

Cambios mineralógicos en restos óseos en función de las condiciones de pH del suelo

Mineralogical changes in bones depending on different pH values in soils

J.M. Nieto ⁽¹⁾, F. Nocete ⁽²⁾, R. Sáez ⁽¹⁾, F. Franco ⁽³⁾

⁽¹⁾Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva.

⁽²⁾Departamento de Historia I, Facultad de Humanidades, Universidad de Huelva, 21071 Huelva.

⁽³⁾Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, 29071 Málaga.

ABSTRACT

A systematic study of bone mineralogy in IIIrd Millennium BC burials sites from southwest Spain has shown that soil pH play an important role in bone preservation. In acidic soils, the hydroxyapatite of the bone become unstable and is partially dissolved and replaced by clay minerals (mainly vermiculite and halloysite). As a result, the bone get an earthy texture and its frailty increase considerably, allowing a poor preservation. On the other hand, in alkaline soils hydroxyapatite is partially replaced by calcite, increasing the toughness of the bone and therefore favouring a better preservation. The behaviour of bones during these mineralogical changes as an open system may hamper their use for geochronological determinations.

Key Words: bone mineralogy, hydroxyapatite dissolution, soil pH, bone preservation.

Geogaceta, 31 (2002), 181-184
ISSN:0213683X

Introducción

Uno de los problemas suscitados durante la excavación de enterramientos megalíticos radica en la ausencia de restos humanos. Este hecho suele ser muy común en un gran número de enterramientos prehistóricos del Sudoeste Peninsular, y ha conducido al establecimiento de hipótesis que descartaban el uso funerario directo de estos enterramientos, o a su visión como contextos de expolio. Así, en los casos de ausencia total de restos óseos los enterramientos se han llegado a interpretar como cenotafios (Amo, 1975), mientras que en los casos en los que se recuperó pequeñas cantidades de huesos, se ha atribuido a los enterramientos un carácter ritual, con inhumaciones parciales y descarnación previa (Fernández *et al.*, 1976). Por otro lado, el estudio de las condiciones edafocómicas del suelo (contenido en fosfatos, materia orgánica, pH, etc.) en algunos enterramientos carentes de restos óseos, o donde éstos aparecen en pequeñas proporciones, han permitido establecer que la ausencia de estos restos estaría asociada a las condiciones adversas del medio para su conservación (Valdés *et al.*, 1998). Sin embar-

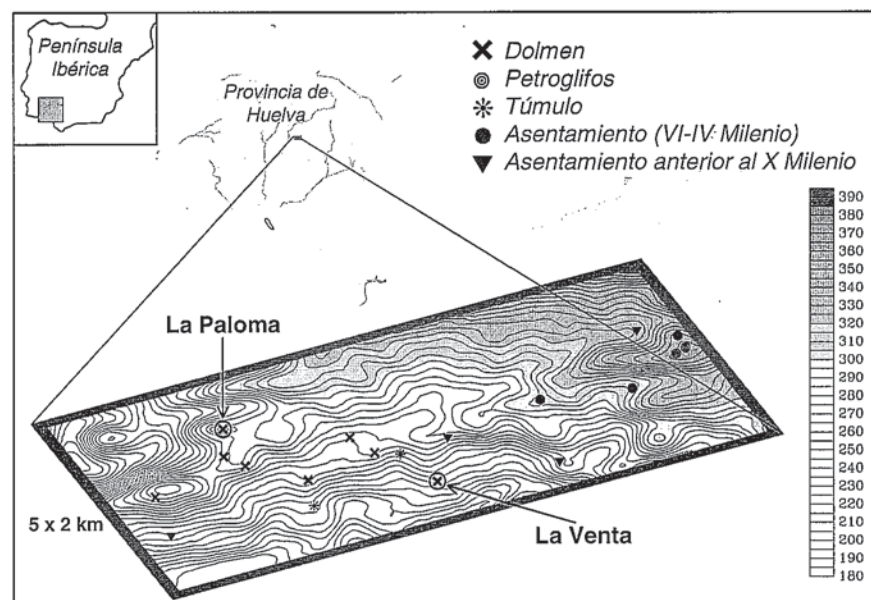


Fig. 1.- Mapa de localización de los yacimientos megalíticos del III^{er} Milenio BC de La Paloma y La Venta.

