

IDENTIFICACIÓN DE ESTABILIZANTES EN LA ARQUITECTURA DE TIERRA PREHISPÁNICA EN EL GOLFO DE MÉXICO

Annick Daneels¹; Alfonso Romo de Vivar²; Pedro Morales Puentes³; Areli Linares Jurado⁴

¹ Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones Antropológicas, annickdaneels@hotmail.com

² Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, aromovi@unam.mx

³ Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Departamento de Geoquímica, mopuentes@unam.mx

⁴ Universidad Nacional Autónoma de México, becaria PAPIIT, Proyecto IN400816, linaresareli@gmail.com

Palabras clave: hidrocarburos, adobe, Mesoamérica, isótopos estables, biomarcadores

Resumen

Desde 2012 se documentó la presencia de hidrocarburos en muestras constructivas de arquitectura monumental del sitio La Joya, fechadas entre 200 y 400 d.C. Dado que el sitio se ubica en la planicie costera del Golfo de México, donde naturalmente aflora petróleo, se infirió que los hidrocarburos provenían de yacimientos cercanos. La primera serie de estudios indicó la ausencia de asfaltenos, por lo que los hidrocarburos representarían una fracción ligera de petróleo. Este hallazgo, hasta ahora único, podría ser indicativo de una tecnología antigua de estabilización de tierra en ambientes tropicales de alta pluviosidad. El propósito del artículo es presentar los resultados preliminares de nuevos estudios químicos de: (1) adobes arqueológicos, (2) bitumen aplicado a vasijas prehispánicas y (3) paleosuelos del sitio, usando por primera vez cromatografía de gases asociada a espectrometría de masas en la modalidad de monitorización selectiva de iones, para identificar la presencia de biomarcadores indicativos de petróleo. Estos análisis se complementan con más estudios de espectrometría de masas de isótopos estables de carbono 13, para evaluar si los hidrocarburos de bitumen, construcción y paleosuelos tienen la misma procedencia. Los resultados demuestran que los valores isotópicos de las muestras arquitectónicas y los bitúmenes son suficientemente cercanos como para apoyar la inferencia que los hidrocarburos derivan de petróleo y fueron añadidos de manera intencional como estabilizante. Los estudios de cromatografía confirman que los bitúmenes de las cerámicas provienen de los afloramientos de petróleo locales, pero hasta el momento no se ha detectado la presencia de los biomarcadores diagnósticos en las muestras de construcción, por la poca proporción de materia orgánica que contienen. A pesar de que hasta ahora los resultados no sean concluyentes, se considera que este método experimental y pionero de investigación tiene un potencial en los estudios de tecnología de arquitectura de tierra arqueológica.

1 INTRODUCCIÓN

En este trabajo se presentan los avances realizados en la identificación química de los compuestos orgánicos encontrados en muestras constructivas (adobes, pisos y aplanados) de los edificios de tierra cruda del sitio arqueológico de La Joya, que está ubicado en la planicie costera del Golfo de México y cuya secuencia de ocupación abarca el primer milenio de nuestra era. La investigación inició en 2009 con los estudios habituales de propiedades físicas, mecánicas y mineralógicas de los sedimentos usados para la construcción, indicando que se trataba de una materia prima de calidad media a baja, por la presencia de arcillas expansivas, pero con alta resistencia mecánica. Esto llevó a iniciar estudios de los residuos orgánicos que pudiesen haber sido usados para estabilizar la tierra. En 2012 se identificaron hidrocarburos en adobes, que se interpretaron en primera instancia como bitumen. Sin embargo, estudios más avanzados revelaron la ausencia de asfaltenos, que representan la fracción pesada del bitumen, por lo que actualmente se trabaja bajo el supuesto que se usó la fracción ligera del petróleo como estabilizante.

Para poder comprobar que los hidrocarburos presentes en las muestras son en efecto derivados de petróleo, fue necesario iniciar análisis sobre una nueva serie de extractos de mayor tamaño, para obtener muestras en cantidad suficiente para poder realizar los estudios de cromatografía de gases asociada a espectrometría de masas (CG-EM) en la modalidad de monitorización selectiva de iones (modo SIM) y de espectrometría de masas de isótopos estables (IRMS) de carbono 13. El primer método permite separar e identificar los compuestos orgánicos propios del petróleo, dejando de lado el resto de la materia orgánica que pudo ser extraída de las muestras constructivas; el segundo permite comparar los valores isotópicos de los hidrocarburos saturados y aromáticos extraídos de las muestras de construcción con las muestras de bitumen prehispánico del mismo sitio, para saber si tienen la misma procedencia.

El presente trabajo muestra los antecedentes y el planteamiento de la investigación (los supuestos y la justificación de la propuesta analítica), el contexto arqueológico de donde provienen las muestras, la metodología de extracción de materia orgánica y de los estudios aplicados, así como los resultados de la nueva serie, discutidos con respecto a los obtenidos en las etapas anteriores. Los datos de IRMS indican valores más cercanos entre las muestras de construcción y de bitumen que las de paleosuelos, y los análisis de CG-EM en modo SIM confirman que los hidrocarburos de bitumen son de origen local. Sin embargo, para que sea concluyente el análisis, falta encontrar los biomarcadores diagnósticos de petróleo en las muestras constructivas, lo que hasta el momento no se ha logrado, principalmente por la poca cantidad de materia orgánica obtenida en el proceso de extracción. La relevancia del trabajo y la importancia de presentar los resultados preliminares reside en que el procedimiento de estudio químico que se está diseñando es novedoso y pionero en la investigación sobre la tecnología de construcción en tierra cruda monumental, en particular para culturas arqueológicas que carecen de información histórica o etnográfica.

