### Aminocronología de los depósitos del Pleistoceno Medio de Redueña (Madrid)

Aminocronology of the Middle Pleistocene deposits of Redueña (Madrid)

Llamas, J. (\*) Torres, T. (\*\*) Canoira, L. (\*) García Alonso, P. (\*\*) García Cortés, A. (\*\*) Hoyos, M. (\*\*\*) Mansilla, H. (\*\*) Meyer, V. (\*\*\*\*) Nodal, T. (\*\*\*\*\*)

(\*) Departamento de Ingeniería Química, E. T. S. I. Minas, Ríos Rosas 21, 28003-Madrid. (\*\*) Departamento de Ingeniería Geológica, E. T. S. I. Minas, Ríos Rosas 21, 28003-Madrid. (\*\*\*) Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), J.Gutiérrez Abascal 2, 28006- Madrid. (\*\*\*\*) Univ. of Bern, Organic Chemistry, Freiestrasse 3, CH-3012, Bern-Switzerland. (\*\*\*\*\*) Guzmán el Bueno 123, 28003-Madrid.

### **ABSTRACT**

This paper deals with Redueña alluvial fan deposits amino acid (aspartic acid and leucine) racemization dating. Redueña deposits and faunal and archaeological Middle Paleolithic remains can be correlated with the 8th oxigen episode (ca. 350 k.a.). Method usefullness to determine thermal story data was also checked.

**Key words:** amino acid racemization, Middle Pleistocene, gastropods, alluvial fans. Geogaceta, 17 (1995), 43-45 ISSN:0213683X

### Introducción

La Fosa de Redueña es un área conocida y parcialmente interpretada desde hace bastante tiempo. Referencias básicas aparecen en Hernández Pacheco (1930). Posteriormente, Nodal (1975) y Cabra et al., (1983), Hernández Rodero (1988), describen aspectos sedimentológicos, paleontólógicos y morfológicos, mientras que Corchón (1976) e Izquierdo y Carbó (1994) se ocupan de la estructuración del basamento mesozoico y paleozoico.

La zona se sitúa al S del borde del Sistema Central, cf. Torres et al., (este volumen), coincidiendo con un entrante que forman la orla mesozoica del S. Central y el saliente (Paleozoico–Mesozoico) de Colmenar. La fosa queda limitada al N por materiales neógenos y al S por carbonatos del Mesozoico. Se presentan con un marcado buzamiento al N (28°), originado por neotectónica, que supone un fuerte basculamiento respecto su pendiente deposicional de origen, que era hacia al S.

# Sedimentología y contenidos paleontológico y arqueológico

Los depósitos de Redueña consisten en, Fig.1, 120 m de materiales dominantemente gravelosos y arenosos con presencia menor de lutitas o intercalaciones de origen químico u orgánico.

Las gravas y arenas se presentan

como cuerpos generalmente tabulares, con bases poco erosivas, en las que son frecuentes las hiladas de cantos de caliza, cuarzo y rocas metamórficas. Ocasionalmente hay depósitos bien canalizados con bases fuertemente erosivas.

Las lutitas suelen tener cantidades variables de carbonato, ocasionalmente tienen grava y, casi siempre, arena. Abundan la mica y las tinciones de hierro.

Los carbonatos son micritas y micritas arcillosas.

Hay niveles de arcillas negras y de lignito, generalmente asociados a los niveles de carbonatos; en ellos se concentran los restos de fauna.

Todo este conjunto se puede considerar como producto de la actividad de un sistema de abanicos aluviales de baja eficiencia de transporte que, en parte, retrabajan materiales del Neógeno y/o Paleógeno. Estos abanicos sufrieron cambios bruscos en la situación y extensión de sus segmentos activos, lo que provocará la aparición de zonas de encharcamiento, en la que se acumularon materiales palustres, ocasionalmente invadidas por pequeños "fan delta".

