



x Congreso Ibérico de arqueometría



GENERALITAT
VALENCIANA

CULTURA
IV+R ARTS



MINISTERIO
DE EDUCACIÓN, CULTURA
Y DEPORTE

DIRECCIÓN GENERAL
DE BELLAS ARTES Y BIENES CULTURALES
Y DE ARCHIVOS Y BIBLIOTECAS

SUBDIRECCIÓN GENERAL
DEL INSTITUTO DEL PATRIMONIO
CULTURAL DE ESPAÑA

VNIVERSITAT
ID VALÈNCIA

I(CM)UV

SAPaC

MUSEU
de Belles Arts de Castelló

X Congreso Ibérico de Arqueometría

Comité Científico

Marian del Egiro Rodríguez. Instituto del Patrimonio Cultural de España, Madrid, España
Josefina Pérez Arantegui. Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España
Yolanda Carrión Marco. Universidad de Valencia, Valencia, España
Blanca María Gómez Tubio. Universidad de Sevilla, Sevilla, España
María Isabel Garrido Prudencio. Instituto Tecnológico e Nuclear, Lisboa, Portugal
Mario Vendrell Saz. Universidad de Barcelona, Barcelona, España
Kepa Castro Ortiz de Pinedo, Universidad del País Vasco, Leioa, España
Eduarda Vieira. Centro de Investigação em Ciência e Tecnologias das Artes, Porto, Portugal
Salvador Rovira Llorens, Arqueólogo

Comité Organizador

Coordinación

Carmen Pérez García, Subdirectora de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R CulturArts Generalitat
Clodoaldo Roldán. Instituto de Ciencia de Materiales, Universitat de València
David Juanes Barber, IVC+R CulturArts Generalitat
Rafael Martínez Valle, IVC+R CulturArts Generalitat
Sonia Murcia Mascarós, Fundación Universidad de Valencia
M^a Isabel Marques Dias, Instituto Tecnológico e Nuclear, Lisboa

Secretaría Técnica

Jose Ignacio Catalán. IVC+R CulturArts Generalitat
Juan Carlos Martínez. IVC+R CulturArts Generalitat
Elena Gandía Gijarro. IVC+R CulturArts Generalitat
Manel Alagarda Carratalá. Comunicación y museografía didáctica aplicada a la conservación del patrimonio cultural

Depósito Legal: V 328-2014

© de la presente edición:

Subdirección de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R de CulturArts Generalitat

© de los textos:

A sus autores.

© de las fotografías y gráficos:

A sus autores

Coordinación de la publicación:

David Juanes Barber

Clodoaldo Roldán García

Edición:

Subdirección de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R de CulturArts Generalitat

Diseño:

Manel Alagarda Carratalá

Maquetación:

Manel Alagarda Carratalá

Sarah Estefanía De Sousa Perregil

Esta obra está sujeta a una licencia Reconocimiento-NoComercial-CompartirIgual 2.5 de Creative Commons. Se permite la reproducción, distribución y comunicación pública siempre y cuando se cite el titular de los derechos (Subdirección de Conservación, Restauración e Investigación IVC+R de CulturArts Generalitat) y no se haga un uso comercial. Si se transforma esta obra para generar una nueva obra derivada, deberá distribuirse con una licencia igual a la que regula la obra original. La licencia completa se puede consultar en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/es/legalcode.es>



Todos los derechos de propiedad intelectual de imágenes ajenas al trabajo integradas en esta presentación que proceden de museos y centros culturales, corresponden a las respectivas instituciones. El uso de estas se realiza al amparo del art. 32 del REAL DECRETO LEGISLATIVO 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, según el cual es lícita la inclusión de fragmentos de obras ajenas siempre que se realice a título de cita o para su análisis, comentario o juicio crítico. Tal utilización podrá realizarse con fines docentes, como es este caso.

16-18 Octubre 2013, Castellón. España

Museo de Bellas Artes de Castellón

Implicaciones de los isótopos estables de oxígeno y de la relación elemental Mg/Ca en la determinación de la estación de captura de los recursos malacológicos durante el Mesolítico Cantábrico

Asier García-Escárcaga ^(a), Igor Gutiérrez-Zugasti ^(b), Samuel Moncayo ^(c), Javier Martín-Chivelet ^(d), Francisco Javier Manuel de Villena ^(c), Jorge O. Cáceres ^(c), Manuel Ramón González-Morales ^(b)

^(a) Departamento de Prehistoria. Facultad de Geografía e Historia. Universidad Complutense, Madrid, España. asierge@hotmail.com

^(b) Instituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de Cantabria. Universidad de Cantabria, Santander, España

^(c) Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Ciudad Universitaria, Madrid, España

^(d) Departamento de Estratigrafía. Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, e Instituto de Geofísica (CSIC.UCM), Ciudad Universitaria, Madrid, España

PALABRAS CLAVE: Isótopos estables de oxígeno, Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Relación Mg/Ca, Estacionalidad, Paleotermometría.

RESUMEN:

Las investigaciones previas han constatado la existencia de una correlación entre la temperatura del nivel del mar y la relación de isótopos estables de oxígeno y de elementos químicos en el carbonato cálcico de las conchas de los moluscos. En este trabajo se miden los ratios $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y Mg/Ca en conchas modernas de la especie *Phorcus lineatus* (Da Costa, 1778), mediante IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) y LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) respectivamente. Los resultados obtenidos muestran una excelente correlación inversa con la temperatura del nivel del mar para el valor isotópico ($R^2=0,90$) y una significativa correlación inversa para la relación Mg/Ca ($R^2=0,40$), lo que supone un avance sustancial para inferir información paleoclimática y patrones de estacionalidad de los grupos humanos prehistóricos.

