

Algoritmos de datación por racemización de aminoácidos de ostrácodos del Holoceno y Pleistoceno superior en la Península Ibérica

Numerical dating amino acid racemization algorithms of Holocene and Upper Pleistocene ostracodes from the Iberian Peninsula

José E. Ortiz¹, Trinidad de Torres¹, Sebastián F. Ramallo² y Milagros Ros²

¹ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía de Madrid, Universidad Politécnica de Madrid. C/ Ríos Rosas 21, 28003 Madrid. joseeugenio.ortiz@upm.es, trinidad.torres@upm.es

² Facultad de Letras. Universidad de Murcia, C/ Santo Cristo 1, E-30001-Murcia. sfr@um.es, milaros@um.es

ABSTRACT

Age calculation algorithms for aspartic acid D/L values analysed in the ostracode species *Cyprideis torosa* for Upper Pleistocene and Holocene were determined for two different environmental scenarios in Iberian Peninsula: areas with a mean annual temperature of 16°C (Bañolas and Padul), and those with a mean annual temperature of 18°C (Cartagena). The best mathematical approach for Bañolas and Padul was found to be that which correlates the square root of time and Asp D/L values, whereas for Cartagena the relationship between age and Asp D/L provided the highest correlation coefficient. Using these algorithms sites up to 30 ka will be able to be dated and, therefore, with application to paleoenvironmental, geomorphological and palaeontological studies.

Key-words: Aspartic acid racemization, age calculation, *Cyprideis torosa*, Quaternary.

RESUMEN

En este trabajo se presentan nuevos algoritmos de cálculo de edad para muestras del Pleistoceno superior y Holoceno a partir de los valores D/L del ácido aspártico del ostrácodo *Cyprideis torosa* en la Península Ibérica para zonas con distinta temperatura media anual: Bañolas y Padul con una temperatura de 16°C, y Cartagena con una temperatura de 18°C. La mejor aproximación matemática para Bañolas y Padul relaciona la raíz cuadrada de la edad con los valores D/L Asp, mientras que para Cartagena la ecuación con el coeficiente de correlación más alto fue para la edad con la relación D/L Asp. Estos algoritmos permitirán datar localidades de hasta 30 ka de la Península Ibérica con evidentes aplicaciones paleoambientales, geomorfológicas y paleontológicas.

Palabras clave: Racemización de ácido aspártico, cálculo de edad, *Cyprideis torosa*, Cuaternario.

Geogaceta, 58 (2015), 59-62
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 21 de enero de 2015
Fecha de revisión: 29 de abril de 2015
Fecha de aceptación: 15 de mayo de 2015

Introducción

La datación de yacimientos paleontológicos y arqueológicos por análisis de la racemización de los aminoácidos contenidos en restos fósiles ha demostrado ser un método fiable y relativamente barato en comparación con los métodos radiométricos (Murray-Wallace, 1995; Wehmiller, 1995; Torres *et al.*, 2000). Sin embargo la racemización de aminoácidos es un método químico de datación que necesita ser calibrado empleando otros métodos, para poder establecer los algoritmos de cálculo de edad.

El método se basa en que en los seres vivos -a excepción de algunas bacterias- los

aminoácidos tienen una configuración levógira. Tras la muerte del individuo se produce el fenómeno conocido como racemización: los L-aminoácidos pasan a D-aminoácidos: un proceso químico reversible de primer orden que alcanza el equilibrio cuando la relación D/L alcanza la unidad.

Entre los diversos materiales susceptibles de ser analizados, se encuentran los ostrácodos, que presentan una serie de características que los hacen ser un excelente material para datar mediante el método de racemización de aminoácidos (Ortiz *et al.*, 2002a): la alta cantidad de aminoácidos presentes en las valvas permite analizar una muestra muy pequeña (una sola valva), lo

que permite analizar varias muestras de un solo nivel alcanzando los resultados significación estadística.

