

EL ROL DE LAS TIERRAS RARAS COMO MARCADORES DE ACTIVIDAD ANTRÓPICA EN CONTEXTOS ARQUEOLÓGICOS

Gianni Gallelo¹, Agustín Pastor²

¹Departamento de Prehistoria, Arqueología e Historia Antigua, Facultad de Geografía e Historia, Universidad de Valencia, Av. Blasco Ibáñez, 28, 46010, Valencia

²Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad de Valencia, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia

1. Introducción

ArchaeChemis (www.uv.es/archaechemis/) es una unidad de investigación multidisciplinar de la Universidad de Valencia que nace oficialmente el 15 de diciembre 2014 con el objetivo de investigar sobre materiales orgánicos e inorgánicos y desarrollar nuevas metodologías y soluciones analíticas para la Arqueología y el Patrimonio Cultural. En los últimos 9 años, ArchaeChemis, ha contribuido, con sus investigaciones arqueométricas en colaboración con diversas instituciones españolas e internacionales, en el avance en este sector como se refleja en las numerosas publicaciones en revistas científicas y presentaciones en congresos en ámbito nacional e internacional.

Se han empleado distintas técnicas analíticas para estudiar materiales como sedimentos, morteros, piedras, cerámicas, metales, pigmentos y resinas para contestar a cuestiones arqueológicas de gran calado que se pueden resumir en tres líneas principales: 1. La evaluación de la contribución antrópica en los sedimentos de interés arqueológico; 2. la identificación de la procedencia de materias primas; 3. la identificación de los procesos de manufacturación de los materiales arqueológicos.

Una línea principal de ArchaeChemis ha sido estudiar el potencial que los elementos químicos, incluidos los elementos de tierras raras (REE), pueden tener para las cuestiones arqueológicas planteadas anteriormente.

Las tierras raras son un grupo de diecisiete elementos con propiedades químicas similares, clasificados por la Unión de Química Pura y Aplicada (IUPAC): lantano, catorce lantánidos más escandio e itrio. Se encuentran ubicuamente juntos en depósitos geológicos en cantidades mensurables. Durante los últimos 20 años, los REE han sido reconocidos como una importante fuente de minerales y recientemente la demanda ha aumentado debido a su uso para la construcción de componentes empleados en nuevas tecnologías existiendo un gran interés en la investigación geológica para identificar fuentes de REE debido a su importante uso como elementos estratégicos en la industria [1]. Estos elementos no son tan raros y tienen una abundancia media en la corteza terrestre comparable a la de muchos otros elementos.

Los datos prometedores producidos durante estos últimos años de investigación han demostrado la complejidad de la geoquímica de los REE y al mismo tiempo el papel potencial de los REE para aclarar diferentes cuestiones arqueológicas.

En un primer momento las REE se comenzaron a emplear para la identificación de depósitos antropogénicos en lugares arqueológicos comparando los valores de REE de unidades estratigráficas antropogénicas conocidas con estratos sin evidencia de actividad humana [2-6].

El potencial de las REEs en arqueología se ha puesto de manifiesto en diferentes trabajos realizados en materiales líticos [7,8] y cerámica [9] y en la identificación de los periodos de construcción de estructuras murarias con el análisis de morteros [10, 11].

2. Metodología

La espectrometría de masas de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es la técnica analítica comúnmente empleada para medir elementos químicos con la ventaja de límites instrumentales de detección más bajos en comparación con otras técnicas, como la espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF). Varios métodos de preparación de sedimentos como la lixiviación con ácidos, o una digestión parcial o total se han empleado para romper la matriz y disolver los elementos químicos antes de la medición mediante ICP-MS. Algunos investigadores han empleado la digestión total para determinar los marcadores elementales de las actividades humanas, mientras que otros han empleado una digestión ácida menos agresiva, esta última ha demostrado ser más efectiva a la hora de determinar marcadores antrópicos, siendo las aportaciones humanas más basadas en materiales ricos en fosfatos y carbonatos [5, 6] y siendo los aluminosilicatos más propios de la matriz geológica de los sedimentos (Figura 1).