1. Introducción:

La principal característica del Mesolítico en el área septentrional de la Península Ibérica, cuya cronología se sitúa entre el 9.500 y el 6.000 BP, es la abundancia de concheros y su gran tamaño. Los concheros mesolíticos son habituales en la fachada Atlántica, sin embargo suponen un cambio en la utilización del litoral con respecto a los periodos previos, ya que los recursos malacológicos no son consumidos con tanta asiduidad hasta este momento (Gutiérrez Zugasti *et al.*, 2011). A pesar de que el estudio de la formación de concheros y del papel de los moluscos en las estrategias de subsistencia durante el Mesolítico en la costa Cantábrica ha sido notable en los últimos años (Álvarez Fernández, 2013; Gutiérrez Zugasti, 2009), todavía quedan algunos campos en los que la información es bastante limitada, como es el caso de la estación de captura de los moluscos.

La relación de isótopos estables de oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) del carbonato cálcico (CaCO_3) que constituye las conchas es un destacado indicador paleoclimático, ya que su precipitación se produce en equilibrio con el medio ambiente (Rye y Sommer, 1980). La posibilidad de reconstruir la variabilidad térmica durante el crecimiento de la concha ha conferido una gran importancia

a la investigación de isótopos estables de oxígeno en la disciplina arqueológica, en tanto que permite deducir la estación de captura del molusco atendiendo a la secuencia isotópica previa a su muerte (Andrus, 2011: 2894). Pese al nexo entre la relación isotópica (^{18}O) y la temperatura de la superficie del mar (TSM) en la que se produce la precipitación del carbonato, el primero de los valores también es dependiente de la composición isotópica del mar ($^{18}\text{O}_{\text{agua}}$), información desconocida para épocas pretéritas y que añade incertidumbre a su función como paleotermómetro (Andrus, 2011: 2896).

Los primeros análisis isotópicos aplicados con el objetivo de deducir la estación de captura datan de los años 1970s y 1980s (Bailey *et al.*, 1983; Deith, 1983; Deith y Shackleton, 1986; Killingley, 1981; 1983; Shackleton, 1973). Las investigaciones de este género continuaron siendo escasas a fines del siglo XX (Kennett y Voorhies, 1996; Quitmyer *et al.*, 1997), sin embargo éstas aumentaron cuantitativa y cualitativamente con el nuevo milenio (Colonese *et al.*, 2009; 2011; 2012; Culleton *et al.*, 2009; Jones *et al.*, 2008; Kimball *et al.*, 2009; Mannino *et al.*, 2003; 2007; 2008; Prendergast *et al.*, 2013). Sólo los tres primeros trabajos, datados en la década de 1980, se enmarcan en la región Cantábrica.

Por otra parte, las investigaciones desarrolladas en los últimos años han planteado que la relación Mg/Ca también puede ser útil como indicador paleoclimático, aduciendo que la concentración del elemento traza incorporado, en este caso el magnesio, es dependiente de la TSM. No obstante, los resultados no son concluyentes, pues la relación Mg/Ca exhibe una baja correlación con la TSM en *Mytilus edulis* (Wanamaker *et al.*, 2008), *Pinna nobilis* (Freitas *et al.*, 2005), *Protothaca staminea* (Takesue y Van Geen, 2004), *Tridacna gigas* (Elliot *et al.*, 2009), *Mesodesma denoacium* y *Chione subrosa* (Carré *et al.*, 2006). Los mejores resultados hasta la fecha proceden de la especie *Pecten maximus* (Freitas *et al.*, 2012) y *Patella vulgata* (Ferguson *et al.*, 2011), con un coeficiente de correlación (R^2) de 0,77 y 0,79 respectivamente. El desconocimiento de los mecanismos que controlan la incorporación del elemento traza y la variabilidad inter-específica, han limitado la implantación de la relación Mg/Ca como indicador paleoclimático. Asimismo, su utilización para reconstruir los patrones estacionales de recolección de moluscos procedentes de yacimientos arqueológicos ha sido inexistente hasta el momento.

En este artículo se analizan el ^{18}O y la relación Mg/Ca del último crecimiento de las conchas en la zona del labio (borde) de los ejemplares modernos de la especie *Phorcus lineatus* (Da Costa, 1778). El resultado se comparará con la TSM de los días previos a su recogida. El objetivo de este trabajo es determinar su capacidad para reflejar las paleotemperaturas y por tanto, valorar la aplicabilidad de este tipo de estudios a ejemplares arqueológicos provenientes de concheros mesolíticos de la región cantábrica.

