

Estudio geoquímico de fósiles de vertebrados de varias localidades del Cretácico Superior y Paleógeno de los Pirineos occidentales

Geochemical study of vertebrate fossils from some Upper Cretaceous and Palaeogene localities of the western Pyrenees

A. Berreteaga ⁽¹⁾, A. Badiola ⁽¹⁾, H. Astibia ⁽¹⁾, X. Pereda Suberbiola ⁽¹⁾, J. Elorza ⁽²⁾, N. Etxebarria ⁽³⁾ y A. Álvarez ⁽³⁾

⁽¹⁾ Departamento de Estratigrafía y Paleontología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao. E-mail: gpbbeesa@lg.ehu.es

⁽²⁾ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao.

⁽³⁾ Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao.

ABSTRACT

The diagenetic history of four vertebrate localities from the western Pyrenees (Laño and Zambrana in the Basque-Cantabrian Region, Ardanatz and Uztarrotz in the Pamplona Basin) is analyzed. The sites range stratigraphically from the Upper Cretaceous (Laño) to the Middle-Upper Eocene (Ardanatz, Uztarrotz, and Zambrana), and correspond to different sedimentary environments. The replacement of biogenic hydroxyapatite by well-crystallized francolite (carbonate fluorapatite) is related to diagenetic changes in all localities.

Geochemical techniques based on variance in trace element composition from different fossil bone assemblages can be used as a test to measure the relative degree of mixing or taphonomic averaging within vertebrate associations. The geochemical composition and trends of the fossil remains suggest that the diagenetic processes were relatively uniform in all the sites, although REE trends in each particular sites are different, which precludes mixing of reworked bones.

Key words: Vertebrates, geochemistry, taphonomy, Upper Cretaceous, Eocene, Basque-Cantabrian Region, Pamplona Basin.

Geogaceta, 36 (2004), 171-174
ISSN:0213683X

Introducción

En los últimos años se están llevando a cabo numerosos estudios sobre la diagénesis de restos de vertebrados (Lécuyer *et al.*, 2003; Reynard *et al.*, 1999; Trueman, 1999). Todos estos estudios se basan en el hecho de que el fosfato biogénico incorpora en las primeras fases del enterramiento y fosilización elementos provenientes de su microentorno (Henderson *et al.*, 1983; Trueman, 1999). El estudio de la composición de los fósiles y del sedimento que los engloba -especialmente el de las tierras raras (REE)- permite inferir sobre las condiciones en las que ha tenido lugar el enterramiento y averiguar si en la asociación fósil hay evidencias de remoción (*sensu* Fernández-López, 1998). Aún así, todavía está en discusión cuáles son los factores que afectan a la composición final de los restos, y si realmente estos análisis se pueden utilizar para inferir sobre el ambiente de enterramiento inicial o sobre los procesos diagénéticos posteriores que pueden hacer que se pierda o distorsione dicha información.

En este trabajo, el objetivo principal planteado consiste en profundizar sobre la historia diagénética de fósiles de vertebrados provenientes de cuatro niveles situados en diferentes formaciones de los Pirineos occidentales, tratando de dilucidar sobre los factores que afectan durante la diagénesis a la composición final de los mismos.

Material y métodos

Se han elegido cuatro enclaves que han proporcionado fósiles de vertebrados, los dos primeros pertenecientes a la Región Vasco-Cantábrica y los otros dos a la Cuenca de Pamplona (Fig. 1). Son los siguientes: Laño (Cretácico Superior, Treviño), Zambrana (Eoceno superior, Álava), y Ardanatz y Uztarrotz (Eoceno medio, Navarra). Laño y Zambrana corresponden a medios de depósito continentales, fluvial y lacustre/palustre respectivamente, en tanto que Ardanatz y Uztarrotz pertenecen a ambientes marinos.

