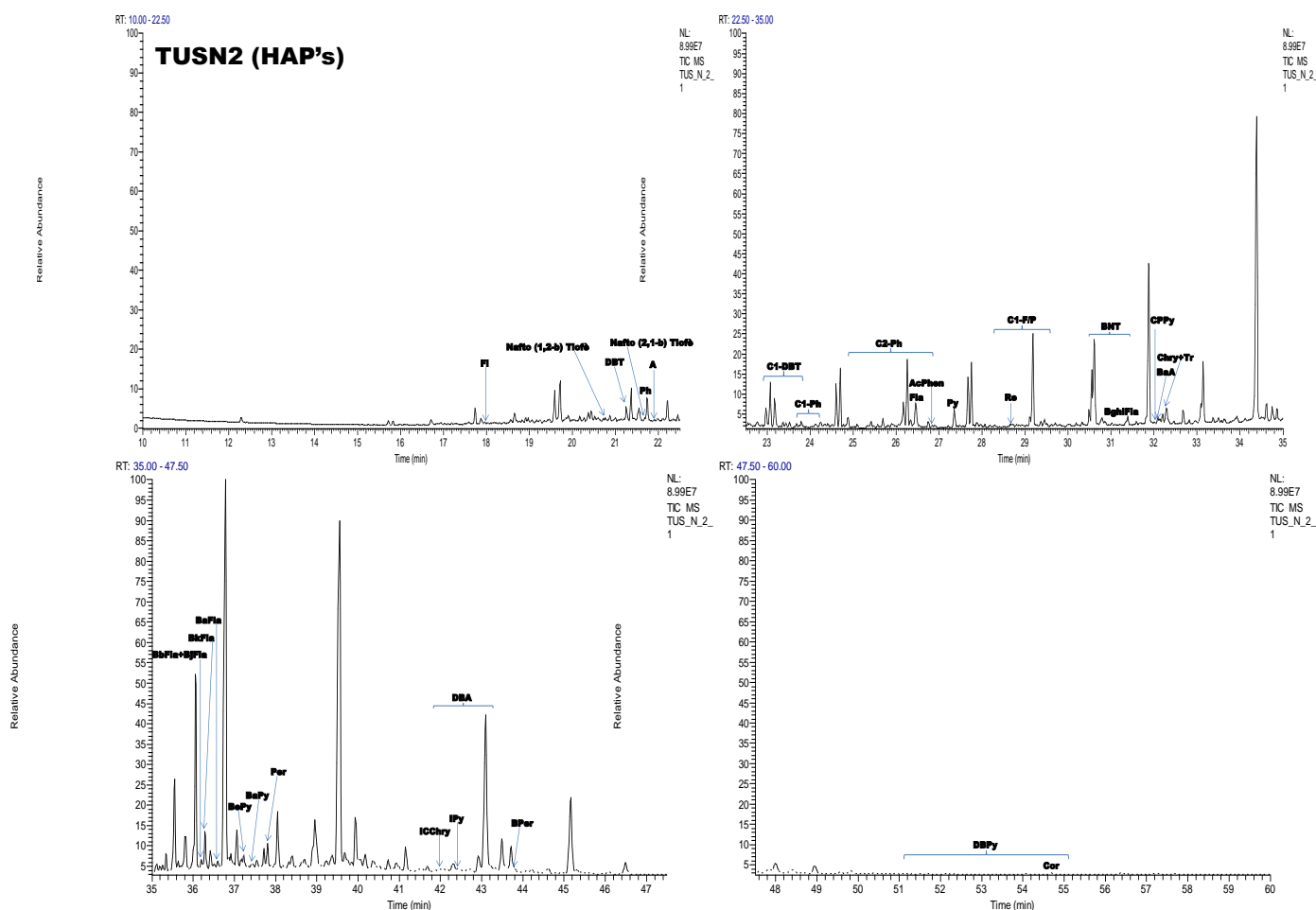


Figura 5.5.1.12. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra TUS on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

## 5.5.2. LANASUHAIA

La mostra **LANA1** (figura 5.5.2.1.) té una distribució on el fenantrè és molt dominant. Hi ha unes quantitats de metilfenantrens i metildibenzotiofens en proporcions petites, com també de fluorè i pirè.

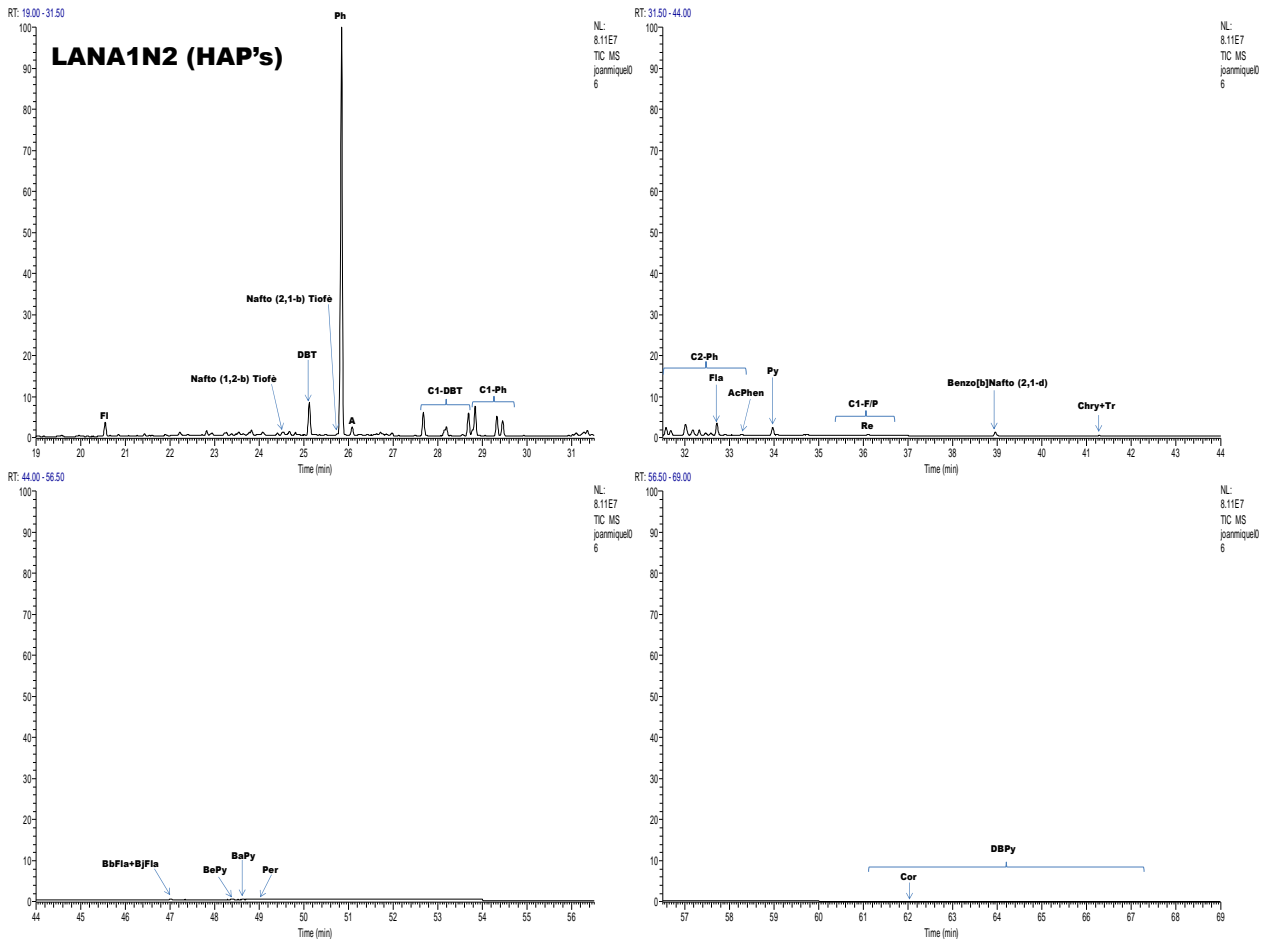


Figura 5.5.2.1. Corrent iónica total de la fracció d'HAPs de la mostra LANA1 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció

La mostra **LANA2**, (figura 5.5.2.2.) s'assembla molt a LANA1. Novament hi ha un predomini molt important del fenantrè. En aquest cas, les concentracions de metilfenantrens, metildibenzotiofens, fluorantè i pirè són una mica més altes. La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 0,99 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0,43, confirmant un procés de combustió molt ràpid o de molt curta durada.

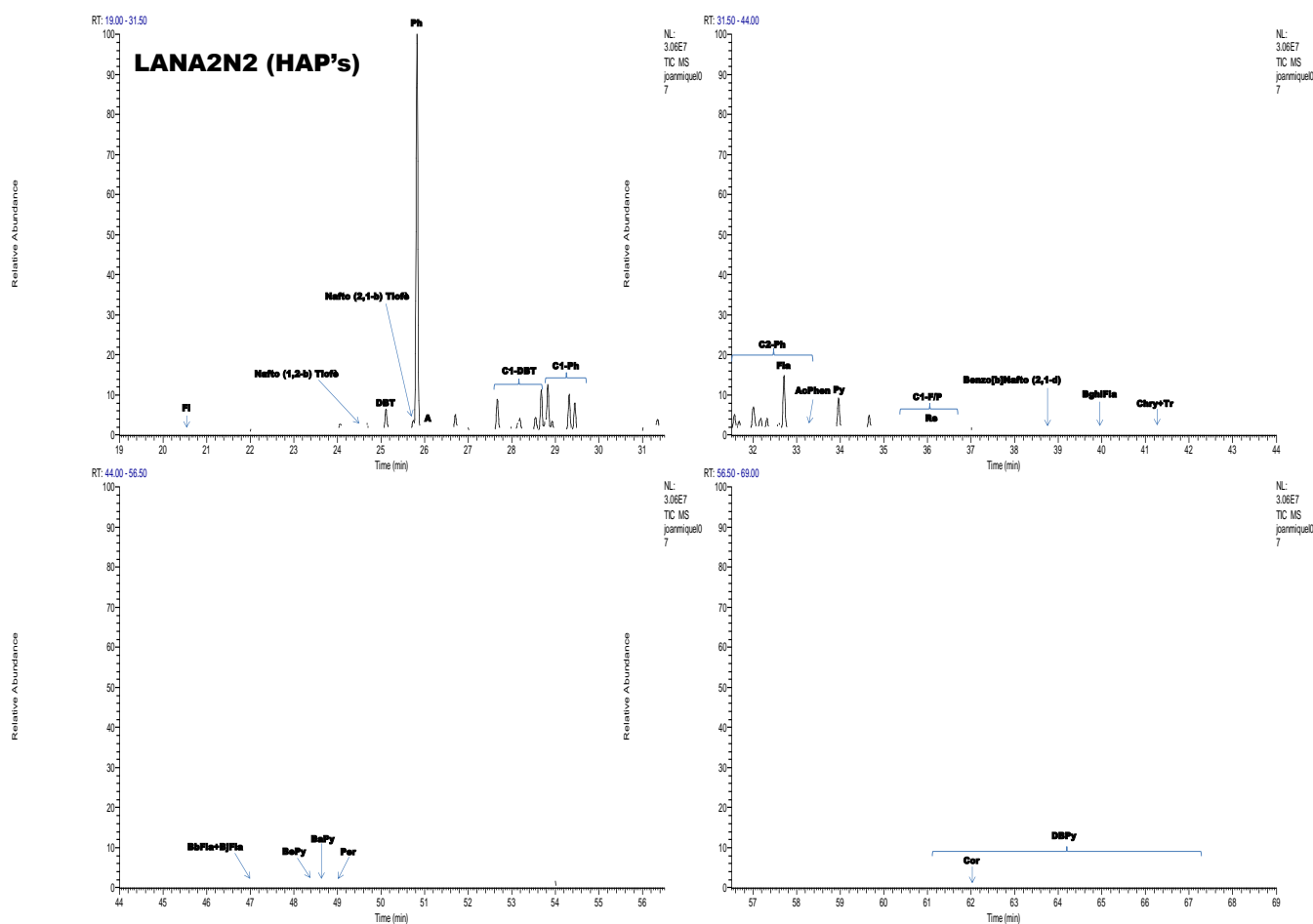


Figura 5.5.2.2. Corrent iónica total de la fracció d'HAPs de la mostra LANA2 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció

La mostra **LANA3**, (figura 5.5.2.3.) té unes concentracions d'HAPs molt baixes. El fenantrè segueix essent el compost majoritari. Els metilfenantrens, metildibenzotiofens, fluorantè, pirè, benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè, benzo[ghi]fluorantè, crisè + trifenilè son els HAPs més destacats en aquesta mostra.

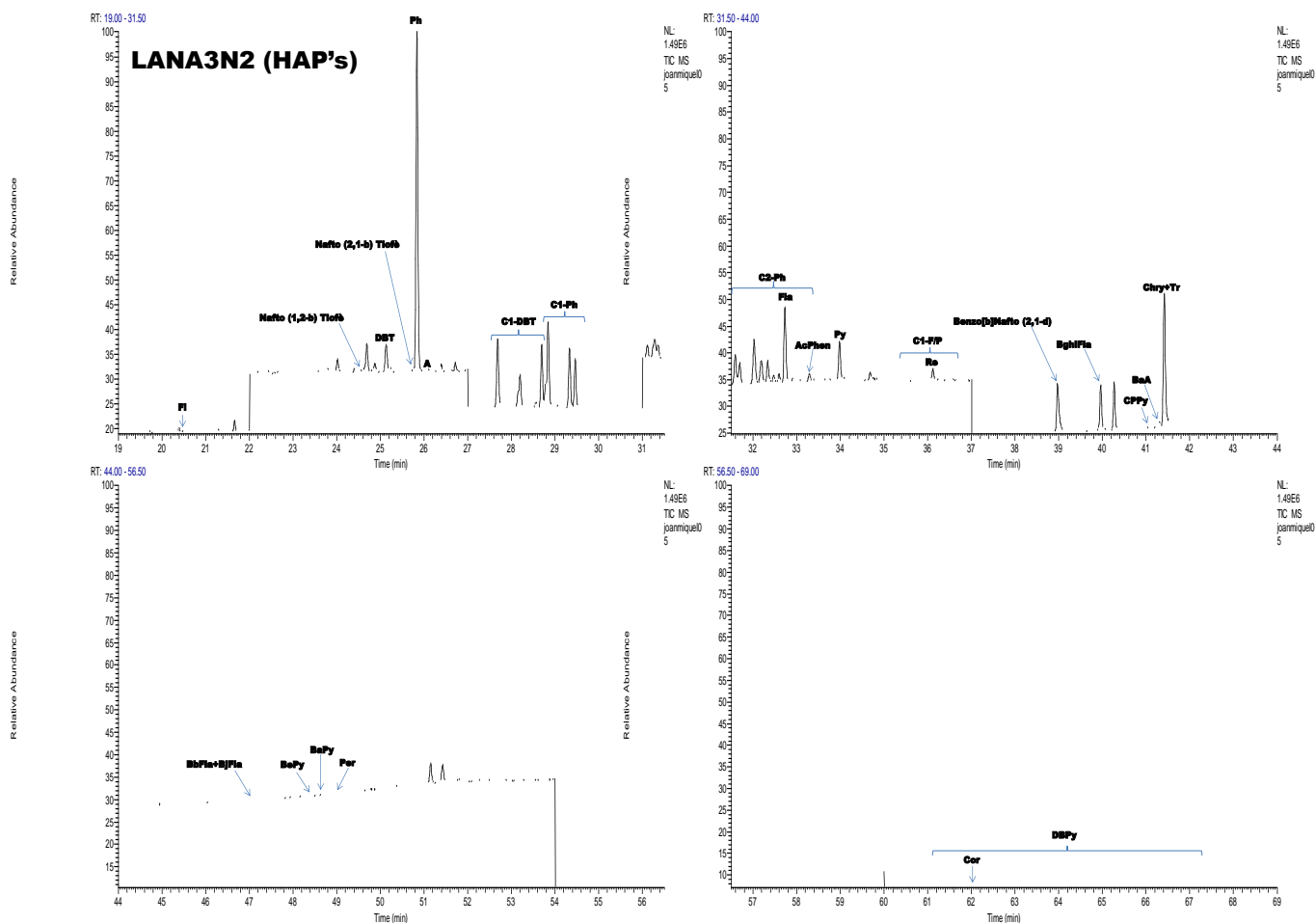


Figura 5.5.2.3. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra LANA3 on s'indiquen els composts principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

La mostra **LANA4** (figura 5.5.2.4.) torna a tenir una composició d'HAPs molt semblant a LANA1 i LANA2. Hi ha un predomini molt important del fenantrè i s'observen els metilfenantrens, metildibenzotiofens, fluorantè i pirè com a compostos minoritaris.

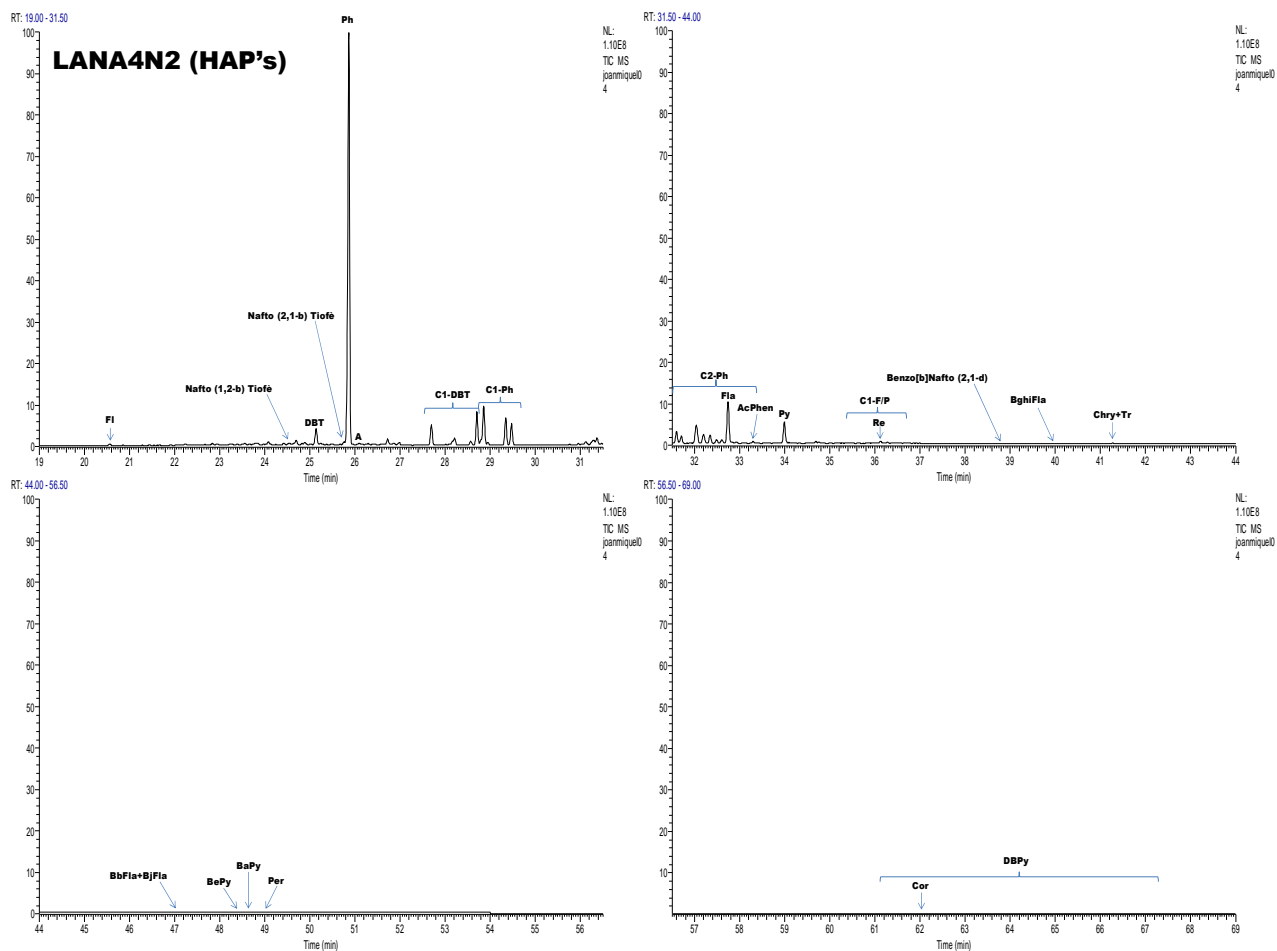


Figura 5.5.2.4. Corrent iónica total de la fracció d'HAPs de la mostra LANA4 on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.

### 5.5.3. AJEJ

La mostra **AJEJ** (figura 5.5.3.1.) té una distribució on els HAPs són molt baixos, semblant a la composició de la mostra LANA3. Com en els casos anteriors el fenantrè és el compost majoritari i, a més d'aquest compost es troben en petita quantitat els metildibenzotiofens, fluorantè i pirè.

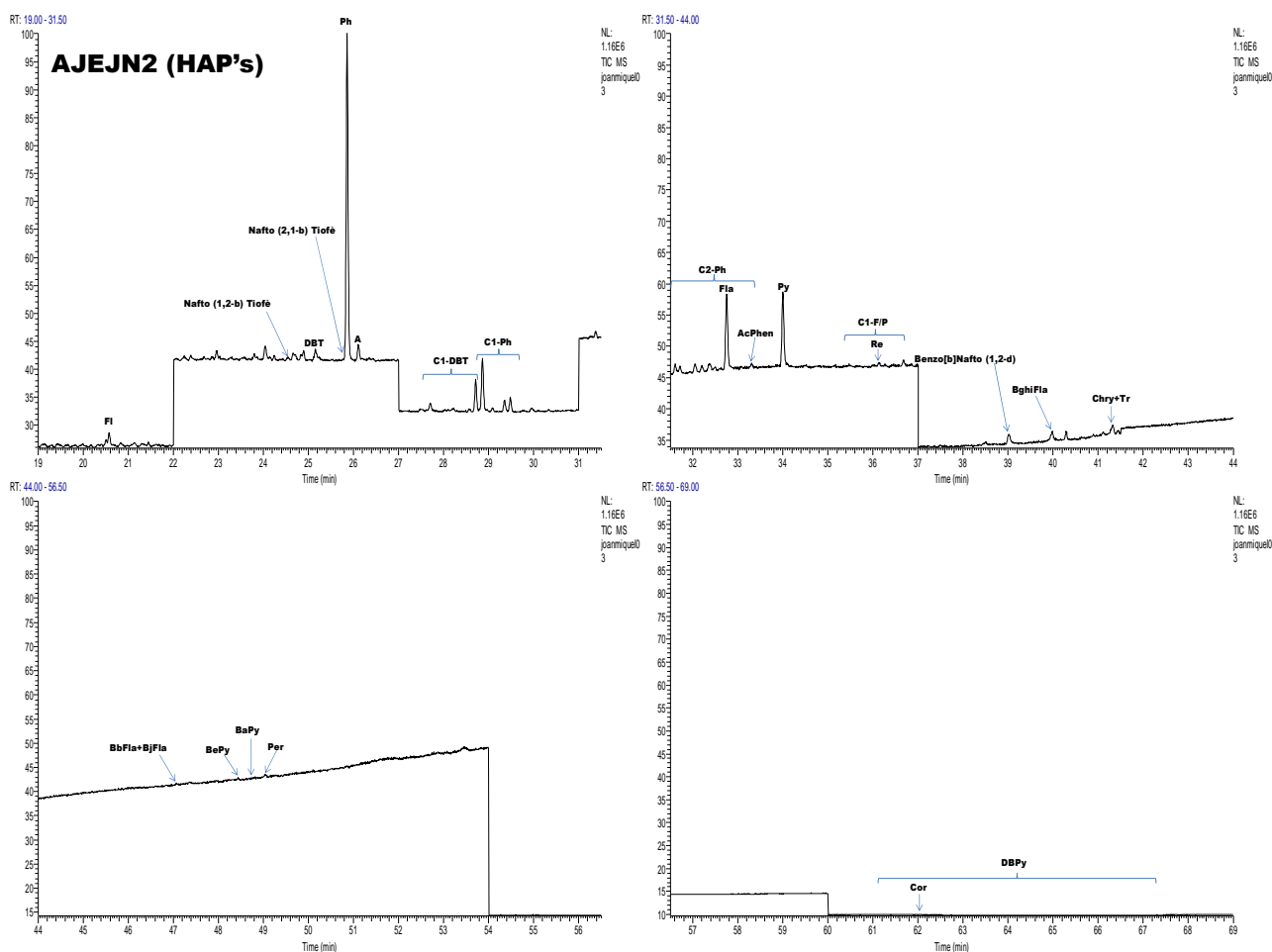


Figura 5.5.3.1. Corrent iònica total de la fracció d'HAPs de la mostra AJEJ on s'indiquen els compostos principals identificats, dividida en 4 seccions segons el temps de retenció.