2. Material y Métodos:

El taxón malacológico escogido para esta investigación es el gasterópodo espirado *Phorcus lineatus* (Fig. 1A), ya que es una de las especies más representadas en los contextos arqueológicos mesolíticos de la costa cantábrica. Este molusco habita en el sustrato rocoso de la zona media-alta del intermareal y su distribución geográfica se extiende desde el sur de las Islas Británicas hasta el sur de Marruecos (Donald *et al.*, 2012: 36; Gutiérrez Zugasti, 2009: 144). *Phorcus lineatus* ya ha sido objeto de análisis isotópicos en el sur de Inglaterra (Mannino *et al.*, 2003) y también en el Cantábrico (Bailey *et al.*, 1983; Deith, 1983; Deith y Shackleton, 1986), aunque estas investigaciones son antiguas y se deben renovar y ampliar las conclusiones obtenidas hace tres décadas. Las conchas modernas, empleadas para la elaboración de este trabajo, fueron recogidas periódicamente en la playa de Langre (Ribamontán al Mar, Cantabria) entre octubre de 2011 y octubre de 2012 y la TSM diaria fue cedida por la Planta de Acuicultura del Centro Oceanográfico de Santander (Fig. 2).

La estructura de la concha de *P. lineatus* está constituida por cuatro capas subparalelas a su superficie (Fig. 1B). La capa externa, denominada *periostracum*, es de naturaleza orgánica y por este motivo se descarta en los análisis realizados, que tienen como objetivo el estudio del carbonato cálcico del resto de las capas de la concha. Éstas son de calcita o aragonito

(polimorfos de CaCO_3). La calcita presente en *P. lineatus* exhibe dos morfologías diferentes, prismática en la parte más externa y foliácea la zona más interna (Taylor y Reid, 1990). El análisis elemental fue realizado en la capa más externa de calcita y en la de aragonito, mientras que la toma de muestras para el análisis de isótopos estables de oxígeno fue efectuado exclusivamente en la de aragonito. La preparación de los gasterópodos para su posterior estudio fue la siguiente: Inicialmente, y en función de las pautas indicadas por Colonese *et al.* (2009), se sumergieron durante 48 h en una disolución de H_2O desionizada (70%) y H_2O_2 (30%), y tras su secado se sometieron durante dos minutos a ultrasonidos, para así limpiar la parte nacarada expuesta en el interior de la espiral. A continuación, se eliminó el periostraco para dejar expuesta la capa de calcita, mediante un microtaladro de mano de la marca Dremel y una broca de dos milímetros.

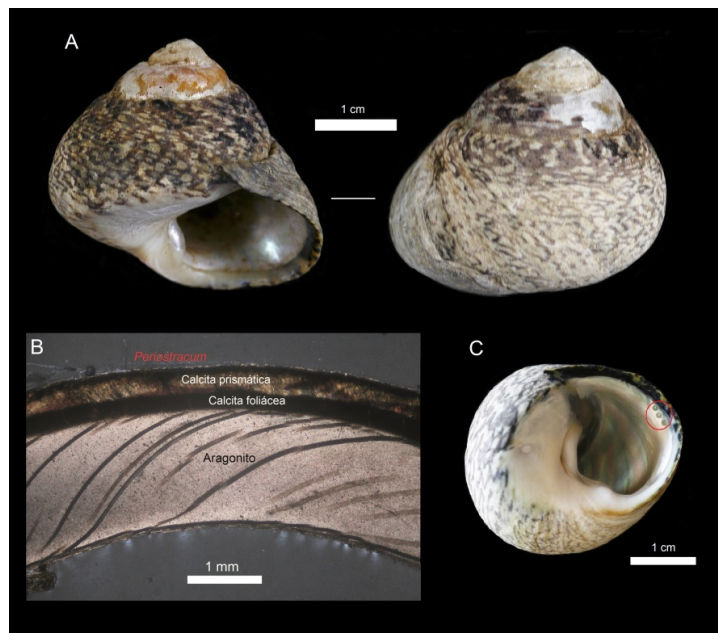


Figura 1: A) Ejemplar de *Phorcus lineatus* (Da Costa, 1778). B) Sección de *Phorcus lineatus*. Cuatro capas: periostracum, calcita prismática, calcita foliácea y aragonito. C) Metodología de toma de muestras de carbonato cálcico en *Phorcus lineatus*

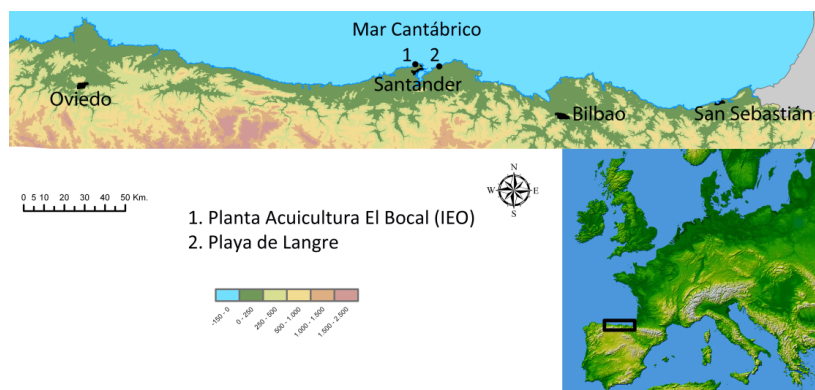


Figura 2: Localización de la playa de Langre (Ribamontán al Mar, Cantabria) y Planta de Acuicultura del Centro Oceanográfico de Santander perteneciente al Instituto Español de Oceanografía y situada en el barrio de El Bocal

La metodología aplicada para la toma de muestras de carbonato en el borde de la concha (Fig. 1C) ha seguido las pautas establecidas recientemente por otros autores para gasterópodos espirados (Colonese *et al.*, 2009; Mannino *et al.*, 2008; Prendergast *et al.*, 2013). La broca utilizada para tomar las muestras tenía un diámetro de 0,5 mm y el peso de éstas alcanzaba los 150-200 µg. Las mismas se introdujeron en viales independientes y se analizaron en un IRMS MAT253 con un Kiel Device acoplado del Dpto. de CC. Geológicas de la Universidad de Michigan (EE.UU.). Las relaciones isotópicas están definidas en relación al estándar internacional Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) y expresadas en unidades delta (^{18}O) y en ‰. El error medio de los análisis es de $\pm 0,03\text{‰}$.