La elección de estas localidades se debe, por un lado, a que se encuadran en un

mismo dominio geológico y ya han sido estudiados, en mayor o menor profundidad, tanto desde el punto de vista geológico, como tafonómico, paleobiológico y biocronológico (Astibia *et al.*, 1990, 1999a, 1999b, 2000; Baceta *et al.*, 1999; Elorza *et al.*, 1999; Pereda Suberbiola *et al.*, 2000). Por otro lado, corresponden a niveles diferentes en cuanto a edad, ambientes sedimentarios, naturaleza de los restos, etc., lo que permite investigar sobre la influencia de los distintos parámetros (roca caja, ambiente de sedimentación, tipo de tejido óseo, pH del medio, etc.) en la fosilización de los restos.

En cuanto a la metodología, se han estudiado unas 10 láminas delgadas de huesos fósiles cada yacimiento bajo luz transmitida y reflejada, con la finalidad de realizar un primer estudio paleohistológico y petrográfico de las muestras. Para el análisis mineralógico se han utilizado técnicas de difracción de rayos X. Se han realizado análisis geoquímicos de 30 fósiles de reptiles (tortugas, cocodrilos y dinosaurios) y mamíferos (sirenios, perisodáctilos y otros)

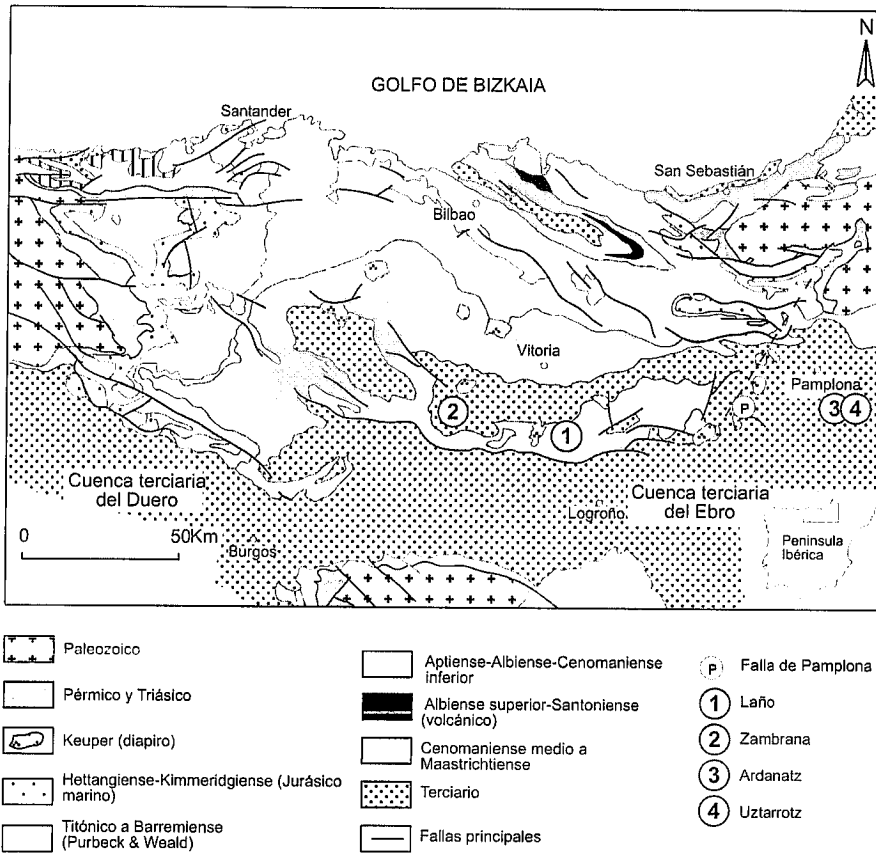


Fig. 1.- Mapa geológico y localización de los yacimientos de vertebrados estudiados.

Fig. 1.- Geological map showing the situation of the vertebrate localities.

y dos restos óseos actuales (cetáceo y cérvido) (Tabla 1), todo ello para la obtención de óxidos mayoritarios y para determinar el resto de los componentes analíticos, presentes en forma de elementos traza y tierras raras (REE). Finalmente, se ha llevado a cabo un análisis multivariante (componentes principales) para los datos de tierras raras, utilizando el software Unescramble 5.0 (Camo).