Así, en el caso del análisis de sedimentos en la Cueva de la Cocina [6] se llevó a cabo un ensayo para identificar el método de digestión más adecuado. Las mismas muestras de sedimento se digirieron utilizando un ataque parcial con *aqua regia* y un ataque total con HF. Este ensayo, que compara los resultados de las dos digestiones, mostró que no se obtuvieron mejoras significativas mediante el empleo del método de digestión total (más largo y

peligroso con el uso de HF). Al contrario, los resultados de la digestión total de los estratos antropogénicos fueron más dispersos y menos fáciles de interpretar frente a los datos obtenidos con la digestión parcial (*agua regia*).

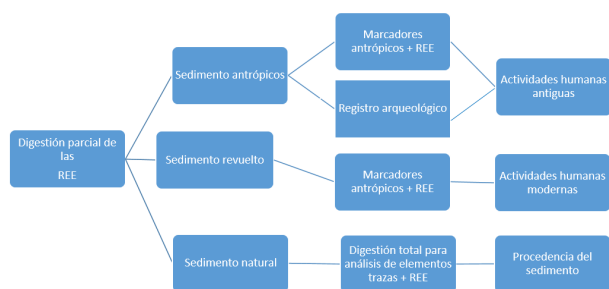


Figura 1. Desarrollo conceptual de la aplicación de las tierras raras en sedimentos arqueológicos.

2.1 Procesado de los datos

El procedimiento que se ha seguido para el procesado y el tratamiento de los datos de los REE es la agrupación según su peso atómico, clasificándose La, Ce, Pr y Nd como REE ligeros (LREE), Sm, Eu, Gd, Tb y Dy como medios (MREE), y Ho, Er, Tm, Yb y Lu como pesados (HREE) [3, 5]. Ya que la abundancia relativa de REE en el entorno geológico es muy variable, se utilizan con frecuencia construcciones o transformaciones matemáticas para identificar/clarificar procesos de fraccionamiento. Para eliminar el efecto Oddo-Harkins (los elementos de número atómico par tienen mayor abundancia que los elementos de número atómico impar), las concentraciones de REE obtenidas de las muestras de suelo analizadas se normalizan empleando valores de referencia del Post-Archean Australian Shale (PAAS) [3].

Las proporciones normalizadas de (La/Yb), (La/Gd), (La/Sm) y (Sm/Yb) se utilizan para determinar el enriquecimiento o empobrecimiento relativo de LREE, MREE y HREE, con (La/Yb) que indica enriquecimiento de LREE sobre HREE, (La/Gd) y (La/Sm) que demuestra enriquecimiento de LREE sobre MREE, y (Sm/Yb) que indica enriquecimiento de MREE sobre HREE [12], donde el enriquecimiento corresponde a valores de relaciones >1. Las anomalías de Ce y Eu se utilizan para evaluar las diferencias entre las concentraciones medidas de Ce o Eu y la concentración esperada en función de los REE cercanos. Estas anomalías surgen de efectos redox debido a que el Ce ocurre en el estado de valencia 3+ o 4+ y el Eu en el estado 2+ o 3+. Los estados Ce⁴⁺ o Eu²⁺ tienen un comportamiento geoquímico diferente al de REE³⁺. Los valores >1 se expresan como anomalías positivas de Ce o Eu, las anomalías cercanas a 1 (±0.1) como ausencia de anomalías de Ce o Eu, y los valores <1 son anomalías negativas de Ce y Eu. Las anomalías se calculan siguiendo la ecuación presentada por McLennan (1992) [13]:

$$\text{Anomalía Ce} = 3\text{Ce}_{\text{PAAS}} / (2\text{La}_{\text{PAAS}} + \text{Nd}_{\text{PAAS}})$$

$$\text{Anomalía de la Eu} = \text{Eu}_{\text{PAAS}} / (\text{Sm}_{\text{PAAS}} \times \text{Gd}_{\text{PAAS}})^{1/2}$$

Donde PAAS indica valores normalizados [13].

Además, los datos se procesan, posteriormente, utilizando herramientas de estadística multivariante. Los análisis estadísticos se llevan a cabo utilizando software como la PLS Toolbox 8.2 para Eigenvector Research Inc., (Wenatchee, WA, EE. UU.) ejecutándose en Matlab de Mathworks Inc. (Natick, MA, EE. UU.) o con R (versión 3.6.2; R Core Team).