2 ANTECEDENTES

Salvo en Guatemala y El Salvador, la arquitectura prehispánica de tierra aún no es reconocida como una tradición constructiva mesoamericana de pleno derecho, equivalente a la de piedra, a pesar de los numerosos sitios arqueológicos que existen tanto en el altiplano central semiárido como en las tierras tropicales húmedas de México y Centroamérica. Esto se debe a que en pocos sitios se ha excavado la arquitectura de forma extensiva para liberar edificios completos y a que se carece de procedimientos probados para su conservación. Desafortunadamente, ello ha resultado en un desconocimiento de este patrimonio, que por lo mismo está subvalorado y mal protegido.

Es en este aspecto que es relevante el caso del sitio de La Joya, en el municipio de Medellín de Bravo, Estado de Veracruz, México, por la información que está proporcionando sobre las técnicas constructivas prehispánicas y sobre la viabilidad de las estrategias para conservarlo. Ubicado en la planicie costera del Golfo de México, en ámbitos de selva tropical con precipitaciones medias anuales de régimen monzónico en exceso de 1500 mm, es uno de los miles de sitios de arquitectura de tierra que caracterizan las culturas del Centro y Sur de Veracruz desde el segundo milenio antes de Cristo (incluyendo la Olmeca) hasta cuando menos el primer milenio después de Cristo. Este sitio se excavó de manera extensiva a partir de 2004, en una modalidad de rescate arqueológico, debido a que la extracción de tierra por fabricantes de ladrillo había afectado el 95% de sus construcciones. A pesar del avanzado grado de destrucción, se obtuvo amplia información sobre la secuencia y los sistemas constructivos, con el registro de edificios completos o casi completos. Teniendo a disposición abundantes muestras de adobes y aplanados, se iniciaron los estudios habituales de clasificación de suelos de acuerdo al SUCS, límites de Atterberg, porosidad, resistencia a la compresión, mineralogía de sedimentos y fracción fina por petrografía de lámina delgada y fluorescencia y difracción de rayos X, además de análisis botánicos de añadidos vegetales; los resultados indicaron una resistencia mucho mayor que la esperada

en vista de la composición, con finos en exceso de 50%, predominando las arcillas expansivas (Daneels, Guerrero, 2011).

La degradación rápida de las superficies prehispánicas expuestas a la intemperie después de la excavación llevó a inferir la presencia de un componente orgánico que hubiera estabilizado la tierra durante la construcción y uso de los edificios, el cual pudo haberse degradado en los mil años posteriores al abandono del sitio. Los primeros estudios de residuos orgánicos se hicieron directamente sobre muestras estructurales por microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia Infrarroja (FTIR), sin resultados claros. Por lo tanto, se realizó una primera serie de extracciones de residuos orgánicos de adobes, aplanados, bitumen y paleosuelos utilizando disolventes de distinta polaridad (diferente capacidad de disolución). Para extraer todos los compuestos orgánicos posibles, se utilizó éter de petróleo seguido de metanol o diclorometano/metanol (en proporción 1:1). Posteriormente se analizaron los residuos orgánicos por resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de gases asociada a espectrometría de masas (GC-EM) en modo de barrido total (modo SCAN). Para finales de 2012, no se había identificado la presencia de mucílagos u otros productos vegetales usados a la fecha en la arquitectura de tierra vernácula en América, sino que se identificaron hidrocarburos. Esto abrió la puerta a una investigación para la que no existen antecedentes en la literatura sobre la arquitectura de tierra. Los hidrocarburos inicialmente se asociaron a bitumen, una fracción pesada del petróleo, cuyo uso está bien atestado en las culturas prehispánicas de la costa del Golfo. Parecía tanto más probable, que las emulsiones asfálticas son usadas desde el siglo XIX en la ingeniería civil para la estabilización de suelos. Sin embargo, los resultados indicaron que los hidrocarburos de las muestras constructivas carecían de asfaltenos (propios del bitumen), por lo que de ser petróleo, provendrían de una fracción ligera del crudo (Kita, Daneels, Romo de Vivar, 2015).

3 PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación en curso busca comprobar que los hidrocarburos encontrados en las muestras constructivas prehispánicas provienen de fracciones ligeras del petróleo. Este supuesto parte de las siguientes observaciones: (1) los derivados petrolíferos son de eficacia comprobada en la estabilización de suelos (Hall, Najim, Keikahei, 2012), (2) hay evidencia de obtención y uso de fracciones pesadas de petróleo en los sitios arqueológicos de arquitectura de tierra de la región, para recubrir pisos de tierra, vasijas de cerámica y cascotes de canoas, lo que demuestra que los habitantes prehispánicos conocían y explotaban los yacimientos locales (Wendt, Cyphers, 2008), (3) hay una falla geológica que corre paralela a la línea de costa a escasos 30 km tierra adentro, donde todavía hasta los años 1980 afloraba petróleo (Vásquez, 2010, PEMEX, 2013) y (4) los muros experimentales construidos en el sitio con emulsiones asfálticas tienen un desempeño marcadamente superior a los estabilizados con cal (Kita, Daneels, 2014).

Para poder comprobar que los hidrocarburos encontrados provienen del petróleo (materia orgánica fósil), y no de otros materiales orgánicos recientes, se propone hacer un estudio comparativo entre los hidrocarburos aromáticos y saturados de muestras constructivas y de bitumen prehispánico aplicado a las paredes de vasijas de cerámica prehispánicas encontradas en el mismo sitio, por medio de dos análisis complementarios: GC-EM en modo SIM, para identificar los biomarcadores que sirven de referencia: terpanos y esteranos, compuestos orgánicos fósiles (García, Sánchez, Guzmán, 1999), y análisis isotópico de carbono 13 para evaluar los valores isotópicos de las muestras, que en caso de ser similares indicarían una misma procedencia.

Estos resultados se compararán con los obtenidos previamente de paleosuelos correspondientes a la época de construcción y uso del sitio arqueológico, tanto en la cercanía de los edificios como de zonas alejadas del área construido (Kita, Daneels, Romo de Vivar, 2015). Esto tiene como objetivo evaluar si los hidrocarburos encontrados en las muestras constructivas provienen de contaminación ambiental (los ríos que circundan el sitio atraviesan la falla petrolífera y depositan sedimentos presumiblemente con residuos

petrolíferos en las riberas durante las crecidas fluviales anuales) o si son el resultado de un añadido intencional. En el último caso, se esperaría una mayor similitud con los valores del bitumen usado para cubrir las vasijas, del que se sabe es evidencia de una práctica cultural de obtención y uso del petróleo en la misma región y el mismo periodo.

