El yacimiento de Las Higueruelas, Alcolea de Calatrava (Ciudad Real): procesos diagenéticos y volcanismo asociado

The paleontological site of Las Higueruelas, Alcolea de Calatrava (Ciudad Real): Diagenetic processes and associated volcanism

E. R. Badiola¹, A. V. Mazo², P. Rodríguez Ruiz³

RESUMEN

El yacimiento de Las Higueruelas constituye un escenario singular para el estudio de procesos diagenéticos relacionados con un contexto tafonómico complejo. Existen en él numerosos fósiles de vertebrados e invertebrados del Plioceno, preservados en unas particulares condiciones de enterramiento, lagunares y volcanoclásticas. Los procesos diagenéticos se han estudiado en molares de *Hipparion* y costillas de mastodonte *Anancus* y se han comparado con las mineralizaciones en molares de caballos y costillas de elefante actual *Loxodonta*. En los fósiles, la cementación por carbonatos es predominante, como se observa en las cavidades de los restos fósiles que están rellenos de carbonatos micríticos con total ausencia de procesos de dolomitización. La presencia de fragmentos de rocas basálticas, intercalados con los niveles fosilíferos, conlleva un marcado enriquecimiento en metales pesados, especialmente en los elementos menos compactos. Los resultados diagenéticos evidencian los diferentes cambios físicos y químicos observados en los fósiles estudiados (molares y costillas).

Palabras clave: vertebrados fósiles, tafonomía, volcanismo, mineralogía, composición química, diagénesis.

ABSTRACT

The paleontological site of Las Higueruelas presents a singular opportunity to study diagenetic processes in a complex taphonomical context. Numerous Pliocene vertebrate and invertebrate fossils were preserved in particular lagoonal and volcaniclastic conditions. The diagenetic processes were studied in molars of the equid *Hipparion* and in ribs of the mastodont *Anancus* and were compared with the mineralisation in the molars horse and ribs of the recent elephant *Loxodonta*. In the fossils, the cementation with carbonate is predominant, as seen in cavities in the fossils which are filled with carbonate micrite without dolomitisation. The presence of basaltic rock fragments, which are intercalated with the fossiliferous levels cause a marked enrichment in heavy metals, especially in the less compate elements. Diagenesis resulted in different chemical and physical changes in the fossils studied (molars and ribs).

Key words: Vertebral fossils, taphonomics features, volcanism, chemical composition, diagenetic process.

Introducción

El yacimiento de Las Higueruelas se sitúa al suroeste de la Llanura Manchega, en una cuenca terciaria delimitada por los relieves paleozoicos-mesozoicos, conocida como «Campo de Calatrava». Esta región geológica está señalada por un extenso volcanismo alcalino que se extiende desde el Mioceno inferior hasta principios del Pleistoceno, Ancochea (1979), Ancochea *et al.* (1979), aunque González y Gosálvez (2004) sugieren que el volcanismo se continúa hasta el final del Pleistoceno superior. Hay en la zona numerosos yacimientos de vertebrados fósiles del Plioceno-Pleistoceno cuyas características paleontológicas han sido sintetizadas por Mazo (1999, 2001 y 2006). La peculiaridad más llamativa es la imbrica-

¹ Departamento de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales (C.S.I.C.), José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid, España. E-mail: erbadiola@mncn.csic.es

² Departamento de Paleobiología. Museo Nacional de Ciencias Naturales (C.S.I.C.), José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid, España.

³ Sociedad de Amigos del Museo Nacional de Ciencias Naturales (C.S.I.C.), José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid, España.

E. R. Badiola, A. V. Mazo, P. Rodríguez Ruiz

ción que muchos de estos yacimientos presentan con los materiales volcánicos, aspecto conocido desde los estudios de Hernández-Pacheco (1921, 1927).

Las Higueruelas es, dentro de este contexto, uno de los yacimientos más representativos debido a la amplia información de su historia paleontológica.

Los primeros fósiles aparecieron en 1935 durante las tareas agrícolas realizadas en la finca donde se encuentra el yacimiento. Don Fidel Fuidio, religioso marianista, pensaba llevar a cabo una excavación, pero su muerte durante la guerra civil motivó que el yacimiento quedara casi en el olvido hasta la realización de la Tesis de don Eloy Molina (1974).

En 1971 los doctores Boné y Aguirre abrieron una trinchera, de la que se recuperó abundante fauna. Sin embargo, los fósiles no fueron restaurados y estudiados hasta 1979 (Mazo, Alberdi y Boné 1980). Ante la abundancia y calidad de lo recuperado, la doctora M. T. Alberdi dirigió de 1980 a 1983 un proyecto sobre la geología y paleontología del Campo de Calatrava cuyos resultados figuran en Alberdi *et al.* (1984).

Desde 1984 y hasta 1991, las excavaciones continuaron dirigidas por la doctora Ana V. Mazo. En estas últimas campañas se constató que los fósiles se superponen durante más de 4 m de potencia, y se halló variada microfauna.

Los elementos faunísticos recuperados hasta el presente de Las Higueruelas son los siguientes:

Mamíferos (en Mazo, 1995, 1999 y Mazo et al., 2003): Crocidura kornfeldi, Pipistrelus sp., Hyxtrix sp., Castillomys crusafonti, Apodemus dominans, Nyctereutes megamastoides, Chasmaporthetes lunensis, Hyaena cf. perrieri, Acinonyx pardinensis, Anancus arvernensis, Hipparion rocinantis, Stephanorhinus etruscus, Arvernoceros ardei, Cervus cf. perrieri, Croizetocerus ramosus, Procapreolus cf. cusanus, Gazella borbonica.

Aves: Podiceps auritus, Podiceps nigricollis, Ardea cinerea, Nyctycorax nyctycorax, Isobrychus minutus, Plegadis falcinellus, Cygnus cygnus, cf. Anser sp.; Tadorna sp., Marmaronetta angustirostris, Aythia marilla, Mergus albellus, Oxyura leucocephala, Plioperdix sp. / Palaeocryptonyx sp., Crex crex, Actitis hypoleucos, Pterocles alchata, Columba sp.; Anthus pratensis, Turdus iliacus, Emberiza citrinella, Passer sp., Corvus monedula, Corvus cf. antecorax., identificaciones del doctor A. Sánchez Marco.

Reptiles (en Mazo, 1996): *Geochelone bolivari*, *Mauremys leprosa* y *Coluber* sp., *Natrix* cf. *maura*, *Telescopus* sp., *Vipera* sp., *Blanus* sp. identificados por el doctor Z. Szyndlar. Anfibios: (en Mazo, 1996): *Phelophilax perezi, Bufo* sp., *Pelobates cultripes, Pleurodelles walt.*, identificaciones del doctor B. Sanchiz.

Peces (ciprínidos), ostrácodos y foraminíferos.

Otros resultados detallados sobre diversos aspectos pueden consultarse en Mazo (1993, 1995, 1999) y Molina y Mazo (2006).

A partir de estos datos y de los materiales correspondientes a diversos niveles volcano-sedimentarios, el presente estudio se ha dirigido a establecer las variaciones diagenéticas sufridas por los materiales fósiles en relación con el entorno sedimentario y los materiales volcánicos asociados.

Entorno geológico

Las características geológicas de las diferentes unidades en las que se sitúa el yacimiento de Las Higueruelas, han quedado reflejadas en numerosos trabajos bibliográficos referenciados en Alvarado y Hernández-Pacheco (1931) y de forma más extensa en el excelente trabajo de Hernández-Pacheco (1932), que presenta una visión conjunta del volcanismo y de las unidades geológicas que integran el Campo de Calatrava.

Posteriormente, los materiales terciarios y cuaternarios son estudiados en detalle por Aguirre (1971), Molina *et al.* (1972), Molina (1975), Pérez González (1979, 1981) y Pérez González *et al.* (1983). Hoyos *et al.* (1984) caracterizaron el entorno geológico del yacimiento y sus condiciones deposicionales y diagenéticas. Los materiales volcánicos, su evolución, distribución temporal y sus características petrológicas y geoquímicas, son extensamente estudiadas por Ancochea (1979, 1983), Ancochea *et al.* (1979) y Ancochea e Ibarrola (1982).

Todos los resultados de estos trabajos y una amplia bibliografía son reportados y analizados por Portero *et al.* (1988 a, b) en el Mapa Geológico de España (MAGNA) de Ciudad Real (N.º 784), trabajos en los que se definen las diferentes unidades que constituyen el entorno geológico, junto a una cartografía precisa que ha servido de base para la realización del esquema geológico y de situación del yacimiento de Las Higueruelas (fig. 1).

Más recientemente, Cebriá (1992) y Cebriá y López Ruiz (1995) establecen las características petrogenéticas de las diferentes tipologías de rocas volcánicas dentro de su encuadre geodinámico, y Sainz Nergaard *et al.* (2002) estudian en detalle la secuencia sedimentaria neógena, de la subcuenca de



Fig. 1.—Esquema geológico del yacimiento de Las Higueruelas, simplificado a partir de la Hoja Geológica de Ciudad Real N.º 784 (IGME, 1988). El yacimiento está situado en una depresión al oeste del edificio volcánico plioceno del Cabezo del Moro y al norte de Juan de la Puerta. Este centro eruptivo (véase corte esquemático este-oeste del Volcán Juan de la Puerta) está constituido por coladas basálticas con una base rubefactada (almagre) que se apoya sobre un suelo carbonatado, en discordancia con un volcanismo anterior freatomagmático, con frecuentes cristales juveniles y líticos sobre las calizas pliocenas.