Las medidas de la relación elemental fueron tomadas mediante la técnica LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), cuyas principales ventajas con respecto a las metodologías aplicadas con anterioridad son la nula necesidad de preparar la muestra, la rapidez en la obtención de resultados, la reducción de costes y la escasa cantidad de muestra ablacionada. Esta técnica permite conocer la intensidad de un elemento químico en el espectro de emisión, siendo ésta directamente proporcional a la concentración del mismo. Este fundamento se sustenta en que la intensidad de las líneas del espectro está determinada por la siguiente ecuación:

$$(1) I = \frac{h \cdot c \cdot g_k \cdot A_{(ki)} \cdot N}{4 \cdot \pi \cdot \lambda \cdot Z} \cdot \exp \frac{-E_k}{k \cdot T}$$

Representando, I la intensidad de emisión de un elemento químico (unidades arbitrarias); h la constante de Planck; c la velocidad de la luz; g_k la degeneración de un determinado estado de energía; A_{ki} la probabilidad de transición (A coeficiente de Einstein); N la concentración; λ la longitud de onda; Z función de partición; E_k energía del estado superior; k constante de Boltzmann; y T temperatura del plasma. Si para un determinado elemento químico y una determinada longitud de onda los diferentes parámetros se mantienen constantes (excepto N), y se asume que la temperatura del plasma también lo hace, la intensidad obtenida es directamente proporcional a la concentración.

El análisis de la relación elemental en el carbonato de la concha se realizó mediante un láser comercial (Quantel Brio) Nd:Yag con un pulso de aproximadamente 5 ns que trabaja a una frecuencia de 1064 nm. El pulso del láser fue enfocado hacia la superficie de la muestra mediante una lente de 10 cm de sílice fundido. El espectrómetro utilizado tiene un rango espectral de 200 a 1100 nm y una resolución de 0,5 nm. Para captar la luz producida en el plasma se usó una fibra óptica (Fig. 3). La relación de la intensidad espectral de los elementos fue medida en la capa de aragonito, desde el interior de la espiral, y en la más externa de calcita. La obtención del espectro se realizó mediante un promedio de 20 pulsos en la misma posición, ya que así se reducía la desviación estándar relativa por debajo del 5%. Las líneas de emisión utilizadas son la de 280 nm para el Mg y la de 426 nm para el Ca.

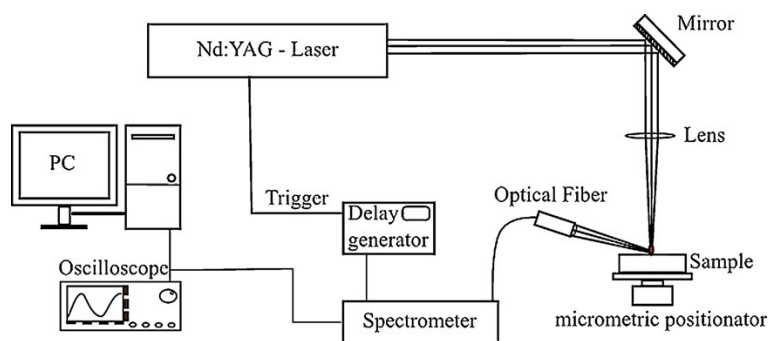


Figura 3: Esquema de la configuración del sistema LIBS

3. Resultados y discusión:

3.1 Análisis isotópico:

Los resultados obtenidos a partir del estudio isotópico del último crecimiento de la concha en la capa de aragonito indican que el valor mínimo es de 0,31‰ y el máximo de 2,46‰, dando lugar a una amplitud anual de 2,15‰. Los valores más altos se corresponden con los meses de invierno y los más bajos con los de verano (Fig. 4), lo que indica una relación inversa. El rango isotópico indica que se produce una disminución en torno a 0,22‰ por cada incremento térmico de un grado centígrado. Este resultado es ligeramente inferior al documentado por Deith y Shackleton (1986) y Mannino *et al.* (2003) para el Cantábrico, en ambos casos de 0,28‰. La correlación entre el ^{18}O observado y la TSM observada en la que tiene lugar la precipitación del CaCO_3 es muy alta ($R^2 = 0,90$). Estos resultados se encuentran en sintonía con los presentados recientemente por otros autores para esta misma especie en el Atlántico (Mannino *et al.*, 2003; 2007) y para el taxón *Phorcus turbinatus* en el Mediterráneo (Colonese *et al.*, 2009; Mannino *et al.*, 2008; Prendergast *et al.*, 2013).