4 PROCEDENCIA DE LAS MUESTRAS

Desde enero 2016 se trabajó con 21 muestras: ocho constructivas, tres paleosuelos y diez bitúmenes; la cantidad es reducida pero esto se debe al tamaño mínimo de extracto necesario para que sea posible correr los análisis de CG-EM en modo SIM y de IRMS en cada fracción: hidrocarburos saturados y aromáticos, resinas y asfaltenos. Salvo los bitúmenes, que producían grandes cantidades, la materia orgánica extraída de los materiales constructivos y los paleosuelos es muy poca, lo que requiere hacer extracciones de varias muestras de 100 g. En promedio, el proceso de extracción y separación en fracciones de cada muestra tarda entre cuatro y cinco días (ver abajo, metodología).

Las muestras constructivas son de dos edificios (la Plataforma Norte y la Plataforma Este) y de dos etapas constructivas distintas: la etapa II, de 200-400 d.C., y la etapa III, de 400-600 d.C.: hay cuatro adobes (A1-A4), un repello o aplanado (R1) y tres pisos (P1 a P3) (las claves hacen referencia a las figuras 2 y 3). Se obtuvieron de subestructuras que habían sido desmanteladas intencionalmente y recubiertas por tres a cuatro etapas constructivas posteriores, por lo que estuvieron protegidas del deterioro ambiental.

De las muestras de paleosuelos, una (S3) se tomó en la capa de humus debajo del relleno de la pirámide. Se fecha hacia 200 d.C., cuando se erigió la pirámide sobre la cumbre de una paleoduna del Terciario, que sobresalía sobre la terraza aluvial circundante. Las otras dos provienen del corte del río a unos 500 m al suroeste del sitio: el paleosuelo más profundo (S2, a 2.5 - 2.7 m bajo la superficie), por lógica estratigráfica corresponde al momento de la construcción de la zona sur del sitio (200 d.C.), mientras el paleosuelo superior (S1, de 1 a 1.3 m bajo la superficie) puede corresponder al momento de su abandono, hacia 1000 d.C.

Las muestras de bitumen se obtuvieron de recubrimientos de vasijas prehispánicas: nueve (B1-B9) se recolectaron del mismo sitio de la Joya y pertenecen al momento de uso del sitio (1 milenio d.C.). Para fines comparativos, se procesó una décima muestra (B10) arqueológica que procede del sitio de Vista Hermosa, del periodo postclásico (1000 a 1500 d.C.) ubicado en el área de la Huasteca, mucho más al norte del Golfo de México y en una provincia petrolera distinta.

5 METODOLOGÍA

5.1 Procedimiento de extracción de residuos orgánicos

Hasta principios de 2016 se utilizó un método convencional para tratar las muestras de material constructivo, utilizando diclorometano para extraer los compuestos orgánicos de baja polaridad (entre los que se ubican los hidrocarburos) y metanol como disolvente de compuestos orgánicos de mayor polaridad. Sin embargo, con este tratamiento sólo se obtuvieron rendimientos entre 0,001-0,002% (es decir, entre 1 y 2 mg de materia orgánica por cada 100 g de muestra), además de que requiere entre 4 y 5 días para procesar y separar una muestra de 100 g. Debido a que se necesita al menos 13 mg de materia orgánica, en los últimos meses se ha trabajado con un pre-tratamiento ácido siguiendo el procedimiento de Hace y Anderson (1963), que obtiene un rendimiento hasta cuatro veces mayor. Esto es importante para reducir la cantidad de muestra necesaria y acortar los tiempos de procesamiento, puesto que el extracto de baja polaridad debe separarse en diferentes fracciones de acuerdo a su composición: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y resinas. Cada fracción debe pesar al menos 4 mg para no inferir en la sensibilidad del análisis de GC-EM en modo SIM y 1.0 mg para el análisis isotópico.

El protocolo es el siguiente: se muelen 300 g de muestra constructiva o paleosuelo en un mortero de porcelana, se pasa el polvo por un tamizador para eliminar impurezas (ramas, piedras, cerámica, etc.) y a continuación se inicia con el tratamiento ácido (disolución de ácido clorhídrico 18%) dejando reposar la muestra en 250 mL de dicha disolución durante 12 horas (x2); se filtra el extracto ácido y se lava la tierra con porciones de 100 mL de agua hasta estar libre de ácido (se mide el pH del agua de lavado hasta obtener un pH de 7) y en seguida se hace una extracción con 250 mL de acetona dejando reposar durante 4 horas. Luego se filtra el extracto y se deja secar la tierra; posteriormente se realiza un ciclo de tres extracciones con hexano (250 mL cada una) dejando en reposo de 4 horas con agitación ocasional, después se hace un ciclo de tres extracciones con metanol (250 mL cada una) bajo las mismas condiciones que con hexano. El extracto ácido se neutraliza con una disolución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) y se desecha; los extractos acetónico, hexánico y metanólico se concentran a presión reducida y se determina la cantidad de materia orgánica extraída mediante gravimetría. El extracto hexánico (de baja polaridad) es separado en hidrocarburos saturados (HS), hidrocarburos aromáticos (HA) y resinas (NSO) utilizando una columna cromatográfica de vidrio de 20 cm de largo y 0.8 cm de diámetro interno, cuya parte inferior se empaca con 1 g de gel sílice, sobre la que se deposita una capa de 2 g de alúmina. La fracción HS se obtiene al eluir la columna con 15 mL de hexano, HA con 15 mL de diclorometano y NSO con 15 mL de diclorometano/metanol (1:1) (García, Sánchez, Guzmán, 1999).