Alcolea de Calatrava, y sus relaciones con el emplazamiento del yacimiento de Las Higueruelas, del que efectuaron un estudio de detalle con el levantamiento de un mapa geológico a escala (1:25.000).

Como se observa en el esquema geológico simplificado de la figura 1, el yacimiento se presenta en el flanco occidental del volcán denominado Cabezo del Moro, en una depresión circular de tipo palustre-lagunar, Hoyos *et al.* (1984), flanqueada por los materiales calcáreos del Plioceno inferior, Molina (1975) y Portero *et al.* (1988 a, b), depresión que está recubierta por los materiales volcánicos del Juan de la Cuesta y Cabezo del Moro. Los materiales calcáreos que constituyen la base del yacimiento fueron descritos por Hernández-Pacheco (1932), como calizas tobáceas *«removidas por los fenómenos eruptivos»* y descritas en detalle por Hoyos *et al.* (1984) en la columna litoestratigráfica del terciario de Las Higueruelas, que se extiende desde el Arroyo de los Guedos al yacimiento. Esta unidad calcárea engloba formaciones volcanoclásticas, denominadas vulcanoruditas por Molina (1975) y posteriormente descritas como brechas y areniscas volcanoclásticas por Hoyos et al. (1984). Su representación cartográfica, Portero et al. (1988 a), evidencia un carácter discontinuo tanto en potencia como estratigráfica, integrándola en las formaciones de depósitos hidromagmáticos, tan frecuentes en esta región volcánica. La unidad estratigráfica inferior, Molina (1975), está constituida por tramos calizos-detríticos que suponen la base de la columna litoestratigráfica de Hoyos et al. (1984). Esta unidad del plioceno inferior (Rusciniense) según Portero et al. (1988 a, b), ocupa la mayor extensión del entorno geológico, prácticamente sólo limitada por las diversas formaciones volcánicas y los paleorrelieves de cuarcitas, esquistos y pizarras que forman el zócalo paleozoico.

Secuencia estratigráfica general

Las relaciones estratigráficas de las unidades geológicas anteriormente citadas, que forman parte del entorno circundante al yacimiento de Las Higueruelas, se sintetizan de forma esquemática en el corte geológico de la figura 1. La secuencia se inicia con las formaciones de calizas basales del Plioceno inferior, sobre las que se apoyan discordantemente los materiales volcanoclásticos, datados en 4,4 ± 0,45 Ma (Bonadonna y Villa 1984), que corresponden a un episodio freatomagmático constituido por frecuentes fragmentos volcánicos angulosos de basaltos piroxénicos de matriz predominantemente vítrea, hialoclastitas olivínicas-piroxénicas, fragmentos de esquistos cuarzo-micáceos, cuarcitas micáceas, acumulados anfibólicos-piroxénicos, cristales aislados de piroxenos y ceolitas, todo ello empastado por ceniza volcánica alterada a arcillas, ceolitas y cemento dolomítico en relación con procesos de dolomitización, como fueron señalados por Hoyos et al. (1984). El carbonato cálcico se presenta en forma de infiltraciones intergranulares con marcadas recristalizaciones, que en su conjunto proporcionan cierta consistencia a la unidad volcanoclástica.

Sobre esta formación volcánica freatomagmática, se presenta la unidad carbonatada constituida por niveles de calizas y dolomicritas de textura tobácea con infiltraciones de calcita y pequeñas proporciones de cristales de cuarzo-pizarras y algunos aportes líticos de origen volcánico. Esta unidad estaría relacionada con zonas laguneras marginales, con niveles de ostrácodos, que indican condiciones salinas en correspondencia con procesos de desecación (Sainz Nergaard *et al.*, 2002).

Estas unidades son recubiertas, hacia el sur, por los materiales lávicos del volcán Juan de la Puerta, cuyas coladas se presentan discordantes sobre un suelo carbonatizado con almagre en su base y que fueron datadas en $3,18 \pm 0,23$ Ma por Bonadonna y Villa (1984). Las coladas corresponden a basaltos porfídicos con numerosos fenocristales de olivino y piroxeno augítico, sobre una matriz hipocristalina algo vacuolar constituida por microcristales de clinopiroxenos y minerales opacos. Destaca la tendencia a presentar cercos de iddingsita en los fenocristales de olivino y vacuolas con rellenos de carbonato cálcico. La parte cenital del volcán está constituida por materiales piroclásticos, junto a bombas y escorias de proyección aérea, materiales típicos de una actividad estromboliana.

Hacia el este del yacimiento paleontológico, se extienden los materiales lávicos del volcán Cabezo del Moro, datado en $3,46 \pm 0,11$ Ma por Bonadonna y Villa (1984), con características petrográficas semejantes a las anteriormente descritas para el centro eruptivo del Juan de la Puerta, aunque con un mayor predominio de cristales de olivino sobre los piroxenos, como ya señalaron Hoyos *et al.* (1984), en su estudio petrográfico de las rocas volcánicas asociadas al yacimiento de Las Higueruelas.

Secuencia estratigráfica del yacimiento de Las Higueruelas

Como se ha indicado anteriormente el yacimiento paleontológico se sitúa en una depresión palustrelagunar, frecuentes en esta región volcánica, que ha acumulado diversos aportes intermitentes detríticos que originan paleocanales con intercalaciones en la serie carbonatada (Hoyos *et al.*, 1984) y que podría corresponder a un pequeño «fan delta» que desembocaba en una laguna (com. per. de M. Hoyos, en Mazo, 1994).

La secuencia estratigráfica (fig. 2), sintetiza el conjunto de datos obtenidos en las excavaciones realizadas durante el último período (1984-1991) que llegaron a alcanzar más de 4,5 m de profundidad. Estos datos se presentan en la columna litoestratigráfica realizada por Cabañas (1993) correspondientes a las cuadrículas C-2 y D-3, en las que establece 8 unidades principales, cuya confrontación con el frente de la excavación del yacimiento se presenta en la figura 2, lo que proporciona una visión bastante completa de la secuencia estratigráfica.

Como se observa en el tramo superior, bajo la superficie edafológica, hay una formación arenosa-arcillosa que se apoya sobre calizas recristalizadas. Por debajo de estas formaciones y hasta los 3,8 metros se presentan aportes de materiales volcánicos en forma de fragmentos redondeados de diverso tamaño que forman conglomerados y microconglomerados cementados por carbonatos, con alternancia de niveles arenosos-arcillosos y carbonatados, que también engloban fragmentos volcánicos, cantos de cuarcita y pizarra. Los aportes volcánicos, asociados a los restos fósiles, Hoyos et al. (1984), presentan forma de fragmentos de forma redondeada, algunos de gran diámetro, sueltos, y dispersos sin formar un horizonte volcánico neto. Varios de estos materiales volcánicos asociados a



Fig. 2.—Columna estratigráfica del yacimiento de Las Higueruelas, sintetizada a partir de datos paleontológicos y litológicos obtenidos en las diversas etapas de excavación. En la composición fotográfica se observa claramente la alternancia de depósitos detríticos y carbonatados que incluyen frecuentes niveles de componentes volcánicos.

los fósiles fueron datados por Bonadonna y Villa (1984) en 3,82 \pm 0,34 y 3,52 \pm 0,45 Ma.

En la zona basal de estas formaciones y dentro de la unidad 4 de la columna litoestratigráfica hay niveles con ostrácodos.

Por debajo de estas unidades, Cabañas (1993), señala un predominio de bancales de caliza, con niveles de arenas y areno-arcillosos que engloban diversos fragmentos de rocas volcánicas, pizarras y cuarcitas, empastados en una matriz carbonatada, características deposicionales de mayor energía, que conllevan aportes de mayor tamaño y la formación de niveles conglomeráticos. Hacia la parte inferior del yacimiento, y en niveles por debajo de los 4,40 m, se observan depósitos continuos de menor energía con aportes detríticos de grano fino como carbonatos, arenas, materiales metamórficos y rocas volcánicas, junto con la presencia de cristales de anfíbol. Esta fase mineral se relaciona con las formaciones freato-magmáticas circundantes, mientras que en la base de la columna estratigráfica predominan los materiales arcillosos con conchas de gasterópodos, restos fósiles de vertebrados y fragmentos de carbonatos y pizarras.

La evolución sedimentológica y paleogeográfica de Las Higueruelas establecida por Hoyos *et al.* (1984) señala su correspondencia con un medio lacustre-palustre con aportes de materiales detríticos, de tipo metamórfico y volcánicos, en forma de paleocanales intercalados con niveles carbonatados. El relleno, es descrito por Sainz Nergaard *et al.* (2002), como arcilloso, arenoso y carbonatado, con

intercalaciones de materiales volcánicos englobados en una matriz arenosa-arcillosa.

El estudio realizado por Escorza y Mazo (1997) sobre la distribución de la frecuencia de los restos fósiles en el yacimiento, plantea dos hipótesis muy diferentes: que un depósito único sedimentara casi sincrónicamente el conjunto de fósiles, o que la acumulación sea debida a diferentes depósitos: los primeros con bastantes fósiles, una etapa intermedia con la mayor proporción de restos, y un último período en el que éstos disminuyen. Argumentos de tipo tafonómico hacen más verosímil el segundo planteamiento.

