

Evaluación de la diagénesis en huesos arqueológicos y caracterización de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ local en la evaluación de migraciones humanas

Bone diagenesis and local $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ characterization to assess human migrations

Iranzu Guede¹, Luis Angel Ortega¹, Maria Cruz Zuluaga¹, Ainhoa Alonso-Olazabal¹, Xabier Murelaga² y Juan Antonio Quirós Castillo³

¹ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Sarriena s/n. 48940-Leioa, Vizcaya, España.

luis.ortega@ehu.es, mariacruz.zuluaga@ehu.es, ainhoa.alonso@ehu.es

² Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Sarriena s/n. 48940-Leioa, Vizcaya, España. quiros.castillo@ehu.es

³ Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología, Facultad de Letras, UPV/EHU, Tomas y Valiente s/n. 01006-Vitoria-Gasteiz, España. quiros.castillo@ehu.es

ABSTRACT

Strontium isotope studies are used to establish patterns of human migration. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in human remains is determined by the geological environment where individuals had lived. However during burial the isotope composition can be modified. FTIR analysis indicates that the bones studied had not been significantly modified and preserve the original biogenic signature. Isotope composition of sediments is significantly less radiogenic (*t*-test) than the human bones ($t(16) = -9.069$, $p < 0.0001$). These differences suggest that the isotopic modification during burial has been negligible and the biogenic signal is well-preserved. Individuals with more radiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio indicate provenance from two different regions.

Key-words: Bone, tooth enamel, diagenesis, strontium isotope, mobility.

RESUMEN

Los estudios isotópicos de Sr se utilizan para establecer pautas de migración humana. La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en restos humanos viene determinada por el entorno geológico donde vivió la persona. Sin embargo, esta composición isotópica puede modificarse durante el soterramiento. El análisis de FTIR indica que los huesos estudiados no han sufrido alteración significativa y preservan la señal biogénica original. La composición isotópica de los sedimentos es significativamente menos radiogénica (*t*-test) que la de los restos óseos humanos ($t(16) = -9,069$, $p < 0,0001$). Estas diferencias sugieren que la modificación isotópica durante el soterramiento ha sido insignificante. Dientes con relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más radiogénicas indican individuos foráneos procedentes de dos áreas diferentes.

Palabras clave: Esmalte dental, diagénesis, isótopos de estroncio, movilidad.

Geogaceta, 54 (2013), 71-74.
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 31 de enero de 2013
Fecha de revisión: 25 de abril de 2013
Fecha de aceptación: 24 de mayo de 2013

Introducción

En la investigación arqueológica tradicional los movimientos de población se fundamentan en pruebas relacionadas con la presencia de ajuares en enterramientos. Sin embargo, la aplicación de los isótopos de estroncio en arqueología ha revolucionado los estudios de paleomovilidad, ya que el estudio de la signatura isotópica del estroncio en huesos humanos permite examinar directamente la movilidad de los individuos.