## 6. DISCUSSIÓ

### 6.1. CONSIDERACIONS GENERALS

Les distribucions de lípids esmentades en el capítol 5 són coherents amb les trobades en moltes mostres de sòls i sediments. L'objectiu principal d'aquest capítol és esbrinar quina informació ens proporcionen des d'un punt de vista paleo-etnològic en relació als fogars i els hàbits alimentaris de la població que visqué a la zona estudiada.

Les distribucions d'hidrocarburs alifàtics són relativament regulars pel que fa al predomini de n-alcans i altres compostos. En general predominen els n-alcans entre C<sub>25</sub> i C<sub>33</sub> amb forta preferència dels de longitud de cadena senar, que són típics de les ceres cuticulars de les plantes superiors (Eglinton & Hamilton, 1967; Lopez-Martinez et al., 2006).

La presència de mescles d'alcohols i esterols entre les mostres és més irregular. Mentre algunes tenen un contingut alt de n-alcan-1-ols entre C<sub>18</sub> i C<sub>32</sub> àtoms de carboni amb fort predomini dels de longitud de cadena parell, novament indicadors d'aportacions de plantes superiors (Eglinton & Hamilton, 1967; Lopez-Martinez et al., 2006; Villanueva et al., 1997), altres pràcticament no en tenen. També la proporció relativa d'esterols és molt variable entre mostres, tant en referència al contingut de n-alcan-1-ols com respecte a les concentracions totals.

Els esterols més abundants són el  $\beta$ -sitosterol (24-methyl-5 $\alpha$ (H)-colest-5-en-3 $\beta$ -ol), el colesterol (5 $\alpha$ (H)-colest-5-en-3 $\beta$ -ol) i el coprostanol (5 $\beta$ (H)-colest-3 $\beta$ -ol). El primer també és un marcador usual de plantes superiors (Volkman, 1986; Grimalt & Albaiges, 1990; Yunker et al., 1995) en la majoria dels casos i molt probablement aquest és el cas en les mostres estudiades. El colesterol és un indicador de contribucions algals però també un marcador general d'aportacions de matèria orgànica de diferents orígens. El coprostanol és, en primera instància, un marcador de matèria orgànica d'origen fecal (McCalley et al., 1981) però també pot reflectir processos de reducció anaeròbia en els sòls (Grimalt et al., 1990).

Els àcids grassos també presenten diferències importants entre mostres. En algunes d'elles predominen l'àcid hexadecanoic i el grup dels àcids octadecenoics, que és habitual en moltes mostres de sòls (Grimalt & Saiz-Jimenez, 1989). Malgrat això, hi ha mostres en les que aquests àcids es troben en concentracions molt baixes o que pràcticament no en tenen.

Entre els hidrocarburs aromàtics policíclics predomina el fenantrè en la majoria dels casos. Juntament amb aquest compost hi ha concentracions importants de metil i dimetilfenantrens en algunes mostres, alguns cops amb dibenzotiofè i metildibenzotiofens. En altres casos hi ha un predomini de compostos no metilats, és a dir, crisè+trifenilè, fluorantè, pirè i altres. A més d'aquesta variabilitat qualitativa també cal esmentar que existeixen variacions quantitatives molt importants, algunes mostres quasi no tenen HAPs.

## **6.2. DINS I FORA DEL FOGAR**

La comparació del contingut lipídic de la mostra agafada fora dels fogars (TUS) amb les corresponents als fogars evidencia que els processos de combustió comporten una disminució important del contingut lipídic de les mostres. La mostra TUS té una composició d'hidrocarburs alifàtics que està altament dominada per n-alcans de plantes superiors, en aquest cas una distribució de n-alcans amb longitud de cadena entre 25 i 35 àtoms de carboni i fort predomini imparell. Aquesta composició contrasta amb la de moltes altres mostres que, a més dels n-alcans de plantes superiors, també tenen altres compostos.

La composició d'alcohols de la mostra TUS està dominada pel coprostanol i colesterol quasi en la mateixa proporció relativa. En un segon ordre d'importància es troben el  $\beta$ -sitosterol i els n-alcan-1-ols de longitud de cadena entre 16 i 30 àtoms de carboni amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell. El domini de colesterol i coprostanol es pot explicar per la descomposició de les aportacions de restes de carn a la zona i d'algues (cosa lògica tenint en compte que la mostra s'ha agafat de la part de

l'entrada molt propera a la platja), que introduirien quantitats importants de colesterol, i els efectes de la degradació anaeròbia d'aquests residus per part de cucs, que són molt abundants en aquests sòls, i que serien els organismes dins dels que es produeix una degradació anaeròbia d'aquestes restes. Les mostres dels fogars tenen una concentració variable d'alcohols i respecte a aquesta mostra TUS, solen presentar una major quantitat del  $\beta$ -sitosterol i dels n-alcan-1-ols de longitud de cadena entre 16 i 30 àtoms de carboni amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell, és a dir les aportacions de plantes superiors.

La composició d'àcids grassos d'aquesta mostra TUS està dominada per l'àcid octadec-9-enoic i són també molt importants els àcids hexadecanoic i diversos àcids hexadecenoics com també l'àcid octadec-7-enoic i l'àcid octadecanoic. Aquesta és una composició general típica de sòls (Grimalt & Saiz-Jimenez, 1989) que es troba on hi ha contribucions d'algues i bacteris (Chuecas & Riley, 1969; Harvey et al., 1987; Perry et al., 1979; Volkman et al., 1980). Hi ha, a més, una proporció elevada d'àcids iso i anteiso pentadecanoics i heptadecanoics, alguns d'ells insaturats, que posen de manifest la presència de contribucions microbianes (Kaneda, 1967; Boon et al., 1977; Goossens et al., 1986). Un altre grup d'àcids és el format per àcids linials saturats entre 20 i 32 àtoms de carboni amb un predomini important dels de longitud de cadena parell. Aquests àcids són típics de plantes superiors (Kolattukudy, 1970; Mazliak, 1968). I concorda amb el fet que és una mostra de terra conchifera húmica en el límit oest de la cabana, a l'entrada a mà esquerra, lloc on molt probablement hi hauria una descomposició de fulles i vegetació de la coberta de la cabana.

A més d'aquests, també hi ha una sèrie d'àcids  $\alpha,\omega$ -dicarboxílics de longitud de cadena entre  $C_{16}$  i  $C_{22}$ , alguns d'ells insaturats que poden ésser sintetitzats directament per plantes superiors (Cranwell, 1977; Kawamura & Ishiwatari, 1984) or resultar de l'oxidació microbiana d'àcids grassos presents en el sòl (Kester & Foster, 1963; Johns & Onder, 1975). També es troben hidroxiàcids de 22 a 26 àtoms de carboni amb l'hidroxil en posició  $\alpha$ - o  $\beta$ - i en alguns casos desconeguda. Els hidroxiàcids poden ésser originats a partir de la transformació microbiana d'àcids de plantes superiors, per exemple per fongs (Mendoza et al., 1987). Les mescles d'àcids grassos trobats tendeixen a ésser més simples en les mostres dels fogars. A vegades la quantitat d'aquests compostos és molt baixa. Probablement, els processos de combustió han

eliminat una bona proporció d'aquests compostos. En aquest sentit, la mostra TUS representa la diversitat màxima d'aquest grup de lípids que es pot trobar en les mostres estudiades.

Els HAPs presents a la mostra TUS tenen una composició diversa. Els metildibenzotiofens apareixen com els compostos majoritaris. El fenantrè és un compost important però no el majoritari. També destaquen el benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè, el benzo[b]nafto[2,3-d]tiofè, el fluorantè i el pirè. La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 0.91 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0.15, més baixes que a la resta de mostres de fogars i que correspon a orígens diagenètics. En aquest cas, aquesta fracció lipídica també recull molts de compostos de polaritat intermèdia que no es troben en els fogars perquè molt probablement han estat destruïts en el procés de combustió. Els HAPs trobats tenen una quantitat important de compostos amb àtoms de sofre que s'observen en alguns fogars. L'origen d'aquest sofre s'hauria de confirmar amb un anàlisi elemental de les mostres, a realitzar.

### **6.3. CONDICIONS REDOX**

Un altre aspecte interessant de les mostres estudiades prové de la composició dels esterols i dels HAPs. En les mostres amb contingut important de colesterol (60-90%) i coprostanol (40-100%) també s'observa un contingut alt de metildibenzotiofens (0-100%) combinat amb benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè (15-100%). Aquesta tendència és independent de què la mostra formi part d'un fogar o s'hagi agafat fora d'ell perquè la mostra TUS també hi participa. La presència dels HAPs amb àtoms de sofre probablement indica condicions reductores en les mostres d'aquesta sèrie, AC1(EC1B290), AC2G, AC5, TUS, que han donat lloc a la bona preservació dels esterols relacionats amb aportacions algals (colesterol) o els seus productes de transformació (coprostanol). Això podria ser degut a que els fogars quan s'abandonaven s'apagaven tapant-los amb terra i a les condicions poc oxigenades del colgament ràpid de les superfícies humoses.

#### 6.4. DIFERÈNCIES ATRIBUIBLES A RESTES ALIMENTÀRIES

La sèrie de mostres estudiada proporciona unes dades de referència que són molt importants per identificar aportacions alimentàries als fogars a partir de l'anàlisi de la matèria lipídica.

Hi ha dos grups de mostres que ens permeten esbrinar uns trets diferencials comuns en la composició de lípids. En aquest sentit, les mostres de Túnel VII, AC1(EC1B290), AC2, AC3, AC4(EC4) i AC7, són característiques de fogars amb un consum de peix elevat. Els cromatogrames de les fraccions d'hidrocarburs alifàtics d'aquestes mostres presenten uns trets diferencials. Tots ells tenen una mescla de compostos no resolts en l'interval entre els alcans  $C_{16}$ - $C_{29}$  amb màxim al voltant dels alcans  $C_{19}$ - $C_{20}$ . A més a més, aquestes mostres tenen un contingut relativament proporcional alt dels n-alcans entre 16 i 23 àtoms de carboni sense preferència parell-imparell. Un altre tret característic d'aquestes mostres és la gran proporció relativa dels hidrocarburs isoprenoides regulars, pristà i fità, que usualment es troben en proporcions tan altes o mes que els n-alcans que tenen temps de retenció semblant, n-nonadecà i n-icosà, respectivament. Entre mig dels n-alcans lineals  $C_{16}$ - $C_{23}$  la fracció alifàtica d'aquestes mostres també té un contingut elevat d'hidrocarburs ramificats que elueixen a sobre de la mescla de compostos no resolts. La presència d'aquesta mescla de compostos no resolts i els hidrocarburs lineals i ramificats descrita anteriorment és un tret característic d'aquestes mostres de fogars amb consum de peix elevat que no es troba a les altres mostres de la sèrie Túnel VII. En aquest sentit, la mostra TUS no té aquesta mescla de compostos no resolts ni els hidrocarburs esmentats anteriorment en proporció significativa.

Un altre tret característic d'aquest grup de mostres de fogars amb consum de peix elevat és l'alta proporció relativa d'àcids grassos insaturats de  $C_{18}$  àtoms de carboni, entre un 30% i 100%, entre els que destaca l'àcid octadec-7-enoic. La presència d'aquest àcid, que en general s'atribueix a orígens algal (Chuecas & Riley, 1969; Harvey et al., 1987), podria reflectir en part els efectes de la seva acumulació en peix. No obstant, aquests fets diferencials trobats en la fracció lipídica d'àcids grassos no és tan unívoca del consum de peix com les característiques esmentades anteriorment dels hidrocarburs alifàtics. Aquests àcids insaturats de 18 àtoms de carboni també es troben en petita

proporció relativa en alguna mostra que representa un consum fonamental de cetacis i en la mostra de fora del fogar, TUS, també els té. Tal com s'ha dit anteriorment, aquesta composició és característica de moltes mostres de sòls (Grimalt & Saiz-Jiménez, 1989). En les altres fraccions de la composició lipídica no s'ha trobat un fet comú a totes les mostres amb predomini de consum de peix.

No obstant, un tret diferencial de les mostres AC1(EC1B290), AC2, AC3 i AC4(EC4) és la presència d' $\alpha$ -hidroxiàcids en una proporció molt significativa. Aquests compostos formen distribucions dels homòlegs  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{24}$  i  $C_{25}$  amb predomini dels de  $C_{22}$  i  $C_{24}$ . Usualment també es troba el  $\beta$ -hidroxiàcid de  $C_{26}$ . En altres mostres estudiades en aquest estudi, inclosa la TUS, no es troben aquests compostos. Això fa pensar que aquests hidroxiàcids reflecteixen una contribució específica en el conjunt de mostres esmentat. A la literatura (The lípid web, 2018) s'ha descrit que aquests compostos poden provenir d'invertebrats marins. A les mostres esmentades s'han trobat una gran quantitat de restes de musclos que fa pensar que potser aquests  $\alpha$ -hidroxiàcids i l'àcid  $\beta$ -hidroxihexacosanoic essencialment reflecteixen contribucions d'aquests organismes un cop alterats tèrmicament. Això seria coherent amb el fet que en les ocupacions més tardanes hi ha una acumulació de mol·luscs molt més important i propera als fogars, mentre que en les inferiors les subunitats de conques estan més allunyades del centre.

La sèrie de les mostres AC2, AC8, AC9 i AC10, corresponen a fogars on hi hauria representat un consum majoritari de cetacis. Presenten uns trets comuns que la diferencien en la composició de n-alcans. A totes elles es troba una proporció relativa d'esqualè de l'ordre del 20-30% i també de diploptè, en proporció menor (5-10%). En el cas de les mostres amb alt consum de peix aquests dos compostos o estan absents o en una proporció molt baixa. La mostra de referència recollida fora dels fogars no té aquests compostos. A nivell de la composició d'àcids grassos, alcohols o HAPs no s'ha trobat un fet diferencial per a aquestes mostres.

D'acord amb les característiques esmentades anteriorment, les mostres de Lanashuaia presenten contribucions relatives diferents de consum de peix i cetacis. Concretament, les mostres LANA1, LANA2 i LANA4 tenen la mescla de compostos no resolta i els hidrocarburs lineals i ramificats en l'interval de 16-22 àtoms de carboni que indiquen un consum de peix alt. Aquestes característiques no es troben en el cas de LANA3. Per

altra banda, LANA3 té un contingut d'esqualè important que podria reflectir un predomini de consum de cetacis. A LANA4, tot i el major consum de peix, també s'observa indicació de major consum de cetacis. En el cas d'aquesta mostra, es coneix que els aborígens consumiren una balena i això es veu reflectit per la presència d'àcid fitànic en proporcions relatives significatives en la distribució d'aquest grup de compostos.

A la mostra AJEJ no s'observen ni els marcadors de consum de peix ni els de consum de cetacis.





## 7 CONCLUSIONS

Els resultats de les anàlisis han donat una panoràmica complexa. Sembla que cada mostra té unes particularitats pròpies que la fa diferent en un aspecte o altre. Les distribucions de lípids trobades en aquestes mostres són semblants a les presents en general en sòls i sediments. La comparació del contingut lipídic de la mostra agafada fora dels fogars (TUS) amb les corresponents als fogars evidencia que els processos de combustió comporten una disminució important del contingut lipídic.

Per clarificar el panorama i trobar trets recurrents que permetin extreure conclusions generals hem recorregut a l'anàlisi de components principals (figura 7.1 a 7.3).

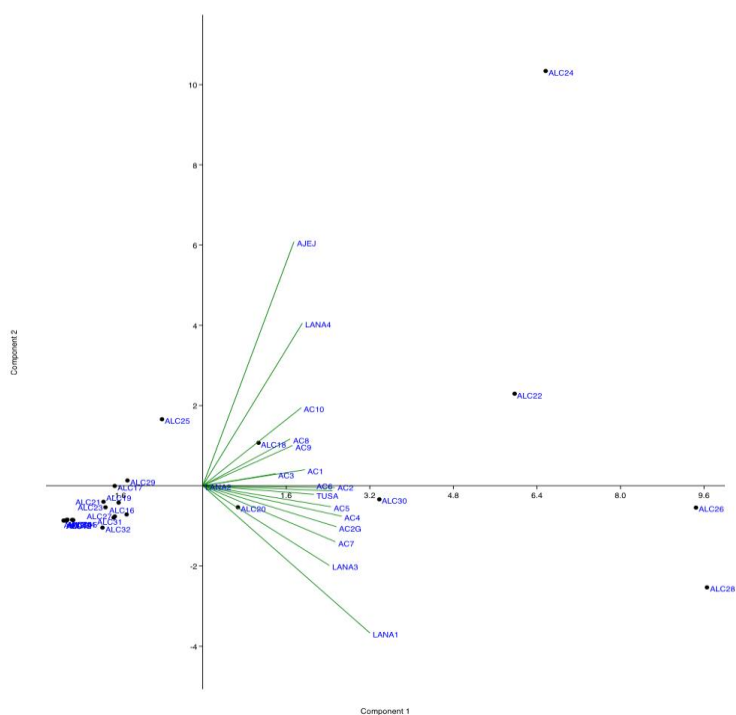


Figura 7.1. ACP amb els alcans. Tots els fogars de TVII s'agrupen al centre mentre que LANA 4 s'oposa a les altres mostres de LANA. La major part dels compostos (a banda de ALC 28, 26 i 22) s'agrupen en un conjunt indiscriminat.

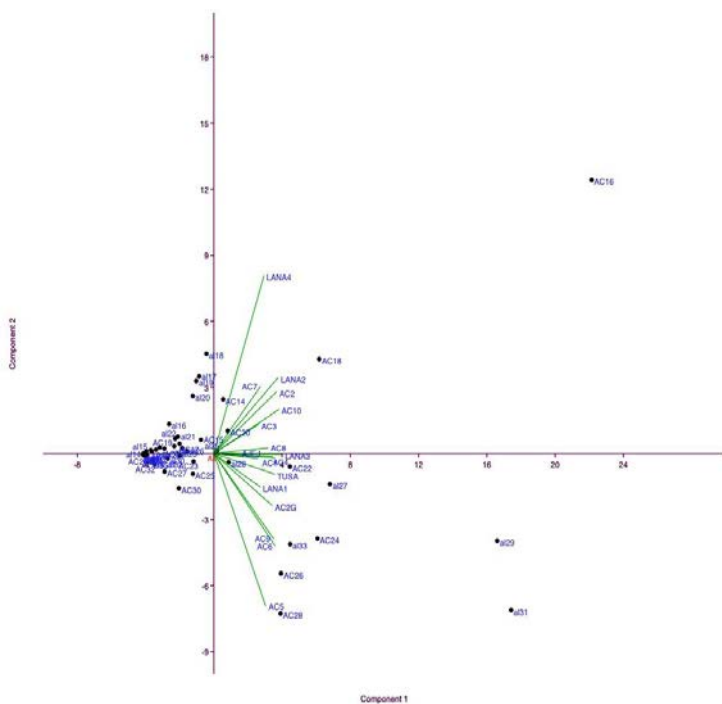


Figura 7.2. ACP introduint àcids i alcohols. Igual que amb els anteriors la major part dels compostos excepte al31 i al 29 s'agrupen en un sol conjunt. Aquí LANA 4 torna a quedar en un extrem de la variabilitat en aquest cas oposada a AC5.

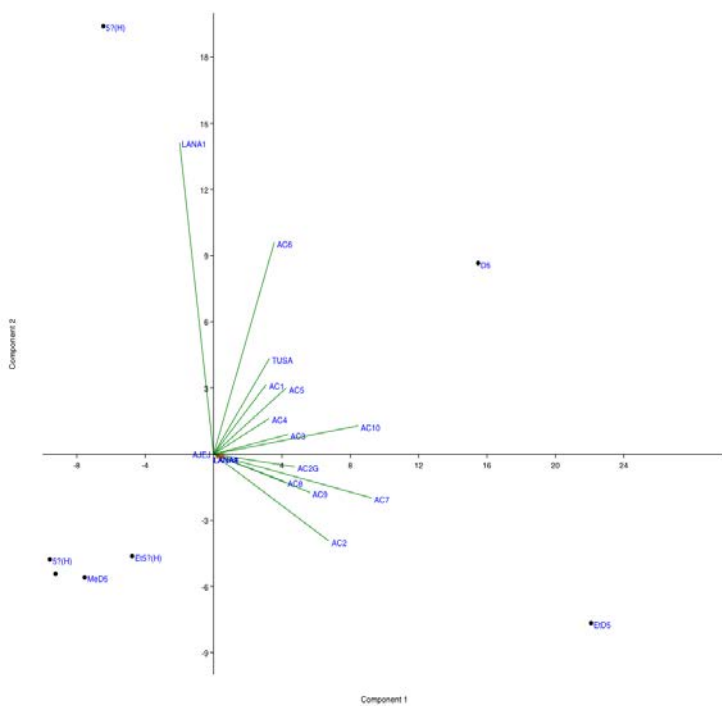


Figura 7.3. ACP amb els esterols. En aquest cas son EtD5 i D5 els que estiren la variabilitat i AC2 la mostra que s'oposa a LANA1

Com s'ha vist en les figures 7.1, 7.2 i 7.3 l'anàlisi de components principals no clarifica més enllà que una simple anàlisi visual en base a la graficació per histogrames de barres. Això és degut en part a la necessitat d'operar amb freqüències relatives (que no tenen en compte els aspectes de significació) però sobre tot al fet que no tots els compostos trobats tenen la mateixa significació o importància a l'hora de determinar la funció i els elements de fauna i flora vinculats amb els fogars. L'element discriminador sovint és una associació qualitativa o la presència/absència de certs compostos.

Tot i així hem utilitzat també una aproximació senzilla de classificació automàtica en base a distàncies euclidianes com auxiliar a la nostra aproximació visual. Repasarem primer per ordre la imatge global comparativa que ens ofereixen els diferents tipus de compostos.