En función de lo expuesto es posible afirmar que *P. lineatus* refleja correctamente la variación térmica anual, ya que no cesa su crecimiento al haber sido representadas las cuatro estaciones. Ello permite catalogar a este taxón como un magnífico indicador estacional y también paleoclimático, así como dotar de una notable solidez a las conclusiones que se obtengan a partir del estudio de especímenes arqueológicos. No obstante, esta afirmación sólo es válida para la latitud de la región Cantábrica ($\sim 43^\circ \text{N}$), ya que la variación latitudinal afecta a la TSM, y ésta a la correlación entre ambas variables porque al superarse ciertos valores se sobrepasa el límite de tolerancia (inferior o superior) del individuo, dejando de crecer y por tanto, de registrar las temperaturas (Schöne, 2008). En opinión de Mannino *et al.* (2003), las muestras recogidas en el área central de la distribución geográfica de una especie, registran de una forma más correcta la TSM, ya que la amplitud del ^{18}O es mayor y su crecimiento no se ve suspendido. Los resultados de los valores isotópicos del borde presentados en este trabajo sustentan mediante argumentos esta apreciación.

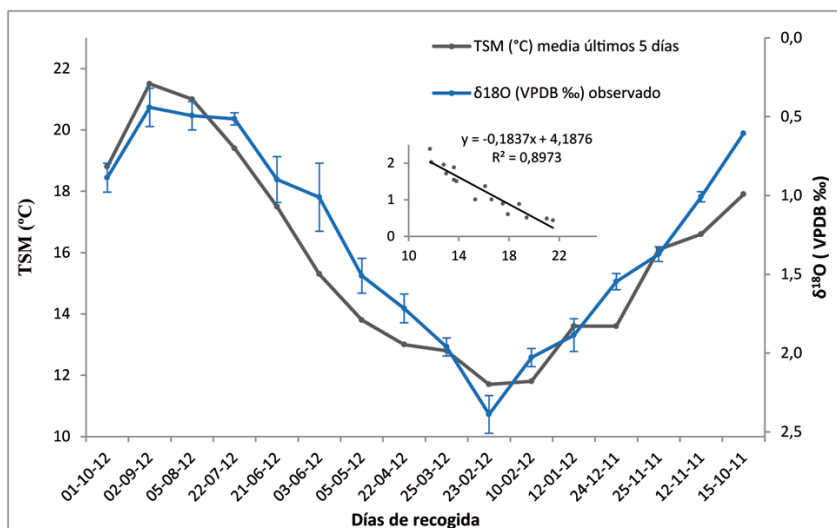


Figura 4: TSM (°C) observada en su recogida y ^{18}O (VPDB ‰) del último crecimiento de la concha

3.2 Análisis elemental:

El estudio de los especímenes actuales se desarrolló en base a procedimientos diferentes, pues se analizó la relación elemental Mg/Ca del último crecimiento en la capa de aragonito y en la de calcita. Los resultados obtenidos para el borde de aragonito muestran que el valor mínimo es de 0,008 y el máximo de 0,060, lo que da lugar a un rango anual de 0,058. La representación

gráfica de las medidas de magnesio en la capa aragonítica (Fig. 5) sugiere que la proporción de este elemento traza en el carbonato es inversamente proporcional a la TSM, es decir que a un mayor valor térmico menor es la cantidad de magnesio. La correlación entre la temperatura y el magnesio incorporado al carbonato de la concha es baja ($R^2= 0,40$), al tiempo que las barras de error reflejan una desviación alta entre los individuos recogidos el mismo día.

Por otra parte, los datos recopilados a partir del estudio de la relación Mg/Ca en el borde de la capa de calcita indican que los valores obtenidos son más altos que los mostrados en el aragonito. La cantidad mínima medida ha sido de 0,024 y la máxima de 0,319, por lo que la amplitud total resultante es de 0,295. A diferencia de lo ocurrido tanto para el ^{18}O como para la relación elemental Mg/Ca en aragonito, en esta ocasión la relación entre la TSM y la proporción del elemento traza parece ser directamente proporcional (Fig. 6). La correlación entre ambas variables es bastante baja ($R^2= 0,34$), aunque si en lugar de los últimos cinco días antes de la recogida, se tuviera en consideración los últimos diez días, el coeficiente de determinación aumenta ligeramente hasta situarse en el valor obtenido para el aragonito ($R^2=0,40$).

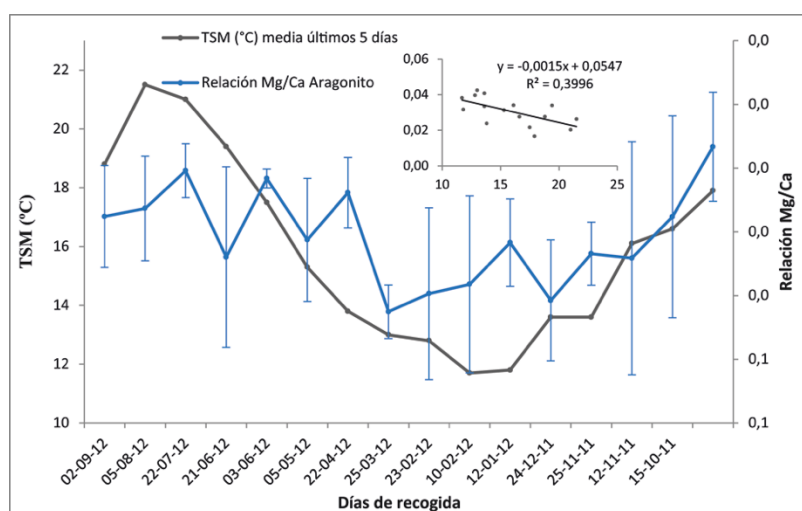


Figura 5: TSM (°C) observada en su recogida y relación Mg/Ca en su último crecimiento en la capa de aragonito

