Mineralogía y geoquímica del esqueleto de los mastodontes de los yacimientos Batallones 1, 2 y 5. Implicaciones tafonómicas

L. Merino¹, J. Morales¹

RESUMEN

Se han realizado análisis petrográficos y geoquímicos de restos óseos fósiles (costillas, esmaltes y dentinas) de mastodontes de los yacimientos miocenos Batallones 1, 2 y 5 con el fin de conocer su historia diagenética. Mediante difracción de rayos X se ha comprobado que el hidroxiapatito original ha sido sustituido por francolita (carbonato fluorapatito), salvo en los esmaltes que no ha variado. La calcita es el mineral autigénico más abundante que rellena los poros de los huesos. El estudio de las muestras óseas de los tres yacimientos señala que durante el proceso de fosilización sufren un incremento de la cristalinidad, así como una pérdida de componentes mayoritarios y un enriquecimiento, en general, de elementos traza. Los procesos diagenéticos han modificado la composición química original de los huesos estudiados, aunque los análisis revelan que la composición de los mismos es similar en los citados yacimientos.

Palabras clave: Procesos diagenéticos, francolita, cristalinidad, mastodontes, Batallones.

ABSTRACT

Mastodont fossil remains (ribs, enamels and dentines) from the Upper Miocene Batallones localities (Bat-1, 2 and 5) are analyzed petrographically and geochemically to identify their diagenetic history. The X-ray difraction confirms that the original hidroxiapatite has been replaced for francolite, except in the enamel samples that have not shown any change. Calcite is the more common authigenic mineral that fills the porous bones. During the fossilization process there was an increment in crystalinity, a loss in proportion of the major-elements (P, AI, CI, and K) and an enrichment in the trace-elements (except Ni, Cu, and Zn). Principal Component Analysis of the element composition of all studies samples reveals that the fossil bones of the different Batallones localities have a similar composition, probably these localities share a similar diagenetic history.

Key words: Diagenetic process, francolite, crystallinity, mastodons, Batallones.

Introducción

Los yacimientos de vertebrados de Batallones se sitúan en el Cerro de los Batallones (Torrejón de Velasco, Madrid). El primer yacimiento (Batallones 1) se descubrió en 1991 como consecuencia de la extracción de sepiolita por parte de la empresa TOLSA. Hasta la fecha se han localizado un total de 7 yacimientos, algunos de los cuales han sido excavados sistemáticamente a lo largo de distintas campañas. Estos yacimientos tienen una importancia excepcional, no sólo por el extraordinario grado

de conservación de los restos, sino por la cantidad de los mismos, siendo mayoritarios los pertenecientes a carnívoros (Morales *et al.*, 1992).

La forma de las cavidades en que se depositaron los sedimentos y la acumulación de los restos paleontológicos encontrados, sugieren que podría tratarse de trampas de vertebrados que probablemente se desarrollaron durante el Vallesiense superior (Morales *et al.*, 2004).

En los últimos años se ha demostrado la importancia del estudio de la composición geoquímica de los huesos fósiles a la hora de reconstruir sus proce-

¹ Departamento de Paleobiología. Museo Nacional de Ciencias Naturales. CSIC. José Gutiérrez Abascal, 2. 28006 Madrid.

sos diagenéticos (Denys et al., 1996; Subirá et al., 1996; Elorza et al., 1999; Lécuyer et al., 2003; Berreteaga et al., 2004). En ambientes naturales una forma de incorporarse algunos elementos dentro del hueso fósil, es por intercambio de iones dentro de la red, tanto en la superficie como en el interior del cristal de apatito. El sistema agua subterránea-hueso fósil podría tender al equilibrio físico-químico, el cual puede ser establecido por un largo tiempo de contacto entre la solución y el ion intercambiado, velocidad de flujo lento del agua a través del fósil y un área superficial grande de interacción agua-fósil. Estos cambios iónicos entre el hueso y el medio, pueden llegar incluso a la destrucción de la microestructura, tanto por recristalización como por disolución. Por tanto, las partes esqueléticas son alteradas y reemplazadas en diferentes grados y su composición química original cambia.