La fauna descrita en Nodal (op. cit.) consiste en moluscos (Gastropoda): Lymnaea alba aff. truncatula (Muller), Succinea (Succinea) putris (Lin.), Orcula (Orcula) dolium (Draparnaud), Pupilla muscorum (Lin.), Pyraenearia? sp.; crustáceos (Ostracoda): Candona sp.,

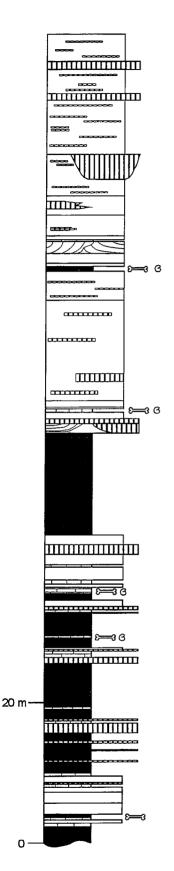
Ilyocypris (Pseudocandona) parallela, Muller, Candona aff. neglecta, Sars y Cyprinotus salinus cf. barneri, Luttig. Entre los mamíferos aparecen roedores: Apodemus sp., Microtus brecciensis, Gieber y perisodáctilos: Equus caballus sp. La asociación de gasterópodos y ostrácodos define un medio con aguas frías, permanentes, alcalinas, con algas y arbolado en galería. De acuerdo con el resto de la fauna y los materiales arqueológicos, su edad sería Pleistoceno medio, esto es entre (-700 y -110ka).

El material arqueológico, recuperado en la parte alta de la serie, Hoyos com. pers (1994), está representado por material lítico que en Cabra *et al.*, (*op. cit.*), se determina como Achelense medio *s. l.*; no se tiene noticia de que este material haya sido publicado.

En el punto objeto de muestreo para este trabajo, la malacofauna era bastante diferente a la publicada, ya que está compuesta por Helicacea indet., Radix sp. Pupilla sp., Planorbis sp. y Melanopsis sp.

## Aminocronoestratigrafía de los depósitos

Del segundo nivel con fauna de la columna estratigráfica (AAR), se recogió una muestra de casi cinco kilos de peso de todo uno. Una vez seca y posteriormente disgregada en agua oxigenada diluida, se pasó por un tamiz de 1mm de



luz y, una vez seco el residuo se triaron los gasterópodos.

Las muestras, separadas según géneros, fueron tratadas según el proceso descrito en Torres *et al.*, (1994) y analizadas siguiendo el método propuesto

		Coeficientes		correlación	
	Prol.	Leuc.	Aspart.	Phen.	Glut.
t=f (D/L)	, 8 7	, 9 6 4	,916	,942	,989
$t=f[ln{(l+D/L)/(l-D/L)}]$	,920	,988	. ,986	,988	,990

Tabla 1.- Comparación entre los dos tipos de modelos de ajuste.

Table 1.- Comparison between both types of models

	Prol.	Leuc.	Aspart.	Phen.	Glut.
D/L	0.527	0.559	0.647	0.586	0.342
	±0.066	±0.027	±0.019	±0.048	±0.030
Edad (en Ka)	176	253	194	265	-
	±68	±56	±21	±51	-

Tabla 2.- Valores medios de los resultados obtenidos. Table 2.-Average values of the results

por Goodfriend (1991a).

No existe un único modelo satisfactorio para la interpretación de los resultados de todos los aminoácidos; por lo que debe escogerse empíricamente, en cada caso, de acuerdo con la bondad del ajuste a los datos experimentales (Goodfriend, 1991b).

Para la elaboración y ajuste de los modelos se han utilizado los resultados del análisis de muestras, de las que se conocía su edad por otros métodos de datación diferentes. En particular se han utilizado muestras actuales, de Priego (de 5-20 ka y de 105 ka), muestras "patrón" de Wehmiller (de 50, 100–250 y 1000 ka) y de Venta Micena (1200 ka). Las muestras de Wehmiller proceden de un

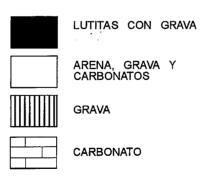


Fig.-1 Columna de Redueña

Fig.-1 Redueña section.

ejercicio de intercalibración realizado entre once laboratorios diferentes Wehmiller (1984).