3. Los Inicios y las primeras aplicaciones

Las primeras aplicaciones que se desarrollaron con el fin de realizar análisis de elementos de tierras raras surgieron a raíz de la tesis doctoral de Gallelo (2014) [14] que tenía, como uno de los objetivos principales, el desarrollo de una metodología para el control del impacto de los procesos diagenéticos en restos óseos humanos a través del incremento de las REE en los huesos debido a su incorporación por contacto con el suelo. Desde allí, partiendo de investigaciones anteriores especialmente enfocadas en fósiles, se comienza a explorar el potencial que los elementos traza tienen, entre ellos las tierras raras, para emplearlas como indicadores que permitan evaluar el impacto postdeposicional en restos óseos.

En este caso, se encontró que las tierras raras cumplían con los criterios para ser usados como marcadores de procesos diagenéticos, como mantener una variación significativa entre ambientes, no estar prácticamente presente en tejidos vivos e incorporarse rápidamente a los huesos *post-mortem*. Las concentraciones totales de REE en huesos in vivo son típicamente inferiores a 1 ppm [15, 16], no teniendo funciones fisiológicas conocidas y no están presentes en los alimentos en concentraciones elevadas. Con la utilización de REEs y la estadística multivariante se pudo definir una estrategia metodológica para comprender como el medio ambiente afecta a diferentes partes del esqueleto y así poder seleccionar los restos mejor conservados para llevar a cabo análisis de reconstrucción de dieta y estilo de vida.

Para probar la metodología propuesta fueron seleccionadas muestras que pertenecían a individuos inhumados de la época tardorromana procedentes de las Necrópolis de la c/Virgen de la Misericordia [7] y c/ En Gil [18] situadas en el centro de la ciudad de Valencia (Comunidad Valenciana, España) y restos óseos quemados de las necrópolis de Corral de Saus (Moixent, Valencia) [19] y de la necrópolis de Las Peñas (Zarra, Valencia) [20]. Se han estudiado muestras de hueso, de distintos sectores esqueléticos como, por ejemplo, costillas y fémur, además de sedimentos. Los huesos fueron divididos en partes superficiales y partes internas junto con sedimentos en contacto con el hueso y sedimentos naturales alejados de las sepulturas. A continuación, se empleó el Análisis de Componentes Principales (PCA) para facilitar la interpretación de los procesos tafonómicos. A continuación, se empleaba un análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales (PLSDA) para identificar huesos menos contaminados por el sedimento empleando elementos químicos como variables y donde las tierras raras tienen mayor peso sobre el modelo (Figura 2). Seguidamente, se separan huesos más contaminados con

mayores concentraciones de REE (costillas “Rib”) de huesos menos contaminados como fémures (“Femur”). Así se crea un medio de clasificación (Test set) para otros tipos de huesos. Nuestros estudios demostraban que los perfiles de dieta de una población cambiaban dependiendo del tipo de huesos analizados y que las muestras óseas mejor conservadas eran las que mantenían concentraciones de tierras raras más bajas relacionadas normalmente con distritos esqueléticos con una mayor presencia de hueso cortical, como por ejemplo el fémur.

Estos primeros datos obtenidos en los restos óseos nos llevaron a ensayar el uso de las tierras raras en sedimentos procedentes de estratos arqueológicos para poder discriminar su posible origen antrópico o natural. Además, también sirvieron para poder discriminar entre tipos de actividades humanas especialmente en ausencia de material arqueológico.

suelos *in situ* como en material redepositado e (2) identificar la procedencia de los sedimentos redepositados.

La combinación y proporción de los compuestos que forman el suelo se ven afectadas por actividades antrópicas que marcan la química de los REE, dando a estos elementos la capacidad de distinguir entre depósitos naturales y antropogénicos y diferenciar las actividades humanas realizadas en un depósito arqueológico. Los cambios en la concentración de REE pueden reflejarse en los estratos debido al aporte de las actividades humanas como las relacionadas con la agricultura y ganadería, debido a la contribución o eliminación de compuestos orgánicos, y la diferente absorción de REE dependiendo del tipo de cultivo y plantas. Tradicionalmente se han empleado marcadores antropogénicos como P, Ca, Zn y Cu [22] para identificar actividades humanas; sin embargo, debido a que los procesos diagenéticos de estos elementos son difíciles de trazar, no es fácil determinar su origen antrópico o natural. Nuestros estudios han demostrado que solo después de un análisis de REE que confirme el origen natural o humano del sedimento, se pueden emplear otros marcadores para interpretar la naturaleza de la actividad humana [5].