Resultados

La estructura paleohistológica de los fósiles de Laño se encuentra bien conservada. En Zambrana, los restos presentan un aspecto homogéneo y granulado, de color marrón oscuro. Con nícoles paralelos sólo se ven los canales de Havers y algunos contornos difuminados de las osteonas secundarias; con nícoles cruzados, el detalle observado en algunas de las muestras es mucho mayor, pudiéndose comprobar además el aplastamiento que, con frecuencia, presentan las estructuras histológicas preservadas. La estructura paquiososteosclerótica (Ricqlès & Buffrénil, 2001) de los huesos de sirenios de Ardanatz y Uztarrotz ha podido influir en la buena conservación de sus restos. Únicamente en la periferia de los mismos hay un reborde de alteración opaco,

que contiene microestructuras tubulares de aspecto filamentoso.

Los rellenos diagenéticos observados en los fósiles de Laño son, sobre todo, de cuarzo detrítico, óxidos de hierro y, en algunos casos, pirita (Elorza *et al.*, 1999). Sin embargo, en Zambrana son de sedimento margoso autóctono, de un cemento de calcita en mosaico drusy y de pequeños agregados de pirita framboidal (Badiola *et al.*, 2002). En Ardanatz y Uztarrotz, las escasas cavidades existentes se encuentran rellenas de sedimento margoso, pirita, óxidos de Fe y calcita (Astibia *et al.*, en prensa).

En los difractogramas, el patrón general que se observa es el de la francolita, siendo éste el componente mineral principal de todas las muestras. Aún así, en Laño se aprecian picos pertenecientes al cuarzo y a la goethita, y en Zambrana el de un material carbonoso (Fig. 2).

Los análisis geoquímicos revelan que la composición de elementos mayores es similar en todas las muestras, siendo el Ca y el P los más abundantes, como cabría esperarse en principio de unos restos óseos (Tabla 1). Únicamente se observa mayor cantidad de Fe en los fósiles marinos.

En cuanto a los resultados de las REE de las muestras de Zambrana, observamos que la variación es similar en todas ellas,

dando lugar a patrones semejantes (Fig. 3). Lo mismo ocurre en Laño y, aunque los patrones de Laño y Zambrana son diferentes, ambos presentan una morfología plana. Los patrones de las muestras de Ardanatz y Uztarrotz son similares; únicamente hay tres muestras (Ar3.1, Uz 1.24 y Uz 1.27) que se alejan un poco del resto, siendo las más ricas en tierras raras (Fig. 3).

Respecto al análisis multivariante (Fig. 4), aplicando un análisis de componentes principales a todos los datos de REE obtenidos, se diferencian claramente dos grupos: uno formado por las muestras fósiles de Ardanatz/Uztarrotz y los restos actuales, y otro por las muestras fósiles de Zambrana y Laño (Fig. 4A). Si analizamos cada uno de estos grupos individualmente, en el primer caso (Fig. 4B) parecen quedar separados tres subgrupos: restos actuales (muy pobres en REE), muestras de sirenios Ar 3.1, Uz 1.24 y Uz 1.27 y el resto de las muestras de sirenios. En el segundo caso (Fig. 4C), Laño y Zambrana quedan separados debido en parte a la diferencia en el contenido en Ce.

Discusión

En el yacimiento de Zambrana, la abundancia de materia orgánica en el medio de depósito podría justificar el color oscuro de los fósiles.

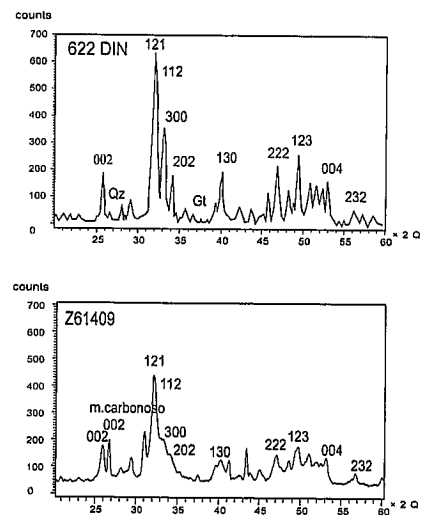


Fig. 2.- Difractograma de fósiles de huesos procedentes de Zambrana (A) y Laño (B). El componente mineral mayoritario de las muestras es la francolita, con pequeños picos pertenecientes a cuarzo (Qz) y goethite (Gt).