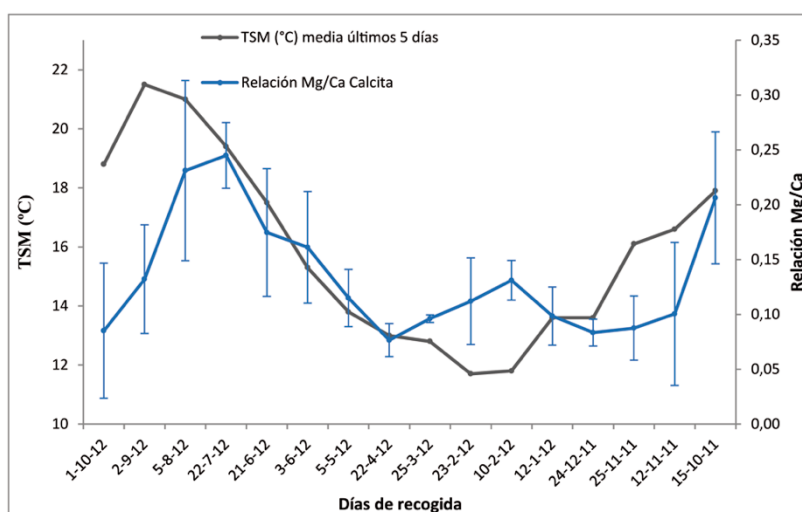


Figura 6: TSM (°C) observada en su recogida y relación Mg/Ca en su último crecimiento en la capa de calcita

Las medidas realizadas sobre el último crecimiento de ambas capas exhiben una baja correlación con la temperatura media de los últimos cinco días previos a su recogida. No obstante, seguro existen factores externos que están provocando una disminución en el coeficiente de determinación: En primer lugar, los datos de temperatura no han sido recogidos en el mismo punto en el que se ha desarrollado el organismo, sino a unos pocos kilómetros de la playa de Langre. En segundo lugar, no debe ser obviado que se están estudiando organismos vivos, sometidos a multitud de variables que no pueden ser consideradas, como por ejemplo la depredación, la escasez alimentaria o la propia tolerancia térmica de cada individuo, lo que da lugar a una respuesta particular a las alteraciones del medio. En tercer lugar, también hay que tener en consideración la posibilidad de que el valor de magnesio no descienda o ascienda una vez alcanzado un límite determinado por el propio organismo. Esta característica parece intuirse al observar las gráficas expuestas, en tanto que los valores de los meses más fríos del año (febrero-marzo) no descienden con respecto a los registrados en enero. Al tiempo, los valores de los meses más cálidos (julio-agosto) no superan a los documentados en junio.

Sin embargo, y a pesar de que esa correlación pudiese ser medianamente argumentada, la gran heterogeneidad vista entre individuos recogidos el mismo día, es una cuestión difícil de explicar y que debe ser analizada con más detalle en el futuro. Esta variabilidad debe estar motivada por la baja amplitud anual de la relación Mg/Ca, ya que una ligera diferencia de los resultados tiene una gran consecuencia en la desviación entre conchas recogidas el mismo día. En conclusión, y en base a los datos expuestos mediante la información obtenida del último crecimiento de la capa de aragonito y calcita, puede afirmarse que el método tiene un gran potencial y debe ser trabajado con más detalles en el futuro para que pueda ser empleado como paleotermómetro y como indicador estacional en la especie *P. lineatus* y en otros taxones malacológicos. No obstante, no deben ser obviados los problemas observados, la pobre correlación entre la temperatura y el ratio Mg/Ca y la variabilidad entre individuos recogidos el mismo día.

4. Conclusiones:

El análisis de isótopos estables de oxígeno sobre la especie malacológica *P. lineatus* ha corroborado las conclusiones obtenidas por otros autores para este taxón en el Cantábrico. Se ha confirmado que tiene un buen potencial como paleotermómetro para poder reconstruir la temperatura en tiempos pretéritos. Además se ha confirmado que se trata de un buen indicador estacionalidad para reconstruir el momento del año en el que fueron capturados los moluscos y así plantear hipótesis de orden socio-económico de los grupos humanos prehistóricos.

El análisis de la relación elemental Mg/Ca ha demostrado que el método tiene un gran potencial, debido fundamentalmente a las grandes ventajas del LIBS, que permiten obtener resultados de forma rápida y con una reducción considerable de los costes, además de que su aplicación no conlleva una pérdida de material arqueológico. No obstante, esta técnica debe ser trabajada con más detalle, pues los coeficientes de determinación obtenidos indican que existen factores externos a la temperatura que también están influenciando en la incorporación del magnesio al carbonato del molusco, y que todavía son desconocidos.