Fig. 1.- Localization map of the IIIrd Millennium BC megalithic burials of La Paloma and La Venta.

go, el resultado de estas interpretaciones contradictorias, junto con la visión de los enterramientos carentes de restos óseos como contextos de expolio, ha contribuido a restar importancia y valor inferencial a la distribución interna de éstos. La con-

secuencia directa de esto es el estudio descontextualizado de sus ajuares, la ausencia de dataciones y, en definitiva, una endémica desconfianza en sus registros y la aplicación de una metodología de excavación poco minuciosa. Por tanto, con



Fig. 2.- Fémur del enterramiento moderno en el Dolmen de La Venta (muestra DVM165H) en el que se observa la corrosión superficial del hueso.

Fig. 2.- Femur from the modern burial at La Venta (sample DVM165H) in which the external corrosion of the bone can be observed.

objeto de contribuir a mejorar esta situación, se ha procedido a la excavación sistemática y minuciosa de los dólmenes del Tercer Milenio BC de La Paloma y La Venta (Zalamea la Real, Huelva).

Descripción y localización de los yacimientos

El Dolmen de La Paloma (túmulo oval de 20 mts E-W y 18 mts N-S) no presenta evidencias de destrucción y expolio contemporáneo, conservándose la masa tumular. Se encuentra en un cerro de 316 metros de altura de coordenadas 6°43'26"/37°40'23" (Hoja 938-III, 1:25.000: Silos de Calañas, Huelva) (Figura 1). Su masa tumular, sin alteraciones evidentes, presenta una morfología relativamente circular perfectamente delimitada por un anillo de grandes bloques de piedra que cubren una tumba denominada arqueográficamente como "galería".

El Dolmen de La Venta ("galería" bajo túmulo de 20 mts de diámetro) se halla incluido dentro del Conjunto Megalítico del Villar. Esta tumba se encuentra en una ladera a 262 metros de altura en un punto de coordenadas 6°42'29"/37°39'57" (Hoja 960-I, 1:25.000: Sotiel Coronada, Huelva) (Figura 1). En este caso, dado que este yacimiento estaba expoliado en su interior pero sin embargo presentaba una escasa erosión perimetral, los trabajos de intervención arqueológica se centraron en la documentación del sector situado junto a la entrada, a fin de poder también evaluar los contextos arqueológicos externos al túmulo.

La excavación sistemática de ambos dólmenes sólo permitió recuperar un pequeño número de restos óseos, en general de diámetro inferior a 0.5 cm, que mostraban un estado fragmentario, aspecto terroso y una gran fragilidad. Por tanto, se hizo especial énfasis en el estudio de las condiciones físico-químicas del suelo en las inmediaciones de los restos recuperados, así como en el análisis macroscópico y microscópico de estos restos. Para el caso del Dolmen de La Venta, además de los pequeños fragmentos óseos del enterramiento original, durante la excavación se localizó un foso vertical dentro del dolmen con un enterramiento de época moderna en el que apareció un esqueleto completo, aunque muy deteriorado.