En Ortiz *et al.* (2002b; 2004a) se establecieron los algoritmos de cálculo de edad de ostrácodos de la Península Ibérica a partir de las relaciones de racemización de diversos aminoácidos. Para ello, se emplearon principalmente muestras del Pleistoceno inferior y medio. Sin embargo, como la velocidad de la cinética del proceso disminuye con el tiempo, aparece una relación no lineal con los valores D/L (Goodfriend, 1991; Collins *et al.*, 1999). Por lo tanto, para una mayor precisión, tendrían que establecerse algoritmos parciales para dife-

rentes intervalos. De hecho, los algoritmos previamente definidos no son precisos para datar muestras del Pleistoceno superior y Holoceno.

En este trabajo se emplean muestras de diferentes localidades (Cartagena, Bañolas, Padul) datadas mediante carbono-14 y U/Th para establecer los algoritmos de cálculo de edad de ostrácodos del Pleistoceno superior y Holoceno a partir de la relación de racemización del ácido aspártico. Dado que la racemización es un proceso que depende de la temperatura y del ambiente, los algoritmos sólo se pueden aplicar en zonas que hayan tenido similares condiciones paleoambientales. Por ello se han establecido dos modelos, uno para zonas continentales de la Península Ibérica con una temperatura media anual de 16°C y otro para zonas costeras con una temperatura superior (18°C).

Metodología

En el cálculo de los algoritmos se han empleado 14 muestras. Una de ellas corresponde a ostrácodos actuales que se analizaron para conocer la racemización inducida del método en la preparación de

muestras. La mayor parte de ellas (8) corresponden a niveles del sondeo de La Draga (BY1) perforado en el Lago de Bañolas (Pérez-Obiol y Julià, 1994). Una muestra corresponde a un nivel de la Turbera de Padul denominado CEX-132 (Ortiz *et al.*, 2004b). Las cuatro restantes (CT) se tomaron de testigos de sondeo perforados recientemente en Cartagena (datos sin publicar) que presentan influencia marina. La numeración de las muestras del testigo BY corresponde con su profundidad en cm.

Las muestras del sondeo La Draga de Bañolas se dataron mediante carbono-14 y U/Th (Pérez-Obiol y Julià, 1994). Las edades que figuran en la Tabla I se determinaron a partir de la tasa de sedimentación establecida a partir de las muestras datadas. La muestra de Padul se dató mediante carbono-14 (Ortiz *et al.*, 2004b).

Datación por ¹⁴C

Las muestras de los tres testigos de sondeo de Cartagena estaban constituidas por sedimento. La datación mediante el método de ¹⁴C convencional se realizó en el *Poznan Radiocarbon Laboratory*. Las edades fueron

calibradas mediante el programa Radiocarbon Calibration Calib rev 7.0.1 (Stuiver *et al.*, 2015).

Datación por racemización de aminoácidos

Todas las muestras estaban constituidas por ostrácodos de la especie *Cyprideis torosa* (Jones). Ya que la racemización depende del género y especie (Murray-Wallace, 1995), por lo que se debe trabajar preferentemente con muestras de la misma especie o, al menos, del mismo género. Únicamente en la muestra de Padul se seleccionaron ejemplares de la especie *Herpetocypris reptans* (Baird).

Los ostrácodos se limpiaron en un baño de ultrasonidos y se seleccionaron empleando una lupa binocular Wild. Las muestras fueron preparadas y analizadas en el Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular de la E.T.S.I. Minas de Madrid de acuerdo con el protocolo y método de Kaufman y Manley (1998). El análisis se realizó en un cromatógrafo de líquidos de altas prestaciones (HPLC-1100) con detector de fluorescencia y columna hypersil BDS C18.