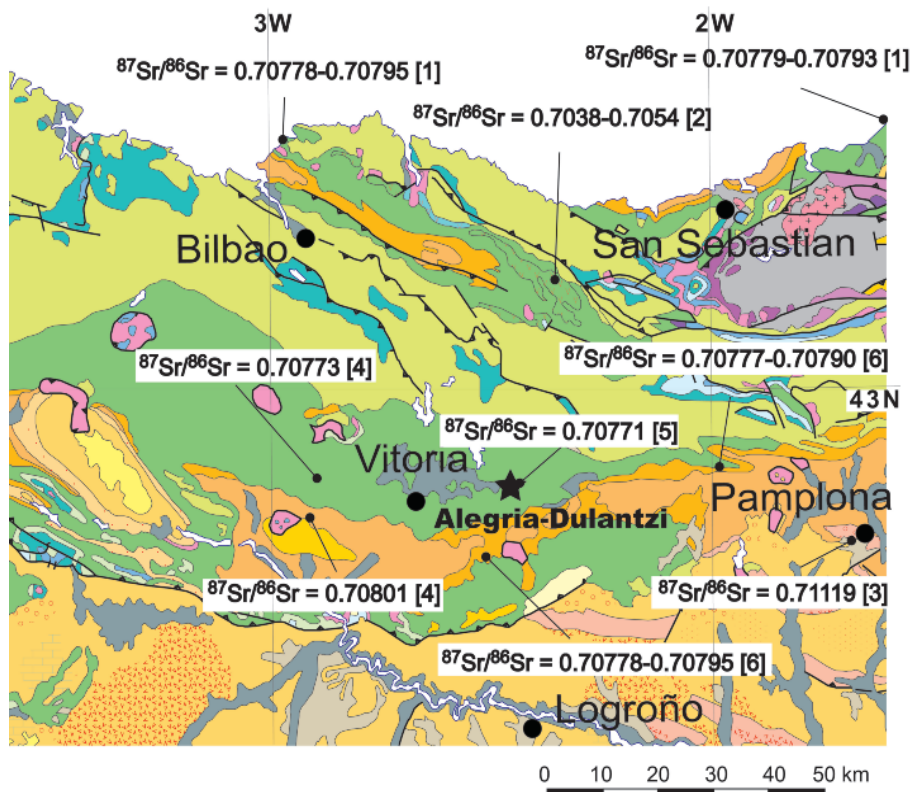
De hecho, los estudios isotópicos son cada vez más utilizados a la hora de establecer pautas de migración humana y han

resultado ser efectivos en yacimientos arqueológicos de diversas épocas y lugares geográficos. Algunos ejemplos en Europa corresponden al estudio de movilidad de neandertales (Richards *et al.*, 2008) y a las colonias vikingas del norte y oeste de Escocia e Irlanda (Knudson *et al.*, 2012).

La relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medida en los restos humanos vienen determinada por la geología de la región en la que vivió una persona. El ^{86}Sr es un isótopo estable no radiogénico, mientras que el ^{87}Sr es producto de la desintegración del ^{87}Rb , que tiene una vida media extremadamente elevada. De este modo, las rocas de origen mantélico, que contienen poco Rb presen-

tarán valores bajos en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Por el contrario, las rocas sedimentarias presentan relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ elevadas debido a su mayor contenido de Rb. Por último, la edad de las rocas condiciona el enriquecimiento del ^{87}Sr en los materiales, presentando relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más elevadas los materiales más antiguos (Faure y Mensing, 2005).

Los seres humanos adquieren estroncio mediante ingesta de agua y alimentos, que reemplaza al calcio en hidroxiapatito que forma la estructura mineral del esmalte dental y de los huesos. El esmalte dental se forma durante la niñez y no cambia durante el periodo de vida del individuo (Hillson,



<ul style="list-style-type: none"> Holoceno (gravas, arenas y arcillas) Neógeno inferior (calcarenitas y conglomerados) Paleógeno medio-superior (calizas y dolomías) Paleógeno inferior (dolomías y calcarenitas) Litofacies de areniscas Litofacies de conglomerados Litofacies carbonatada Litofacies sulfatada 	<ul style="list-style-type: none"> Cretácico superior (calizas y margas) rocas basálticas Cretácico superior facies Utrillas (arenas y areniscas) Cretácico inferior (calizas y margas) Cretácico inferior facies Weald (areniscas y conglomerados) 	<ul style="list-style-type: none"> Jurásico (calizas y dolomías) Triásico [Keuper] (arcillas versicolores) Triásico (areniscas, conglomerados y arcillas) Carbonífero (pizarras, areniscas, conglomerados y calizas) Granitoides
--	---	--

Fig. 1.- Localización del yacimiento sobre entorno geológico. Las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ según [1] Gómez-Alday et al. (2001); [2] Rossy et al. (1992); [3] Prevedorou et al. (2010); [4] Fernández de Ortega (2007); [5] este trabajo; [6] Baceta et al. (inédito).