Henderson *et al.* (1983) mostraron que el agua subterránea es el medio que lleva los elementos traza que más tarde son incorporados en la estructura cristalina del hueso fósil. Este agua subterránea al ponerse en contacto con las rocas colindantes, hace que los componentes de éstas pasen a la solución. El agua recoge los iones disueltos y los transfiere con su corriente dentro del material óseo fósil. Para Williams y Marlon, 1987; Williams, 1988; Bertram *et al.*, 1992, las tierras raras son incorporadas dentro del hueso mineral por el agua de los poros durante la diagénesis temprana.

El objetivo del presente trabajo es el conocimiento de la mineralogía y composición geoquímica de los huesos y dientes fósiles de los mastodontes (*Tetralophodon longirostris*) de Batallones 1, 2 y 5, así como los cambios diagenéticos que en ellos tienen lugar.

Situación geológica

La sucesión estratigráfica del Cerro de los Batallones es característica de la denominada Unidad Intermedia del Mioceno, que aflora con continuidad y en general con disposición horizontal a lo largo de toda la Cuenca de Madrid (Calvo *et al.*, 1989). Los materiales que forman el cerro están constituidos esencialmente por carbonatos, margas, arenas micáceas, arcillas verdes y rosadas, depósitos de sepiolita y nódulos de sílex (fig. 1).

Para Pozo *et al.* (2004), en la parte superior del cerro, se distinguen tres unidades que, de base a techo, son las siguientes:

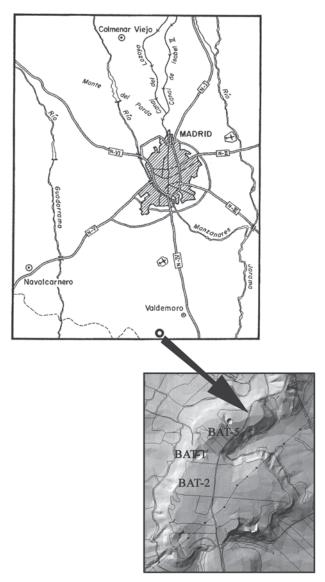


Fig. 1.—Situación geográfica de los yacimientos.

- Unidad I: constituida por unos 5 m de lutitas magnésicas bentoníticas, acumuladas en un lago alcalino con aguas ricas en magnesio.
- Unidad II: compuesta por una sucesión de depósitos de hasta 9 m de espesor de lutitas sepiolíticas y ópalos, desarrollados en el margen de un lago salino con períodos de exposición subaérea.
- Unidad III: formada por carbonatos, margas y sedimentos siliciclásticos que alcanzan más de 5 m de espesor.

Los cambios mineralógicos y litológicos observados en estas tres unidades indican el paso de un margen lacustre salino-alcalino a depósitos palustres edafizados y finalmente a sedimentos lacustrespalustres de agua dulce.

Por otra parte, los depósitos que rellenan los huecos donde aparecen los restos de vertebrados son posteriores y muy similares a los de la unidad III (Pozo y Calvo, 2004).

Las características sedimentarias de estos materiales indican que el relleno se produjo por entradas sucesivas de material clástico, debido a arroyadas episódicas y los materiales clásticos más gruesos se acumularon de forma gravitacional. Los carbonatos que aparecen se formaron por precipitación en etapas en que el fondo de las cavidades quedaron encharcadas. Estos depósitos son característicos de un ambiente lacustre somero-palustre.

Material y métodos

El material seleccionado corresponde a 9 costillas de mastodonte (*Tetralophodon longirostris*) del nivel superior de los yacimientos Batallones 1, 2 y 5, dos esmaltes y dos dentinas del mismo taxón de Batallones 1 y 2. Los restos de Batallones 1 no fueron recogidos *in situ* por lo que no se tiene la certeza de que procedan del nivel superior, aunque en los niveles inferiores, hasta el presente, no se ha encontrado ningún fósil atribuible a mastodonte. También se han analizado las mismas piezas de elefante actual (*Loxodonta africana*) para comparar la mineralogía y la geoquímica del material óseo y así intentar reconstruir los procesos diagenéticos acaecidos.