Edad del yacimiento de Las Higueruelas

En base a la fauna fósil, Aguirre (1971) situó el vacimiento en el Plioceno (Rusciniense). Estudios posteriores de Alberdi y Morales (1981) y de Alberdi et al. (1984) lo dataron como Villafranquiense inferior, en correspondencia con la biozona continental MN 16a de Mein (1975, 1990). Las determinaciones radiométricas efectuadas por Bonadonna y Villa (1984) sobre diversos materiales volcánicos asociados a los restos fósiles del vacimiento reportan edades medias de 3,67 Ma, valores de edad superiores a los obtenidos en los materiales lávicos que corresponden a las coladas de los centros volcánicos circundantes: Cabezo del Moro y Juan de la Puerta, con edades absolutas relativamente más recientes (véase fig. 3), por lo que estos autores sugieren que el yacimiento, con fauna Villafranquiense, tendría una edad media en torno a los 3,5 Ma., edad que mantienen Bonadonna v Alberdi (1987).

Mazo (1993) basándose en los datos de la macrofauna, especialmente en la presencia de *Hipparion rocinantis* y en la de los roedores *Castillomys crusafonti* y *Apodemus dominans* (determinados por el doctor Ruiz Bustos del Instituto de Ciencias de la Tierra, Granada), indica para el yacimiento una antigüedad de $3 \pm 0,1$ Ma.

El estudio magnetoestratigráfico efectuado por Dinarés *et al.* (1991) determinó un intervalo de polaridad inversa y una sola magnetozona sin los límites superior e inferior. Este dato, relacionado con la información suministrada por la macro y microfauna, permitió a Mazo (1995) situar el yacimiento en la secuencia magnetoestratigráfica de Cande y Kent (1992), en las inversiones Mammoth o Kaena. Gallardo Millán *et al.* (1998) tras analizar diversos materiales volcánicos, previamente datados mediante técnicas radiométricas, señalan dentro del yacimiento y en el centro eruptivo de Juan de la Puerta la presencia de materiales volcánicos de polaridad inversa, que estos autores correlacionan, en base a la escala magnetoestratigráfica de Cande y Kent (1992, 1995), con los subcrones inversos 2An.1r (3,054-3,127 Ma.) o 2An.2r (3,221-3,325 Ma.) coincidiendo con la determinación que hizo Mazo (1995).

Materiales seleccionados

Lo han sido en base a tratar de establecer los procesos de tafonomía que han afectado a la secuencia de fragmentos fósiles interestratificados con los aportes de materiales volcánicos, a fin de valorar los procesos diagenéticos originados por el carácter sincrónico del enterramiento-vulcanismo en relación con el medio deposicional y el entorno sedimentario.

Restos fósiles

Los restos fósiles analizados, del tramo medio y superior del yacimiento (véase fig. 2), corresponden a fragmentos de molares de Hipparion rocinantis, Hernández-Pacheco (1921), representante característico de la fauna del yacimiento. Estos materiales se caracterizan por presentar esmalte y dentina, y tienen por ello una dualidad de conducta frente a los procesos diagenéticos. El esmalte destaca por su persistencia y preservación, mientras que la estructura más fibrosa de la dentina es susceptible de mayores intercambios con el entorno. Esta información se ha complementado con el estudio de fragmentos fósiles correspondientes a huesos largos (costillas) de Anancus arvernensis (mastodonte), que presentan estructuras más permeables que permiten establecer un registro detallado de la secuencia de los procesos diagenéticos y deposicionales que han afectado al vacimiento.

Las muestras dentarias, como la que se observa en la figura 4, corresponden a piezas relativamente pequeñas, pero bien conservadas, en las que es posible individualizar la zona externa constituida por el esmalte más cristalino que rodea y encierra a la dentina, en cuya parte interna se observa la presencia de sedimentos que rellenan los huecos.

El yacimiento de Las Higueruelas, Alcolea de Calatrava (Ciudad Real)



Fig. 3.—Columna cronoestratigráfica, a partir de los datos paleomagnéticos de Cande y Kent (1992, 1995), con la inclusión de las biozonas continentales de Mein (1975, 1990) y modificada por Gutiérrez-Elorza *et al.* (2002). Se han incluido las dataciones absolutas K/Ar (Bonadonna y Villa, 1984) y los crones magnéticos inversos señalados por Gallardo Millán *et al.* (1998).



Fig. 4.—Diente de *Hipparion rocinantis* (sigla LHG, C-2 N.° 22) del yacimiento de Las Higueruelas.



Fig. 5.—Sección transversal de diente de *Hipparion rocinantis* (LHG, C-2 N.º 22). Microfotografías [NP & NC].



Fig. 6.—Fragmento de costilla de *Anancus arvernensis* (LHG, C-2 N.º 10) del yacimiento de Las Higueruelas.

Las secciones microscópicas (fig. 5) evidencian la estructura cristalina lamelar del esmalte con un pequeño halo externo, en cuya base se desarrolla la dentina, de marcado carácter fibroso con la inclusión de pequeñas impurezas entre ambas estructuras dentales pero preservando la estructura primaria.

Es en la parte central de la pieza dental donde pueden visualizarse los procesos de deposición de componentes arcillosos-micríticos y recristalizaciones carbonatadas, algunos en forma de cristales de mayor desarrollo pero con ausencia de aportes de componentes líticos, que no afectan al interior de la pieza dental.

Estas estructuras difieren textural y estructuralmente de las correspondientes a las costillas (fig. 6), en las que se aprecia, en sección longitudinal, una zona externa algo compacta y poco señalada, mientras que la estructura interna es esponjosa, típica de los huesos largos. Estas peculiaridades se manifiestan, asimismo, en las secciones microscópicas transversales (figs. 7A y 7B). En la zona externa del hueso compacto, las laminillas que forman las osteonas están constituidas por fibras concéntricas que rodean los antiguos conductos de Havers, con reemplazamientos sistemáticos de materiales carbonatados.

Hacia las zonas internas del hueso esponjoso, figuras 7C y 7D, se observa una mayor apertura de las cavidades intraóseas, en gran parte relegadas a lamelas de cristales de apatito. Entre ellas se desarrolla una importante infiltración y deposición de



Fig. 7.—Costilla de mastodonte (LHG, C-2 N.º 10) del yacimiento de Las Higueruelas. A) Sección transversal interna con fisuras, observada con Nícoles Paralelos [NP]. B) Microfotografía con Nícoles Cruzados [NC] en la que destacan los rellenos de sedimentos. C) Sección transversal externa [NP] con grandes zonas abiertas, rellenos e infiltraciones sedimentarias. D) Rellenos micríticos y esparíticos en las cavidades intraóseas [NC].

componentes de cuarzo y de materiales carbonatados, inicialmente de tipo micrítico y con recristalizaciones esparíticas, que tienden a rellenar los espacios internos y fisuras, junto a escasos componentes arcillosos.

En la muestra LHG-10 se observan frecuentes espacios huecos, lo que induce a considerar unas condiciones de no total saturación, que podría ser debida a su posición más próxima al techo de la columna estratigráfica (véase fig. 2).

Características en parte similares a las anteriormente descritas se evidencian en las secciones longitudinales de la zona interna de los huesos largos y en un fragmento de costilla de mastodonte (fig. 8), recuperado del nivel estratigráfico más profundo considerado en este trabajo, situado en el tramo [4] de la columna de Cabañas (1993). Este tramo está constituido por alternancia de arenas de grano fino y arenas calcáreas (con ostrácodos y gasterópodos) junto a conglomerados con cantos volcánicos.

Como se aprecia, entre la estructura fibrosa compacta de apatito, bien preservada, se observa la penetración y el reemplazamiento por materiales carbonatados en las zonas internas de las secciones longitudinales de los conductos de Havers, pero de forma más restringida que los observados en los procedentes de niveles estratigráficos superiores.

Materiales volcánicos

Los materiales volcánicos asociados a los restos fósiles del yacimiento se encuentran sueltos sin llegar a constituir un nivel volcánico definido, como



Fig. 8.—Sección longitudinal de fragmento de costilla de *Anancus arvernensis* (LHG, C-2 N.º 187), del yacimineto de Las Higueruelas. Microfotografías [NP & NC].

se observa en la sección de la excavación que se presenta en la figura 2, y en muchos casos los niveles inferiores se corresponden con materiales volcánicos resedimentados, como indican Gallardo *et al.* (1998), por lo que se han seleccionado los fragmentos volcánicos de las formaciones que presentan formas redondeadas y características vítreas típicas producidas por un rápido enfriamiento, materiales equivalentes a los referenciados por Hoyos *et al.* (1984).

Como se observa en la figura 9, los materiales basálticos seleccionados, corresponden a fragmentos lávicos (y no a bombas volcánicas), que han alcanzado la laguna, cuya característica más significativa es la de presentar formas redondeadas de más de 10 cm y que incluso pueden llegar a alcanzar los 40 cm. Estos fragmentos lávicos están constituidos por un núcleo compacto sobre el que se disponen diversas capas externas con zonas de oxidación. Al microscopio corresponden a basaltos olivínicos de textura porfídica, con fenocristales de olivino predominante, sobre una matriz hipocristalina con microcristales de olivino, augitas, analcima y opacos, cuya característica más señalada es la presencia de numerosas vacuolas con rellenos de ceolitas y carbonatos, y en general con un importante proceso de alteración extendido a toda la roca basáltica.