Para el caso de bitumen prehispánico, se retira con escalpelo la capa que cubre las cerámicas para obtener la muestra de bitumen, la cual se disuelve con diclorometano y se filtra para eliminar residuos inorgánicos; la fase líquida se deja secar para posteriormente hacer extracciones con hexano (10 mL cada una) hasta obtener un extracto incoloro (aproximadamente a los 100 mL). A esto se le denomina extracto desasfaltado y al residuo insoluble en hexano se le llama asfalteno. El extracto desasfaltado se separa en HS, HA y NSO de la misma forma que las muestras constructivas (siguiendo el procedimiento de Connan, 2012).

5.2 Análisis de cromatografía

El análisis de cromatografía de gases permite separar los componentes de una mezcla compleja, como lo son las fracciones HS, HA, NSO y los extractos metanólicos. La separación de los componentes de las fracciones se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent 7890B con detector de masas 5977A y automuestreador G4513A, columna HP5-*ms* 5 % metil fenil siloxano; (30 m x 250 μ m x 0,25 μ m), que usa helio como gas acarreador (flujo de 1.2 mL/min). El programa de temperatura fue al inicio 40°C durante un minuto, después se incrementó a razón de 8 °C/min hasta 310°C, manteniéndose por seis minutos, dando un total de 40 minutos de análisis. Por tanto, los compuestos separados aparecerán en tiempos de retención que van de 0-40 minutos. El resultado de la cromatografía es un cromatograma que muestra por separado cada uno de los componentes de la mezcla compleja en un tiempo de retención específico: cada señal (pico) corresponde a un compuesto químico. Posterior a la separación, cada componente pasa a través del detector de masas donde se realiza la identificación del compuesto a través de la desintegración molecular, es decir, las moléculas que comprenden cada compuesto son desintegradas en todos sus posibles fragmentos para posteriormente obtener el espectro de masas, que permite conocer la estructura molecular de cada componente.

Las fracciones HA, NSO y el extracto metanólico se envían a CG-EM en modo SCAN para determinar su composición química. La fracción de NSO y el extracto metanólico se derivatizan previamente con bis (trimetilsilil)-trifluoroacetamida (BTSTA). Por su parte, la identificación de compuestos orgánicos en la fracción HS se enfoca en encontrar biomarcadores, compuestos orgánicos fósiles que se encuentran en el petróleo. Estos compuestos conservan la estructura química de sus moléculas predecesoras (Guzmán y Mello, 1999) y son fácilmente detectables mediante análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (CG-EM) en modo SIM (selective ion monitoring). Esta modalidad de análisis muestra en el cromatograma sólo aquellos componentes de la mezcla

compleja que contengan el ion seleccionado previamente (fragmento específico de la molécula) que pertenece a la molécula de interés. En el estudio de petróleo se buscan comúnmente dos tipos de biomarcadores: esteranos (compuestos derivados de esteroides que contienen de 27-30 carbonos) y terpanos (compuestos derivados de triterpenos que contienen de 27-35 carbonos); ambos tipos provienen de la degradación de los compuestos orgánicos de las plantas e incluso de algunas bacterias. En el análisis de CG-EM en modo SIM se selecciona el ion m/z 191 para encontrar los terpanos y m/z 217 para los esteranos.

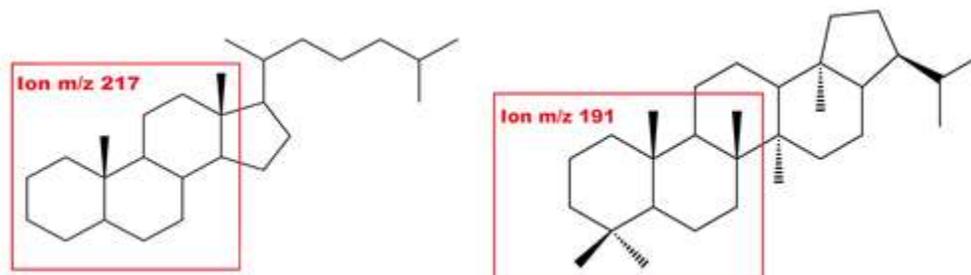


Figura 1. Moléculas correspondientes a esteranos y terpanos

5.3 Análisis de isótopos

El análisis de espectrometría de masas de isótopos estables de carbono 13 se ha aplicado en el estudio de bitumen arqueológico para determinar su procedencia (Connan, 2012). Este análisis determina el contenido de carbono 13 como una relación entre ^{12}C y ^{13}C (isótopo del carbono 12), comparada con un patrón de referencia: VPDB (donde la relación ^{12}C - ^{13}C es conocida). El resultado se expresa en proporción de diferencia con respecto al patrón y se expresa como $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ en partes por mil (‰). Como el carbono es el elemento más abundante en todos los organismos vivos del planeta y ya que la proporción entre ^{12}C y ^{13}C difiere entre los distintos organismos, es posible estimar la procedencia de materiales o compuestos que no es posible distinguir mediante análisis químicos. Los valores isotópicos resultantes del análisis se colocan en un gráfico donde las abscisas pertenecen a la marca isotópica de los hidrocarburos saturados y las ordenadas corresponden a la marca isotópica de los hidrocarburos aromáticos. Si los puntos de intersección son cercanos entre sí se interpreta como del mismo origen, de lo contrario serán de origen distinto.

El análisis de isótopos estables se realizó conforme al método de combustión dinámica tipo Dumas con un analizador elemental Flash HT Plus, con una temperatura de 960°C en la columna de combustión. La separación del gas de combustión (CO_2) se realiza mediante una columna cromatográfica C/N a 35°C, seguida de una columna de perclorato de magnesio para atrapar el agua producto de la combustión. Este sistema dinámico utiliza helio como gas acarreador en flujo continuo, el cual se acopla mediante la interfase Conflo IV al Espectrómetro de Masas (Thermo Finnigan MAT253). Como patrones de trabajo se utiliza un tanque de CO_2 con una pureza de 99.998%, los cuales fueron calibrados previamente con tanques Oztech. Los resultados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ de materia orgánica se normalizan utilizando materiales de referencia del NIST y del IAEA como son: NBS 22, PEF1, IAEA CH6, USGS 40 y USGS 41 de acuerdo con las correcciones descritas por Coplen et al (2006).