Los tres tipos de tejidos óseos de las muestras presentan un comportamiento diagenético diferente, siendo las costillas y las dentinas más sensibles a las variaciones en la composición química que los esmaltes (Toyoda y Tokomani, 1990).

El estudio petrográfico de las muestras se realizó mediante microscopía óptica de luz polarizada. Para ello se prepararon un total de 16 láminas delgadas de material óseo fósil y actual. Para discriminar las fases minerales carbonáticas, las muestras se tiñeron selectivamente con alizarina roja y ferricianuro potásico, de acuerdo con el método de Lindhol y Finkelman (1972).

El estudio de las características microtexturales y mineralógicas de las muestras se ha hecho mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis EDX del Servicio de Microscopía Electrónica del Museo Nacional de Ciencias Naturales. Las observaciones se efectuaron sobre superficies de fractura fresca de pequeñas muestras de material óseo, cubiertas de una película de oro.

Las distintas fases minerales de los componentes de las muestras se han identificado mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro Philips modelo PW 1710, del Laboratorio de DRX del Museo Nacional de Ciencias Naturales, equipado con monocromador de grafito, y utilizando la radiación Cu Ka. Los registros de los difractogramas se han estudiado con el programa PLV v. 2.01 (Martín Ramos, 1994).

El índice de cristalinidad de los apatitos óseos se ha calculado mediante difractogramas de rayos X, tomando los picos (202), (300), (211) y (112) localizados entre 30° y 35° 2q (Person *et al.*, 1995).

Se han realizado análisis geoquímicos de 13 muestras de material óseo fósil y 3 de actual. Los elementos mayoritarios y traza (20 en total) se han obtenido por fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) mediante el espectrómetro EXTRA-II de Rich & Seifert (Germany) de la Universidad Autónoma de Madrid.

Por último, con los datos obtenidos se ha hecho un tratamiento estadístico multivariante (análisis de componentes principales) utilizando el programa SPSS v.13.0.

Resultados

Los huesos fósiles de los vertebrados contienen en su interior cavidades de distinto tamaño donde los minerales diagenéticos se depositan. Estos minerales neoformados (calcita, óxidos de Fe, pirita, etc.) se pueden examinar por medio de técnicas petrográficas y deducir a partir de ellos las condiciones ambientales existentes durante la litificación, que muchas veces no se aprecian en los sedimentos circundantes. La alteración de la composición original de los huesos fósiles ofrece un registro suplementario de la evolución de las condiciones físico-químicas de los fluidos intersticiales (Barker *et al.*, 1997).

Las concentraciones de ciertos elementos en huesos fósiles pueden ser muy diferentes de sus concentraciones iniciales. Estos elementos son incorporados dentro del hueso fósil principalmente por tres mecanismos: a) sustituciones isomorfas del apatito. Pueden ocurrir cambios por sustitución iónica dentro de la estructura cristalina del apatito óseo sin llegar a afectarla (Newesely, 1989); b) formación de minerales secundarios por precipitación en los poros y cavidades medulares (Molleson, 1990). Para Lucas y Prévôt (1991), los huesos porosos son más susceptibles a la transformación degradativa que los dientes, ya que estos últimos son más densos y están protegidos por el esmalte; c) acumulación de minerales por procesos mecánicos en los poros y fracturas de los huesos por compactación de los sedimentos adyacentes (Kyle, 1986).

El estudio de la mineralogía y textura del cemento de las cavidades óseas resulta de gran utilidad para la reconstrucción de la historia diagenética de los huesos fósiles (Merino, 2000). Las secciones delgadas son indispensables en Petrología para el estudio de las rocas, como así ha sido en este caso para la identificación de la mineralogía y textura de las muestras.