Fig. 1.- Site location on geological frame. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios after [1] Gómez-Alday et al. (2001); [2] Rossy et al. (1992); [3] Prevedorou et al. (2010); [4] Fernández de Ortega (2007); [5] this study; [6] Baceta et al. (unpub. data).

1996). Por el contrario, los huesos se reequilibraban continuamente a lo largo de vida (Parfitt, 1983). Asumiendo que los individuos hayan consumido únicamente productos locales, la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del esmalte dental reflejará la composición de los alimentos consumidos durante la niñez, y por tanto de la región de infancia; mientras que la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los huesos reflejará la dieta y geografía de adulto.

La obtención de diferentes valores de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el esmalte y el hueso de un mismo individuo puede indicar cambios de residencia durante su periodo de

vida. Sin embargo, la composición isotópica de los restos puede verse afectada durante el soterramiento adquiriendo la misma composición isotópica del entorno.

El objetivo de este trabajo es evaluar si durante el soterramiento se ha modificado la signatura isotópica de los huesos y dientes analizados, y su utilidad en estudios de migración.

Materiales y métodos

Se han estudiado 33 muestras humanas (16 mujeres, 10 hombres, y 7 sin determinar) procedentes de un cementerio altome-

dieval (Alegria-Dulantzi, Álava, Fig. 1). Algunos individuos presentan ajuar funerario como armas y adornos personales (Fig. 2). También se han analizado 11 muestras de animales domésticos (cerdo, vaca y oveja/cabra) a fin de determinar la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ biodisponible del entorno.

Los restos humanos analizadas corresponden a 22 huesos largos y a 11 piezas dentales. De cada pieza dental se han extraído dos fracciones con ayuda de un microtaladro de dentista (MF-Perfecta), una de esmalte y otra de dentina. Los huesos se han cortado con un disco de diamante y se han lavado repetidamente en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos en agua destilada y se han aclarado en agua ultrapura con objeto de eliminar las impurezas del enterramiento.

A fin de evaluar la posible modificación en la composición isotópica se ha realizado análisis de infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR).

Análisis de infrarrojo con transformada de Fourier

Para el análisis infrarrojo, se ha mezclado 1 mg de hueso molido con 100 mg de bromuro de potasio (Aldrich 22186-4, FT-IR grade) secado previamente a 100 °C. Los espectros infrarrojos se han medido en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} utilizando un espectrómetro Shimadzu FTIR-8400S espectrómetro. El tamaño del cristalito se ha determinado mediante el cálculo del índice de cristalinidad (IC) según $\text{IC} = (A_{605} + A_{565}) / (A_{595})$, donde A_x es la absorbancia a la longitud de onda x (Shemesh, 1990) asumiendo una línea de base recta entre 700 y 500 cm^{-1} . Este índice se correlaciona con el tamaño de los cristalitos del apatito biogénico, que es indicativo del grado de reordenamiento cristalino y por lo tanto de diagénesis. Los cristales de apatito de mayor tamaño y con mejor ordenamiento presentan mayor separación de estos picos y mayor índice de cristalinidad (Greene et al., 2004; Shemesh, 1990; Wright y Schwarcz, 1996).

Espectrometría de masas por ionización térmica (TIMS)

Para el análisis isotópico se han pesado 10 mg en las muestras de hueso y entre 1 y 2 mg en muestras dentales (tanto



Fig. 2.- Aspecto del enterramiento medieval de Alegria-Dulantzi (Álava).

Fig. 2.- View of Alegria-Dulantzi (Álava) medieval graveyard.

esmalte como dentina) que se disolvieron con 1,5 ml de HNO_3 2N (de grado analítico purificado mediante destilación por evaporación en superficie). En sedimentos del enterramiento se han realizado lixiviados sobre dos alícuotas diferentes. La primera alícuota se lixivió con 2 ml de ácido acético 0,1N y en la segunda alícuota se han empleado 2 ml de ácido acético 6 N. Las soluciones se cargan en columnas de intercambio catiónico rellenas con Sr.spec®, una resina selectiva de estroncio. El Sr extraído se carga en un filamento de Ta. Las relaciones isotópicas se midieron en un espectrómetro de masas de ionización térmica Finnigan MAT 262 en la Universidad del País Vasco-UPV/EHU. La medida del material de referencia NBS-987 indica una precisión externa para los análisis de $\pm 0,00002$ (2Σ absoluto), mientras que el análisis del NBS 987 durante el periodo de análisis da valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ $0,710279 \pm 12$ (2Σ n = 4).