Metodología analítica aplicada

El análisis de las muestras óseas se ha efectuado mediante una micrososonda electrónica (JEOL Modelo: Superprobe JXA-8900 M del Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid), con la utilización de patrones naturales de fluorapatito, apatitos óseos y la corrección de Bence-Albee (1968). La aplicación de esta tecnología está justificada por las limitaciones que presentan este tipo de muestras a la utilización de técnicas analíticas convencionales, debido al elevado contenido de componentes externos, como se ha puesto en evidencia por la petrografía. Aunque esta técnica permite efectuar numerosos análisis puntuales, sin embargo está condicionada por los límites de detección de los componentes minoritarios o trazas.

El análisis estructural de los materiales óseos se ha efectuado por Difracción de Rayos X, y el análisis de los materiales basálticos mediante Espectrometría de Absorción Atómica y Fluorescencia de Rayos X en los laboratorios de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales (MNCN). Las determinaciones de componentes aniónicos en materiales óseos y muestras de agua se han efectuado mediante electroforesis capilar, en el Laboratorio de Electroforesis del Departamento de Volcanología del MNCN, y los componentes catiónicos en el Laboratorio de Geoquímica del MNCN.

Resultados

El estudio de los materiales óseos se ha diversificado en dos directrices diferentes. La primera encaminada al establecimiento de su composición química y desviaciones composicionales respecto a sus valores primarios. Esto conducirá a la identificación y valoración de los procesos diagenéticos que han sufrido las muestras y sus relaciones con los materiales que constituyen el entorno del yacimiento. La segunda parte está dirigida a establecer los cambios estructurales que sufren los materiales óseos, en relación con los procesos de fosilización, parámetros estructurales, que están relacionados no solamente con las condiciones de enterramiento sino con el tiempo de duración del mismo. En su conjunto los parámetros composicionales y estructurales



Fig. 9.—Fragmento basáltico asociado a los restos fósiles del yacimiento de Las Higueruelas. Macroscópicamente está constituido por diversas capas externas sobre una superficie de tonos rojizos que encierran un núcleo compacto, afanítico y con pequeñas vesículas. Al microscopio, se observan numerosos mesocristales de olivino y clinopiroxenos, sobre una matriz hipocristalina, con frecuentes rellenos de ceolitas y carbonatos. Microfotografías [NP & NC].

nos permitirán establecer las características tafonómicas en función del ambiente de enterramiento.

Variaciones composicionales

Para su valoración se han confrontado los resultados analíticos de huesos actuales (tabla 1) con los obtenidos para los materiales fósiles (tabla 2), correspondientes a una secuencia de muestras representativas del yacimiento (véase fig. 2). Las divergencias quedan reflejadas por las relaciones de Ca/P, con valores próximos a los estequiométricos en los esmaltes, con relaciones Ca/P de 1,640 \pm 0,005. Estos valores se incrementan en las dentinas y costillas con un extenso rango (Ca/P 1,78 ~ 1,95) debido a su textura más abierta y permeable a la penetración e infiltración de componentes del medio externo.

Las variaciones composicionales, inducidas por el proceso de fosilización, se ponen en evidencia mediante diagramas de relación, como los que se presentan en la figura 10, en los que se observa una diversidad de pautas proyectivas en consonancia

Tabla 1.—Datos analíticos y fórmula mineral en base a 26 (O, OH, F, Cl) de esmaltes de caballo actual (*Equus*) Merino (1999), y de una costilla de elefante actual (*Loxodonta*). Destacan las relaciones de Ca/P próximas a los valores estequiométricos (1.667) obtenidos para los hidroxilapatitos sintetizados por Gómez-Morales *et al.* (2001)

ÓXIDOS (%)								
CAB-2 Dentina	ELF-C Costilla							
0,042	0,910							
0,002	0,000							
0,000	0,028							
0,006	0,023							
0,002	0,002							
0,791	0,600							
43,68	34,88							
0,217	0,030							
0,660	1,053							
0,037	0,088							
34,86	25,82							
4,020	3,640							
12,870	32,890							
0,931	0,380							
0,133	0,030							
1,467	0,874							
0,000	0,000							
0,000	0,001							
0,000	0,001							
0,024	0,009							
0,009	0,004							
99,75	101,26							
0,422	0,167							
99,33	101,10							
	CAB-2 Dentina 0,042 0,002 0,000 0,000 0,000 0,002 0,791 43,68 0,217 0,660 0,037 34,86 4,020 12,870 0,931 0,133 1,467 0,931 0,133 1,467 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 0,000 12,870 0,931 0,133 1,467 0,000 0,000 0,000 12,870 0,931 0,133 1,467 0,000 0,000 0,000 0,002 0,003 0,000 0,003 0,003 0,000 0,003 0,000 0,000 0,003 0,000000							

FÓRMULA ESTRUCTURAL EN BASE A 26 (O, OH, F, CI)									
Referencia muestra	CAB-1 Esmalte		CAB-2 Dentina		ELF-C Costilla	ELF-C Costilla			
Si Ti Al	0,013 0,000 0,001	0,01	0,008 0,000 0,000	0,01	0,215 0,000 0,008	0,22			
Fe ⁺² Mn Mg Ca Sr Na K	$\begin{array}{c} 0,001 \\ 0,000 \\ 0,089 \\ 8,888 \\ 0,015 \\ 0,255 \\ 0,006 \end{array}$	9,25	$\begin{array}{c} 0,001 \\ 0,000 \\ 0,221 \\ 8,757 \\ 0,024 \\ 0,239 \\ 0,009 \end{array}$	9,25	0,005 0,000 0,211 8,823 0,004 0,482 0,027	9,55			
P C	5,528 1,012	6,54	5,521 1,027	6,55	5,160 1,173	6,33			
OH F Cl	1,515 0,394 0,096	2,01	1,410 0,551 0,042	2,00	1,732 0,284 0,012	2,03			
Relación Ca/P	1,61		1,59		1,71				



Fig. 10.—Diagramas de relación de los componentes elementales de las muestras fósiles del yacimiento de Las Higueruelas, normalizados respecto a los valores de las piezas homólogas actuales.

con los diversos elementos anatómicos. Los esmaltes, dentinas y costillas, en ningún caso experimentan enriquecimientos en sílice, ni tampoco en sulfato, lo que indica que dichos elementos están ausentes en el entorno deposicional mientras que, por el contrario, las concentraciones en aluminio y manganeso experimentan sistemáticos y progresivos enriquecimientos.

Otros componentes, que son mayoritarios en las rocas volcánicas basálticas, como el hierro, titanio y elementos minoritarios como bario, cobre, cinc, cromo y níquel, presentan, con escasas excepciones, enriquecimientos generalizados, lo que señala que durante el proceso de fosilización muchos de los

Tabla 2.—Determinaciones analíticas de huesos fósiles, correspondientes a piezas dentales de Hipparion
y de costillas de Anancus de diferentes niveles estrationáficos del vacimiento de Las Higueruelas
y de costinais de <i>Anancias</i> de lan efectivada mediante missionada electrónica referenciada e notivales.
Los analisis elementales se nan electuado mediante microsonda electronica referenciados a patrones naturales.
D (dentina), E (esmalte), C (costilla). Los valores de OH y C se han estimado en base a la fórmula estequiométrica

ÓXIDOS (%)									
Referencia muestra	LHG-15E Diente <i>Hipparion</i> Esmalte	LHG-15D Diente <i>Hipparion</i> Dentina	LHG-22E Diente <i>Hipparion</i> Esmalte	LHG-22D Diente <i>Hipparion</i> Dentina	LHG-75E Diente <i>Hipparion</i> Esmalte	LHG-75D Diente <i>Hipparion</i> Dentina	LHG-98C <i>Anancus</i> Costilla	LHG-187C <i>Anancus</i> Costilla	
SiO ₂	0,025	0,035	0,028	0,023	0,022	0,054	0,051	0,012	
TiO ₂	0,016	0,030	0,016	0,037	0,023	0,016	0,032	0,022	
Al_2O_3	0,015	0,037	0,039	0,026	0,014	0,000	0,100	0,053	
FeO	0,010	0,054	0,003	0,145	0,046	0,060	0,080	0,079	
MnO	0,026	0,016	0,016	0,010	0,005	0,000	0,149	0,065	
MgO	0,414	0,366	0,515	0,378	0,566	0,326	0,333	0,326	
CaO	52,86	53,34	53,23	52,79	53,22	52,29	53,49	52,34	
SrO	0,366	0,386	0,344	0,439	0,256	0,464	0,293	0,463	
Na ₂ O	0,713	0,384	0,837	0,465	0,918	0,558	0,451	0,525	
K ₂ Ō	0,014	0,008	0,024	0,000	0,018	0,017	0,016	0,011	
P_2O_5	40,67	37,68	41,04	34,70	41,24	34,89	36,76	33,92	
F	0,544	2,425	0,655	1,719	0,606	1,973	2,121	2,157	
Cl	0,328	0,006	0,223	0,042	0,256	0,026	0,012	0,010	
SO ₃	0,022	0,095	0,067	0,106	0,043	0,157	0,159	0,187	
Cr_2O_3	0,006	0,026	0,000	0,002	0,009	0,000	0,046	0,006	
NiO	0,000	0,022	0,014	0,000	0,080	0,000	0,026	0,039	
CuO	0,039	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,003	
ZnO	0,033	0,117	0,057	0,012	0,005	0,054	0,066	0,028	
BaO	0,113	0,121	0,072	0,144	0,000	0,060	0,251	0,164	
Suma	96,22	95,15	97,18	91,03	97,32	90,94	94,44	90,40	
O = F, Cl	0,304	1,020	0,326	0,731	0,313	0,835	0,893	0,908	
Total	95,91	94,13	96,86	90,30	97,01	90,11	93,54	89,49	