## 7.1 LA COMPARACIÓ DELS FOGARS SEGONS LA COMPOSICIÓ DELS ALCANS

La primera fracció analitzada a la comparativa és la d'alcans (figura 7.1.1.):

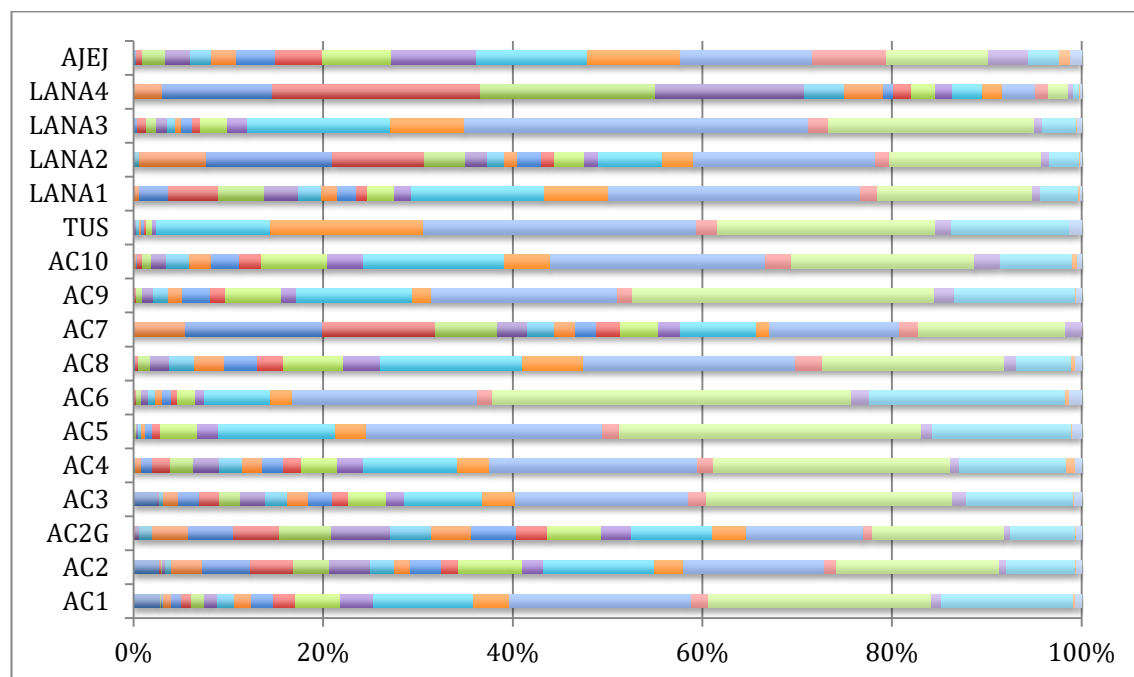


Figura 7.1.1. Imatge global comparativa de la fracció d'alcans a totes les mostres. (Color lila és C<sub>20</sub>, blau cel pàlid el C<sub>33</sub> i verd molt clar a la dreta el C<sub>31</sub>)

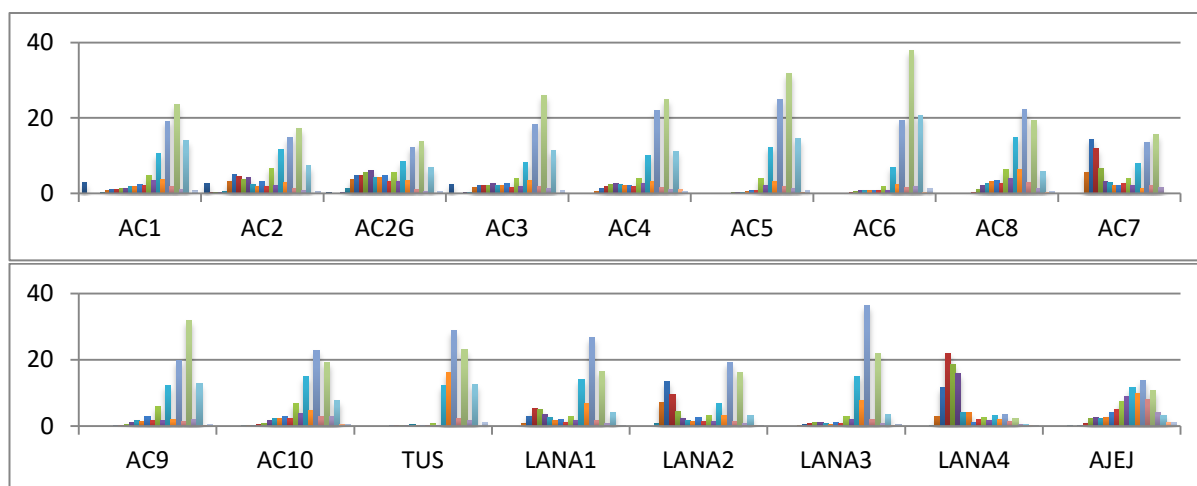


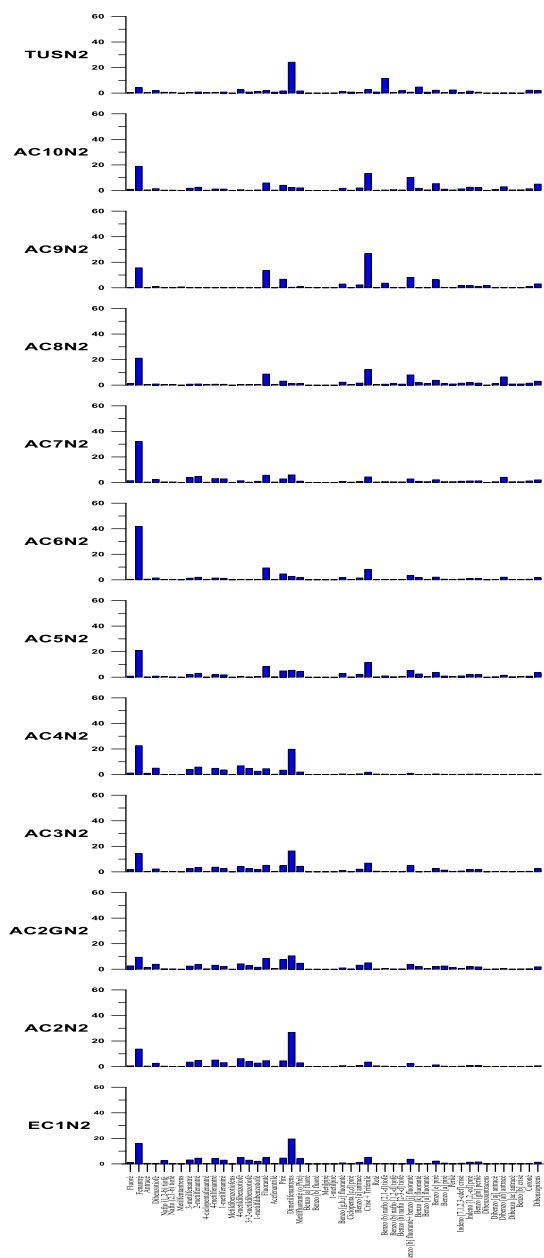
Figura 7.1.2. Percentatge dels alcans (vermell C<sub>18</sub>, blau C<sub>27</sub>, blau fosc C<sub>29</sub> i verd C<sub>31</sub>).

Les diferències són molt aparents. Les mostres més semblants serien AC8, AC9, i AC10 per una banda, i AC5, i AC6, per una altra. En un altre grup estarien AC1, AC2, AC2G, AC3, AC4, i AC7 amb una distribució bimodal on destaquen els compostos de cadena curta que formen una mescla de compostos no resolts (UCM) (figura 7.1.2.). Tots els fogars de LANA són molt diferents d'aquests si bé LANA1 i LANA 2 presenten també una UCM destacable. Molt diferents són els de LANA 4, on pràcticament només hi ha els compostos de cadena curta, tot formant una UCM important. A les mostres AJEJ i TUS predominen els compostos de cadena llarga i senars, si bé amb una predominància menys marcat en el primer cas. També s'observa que a les mostres de Túnel VII el compost predominant és el C<sub>31</sub> (excepte AC8, AC10, i TUS), i en canvi a les mostres de Lanashuaia i AJEJ el compost predominant és el C<sub>29</sub> (excepte a LANA4).

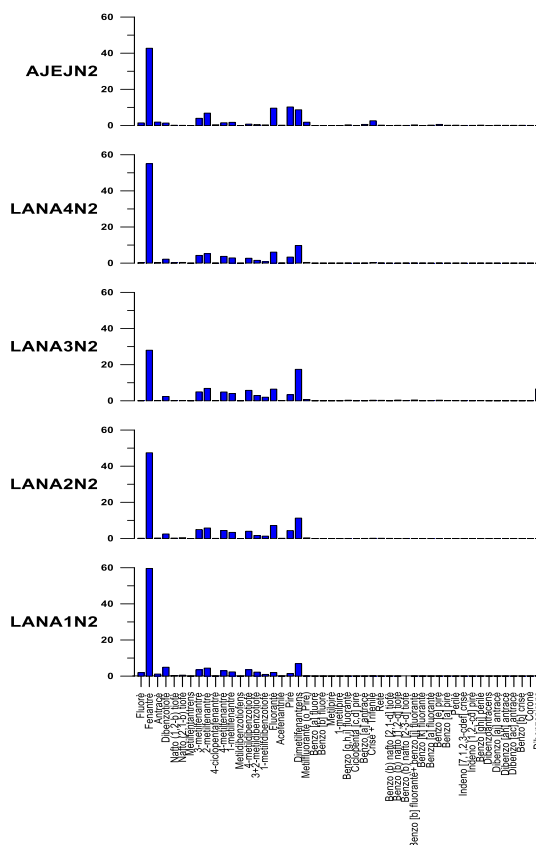
## 7.2. COMPARACIÓ DELS FOGARS SEGONS LA COMPOSICIÓ DELS HIDROCARBURS AROMÀTICS POLICÍCLICS (HAPs)

Malgrat que els processos de combustió generen hidrocarburs aromàtics policíclics (HAPs), aquests compostos no es troben en concentracions més elevades en les mostres dels fogars que en la mostra de fora. D'acord amb els resultats d'aquesta tesi, els HAPs produïts es preserven si s'emeten a l'exterior, fora de les zones de temperatura elevada, però desapareixen en bona part del lloc on es produeix la combustió. Els compostos de la majoria de mostres són molt semblants, tot predominant el fenantrè a gaire bé totes. S'observa una evolució cap a un augment de compostos de major pes molecular en a les mostres de les ocupacions més antigues AC8, AC9, i AC10. A la mostra de TUS (fora dels

fogars) predominen els metildibenzotiofens. El fenantrè és important però no el compost majoritari. També destaquen el benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè, benzo[b]nafto[2,3-d]tiofè, fluorantè i pirè. El contingut alt de metildibenzotiofens, que poden ésser els compostos dominants, i de benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè, que també pot esdevenir el compost dominant, és independent de què la mostra formi part d'un fogar o s'hagi agafat fora d'ell. La presència dels HAPs amb àtoms de sofre probablement indica condicions reductores.



7.2.1. Percentatge dels HAPs a les mostres de Tùnel VII.



7.2.2. Percentatge dels d'HAPs a les mostres de Lanashuaia.

### 7.3. COMPARACIÓ DELS FOGARS SEGONS LA COMPOSICIÓ DELS ALCOHOLS I ESTEROLS

Les mostres dels fogars tenen una concentració d'alcohols variable (figura 7.3.1.). Solen presentar una quantitat major de  $\beta$ -sitosterol i dels n-alcan-1-ols de longitud de cadena entre 16 i 30 àtoms de carboni amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell, que representen aportacions de plantes superiors. Els compostos predominants específics varien segons la mostra (figura 7.3.2.).

Respecte a les mostres de Lanashuaia, cal tenir en compte que a la mostra de LANA2 només s'han detectat n-alcan-1-ols a nivell de traces, i que a LANA3 i LANA4 aquests compostos estan en proporcions molt petites. Només LANA1 presenta unes proporcions semblants a la resta de mostres dels altres jaciments.

A la mostra AJEJ predominen els n-alcan-1-ols de cadena llarga amb un clar predomini de l'homòleg de C24.

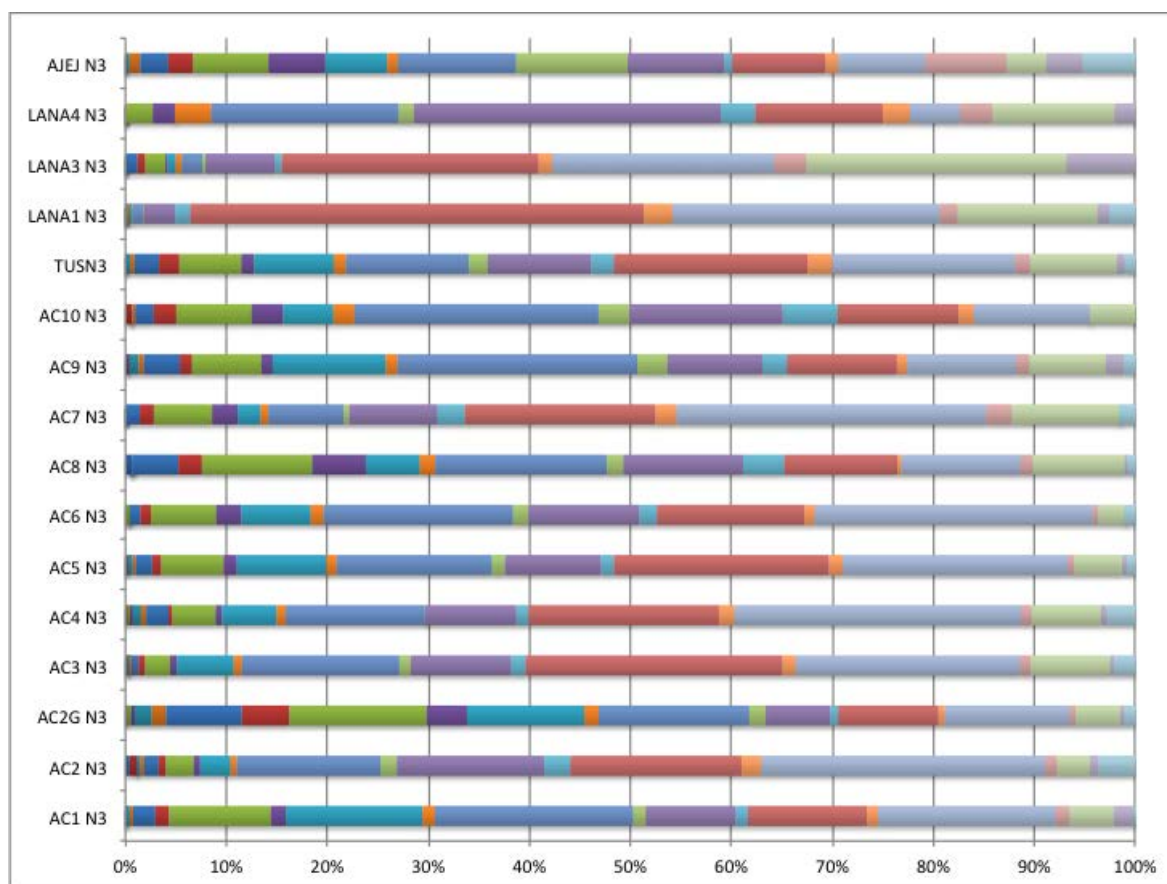


Figura 7.3.1. Imatge global comparativa de la fracció n-alcan-1-ols en totes les mostres (verd fosc C18, lila C24, vermell esvaït C26, gris C28, verd clar a la dreta C30).

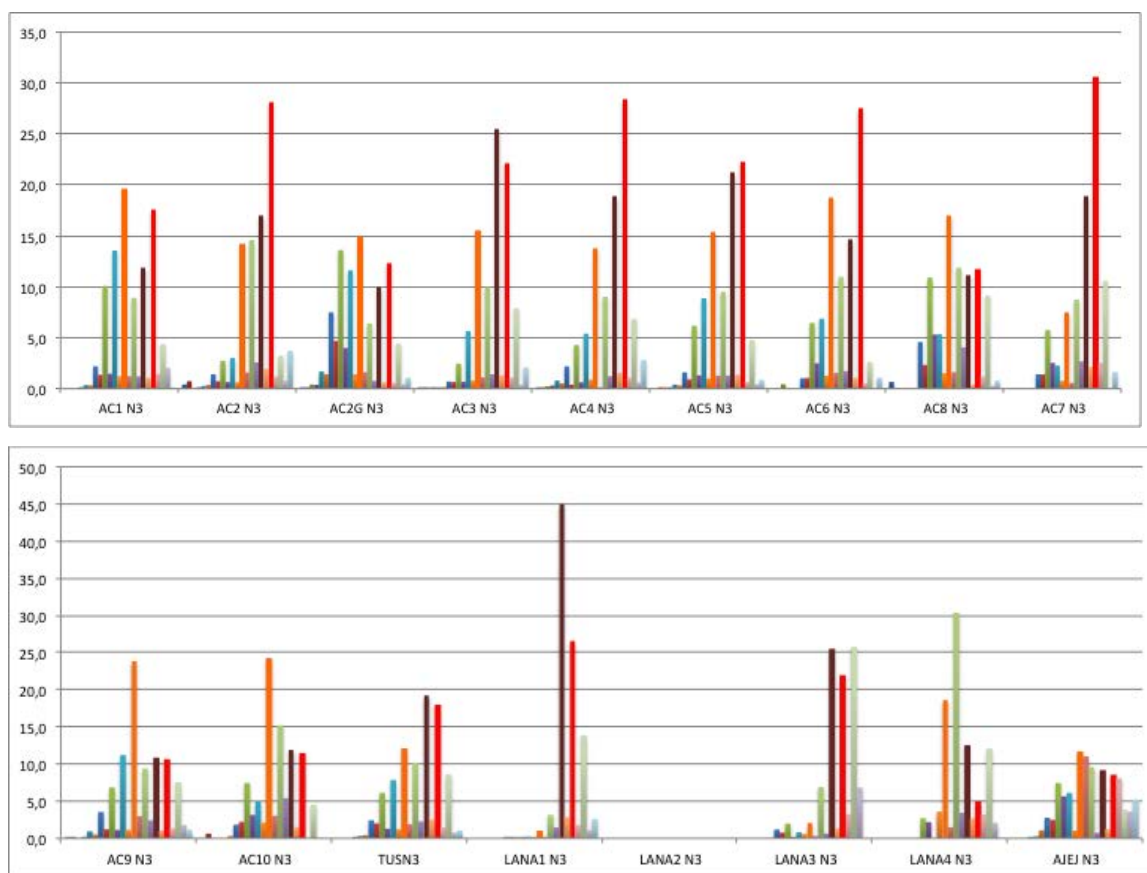


Figura 7.3.2. Percentatge dels n-alkan-1-ols a totes les mostres (en color verd el C<sub>24</sub>, taronja C<sub>22</sub>, en granatós C<sub>26</sub>, en vermell C<sub>28</sub>).

Com s'ha dit anteriorment, els esterols només estan representats a nivell de traces a les mostres de Lanashuaia. La mostra LANA1 és una excepció on destaca la presència de coprostanol i colesterol com a únics compostos identificats. Els esterols d'origen vegetal no hi estan representats.

En canvi a la resta de mostres apareixen en diferents proporcions la majoria d'esterols, tant els d'origen animal (coprostanol, colesterol, i colestanol), com els d'origen vegetal (campesterol, brassicasterol, sitosterol, i sitostanol). La mostra AJEJ també té els esterols a nivell de traces.

A la imatge comparativa global (figura 7.3.3.) destaca la mostra de LANA1 amb gaire bé un 90 % de coprostanol. Les mostres de les ocupacions més antigues de Túnel VII (AC8, AC9, i AC10) també tenen uns percentatges de coprostanol molt baixos, igual que amb el fogar central de l'última ocupació analitzada AC2. La resta de mostres tenen una barreja de



compostos on varia el percentatge però on estan representats tots ells, sense un predomini clar.

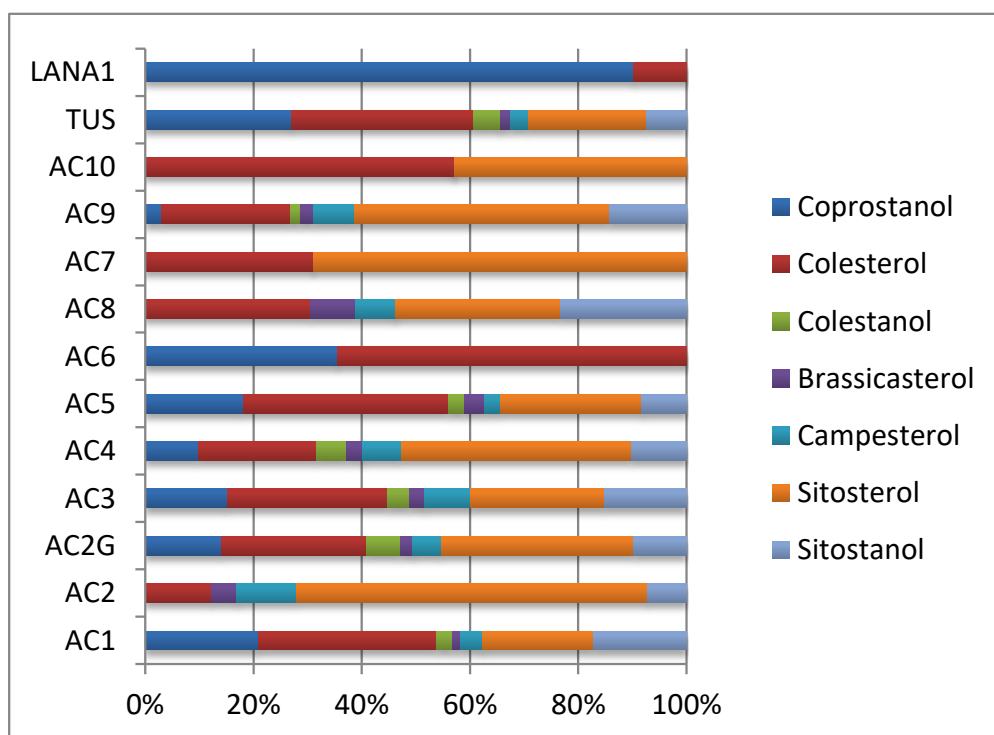


Figura 7.3.3. Imatge global comparativa de la fracció d'esterols a totes les mostres.

#### 7.4. COMPARACIÓ DELS FOGARS EN BASE A LA COMPOSICIÓ D'ÀCIDS CARBOXÍLICS

Les mesclades d'àcids grassos també tendeixen a ésser més simples en els fogars (figura 7.4.1.). A vegades la quantitat d'aquests compostos és molt baixa, probablement, per eliminació en els processos de combustió. A la majoria de les mostres predomina l'homòleg de C<sub>16</sub>, fonamentalment a AC2, AC7, AC8, AC10, LANA2, i LANA4.

Hi ha tres mostres on no s'observa aquest predomini, AC5 on predomina l'homòleg C<sub>28</sub>, AC6 on també el C<sub>28</sub> és el compost majoritari però sense predomini sobre els homòlegs C<sub>24</sub> i C<sub>26</sub>, i AC9 on l'homòleg C<sub>24</sub> és majoritari per sobre de C<sub>26</sub> i C<sub>28</sub>.

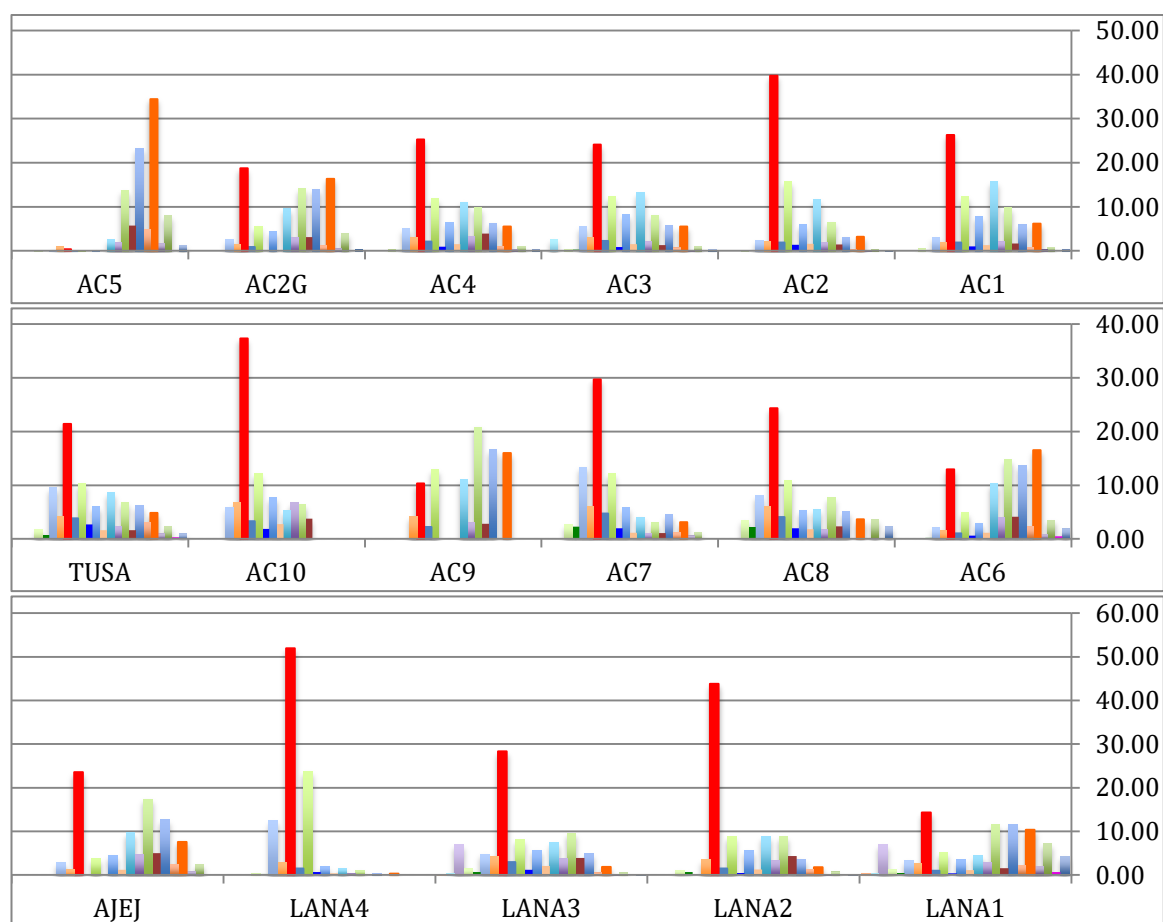


Figura 4.4.1. Comparació de la fracció d'àcids saturats a totes les mostres dels jaciments (vermell es  $C_{16}$ , verd clar  $C_{18}$ , verd fosc  $C_{24}$  i taronja  $C_{28}$ ).