El análisis se aplicó a las fracciones de hidrocarburos saturados (HS) y aromáticos (HA) de las tres series de muestras. Se toma como base de comparación los valores obtenidos de bitumen, ya que se sabe que éste proviene de petróleo por la presencia de biomarcadores y asfaltenos.

6 RESULTADOS

Lo primero que se observa es que la cantidad de residuos orgánicos en las muestras constructivas y los paleosuelos es muy baja, comparada con los obtenidos del bitumen; en segundo lugar, es notoriamente más alta en los adobes que en los aplanados y pisos (Tabla

1). Esto puede deberse a que las capas superficiales tuvieron mayor exposición a la intemperie que degradó de manera más severa los aditivos orgánicos que en los adobes que protegían.

Tabla 1. Resultados de la extracción de residuos orgánicos en las tres series de muestras

Tipo de muestra		1	2		
		(mg/100 g)	HS (%)	HA (%)	NSO (%)
Muestra constructiva*	Adobe	4,0	29,7	39,3	21,4
	Aplanado	1,7			
	Piso	2,3			
Paleosuelo*		2,9	26,9	43,7	20,2
Bitumen prehispánico**		34,2	14,3	37,4	26,9

1 Cantidad promedio de materia orgánica extraída

2 Porcentaje relativo de la separación del extracto hexánico (o desasfaltado en caso de bitumen)

*Para obtener el promedio se usaron las extracciones de baja y alta polaridad

** Para obtener el promedio se consideró el extracto desasfaltado y los asfaltenos

Además, al separar los extractos hexánicos de las tres series de muestras en sus respectivas fracciones: HS, HA y NSO, se observó que existe mayor cantidad de hidrocarburos saturados en los materiales constructivos y paleosuelos que en bitumen. A pesar de ello se logró detectar en todas las muestras de bitumen la distribución de biomarcadores tanto de esteranos y terpanos como lo demuestran los cromatogramas en modo SIM para m/z 191 (figura 2) y m/z 217 (figura 3).

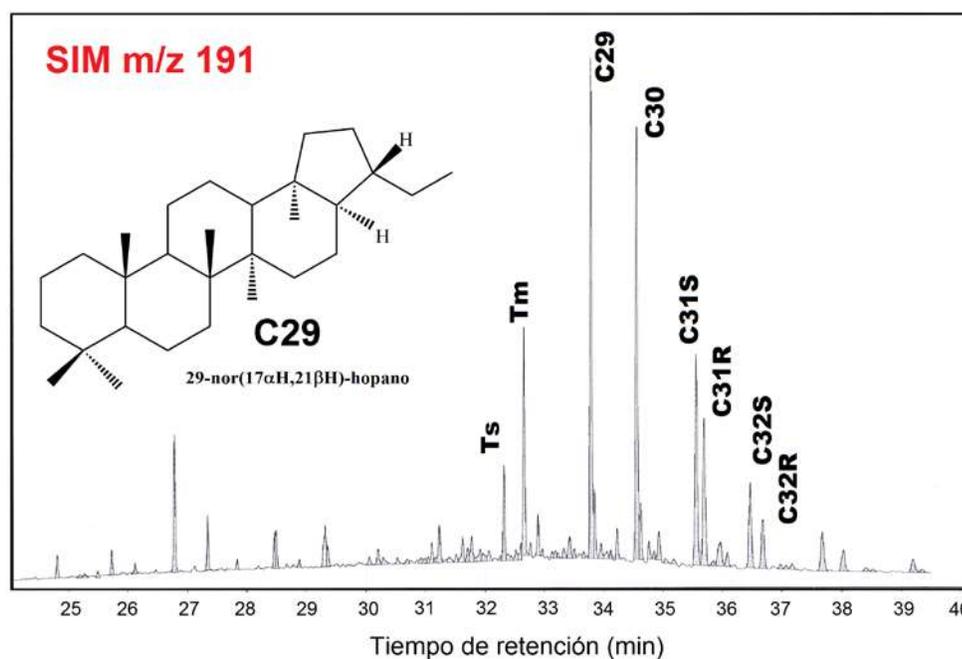


Figura 2. Cromatograma de bitumen B4 en modo SIM para m/z 191, indicativo de terpanos y esteranos