Valores de pH del suelo

Para esclarecer si la pequeña proporción de huesos humanos recuperados y el estado fragmentario de los mismos era consecuencia de un expolio sistemático, limpieza periódica, enterramiento secundario, etc., o bien el efecto de condiciones físico-químicas adversas (lo que permitiría reconocer si los contextos funerarios podrían ser tratados como relevantes en su distribución espacial), se procedió, en primer lugar, a la medida del pH del suelo en las inmediaciones de los restos óseos. Los valores obtenidos son 5.95 para el Dolmen de La Paloma y 5.52 para el Dolmen de La Venta (Tabla 1), clasificándose en el primer caso el suelo como moderadamente ácido y en el segundo como fuertemente ácido, según la clasificación del Soil Survey Staff (1993). Para contrastar los resultados obtenidos se seleccionaron, en contextos geológicos distintos, otros dos yacimientos arqueológicos contemporáneos con presencia de restos óseos bien conservados. Estos fueron Cabezo Juré (2873 a 2600 años a.n.e.), en el Andévalo Occidental, y La Cueva (primera mitad del Tercer Milenio BC) en las terrazas del Río Tinto, junto a Niebla (Huelva). En estos casos, los valores de pH obtenidos fueron 8.25 y 8.31 respectivamente (suelos moderadamente alcalinos). Finalmente, y para evaluar el efecto del factor tiempo junto con las condiciones físico-químicas del suelo sobre la conservación de restos óseos, se estudió también el enterramiento de época moderna del Dolmen de La Venta. A pesar de que en este último caso el valor de pH era el más bajo de todos los medidos (5.40), el esqueleto se preservaba en su totalidad. Sin embargo, la inspección macroscópica y con lupa binocular

	Huesos			Suelos				
	DV164H	DVM165H	NBLH	DV164	DVM165	NBL	DP188	CJ
pH del suelo				5,52	5,4	8,31	5,95	8,25
Hidroxiapatito	****	****	**					
Halóisita	*	*		*	*		**	*
Vermiculita	*	*		***	**		**	
Mica						*	**	*
Calcita			****			***		*
Cuarzo				**	**	****	****	****
Tridimita								**
Albita				**	***	*	**	
Feldespatio K						**		
Opalo				*	*		*	*
Dolomita				*	*		*	
Hematites				*	*		*	*

Tabla 1.- Valores de pH del suelo y análisis mineralógico mediante DRX de las muestras de hueso y suelo (la abundancia relativa de cada mineral se expresa en función del número de asteriscos).

Table 1.- pH values in soils and XRD mineralogical analysis of bone and soil samples (relative abundance of each mineral expressed as the number of asterisks).

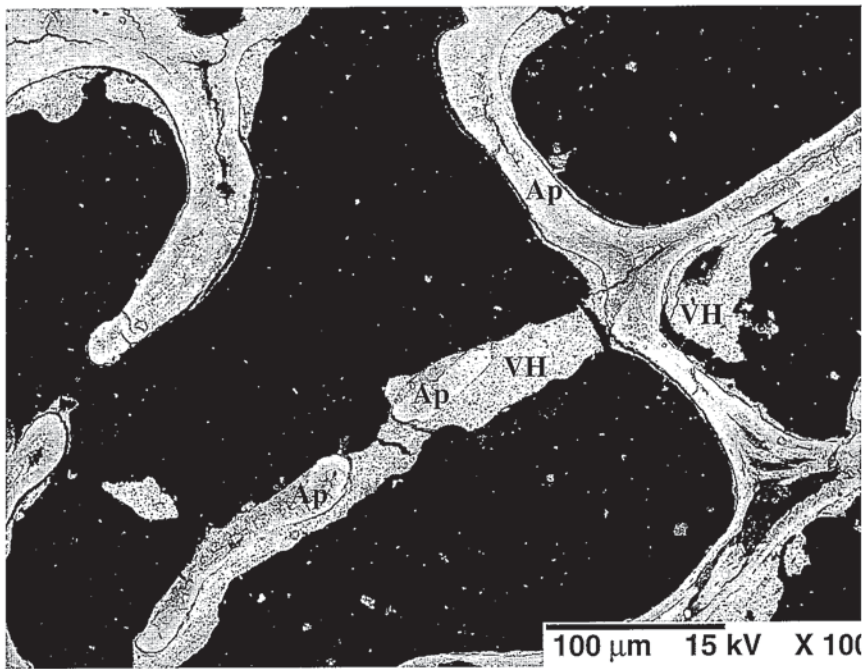


Fig. 3.- Detalle del tejido trabecular del fémur mostrado en la Figura 2 (Ap=hidroxiapatito, VH= vermiculita-halloysita).