Respecte als àcids monoinsaturats i poliinsaturats s'observa una gran variabilitat. En la majoria de les mostres estan en proporcions molt baixes i amb grans diferències qualitatives. En les mostres que són més abundants, la variabilitat és menor (figures 7.4.2 i 7.4.3.).

Això es veu molt clar en veure la composició dels àcids monoinsaturats de les mostres de Túnel VII on les d'ocupacions més antigues, AC8, AC9, i C10, tenen una presència important de l'àcid dicarboxílic monoinsaturat de C22 ( $\alpha,\omega$ -C22:1). També destaquen les mostres de l'última ocupació, d'AC1 a AC4, però en aquest cas amb els àcids monoinsaturats de C18 i C19. La mostra de TUS també té àcids monoinsaturats amb màxims a C18 i C14 però en proporcions més baixes. Aquestes ocupacions estarien relacionades amb un consum més elevat de peix, tot destacant l'alta proporció relativa d'àcids grassos insaturats de  $C_{18}$  àtoms de carboni, entre un 30% i 100% del pic principal del cromatograma, entre aquests destaca l'àcid octadec-7-enoic que en general s'atribueix a



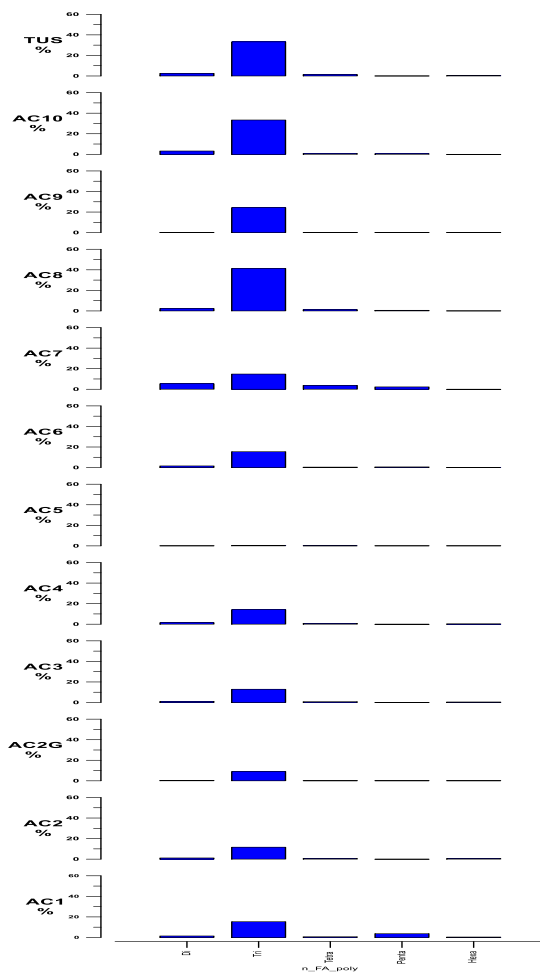
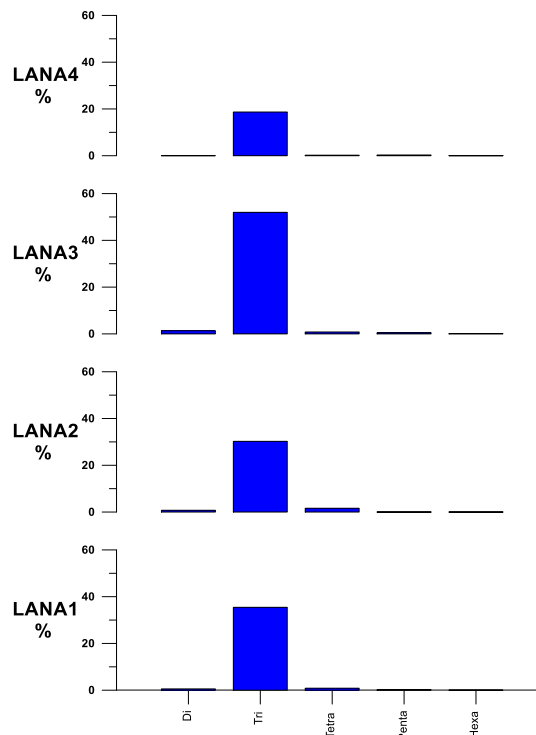


Figura 7.4.4. Gràfic amb el % dels àcids polyinsaturats de les mostres de Túnel VII.



7.4.5. Percentatge dels àcids polyinsaturats de les mostres de Lanashuaia.

## 7.5 COMPOSICIÓ LIPÍDICA GENERAL DE LES MOSTRES DE TÚNEL VII

Globalment els fogars de Túnel VII tenen diferents semblances i diferències segons el tipus de lípids (figura 7.5.1.). Els fogars AC3 i AC4 són els que tenen una composició més semblant per la composició d'alcans i àcids. Les ocupacions més antigues AC8, AC9, i AC10 també coincideixen en les fraccions d'alcans, n-alcan-1-ols i esterols, però en canvi presenten diferències en la fracció àcida.

En contrast, les mostres de les fraccions de l'última ocupació analitzada, AC1, AC2, AC3, i AC4, presenten similituds en les fraccions d'alcans i àcids. La mostra AC2 difereix en la fracció d'esterols. La mostra AC2G també pertany a aquesta ocupació però és totalment diferent, sobretot en n-alcan-1-ols i àcids. Aquesta mostra és un sediment de color groc del fogar AC2.

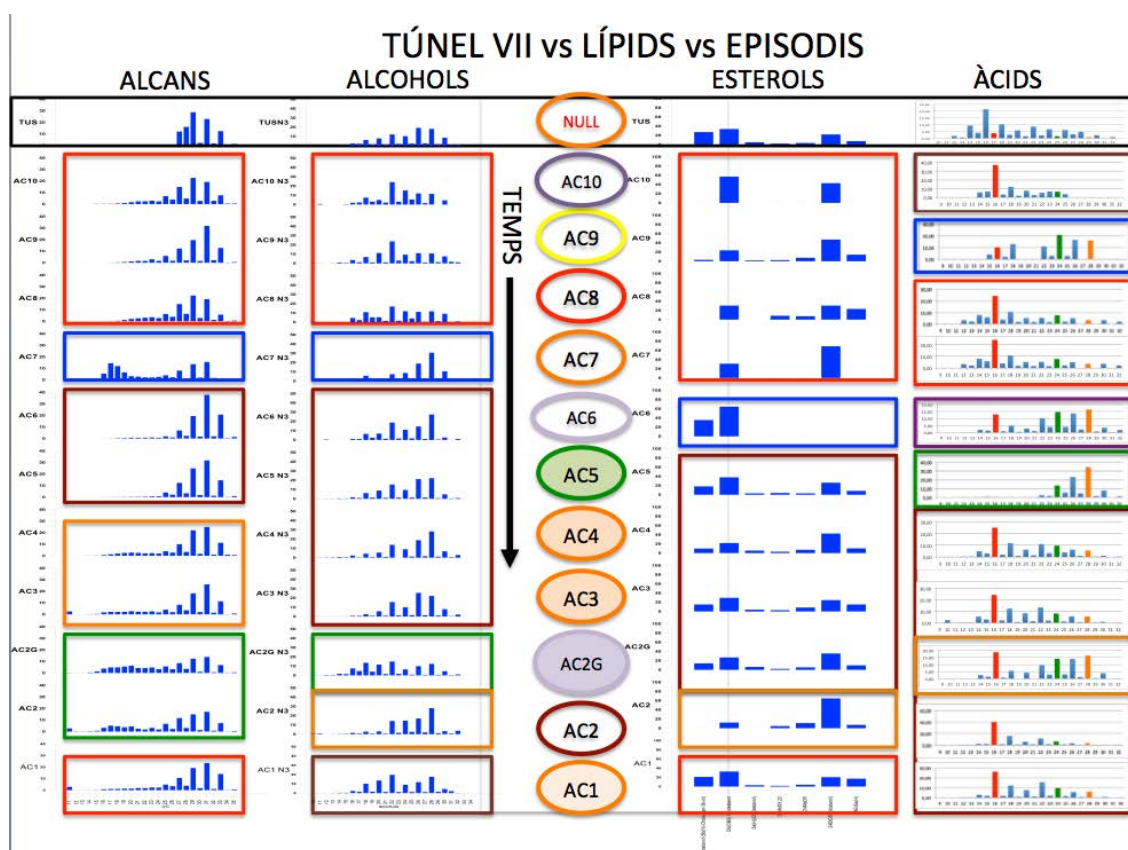


Figura 7.5.1. Comparació de la composició de les diferents fraccions (excepte HAPs) de les mostres de Túnel VII (a la columna dels àcids vermell es C16, verd C24 i taronja C28). Al centre agrupació de les mostres segons les seves similituds (en colors).

## 7.6. COMPOSICIÓ LIPÍDICA GENERAL DE LES MOSTRES DE TÚNEL VII I RECURSOS FAUNÍSTICS

A continuació s'intentarà correlacionar els resultats de la composició lipídica amb les restes realment consumides tal com es documenten a partir de les anàlisis arqueozoològiques i arqueobotàniques. Per assolir aquest objectiu faria falta controlar l'efecte de les transformacions tafonòmiques dels compostos orgànics. És a dir, experiments de llarg abast temporal amb el control de moltíssimes variables per assolir assignacions unívokes.

Malgrat això, la possibilitat de disposar en aquesta memòria de tesi d'una informació exhaustiva dels recursos consumits, tant a través de les anàlisis arqueològiques com per la documentació etnogràfica i d'una cronologia i circumstàncies de sedimentàries controlades

converteix el nostre assaig en un experiment controlat. Així es poden treure associacions entre la composició lipídica i el seu origen.

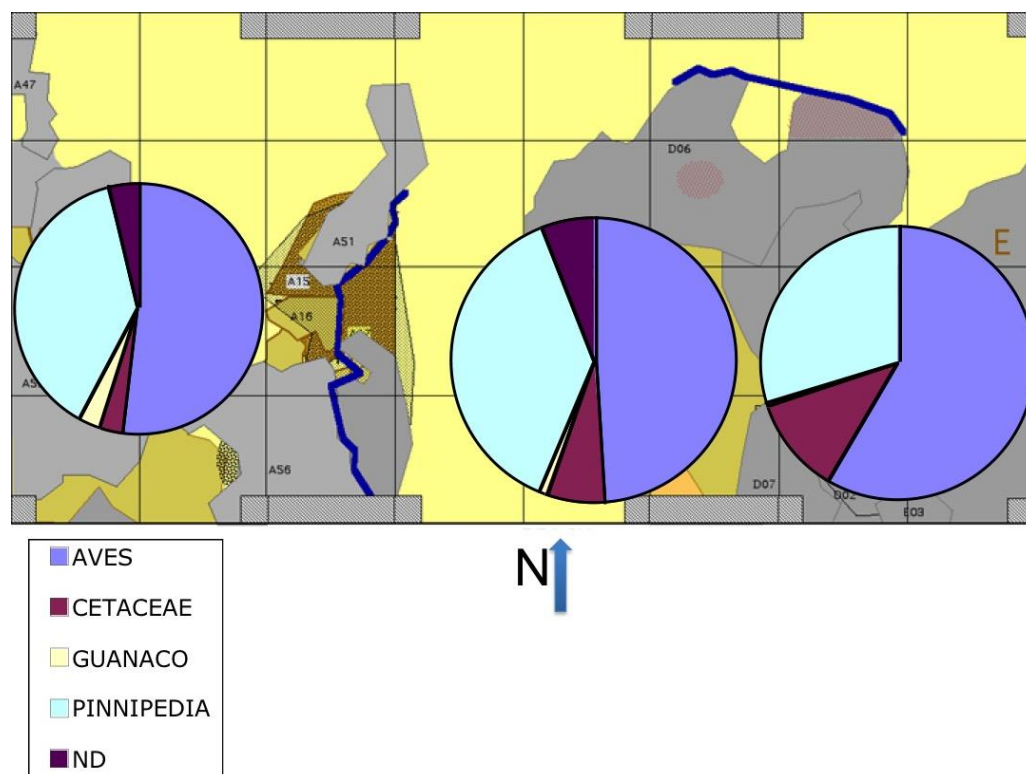


Figura 7.6.1. Freqüència relativa de la composició de vertebrats (sense ictiofauna) a diferents punts de la UDO: s'aprecien diferències notables.

La composició de vertebrats no es homogènia en els diferents espais de la UDO (figura 7. 6. 1., Vila et al., 2007). Els fogars mostren una evolució gradual des d'unes ocupacions més antigues on predominen els pinnípedes i els cetàcis a un consum major d'aus. El recurs pinnípede es manté de forma important però decau el de cetaci. El consum de guanac sempre és testimonial.

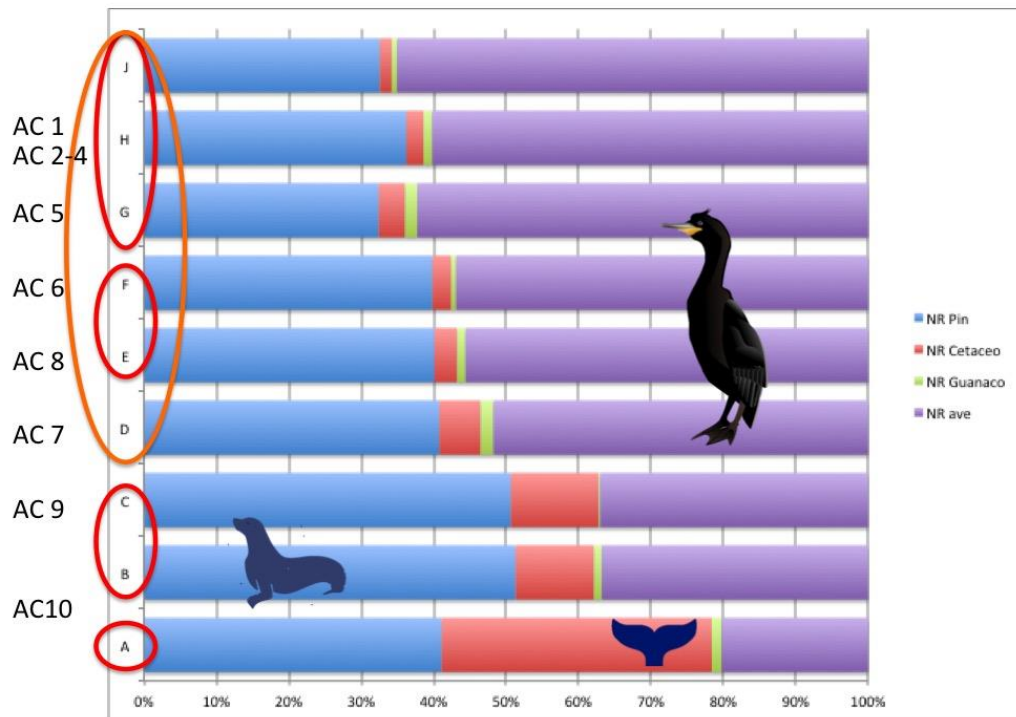


Figura 7.6.2. Composició del conjunt de vertebrats (sense ictiofauna) de cada ocupació i la seva classificació (ovals). Destaca l'agrupació dels nivells superiors AC7 a AC1 pel predomini d'aus, les ocupacions B i C per la predominància de pinnípedes i la ocupació A per la de cetàci.

Això queda clar quan s'analitzen les ocupacions d'on s'han extret les mostres (figura 7.6.2.) i es comparen amb la composició lipídica.

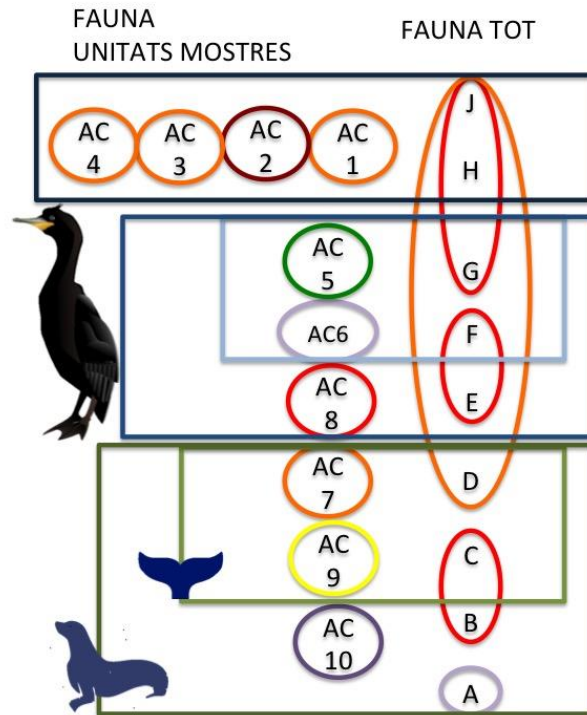


Figura 7.6.3. Comparació de la composició lipídica i classificació segons la fauna de vertebrats (sense ictiofauna) entre el conjunt de les subunitats de cada ocupació (ovals de la dreta) i la classificació (rectàngles) dels conjunts de vertebrats de les subunitats en les que s'han extret les mostres (els ovals centrals). Es pot apreciar que existeixen diferències entre aquestes subunitats i el conjunt de la composició del conjunt arqueozoològic de cada ocupació de Túnel VII.

Cal afegir el recurs peix que també marca, de forma molt clara, aquesta evolució però en aquest cas indica un consum mitjà a les dues ocupacions més antigues AC9, i AC10, i va disminuint a les ocupacions centrals AC8, i AC7, amb l'excepció d'AC7. A partir d'aquestes ocupacions torna a incrementar-se fins ser un dels principals recursos a l'última ocupació (figura 7.6.4.).

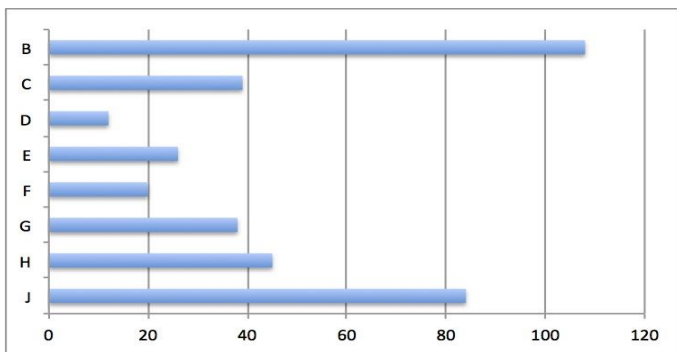


Figura 7.6.4. Número de restes de peix en cada fragment.



Aquests canvis són paral·lels a la densitat de consum de peix de cada ocupació (figura 7.6.5).

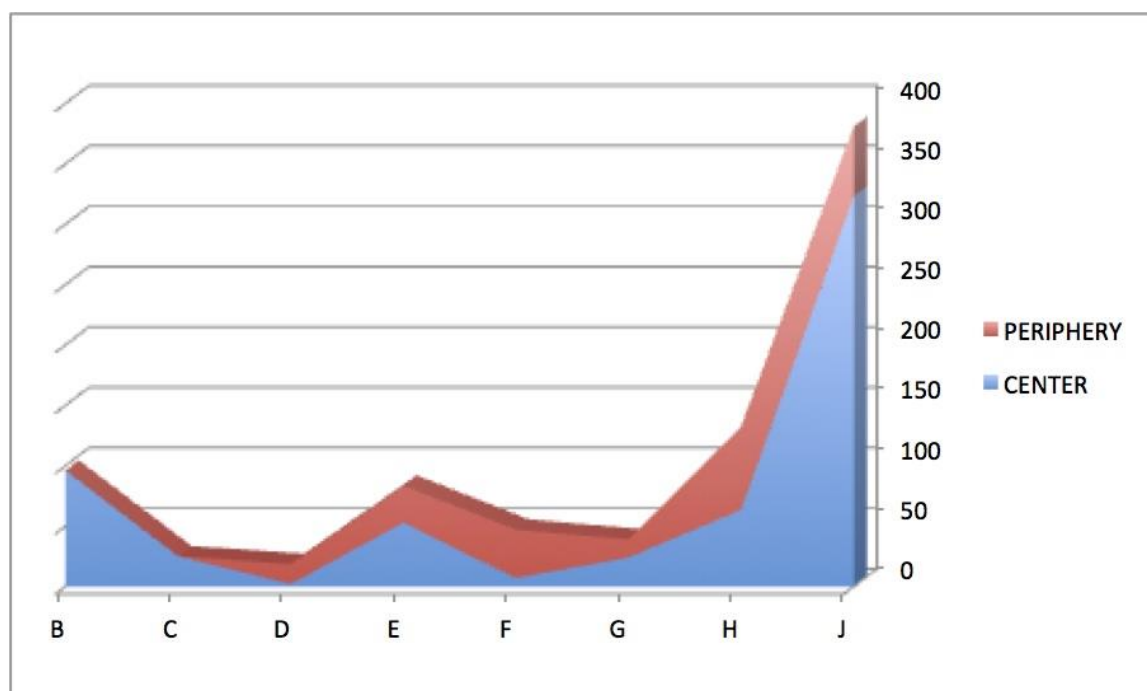


Figura 7.6.5. Densitat de restes de peix per decímetre cúbic per ocupacions distingint les mostres de la perifèria i del centre de la UDO.

Per altra banda, la composició de la fracció d'àcids no permet identificar agrupacions clares (figura 7.6.6.). S'observen certes agrupacions com les de l'última ocupació si s'exceptua el fogar AC2 i sobretot la taca groga d'aquest fogar AC2G. Aquestes marquen un consum elevat de peix i aus, i en menor proporció pinnípede. A la mostra AC2 també hi ha un cert consum de cetàci, però mínim.

A les ocupacions centrals d'AC5 a AC8 el consum principal és el recurs pinnípede conjuntament amb les aus, i una mica inferior el recurs peix. Amb l'anàlisi química es veu un cert consum de cetàci a AC8, i també un repunt del consum del recurs peix a l'AC7.

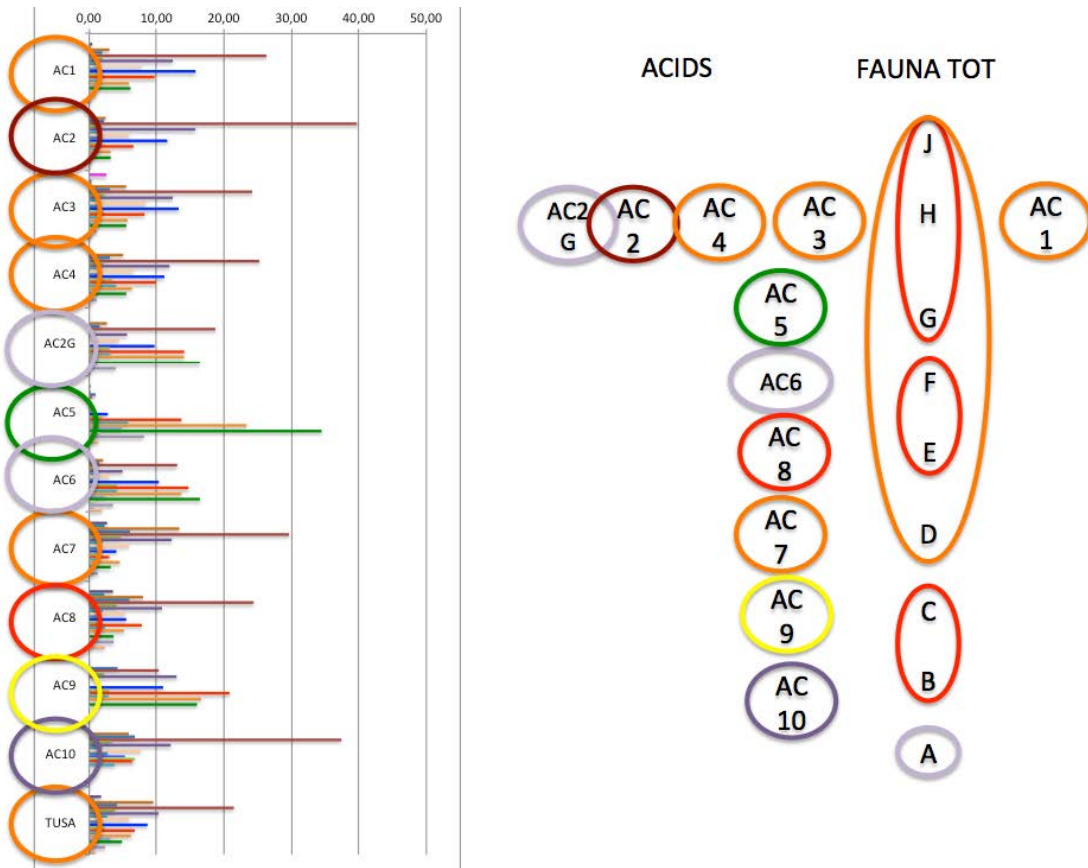


Figura 7.6.6. Classificació de les mostres per la seva composició d'àcids (el color de les circumferències) comparada amb la classificació dels episodis (colors dels ovals de la dreta) del conjunt de restes de vertebrats sense ictiofauna.