Fig. 2.- Ray patterns of fossil bones from Zambrana (A) and Laño (B). The francolite is the major component of the samples, with narrow peaks corresponding to quartz (Qz) and goethite (Gt).

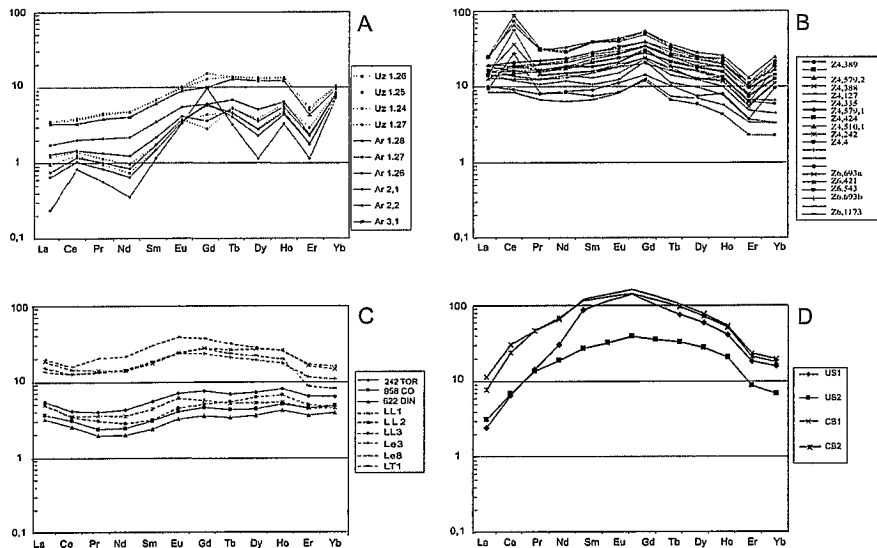


Fig. 3.- Patrones de los análisis de tierras raras (REE) de fósiles de vertebrados pertenecientes a diferentes yacimientos: Ardanatz y Uztarrotz (A), Zambrana (B), Laño (C), Urria y Cuezva (D). Los datos de las muestras LL1, LL2, LL3, Le3, Le8, Lt1 y las de los yacimientos de Urria y Cuezva están tomados de Lécuyer *et al.* (2003). Los valores de la Tabla 1 han sido normalizados con los de Post Archean Australian Shale (PAAS) de Mc Lennan (1989). Obsérvese cómo cada yacimiento tiene un patrón característico. Cabe destacar el bajo valor del total de REE en los restos fósiles de sirenios.

Fig. 3.- REE patterns for fossil bones from Ardanatz and Uztarrotz (A), Zambrana (B), Laño (C), Urria and Cuezva (D) localities. The data of samples LL1, LL2, LL3, Le3, Le8, Lt1 and those coming from the Urria and Cuezva sites are from Lecuyer *et al.* (2003). Concentrations are normalized to the Post Archean Australian Shale (PAAS) (McLennan, 1989). Note that each locality has a characteristic pattern. Sirenian fossils show low REE concentrations.

Las microestructuras tubulares de aspecto filamentosas observadas en los fósiles de sirenios de Ardanatz y Uztarrotz son similares a las descritas en la bibliografía como consecuencia de ataques fúngicos (Trueman y Martill, 2002).

Se observa que, en todos los restos, sean de origen marino o continental, el hidroxiapatito inicial ha sido sustituido por francolita (carbonato fluorapatito).

En Zambrana, todas las muestras tienen un mismo patrón de REE, indicativo en principio de una misma historia diagenética, pudiéndose descartar procesos de reelaboración. En el caso de Laño ocurre lo mismo. Los patrones de ambos yacimientos presentan una morfología plana, más marcada en el caso de Laño. Reynard *et al.* (1999) indican que los patrones de este tipo, pobremente enriquecidos en MREE (tierras raras medias), son indicativos de un mecanismo de absorción durante el enriquecimiento en REE, propio de ambientes diagenéticos tempranos. Así pues, los restos estudiados habrían sufrido fundamentalmente alteraciones diagenéticas tempranas, sobre todo en el caso de Laño. En los resultados de Ardanatz y Uztarrotz, las tres muestras que se alejan del patrón general son una placa de tortuga (Ar 3.1) y dos fósiles de sirenios (Uz 1.24 y Uz 1.27), estos últimos

con signos de deterioro superficial. En los tres casos podría tratarse de los restos que más sedimento albergan en cuanto a sus rellenos se refiere.