FÓRMULA ESTRUCTURAL EN BASE A 26 (O, OH, F, Cl)															
Referencia muestra	LHG-15E Esmalte	LHG-15D Dentina]	LHG-22E Esmalte		LHG-22D Dentina)	LHG-75E Esmalte	3	LHG-75I Dentina)	LHG-98C Costilla	2]	LHG-1870 Costilla	2
Si Ti Al	0,004 0,002 0,003 0,0	0,006 01 0,004 0,008	0,02	0,005 0,002 0,008	0,01	0,004 0,005 0,005	0,01	0,004 0,00 0,00	0,01	0,010 0,002 0,000	0,01	0,009 0,004 0,021	0,03	0,002 0,003 0,011	0,02
Fe ⁺² Mn Mg Ca Sr Na K	0,001 0,004 0,106 9,760 0,039 0,238 0,003	0,008 0,002 0,095 15 9,969 0,039 0,130 0,002	10,24	$\begin{array}{c} 0,000\\ 0,002\\ 0,130\\ 9,702\\ 0,034\\ 0,276\\ 0,005 \end{array}$	10,15	0,022 0,002 0,100 10,095 0,045 0,161 0,000	10,42	0,01 0,00 0,14 9,68 0,03 0,30 0,00	10,17	0,009 0,000 0,087 10,069 0,048 0,194 0,004	10,41	0,012 0,022 0,086 9,994 0,030 0,152 0,003	10,30	0,012 0,010 0,088 10,123 0,048 0,184 0,003	10,47
P C	5,930 0,074 6,0	00 5,565 0,438	6,00	5,910 0,094	6,00	5,243 0,762	6,01	5,93 0,07	6,00	5,308 0,696	6,00	5,427 0,577	6,00	5,183 0,820	6,00
OH F Cl	1,609 0,296 0,096 2,0	0,663 00 1,337 0,002	2,00	1,588 0,352 0,064	2,00	1,012 0,970 0,013	1,99	1,60 0,33 0,07	2,00	0,875 1,121 0,008	2,00	0,826 1,170 0,003	2,00	0,771 1,231 0,003	2,00
Relación Ca/P	1,64	1,79		1,64		1,93		1,63		1,90		1,84		1,95	

componentes que forman parte de las rocas basálticas han sido retenidos por los materiales óseos.

Los restantes componentes, en gran parte constituyentes mayoritarios de los materiales óseos, como calcio, estroncio, fósforo, flúor, cloro y componentes alcalinos (como sodio y potasio), presentan tendencias que deben analizarse en detalle.

Los esmaltes (fig. 10A) con estructuras relativamente compactas, como evidencia la petrografía (véase fig. 5), presentan escasas variaciones composicionales de los constituyentes óseos, es decir tienden a preservar las composiciones primarias, y realmente sólo se observa un ligero incremento en estroncio con una pequeña deflexión de potasio, mientras que las relaciones de CaO, Na₂O, P₂O₅, F y Cl, presentan valores casi unitarios.

En las dentinas (fig. 10B), que constituyen la parte interna de las piezas dentales con típica estructura fibrosa, se mantienen los valores positivos en estroncio y se acentúa significativamente el enriquecimiento en flúor. Ello contrasta con los decrementos en magnesio, potasio y cloro, mientras que los contenidos en calcio sólo experimentan ligeros incrementos.

Por último las costillas de proboscídeos presentan la estructura más abierta y permeable a los procesos de infiltración (véanse figs. 7 y 8), y por consiguiente son susceptibles de reflejar de forma más acentuada los procesos diagenéticos del entorno. Como se observa en la figura 10C, se acentúan los enriquecimientos en estroncio y flúor y de forma más moderada en calcio y fósforo, mientras se mantienen los decrementos en magnesio, sodio, potasio y cloro.

Cambios estructurales

Los materiales óseos sufren una serie de transformaciones inducidas directamente por el proceso de fosilización que afectan principalmente a su estructura cristalina. Estas transformaciones reflejan sólo en parte las variaciones composicionales, anteriormente señaladas, inducidas por el entorno y por las características de los materiales asociados al enterramiento, que realmente han preservado los materiales fósiles.

Las variaciones de la estructura cristalina se pueden establecer a partir del análisis de difractogramas digitales, obtenidos mediante el programa X-Powder (Martín Ramos, 2004) como se presenta en la figura 11. Sobre estos difractogramas se ha efectuado el análisis de refinamiento «Rietveld», en comparación



Fig. 11.—Difractogramas de Rayos X, de muestras de fósiles del yacimiento de Las Higueruelas. Se indican el difractograma experimental y calculado, así como la diferencia entre ambos perfiles.

con las estructuras cristalinas propuestas por Sudarsanan y Young (1969) y Sudarsanan *et al.* (1972), encaminado a la identificación y establecimiento de los principales parámetros cristalográficos.

Los resultados obtenidos mediante el análisis cristalográfico de algunas muestras tipo, se presentan en la figura 11 y se sintetizan en la tabla 3, que

del yacimiento de Las Higueruelas									
Resultados del refinamiento Rietveld de huesos fósiles del yacimiento de Las Higueruelas									
Muestras	LHG-15E	LHG-15D	LHG-10C						
a (Å)	9,4494	9,3749	9,3569						
(std)	(0,0010)	(0,0018)	(0,0020)						
c (Å)	6,8905	6,9087	6,8936						
(std)	(0,0007)	(0,0013)	(0,0014)						
Relación axial a:c	1,3714	1,3570	1,3573						
Pref. Orient. [001]	1,1271	1,0558	1,0612						
Índice Crist.	0,8779	0,2216	0,2353						
Rwp	0,0838	0,0602	0,0675						
Rp	0,0614	0,0448	0,0518						

Tabla 3.—Parámetros cristalográficos correspondientes a muestras representativas del yacimiento de Las Higueruelas

pone de manifiesto importantes diferencias estructurales y cambios mineralógicos inducidos por el proceso de fosilización.

En el caso de los esmaltes dentarios (LHG-15E), que presentan elevados índices de cristalinidad, perdura su estructura cristalina típica de los *hidroxilapatitos*, conservando sus parámetros cristalográficos, como son las relaciones axiales (a:c en tabla 3). Estos parámetros difieren significativamente de los de la dentina de la misma muestra (LHG-15D), y de los de las costillas de proboscídeos (LHG-10C). En estas muestras fósiles ha cambiado la mineralogía a *fluorapatitos*, y su estructura cristalina presenta un acortamiento de las relaciones axiales, por alargamiento del eje cristalográfico (a) respecto al eje (c), y los valores del índice de cristalinidad son moderados, como es típico en este tipo de materiales.

Discusión

Los resultados obtenidos son precisos en cuanto a las diferencias de respuesta que presentan los distintos elementos anatómicos frente al proceso de fosilización, en gran parte condicionados por la textura primaria de los materiales óseos. Es evidente que los esmaltes dentarios, que presentan una señalada estructura cristalina (Ind. Crist. ~ 0,88), son poco susceptibles a los cambios mineralógicos, e incluso en parte a las variaciones elementales de los constituyentes primarios. Por el contrario, los materiales de las dentinas y huesos largos, como las costillas, se caracterizan por presentar estructuras fibrosas menos cristalinas (Ind. Crist. 0,22-0,23), con importantes cambios estructurales y mineralógicos, que se



Fig. 12.—Diagrama de *Stiff* de la Fuente del Moro, en el que se observa un claro predominio de los cationes de magnesio y calcio, respecto a los componentes alcalinos.

reflejan, asimismo, en las variaciones composicionales, como son el incremento del contenido en flúor y la relacion Ca/P.

A pesar de estas importantes diferencias estructurales y composicionales los procesos diagenéticos afectan de forma sistemática a los diversos elementos anatómicos, pero de forma diferente, como se ha señalado anteriormente y evidencia la figura 10.

Todas las muestras presentan anomalías positivas de elementos típicos de materiales basálticos: níquel, cromo, cobre, titanio, bario y otros componentes como el hierro en forma de hidróxidos y de manganeso, que pueden proceder en parte del entorno sedimentario. La presencia de los procesos de carbonatación está bien señalada por el enriquecimiento en estroncio que afecta a los restos fósiles analizados, y en particular a las costillas, que presentan infiltraciones de micrita y recristalizaciones esparíticas de calcita, en las cavidades internas y en los espacios intraóseos (véanse figs. 7-8 y tabla 4).