Les mostres de les ocupacions més antigues AC9 i AC10 presenten un consum major de cetàci i pinnípede, amb una part important del recurs peix. Les anàlisis confirmen el consum de cetàci i peix. La mostra de TUS és la que té una variabilitat major amb proporcions no tant marcades, això es degut a què està al costat del conquiller, el lloc on s'abocaven tots els material de neteja de la cabana i de la resta d'activitats.

Si es considera la unitat estratigràfica on ha estat el fogar s'observen unes petites diferències per estrats. Així la composició lipídica és coherent amb més consum de cetacis als estrats més antics, AC8, AC9 i AC10, consum de pinnípedes als estrats centrals, AC5 i AC6, i AC7 també del recurs peix. La composició lipídica dels estrats superiors, AC3 i AC4, és coherent amb consum de peix, i un petit consum de cetaci a AC2. Les mostres d'AC2G i TUS presenten una gran variabilitat i per tant són difícils de classificar en una agrupació.

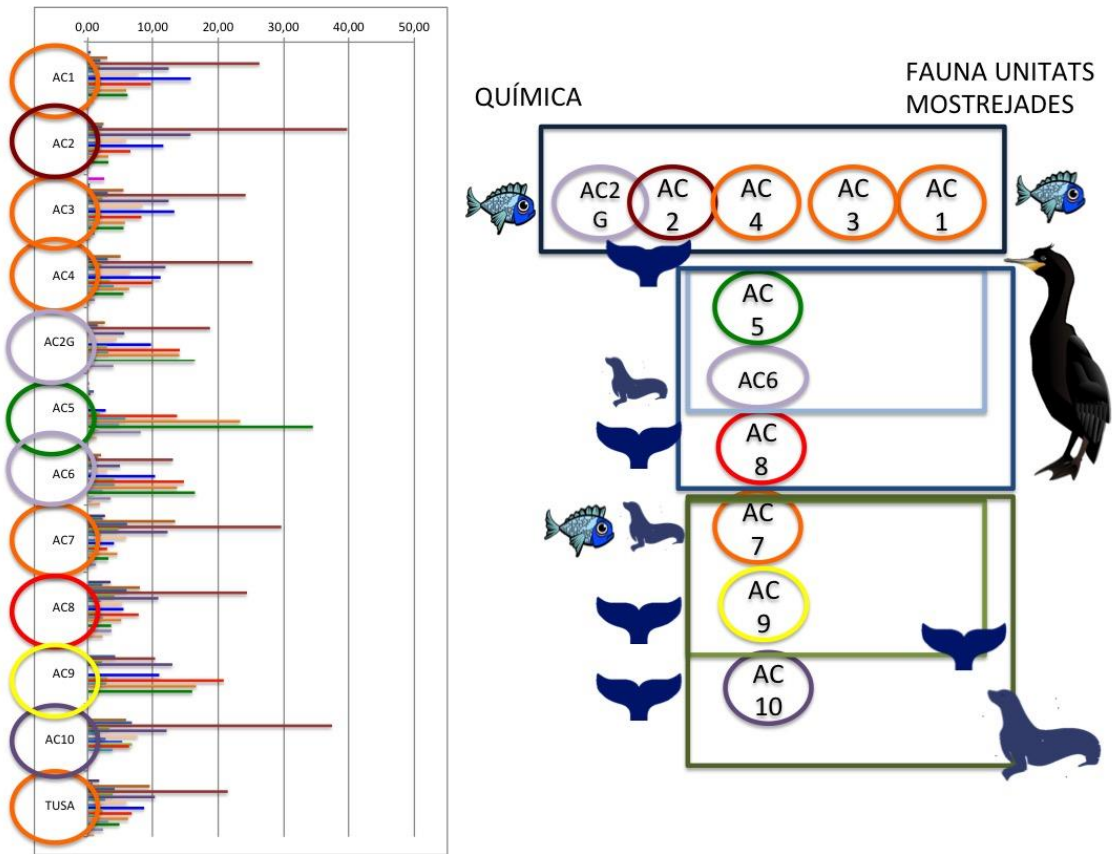


Figura 7.6.7. Classificació de les mostres per la seva composició en àcids (el color de les circumferències) comparada amb la classificació de les subunitats (colors dels rectangles de la dreta) del conjunt de restes de vertebrats. Els símbols marquen els taxons més significatius de cada classe.

L'estacionalitat de les diferents ocupacions queda establerta a partir de les dades arqueològiques i marca algunes diferències entre les ocupacions, en alguns casos això podria reflectir l'aprofitament de recursos migratoris.

La figura 7.6.10 destaca la peculiaritat (en la composició lipídica d'AC5) de l'ocupació G, que és curta i on s'ha cremat *Maytenus* (oval vermell de la figura 7.6.11). També es diferencia químicament AC9, característica que concorda amb una durada curta de l'episodi C.

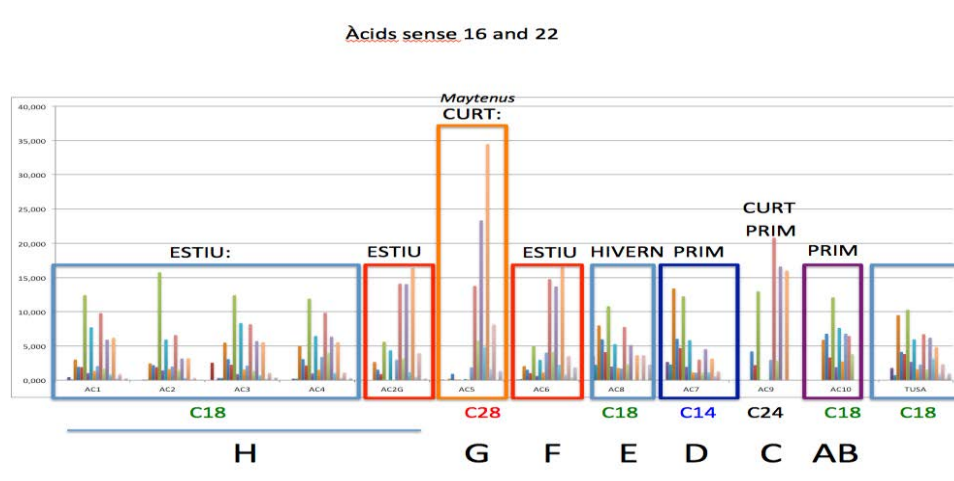


Figura 7.6.10. Classificació de les mostres segons la composició en àcids amb indicació de l'estacionalitat i la durada del període de l'ocupació. També es marca la especificitat del combustible en l'ocupació G.

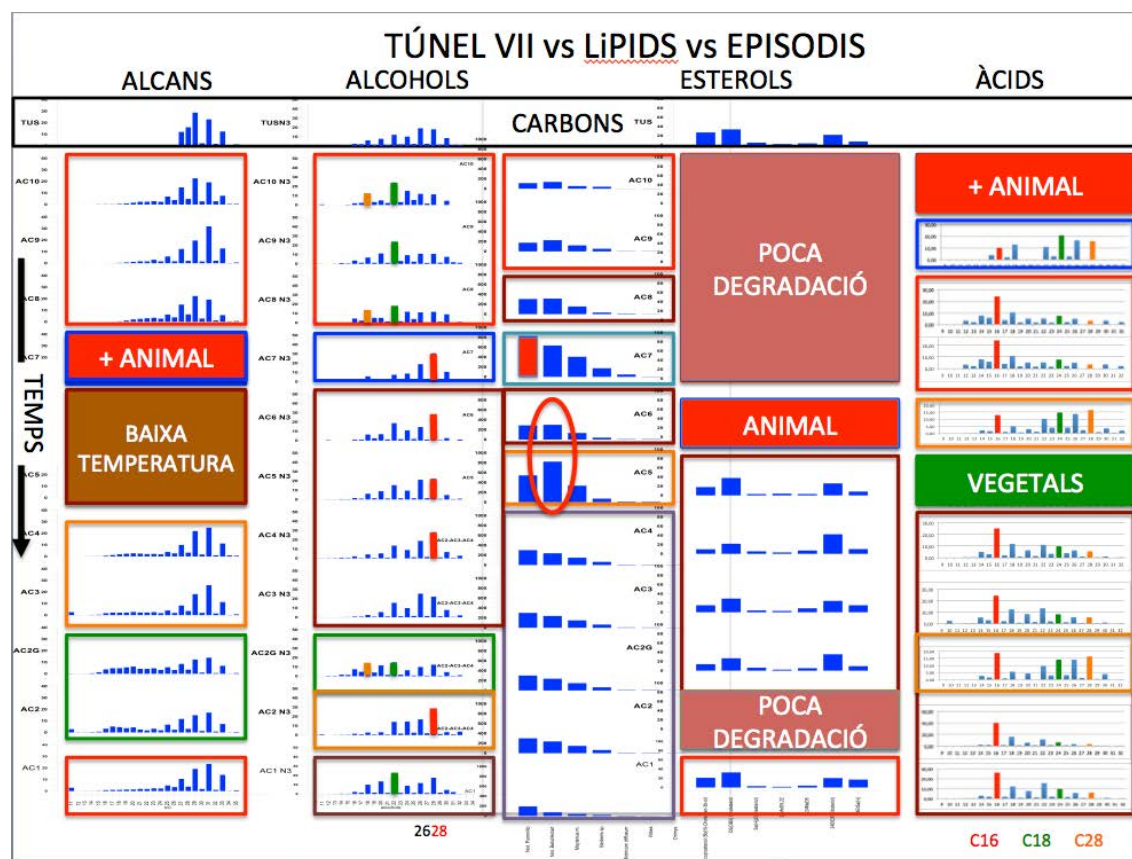


Figura 7.6.11. Síntesi de l'anàlisi arqueològica amb especificació de determinades característiques significatives de la combustió, dels residus representats i amb una columna comparativa del combustible documentat (columna central).

La figura 7.6.11 presenta un quadre general que recull una síntesi on es considera també la intensitat de la combustió i el predomini i singularitat dels elements de cada fogar, reflectida en la composició lipídica de les diferents fraccions estudiades.

## 7.7 COMPOSICIÓ LIPÍDICA GENERAL DE LES MOSTRES DE LANASHUAIA

La composició lipídica de les fraccions del jaciment de Lanashuaia presenta uns resultats semblants als de Túnel VII, però amb una dinàmica diferent. Es troben una sèrie de diferències entre les mostres dels fogars i sobretot amb la mostra dels còdols d'escalfar greix.

Així les composicions d'alcans de LANA1 i LANA2 són molt semblants amb una clara distribució bimodal, on els alcans de cadena llarga senar indiquen un origen en plantes superiors però també s'hi troba una UCM. Aquesta composició és molt diferent de la de la mostra de LANA4 on la proporció dels compostos de cadena curta és molt més important que la resta de compostos, tot indicant un origen no provinent de les plantes.

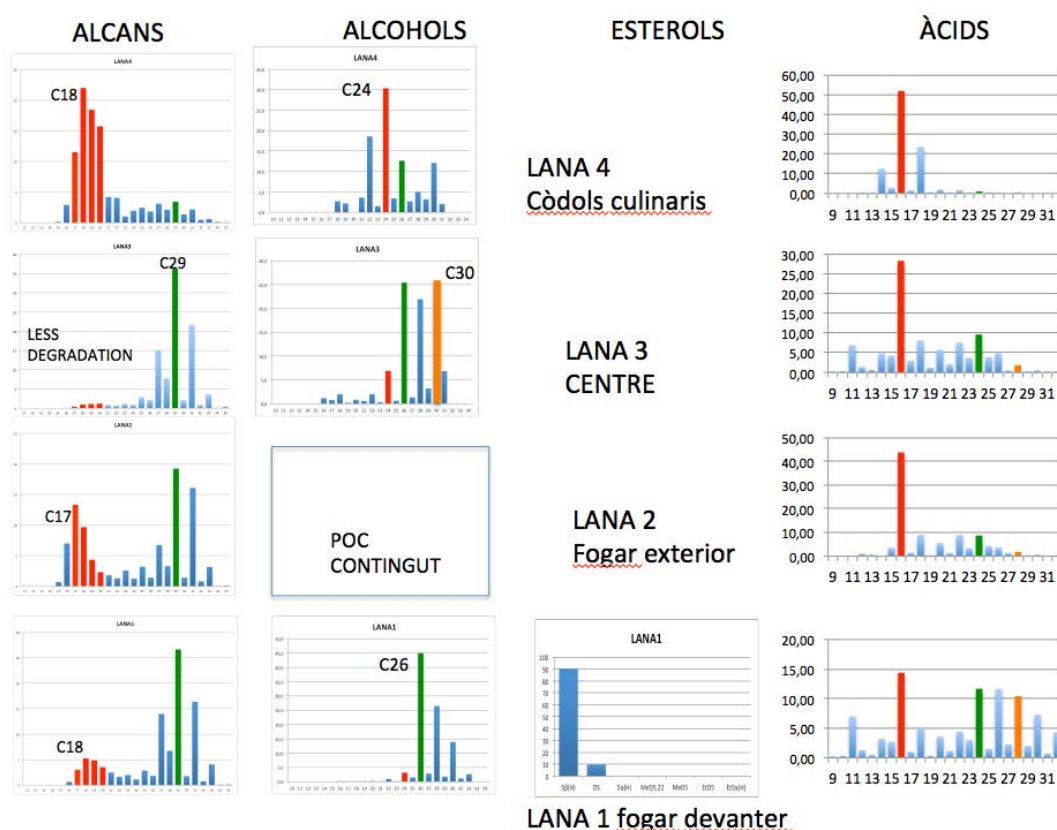


Figura. 7.7.1. Composició lipídica de les diferents fraccions de les mostres de Lanashuaia (excepte els HAPs).

La mostra de LANA3, el fogar central, no presenta pràcticament UCM, i marca molt clarament un origen de les plantes superiors amb els compostos principals de cadena llarga imparells.

Respecte als alcohols, només la mostra LANA1 té compostos en una proporció quantificable, LANA 3 i LANA4 només en tenen a nivell de traces, i a LANA2 no s'arriba ni a això. Les tres primeres mostres tenen distribucions d'n-alcan-1-ols de cadena llarga i predomini parell, indicadores de plantes superiors. A LANA1 i LANA3 els màxims d'aquestes distribucions es troben en C<sub>26</sub> i C<sub>28</sub>, i en C<sub>30</sub> i C<sub>26</sub>, respectivament. A LANA4 el màxim està en C<sub>24</sub> i C<sub>22</sub>, clarament de cadena més curta.

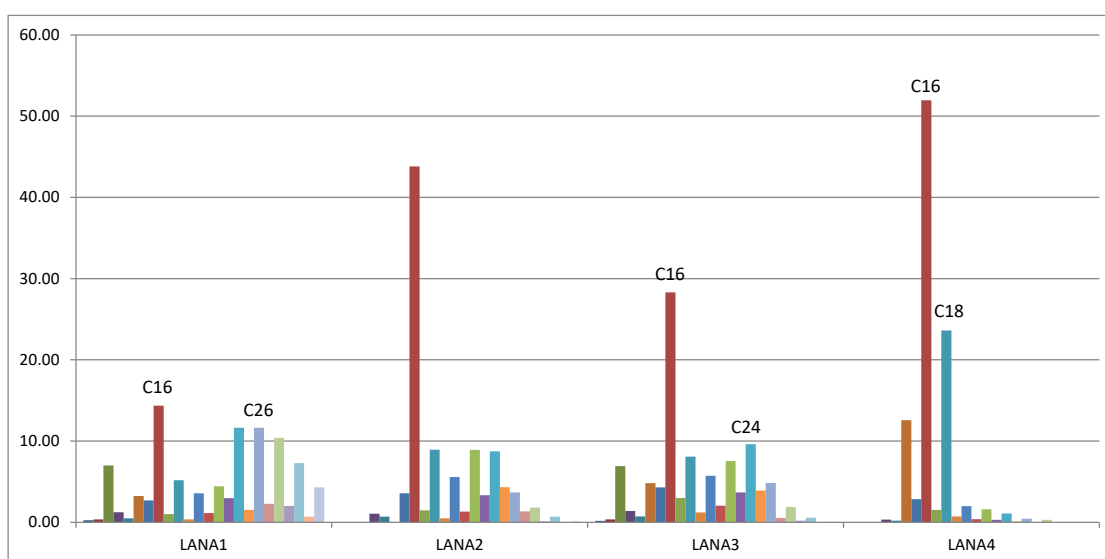


Figura. 7.7.2. Composició d'àcids saturats de les mostres de Lanashuaia.

La fracció d'àcids mostra el predomini de C16 a totes les mostres, amb una clara distribució bimodal a LANA1, LANA2, i LANA3. A LANA1 i LANA3 hi ha un segon màxim a C<sub>11</sub> que indica un origen diferent respecte a LANA2. Aquestes mostres també tenen un màxim secundari a C<sub>24</sub> i C<sub>26</sub>, que indica un possible origen de plantes superiors. LANA4 té una distribució única amb només àcids de cadena curta amb màxims en C<sub>16</sub> i C<sub>18</sub> que és coherent amb un origen animal possible.

Respecte als àcids insaturats s'observen proporcions elevades dels àcids poliinsaturats de C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>, i C<sub>22</sub>. A les mostres de LANA4, LANA1, i LANA3, aquestes dues últimes

amb el pic principal del cromatograma en l'àcid octadec-7-enoic. En canvi, a la mostra LANA2 s'observen unes proporcions inferiors d'aquests àcids, i com a component principal l'àcid octadec-9-enoic. En aquest sentit LANA4 torna a diferenciar-se de la resta i presenta el pic principal a C<sub>16</sub>, tot seguit de l'àcid fitànic, que és el segon compost en importància del cromatograma, tot indicant un origen diferent.

En aquest sentit els àcids isoprenoides, biomarcadors de mamífers marins, estan presents a totes les mostres, excepte LANA2, en proporcions molt diferents. Així a LANA1 i LANA3, es troba l'àcid 4,8,12-TMTD en proporcions petites i els àcids pristànic i l'àcid phytànic a nivell de traces. En canvi a LANA4 els tres àcids isoprenoides són abundants, amb predomini de l'àcid fitànic, com s'ha indicat prèviament.

## **7.8. FAUNA I COMPOSICIÓ LIPÍDICA DE LANASHUAIA**

La fauna de Lanashuaia en tractar-se d'una única ocupació (màxim dues) presenta molt poca diversitat en les unitats estratigràfiques i els diferents fogars estudiats.

Així, dels tres fogars analitzats només LANA 2 presenta algunes diferències remarcables, amb una proporció inferior de cetaci i un augment de la proporció de guanac. El fogar de l'entrada LANA1 i el central LANA3 presenten unes característiques molt semblants, on es pot destacar temptativament una major proporció de cetaci en aquest últim.

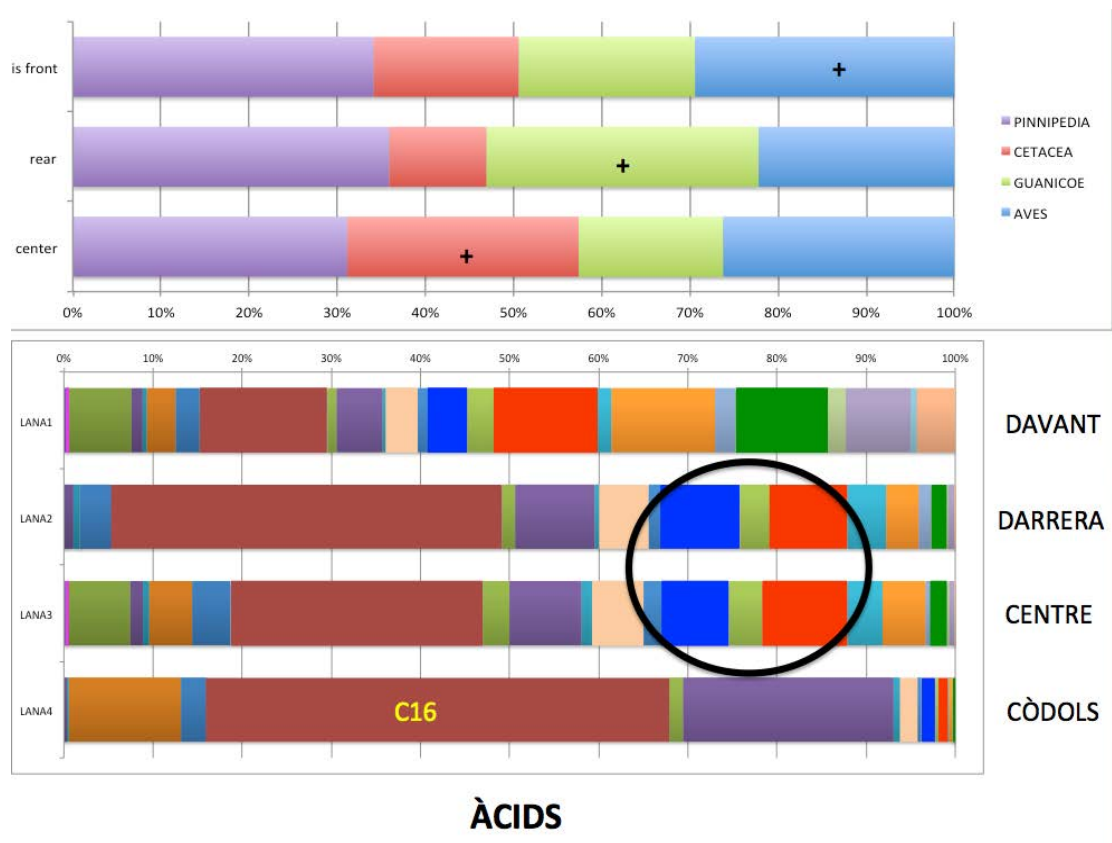


Figura 7.8.1. Taxons principals de fauna dels tres fogars de Lanashuaia, i a sota gràfic comparatiu global dels principals àcids saturats, tot incloent la mostra de LANA4 (CÒDOLS).

El consum de peix a Lanashuaia és molt elevat, si bé en un principi, als estrats inferiors, s'observa un consum superior primer de cetàci i posteriorment d'aus. L'aprofitament dels recursos van evolucionant cap a un major consum de pinnípede i ja a la part final de l'ocupació el consum major es correspon al recurs peix (figura 7.8.2.). Les proporcions elevades d'àcids poliinsaturats són coherents amb aquest consum de peix.



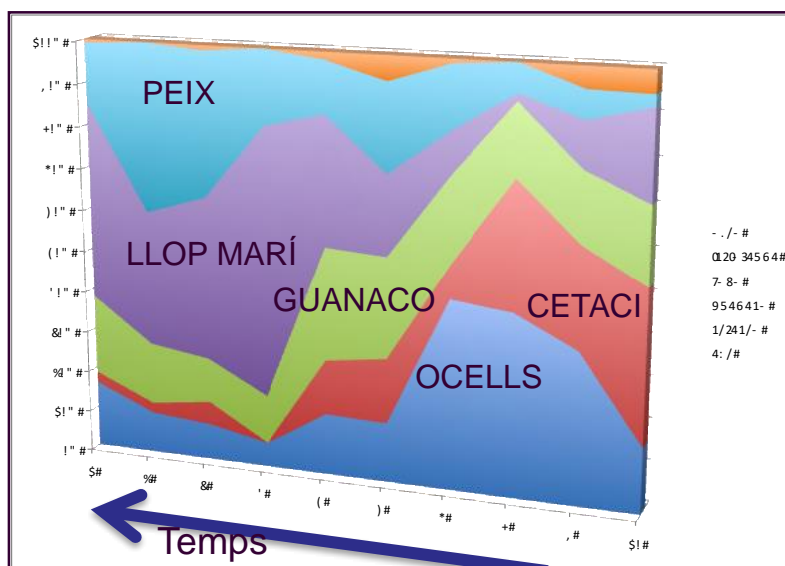


Figura 7.8.2. Gràfic indicant l'apropiament en el temps dels diferents recursos durant l'ocupació de Lanashuaia.