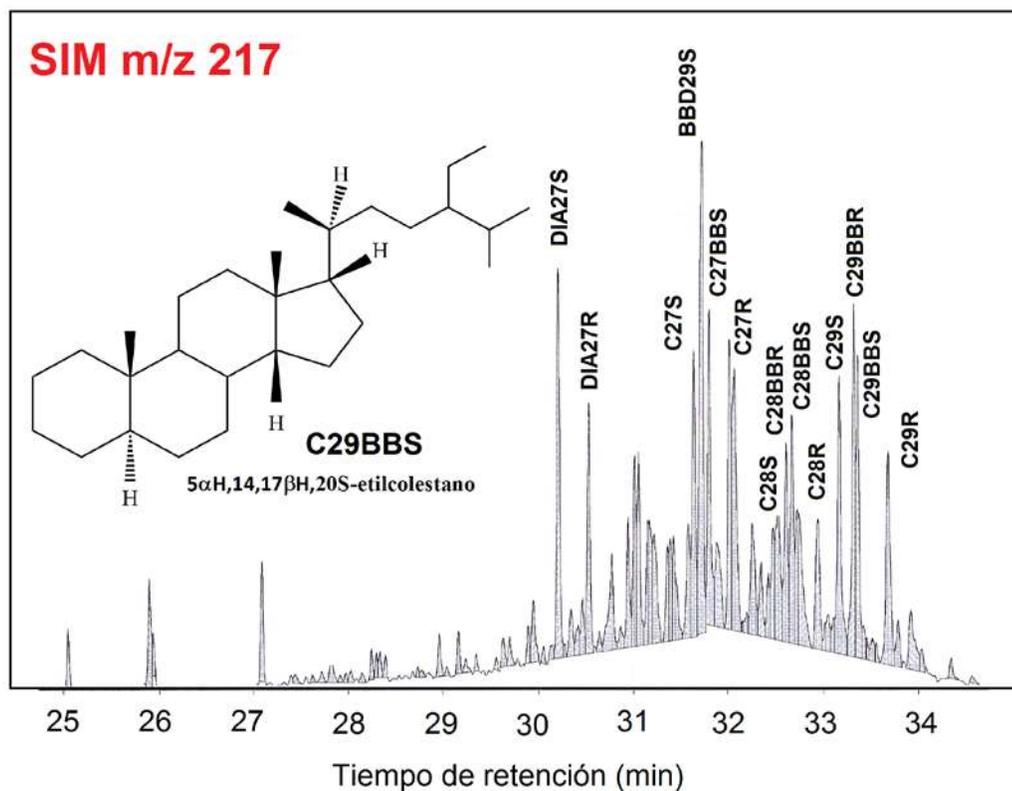


Figura 3. Cromatograma de bitumen B4 en modo SIM para 217, indicativo de terpanos y esteranos

Los estudios de GC-EM en modo SIM realizados en las muestras de bitumen en m/z 191 (terpanos u hopanos) y de m/z 217 (esteranos) mostró la distribución de biomarcadores diagnóstica de petróleo, con una relación diagnóstica entre un pico de C29 más grande que de C30 en el terpano. Estas proporciones son idénticas a los valores de los petróleos de los afloramientos locales que corresponden a los depósitos de Cretácico Medio y Superior de la Cuenca de Veracruz (Vásquez, 2010; PEMEX, 2013).

En cambio, al correr las fracciones HS de las muestras constructivas y paleosuelos no fue posible detectar dichos biomarcadores que de forma general se ubican en el rango de 30-38 minutos del tiempo de retención del cromatograma. Este intervalo no aparecía ya en los resultados obtenidos por el protocolo seguido con el cromatógrafo de gases. Esto puede explicarse por dos razones: 1) la columna capilar que se usó en el cromatógrafo de gases no es adecuada para el tipo de muestras, o el programa de temperatura del equipo no fue el indicado para separar la materia orgánica del material constructivo y paleosuelo, de tal forma que no es apreciable la distribución de biomarcadores que se definieron para las muestras de bitumen, y 2) la sensibilidad del equipo de CG-EM no alcanza para observar los biomarcadores de la fracción HS de material constructivo y paleosuelo, debido a que la cantidad de material orgánico analizado hasta el momento en estas muestras es muy baja.

Los resultados isotópicos de carbono 13 se presentan en la figura 4, que cruza los valores de los hidrocarburos saturados y aromáticos de 18 muestras (las muestras A4, R1 y P3 no fueron analizadas por ser demasiado pequeñas para ser separadas en fracciones). Los datos se analizaron con una estadística de distribución Gaussiana bivalente (con Mystat 12, software libre), que resulta en una elipse centroide con un intervalo de confianza del 95%. Con ello es posible observar que todos los

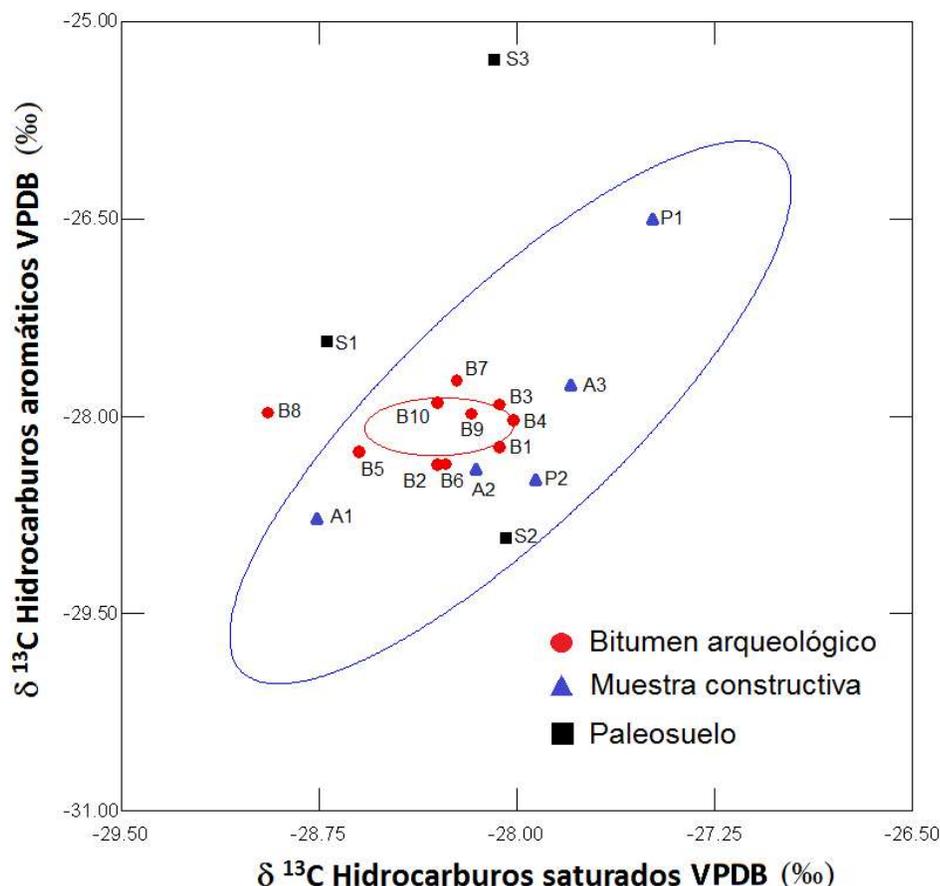


Figura 4. Gráfica de valores isotópicos $\delta^{13}\text{C}$ de hidrocarburos saturados y aromáticos