Sin embargo, dentro de la diagénesis inducida por la carbonatación, no se han identificado procesos de dolomitización, como fueron sugeridos por Hoyos *et al.* (1984) para el entorno del yacimiento. Como se observa en la figura 11, las relaciones de magnesio están próximas a valores unitarios en todas las muestras de esmaltes, mientras que en las dentinas y costillas este valor normalizado es deficitario respecto a huesos actuales.

Este hecho es sorprendente, porque el magnesio es un componente mayoritario (10~12% de MgO) en las rocas volcánicas basálticas e incluso más señalado en las dolomicritas tobáceas (~16% de MgO, tabla 4) que afloran por debajo de los materiales basálticos. La presencia del componente magnésico es también señalado por la presencia de aguas freáticas, que alimentan las fuentes, como la del Moro, de naturaleza bicarbonata cálcica-magnésica, como se evidencia en el diagrama *spider* (fig. 12).

Referencia muestras	Colada basáltica de Juan de Puerta	Cantera al este de Cabezo del Moro	Colada hacia el norte del Cabezo del Moro	Fragmento basáltico redondeado intercalado en la secuencia estratigráfica del yacimiento de las Higueruelas	Dolomicritas tobáceas al oeste del Cabezo del Moro	Relleno de sedimentos asociados al interior de la pieza dental de <i>Hypparion</i>	Reemplazamiento de materiales carbonatados en el interior de la costilla de <i>Anancus</i>
Óxidos (%)	CR-1	CR-3	CR-4	LHG-B	CR-6	LHG, C-2 N.º 22	LHG, C-2 N.º 98
$\begin{array}{l} SiO_{2} \\ TiO_{2} \\ Al_{2}O_{3} \\ Fe_{2}O_{3} \\ FeO \\ MnO \\ MgO \\ CaO \\ SrO \\ Na_{2}O \\ K_{2}O \\ P_{2}O_{5} \\ F \\ Cl \\ SO_{3} \\ BaO \\ ZnO \\ Cr_{2}O_{3} \\ NiO \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} 40,71\\ 2,51\\ 8,98\\ 8,97\\ 2,88\\ 0,16\\ 12,58\\ 11,22\\ 0,29\\ 2,79\\ 1,38\\ 1,30\\\\\\\\ 0,16\\ 0,01\\ 0,05\\ 0,03\\ 0,05\\ 0,03\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 39,91 \\ 3,16 \\ 10,98 \\ 9,79 \\ 2,57 \\ 0,19 \\ 9,75 \\ 12,26 \\ 0,20 \\ 2,08 \\ 0,27 \\ 1,17 \\ \\ \\ 0,17 \\ 0,01 \\ 0,06 \\ 0,02 \\ 0,02 \\ 1,12 \\ \\ \\ 0,17 \\ 0,01 \\ 0,06 \\ 0,02 \\ $	$\begin{array}{c} 41,56\\ 2,98\\ 11,79\\ 6,73\\ 5,60\\ 0,16\\ 12,40\\ 10,22\\ 0,17\\ 3,14\\ 0,59\\ 0,93\\\\\\\\\\\\ 0,08\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\ 0,03\\ 0,01\\ 0,07\\ 0,03\\$	$\begin{array}{c} 40,59\\ 2,76\\ 10,43\\ 5,91\\ 5,19\\ 0,12\\ 11,53\\ 12,64\\ 0,31\\ 2,82\\ 0,43\\ 1,00\\\\\\\\\\ 0,18\\ 0,01\\ 0,06\\ 0,04\\\\\\\\\\\\ 0,18\\ 0,01\\ 0,06\\ 0,04\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\ -$	$\begin{array}{c} 0,960 \\ \\ 0,320 \\ 0,160 \\ \\ 0,010 \\ 16,150 \\ 31,050 \\ 0,04 \\ 0,080 \\ 0,040 \\ 0,070 \\ \\ \\ 0,01 \\ 0,00 \\ 0,$	$\begin{array}{c} 0,019\\ 0,001\\\\\\ 0,115\\\\ 0,983\\ 60,529\\ 0,05\\\\ 0,011\\ 0,232\\ 0,13\\ 0,03\\ 0,03\\ 0,03\\ 0,05\\ 0,04\\ 0,06\\ 0,00\\ 0,01\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,030\\ 0,005\\ 0,011\\ \hline \\ 0,071\\ 0,032\\ 0,772\\ 58,985\\ 0,01\\ 0,004\\ \hline \\ 0,142\\ 0,09\\ 0,00\\ 0,02\\ 0,09\\ 0,00\\ 0,02\\ 0,09\\ 0,01\\ 0,02\\ 0,03\\ \end{array}$
$\frac{H_2O + CO_2}{TOTAL}$	100.48	8,40	3,88	0,95 100.95	100.05	nd 62.25	60.32

Tabla 4.—Composición química de los materiales basálticos de las tobas calcáreas (dolomicríticas) circundantes al yacimiento de Las Higueruelas, y de los carbonatos del interior de las piezas dentales y cavidades de las costillas (nd: no se han determinado los contenidos en H₂O y CO₂)

La ausencia de procesos posteriores de dolomitización, se pone asimismo de manifiesto por la ausencia de este componente en los rellenos del interior de los materiales óseos, con claro predominio del componente carbonatado cálcico. La composición química de estos rellenos (tabla 4), presenta algunas divergencias, principalmente restringidas a los contenidos en componentes elementales minoritarios, ya que en general reflejan la lixiviación de componentes carbonatados y en menor proporción, su relación con materiales basálticos y de tipo arcilloso, y en todos los casos con total ausencia del componente magnésico.

Como se evidencia, el establecimiento de las variaciones composicionales inducidas por el proceso diagenético, y los cambios estructurales y mineralógicos que han sufrido los materiales óseos, durante la fosilización, son complejos y se han analizado bajo diversos planteamientos mediante la confrontación de parámetros que reflejen sus posibles coincidencias y divergencias de comportamiento. En este caso es de utilidad la aplicación de técnicas estadísticas, como el análisis multivariable (NTSYS, 1996), que permite establecer matrices de correlación y la extracción de los componentes principales que integran los parámetros composicionales y estructurales.

La confrontación de los factores principales, como se observa en la figura 13A, indica que los diversos grupos litológicos asociados al entorno del yacimiento se presentan bien individualizados y sin problemas de contaminación. Los materiales óseos se agrupan en un extremo, distantes de los componentes calcáreos que rellenan los espacios intraóseos y, asimismo, de los sedimentos dolomicríticos que circundan parte del yacimiento. Los materiales basálticos correspondientes a los fragmentos del interior del yacimiento y de los centros eruptivos del Cabezo del Moro y Juan de la Puerta (tabla 4), se proyectan en el otro extremo, presentando una cierta dispersión. Más significativo es el resultado proyectivo de los materiales óseos (fig. 13B), en el que se confrontan los materiales fósiles con huesos actuales de elementos anatómicos equiva-



Fig. 13.—A) Proyección de los factores principales, obtenidos a partir del análisis multivariable de datos analíticos de los diversos grupos de materiales asociados al Yacimiento de Las Higueruelas y de su entorno sedimentario-volcanológico. B) Diagrama comparativo de los componentes principales correspondientes a materiales fósiles del yacimiento respecto a las piezas homólogas actuales.

-3.5

Factor 1

-3.0

-2.5

LHG-75D

4.0

-7.6

-8.5

-4.5

HG-15D

LHG-228

lentes. Como se observa, los esmaltes de las piezas dentarias de *Hipparion* se agrupan en cierta proximidad con la muestra de esmalte correspondiente a *Equus* actual. En contraposición, las dentinas de las mismas piezas dentales fósiles y de las costillas de proboscídeos, presentan entre ellos una coincidencia proyectiva pero con un señalado alejamiento de los valores proyectivos de los huesos actuales. Esto es particularmente llamativo en lo referente a la muestra de elefante actual (ELF-C).

Las desviaciones composicionales, expresadas en forma de vectores (fig. 13B), están directamente relacionadas con los procesos diagenéticos que han sufrido estos materiales óseos durante la fosilización. Estas modificaciones son selectivas y, como se ha indicado anteriormente, dependen en gran manera de las características texturales que presenten los materiales primarios. Así, los huesos largos, como se ha



Fig. 14.—Correlación del incremento de la elongación del eje cristalográfico (a) de muestras de costillas de *Anancus arvernensis* de Las Higueruelas, en relación con la edad de otros yacimientos del neógeno español (Morales *et al.*, 2000, Merino, 1999).

indicado, son más susceptibles de sufrir modificaciones composicionales y texturales, que se reflejan en cambios físico-químicos importantes que afectan a su estructura cristalina, como son el incremento en el índice de cristalinidad y los parámetros cristalográficos. Estas modificaciones pueden, en algunos casos, estar en correspondencia con el tiempo de enterramiento y condiciones tafonómicas (Aguirre, 1997).

Hemos establecido una tentativa interesante, ya que podemos afirmar que en huesos largos de proboscídeos, procedentes de diferentes yacimientos, la relación entre el incremento del valor del eje cristalográfico (a) y el factor tiempo, como se observa en la figura 14, presenta una tendencia positiva.