## 7.9 FAUNA I COMPOSICIÓ LIPÍDICA DE LA MOSTRA D'AJEJ

La mostra d'AJEJ (figura 7.9.1.) presenta uns hidrocarburs alifàtics dominada per una distribució amb la cadena llarga senar, si bé en aquest cas aquests n-alcans no destaquen tant per sobre dels homòlegs parells com en els altres jaciments. L'origen d'aquesta distribució reflecteix un predomini de plantes superiors.

La fracció d'n-alkan-1-ols presenta una distribució única amb màxims en el compostos de cadena llarga de  $C_{22}$  i  $C_{24}$  que també correspon a un origen en plantes superiors. La presència de  $\beta$ -sitosterol i  $\beta$ -sitostanol és coherent amb aquest origen.

La fracció d'àcids també mostra contribucions de plantes superiors pels àcids de cadena llarga parells. Però en aquest cas el pic majoritari de  $C_{16}$  pot correspondre a contribucions d'origen animal, és a dir que la composició global pot indicar una barreja.

# AJEJ

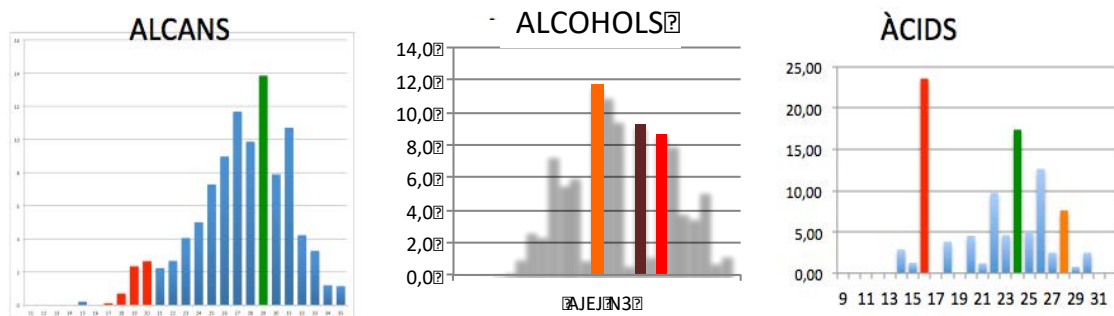


Figura 7.9.1. Fraccions lipídiques de la mostra d'AJEJ excepte els HAPs.

## 7.10 CONCLUSIONS FINALS

L'anàlisi de les mostres s'ha realitzat a partir de la comparació de les mostres dels fogars amb la mostra de fora del fogar, per veure les diferències existents i poder extreure uns paràmetres que ens donin informació sobre el funcionament dels fogars. Per tant l'objectiu és comparar la composició lipídica entenent que les mostres dels fogars han sofert unes alteracions químiques que la mostra de fora del fogar no ha patit.

En primer lloc, la comparació del contingut lipídic de la mostra agafada fora dels fogars (TUS) amb les corresponents als fogars evidencia que els processos de combustió comporten una disminució important del contingut lipídic.

La mostra de fora del fogar té una proporció alta de lípids de plantes superiors. Un aspecte destacat, en aquest sentit, és la distribució d'n-alcans amb longitud de cadena entre 25 i 35 àtoms de carboni i fort predomini imparell. Els alcans de les mostres dels fogars AC1(EC1B290), AC2, AC2G, AC3, AC4(EC4), i AC7 de Túnel VII, i LANA1, LANA2, i LANA4 de Lanashuaia tenen uns trets diferencials amb una mescla de compostos no

resolta en l'interval entre els alcans  $C_{16}$ - $C_{29}$  i màxim al voltant dels alcans  $C_{19}$ - $C_{20}$ . A més, tenen un contingut relativament alt dels n-alcans entre 16 i 23 àtoms de carboni sense preferència parell-imparell. Un altre tret característic d'aquestes mostres és la gran proporció relativa dels hidrocarburs isoprenoides regulars, pristà i fità, que usualment és tan alta o més que els n-alcans que tenen temps de retenció semblant, n-nonadecà i n-icosà, respectivament. Entre mig dels n-alcans lineals  $C_{16}$ - $C_{23}$  la fracció alifàtica d'aquestes mostres també té un contingut elevat d'hidrocarburs ramificats que elueixen a sobre de la mescla de compostos no resolta. Com hem indicat anteriorment aquestes ocupacions presenten unes evidències arqueològiques que reflecteixen un consum de peix elevat.

A nivell dels àcids carboxílics, aquestes mostres tenen una proporció relativa alta d'àcids grassos insaturats de  $C_{18}$  àtoms de carboni, entre un 30% i 100% (sobre el compost principal del cromatograma), entre els que destaca l'àcid octadec-7-enoic. La presència d'aquest àcid, que en general s'atribueix a orígens algal, podria reflectir en part els efectes de la seva acumulació en peix. No obstant, aquests fets diferencials dels àcids carboxílics no són unívocs del consum de peix com les característiques esmentades anteriorment dels hidrocarburs alifàtics. Aquests àcids insaturats de 18 àtoms de carboni també es troben en petita proporció relativa en alguna mostra que representa un consum fonamental de cetacis i en la mostra de fora del fogar.

Un altre tret diferencial de les mostres AC1(EC1), AC2, AC3 i AC4(EC4) és la presència d' $\alpha$ -hidroxiàcids en una proporció molt significativa. Aquests compostos formen distribucions dels homòlegs  $C_{20}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{24}$  i  $C_{25}$  amb predomini dels de  $C_{22}$  i  $C_{24}$ . Usualment també es troba el  $\beta$ -hidroxiàcid de  $C_{26}$ . Aquests compostos poden provenir d'invertebrats marins (bivalvs). A les mostres esmentades s'han trobat una gran quantitat de restes de múscols que fa pensar que potser aquests  $\alpha$ -hidroxiàcids i l'àcid  $\beta$ -hidroxihexacosanoic essencialment reflecteixen contribucions d'aquests organismes un cop alterats tèrmicament.

En canvi, a la mostra de fora del fogar (TUS) les aportacions dels àcids grassos estan representades per àcids linials saturats entre 20 i 32 àtoms de carboni amb un predomini

important dels de longitud de cadena parell. A més d'aquests, també hi ha una sèrie d'àcids  $\alpha,\omega$ -dicarboxílics de longitud de cadena entre  $C_{16}$  i  $C_{22}$ , alguns d'ells insaturats que poden ésser sintetitzats directament per plantes superiors o resultar de l'oxidació microbiana d'aquests en el sòls. També es troben hidroxiàcids de 22 a 26 àtoms de carboni amb l'hidroxil en posició  $\omega$ - que també poden ésser originats a partir de la transformació microbiana d'àcids de plantes superiors, per exemple per fongs. La composició d'àcids grassos de TUS està dominada per l'àcid octadec-9-enoic i són també molt importants els àcids hexadecanoic i diversos àcids hexadecenoics com també l'àcid octadec-7-enoic i l'àcid octadecanoic. Aquesta composició és típica de sòls on hi ha contribucions d'algues i bacteris. Hi ha, a més, una proporció elevada d'àcids iso i anteiso pentadecanoics i heptadecanoics, alguns d'ells insaturats, que posen de manifest la presència de contribucions microbianes.

Una altre grup estaria format per la sèrie de les mostres AC2, AC8, AC9 i AC10, fogars amb consum important de cetacis, d'acord amb les evidències arqueològiques. Aquestes mostres també tenen uns trets comuns diferencials en la composició de n-alcans. A totes elles es troba una proporció relativa d'esqualè de l'ordre del 20-30% respecte al pic més abundant del cromatograma i també de diploptè, en proporció menor (5-10%). En el cas de les mostres amb consum de peix aquests dos compostos o estan absents o es troben en una proporció molt baixa. La mostra recollida fora dels fogars no té aquests compostos. A nivell de la composició d'àcids grassos, alcohols o HAPs no s'ha trobat un fet diferencial per a aquestes mostres.

En els HAPs de la mostra de fora dels fogars predominen els metildibenzotiofens. El fenantrè és important però no el majoritari. També destaquen el benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè, benzo[b]nafto[2,3-d]tiofè, fluorantè i pirè. El contingut alt de metildibenzotiofens, que poden ésser els compostos dominants, i de benzo[b]nafto[2,1-d]tiofè, que també pot esdevenir el compost dominant, és independent de què la mostra formi part d'un fogar o s'hagi agafat fora d'ell. La presència dels HAPs amb àtoms de sofre probablement indica condicions reductores. En les mostres on aquests compostos són abundants també s'ha trobat colesterol (60-90%, respecte al pic principal del cromatograma) i coprostanol (40-100%) en proporcions elevades.

La relació fenantrè/(fenantrè + antracè) és de 0.91 i la relació indeno[1,2,3-cd]pirè/(indeno[1,2,3-cd]pirè + benzo[ghi]perilè) és de 0.15, aquestes relacions són més baixes que a la resta de mostres de fogars i corresponen a orígens diagenètics. Malgrat que els processos de combustió generen HAPs, aquests compostos no es troben en concentracions més elevades en els fogars. D'acord amb els resultats d'aquesta tesi, els HAPs produïts es preserven si s'emeten a l'exterior, fora de les zones de temperatura elevada, però desapareixen en bona part del lloc on es produeix la combustió.

Fora dels fogars també es troben compostos lipídics d'altres orígens, com els esmentats anteriorment coprostanol i colesterol, quasi en la mateixa proporció relativa. El domini d'aquests esterols es pot explicar per les aportacions de restes de carn a la zona, que introduirien quantitats importants de colesterol, i els efectes de la degradació anaeròbia d'aquests residus per part de cucs, que són molt abundants en aquests sòls. Entre els alcohols es troba el  $\beta$ -sitosterol i els n-alcan-1-ols de longitud de cadena entre 16 i 30 àtoms de carboni amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell.

En canvi, les mostres dels fogars tenen una concentració variable d'alcohols. Solen presentar una major quantitat del  $\beta$ -sitosterol i dels n-alcan-1-ols de longitud de cadena entre 16 i 30 àtoms de carboni amb fort predomini dels homòlegs de longitud de cadena parell, és a dir les aportacions de plantes superiors. Les mescles d'àcids grassos també tendeixen a ésser més simples. A vegades la quantitat d'aquests compostos és molt baixa, probablement, per eliminació en els processos de combustió.

D'acord amb les característiques esmentades anteriorment, les mostres de Lanashuaia presenten contribucions relatives diferents de consum de peix i cetacis. Concretament, les mostres LANA1, LANA2 i LANA4 tenen la mescla de compostos no resolta i els hidrocarburs linials i ramificats en l'interval de 16-22 àtoms de carboni que indiquen un consum de peix alt, com a les mostres de Túnel VII AC1(EC1), AC2, AC2G, AC3, AC4(EC4), i AC7. Aquestes característiques no es troben en el cas de LANA3. Per altra banda, LANA3 té un contingut d'esqualè important que podria reflectir un predomini de

consum de cetacis. A LANA4, tot i el major consum de peix, també s'observa un registre de major consum de cetacis. En el cas d'aquesta mostra, es coneix que els aborígens consumiren una balena i això es veu reflectit per la presència d'àcid fitànic en proporcions relatives significatives.

Amb aquest treball hem establert una sèrie de paràmetres que relacionen les dades extretes de l'excavació arqueològica amb les dades extretes de les anàlisis químiques de les mostres de fogars. I si bé, amb l'anàlisi dels compostos lipídics com a única eina seria molt difícil establir la funcionalitat dels fogars, aquests compostos poden aportar un gran volum d'informació que ajudi a entendre millor les dinàmiques de funcionament de les diferents ocupacions. S'ha confirmat la presència de biomarcadors com els àcids isoprenoides que reflecteixen contribucions de mamífers marins, o possiblement els  $\alpha$ -hidroxyàcids per als bivalvs. Per una altra banda l'aparició en algunes mostres d'una proporció elevada tant dels àcids octadec-9-enoic i octadec-7-enoic, juntament amb àcids poliinsaturats en menor proporció, i la fracció d'hidrocarburs alifàtics amb una UCM i hidrocarburs isoprenoides en una proporció important, podria estar indicant un consum de peix com indica l'evidència arqueològica.

Les anàlisis químiques de les mostres ens donen una informació important que d'altra manera no es pot extreure, si bé cal ampliar els coneixements a nivell experimental per tal de distingir els processos de degradació tafonòmics que sempre tenen lloc en qualsevol jaciment arqueològic, i poder extreure la informació sobre els usos humans dels fogars i materials acumulats com a resultat d'aquestes activitats.



## 8. BIBLIOGRAFIA

Ackman, R.G., Burgher, R.D., (1964). Cod liver oil: Component fatty acids as determined by gas-liquid chromatography. *Journal of Fisheries Research Board of Canada*, 21, 319-326.

Álvarez, M. (2009). Tecnología lítica en sociedades cazadoras-pescadoras de Tierra del Fuego. *Journal of Archaeological Method and Theory*, 1(3), 211–258.

Álvarez, M., & Briz, I. (2004). Divergencias y vigencias en la tecnología lítica de las sociedades canoeras fueguinas: Túnel I y Túnel VII, extremos de 6.000 años de ocupación. In A. Lluís y G. Dalla-Corte (Ed.), (pp. 310–318). *Actes del I Congrés Catalunya-Amèrica. Fonts i Documents de Recerca, Institut Català de Cooperació Iberoamericana, Barcelona.* Fonts i Documents de Recerca, Institut Català de Cooperació Iberoamericana, Barcelona.

Arntz W. E. (1999). Magellan - Antarctic: Ecosystems that drifted apart. Summary Review. *Scientia Marina*, 63(Supl. 1), 503–511.

Balbo, A. L., Madella, M., Vila, A., & Estévez, J. (2010). Micromorphological perspectives on the stratigraphical excavation of shell middens: a first approximation from the ethnohistorical site Tunel VII, Tierra del Fuego (Argentina). *Journal of Archaeological Science*, 37(6), 1252–1259.

<http://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.12.026>

Balbo, A. L., Madella, M., Estévez, J., & Vila, A. (2010). Andrea L. Balbo. *Journal of Archaeological Science*, 37(6), 1–8.

Bethell, P. H., Goad, L. J., Evershed, R. P., Ottaway, J., 1994. The Study of Molecular Markers of Human Activity: The Use of Coprostanol in the Soil as an Indicator of Human Faecal Material. *J. Archaeol. Sci.* 21, 619–632.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1006/jasc.1994.1061>

Buckley, M., Collins, M., Jane Thomas-Oates, J., Wilson, J. C., 2009. Species identification by analysis of bone collagen using matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry. *RAPID Commun. MASS Spectrom.* 23, 3843–3854.

Bull, I. D., Lockheart, M. J., Elhmmali, M. M., Roberts, D. J., Evershed, R. P., 2002. The origin of faeces by means of biomarker detection. *Environ. Int.* 27, 647–654.

[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00124-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00124-6)

Bull, I.D., Elhmmali, M.M., Roberts, D.J., Evershed, R. P., 2003. The application of steroidal biomarkers to track the abandonment of a Roman wastewater course at the Agora (Athens, Greece). *Archaeometry* 45, 149–161. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00101>



- Chapman, A. (1986). *Los Selk'nam: la vida de los Onas*. Emecé Editores.
- Charters, S., Evershed, R. P., Quye, A., Blinkhorn, P. W., Reeves, V., 1997. Simulation Experiments for Determining the Use of Ancient Pottery Vessels: the Behaviour of Epicuticular Leaf Wax During Boiling of a Leafy Vegetable. *J. Archaeol. Sci.* 24, 1–7. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0091>
- Chuecas, L., Riley, J. P., 1969. Component Fatty Acids of the Total Lipids of Some Marine Phytoplankton. *J. Mar. Biol. Assoc. United Kingdom* 1, 97–116.
- Colonese, A. C., Camarós, E., Verdún, E., Estévez, J., Giralt, S., & Rejas, M. (2011). Integrated Archaeozoological Research of Shell Middens: New Insights Into Hunter-Gatherer-Fisher Coastal Exploitation in Tierra Del Fuego. *The Journal of Island and Coastal Archaeology*, 6(2), 235–254.
- Condamin, J., Formenti, F., Metais, M.O., Michel, M., Blond, P., 1976. The Application of Gas Chromatography To the Tracing of Oil in Ancient Amphorae. *Archaeometry* 18, 195–201. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1976.tb00160.x>
- Copley, M. S., Bland, H. A., Rose, P., Horton, M., Evershed, R. P., 2005. Gas chromatographic, mass spectrometric and stable carbon isotopic investigations of organic residues of plant oils and animal fats employed as illuminants in archaeological lamps from Egypt. *Analyst* 130, 860. <https://doi.org/10.1039/b500403a>
- Corr, L. T., Richards, M. P., Jim, S., Ambrose, S. H., Mackie, A., Beattie, O., Evershed, R. P., 2008. Probing dietary change of the Kwäday Dän Ts'inchí individual, an ancient glacier body from British Columbia: I. Complementary use of marine lipid biomarker and carbon isotope signatures as novel indicators of a marine diet. *J. Archaeol. Sci.* 35, 2102–2110. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jas.2008.01.018>
- Craig, O. E., Love, G.D., Isaksson, S., Taylor, G., Snape, C. E., 2004. Stable carbon isotopic characterisation of free and bound lipid constituents of archaeological ceramic vessels released by solvent extraction, alkaline hydrolysis and catalytic hydrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71, 613–634. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.09.001>
- Cranwell, P. A., 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. *Chem. Geol.* 20, 205–221. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541\(77\)90044-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0009-2541(77)90044-4)
- Crawford, M. a., Gale, M.M., Woodford, M.H., Casped, N.M., 1970. Comparative studies on fatty acid composition of wild and domestic meats. *Int. J. Biochem.* 1, 295–305. [https://doi.org/10.1016/0020-711X\(70\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0020-711X(70)90072-8)
- Dormaar, J. F., Beaudoin, A. B., 1991. Application of soil chemistry to interpret cultural events at the Calderwood Buffalo Jump (DkPj-27), Southern Alberta, Canada. *Geoarchaeology* 6, 85–98. <https://doi.org/10.1002/gea.3340060104>

Dudd, S. N., Evershed, R. P., 1999. Unusual Triterpenoid Fatty Acyl Ester Components of Archaeological Birch Bark Tars. *Tetrahedron Lett.* 359–362.

Dudd, S. N., Evershed, R. P., Gibson, A. M., 1999. Evidence for Varying Patterns of Exploitation of Animal Products in Different Prehistoric Pottery Traditions Based on Lipids Preserved in Surface and Absorbed Residues. *J. Archaeol. Sci.* 26, 1473–1482. <https://doi.org/10.1006/jasc.1998.0434>

Dumarçay, G., Lucquin, A., March, R. J., 2008. Cooking and firing, on heated sandstone: an experimental approach by SEM.

Eglinton, G., Hamilton, R. J., 1967. Leaf Epicuticular Waxes. *Science* (80-. ). 156, 1322–1335.

Elhmmali, M.M., Roberts, D.J., Evershed, R.P., 1997. Bile Acids as a New Class of Sewage Pollution Indicator. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3663–3668. <https://doi.org/10.1021/es9704040>

Estévez, J., & Gassiot, E. (2002). El cambio en sociedades litorales: tres casos comparativos. *Revista Atlántica-Meditemnea de Prehistoria y Arqueología Social*, V, 43–85.

Estévez, J., & Vila, A. (1995). Encuentros en los conchales fueguinos. (Estévez J.; Vila A., Ed.) (Treballs d).

Estévez, J., & Vila, A. (2006). Variability in the lithic and faunal record through 10 reoccupations of a XIX century Yamana Hut. *Journal of Anthropological Archaeology*, 25(4), 408–423. <http://doi.org/10.1016/j.jaa.2006.03.007>

Estévez, J., & Vila, A. (2007). Twenty years of ethnoarchaeological research in Tierra del Fuego: some thoughts for european shell middens archaeolog. (Milner N.; Craig O. E.; Bailey G. N., Ed.) (Shell Midd). *Oxbow*, Oxford.

Estévez, J., Vila, A., & Piqué, R. (2013). Methodological reflections on shell midden archaeology: Issues from Tierra del Fuego Etnoarchaeology. (A. In Baile, y G., Hardy K., & Camara, Ed.) (Shell Ener). *Oxford: Oxbow Books*.

Estevez, J., Vila, A., Barcelo, J., Berihuete, M., Briz, I., Maximiano, A., ... Zurro. (2007). Twenty years of Ethnoarchaeological research in Tierra del Fuego: some thoughts for European shell-midden archaeology.

Estévez, J., Villagran, X. S., Hardy, K., & Balbo, A. L. (2013). Microtaphonomy in archaeological sites: The use of soil micromorphology to better understand bone taphonomy in archaeological contexts. *Quaternary International*, 1–7.

Evans S., Briz, I., Álvarez, M., Rowsell, K. , Collier, P. , Prosser de Goodall, R.N., Mulville, J. , Lacrouts, A. , Collins, M., Speller, C. 2016 Using combined biomolecular methods to explore whale exploitation and social aggregation in hunter–gatherer–fisher

society in Tierra del Fuego. *Journal of Archaeological Science: Reports* 6 (2016) 757–767

Evershed, R. P., Arnot, K. I., Collister, J., Eglinton, G., Charters, S., 1994. Application of isotope ratio monitoring gas chromatography-mass spectrometry to the analysis of organic residues of archaeological origin. *Analyst* 119, 909–914.

Evershed, R. P., Bland, H. A., van Bergen, P. F., Carter, J. F., Horton, M. C., Rowley-Conwy, P. A., 1997a. Volatile Compounds in Archaeological Plant Remains and the Maillard Reaction During Decay of Organic Matter. *Science* (80-. ). 278, 432–433.

Evershed, R. P., Copley, M. S., Dickson, L., Hansel, F. A., 2008. Experimental Evidence for the Processing of Marine Animal Products and Other Commodities Containing Polyunsaturated Fatty Acids in Pottery Vessels\*. *Archaeometry* 50, 101–113. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00368.x>

Evershed, R. P., Dudd, S. N., Anderson-Stojanovic, V. R., Gebhard, E. R., 2003. New Chemical Evidence for the Use of Combed Ware Pottery Vessels as Beehives in Ancient Greece. *J. Archaeol. Sci.* 30, 1–12. <https://doi.org/10.1006/jasc.2001.0827>

Evershed, R. P., Heron, C., Goad, L. J., 1990. Analysis of Organic Residues of Archaeological Origin by High-temperature Gas Chromatography and Gas Chromatography - Mass Spectrometry. *Analyst* 115, 1339–1342.

Evershed, R. P., Mottram, H. R., Dudd, S. N., Charters, S., Stott, A. W., Lawrence, G. J., 1997b. New Criteria for the Identification of Animal New Criteria for the Identification of Animal Fats Preserved in Archaeological Pottery. *Naturwissenschaften* 84, 402–406.