Resultados

Los espectros de infrarrojos de los huesos se caracterizan por presentar las bandas de absorción del apatito sintético con CO_3^{2-} en posiciones A y B. Todos los espectros presentan las tres bandas del grupo amida (amida I a 1660 cm^{-1} , amida II a

1550 cm^{-1} , y amida III a 1236 cm^{-1}). Las bandas de absorción a 1035 cm^{-1} [PO_4 (v3)], a 962 cm^{-1} [PO_4 (v1)], a 605 cm^{-1} y a 565 cm^{-1} [PO_4 (v4)] son características del fosfato; mientras que las bandas a 1455 cm^{-1} , a 1419 cm^{-1} [CO_3 (v3)], y a 871 cm^{-1} [CO_3 (v2)] son típicas del carbonato en apatito biológico (Fig. 3).

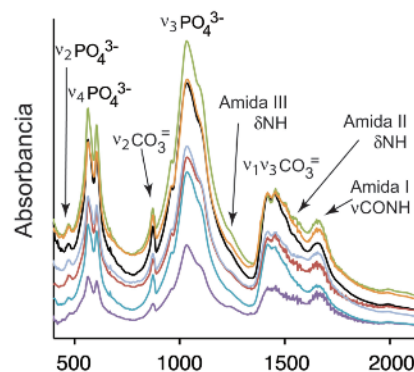


Fig. 3.- Espectros FTIR de algunos restos óseos. Asignación de las bandas según Reyes-Gasga et al. (2008).

Fig. 3.- FTIR spectra for selected bone samples. Bands assignment according to Reyes-Gasga et al. (2008).

El índice de cristalinidad (IC) varía entre 2,18 y 2,89, valores significativamente inferiores a $\text{IC} = 3,1$ determinado para humanos modernos (Keenleyside et al., 2009; Wright y Schwarcz, 1996) lo que sugiere la

ausencia de reordenamiento cristalino tardío. La ausencia de una banda de absorción a 713 cm^{-1} indica la ausencia de calcita autigénica tardía. Los procesos diagenéticos incipientes se pueden relacionar con la razón mineral/matriz ($A_{900-1200}/A_{1585-1720}$) propuesta por Boskey et al. (2003). En las muestras estudiadas esta razón varía entre 2,74 y 5,06 que indica abundante presencia de colágeno en los huesos así como su escasa degradación. Este hecho viene confirmado por la presencia de las bandas de amina II y amina III (Abdel-Maksoud y Abdel-Hady, 2011). Por tanto, el análisis de FTIR indica que los huesos no han sufrido alteración significativa y preservan la señal biogénica original.

Los sedimentos del enterramiento presentan valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,707714 y 0,707790. Los lixiviados con ácidos débiles no disuelven los silicatos y proporcionan la composición isotópica del Sr móvil durante el soterramiento. Los huesos humanos analizados presentan valores ligeramente más radiogénicos ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,707793 - 0,708019$) y similar a los de la fauna ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70782 - 0,707936$). Los dientes son ligeramente más radiogénicos. La dentina presentan valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70789 - 0,708199$, mientras que el esmalte presenta composición isotópica más radiogénica y variable, con valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,707925 - 0,709196$ (Fig. 4).

La composición isotópica de los sedimentos es significativamente menos radiogénica (t-test) que la de los restos óseos humanos ($t_{(16)} = -9,069$, $p < 0,0001$) y que la de los animales domésticos ($t_{(13)} = -9,049$, $p < 0,0001$). Estas diferencias sugieren que la modificación isotópica durante el soterramiento ha sido insignificante, en concordancia con los datos de FTIR.