Sin embargo este hecho debe ser analizado en detalle, como señalan Michel *et al.* (1995), ya que los valores cristalográficos pueden estar condicionados negativamente por la presencia de carbonatos, aunque en general se incrementan con el contenido en flúor, proceso diagenético que se evidencia en los huesos largos de los vertebrados fósiles (fig. 10C).

Conclusiones

El yacimiento de Las Higueruelas se desarrolló, durante el Plioceno medio sobre una depresión lacustre, cuya fauna de vertebrados indica un clima seco y cálido y un paisaje de tipo estepario (Mazo 1993, 1994), compatible con biotopos perilagunares (Mazo, 1999, 2001). La presencia, en la zona media de la columna del yacimiento de niveles arenosos con ostrácodos, corrobora un medio cálido y salino (doctor J. Civis, com. per. en Mazo, 1999, 2001). Estas condiciones de salinidad pudieron estar relacionadas con variaciones estacionales, como las reseñadas por (Velayos *et al.*, 1989), en la laguna de Pozuelo de Calatrava, cercana al yacimiento, que es la más salina de las existentes actualmente en la comarca, con aguas cloruradas-sódicas que pueden superar los 35 g/l.

El seguimiento de los horizontes con macro y microfauna, hasta casi 5 metros de profundidad, publicados por Mazo (1994), ha permitido el establecimiento de una amplia secuencia estratigráfica. Los restos fósiles analizados en este trabajo provienen de diferentes niveles, intercalados con depósitos sedimentarios, predominantemente calcáreos y otros detríticos con componentes terrígenos y fragmentos de rocas volcánicas. El origen de estos materiales volcánicos es controvertido va que no se identifican con los materiales lávicos del Cabezo del Moro y del Juan de la Puerta, presentando, en cambio, como ya señalaron Hoyos et al. (1984), una mayor afinidad con los restos de coladas del volcán de La Cabezuela al oeste del yacimiento. Esto coincide con las observaciones de Escorza y Mazo (1997), que indican que los depósitos del yacimiento presentan un buzamiento de 20° hacia el NE.

Los procesos diagenéticos de dolomitización, muy extendidos en el entorno del yacimiento (Hoyos *et al.*, 1984) no han afectado a los materiales óseos, en los que sí se evidencia una señalada diagénesis por carbonatación y cementación por calcita con una tendencia al moderado enriquecimiento en calcio y más señalada en estroncio, y en particular en las dentinas y costillas. La incidencia de los procesos diagenéticos se hace evidente en el incremento sistemático de metales pesados, muchos de ellos, como titanio, cromo, níquel, cobre, directamente relacionados con la presencia de rocas volcánicas básicas.

Sin embargo, en la evaluación de los procesos tafonómicos, debe tenerse en consideración las características texturales de los elementos anatómicos considerados, ya que su comportamiento frente a los procesos diagenéticos es dispar. Los esmaltes dentarios no sufren cambios diagenéticos significativos, lo que se corresponde con su tendencia a la preservación de su estructura cristalina primaria (*Hidro-xilapatito*). Las dentinas de las mismas piezas dentarias presentan importantes cambios composicionales y estructurales, con un señalado incremento en flúor y consiguiente cambio de fase cristalina (*fluorapa-tito*). Modificaciones diagenéticas, que incluso son

más notorias en las costillas, que presentan una estructura ósea laminar con frecuentes cavidades. En este caso, el resultado del proceso de fosilización inducido por el enterramiento, con pérdida de importantes proporciones de agua y materia orgánica, origina modificaciones que afectan a la red cristalina, con típicos incrementos del índice de cristalinidad y alargamiento del eje cristalográfico (a) mientras que el eje (c) presenta escasas variaciones. Estas modificaciones de los parámetros cristalográficos pueden ser de interés en la evaluación de los procesos diagenéticos relacionados con el factor tiempo.

Los resultados obtenidos indican que la metodología aplicada al estudio de este yacimiento es apropiada, ya que permite una rápida y precisa identificación de los procesos tafonómicos en relación con su entorno y la valoración de los procesos diagenéticos asociados, tanto composicionales como estructurales, cambios, que en algunos casos, pueden relacionarse con el tiempo de enterramiento.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento a Manuel Hovos y Juan Carlos Carracedo por su asistencia personal en los trabajos de campo. A M.ª Isabel Ruiz Pineda y M.ª Asunción Vallejo Haya del Laboratorio de Geoquímica (MNCN-CSIC) por los análisis de elementos mayoritarios y componentes elementales, a Roberto García del Laboratorio de Electroforesis (MNCN-CSIC) por la determinación de aniones y a Rafael González Martín del Laboratorio de Rayos X (MNCN-CSIC) por la realización de difractogramas de Rayos X y determinaciones de elementos minoritarios mediante FRX. Las láminas de microscopía y probetas pulidas han sido realizadas por Manuel Castillejo y José Manuel Hontoria, del Laboratorio de Preparación de Muestras (MNCN-CSIC). Los análisis de microsonda de los materiales fósiles se efectuaron en el centro de Microscopía Electrónica de la UCM, con la inestimable ayuda de Alfredo Fernández Larios, que estableció las condiciones de medida y seleccionó los patrones apropiados.

Al doctor J. van der Made por la traducción y adaptación al inglés del resumen y al doctor José María Cebriá por la revisión del trabaio.

Este trabajo ha sido posible por la financiación de la Diputación Provincial de Ciudad Real, Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y de la Fundación Cultural del Banco Exterior de España actualmente BBVA.

Referencias

- Aguirre, E. (1971). Datos para la historia terciaria del Campo de Calatrava. *Cuad. Estudios Manchegos*, 2: 159-171.
- Aguirre, E. (1997). La tafonomía como ciencia: aspectos epistemológicos. *Cuad. Geol. Ibérica*, 23: 37-52.

El yacimiento de Las Higueruelas, Alcolea de Calatrava (Ciudad Real)

- Alberdi, M. T. y Morales, J. (1981). Significado biostratigráfico del género Hipparion en España. *Rev. Teruel*, 1-66.
- Alberdi, M. T., Jiménez, E., Mazo, A. V., Morales, J., Sese, C. y Soria, D. (1984). Paleontología y biostratigrafía de los yacimientos Villafranquienses de las Higueruelas y Valverde de Calatrava II (Campo de Calatrava, Ciudad Real. Actas de la 1.ª Reunión de Estudios Regionales de Castilla-La Mancha, 3: 255-277.
- Alvarado, A. y Hernández-Pacheco, F. (1931). *Memoria* explicativa de la hoja geológica, n.º 784 (Ciudad Real). 1.ª serie. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Ancochea, E. (1979). Polaridades magnéticas y edad de las rocas volcánicas del Campo de Calatrava (Ciudad Real). *III Asamblea Nac. Geodesia y Geofísica*, 1593-1604.
- Ancochea, E. (1983). Evolución espacial y temporal del volcanismo reciente de España Central. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 675 págs.
- Ancochea, E., Giuliani, A. y Villa, I. M. (1979). Edades radiométricas. K-Ar del vulcanismo de la Región Central Española. *Estudios Geol.*, 35: 131-135.
- Ancochea, E. e Ibarrola, E. (1982). Caracterización geoquímica del vulcanismo de la Región volcánica Central Española. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Geol.)*, 80: 57-88.
- Bence, A. E. y Albee, A. I. (1968). Empirical correction factors for the electron microanalysis and oxides. *J. Geol.*, 76: 382-403.
- Bonadonna, F. P. y Villa, J. M. (1984). Estudio geocronológico del vulcanismo de Las Higueruelas. Actas de la 1.ª Reunión de Estudios Regionales de Castilla-La Mancha, 3: 249-253.
- Bonadonna, F. P. y Alberdi, M. T. (1987). Equus stenonis cocchi as a biostratigraphical marker in the Neogene-Quaternary of the western Mediterranean basin: consecuence on Galerian-Villafranchian chronostratigraphy. *Quat. Sci. Rev.*, 6: 55-66.
- Cabañas, F. J. (1993). Columna litoestratigráfica del yacimiento de Las Higueruelas. Informe interno Columna + memoria.
- Cande, S. C. y Kent, D. V. (1992). A New Geomagnetic Polarity Time Scale for the Late Cretaceous and Cenozoic. J. Geophys. Res., 97: 13917-13951.
- Cande, S. C. y Kent, D. V. (1995). Revised calibration of the geomagnetic polarity timescale for the late Cretaceous and Cenozoic. J. Geophys. Res., 100: 6093-6095.
- Cebriá, J. M. (1992). Geoquímica de las rocas basálticas y leucititas de la Región Volcánica de Campo de Calatrava, España. Tesis doctoral, Univ. Complutense Madrid, 314 págs.
- Cebriá, J. M. y Lopez-Ruiz, J. (1995). Alcali basalts and leucitites in an extensional intracontinental plate setting: The late Cenozoic Calatrava Volcanic Province (central Spain). *Lithos*, 35: 27-46.
- Dinarés, J., Oms, O. y Parés, J. M. (1991). Estudio magnetoestratigráfico del yacimiento de Las Higueruelas (Ciudad Real). Informe interno.
- Escorza, C. y Mazo, A. V. (1997). Distribución secuencial de los fósiles Pliocenos de Las Higueruelas

(Campo de Calatrava, España). En: *Avances en el conocimiento del Terciario Ibérico* (J. P. Calvo y J. Morales, eds.), 69-72