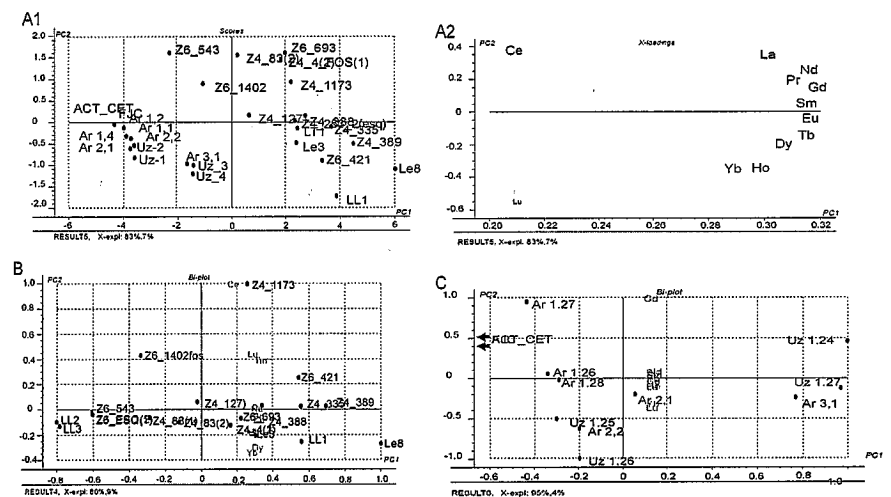


Fig. 4.- Análisis de componentes principales de tierras raras. En A1 aparecen los scores de todas las muestras, incluyendo las del yacimiento de Laño (tomadas de Lecuyer *et al.*, 2003); A2, loadings. Pueden diferenciarse dos grupos de muestras, tratados individualmente en las figuras B (muestras de Laño y Zambrana) y C (muestras de Ardanatz, Uztarrotz y actuales).

Fig. 4.- Principal component analysis (PCA) of rare earth elements (REE). A1, scores of all the samples, including those from Laño (from Lecuyer *et al.*, 2003); A2, loadings. Two clusters can be analysed separately in B (Laño and Zambrana samples) and C (Ardanatz, Uztarrotz and actual samples).

Con la finalidad de hacer un estudio comparativo, hemos añadido datos de otros yacimientos obtenidos de la bibliografía (Lécuyer *et al.*, 2003). Se trata de fósiles provenientes de las localidades de Urria y Cuezva (Burgos), ubicados también en la Región Vasco-Cantábrica. Estos fósiles son más ricos en tierras raras medias, de modo que dan lugar a un patrón en forma de campana muy diferente de nuestros resultados. Según Reynard *et al.* (1999), esto sería indicativo de una diagénesis más prolongada.

Al aplicar el análisis de componentes principales de los datos de REE (Fig. 4), todos los restos quedan separados por yacimientos. En primer lugar, se diferencian los más pobres en REE, que son los restos actuales junto con los marinos. En segundo lugar, estarían los restos continentales. Dentro de estos últimos la diferenciación vendría dada en parte por el Ce, quizás relacionada con fenómenos de anoxia durante el enterramiento (Kemp y Trueman, 2003).

Conclusiones

Tras el estudio petrológico, geoquímico y estadístico realizado en 4 niveles ricos en fósiles de vertebrados de la Región Vasco-Cantábrica (Zambrana, Ardanatz, Uztarrotz y Laño), se presentan las siguientes conclusiones:

En el yacimiento de Zambrana (Álava) se deduce que los restos fueron enterrados en sedimentos muy ricos en materia orgánica. El análisis de tierras raras podría indicar que los fósiles han sufrido una diagénesis única y temprana, durante la cual habría