Además, los resultados de REE obtenidos en un área subtropical (Konso, Etiopía), mostraron que los datos de REE cuando se compararon con la materia orgánica del suelo, el carbono orgánico y los marcadores de fuego y se cruzaron con datos arqueobotánicos y de micromorfología del suelo, también proporcionaron información significativa [3]. Los resultados de REE detectaron diferencias estratigráficas definidas a través de observaciones de campo y resaltaron variaciones dentro de los mismos depósitos desarrollados por actividades naturales y antropogénicas de manera conjunta.

Nuestros estudios han puesto en evidencia el papel del pH como un factor clave, junto con los óxidos de Fe y los filosilicatos (ricos en silicio y aluminio), así como los carbonatos y fosfatos, en el control de la abundancia y el fraccionamiento de REE. Sin embargo, dependiendo del entorno, muchos otros componentes del suelo, incluida la materia orgánica, el carbono orgánico y los oxihidróxidos de hierro y manganeso, pueden desempeñar un papel importante en el control del comportamiento químico de los REE. Sin embargo, se ha podido definir el rol determinante que pueden tener las REE para la identificación de actividades antrópicas que no pueden ser detectados por otros elementos mayoritarios y traza y los procesos geoquímicos que influyen en sus concentraciones. Se alcanza una mejor identificación de los estratos empleando las REE (Figura 3). Por lo tanto, se ha demostrado que los REE son excelentes marcadores de las actividades humanas en ciertos contextos, especialmente en comparación con marcadores más solubles como el calcio, el sodio, el estroncio y el potasio [3, 5].

En este sentido, nuestros resultados obtenidos en el yacimiento de la Cueva de la Cocina (España) [5, 6], donde

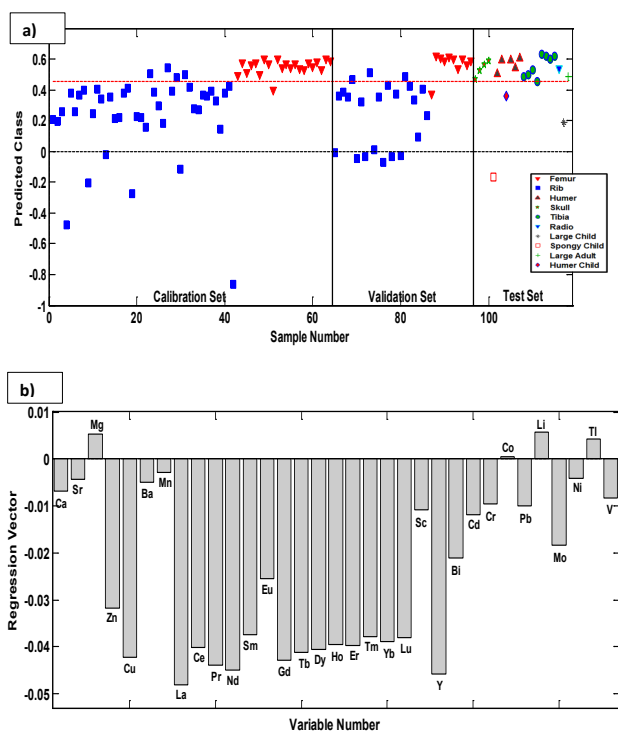


Figura 2. a) Clasificación de los huesos en la Necrópolis de la c/Virgen de la Misericordia (PLS-DA). b) Vector de regresión. Figura modificada de Gallelo 2014 [14].