Fig. 3.- Detail of the trabecular tissue from the femur shown in Figure 2 (Ap= hydroxyapatite, VH=vermiculite-halloysite).

de los restos óseos muestra los efectos de un importante proceso de corrosión superficial (Fig. 2), así como la fragilidad de los restos y un claro aspecto terroso producto de la descalcificación de los mismos.

Los datos anteriores ponen de manifiesto que en suelos ácidos los restos óseos sufren un proceso de disolución parcial, cuyo grado está en función del pH del suelo y del tiempo transcurrido desde el enterramiento, entre otros factores. Esta disolución se produce como consecuencia de la inestabilidad del hidroxiapatito constituyente de los restos óseos en suelos ácidos a moderadamente ácidos (Lang, 2000), en los que otras especies de fosfato, tales como variscita o estrengita, son más estables (Dixon y Weed, 1989). Para el caso de las muestras objeto de este estudio, con valores de pH en suelo entre 5.40 y 5.95, la disolución es ya muy evidente a escala macroscópica en restos de época moderna (Figura 2), llegando a la práctica eliminación de los restos óseos para el caso de los enterramientos del Tercer Milenio BC, e implicando una mayor dificultad de apreciar los restos óseos en el Dolmen de La Venta respecto al de La Paloma, coincidiendo, junto al factor temporal, una sensible diferencia en el grado de acidez de ambos suelos (5.52 frente a 5.95).

Textura y mineralogía de los restos óseos

La inspección de detalle de las muestras antes mencionadas con Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), la realización de microanálisis elementales en los elementos morfoló-

gicos y texturales más significativos observados, y el estudio mediante difracción de Rayos X (DRX) de muestras de huesos y suelos, nos ha permitido conocer su composición mineralógica (Tabla 1), así como los cambios mineralógicos que los restos óseos sufren en función de las condiciones de pH del suelo.

En los restos óseos del Tercer Milenio BC estudiados, procedentes del Dolmen de La Venta, la estructura ósea aparece muy transformada, siendo notable la presencia de agrietamientos y fisuraciones, la descamación en láminas paralelas a la superficie, y la destrucción casi total del tejido trabecular, el cual adquiere un aspecto terroso en el que las trabéculas pierden entidad y aparecen de forma muy difusa. Estos rasgos morfológicos son típicos de la destrucción de restos óseos en medios ácidos (Pecero y Guijo, 1998). La mayoría de los microanálisis químicos realizados en estos restos, junto con el estudio de DRX (Tabla 1), indican la presencia de mezclas en distintas proporciones del hidroxiapatito original y minerales de la arcilla de neoformación de tipo vermiculita-halloysita, observándose incluso zonas en las que el hidroxiapatito original está totalmente reemplazado por minerales de la arcilla y en las que todavía se preserva la morfología trabecular de la estructura ósea original.

En las muestras de época moderna procedentes del Dolmen de La Venta, el grado de conservación de los restos óseos