El mejor ajuste se ha obtenido considerando la racemización de los aminoácidos como una reacción reversible de primer orden, Schroeder y Bada (1976), Williams y Smith (1977), Bada (1985), pero ajustando a la raíz cuadrada del tiempo.

El ajuste a la raíz cuadrada del tiempo, directamente sobre la relación de racemización D/L, fué propuesto por Mitterer y Kriasakul (1989) y por Goodfriend (1991b), quien lo llamó "transformación cinética parabólica". En nuestro caso se ha obtenido un mejor resultado ajustando sobre el modelo de cinética de primer orden; en la Tabla 1 se muestran los coeficientes de correlación para los cinco modelos utilizados. El resultado, desde un punto de vista puramente matemático, es lógico ya que la raíz cuadrada normaliza la distribución de valores minimizando, la importanciade los valores más elevados que son los que presentan mayor dispersión.

Se han analizado un total de 13 muestras, de las que solo diez llegaron a término. Esto significa que el resto se perdió durante la preparación, siendo la facilidad con la que se evaporan los aminoácidos derivatizados la causa principal de pérdida de muestras. Los resultados medios para los diferentes aminoácidos determinados aparecen en la Tabla 2, junto con la estimación de los valores medios de las edades a partir de los mismos.

Las muestras de las que se obtuvieron cromatogramas pertenecen a los géneros siguientes: *Melanopsis sp.* (2), *Helicacea sp.* (3), *Planorbis sp.* (3), *Pupilla sp.* (1), *Radix sp.* (1). No se han detectado diferencias significativas en sus grados de racemización, por lo que se han tratado de forma unificada.

La edad que se obtiene a partir de las relaciones de racemización de los diferentes ácidos, Tabla 2, no discrepa, aunque acota notablemente, con la edad que se le supone al depósito a partir de la interpretación paleontológica.

En la Tabla 2 se ha dejado sin indicar la edad obtenida a partir de la tasa de racemización del ácido glutámico. Ello es debido a que aplicando el modelo obtenido a partir de las mismas muestras utilizadas para la calibración de los demás modelos, la edad obtenida es discordante (141±14 ka), Fig. 2. Este hecho podría estar explicado por el tipo de muestras analizadas. Si se ajusta el mismo modelo utilizando únicamente las muestras actuales y las de Priego, más otras también de Priego, datadas en 733 ka Torres et al., (op.cit.) con la leucina, que también presentaban discordancia con el ácido glutámico, se obtiene la edad de 260±46 ka que es coherente con las obtenidas con otros aminoácidos. La discordancia no puede deberse a un error sistemático que introduzca sesgo en el análisis, ya que la ausencia de sesgo ha sido comprobada con las muestras del ejercicio de intercalibración (Wehmiller 1984). Por lo tanto, sólo puede deberse al tipo de muestra, diferente en los dos casos citados o, mucho menos probable, a un efecto de la energía disponible durante la diagénesis.

Puede hacerse una estimación de la energía disponible durante la diagénesis a partir de la CMAT (Current Mean Annual Temperature). Wehmiller (1993), obtuvo una relación entre las tasas de racemización de la Leucina y la CMAT. A partir de sus resultados es posible estimar dicho valor. Para ello se utiliza la edad media obtenida a partir de los otros aminoácidos (prolina, aspártico y fenilalanina); con ella y la relación D/L de la leucina resulta un valor de CMAT de 14°C, ligeramente superior a la estimada para Priego.

### Conclusiones

Los materiales de Redueña poseen una edad cercana a los 220Kaños, lo que los sitúa en la parte superior del Pleistoceno medio (Riss), coincidiendo con el estadio isotópico 8 del oxígeno, Emiliani et al., (1961), Sackleton y Opdike (1973).