4. Los sedimentos arqueológicos

Desde hace algunos años, la investigación de REE se ha centrado en cómo estos elementos se ven afectados durante los procesos de sedimentación y formación de suelos antrópicos [13], así como durante la meteorización, lixiviación, adsorción, complejación y reprecipitación [21]. Un desafío importante para los científicos, especialmente los arqueólogos, es comprender la formación de sedimentos y suelos. Los REE han demostrado que en los estudios de contextos arqueológicos pueden contribuir a: (1) proporcionar indicadores de actividades humanas que se sabe que modifican las proporciones de REE tanto en

se han encontrado importantes vestigios de los últimos cazadores-recolectores en la Península Ibérica mediterránea, proporcionaron resultados fundamentales sobre el impacto de las actividades humanas llevadas a cabo en el lugar. Las concentraciones de REE y los procesos de fraccionamiento fueron regulados por carbonatos, fosfatos y pH. Los REE como marcadores geoquímicos demostraron ser particularmente útiles con resultados que fueron más consistentes con la interpretación estratigráfica arqueológica que los ofrecidos por los marcadores elementales antrópicos tradicionales típicos (es decir, Ca y P). La intensidad de las actividades de caza del Mesolítico y del Neolítico antiguo en la Cueva de la Cocina fue subrayada por el fraccionamiento de las tierras raras ligeras (LREE) sobre las tierras raras pesadas (HREE) y parece reducirse durante el período Neolítico. Esto sugiere que durante el Neolítico antiguo la caza todavía formaba parte de la actividad diaria de los habitantes, como lo confirman los restos encontrados en la cueva relacionados con la fabricación de artefactos óseos y actividades de procesamiento de carne. Además, las concentraciones de REE y la relación de fraccionamiento junto con marcadores tradicionales como Ca, P, Zn y Cu, cuando se cruzan con el registro arqueológico, confirman que la Cueva de la Cocina fue utilizada como refugio para animales durante la Edad de Bronce. Este estudio mostró claramente el importante papel de los REE en los sedimentos arqueológicos como una herramienta complementaria para comprender mejor la contribución humana a la formación de estratos de sedimentos/suelo.

5. Conclusiones

El trabajo de investigación llevado a cabo por el equipo de ArchaeChemis en el empleo de las REE en arqueología ha aportado datos nuevos y ha servido en algunos casos de soporte para confirmar hipótesis ya desarrolladas por estudios arqueológicos más clásicos.

Las problemáticas tratadas han sido de gran interés y se han desarrollado y ensayado propuestas metodológicas multidisciplinares e innovadoras que han permitido poner las bases para la solución de problemáticas relacionadas con la identificación de actividad antrópica. Sin embargo, el uso de REEs en arqueología aún no está estandarizado, como lo son técnicas tan conocidas como, por ejemplo, la datación isotópica, la proteómica y el análisis de ADN. Esto sólo se hará realidad una vez que se analicen un número crítico de materiales arqueológicos y se disponga de datos suficientes para que se desarrollen aplicaciones de REE que permitan su estandarización.

Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda y colaboración de las numerosas instituciones, grupos de investigación, entidades financiadoras que han hecho posible la realización de los proyectos relacionados a las tierras raras en el marco de la unidad multidisciplinar ArchaeChemis.