Muestra	Edad (años)	D/L Asp
Actual	0	0,068 ± 0,003 (7)
BY1-4375	9654	0,229 ± 0,052 (4)
BY1-7525	11728	0,243 ± 0,057 (4)
BY1-18130	18710	0,289 ± 0,123(5)
BY1-21875	21176	0,237 ± 0,057 (5)
BY1-22475	21571	0,271 ± 0,053 (4)
BY1-29940	26486	0,253 ± 0,049 (5)
BY1-31530	27533	0,289 ± 0,058 (3)
CEX-132	6782 ± 120	0,182 ± 0,003 (2)
CT1	2735 ± 60	0,162 ± 0,002 (2)
CT2	2785 ± 30	0,147 ± 0,006 (1)
CT3	3676 ± 35	0,185 ± 0,012 (2)
CT4	5518 ± 40	0,203 ± 0,014 (2)
CT5	6230 ± 40	0,214 ± 0,011 (2)
CT6	7471 ± 40	0,262 (1)
CT7	7539 ± 50	0,249 ± 0,041 (3)

Tabla I.- Edades y relaciones de racemización del ácido aspártico en ostrácodos de los niveles empleados en la determinación de los algoritmos de cálculo de edad. Entre paréntesis figura el número de muestras de ostrácodos empleados en la determinación del valor medio de D/L Asp de cada nivel. Las edades de CEX (Ortiz *et al.*, 2004a) y CT son calibradas y las edades de BY1 se determinaron a partir de la tasa de sedimentación del Lago de Bañolas calculada mediante edades ¹⁴C calibradas y U/Th (cf. Pérez-Obiol y Julià, 1994).

Table I.- Ages and aspartic acid D/L values in ostracodes from the levels employed for the establishment of the age calculation algorithms. The number of ostracode valves employed for the calculation of the mean Asp D/L values are in parenthesis. Ages of CEX (Ortiz *et al.*, 2004a) and CT are calibrated, and ages of BY1 were determined based on the sedimentation rate of the Bañolas Lakes calculated by calibrated ¹⁴C and U/Th ages (cf. Pérez-Obiol and Julià, 1994).

	D/L Asp	Ln[(1+D/L Asp)/(1-D/L Asp)]
Edad	0,695	0,741
√Edad	0,885	0,835

Tabla II.- Coeficientes de correlación obtenidos para los diferentes modelos matemáticos que relacionan la edad o la raíz cuadrada de la edad con los valores D/L Asp o la expresión Ln[(1+D/L Asp)/(1-D/L Asp)] de ostrácodos de zonas con una CMAT de 16 °C.

Table II.- Correlation coefficients (r) between age or the square root of age and Asp D/L values or the mathematical expression Ln[(1+D/L Asp)/(1-D/L Asp)] for ostracodes of areas with a CMAT of 16 °C.

	D/L Asp	Ln[(1+D/L Asp)/(1-D/L Asp)]
Edad	0,959	0,953
√Edad	0,948	0,823

Tabla III.- Coeficientes de correlación obtenidos para los diferentes modelos matemáticos que relacionan la edad o la raíz cuadrada de la edad con los valores D/L Asp o la expresión Ln[(1+D/L Asp)/(1-D/L Asp)] de ostrácodos de zonas con una CMAT de 18 °C.

Table III.- Correlation coefficients (r) between age or the square root of age and Asp D/L values or the mathematical expression Ln[(1+D/L Asp)/(1-D/L Asp)] for ostracodes of areas with a CMAT of 18 °C.

Resultados y discusión

Para Los resultados de las dataciones de ¹⁴C junto con las relaciones D/L del ácido aspártico de las muestras empleadas en la calibración se encuentran en la Tabla I.

Hay que considerar que Bañolas y Padul tienen una temperatura media anual de 16 °C, mientras que en Cartagena es más alta (18 °C) (Rivas-Martínez y Rivas-Sáenz, 2009) y, por tanto, la velocidad de la racemización en los ostrácodos de esta zona debió ser más rápida. De hecho, los valores

D/L Asp en las muestras de Cartagena son más elevados para las edades obtenidas, en comparación con las de Bañolas y Padul. Además, en Cartagena aparecen niveles de influencia marina, cuyo pH puede influir en la racemización (Bright y Kaufman, 2011). Por tanto, se decidió calcular algoritmos independientes para cada una de las zonas.

Los algoritmos se determinaron únicamente para el ácido aspártico ya que es el aminoácido que racemiza a una velocidad más rápida y, por tanto, más adecuado para discriminar la edad de muestras recientes.