bitúmenes están bien agrupados en torno a valores promedios de $-28,0$ a $-28,2$ (‰), tanto en los hidrocarburos aromáticos como saturados (elipse roja). Esta relación es característica de petróleo y coincide con los valores de los yacimientos de las provincias petroleras de Tampico-Misantla y de Veracruz (el petróleo de la provincia sureste tiene valores aún más altos, de $-30,0$ ‰ o más, mientras el de California es más bajo, alrededor de $-24,0$ ‰) (Guzmán, Mello, 1999, Brown et al., 2014). El intervalo de confianza de las muestras de bitumen queda totalmente comprendido dentro del elipsoide de las muestras de material constructivo (elipse azul), por lo tanto, la inferencia es que los hidrocarburos saturados y aromáticos tanto del bitumen como del material constructivo tienen el mismo origen. Los paleosuelos están muy cercanos, en particular el que es contemporáneo con la ocupación del sitio (S2); los otros dos quedan fuera de la elipse.

7 DISCUSIÓN

Hasta ahora se ha encontrado una mayor proporción de hidrocarburos en adobes que en otras muestras de construcción (en peso de materia orgánica extraída) y aún así es muy escaso el contenido de materia orgánica. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta que la cantidad del petróleo presente en las muestras constructivas puede ser muy baja. Tanto en la ingeniería civil moderna como en la conservación, las emulsiones asfálticas son eficientes para estabilizar la tierra en proporciones tan bajas como el 5% (Hall, Najim, Keikahei, 2012; Kita, Daneels, Romo de Vivar, 2015). Si los constructores antiguos también usaron porcentajes bajos, esto puede afectar los resultados que se obtuvieron de los estudios de GC-EM. La metodología hasta ahora llevada a cabo se usa comúnmente para definir la composición química de materiales con alto contenido orgánico: plantas frescas, biomarcadores en petróleo (organismos fósiles) y suelos como el humus o el gley (para evaluar su fertilidad); es poco usual su aplicación a sedimentos minerales, como son las muestras constructivas prehispánicas bajo estudio (Braids, Miller, 1975). Debido a ello, se

carece de antecedentes de estudios de sedimentos con los que confrontar los resultados obtenidos. Por lo tanto, las inferencias se derivan de la comparación de los extractos de adobes y aplanados con las muestras de bitumen y de paleosuelos.

El hecho de que los valores relativos de esteranos y terpanos en las muestras de bitumen coinciden con los de la provincia petrolera local de la Cuenca de Veracruz confirma que los habitantes del sitio obtenían su bitumen de los afloramientos más cercanos (algo que hasta el momento sólo se infería por la lógica del mínimo esfuerzo). Por su parte, la ausencia de esteranos y terpanos en los hidrocarburos obtenidos en las muestras constructivas aún no es concluyente. Para descartar o asegurar que existen biomarcadores en el material constructivo será necesario procesar muestras que contengan una fracción HS de al menos 20 mg. Para obtener tal cantidad será necesario procesar nuevas muestras de adobe previo tratamiento ácido, y extraer la materia orgánica con diclorometano como disolvente. Además, deberá adecuarse el programa de temperatura con el que se trabaja en CG-EM, así como cambiar a la modalidad de análisis de trazas para aumentar la intensidad de las señales que puedan encontrarse en el tiempo de retención de 30-38 minutos de los cromatogramas modo SIM, donde se encuentran los biomarcadores (en última instancia, es posible que se tenga que cambiar de columna).

Los resultados de IRMS, por su parte, demuestran que los valores isotópicos de las muestras arquitectónicas y los bitúmenes son muy cercanos. Además, los rangos de valores isotópicos coinciden con los de los yacimientos del Cretácico Medio y Superior de la Cuenca de Veracruz, que son los que brotaban hasta la superficie en la región. Esto explica porque también los paleosuelos quedan dentro de los rangos que sugieren la presencia de hidrocarburos petrolíferos, lo que es normal en un ambiente naturalmente contaminado por residuos de los afloramientos río arriba. En este aspecto, es interesante observar en la figura 3 que el valor más alejado proviene del paleosuelo debajo de la pirámide (S3), que por su posición topográfica elevada habría recibido menos impacto de las anegaciones. La composición química por CG-EM en modo SCAN de los paleosuelos indica mayor variación en los compuestos orgánicos, lo que también es de esperarse como resultado de contaminación ambiental (Kita, Daneels, Romo de Vivar, 2015).

8 CONSIDERACIONES FINALES

Los resultados a la fecha más concluyentes son la demostración que el bitumen arqueológico del sitio fue obtenido de yacimientos locales, tanto por los análisis isotópicos como cromatográficos: esto es significativo para comprobar que los habitantes del sitio conocían y explotaban los yacimientos de petróleo que les quedaban más cercanos. Por su parte, los valores isotópicos de los hidrocarburos contenidos en las muestras constructivas resultaron mucho más cercanos a los del bitumen que a los de los paleosuelos. Esto permite inferir que el petróleo se añadió de manera intencional a la mezcla de construcción, lo que sería otro ejemplo de la práctica cultural de los pueblos del Golfo de usar petróleo en su tecnología de manejo de la tierra (hasta ahora comprobado en su uso del bitumen como impermeabilizante tanto en pisos de tierra como en cerámica).

Para averiguar la presencia de los biomarcadores en los adobes, los estudios de CG-EM en modo SIM tendrán que proseguirse con muestras de mayor tamaño, mejorando el método de extracción de materia orgánica y de análisis en el equipo, de manera a detectar el intervalo correspondiente a los esteranos y terpanos, y tomando en cuenta que su cantidad (concentración) podría ser mucho más baja que en los resultados obtenidos del bitumen. La falta de resultados concluyentes en este análisis por lo tanto no descarta el potencial de la metodología para estudiar la presencia y composición de estabilizantes en la arquitectura arqueológica de tierra.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Braids, O. C.; Miller R. H. (1975). Fats, waxes, and resins in soil. En: Gieseking, J. E. (Ed.). Soils components. New York: Springer.