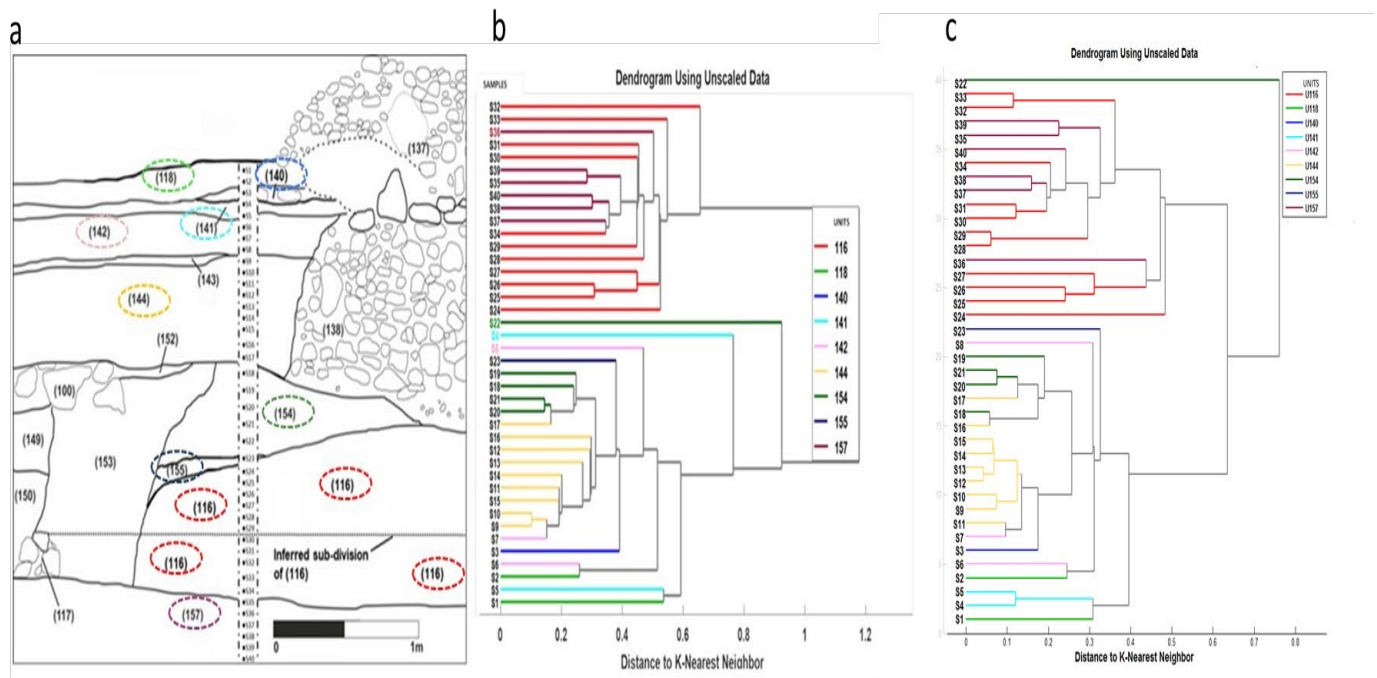


Figura 3. a) Corte estratigráfico (Konso, Etiopia). b) Dendrograma empleando como variables REE, Y, Sc, Ca, N, C and pH. c) Dendrograma empleando como variables solo Ca, N, C and pH. Figura modificada de Gallello et al. 2019 [3].