- Gallardo Millán, J. L., Gomis Coll, E., Dinarés Turell, J. y Pérez-González, A. (1998). Relaciones entre las polaridades paleomagnéticas y las edades radiométricas del volcanismo de Campo de Calatrava (Ciudad Real). *Geogaceta*, 23: 55-58.
- Gómez-Morales, J., Torrent-Burgués, J., Boix, T., Fraile, J. y Rodríguez Clemente, R. (2001). Precipitation of Stoichiometric Hydoxyapatite by a Continuous Method. *Cryst. Res. Technol.*, 36: 15-26.
- González, E. y Gosálvez, R. U. (2004). Nuevas aportaciones al conocimiento del Hidrovolcanismo en el Campo de Calatrava. *Contribuciones recientes sobre Geomorfología*. Toledo, 71-81.
- Gutiérrez-Elorza, M., García-Ruiz, J. M., Goy, J. L., Gracia, F. J., Gutiérrez-Santollana, F., Martí, C., Martín-Serrano, A., Pérez-González, A., Zazo, C. and Aguirre, E. (2002). Quaternary. In: *Geology of Spain* (W. Gibbon y T. Moreno, eds). The Geological Society London, London, 335-366.
- IGME (1988). Mapa geológico de España E: 1:50.000. Hoja n.º 784 (Ciudad Real). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.
- Hernández-Pacheco, E. (1921). El yacimiento de mamíferos de Valverde de Calatrava y edad de los volcanes de la provincia de Ciudad Real. *Bol R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, Tomo Cincuentenario: 98-114.
- Hernández-Pacheco, E. (1927). Les volcans de la région centrale d'Espagne, *Bull. volcanologique*, 4: 1-267.
- Hernández-Pacheco, F. (1932). Estudio de la región volcánica central de España. *Mem. Acad. Ciencias Ex. Fis. Nat.*, 3: 1-235.
- Hoyos, M., Bonadonna, F. P., Ancochea, E., De la Rubia, R. y Marfil, R. (1984). Características geológicas del yacimiento de las Higueruelas (Ciudad Real). Actas 1.ª Reunión de Estudios Regionales de Castilla-La Mancha, 3: 231-247.
- Martín Ramos, J. D. (2004). XPowder. Qualitative, Quantitative and Microtextural Powder X-ray Diffraction Analysis. Ver. 2004.04.11 PRO.
- Mazo, A. V. (1993). Piedrabuena y las Higueruelas: Aportación a la cronoestratigrafía del Villafranquiense del Campo de Calatrava (Ciudad Real). *Rev. Esp. Paleontol.*, 8: 133-139.
- Mazo, A. V. (1994). El yacimiento de vertebrados pliocenos de Las Higueruelas, Alcolea de Calatrava (Ciudad Real). Excursión A de las X Jornadas de Paleontología, Madrid, 228-321.
- Mazo, A. V. (1995). Stephanorhinus Etruscus (Perissodactyla, Mammalia) en el Villafranquiense inferior de Las Higueruelas, Alcolea de Calatrava (Ciudad Real). *Estudios Geol.*, 51: 285-290.
- Mazo, A. V. (1996). Nuevos datos sobre el yacimiento de vertebrados pliocenos de Las Higueruelas (Ciudad Real, España). *Boll. Museo Regio. Sci. Natural Torino*, 14: 1-8.
- Mazo, A. V. (1999). Vertebrados fósiles del Campo de Calatrava (Ciudad Real). En: La huella del pasado:

Fósiles de Castilla-La Mancha. Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, Toledo, 283-291.

- Mazo, A. V. (2001). Vertebrados fósiles del Plio-Pleistoceno del Campo de Calatrava (Ciudad Real, España). En: *Studien in memoriam Wilhelm Schüle* (D. Büchner y Freiburger Institut für Paläowissenschaftliche Studien, eds.). Int. Archäol. Studia Honoraria, 11: 301-314.
- Mazo, A. V. (2006). Vertebrados fósiles de Piedrabuena, Alcolea de Calatrava y Valverde: Pasado, presente y futuro. En: *Piedrabuena y su entorno. III, IV y V Jornadas de Estudio*. Ayuntamiento de Piedrabuena, 151-172.
- Mazo, A. V., Alberdi, M. T. y Boné, E. (1980). Le gisement à Anancus arvernensis d'Alcolea de Calatrava (C. Real) dans le Ruscinien de la Mesete espagnole. *Bull. Soc. Belge Géol.*, 89: 145-178.
- Mazo, A. V., van der Made, J., Arribas, A. y Sánchez, A. (2003). Catálogo de la exposición «Hace tres millones de años», Museo Provincial de Ciudad Real. Ed. Fundación Cultura y Deporte de Castilla-La Mancha y Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha, 53 págs.
- Mein, P. (1975). Résultats du groupe de travail des Vertebrés: biozonation du Néogène méditerranéen à partir des mammiferes. En: *Report on activity R.C.M.N.S. working* groups 1971-75 (J. Senes, ed.), Bratislava, 78-81.
- Mein, P. (1990). Updating of MN zonas. En: *European* Neogene Mamal Chronology. (E. H. Lindsay, V. Fahlbusch y P. Mein, eds.), NATO, ASI Series, Plenum Press, New York, 73-90.
- Merino Cristóbal, L. (1999). *Mineralogía y Geoquímica del esqueleto de mamíferos del Neógeno Español*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid. 245 págs.
- Michel, V., Indefonse, P. y Morin, G. (1995). Chemical and structural changes in Cervus ephus tooth enamels during fossilization (Lazaret caves): a combinet IR and XRD Rietveld analysis. *Appl. Geochem.*, 10: 145-159.
- Molina, E. (1974). Estudio del Terciario Superior y del Cuaternario del Campo de Calatrava (C. Real). Tesis Doctoral, Fac. Ciencias Univ. Complutense Madrid, 347 págs.
- Molina, E. (1975). Estudio del Terciario Superior y del Cuaternario del Campo de Calatrava (Ciudad Real). *Trab. Neógeno-Cuaternario*, 3: 1-106.
- Molina, P. y Mazo, A. V. (2006). La exposición «Hace tres millones de años» del Museo Provincial de Ciudad Real. Actividades didácticas. Actas XX Jornadas de la Sociedad Española de Paleontología.
- Molina, E., Pérez González, A. y Aguirre, E. (1972). Observaciones geológicas del Campo de Calatrava. *Estudios Geol.*, 27: 3-11.

- Morales, J., Alcalá, L., Amezua, L., Antón, M., Fraile, S., Gómez, E., Montoya, P., Nieto, M., Pérez, B., Salesa, M. J. y Sánchez, I. M. (2000). El Yacimiento del Cerro de los Batallones. En: *Patrimonio Paleontológico de la Comunidad de Madrid* (J. Morales, M. Nieto, L. Amezua, S. Fraile, E. Gómez, E. Herráez, P. Peláez-Campomanes, M. J. Salesa, I. M. Sánchez y D. Soria, eds.). Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid, 178-190.
- NTSYSpc. (1996). Numerical Taxonomy and Multivariate Analysis System. Versión 1.80.
- Pérez González, A. (1979). El límite Plioceno-Pleistoceno en la submeseta meridional en base a datos geomorfológicos y estratigráficos. *Trab. Neógeno-Cuaternario*, 9: 23-36.
- Pérez González, A. (1981). *Neógeno y Cuaternario de la llanura manchega y sus relaciones con la cuenca del Tajo*. Tesis doctoral, Universidad Complutense Madrid, 787 págs.
- Pérez González, A., Alexandre, A., Pinilla, J. y Gallardo, J. (1983). El paisaje eólico de la llanura aluvial de San Juan (Llanura manchega central). Actas VI Reun. Geol. Esp. Trab. Cuatern. Galicia, 631-655.
- Portero García, J. M., Ramírez Merino, J. I., Ancochea Soto, E. y Pérez-González, A. (1988a). Cartografía y secciones estratigráficas. En: *Mapa Geológico de España. E. 1:50.000. Ciudad Real.* Hoja n.º 784. Instituto Geológico y Minero de España (Ciudad Real).
- Portero García, J. M., Ancochea, E., Gallardo, J. y Pérez-González, A. (1988b). *Memoria explicativa del Mapa Geológico de España (MAGNA)*, Hoja n.º 784 (Ciudad Real). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 101 págs.
- Sainz Nergaard, G., Díez Ruiz, A. y Sánchez Vizcaíno, J. (2002). Estudio sedimentario del neógeno de la subcuenca de Alcolea de Calatrava (Ciudad Real, España). *Estudios Geol.*, 58: 159-178.
- Sudarsana, K. y Young, R. A. (1969). Significant precision in crystal structural details: Holly Springs hidroxiapatite. Acta Crystallogr., 25: 1534-1543.
- Sudarsana, K., Mackie, P. E. y Young, R. A. (1972). Comparison of systhetic and mineral fluorapatite, Ca₅(PO₄)₃F, in crystallographic detail. *Mater. Res. Bull.*, 7: 1331-1338.
- Velayos, M., Carrasco, M. A. y Cirujano, S. (1989). Las lagunas del Campo de Calatrava (Ciudad Real). *Bot. Complutensis*, 14: 9-50.

Recibido el 17 de mayo de 2007 Aceptado el 13 de julio de 2007