Asimismo, cabe mencionar que la especie empleada en los análisis (salvo en CEX-132) fue *C. torosa*, ya que se ha comprobado que la tasa de racemización varía de unas especies a otras en muestras jóvenes, es decir, con relaciones D/L Asp inferiores a 0.40 (Ortiz *et al.*, 2013). La muestra CEX-132 contenía valvas del ostrácodo *H. reptans*.

Para la selección del algoritmo óptimo, se realizaron diferentes aproximaciones matemáticas. Una de ellas relaciona la raíz cuadrada de la edad con los valores D/L del ácido aspártico siguiendo el modelo de cinética parabólica aparente (APK) propuesto por Mitterer y Kriausakul (1989), aunque también se consideró la relación lineal entre edad y la relación de racemización del ácido aspártico. También se empleó la transformación basada en que la racemización sigue una cinética reversible de primer orden (Mitterer, 1975); en este modelo se toma como variable independiente la edad (o raíz cuadrada) y como variable dependiente el logaritmo neperiano de la función [(1+D/L)/(1-D/L)].

En todos los casos se realizó un análisis de regresión (Tablas II y III) siendo todas significativas (p < 0,05), resultando que la aproximación con el coeficiente de correlación más alto en el caso del noreste de la Península Ibérica fue la que relaciona la raíz cuadrada de la edad con los valores D/L Asp, siendo su expresión matemática: $\sqrt{t} = 23,63 \text{ D/L Asp} - 1,53$ (Fig. 1A). Para las

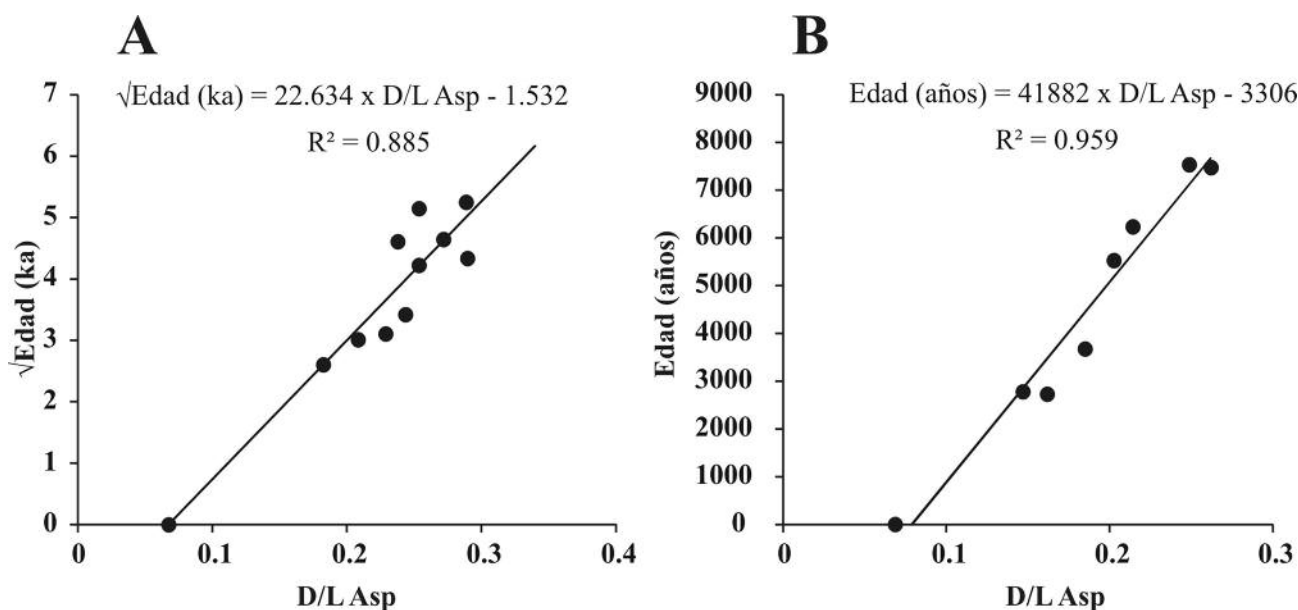


Fig. 1.- Algoritmos de cálculo de edad del ácido aspártico de ostrácodos continentales de la Península Ibérica. A) zonas con CMAT de 16 °C, B) Zonas con CMAT 18 °C .