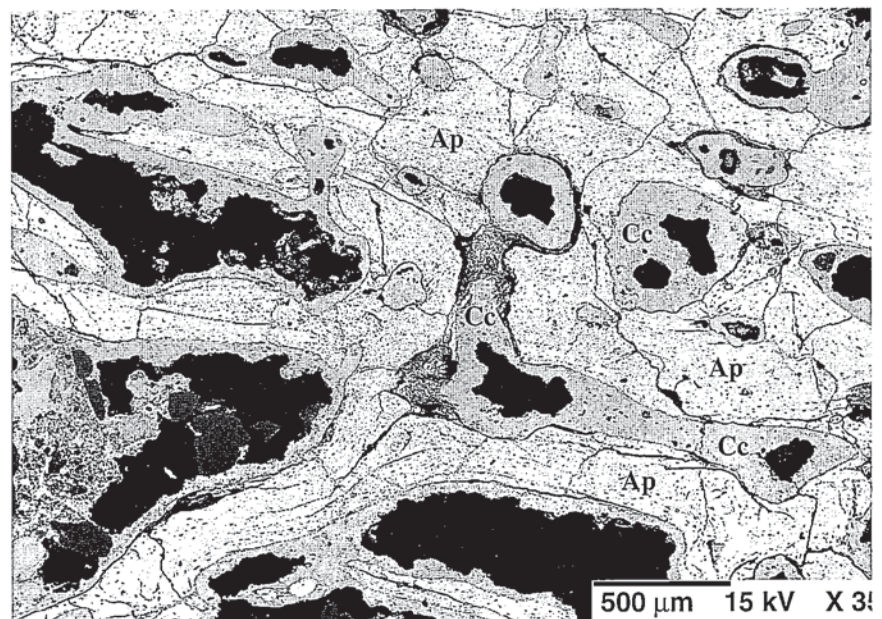


Fig. 4.- Detalle de una mandíbula procedente del yacimiento del III^{er} Milenio BC de La Cueva (Niebla, Huelva), (Ap=hidroxiapatito, Cc=calcita).

Fig. 4.- Detail of a jaw from the III^{er} Millenium BC burial site of La Cueva (Niebla, Huelva), (Ap=hydroxyapatite, Cc=calcite).

Yacimiento	Material	Referencia	Edad Calibrada
La Paloma	Carbón	B150153	4220 ±40 BP
La Paloma	Carbón	B150154	4070 ±70 BP
La Venta	Carbón	B150157	4200 ±70 BP
La Venta	Carbón	B150158	3820 ±50 BP
La Venta	Hueso	B150152	2820 ±40 BP
El Pozuelo	Carbón	I19080	3580 ±190 BP
El Pozuelo	Hueso	I19078	2595 ±75 BP

Tabla 2.- Edades de ^{14}C calibradas (años BP) de muestras de carbón y restos óseos.

Table 2.- ^{14}C calibrated ages (years BP) of charcoal and bone samples.

es mucho mejor que el caso antes discutido, lo cual sin duda está relacionado con el hecho de que estas muestras han estado sometidas mucho menos tiempo a condiciones ambientales adversas para su conservación. Sin embargo, también en estas muestras es evidente la existencia de agrietamientos y descamaciones superficiales, el aspecto terroso y poco resistente producto de la descalcificación del hueso, así como la presencia de un proceso de corrosión que elimina la parte externa y más compacta del hueso (tejido cortical) llegando al tejido trabecular. A pesar de todo, en estas muestras la estructura interna del hueso es perfectamente reconocible a escala macroscópica. La observación en detalle de esta estructura interna con MEB nos muestra que la conservación del tejido trabecular es sólo aparente, ya que éste está parcialmente disuelto y reemplazado por minerales de la arcilla (Figura 3), lo que le confiere el aspecto terroso. La composición mineralógica global de estos restos, obtenida mediante DRX (Tabla 1), junto con la identificación mediante microanálisis con MEB de los productos de neoformación que reemplazan al hidroxiapatito original, pone de manifiesto que estos productos de neoformación están constituidos por minerales de la arcilla de tipo halloysita y vermiculita, que forman una matriz que además engloba otros minerales posiblemente de origen residual en el suelo, tales como titanita, cuarzo y albita. En la Figura 3 se puede observar como a pesar de la aparente continuidad de las trabéculas a escala macroscópica o con lupa binocular, el hidroxiapatito original de éstas está parcialmente disuelto, quedando sólo restos aislados del mismo conectados por una mezcla de minerales de la arcilla que mantienen la geometría original de la trabécula. Este hecho sugiere que el mecanismo de precipitación de los minerales de neoformación estaría asociado al ambiente químico particular que

se crea en las inmediaciones de las zonas del hueso que se están disolviendo, provocando la floculación y/o precipitación de los compuestos arrastrados en solución dentro del suelo.