Los análisis de láminas delgadas del material óseo, correspondiente a las costillas de *Tetralopho*-

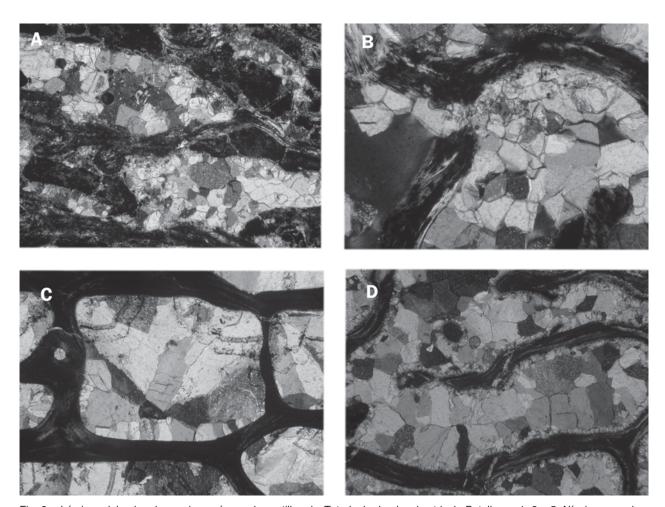


Fig. 2.—Láminas delgadas de secciones óseas de costillas de *Tetralophodon longirostris* de Batallones 1, 2 y 5. Nícoles cruzados. A) estructura mineral formada por apatito y calcita rellenando los huecos. Sección longitudinal, Batallones 1. B) detalle de la sustitución de apatito por calcita. Sección transversal, Batallones 1. C) calcita rellenando un canal de Havers. Sección transversal, Batallones 2. D) se observa una pérdida de la estructura histológica por la precipitación de calcita en el hueso. Sección transversal, Batallones 5.

don longirostris del yacimiento Batallones 1 muestran que su estructura histológica original está en general bien preservada (fig. 2A), aunque en algunas zonas aparece alterada por sustituciones de la mineralogía del hueso por cristales de calcita (fig. 2B). Se observa la zona extrema del hueso cortical o compacto, que forma una masa sólida con espacios solo perceptibles al microscopio óptico, una zona interna de hueso trabecular o esponjoso, integrado por numerosas laminillas óseas o trabéculas y, por último, se aprecia la cavidad medular.

Los canales de Havers del hueso fósil están rellenos en unos casos de calcita, otros de sedimento margoso, que se depositó por un mayor aporte energético del medio, y otros de ambos materiales.

Los signos diagenéticos del cemento de calcita muestran que los huesos inicialmente fueron enterrados a poca profundidad, lo que correspondería con un medio vadoso, en el que se formó un cemento micrítico discontinuo. Posteriormente estos huesos pasaron a una fase de cementación freática que pertenecería a una zona saturada activa, donde se formaron cristales de calcita en mosaico y *drusy* que rellenan completamente el poro. Por último, y siguiendo con la historia diagenética de estos huesos, se podría pensar que pasaron a una zona subaérea, produciéndose una disolución del cemento y dando lugar a poros en el centro de los canales de Havers, que están parcialmente rellenos por cristales.

En las muestras de costillas fósiles de *Tetralophodon longirostris* de Batallones 2 y 5 (figs. 2C y 2D) se aprecia que la textura del cemento calcítico de las cavidades es la misma que la de Batallones 1.