Evershed, R. P., Stott, A. W., Raven, A., Dudd, S. N., Charters, S., Leyden, A., 1995a. Formation of long-chain ketones in ancient pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. *Tetrahedron Lett.* 36, 8875–8878. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)01844-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)01844-8)

Evershed, R. P., Turner-Walker, G., Hedges, R. E. M., Tuross, N., Leyden, A., 1995b. Preliminary results for the analysis of lipids in ancient bone. *J. Archaeol. Sci.* 22, 277–290. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0030>

Evershed, R.P., 1992. Chemical composition of a bog body adipocere. *Archaeometry* 34, 253–265. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1992.tb00496.x>

Evershed, R.P., Bethell, P.H., Reynolds, P.J., Walsh, N.J., 1997.  $\Delta^2$ -Stigmastanol and Related  $\Delta^2$ -Stanols as Biomarkers of Manuring: Analysis of Modern Experimental Material and Assessment of the Archaeological Potential. *J. Archaeol. Sci.* 24, 485–495. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1006/jasc.1996.0132>

Evershed, R.P., Connolly, R. C., 1994. Post-Mortem Transformations of Sterols in Bog Body Tissues. *J. Archaeol. Sci.* <https://doi.org/10.1006/jasc.1994.1057>

- Evershed, R.P., Stott, A.W., Raven, A., Dudd, S.N., Charters, S., Leyden, A., 1995. Formation of Long-Chain Ketones in Ancient Pottery Vessels By Pyrolysis of Acyl Lipids. *Tetrahedron Lett.* 36, 8875–8878.
- Gassiot, E. (2002). Anàlisi arqueològica del canvi cap a l'exploració del litoral. UAB.
- Goodall, R. N. P. (1979). *Tierra del Fuego* (Ed. Shanam). Buenos Aires, Ushuaia.
- Goossens, H., Irene, W., Rijpstra, C., Düren, R.R., Leeuw, J. W. de, Schenck, P. A., 1986. Bacterial contribution to sedimentary organic matter; a comparative study of lipid moieties in bacteria and Recent sediments. *Org. Geochem.* 10, 683–696.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(86\)80004-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0146-6380(86)80004-3)
- Griest, W.H., Caton, J.C., 1983. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons for quantitative analysis., *A Handbook*. ed. New York.
- Grimalt, J. O., Saiz-Jimenez, C., 1989. Lipids of soil humic acids. I. The humatomelanic acid fraction. *Sci. Total Environ.* 81–82, 409–420.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90149-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90149-6)
- Grimalt, J.O., Albaigés, J., 1990. Characterization of the depositional environments of the Ebro Delta (western Mediterranean) by the study of sedimentary lipid markers. *Mar. Geol.* 95, 207–224. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-3227\(90\)90117-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0025-3227(90)90117-3)
- Grimalt, J.O., Marfil, C., Albaigés, J., 1984. Analysis of Hydrocarbons in Aquatic Sediments. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 18, 183–194.  
<https://doi.org/10.1080/03067318408077000>
- Gusinde, M. (1937). *Los indios de Tierra del Fuego, tomo 2o: los Yámana*. (CAEA). Buenos Aires.
- Gusinde, M. (1986). *Los indios de Tierra del Fuego. Los Yamana*. (CONICET, Ed.) (Centro Arg). Buenos Aires.
- Hansel, F. A., Copley, M. S., Madureira, L. A. S., Evershed, R. P., 2004. Thermally produced x-(o-alkylphenyl)alkanoic acids provide evidence for the processing of marine products in archaeological pottery vessels. *Tetrahedron Lett.* 2999–3002.
- Harvey, H. R., Eglinton, G., O'Hara, S. C. M., Corner, E. D. S., 1987. Biotransformation and assimilation of dietary lipids by *Calanus* feeding on a dinoflagellate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 3031–3040.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90376-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90376-0)
- Heron, C., Evershed, R. P., Goad, L.J., 1991. Effects of migration of soil lipids on organic residues associated with buried potsherds. *J. Archaeol. Sci.* 18, 641–659.  
[https://doi.org/10.1016/0305-4403\(91\)90027-M](https://doi.org/10.1016/0305-4403(91)90027-M)

- Johns, R. B., Onder, O. M., 1975. Biological diagenesis: dicarboxylic acids in recent sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 129–136.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(75\)90166-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90166-0)
- Joly, D., March, R. J., Martinez, G., 2005. Les os brûlés de Paso Otero 5 : un témoignage possible de l'utilisation de l'os comme combustible par des chasseurs-cueilleurs de la fin du Pléistocène en Argentine. *Archéosciences* 29, 83–93.
- Juan-Muns, N. (1992). La pesca, com alternativa econòmica per als Yàmana, nòmades canoers del Canal Beagle. (Tierra del Fuego, Argentina). UAB.
- Kaneda, T., 1967. Fatty Acids in the Genus *Bacillus* I. Iso- and Anteiso-Fatty Acids as Characteristic Constituents of Lipids in 10 Species. *J. Bacteriol.* 93, 894–903.
- Kawamura, K., Ishiwatari, R., 1984. Fatty acid geochemistry of a 200 m sediment core from Lake Biwa, Japan. Early diagenesis and paleoenvironmental information. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 251–266. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90249-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90249-7)
- Kester, A. S., Foster, J.W., 1963. Diterminal oxidation of long-chain alkanes by bacteria. *J. Bacteriol.* 85, 859–869.
- Killops, S.D., Massoud, M.S., 1992. Polycyclic aromatic hydrocarbons of pyrolytic origin in ancient sediments: evidence for Jurassic vegetation fires. *Org. Geochem.* 18, 1–7. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90137-M](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(92)90137-M)
- Knights, Dickson, Dickson, Breeze, 1983. Evidence concerning the roman military diet at Bearsden, Scotland, in the 2nd Century AD. *J. Archaeol. Sci.* 10, 139–152.  
[https://doi.org/10.1016/0305-4403\(83\)90048-1](https://doi.org/10.1016/0305-4403(83)90048-1)
- Kolattukudy, P.E., 1970. Plant waxes. *Lipids* 259–275.
- Konrad, V. a., Bonnicksen, R., Clay, V., 1983. Soil chemical identification of ten thousand years of prehistoric human activity areas at the Munsungun Lake Thoroughfare, Maine. *J. Archaeol. Sci.* 10, 13–28. [https://doi.org/10.1016/0305-4403\(83\)90122-X](https://doi.org/10.1016/0305-4403(83)90122-X)
- López-Martínez, C., Grimalt, J.O., Hoogakker, B., Gruetzner, J., Vautravers, M. J., McCave, I. N., n.d. Abrupt wind regime changes in the North Atlantic Ocean during the past 30,000–60,000 years. *Paleoceanography* 21.  
<https://doi.org/10.1029/2006PA001275>
- Lozano, J. M., Simó, R., Grimalt, J. O., Estévez, J., 1995. Indicadores químicos de combustión en un hogar del Paleolítico Medio del yacimiento de Mediona I (Alt Penedés, Barcelona). *Trab. Prehist.* 52, 145–155.
- Lucquin, A., March, R. J., 2003. Les méthodes de cuisson pré et proto historiques : le cas du bouilli.

- Mameli, L. (2002). Bird management in America's extreme south during the 19<sup>th</sup> century. *Acta Zoologica Cracoviensia*, 45, 151–165.
- Mameli, L., & Estévez, J. (2004). Etnoarqueología de aves: el ejemplo del extremo sur americano. (E. J. Mameli, L., Ed.) (Trellat d'). CSIC.
- March, R. J. (1992). L'utilisation du bois dans les foyers préhistoriques: une approche expérimentale. *Bulletin de La Société Botanique de France. Actualités Botaniques*, 139(2–4), 245–253.
- March, R. J. (1996). L'étude des structures de combustion préhistoriques, une approche interdisciplinaire. (R. J. et P. E. Bar Yosef, O. ; Cavalli-Sforza, L. ; March, Ed.) (XIII D).
- March, R. J., 1992. L'utilisation du bois dans les foyers préhistoriques: une approche expérimentale. *Bull. la Société Bot. Fr. Actual. Bot.* 139, 245–253.
- March, R. J., Baldessari, A., Ferreri, J. C., Grande, A., Gros, E. G., Morello, E., Rodano, R., 1989. Étude des structures de combustion archéologiques d' Argentine. *Bull. la Société Préhistorique Française* 86, 384–392.
- March, R. J., Baldessari, A., Ferreri, J. C., Grande, A., Gros, E. G., Morello, E., Rodano, R., 1989. Étude des structures de combustion archéologiques d' Argentine. *Bull. la Société Préhistorique Française* 86, 384–392.
- March, R. J., Guenot, C., Largeau, P., 2000. Les structures de combustion du bronze final du gisement Le Closeau (IFP et Parcelle Mairie) 2: Leur Fonction., *Colloque d. ed.*
- March, R. J., Soler, B., 1999. Etude de Cas : analyse de la structure No1 : de la fouille à la recherche, in: M Julien et Jean Luc Rieu (Ed.), *Archéologie Préventive Autoroute A5 :A160 Occupations Du Paléolithique Supérieur Dans Le Sud-Est Du Bassin Parisien*. pp. 102–129.
- March, R. J., Soler, B., Vertonguen, S., 2003. Les structures de combustion du bronze final du gisement du « Closeau » et du Coteaux de la Jonchère (1) : un aperçu préliminaire de leur mode de fonctionnement.
- March, R. J., Wunsch, G., 2003. Loupes et lentilles obscures: A propos de la fonction des structures de combustion, in: Mergoïl, M. (Ed.), *Le Feu Domestique et Ses Structures Au Néolithique et Aux Âges Des Métaux*. pp. 311–318.
- March, R.J., 1995. L'étude des structures de combustion en archéologie : un détour vers l'histoire. *Ann. la Rev. Fyssen* 53–68.
- March, R.J., 1996. L'étude des structures de combustion préhistoriques, une approche interdisciplinaire, XIII D. ed.
- March, R.J., Baldessari, A., Ferreri, J.C., Grande, A., Gros, E.G., Morello, O., Rodano, R., 1991. Étude des structures de combustion archéologiques d' Argentine, *Bulletin d.*

ed, Bulletin de la Société Préhistorique Française. Tome N°86, 1989, Études et Travaux numéro 10 -12.

Mazliak, K., 1968. Progress in Phytochemistry, Vol. 1, In. ed. London.

McCalley, D. V., Cooke, M., Nickless, G., 1981. Effect of sewage treatment on faecal sterols. *Water Res.* 15, 1019–1025. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354\(81\)90211-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0043-1354(81)90211-6)

Mendoza, Y. A., Gülaçar, F. O., Hu, Z. L., Buchs, A., 1987. Unsubstituted and Hydroxy Substituted Fatty Acids in a Recent Lacustrine Sediment: (Lake Léman, Geneva, Switzerland). *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 31, 107–127. <https://doi.org/10.1080/03067318708077136>

Mottram, H.R., Dudd, S. N., Lawrence, G.J., Stott, A.W., Evershed, R.P., 1999. New chromatographic, mass spectrometric and stable isotope approaches to the classification of degraded animal fats preserved in archaeological pottery. *J. Chromatogr. A* 209–221.

n, J. J., de Leeuw, J.W., Hoek, G. J., Vosjan, J. H., 1977. Significance and taxonomic value of iso and anteiso monoenoic fatty acids and branched beta-hydroxy acids in *Desulfovibrio desulfuricans*. *J. Bacteriol.* 129, 1183–1191.

Orquera L. A.; Piana E. L. (1992). Un paso hacia el palimpsesto. *Análisis Espacial En La Arqueología Patagónica*, 21–52.

Orquera, L. A., & Ernesto Luis Piana. (1999). *Arqueología de la región del Canal Beagle (Tierra del Fuego, República Argentina)*. Sociedad Argentina de Antropología.

Orquera, L. A., & Piana, L. E. (1995). Encuentros en los conchales fueguinos. (J. . V. A. . Estévez, Ed.) (Treballs d).

Orquera, L. A., & Piana, L. E. (1999). *Arqueología de la región del Canal Beagle (Tierra del Fuego , República Argentina)*. Sociedad Argentina de Antropología.

Orquera, L. A., P. E. L. (2000). Composición de los conchales de la costa del Canal Beagle (Tierra del Fuego, República Argentina. *Relaciones de La Sociedad Argentina de Antropología*, XXV.

Orquera, L.A. & Piana, E.L. 1999 *Arqueología de la región del canal Beagle (Tierra del Fuego, República Argentina)*. Sociedad Argentina de Antropología, Buenos Aires.  
Orquera, L.A. & Piana, E.L. 2009 Sea nomads of the Beagle Channel in southernmost South America: over six thousand years of coastal adaptation and stability. *The Journal of Island and Coastal*

Perry, G. J., Volkman, J. K., Johns, R. B., Bavor, H. J., 1979. Fatty acids of bacterial origin in contemporary marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1715–1725. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90020-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90020-6)

Piana, E. L., Orquera, L. A. (2010). Shellmidden formation at the Beagle Channel (Tierra del Fuego, Argentine). (M. B. y M. B. (Eds. . D.Calado, Ed.) (Oxford, BA).

- Piana, E. L., Vázquez, M., Álvarez, M., & Rúa, N. (2007). El sitio Aje I: Excavación de rescate en la costa del canal de Beagle. (Arqueología). F. Oliva, N. de Grandis y J. Rodríguez.
- Piana, L. E., Vázquez, M., & Álvarez, M. (2008). Nuevos resultados del estudio del Sitio AJEJ I: un aporte a la variabilidad de estrategias de los canoeros fueguinos. *Runa*, 29, 101–121.
- Piqué, R. (1999). Producción y uso del combustible vegetal: una evaluación arqueológica. *Treballs d'Etnoarqueologia* 3.
- Pisano, E. (1977). Fitogeografía de Fuego-Patagonia chilena. Comunidades vegetales entre latitudes 52o y 56o. *Anales Del Instituto de Punta Arenas*, (VIII), 121–247.
- Priestley, D. A., Galinat, W. C., Leopold, A. C., 1981. Preservation of polyunsaturated fatty acid in ancient Anasazi maize seed. *Nature* 292, 146.
- Prieto, A., . Stern, C. R , Estévez, J. 2013  
 Rabassa, J., Coronato, a, Bujalesky, G., Salemme, M., Roig, C., Meglioli, a, ...  
 Quattrocchio, M. (2000). Quaternary of Tierra del Fuego, Southernmost South America: an updated review. *Quaternary International*, 68, 217–240.  
[http://doi.org/10.1016/S1040-6182\(00\)00046-X](http://doi.org/10.1016/S1040-6182(00)00046-X)
- Rosell, A., 1989. Anàlisi exhaustiva de la composició orgànica de l'aire urbà. Barcelona.
- Rottländer, R. C. A., Hartke, I., 1982. New results of food identification by fat analysis, in: *Proceedings of the 22nd Symposium on Archaeometry*. pp. 218–223.
- Rottländer, R.C.A., 1976. Variation in the Chemical Composition of Bone as an Indicator of Climatic Change. *J. Archaeol. Sci.* 83–88.
- Rottländer, R.C.A., 1979. Der speisezettel der Steinzeit-Bauern war erstaunlich reichhaltig. *Kurzbericht: Archäometrie* 79, 752–753.
- Rottländer, R.C.A., 1983. Chemische Analyse prähistorischer Gefässinhalte TT - Chemical analysis of the contents of prehistoric ceramics, in: *Enzyklopädie Naturwissenschaft Und Technik*. pp. 72–80.
- Rottländer, R.C.A., 1986. Die resultate der modernen fettanalytik und ihre anwendung auf die prähistorische forschung, in: *Naturwissen-schaftliche. Beiträge zur archäologie*, 2 (Ed.), *Archaeo-Physika*, 12.
- Rottländer, R.C.A., 1990. Investigation into a vessel of the Cyclades. *Fresenius. J. Anal. Chem.* 338, 138–139. <https://doi.org/10.1007/BF00321875>
- Taulé, M., 1993. La micromorfología de suelos como técnica para el análisis de rasgos edáficos de origen antrópico. *Procesos postdeposicionales, arqueología Espac.* 352–362.



The lipid web [WWW Document], 2018. . lipid web.

The peopling of the Fuego-Patagonian fjords by littoral hunter-gatherers after the mid-Holocene H1 eruption of Hudson Volcano. *Quaternary International* 317 (2013) 3-13

Venkatesan, M.I., Dahl, J., 1989. Organic geochemical evidence for global fires at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Nature* 338, 57–60. <https://doi.org/10.1038/338057a0>

Verdún, E. (2011). El consum de mol·lusc en societats caçadores-recol·lectores de Tierra del Fuego (Argentina). UAB.

Verdún, E., Vila, A., & Estévez, J. (2015). Ethnoarchaeology of Tierra del Fuego hunter-fisher-gatherer societies. The site of Lanshuaia. (& M. U. Institute of archaeology of Cas, Brno, Ed.) (Forgotten).

Vila, A., Mameli, M., Terradas, X., Estévez, J., Moreno, F., Verdún, E., Zurro, D., Clemente, I., Piqué, R., Briz, I., Barceló, J.A. 2007 Investigaciones etnoarqueológicas en Tierra del Fuego (1986-2006): Reflexiones para la arqueología prehistórica Europea. *Trabajos de Prehistoria*, 64 (2): 37-53

Villagran, X. S., Balbo, A. L., Estévez, J., Vila, A., & Madella, M. (2011). Stratigraphic and spatial variability in shell middens: microfacies identification at the ethnohistoric site Tunel VII (Tierra del Fuego, Argentina). *Archaeological and Anthropological Sciences*, 3(4), 357. <http://doi.org/10.1007/s12520-011-0074-z>

Villanueva, J., Grimalt, J. O., Cortijo, E., Vidal, L., Labeyrie, L., 1997. A biomarker approach to the organic matter deposited in the North Atlantic during the last climatic cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4633–4646. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)83123-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)83123-7)

Volkman, J. K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Org. Geochem.* 9, 83–99. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90089-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90089-6)

Volkman, J.K., Johns, R.B., Gillan, F.T., Perry, G.J., Bavor, H.J., 1980. Microbial lipids of an intertidal sediment—I. Fatty acids and hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1133–1143. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90067-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90067-8)

Wünsch, G. (1995). Encuentros en los conchales fueguinos. (J. E. & A. Vila, Ed.) (Treballs d). CSIC.

Wünsch, G., 1991. "L'estudi de les associacions d'elements de combustió -AEC- en el marc de l'anàlisi de les interrelacions espacials dels elements arqueològics- ANITES-: Una reflexió teòrica-metodològica". UAB.

Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Velthamp, D. J., Cretney, W. J., 1995. Terrestrial and marine biomarkers in a seasonally ice-covered Arctic estuary — integration of multivariate and biomarker approaches. *Mar. Chem.* 49, 1–50. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00057-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00057-K)

Zangrando A., F., J. (2007). Long-term variations of marine fishing at the southern end of South America: perspectives from Beagle Channel Region. (Hüster Plogmann, Ed.).

Zangrando, A. F. J. (2009). Is fishing intensification a direct route to hunter-gatherer complexity? A case study from the Beagle Channel region (Tierra del Fuego, southern South America). *World Archaeology*, 41(4), 589–608.



## **9. ANNEXES**



Taula 9.1. Taula concentracions hidrocarburs alifàtics. A la part inferior diferents índex.

	<b>Punxada</b> <b>Dil./inj.</b> <b>Pes g</b>	AC1N1 / abr6 50 ul/1 ul	AC2N1 50 ul/1 ul	AC2GN1 / abr7 50 ul/1 ul	AC3N1 50 ul/1 ul	AC4N1 / abr8 50 ul/1 ul	AC5N1 50 ul/1 ul	AC6N1 50 ul/1 ul	JoanM003 100 ul/1 ul	AC8N1 50 ul/1 ul	TUN1_1 50 ul/1 ul	AC10N1 50 ul/1 ul	TUS_N_1_1 50 ul/1 ul	LANA1N1 50 ul/1 ul	LANA2N1 50 ul/1 ul	LANA3N1 50 ul/1 ul	LANA4N1 50 ul/1 ul	JML_08_AJEIN_1 50 ul/1 ul	
		31.20	32.10	33.30	34.80	34.50	27.40	29.10	26.40	25.00	26.00	24.60	23.40	30.60	36.50	32.70	30.10	25.45	
<b>n-alcans</b>	<b>m/z</b>	<b>EC1</b>	<b>AC2</b>	<b>AC2G</b>	<b>AC3</b>	<b>EC4</b>	<b>AC5</b>	<b>AC6</b>	<b>AC7</b>	<b>AC8</b>	<b>AC9</b>	<b>AC10</b>	<b>TUS</b>	<b>LANA1</b>	<b>LANA2</b>	<b>LANA3</b>	<b>LANA4</b>	<b>AJEJ (rep)</b>	
C10	156	1801.76	663.60	113.00	1537.53	12.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C12	170	22.78	45.02	27.56	28.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C13	184	33.08	35.54	60.38	2.27	6.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C14	198	50.16	74.90	298.45	99.68	13.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5130.74
C15	212	106.11	148.45	987.34	246.25	28.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.69	0.00	0.00	84.25	0.00	16.41	2294.55	
C16	226	513.20	771.51	2742.09	1019.30	143.36	9.81	0.00	5631.29	2.93	0.00	15.94	0.00	53.77	846.05	5.87	303.05	4369.58	
C17	240	638.02	1222.39	3475.64	1326.08	287.51	12.25	10.65	14830.51	10.61	12.04	15.08	1173.81	248.15	1609.27	29.00	1196.96	6633.26	
C18	254	683.78	1096.80	3488.06	1276.21	442.20	31.03	32.01	12268.73	29.81	49.34	45.57	933.33	426.16	1166.82	68.90	2282.17	2314.08	
C19	268	851.56	886.99	4016.37	1342.76	563.37	53.64	55.02	6699.89	87.43	109.96	87.07	1299.05	396.31	523.32	81.63	1913.46	1902.90	
C20	282	874.16	1051.25	4517.15	1656.36	639.98	80.42	83.28	3264.75	154.65	193.66	147.49	2101.74	287.58	279.93	88.49	1632.46	0.00	
C21	296	1164.97	595.32	3111.58	1380.03	568.69	90.21	81.10	2899.57	193.09	275.61	220.57	2796.18	202.14	216.95	62.04	436.51	1814.26	
C22	310	1106.19	424.18	3069.89	1344.49	477.95	135.84	84.08	2256.84	231.47	268.87	221.12	2249.76	133.21	158.86	47.31	422.26	0.00	
C23	324	1480.34	768.72	3425.70	1556.75	516.42	227.45	103.61	2221.70	259.34	515.55	270.51	3620.72	162.04	312.79	83.69	108.00	4734.10	
C24	338	1399.96	431.53	2411.25	1033.28	445.98	262.21	78.30	2688.99	205.12	270.71	218.37	1630.07	94.42	157.41	65.21	203.49	4407.14	
C25	352	3016.44	1610.24	4107.91	2456.24	906.26	1271.88	209.28	4105.92	469.73	1017.80	634.67	7230.19	233.16	386.96	214.94	254.98	8025.10	
C26	366	2167.46	543.31	2365.81	1135.51	623.85	685.11	104.16	2314.87	287.71	284.90	357.89	2600.15	149.06	172.75	160.91	191.50	7102.19	
C27	380	6625.26	2790.85	6175.17	5045.70	2333.54	3938.21	784.01	8264.88	1107.30	2133.68	1368.68	21477.30	1135.56	813.71	1133.43	323.74	22690.13	
C28	394	2400.67	733.15	2583.50	2156.82	771.12	1043.73	260.64	1446.52	478.16	350.42	448.61	7305.20	548.66	395.92	585.28	220.83	4102.76	
C29	408	12068.70	3570.55	8963.07	11111.79	5142.42	7950.94	2190.04	13997.99	1654.40	3416.76	2098.55	51190.77	2162.41	2321.67	2737.70	357.19	145769.41	
C30	422	1130.53	306.17	745.87	1181.10	393.40	598.24	185.98	2056.08	212.05	262.90	255.55	26577.26	144.84	171.06	153.90	141.85	11849.67	
C31	436	14795.81	4109.56	10093.58	15855.98	5827.01	10154.10	4250.50	15958.62	1425.40	5544.90	1775.67	63887.70	1328.94	1939.97	1637.06	227.14	210267.63	
C32	450	651.76	185.40	417.11	858.02	236.41	386.03	211.38	1712.69	93.46	367.17	262.07	4269.38	62.82	98.50	63.83	49.64	11818.84	
C33	462	8802.91	1753.66	4983.69	6894.98	2619.15	4654.54	2324.94	7197.02	428.54	2221.28	702.49	31805.65	331.38	384.14	270.77	65.42	32045.22	
C34	478	87.56	27.55	95.49	84.11	222.27	59.17	41.52	0.00	28.62	22.83	39.93	0.00	10.57	8.09	11.59	15.04	0.00	
C35	492	428.02	116.02	400.30	461.91	156.09	292.52	147.60	0.00	50.14	94.53	43.44	3688.24	12.23	18.14	30.76	8.99	0.00	
C36	506	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	119.99	0.00	0.00	0.00	0.00	104000.00	

sum 8098.00 62901.19 23962.67 72675.97 61091.95 23378.17 31937.33 11238.11 109816.85 7409.94 17412.93 9240.96 235836.50 8123.41 12066.57 7532.32 10371.08 487271.55

**INDEX**

CPI23-31	1.00	4.77	5.56	3.39	5.46	5.69	8.28	9.77	4.25	3.66	8.50	4.04	3.57	4.86	5.63	5.69	1.33	12.11
CPI25-35	1.00	6.47	7.02	4.81	7.10	6.93	9.75	11.78	5.71	4.30	10.23	4.52	4.31	5.42	6.39	5.98	1.75	6.84
CPI17-21	1.00	1.14	0.99	0.97	0.99	1.03	0.96	1.00	1.26	1.13	1.21	1.16	1.37	1.05	1.24	0.95	0.83	3.01
CPI15-23	1.00	1.12	1.01	0.99	1.00	1.03	1.12	1.08	1.08	1.10	1.48	1.17	1.48	1.07	1.09	1.07	0.77	1.52
C27+C29/C26+C28+C30	1.33	6.56	8.04	5.32	7.22	8.36	10.22	10.80	7.65	5.65	12.36	6.53	3.98	7.83	8.48	8.60	2.46	14.61
CPI19-27/20-28	0.96	1.65	2.09	1.39	1.61	1.65	2.53	2.02	2.02	1.56	2.96	1.85	2.29	1.76	1.93	1.66	1.14	2.51
CPI11-17/10-16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ACL, average chain length	27.48	27.86	25.49	25.00	27.36	28.08	29.64	30.13	24.25	27.86	29.02	28.11	26.70	24.39	28.51	20.62	27.34	36.97
C26+C28/C25+C27+C29	0.67	0.21	0.16	0.26	0.18	0.17	0.13	0.11	0.14	0.24	0.10	0.20	0.12	0.20	0.16	0.18	0.44	0.06
% C22	3.83	1.76	1.77	4.22	2.20	2.04	0.43	0.75	2.06	3.12	1.54	2.39	0.95	1.64	1.32	0.63	4.07	0.00
UCM	492	96743.57	165314.96	544150.68	188685.45	99363.93	0.00	0.00	1242259.21	0.00	0.00	0.00	0.00	17804.89	39840.48	2626.77	83775.91	0.00
UCM	492	1403.06	1523.15	4232.97	2316.04	134.11	3.07	2.39	10368.44	1.49	0.63	13.72	10.97	357.99	1796.67	24.54	1432.33	1.19
UCM	492	1963.96	2117.04	4826.07	3043.27	872.63	13.74	12.19	16841.11	10.73	14.03	33.46	19.12	563.15	1591.47	71.29	2103.75	11.23
UCM	492	0.71	0.72	0.88	0.76	0.15	0.22	0.20	0.62	0.14	0.05	0.41	0.57	0.64	1.13	0.34	0.68	0.11

Taula 9.2. Taula concentracions hidrocarburs aromàtics. A la part inferior diferents índex.