AGRADECIMIENTOS:

Los análisis de isótopos estables de oxígeno han sido financiados por el proyecto del Plan Nacional de I+D+I "La respuesta humana al cambio climático global en una zona litoral: el caso del tránsito al Holoceno en la costa cantábrica (10000-5000 cal BC) (HAR2010-22115-C02-01)" otorgado por el Ministerio de Economía y Competitividad. El Servicio de Actividades Pesqueras del Gobierno de Cantabria concedió los permisos necesarios para la recogida de muestras modernas y la Planta de Acuicultura del Centro Oceanográfico de Santander perteneciente al Instituto Español de Oceanografía cedió amablemente los datos térmicos y de salinidad. El

material y los recursos técnicos necesarios fueron proporcionados por el Instituto Internacional de Investigaciones Prehistóricas de Cantabria y por la Universidad Complutense de Madrid.

REFERENCIAS:

ÁLVAREZ FERNÁNDEZ, E.; APARICIO ALONSO, M. T.; ARMENDARIZ, A.; ONTAÑÓN, R.; ARIAS, P. Étude archéomalacologique du gisement mésolithique de El Truchiro Omoño, Ribamontán al Monte, Cantabrie. *Anthropozoologica*, 48 (1): 153-170, 2013.

ANDRUS, C. F. T. Shell midden sclerochronology. *Quaternary Science Reviews*, 30 (21-22): 2892-2905, 2011.

BAILEY, G. N.; DEITH, M. R.; SHACKLETON, N. J. Oxygen isotope analysis and seasonality determinations limits and potential of a new technique. *American Antiquity*, 48 (2): 390-398, 1983.

CARRÉ, M.; BENTALEB, I.; BRUGUIER, O.; ORDINOLA, E.; BARRET, N. T.; FONTUGNE, M. Calcification rate influence on trace element concentrations in aragonitic bivalve shells: Evidences and mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (19): 4906-4920, 2006.

COLONESE, A. C.; TROELSTRA, S.; ZIVERI, P.; MARTINI, F.; VETRO, D. Lo; TOMMASINI, S. Mesolithic shellfish exploitation in SW Italy. Seasonal evidence from the oxygen isotopic composition of *Osilinus turbinatus* shells. *Journal of Archaeological Science*, 36 (9): 1935-1944, 2009.

COLONESE, A. C.; CAMAROS, E.; VERDÚN, E. ESTÉVEZ, J.; GIRALT, S.; REJAS M. Integrated Archaeozoological research of shell middens: New insights into hunter-gatherer-fisher coastal exploitation in Tierra del Fuego. *Journal of Island & Coastal Archaeology*, 6 (2): 235-254, 2011.

COLONESE, A. C.; VERDÚN CASTELLÓ, E.; ÁLVAREZ, M.; BRIZ I GODINO, I.; ZURRO, D.; SALVATELLI, L. Oxygen isotopic composition of limpet shells from the Beagle Channel: implications for seasonal studies in Shell middens of Tierra del Fuego. *Journal of Archaeological Science*, 39 (6): 1738-1748, 2012.

CULLETON, B. J., KENNETT, D. J.; JONES, T. L. Oxygen isotope seasonality in a temperate estuarine shell midden: A case study from CA-ALA-17 on the San Francisco Bay, California. *Journal of Archaeological Science*, 36 (7): 1354-1363, 2009.

DEITH, M. Seasonality of Shell collecting determined by oxygen isotope analysis of marine shells from Asturian sites in Cantabria. En: *Animals and Archaeology* (Grigson, S. y Clutton Brock, J. eds.), British Archaeology Reports, International Series 183 (2), Oxford: 67-76, 1983.

DEITH, M.; SHACKLETON, N. J. Seasonal exploitation of marine mollusks oxygen isotope analysis of shell from La Riera cave. En: *La Riera cave. Stone age hunter-gatherer adaptations in northern Spain* (Straus, L. G. y Clark, G. A. eds.), Arizona State University, Tempe: 299-313, 1986.

DONALD, K. M.; PRESTON, J.; WILLIAMS, S. T.; REID, D. G.; WINTER, D.; ÁLVAREZ, R. BUGÉ, B. HAWKINS, S. J.; TEMPLADO, J.; SPENCER, H. G. Phylogenetic relationships elucidate colonization patterns in the intertidal grazers *Osilinus Philippi*, 1847 and *Phorcus Risso*, 1826 (Gastropoda: Trochidae) in the northeastern Atlantic Ocean and Mediterranean Sea. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 62: 35-45, 2012.

ELLIOT, M.; WELSH, K.; CHILCOTT, C.; MCCULLOCH, M.; CHAPPELL, J.; AYLING, B. Profiles of trace elements on stable isotopes derived from giant long-lived *Tridacna gigas* bivalves: Potential applications in paleoclimate studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 280 (1-2): 132-142, 2009.

FREITAS, P. S.; CLARKE, L. J.; KENNEDY, H.; RICHARDSON, C.; ABRANTES, F. Mg/Ca, Sr/Ca and stable-isotopes (^{18}O and ^{13}C) ratio profiles from the fan mussel *Pinna nobilis*: seasonal records and temperature relationships. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 6 (4): 1-16, 2005.

FREITAS, P. S.; CLARKE, L. C.; KENNEDY, H.; RICHARDSON, C. A. The potencial of combined Mg/Ca and ^{18}O measurement within the shell of the bivalve *Pecten maximus* to estimate seawater ^{18}O composition. *Chemical Geology*, 291: 286-293, 2012.