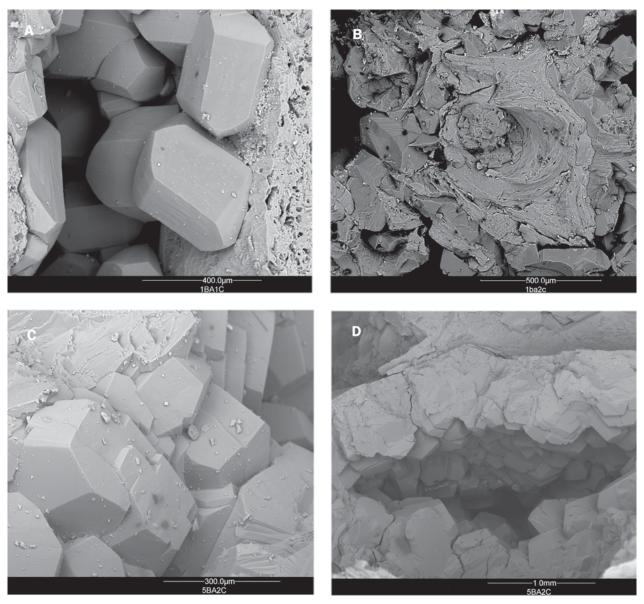


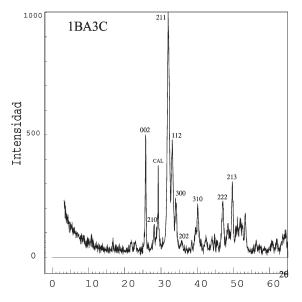
Fig. 3.—Imágenes de MEB de costillas de *Tetralophodon longirostris* de los yacimientos de Batallones 1 y 5. A) Detalle de cristales de calcita en un poro (Batallones 1). B) Vista general de un canal de Havers relleno de calcita (Batallones 1). C) Cristales de calcita rellenando totalmente un poro de costilla de Batallones 5. D) Canal de Havers relleno parcialmente de calcita (Batallones 5).

En algunas zonas de estas costillas las estructuras originales tampoco están bien preservadas, llegando incluso a conectarse algunos canales de Havers.

El microscopio electrónico de barrido (MEB) muestra la estructura interna del hueso fósil, así como la morfología de los cristales de calcita de neoformación (fig. 3) y de otros minerales que rellenan los poros. En los canales de Havers se aprecian las fibras de colágeno mineralizado.

Un examen de los difractogramas de las muestras óseas actuales revela que la fase mineral predominante es el hidroxiapatito o fosfato cálcico-hidróxido (Ca₅(PO₄)₃(OH)), tanto en el esmalte como en la dentina y la costilla. En cuanto a las muestras fósiles de los tres yacimientos, el hidroxiapatito es el componente mineral principal de los esmaltes y la francolita (carbonato fluorapatito) de las dentinas y costillas (fig. 4). En estas últimas muestras se aprecian picos pertenecientes a minerales contaminantes como la calcita y minerales arcillosos.

La cristalinidad del apatito se ha utilizado para diferenciar el grado de diagénesis de las piezas fósi-



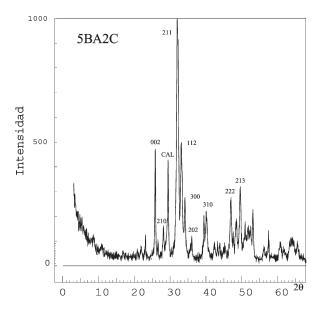


Fig. 4.—Difractogramas de RX, correspondientes a costillas de mastodontes de los yacimientos Batallones 1 (1BA3C) y 5 (5BA2C). La francolita es el componente mineral mayoritario, aunque también aparecen picos de calcita (CAL).

les. Este incremento de la agudeza de los picos de las reflexiones ha sido atribuida a un cambio iónico con el flúor (Périnet *et al.*, 1975), un incremento en el tamaño del cristal del hueso mineral (Hassan *et al.*, 1977), disolución del hueso y reprecipitación de este apatito (Kyle, 1986), aumento del tamaño de los cristales o recristalización (Schoeninger *et al.*, 1989) y a una influencia del agua ambiental (Tuross *et al.*, 1989).

Diversos autores como Blumental *et al.* (1975), Bonar *et al.* (1983), Sillen (1986), Tuross *et al.* (1989), Astibia *et al.* (1990) y Bartsiokas y Middleton (1991) utilizaron distintas reflexiones para el cálculo del índice de cristalinidad (IC).

Se ha calculado este índice de cristalinidad (IC) según la metodología propuesta por Person *et al*. (1995) de las muestras actuales y fósiles de los tres yacimientos.