HAP'S	Punxada Dil./inj. Pes	m/z	JMO06	JM007	JM008	JM011	JM012	psari123	psari124	psari125	psari127	AC9N2	psari128	TUS_N_2_1	joanmique06	joanmique07	joanmique05	joanmique04	joanmique03
			50 µl/1 µl 31.2	50 µl/1 µl 32.1	50 µl/1 µl 33.3	50 µl/1 µl 34.8	50 µl/1 µl 34.5	50 µl/1 µl 27.4	50 µl/1 µl 29.1	50 µl/1 µl 26.4	50 µl/1 µl 25	100 µl/1 µl 26	50 µl/1 µl 24.6	50 µl/1.5 µl 23.4	50 µl/1.5 µl 30.6	50 µl/1.5 µl 36.5	50 µl/1.5 µl 32.7	50 µl/1.5 µl 30.1	50 µl/1.5 µl 31.3
			EC1	AC2	AC2G	AC3	EC4	ACS	AC6	AC7	AC8	AC9	AC10	TUS	LANA1	LANA2	LANA3	LANA4	AJEJ
Fluorè	Fl	166	540.81	70.00	6870.07	161.87	639.63	62.29	22.66	38.90	21.08	0.00	42.48	42.48	76.93	1.83	0.03	12.34	0.68
Fenantrè	Ph	178	7387.49	1588.06	24335.53	1442.17	12431.07	1560.91	2053.35	871.26	389.30	2772.70	851.60	851.60	2378.11	746.88	29.34	3395.92	20.31
Antracè	A	178	216.86	46.40	3439.77	38.57	560.94	9.48	27.07	9.56	10.52	0.00	19.70	19.70	45.96	3.71	0.20	13.34	0.89
Dibenzotiofè	DBT	184	130.03	299.14	10085.85	232.46	2760.41	63.93	73.29	63.94	17.29	178.76	62.33	62.33	196.55	39.19	2.52	135.76	0.64
Nafto (1,2-b) tiofè	N1,2bT	184	1191.69	38.16	743.08	34.69	77.21	31.11	19.48	13.22	7.68	0.00	11.81	11.81	15.00	3.27	0.10	9.59	0.06
Nafto (2,1-b) tiofè	N2,1bT	184	63.72	21.57	477.32	23.43	74.56	12.77	13.08	12.24	7.76	0.00	11.70	11.70	21.27	6.69	0.19	24.86	0.03
Metilfenantrens (suma)	C1-Ph	192	6979.65	1915.64	30208.84	1254.10	10150.04	668.09	307.72	405.78	65.43	0.00	303.18	303.18	532.04	292.15	21.82	999.96	6.86
3-metilfenantrè		192	1434.96	402.61	6387.82	262.26	2172.40	151.98	66.24	107.15	14.62	0.00	79.86	79.86	140.13	77.41	5.17	264.25	1.89
2-metilfenantrè		192	2060.28	547.84	9302.45	340.83	3206.51	228.18	99.56	130.88	17.23	0.00	112.92	112.92	177.10	91.10	7.20	323.33	3.25
4-ciclopentafenantrè		192	102.10	11.48	587.70	21.07	112.28	6.19	10.42	6.45	6.94	0.00	8.62	8.62	3.22	0.88	0.11	3.08	0.19
4-metilfenantrè		192	2015.93	593.86	8119.20	373.13	2682.00	144.13	70.92	83.94	13.96	0.00	51.78	51.78	118.65	69.80	5.10	231.28	0.71
1-metilfenantrè		192	1366.38	359.85	5811.67	256.80	1976.86	137.60	60.57	77.36	12.68	0.00	49.99	49.99	92.95	52.96	4.24	178.01	0.83
Metilidibenzotiofens (suma)	C1-DBT	198	4588.61	1494.03	22053.38	862.33	7829.83	59.99	39.32	70.51	23.95	0.00	54.03	54.03	267.95	109.44	11.23	310.64	0.75
4-metilidibenzotiofè		198	2289.21	723.91	10901.36	420.24	3757.27	27.07	19.16	37.26	9.01	0.00	27.52	27.52	141.55	62.88	6.06	167.47	0.36
3+2-metilidibenzotiofè		198	1344.35	453.46	7065.41	255.59	2636.10	10.84	6.29	6.78	6.70	0.00	7.83	7.83	88.34	26.34	3.08	95.34	0.24
1-metilidibenzotiofè		198	955.04	316.66	4086.61	186.50	1436.46	22.08	13.86	26.46	8.24	0.00	18.67	18.67	38.06	20.40	2.09	47.83	0.15
Fluorantè	Fla	202	2208.99	530.63	21934.85	522.59	2507.95	611.73	458.60	155.15	160.11	2388.55	264.49	264.49	80.08	113.00	6.78	376.19	4.56
Accefenantrilè	AcPhen	202	115.17	30.84	1713.45	32.26	144.87	18.60	14.09	9.97	9.42	0.00	13.24	13.24	2.70	1.63	0.16	4.94	0.07
Pirè	Py	202	2107.01	520.95	19748.20	487.04	1881.15	366.34	227.45	76.80	58.31	1192.95	183.30	183.30	56.81	68.49	3.53	207.41	4.87
Dimetilfenantrens	C2-Ph	206	8990.37	3103.74	27186.34	1655.86	10889.62	404.62	135.44	161.74	24.48	79.72	106.37	106.37	275.56	177.52	18.25	601.46	4.12
Metilfluorantè (o Pirè)	C1-F/Ph	216	1864.96	340.39	12183.97	443.33	1094.31	321.54	90.89	29.51	24.08	142.95	91.59	91.59	4.44	5.18	0.78	24.72	0.86
Benzo [a] fluorè	BaFl	216	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo [b] fluorè	BbFl	216	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Metilpirè	C1-Py	216	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1-metilpirè		216	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Benzo [g,h,i] fluorantè	BghiFla	226	356.50	81.60	2678.04	79.83	273.26	220.00	82.82	24.60	43.13	527.49	77.65	77.65	1.18	0.25	0.34	2.68	0.16
Ciclopenta [c,d] pirè	CPPy	226	30.03	4.64	534.18	3.70	48.84	10.09	7.98	7.79	8.64	0.00	9.39	9.39	0.03	0.01	0.01	0.18	0.01
Benzo [a] antracè	BaA	228	583.36	94.69	8194.96	215.63	2990.04	168.29	74.05	22.23	30.21	412.59	90.04	90.04	1.01	0.39	0.01	3.08	0.28
Crisè + Trifenilè	Chry+Tr	228	2393.40	409.24	12992.53	694.25	1005.57	852.32	405.68	118.03	223.99	4751.20	597.59	597.59	5.26	1.82	0.33	19.29	1.23
Retè	Re	234 (6 219)	173.82	70.02	427.03	56.10	216.95	11.94	6.87	10.53	7.08	0.00	8.48	8.48	1.73	1.59	0.27	5.75	0.08
Benzo (b) nafto [2,1-d] tiofè	BbN1,2T	234	88.45	41.73	1682.42	25.35	170.32	74.79	17.37	18.97	14.43	646.14	15.85	15.85	1.93	0.64	0.00	1.22	0.00
Benzo (b) nafto [1,2-d] tiofè	BbN1,2T	234	51.42	8.79	401.34	15.84	51.46	19.08	18.00	15.15	19.20	0.00	31.98	31.98	0.56	0.00	0.41	0.42	0.04
Benzo (b) nafto [2-3-d] tiofè	BbN2,3T	234	15.29	2.27	516.67	6.82	28.96	31.27	15.77	13.27	15.11	0.00	17.90	17.90	0.32	0.14	0.14	3.64	0.02
Benzo [b] fluorantè+ benzo [j] fluorantè	BjFla	252	1684.11	274.71	9214.86	498.49	538.70	392.09	169.84	75.54	147.78	1453.72	460.49	460.49	2.69	0.19	0.46	4.80	0.15
Benzo [k] fluorantè	BkFla	252	0.00	0.00	4959.04	0.00	0.00	188.76	82.52	26.05	33.82	0.00	76.64	76.64	1.07	0.06	0.05	2.33	0.00
Benzo [a] fluorantè	BaFla	252	72.47	15.84	1362.38	31.07	27.54	28.06	17.59	17.98	18.79	0.00	20.47	20.47	0.00	0.00	0.10	0.70	0.09
Benzo [e] pirè	BePy	252	1023.72	155.97	5604.48	270.14	260.69	276.45	104.63	57.97	70.59	1113.51	242.50	242.50	1.73	0.20	0.35	4.20	0.28
Benzo [a] pirè	BaPy	252	310.17	43.15	6545.65	139.64	120.99	69.22	26.85	18.74	18.78	68.93	46.74	46.74	0.48	0.08	0.14	0.92	0.05
Perilè	Per	252	36.30	10.09	3286.21	24.05	21.23	27.18	15.59	17.15	17.35	0.00	18.94	18.94	0.14	0.04	0.12	0.00	0.07
Indeno [7,1,2,3-cde] crisè	ICChry	276	258.36	38.27	1320.04	70.83	102.16	74.76	30.92	27.72	28.41	279.59	56.81	56.81	0.51	0.02	0.03	0.76	0.02
Indeno [1,2-cd] pirè	IPy	276	619.13	91.86	5722.93	197.66	176.93	163.13	51.53	33.56	37.15	309.74	114.93	114.93	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03
Benzo [ghi] perilè	BPer	276	705.64	93.11	4761.32	176.87	225.19	159.80	45.95	35.32	30.17	210.61	108.11	108.11	0.96	0.03	0.12	1.08	0.08
Dibenzozntracèns (suma [aj], [ah], [ac])	DBA	278	262.20	35.69	1744.36	76.32	55.75	156.87	134.49	144.61	155.51	0.00	184.57	184.57	0.48	0.17	0.00	0.64	0.12
Dibenzo [aj] antracè	DBA	278	78.22	11.31	539.61	24.06	19.11	21.02	15.85	16.52	19.86	0.00	35.75	35.75	0.00	0.05	0.00	0.52	0.05
Dibenzo [ah] antracè	DBA	278	153.28	21.56	971.44	44.58	30.51	115.94	103.93	111.70	118.65	0.00	129.43	129.43	0.44	0.05	0.00	0.12	0.04
Dibenzo [ac] antracè	DBA	278	30.70	2.83	233.31	7.67	6.13	19.91	14.71	16.39	17.00	0.00	19.39	19.39	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04
Benzo [b] crisè	BbChry	278	59.59	6.03	507.89	33.39	18.90	31.03	16.64	16.75	17.20	0.00	23.57	23.57	0.10	0.03	0.00	0.02	0.05
Coronè	Cor	300	217.94	32.82	806.21	49.10	87.30	61.70	26.74	33.62	29.00	161.63	59.82	59.82	0.98	0.04	0.04	0.02	0.02
Dibenzopirens	DBpy	302	628.10	74.06	4846.44	247.68	214.99	256.99	78.28	55.30	56.46	542.80	224.48	224.48	15.19	0.00	6.88	0.00	0.00
Totals			45414.58	11514.12	252219.57	9941.58	54346.74	7402.94	4889.89	2670.57	1821.11	17294.26	4460.28	4460.28	3989.47	1573.10	104.74	6156.54	46.83
Nuclears			44.85	30.56	59.99	53.59	32.68	83.97	89.54	73.71	92.81	99.54	88.59	88.59	66.40	40.41			

Taula 9.3. Taula concentracions n-alcan-1-ols. A la part inferior diferents index.

<b>Punxada</b>	ester007	ester008	ester011	ester009	ester010	ester013	ester014	ester015	ester016	ester017	ester018	TUS_N_3_1	ester020	abr20	abr21	AJEIN3_JML_08_1
<b>Dil./inj.</b>	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	100 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul
<b>Pes</b>	31	32	33	35	35	27	29	26	25	26	25	23	30.6	32.7	30.1	31.3
<b>nC</b>	AC1 N3	AC2 N3	AC2GN3	AC3 N3	AC4 N3	AC5 N3	AC6 N3	AC7 N3	AC8 N3	AC9 N3	AC10 N3	TUSN3	LANA1 N3	LANA3 N3	LANA4 N3	AJEJ N3
10	0.00	461337.00	442627.00	1007281.00	248635.00	0.00	0.00	0.00	83406.00	267520.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11	0.00	839396.00	525408.00	806985.00	375407.00	180840.00	0.00	0.00	0.00	173607.00	160294.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12	0.00	0.00	2861900.00	465819.00	809831.00	669647.00	455879.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	309558.00	77134.00	2592615.00	289126.00	961037.00	635619.00	0.00	0.00	0.00	274612.00	0.00	3.53	0.00	0.00	0.00	1.30
14	1659789.00	304297.00	11789766.00	981467.00	2588582.00	1974672.00	0.00	0.00	0.00	1831210.00	0.00	9.79	0.00	0.00	0.00	4.00
15	1575782.00	411850.00	9946877.00	1388455.00	1706325.00	1552328.00	0.00	0.00	0.00	969777.00	83459.00	12.75	0.00	0.00	0.00	15.55
16	10343000.00	1596915.00	52399957.00	5992570.00	7076927.00	7767856.00	1048871.00	217944.00	569838.00	6829628.00	459496.00	71.04	176347.00	89849.00	0.00	39.29
17	6380502.00	819607.00	32761233.00	5501356.00	1240327.00	4401522.00	1068244.00	214200.00	288973.00	2332481.00	555709.00	58.54	374613.00	58422.00	0.00	35.19
18	47500162.00	3077398.00	95179966.00	20776862.00	13835169.00	29911741.00	6582259.00	884111.00	1356566.00	13146539.00	1860120.00	178.86	424234.00	149514.00	38977.00	105.44
19	6912160.00	728177.00	27933303.00	5647374.00	2040273.00	6334894.00	2536971.00	388957.00	661855.00	2171378.00	784872.00	37.85	226099.00	15602.00	31542.00	80.16
20	63833010.00	3382305.00	81207040.00	47621247.00	17446997.00	42998995.00	6998759.00	348396.00	665478.00	21517347.00	1239260.00	228.82	638647.00	62937.00	0.00	86.91
21	5680957.00	700440.00	9887811.00	6726512.00	2851555.00	4806428.00	1304198.00	117927.00	189456.00	2192477.00	523055.00	35.58	209185.00	43736.00	52000.00	14.88
22	92498331.00	16013450.00	104409658.00	131512827.00	44559027.00	74488140.00	19105852.00	1143875.00	2113884.00	45597896.00	6037540.00	354.09	2471301.00	152511.00	267738.00	166.22
23	5773462.00	1778941.00	11325266.00	9411885.00	47758.00	6223150.00	1573265.00	87610.00	201834.00	5728375.22	760058.00	54.86	243233.00	24010.00	21808.00	156.49
24	41978899.00	16390257.00	44717141.00	84086522.00	29177976.00	46036362.00	11181951.00	1341614.00	1476368.00	18033436.00	3797003.00	297.41	8270653.00	520521.00	437672.00	136.06
25	5691554.00	2898403.00	5410887.00	11936401.00	3943836.00	6262053.00	1756864.00	411749.00	504846.00	4646514.00	1355668.00	66.32	3871234.00	49468.00	49383.00	10.50
26	55572810.00	19037154.00	69478086.00	214396018.00	60795890.00	102945626.00	14862778.00	2895891.00	1393683.00	20952009.00	2990881.00	558.85	118332063.00	1912594.00	181947.00	131.40
27	5025510.00	2189858.00	4264063.00	11010991.00	4991570.00	6590386.00	1076377.00	324559.00	50125.35	1964108.00	382277.00	72.52	7421694.00	100552.00	38772.00	17.79
28	82484896.00	31582050.00	86590936.00	187070853.00	91499906.00	107812643.00	27983393.00	4706459.00	1466313.00	20653026.00	2865502.00	527.01	69721819.00	1651234.00	71919.00	122.03
29	6812157.00	1325409.00	4048036.00	8999243.00	3443789.00	3118028.00	560142.00	387193.00	146198.34	2564633.00	0.00	43.02	4683456.00	243182.00	45986.00	114.62
30	60312228.00	27697407.00	109772182.00	20634449.00	36681182.00	60138164.00	0.00	1161383.00	802600.00	64635389.00	371665.00	250.94	0.00	0.00	0.00	55.55
31	50509304.00	3079781.00	30062555.00	12687516.00	8819457.00	19152963.00	0.00	0.00	611386.00	19650058.00	0.00	22.54	0.00	0.00	0.00	50.99
32	451061.00	4184008.00	7577036.00	17711402.00	9114263.00	4198385.00	1102322.00	252163.00	98840.00	2227110.00	0.00	31.04	6884174.00	0.00	0.00	74.15

sum	551305132	138575574	805184349	806663161	344255719	538200442	99198125	14884031	12681650	258359130	24226859	185137237	223948752	5074132	1237744	861364
ACL	24	26	23	25	25	25	24	25	23	25	23	27	27	26	24	24
CPI 22-28	12	11	11	15	19	14	14	10	7	7	6	12	15	15	6	5
CPI 14-20	7	4	3	5	6	6	4	2	2	7	2	0	2	3	1	2
CPI 10-16/11-17	1	1	1	1	3	2	1	1	2	2	1	0	0	2	1	0
CPI 19-27/20-28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CPI 11-17/10-16	1	1	1	1	0	1	1	1	0	0	2	10	2	1	5	4
%C12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
%C28	15	23	11	23	27	20	28	32	12	8	12	28	31	33	6	4
C28+C30/C27+C29+C31	2	9	5	6	7	6	17	8	3	4	8	4	6	5	1	1
C26+C28/C25+C27+C29	8	8	11	13	12	13	13	7	4	5	3	9	12	9	2	1
%C22	17	12	13	16	13	14	19	8	17	18	25	1	1	3	22	0



Taula 9.4. Taula concentracions àcids saturats.

<b>Punxada</b>	acids0028	acids0026	acids0027	acids0022	acids0021	acids0007	abr29	abr30	abr31	abr32	abr33	TUSA	abr34	acids0015	ester022	abr37	acids0011
<b>Dil./inj.</b>	250 ul/1 ul	250 ul/1 ul	250 ul/1 ul	250 ul/1 ul	250 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/1 ul	50 ul/2 ul	500 ul/1 ul	500 ul/1 ul	500 ul/1 ul	500 ul/1 ul	500 ul/1 ul
<b>Pes</b>	31.2	32.1	32.1	34.8	34.5	27.4	29.1	26.4	25	26	24.6	30.1	30.6	36.5	32.7	30.1	31.3
<b>nC</b>	AC1A	AC2A	AC2GA	AC3A	AC4A	AC5A	AC6A	AC7A	AC8A	AC9A	AC10A	TUSA	LANA1A	LANA2A	LANA3A	LANA4A	AJEJA
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5452652	0	1897728	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3707982	7768209	0	3810054	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	101244585	4768434	0	2397243	0	0
12	667444	14955	0	956162	715119	117210	158788	540339	481558	26595	67389	19879144	27847381	187745	14882956	1893093	0
13	180442	13586	0	957139	696135	0	259160	464294	306305	0	0	8396549	10679132	124454	7571350	1207986	0
14	4335038	1005377	84406	15943804	15308112	358549	2909898	2704132	1092639	73805	294093	105967105	71984365	0	50913256	70484075	216294
15	2806827	903136	48919	8937957	9366675	1566684	2165383	1220950	815707	163623	338342	46160558	59851916	627599	45615865	15979834	95666
16	52473685	22627356	826256	96944218	106176373	903645	25288516	8303197	4601619	554256	2578797	353254679	442715778	10654222	415069997	402848566	2469040
17	3808831	1086436	39103	9062335	9002622	151043	2037145	1314357	775158	118422	229558	62946319	31394856	357022	43896753	11869840	0
18	24728611	8972084	247385	49799072	50034418	301012	9666776	3422600	2043357	696969	836585	170035108	159576400	2175881	118634758	183126558	400347
19	2104710	824677	0	3586383	4124031	19257	1233463	550632	377091	35977	131275	44252164	11276198	116908	17990300	5594735	0
20	15393189	3381176	192080	33552684	27164617	422383	5799507	1633245	997699	113023	527868	98544853	109938613	1353947	83972652	15376535	474267
21	2673687	925651	0	6220690	6494949	246173	2220228	318318	340984	89645	189507	26529941	35463953	318831	30040098	3060220	124686
22	31364009	6630743	424472	53606995	46604834	6169993	20012367	1139337	1024657	594081	365273	142992220	136580915	2169385	110704898	12455217	1017721
23	5447704	1502631	173677	11334988	18911601	5762010	10437546	410858	426072	212471	757129	47799094	121612618	1075060	71603115	3167903	639413
24	25829077	4962341	821700	43437793	54724438	41773221	38091414	1117316	1945654	1479957	589993	139852643	475555748	2810258	186568184	11043281	2410454
25	16439303	2640558	184927	7207222	22176652	17572528	10640168	402917	580258	202703	284639	33365271	62776469.39	1392650.9	75833464	1032230	698797.23
26	15600172	2390533	818678	30386135	35328276	70886197	35352097	1683076	1289705	1180642	184605	128981555	475168733	1180476	94096128	4445833	1751259
27	2197861	241534	70344	3767026	5954202	14593502	5813897	433031	0	0	0	65689061	92607168	431897	10494902	0	347224
28	16307346	2418495	953892	29488558	30899915	104719783	42667904	1163744	913252	1138694	264659	100570612	424345704	583635	36625232	3046934	1054382
29	678899	57357	30043	993767	1799376	5060290	2199195	209248	0	0	0	19455698	82269115	40064	4170107	797716	107288
30	2381724	245256	230314	5721072	6247170	24711523	9116502	478950	912280	0	0	48975945	297020365	225829	10981940	627937	346014
31	0	0	0	0	0	0	1293002	0	0	0	0	6465240	28276045	0	390527	0	0
32	759946	32237	14810	2121573	1762669	4144946	4894368	0	571996	0	0	20372967	175836983	32002	1597571	0	0