Fig. 1.- Age calculation algorithms for aspartic acid D/L values in ostracodes from the Iberian Peninsula. A) areas with CMAT = 16 °C, B) areas with CMAT = 18 °C .

muestras de Cartagena (Tabla III) la mejor aproximación resultó entre la edad y la relación D/L Asp: edad = 41882 D/L Asp - 3360 (Fig. 1B).

Conclusiones

Se han obtenido los algoritmos de cálculo de edad para los valores D/L del ácido aspártico de ostrácodos de la especie *C. torosa* utilizando el artificio matemático propuesto por Mitterer y Kriasakul (1989) que relaciona la raíz cuadrada de la edad con la relación D/L Asp para el caso de localidades con una temperatura media anual de 16 °C con influencia continental. Para zonas con una temperatura de 18 °C con cierta el mejor modelo relaciona la edad con la relación D/L Asp. Con estas ecuaciones se podrán datar depósitos de Pleistoceno superior y Holoceno de la Península Ibérica.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por el proyecto "Carthago Nova: Topografía y urbanística de una urbe mediterránea privile-

giada (Mineco, HAR2011-29330, parcialmente financiado con fondos FEDER. Agradecemos a los Profs. Pedro Cintas Moreno y Policarp Hortolà i Gómez las sugerencias realizadas.

Referencias

- Bright, J. y Kaufman, D.S. (2011). *Quaternary Geochronology* 6, 574-597.
- Collins, M.J., Waite, E.R., van Duin, A.C.T. y Eglinton, G. (1999). *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 354B, 51-64.
- Goodfriend, G.A. (1991). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 293-302.
- Kaufman, D.S. y Manley, W.F. (1998). *Quaternary Geochronology* 17, 987-1000.
- Mitterer, R. (1975). *Earth and Planetary Science Letters* 28, 275-282.
- Mitterer R.M. y Kriasakul N. (1989). *Quaternary Science Reviews* 8, 353-357.
- Murray-Wallace, C.V. (1995). *Quaternary International* 26, 69-86.
- Ortiz, J.E., Torres, T. y Llamas, F.J. (2002a). *Organic Geochemistry* 33, 691-699.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Julià, R., Canoira, L., Llamas, F.J., García de la Morena, M.A. y Lucini, M. (2002b). *Geogaceta* 31, 185-188.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Julià, R., Llamas, F.J., Soler, V. y Delgado, J. (2004a). *Quaternary Science Reviews* 23, 717-730.
- Ortiz, J.E., Torres, T., Delgado, A., Julià, R., Lucini, M., Llamas, F.J., Reyes, E., Soler, V. y Valle, M. (2004b). *Organic Geochemistry* 35, 1243-1260.
- Ortiz, J.E., Torres, T. y Pérez-González, A. (2013). *Quaternary Geochronology* 16, 129-143.
- Pérez-Obiol, R. y Julià, R. (1994). *Quaternary Research* 41, 91-98.
- Rivas-Martínez, S. y Rivas-Sáenz, S. (2009). *Worldwide Bioclimatic Classification System*. www.globalbioclimatics.org
- Stuiver, M., Reimer, P.J. y Reimer, R.W., (2015). Programa CALIB 7.0, <http://calib.qub.ac.uk/calib/>.
- Torres, T., Llamas, J., Canoira, L., Coello, F.J., García-Alonso, P. y Ortiz, J.E. (2000). En: *Perspectives in Amino Acids and Protein Geochemistry* (G.A. Goodfriend, M.J. Collins, M.L. Fogel, S.A. Macko y J.F. Wehmiller, Eds.). Oxford University Press, New York, 263-278.
- Wehmiller, J.F. (1995). En: *Skeletal Biomineralization* (J.G. Carter, Ed.). Van Nostrand, New York, 536-608.