El estudio del grado de racemización de los aminoácidos en materiales del Pleistoceno, se confirma como un potente instrumento de datación. No obstante se debe someter a un estrecho control de calidad en la analítica y en la preparación de muestras.

Un análisis crítico de los modelos de la bibliografía y de los algoritmos de cálculo de edades que contienen indica que, aunque válidos, si se quiere llegar a una mejora de los resultados, se deberá recu-

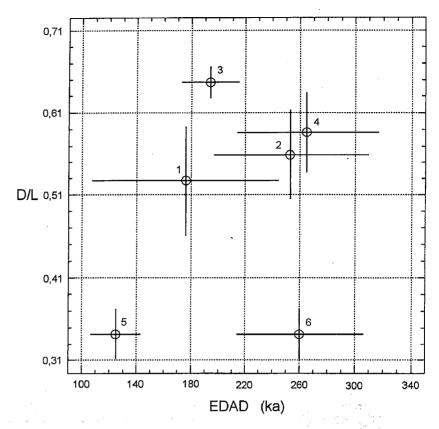


Fig.-2 Valores medios de las edades estimadas y de la relación de racemización (D/L) para: 1)
Prolina, 2) Leucina, 3) Ácido aspártico, 4) Fenilalanina, 5) Ácido glutámico (modelo 1), 6)
Ácido glutámico (modelo 2).

Fig.-2 Average values of estimated ages and racemization ratios (D/L). 1) Proline, 2) Leucine, 3)
Aspartic acid, 4) Phenilalanine, 5) Glutamic acid (model 1), 6) Glutamic acid (model 2).

rrir a la realización de estudios de cinética sobre los géneros empleados.

### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado dentro de los Proyectos CE-FI2W-CT91-0075 (Paleoclimatological revision of climate evolution in Western Mediterranean Region), Plan I+D de la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos S.A: (Enresa) en colaboración con el Instituto Tecnológico Geominero de España y el P. nº 0701041 "Datación de formaciones cuaternarias a partir de aminoácidos" entre Enresa y la Universidad Politécnica de Madrid.

### Referencias

Bada, J. L. (1985). in: Barrett, G. C. (ed) Chemistry and Biochemistry of the Amino Acids: 399-414

Cabra, P. Goy J. L. Hoyos, M. Zazo C.(1983). *Tecniterrae* 51: 32–42.

Corchón, F. (1976). Estudio Geológico del Cretácico de los alrededores de Torrelaguna. Ser. Geol. Vol.4, 189p.

Emiliani, C. Mayeda, T. Selli, R. (1961) Geol. Soc. Am. Bull. 72: 679–688. Goodfriend, G. A. Meyer, V (1991a). Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 3355-3367.

Goodfriend G.A. (1991b). Geochim Cosmochim Acta 55: 293–302.

Hernández Pacheco, F. (1930). Bol. R. Soc. Geog. Nac. 70, 14p.

Hernández Rodero, M.F. (1989). Evolución morfosedimentaria de la Fosa de Guadalix-Redueña (Madrid). T. Lic. U.C.M.
Izquierdo, J. Carbó, A.(1994). Geogaceta, 16: 51-54

Nodal, T. (1976) Contribución al estudio de la Sedimentación en la fosa tectónica Guadalix—Redueña— Torrelaguna, T. Lic. U. C. M 106p

Sackelton, N. J. Opdike, N. D. (1973). *Quat. Res.*, 3: 39–55

Schroeder, R.A. and Bada, J. L. (1976). Earth–Science Reviews,12: 347–391

Torres, T. Canoira, L., Cobo R. Coello F. J. García, P. García Cortés A. Hoyos, M. Juliá, R. Llamas, J. Mansilla, H. Meyer, V.(1994). Geogaceta, 16: 102-105

Wehmiller J. F. (1984). *Cuat. Res.* 22: 109–120.

Wehmiller (1993) in *Organic Geochemistry, M. Engel and S. A.* Macko eds. Pleum Press N. Y. 755–783.

Williams, K. M. and Smith, G. G. (1977). *Origins of Life*, 8: 91–144