Para establecer la composición isotópica biológicamente disponible en un entorno se suele analizar la fauna local (Price et al., 2002; Slovak y Paytan, 2011). En nuestro caso se han estudiado tanto huesos como esmalte dentario de vaca, ovicáprido y cerdo procedentes del mismo yacimiento arqueológico. Generalmente se acepta que el esmalte dental es altamente resistente a la diagénesis debido a su naturaleza altamente cristalina, al bajo contenido en materia orgánica y a la ausencia de porosidad (Hillson, 1996; Koch et al., 1997; Kohn y Cerling, 2002). La ausencia de diferencias en la composición isotópica

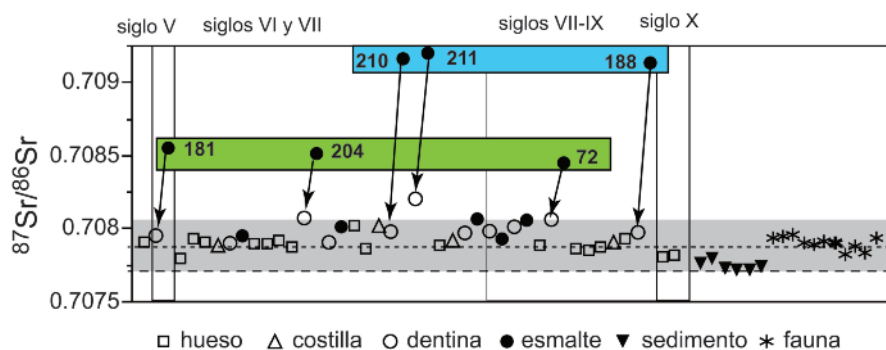


Fig. 4.- Variación isotópica de las muestras estudiadas. El área gris muestra el intervalo de variación local. Las áreas punteada y rayada marcan individuos foráneos procedentes de entornos geológicos diferentes. Las flechas unen dentina y esmalte de la misma muestra.

Fig. 4.- Isotope variation of the studied samples. Grey area corresponds to the local variation range. Dotted and hatched areas indicate foreign individuals from different geological environments. Arrows join enamel and dentine of the same sample.

entre hueso y esmalte en la fauna indica de nuevo que la modificación isotópica durante el soterramiento ha sido insignificante.

La composición isotópica de los restos óseos, tanto de humanos como de fauna, presenta valores similares a la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los carbonatos y de aguas del entorno geológico (Fig. 4). Descartada la modificación diagenética, estos valores isotópicos sugieren una ingesta de estroncio local y por tanto un origen local o bien un largo periodo de residencia en el entorno del yacimiento.

En los dientes se observan diferencias notables en la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre esmalte y dentina, así como valores muy variables de la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el esmalte (Fig. 4). En varios individuos la composición isotópica de esmalte y dentina es idéntica. Sin embargo otros individuos presentan relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ más radiogénicas en el esmalte que en la dentina (muestras 72, 181, 204, 188, 210 y 211). Esta diferencia en la composición isotópica indica que el individuo ha vivido en su niñez o adolescencia lejos del lugar de enterramiento. Además podemos observar que los individuos foráneos proceden de dos entornos geológicos diferentes. Las muestras 72, 181, y 204 presentan relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,708445 y 0,708547, mientras que las muestras 188, 210, y 211 dan relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ significativamente más radiogénicas, con valores entre 0,709129 y 0,709196.

Los individuos que presentan la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la dentina más radiogénica (muestras 204 y 211) sugieren que han vivido sólo unos pocos años en el entorno del yacimiento, manteniendo parcialmente la composición isotópica de su región de pro-

cedencia. Por el contrario, los individuos foráneos que no presentan este enriquecimiento habrían residido durante mucho tiempo en el entorno del yacimiento antes de su fallecimiento (Slovak y Paytan, 2011).

Conclusiones

Los restos óseos humanos y la fauna doméstica analizados no presentan signos de procesos diagenéticos que afecten a su composición isotópica original.