Brown, K. M.; Connan, J.; Poister, N. W.; Vellanoweth, R. L.; Zumberge, J.; Engel, M. H. (2014). Sourcing archaeological asphaltum (bitumen) from the California Channel Islands to submarine seeps. *Journal of Archaeological Science*, 43: 66-76.

Connan, J. (2012). *Le bitume dans l'Antiquité*. Arles: Éditions Errance.

Coplen, T. B.; Brand, W. A.; Gehre, M.; Gröning, M.; Meijer Harro, A. J.; Toman, B.; Verkouteren, R. M. (2006). New Guidelines for $\delta^{13}\text{C}$ measurements. *Analytical Chemistry*, 78: 2439-2441.

Daneels, A.; Guerrero-Baca, L. F. (2011). Millenary Earthen Architecture in the Tropical Lowlands of Mexico. *APT Bulletin*, 42 (1): 11-18.

García, J.; Sánchez, J.; Guzmán, M. (1999). Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *Revista de la Sociedad Química de México*, 43: 1-6.

Guzmán-Vega, M.; Mello, M. (1999). Origen del petróleo en la cuenca sureste, México. *AAPG Bulletin*, 83: 1068-1095.

Hace, R. J.; Anderson, G. (1963). Extraction and estimation of soil phospholipids. *Soil Science*, 96: 94-98.

Hall, M. R.; Najim, K. B.; Keikahei Dehdezi, P. (2012) Soil stabilization and earth construction: materials properties and techniques. En: Hall, M. R.; Lindsay, R.; Krayenhoff, M. (Eds.). *Modern earth buildings. Materials, engineering, construction and applications*. Oxford: Woodhead Publishing, p. 222-255.

Kita, Y.; Daneels, A. (2014). Evaluación de aditivos orgánicos para intervención de la construcción prehispánica en tierra del sitio arqueológico de La Joya, Veracruz, México, a través de experimentos en el sitio. En: Neves, C.; Nuñez, D. (Eds.), 14° SIACOT - Arquitectura de Tierra: Patrimonio y sustentabilidad en regiones sísmicas. San Salvador: Red Iberoamericana PROTERRA y FUNDASAL, p. 58-65.

Kita, Y.; Daneels A.; Romo de Vivar, A. (2015). Uso de fracción ligera de crudo como estabilizante de tierra. En: M.C. Achig Balarezo (Coord.), *Tierra, Sociedad, Comunidad*. 15° Seminario Internacional de Arquitectura y Construcción con Tierra. Cuenca: Universidad de Cuenca, p. 103-111.

PEMEX (Petróleos Mexicanos) (2013). Provincia Petrolera Veracruz. México: Subdirección de Exploración, Pemex Exploración y Producción. Consultado en línea, 24 de junio 2016: <http://www.cnh.gov.mx/rig/pdf/cuencas/veracruz.pdf>

Vásquez Covarrubias, E. (2010). Los gases de la Cuenca de Veracruz: origen, distribución y perspectivas exploratorias (Maestría en Ciencias, Geología). México: Instituto Politécnico Nacional. Consultado el 20 de junio 2016: tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/10243/251.pdf

Wendt, D. J.; Cyphers, A. (2008). How the Olmec used bitumen in ancient Mesoamerica. *Journal of Anthropological Archaeology*, 27(2): 175-191.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) al proyecto PAPIIT IN400816 "Reconstrucción de una tecnología prehispánica de arquitectura de tierra", siendo responsable la primera autora y becaria de licenciatura la cuarta. A su vez, se agradece el apoyo económico por parte del presupuesto del Laboratorio 2-7 del Instituto de Química de la UNAM, a cargo del segundo autor, y del Laboratorio de Isótopos Estables del Instituto de Geología de la UNAM, a cargo del tercero.

Los autores también agradecen a la Dra. Marisol Reyes Lezama y al M. en C. Everardo Tapia Mendoza, quienes realizaron los análisis de GC-EM en modo SIM en el Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC), y al Dr. Francisco Javier Pérez Flores del Laboratorio de Espectrometría de Masas del Instituto de Química de la UNAM por los análisis de CG-EM. Asimismo se agradece a la M. en C. Edith Cienfuegos Alvarado y al M. en C. Francisco Javier Otero Trujano del Laboratorio de Isótopos Estables del Instituto de Geología de la UNAM por los análisis de isótopos estables de carbono 13.

Todos los análisis de muestras prehispánicas, experimentos en el sitio arqueológico de La Joya y obras de preservación de la pirámide fueron realizados con los permisos otorgados a la primera autora por el Consejo de Arqueología del Instituto Nacional de Antropología e Historia de México.

AUTORES

Annick Daneels, doctora en antropología, doctora en arqueología, arqueóloga; investigadora de la UNAM; miembro de la Red Iberoamericana PROTERRA; responsable del proyecto Exploraciones en el Centro de Veracruz, que incluye excavación, investigación y preservación de arquitectura monumental de tierra en el sitio arqueológico de La Joya, Ver.

Alfonso Romo de Vivar Romo, doctor en química, maestro en química, químico; investigador emérito de la UNAM y del Sistema Nacional de Investigadores del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México; fundador de la Revista Latinoamericana de Química; Premio Universidad Nacional y IOCD-Syntex Award for Chemical Excellence.

Pedro Abelardo Morales Puente, maestro en física, físico; investigador de la UNAM, Jefe del Departamento de Isótopos Estables, especialista en espectrometría de masas en isótopos estables de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.

Areli Linares Jurado, pasante de licenciatura en química en la UNAM, becaria del proyecto PAPIIT IN400816; realiza las extracciones de la nueva serie de muestras de La Joya, Ver., para definir los compuestos orgánicos en construcciones prehispánicas de tierra, como parte de su tesis profesional.