Bibliografía

- [1]. O. Pourret & J. Tuduri (2017). Continental shelves as potential resource of rare earth elements. *Science Reports* 7, 5857. doi.org/10.1038/s41598-017-06380-z
- [2]. G. Gallelo, A. Pastor, A. Diez Castillo, N. La Roca, J. Bernabeu (2013). Anthropogenic units fingerprinted by REE in archaeological stratigraphy: Mas d'Is (Spain) case, *Journal Archaeological Science* 40, 799-809. doi:10.1016/j.jas.2012.10.005.
- [3]. G. Gallelo, C. Ferro-Vázquez, S. Chenery, C. Lang, S. Thornton-Barnett, T. Kabora, M. E. Hodson, D. Stump (2019). The capability of Rare Earth Elements geochemistry to interpret complex archaeological stratigraphy. *Microchemical Journal* 148, 691-701. doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.050
- [4]. G. Gallelo, J. Bernabeu, A. Diez-Castillo, P. Escriba, A. Pastor, M. Lezzerini, S. Chenery, M.E. Hodson, D. Stump (2020). Developing REE parameters for soil and sediment profile analysis to identify Neolithic anthropogenic signatures at Serpis Valley (Spain). *Atti della Società Toscana di Scienze Naturali Mem Serie A*, 126, 13-32. doi:10.2424/astsn.m.2019.15
- [5]. G. Gallelo, M. Ramacciotti, O. García Puchol, S. Chenery, A. Cortell-Nicolau, M.L. Cervera, A. Diez Castillo, A. Pastor, S.B. McClure (2021). Analysis of stratigraphic sequences at Cocina Cave (Spain) using rare earth elements geochemistry. *Boreas* 50, 1190-1208. doi.org/10.1111/bor.12530
- [6]. G. Gallelo, M. Ramacciotti, O. García Puchol 1, M. Lezzerini, S.B. McClure, A. Pastor (2022). Total vs. Partial Acid Digestion Methods for Trace Element Analysis in Archaeological Sediments. *Minerals* 12, 685. doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.050
- [7]. Ramacciotti, G. Gallelo, A. Pastor, A. Diez Castillo, O. García Puchol (2019). Chert nucleus and cortex characterization for archaeological provenance study tested in the Prebaetic System region (Valencian Community, Spain). *Lithic Technology* 44, 166-180. doi.org/10.1080/01977261.2019.1618043
- [8]. M. Ramacciotti, O. García Puchol, A. Cortell Nicolau, G. Gallelo, A. Morales Rubio, Agustín Pastor (2022a). Moving to the land: First archaeometric study of chert procurement at Cueva de la Cocina (Eastern Iberia). *Geoarchaeology* 37, 544-559. doi.org/10.1002/gea.21903
- [9]. M. Ramacciotti, G. Gallelo, D. Navarro-Martos, A. Doménech-Carbó; C. Roldán, E. Hernández, S. Garrigues, A. Pastor (2020). An innovative multi-analytical approach based on spectroscopic and electrochemical techniques to study a complex Roman amphorae collection. *Applied Clay Science* 198, 1-13. doi10.1016/j.clay.2020.105857
- [10]. G. Gallelo, M. Ramacciotti, M. Lezzerini, E. Hernández, M. Calvo, A. Morales, A. Pastor, M. de la Guardia (2017). Indirect chronology method employing rare earth elements to identify Sagunto Castle mortar construction periods. *Microchemical Journal*. 132, 251-261. doi.org/10.1016/j.microc.2017.02.009
- [11]. M. Ramacciotti, S. Rubio, G. Gallelo, M. Lezzerini, S. Columbu, E. Hernandez, A. Morales Rubio; A. Pastor; M. de la Guardia (2018). Chronological classification of ancient mortars employing spectroscopy and spectrometry techniques: Sagunto (Valencia, Spain) case. *J Spectrosc.* 9736547. doi.org/10.1155/2018/9736547
- [12]. M.C. Manoj, B. Thakur, V. Prasad (2016). Rare earth element distribution in tropical coastal wetland sediments: a case study from Vembanad estuary, southwest India. *Arab. J. Geosci.*, 9, 197. doi.org/10.1007/s12517-015-2246-0
- [13]. S.M. McLennan (1992). Rare Earth Elements in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 21, B. R. Lipin, & G. A. McKay (Eds.) Berlin, Boston, 169-200. doi.org/10.1515/9781501509032-010
- [14]. G. Gallelo (2014). Western Mediterranean Archaeology: chemical element levels in archaeological materials as a methodological tool. ProQuest Dissertations & Theses, ProQuest editor, ISBN 9781303997204.
- [15]. L. Kocsis, CN. Trueman, MR Palmer (2010). Protracted diagenetic alteration of REE contents in fossil bioapatites: Direct evidence from LuHf isotope systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6077-6092. doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.007
- [16]. S. Zaichick, V. Zaichick, V. Karandashev, S. Nosenko (2011). Accumulation of rare earth elements in human bone within the lifespan. *Metallomics* 3, 186-194. doi.org/10.1039/c0mt00069h
- [17]. G. Gallelo, J. Kuligowski, A. Pastor, A. Diez, J. Bernabeu (2014). Chemical elements levels as a methodological tool in forensic science. *J. Forensic. Res.*, 6 - 1, 264 - 273. doi.org/10.4172/2157-7145.1000264
- [18]. G. Gallelo, S. Scopa, F. Bartoli, F. Mallegni, A. Pastor (2015). Variación química intrasqueletica relacionada a la diagénesis en los restos óseos de c/en gil (Valencia). *Saguntum*, 47, 175 -186. doi.org/10.7203/sagvntvm.47.4116
- [19]. G. Gallelo, J. Kuligowski, A. Pastor, A. Diez, J. Bernabeu (2013). Biological mineral content in Iberian skeletal remains for control of diagenetic factors employing multivariate statistics. *J. Archaeol. Sci.*, 40 - 5, 2477 - 2484. doi.org/10.1016/j.jas.2013.01.022
- [20]. A. Larini., G. Gallelo, A. Pastor (2018). Clasificación por análisis mineral de cremaciones: La necrópolis ibérica de Las Peñas (Zarra, Valencia). *APL XXXII*, 105- 115. ISSN: 0210-3230
- [21]. C. Laveuf & S. Cornu (2009). A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* 154, 1-12. doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002
- [22]. A. Pastor, G. Gallelo, M.L. Cervera, M. de la Guardia (2016). Mineral soil composition interfacing archaeology and chemistry. *TrAC*, 78, 48 - 59. doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.019