FERGUSON, J. E.; HENFERSON, G. M.; FA, D. A.; FINLAYSON, J. C.; CHARNLEY, N. R. Increased seasonality in the Western Mediterranean during the last glacial from limpet shell geochemistry. *Earth and Planetary Science Letters*, 308 (3-4): 325-333, 2011.

GUTIÉRREZ ZUGASTI, I. La explotación de moluscos y otros recursos litorales en la región cantábrica durante el Pleistoceno final y el Holoceno inicial. Universidad de Cantabria: Santander, 2009. 564 p.

GUTIÉRREZ ZUGASTI, F. I.; ANDERSEN, S. H.; ARAÚJO, A. C.; DUPONT, C.; MILNER, N.; MONGE SOARES, A. M. Shell midden research in Atlantic Europe: State of the art, research problems and perspectives for the future. *Quaternary International*, 239: 70-85, 2011.

JONES, T. L.; KENNETT, D. J.; KENNETT, J. P.; CODDING, B. F. Seasonal stability in Late Holocene shellfish harvesting on the central California coast. *Journal of Archaeological Science*, 35 (8): 2285-2294, 2008.

KENNETT, D. J.; VOORHIES, B. Oxygen isotopic analysis of archaeological shells to detect seasonal use of wetlands on the southern Pacific coast of Mexico. *Journal of Archaeological Science*, 23 (5): 689-704, 1996.

KIMBALL, M. J.; SHOWERS, W.; MCCARTAN, S.; GENNA, B. J. ^{18}O Analysis of *Littorina littorea* Shells from Fritter's Cove, Dingle Peninsula: preliminary results and interpretations. En: From Bann Flakes to Bushmills: Papers in honour of Professor Peter Woodman (Finlay, N.; McCartan, S.; Milner, N.; Wickham-jones, C. eds.), Oxbow Books & The Prehistoric Society: 190-197, 2009.

KILLINGLEY, J. S. Seasonality of mollusk collecting determined from O-18 profiles of midden shells. *American Antiquity*, 46 (1): 152-158, 1981.

KILLINGLEY, J. S. Seasonality determination by oxygen isotopic profile: a reply to Bailey et al. *American Antiquity*, 48 (2): 399-403, 1983.

MANNINO, M. A.; SPIRO, B. F.; THOMAS, K. D. Sampling shells for seasonality: oxygen isotope analysis on shell carbonates of the inter-tidal gastropod *Monodonta lineata* (da Costa) from populations across its modern range and from a Mesolithic site in southern Britain. *Journal of Archaeological Science*, 30 (6): 667-679, 2003.

MANNINO, M. A.; THOMAS, K. D.; LENG, M. J.; PIPERNO, M.; TUSA, S.; TAGLIACCOZZO, A. Marine resources in the Mesolithic and Neolithic at the grotta dell'Uzzo (Sicily): Evidence from isotope analyses of Marine shells. *Archaeometry*, 49 (1): 117-133, 2007.

MANNINO, M. A.; THOMAS, K. D.; LENG, M. J.; SLOANE, H. J. Shell growth and oxygen isotopes in topshell *Osilinus turbinatus*: resolving past inshore sea surface temperatures. *Geo-Marine Letters*, 28 (5-6): 309-325, 2008.

PRENDERGAST, A. L.; AZZOPARDI, M.; O'CONNELL, T. C.; HUNT, C.; BARKER, G.; STEVENS, R. E. Oxygen isotopes from *Phorcus (Osilinus) turbinatus* shells as a proxy for sea surface temperature in the central Mediterranean: A case study from Malta. *Chemical Geology*, 345: 77-86, 2013.

QUITMYER, I. R.; JONES, D.; ARNOLD, W. S. The sclerochronology of hard clams, *Mercenaria* spp., from the south-eastern USA: a method of elucidating the zooarchaeological records of seasonal resource procurement and seasonality in prehistoric shell middens. *Journal of Archaeological Science*, 24 (9): 825-840, 1997.

RYE, D. M.; SOMMER, M. A. Reconstructing Paleotemperature and Paleosalinity Regimes with Oxygen Isotopes. En: *Skeletal grow of aquatic organisms*, vol. I (Rhoads, D. C. y Lutz, R. A. eds.), Rutgers University, New York: 169-202, 1980.

SCHÖNE, B. R. The curse of physiology-challenges and opportunities in the interpretation of geochemical data from mollusk shells. *Geo-Marine Letters*, 28 (5-6), pp. 269-285, 2008.

SHACKLETON, N. J. Oxygen isotope analysis as a means of determining season of occupation of prehistoric midden sites. *Archaeometry*, 15: 133-141, 1973.

TAKESUE, R. K.; VAN GEEN, A. Mg/Ca, Sr/Ca, and stable isotopes in modern and Holocene *Protothaca staminea* shells from a northern California coastal upwelling region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (19): 3845-3861, 2004.

TAYLOR, J. D.; REID, D. G. Shell microstructure and mineralogy of the Littoridae: ecological and evolutionary significance. *Hydrobiologia*, 193 (1): 199-215, 1990.

WANAMAKER, A. D.; KREUTZ, K. J.; WILSON, T.; BORNS, H. W.; INTRONE, D. S.; FEINDEL, S. Experimentally determined Mg/Ca and Sr/Ca ratios in juvenile bivalve calcite for *Mytilus edulis*: Implications for paleotemperature reconstructions. *Geo-Marine Letters*, 28: 359-368, 2008.