La composición isotópica similar entre resto humano, fauna y materiales geológicos del entorno indican un origen local para la mayoría de los individuos estudiados.

Las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del esmalte dental indican la presencia de individuos que vivieron en su niñez o adolescencia fuera del entorno geológico de Alegría-Dulantzi. Además, dentro de este grupo se han reconocido individuos procedentes de dos entornos geológicos diferentes.

Agradecimientos

Este estudio fue financiado por el proyecto IT315-10 del Gobierno Vasco y GIU12/35 de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Los autores desean agradecer a Maite Insausti (UPV/EHU) por los análisis de FTIR y al Servicio General de Geocronología y Geoquímica Isotópica SGiker de la Universidad del País Vasco por su asistencia técnica.

Referencias

Abdel-Maksoud, G. y Abdel-Hady, M. (2011). *Journal of Cultural Heritage* 12, 180-189.

- Boskey, A.L., Moore, D.J., Amling, M., Canalis, E. y Delany, A.M. (2003). *Journal of Bone and Mineral Research* 18, 1005-1011.
- Faure, G. y Mensing, T.M. (2005). *Isotopes: principles and applications*. Wiley, 897 p.
- Fernández de Ortega, I. (2007). *Hidrogeología de las sierras de Badaia y Arkamo (u.h. calizas de Subijana, País Vasco): investigación mediante aplicación conjunta de diversas técnicas con especial incidencia en la dinámica intra-pozo*. Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco-UPV/EHU, 462 p.
- Gómez Alday, J.J., Ortega, L.A., Menéndez, M. y Elorza, J. (2001). *Geogaceta* 30, 163-166.
- Greene, E.F., Tauch, S., Webb, E. y Amarasiwardena, D. (2004). *Microchemical Journal* 76, 141-149.
- Hillson, S. (1996). *Dental anthropology*. Cambridge University Press, 373 p.
- Keenleyside, A., Schwarcz, H., Stirling, L. y Ben Lazreg, N. (2009). *Journal of Archaeological Science* 36, 51-63.
- Knudson, K.J., O'Donnabhain, B., Carver, C., Cleland, R. y Price, T.D. (2012). *Journal of Archaeological Science* 39, 308-320.
- Koch, P.L., Tuross, N. y Fogel, M.L. (1997). *Journal of Archaeological Science* 24, 417-429.
- Kohn, M.J. y Cerling, T.E. (2002). En: *Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance* (M.J. Kohn, J. Rakovan y J.M. Hughes, Eds). *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 455-488.
- Parfitt, A.M. (1983). En: *Bone histomorphometry: techniques and interpretation* (R.R. Recker, Ed.). CRC Press, 143-223.
- Prevedorou, E., Díaz-Zorita Bonilla, M., Romero, A., Buikstra, J.E., de Miguel Ibáñez, M.P. y Knudson, K.J. (2010). *Dental Anthropology* 23, 42-52.
- Price, T.D., Burton, J.H. y Bentley, R.A. (2002). *Archaeometry* 44, 117-135.
- Reyes-Gasga, J., García-García, R., Arellano-Jiménez, M.J., Sánchez-Pastenes, E., Tiznado-Orozco, G.E., Gil-Chavarria, I.M. y Gómez-Gasga, G. (2008). *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 225407.
- Richards, M., Harvati, K., Grimes, V., Smith, C., Smith, T., Hublin, J.-J., Karkanas, P. y Panagopoulou, E. (2008). *Journal of Archaeological Science* 35, 1251-1256.
- Rossy, M., Azambre, B. y Albarède, F. (1992). *Chemical Geology* 97, 33-46.
- Shemesh, A. (1990). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 2433-2438.
- Slovak, N.M. y Paytan, A. (2011). En: *Handbook of environmental isotope geochemistry* (M. Baskaran, Ed.). *Advances in isotope geochemistry*. Springer, 743-768.
- Wright, L.E. y Schwarcz, H.P. (1996). *Journal of Archaeological Science* 23, 933-944.