Por otro lado, el estudio de muestras procedentes de suelos moderadamente alcalinos, tales como las del yacimiento de La Cueva (Niebla), muestra un proceso de transformación mineralógica totalmente distinto al anteriormente descrito. En este caso, los restos óseos muestran un buen estado de conservación y una gran resistencia a la rotura. El estudio con MEB de la estructura interna de estas muestras revela la existencia de un proceso de "calcificación" del hueso como consecuencia del reemplazamiento parcial del hidroxiapatito original por calcita de neoformación. Como podemos observar en la Figura 4, este proceso de reemplazamiento se empieza a desarrollar a partir de la porosidad primaria del hueso (canales de Havers) como consecuencia de la percolación de fluidos ricos en carbonato cálcico, y evoluciona hacia fuera llegando a conectar entre sí gran parte de los sistemas haversianos. El resultado final es un endurecimiento notable de la estructura ósea que facilita su conservación.

Implicaciones geocronológicas

En la Tabla 2 se muestra el resultado de las dataciones con ^{14}C realizadas en los dólmenes de La Paloma y La Venta, junto con dataciones previas del Dolmen de El Pozuelo 6 (Nocete *et al.*, 1999), en el mismo contexto geológico y arqueológico. Como podemos observar en esta tabla, las dataciones de restos de carbón indican una edad en torno al 4000 BP para los enterramientos de La Paloma y la Venta, y en torno al 3500 BP para el caso de El Pozuelo. Sin embargo, la datación de restos óseos procedentes de los mismos niveles de donde se obtuvieron los restos de carbón antes mencionados, para el caso

de los dólmenes de La Venta y El Pozuelo, arroja unas edades 1000 años más recientes. La explicación de esta aparente incongruencia está en el hecho de que los restos óseos sufren un proceso de "rejuvenecimiento" como consecuencia de su comportamiento como un sistema abierto durante los cambios mineralógicos en medio ácido antes descritos. De igual modo, para el caso del reemplazamiento de hidroxiapatito por calcita en suelos alcalinos, cabe esperar una modificación de la edad del hueso como consecuencia de la interacción de los fluidos alcalinos de infiltración con el colágeno del hueso.

Conclusiones

El estudio de restos óseos en varios contextos edáficos pone de manifiesto que estos restos sufren importantes transformaciones mineralógicas con posterioridad a su enterramiento. Estas transformaciones son especialmente importantes en suelos ácidos, en los que la mineralogía original del hueso es muy inestable, originando la disolución parcial o total del mismo, o su transformación a minerales de la arcilla. Dado que gran parte de las dataciones de interés arqueológico se realizan sobre huesos, el estudio de las condiciones edafocímicas del suelo, así como de la mineralogía de la muestra a datar es fundamental para poder interpretar correctamente los resultados.

Referencias

- Amo, M. (1975): *XIII Congr. Nac. Arqueología*, 433-454.
- Dixon, J.B. y Weed, S.B. (1989): *Minerals in Soil Environments*. Soil Science Society of America, vol. 1, Wisconsin.
- Fernández, F., Ruiz, D.M. y Sancha, S.F. (1976): *Trab. Prehistoria*, 33, 351-386.
- Lang, L.O. (2000): *Appl. Geochem.*, 15, 415-423.
- Nocete, F., Lizcano, R. y Bolaños, C. (1999): *Más que Grandes Piedras*. Consejo. Cultura, Junta Andalucía, Sevilla.
- Nocete, F., Linares, J.A., Nieto, J.M. y Sáez, R. (2001): *Anu. Arqueol. Andalucía*, vol. 2, en prensa.
- Pecero, J.C. y Guijo, J.M. (1998): En: *La Traviesa. Spal Monografías* 1, 191-216.
- Valdés, V.M., Gascó, J.M. y Guerrero, F. (1998): En: *La Traviesa. Spal Monografías* 1, 217-253.
- Soil Survey Staff (1993): *Soil Survey Manual. Agricultural Handbook No. 18*. Soil Conservation Service, Washington DC.