Las intensidades relativas y anchuras de los picos de los difractogramas de rayos X de los esmaltes muestran un alto desarrollo cristalográfico. El índice de cristalinidad del esmalte actual es más bajo (0,71) que el de los fósiles (0,99 para Batallones 1 y 0,80 para Batallones 2). Lo mismo ocurre con las dentinas, donde el IC de la actual es 0,13 y el de las fósiles es 0,41 y 0,49 para Batallones 1 y 2 respectivamente. También se ha calculado este valor para las costillas por tener un tejido más poroso que los esmaltes y dentinas. La muestra actual tiene el IC más bajo (0,10) que las fósiles. Las medias del IC

de las muestras de costillas de Batallones 1, 2 y 5 dan como resultado: 0,39, 0,45 y 0,48 respectivamente, lo que demuestra un importante incremento cristalino para las dentinas y costillas fósiles respecto a las actuales.

Los análisis geoquímicos de las muestras óseas proporcionan una información muy valiosa sobre los cambios composicionales que han sufrido después de su enterramiento. Estos cambios afectan al contenido de la mayoría de los elementos que los forman. Como el hidroxiapatito es algo inestable en el medio sedimentario, el ion hidroxilo suele quedar sustituido por otros iones. Estudios realizados por Newesely (1989), Piepenbrink (1989) y Michel et al. (1995), entre otros, demuestran que es común que se produzcan algunos reemplazamientos isomórficos dentro de su estructura. Las estructuras cristalinas de los minerales y las propiedades de los iones determinan en gran parte la incorporación de los elementos a los minerales y, por tanto, influyen enormemente en su comportamiento geoquímico.

Los análisis geoquímicos de las muestras se han realizado por TXRF. Los resultados se muestran en la tabla 1, después de ser normalizados respecto al Ca. Se han determinado un total de 20 elementos: Ca, P, Al, Cl, S, K, Si, Fe (elementos mayoritarios) y Ti, V, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Br, Sr, U y Ba (elementos traza).

El análisis de las muestras actuales nos es útil para comparar su composición primaria original con las

Tabla 1.—Resultados de los análisis de las muestras por TXRF (wt % versus Ca)

	P	Al	Cl	S	K	Si	Fe	Ti	V	Mn
ELFE	67,0321	7,2078	1,2216	0,3095	0,3004	0,0001	0,0348	0,0072	0,0001	0,0017
ELFD	63,9057	6,8791	1,0259	0,1966	0,1270	0,0001	0,0214	0,0044	0,0022	0,0010
ELFC	61,5191	6,7554	3,7775	0,9785	1,2037	0,0001	0,0264	0,0051	0,0040	0,0037
1BAE	61,0000	6,8035	1,0337	0,2432	0,1455	0,0001	0,0066	0,0027	0,0034	0,0064
1BAD	60,0028	7,6779	0,2561	1,5667	0,1163	0,0001	0,0183	0,0000	0,0182	0,0333
1BAIC	33,4098	7,2820	0,0601	0,6307	0,4203	0,9201	1,0784	0,0416	0,0132	0,0131
1BA2C	30,8552	6,3511	0,0947	0,6720	0,0795	0,0001	0,2509	0,0054	0,0105	0,0045
1BA3C	46,0423	5,7269	0,3010	0,5408	0,1226	0,0001	0,1402	0,0087	0,0057	0,0065
2BAE	62,0381	7,1295	0,5838	0,4736	0,0641	0,0001	0,0081	0,0037	0,0086	0,0049
2BAD	55,1866	4,8321	0,2445	0,5073	0,0609	0,0001	0,0104	0,0025	0,0074	0,0136
2BA1C	43,2381	6,1420	0,3237	0,6180	0,0609	0,0001	0,0156	0,0023	0,0108	0,0172
2BA2C	37,9085	5,8816	0,4609	0,5587	0,0841	0,0003	0,0182	0,0152	0,0056	0,0628
2BA3C	47,6875	6,4998	0,1475	0,4228	0,0160	0,0001	0,0115	0,0062	0,0089	0,0337
5BA1C	51,3825	7,4211	0,2544	0,6401	0,0494	0,2108	0,0572	0,0080	0,0061	0,0113
5BA2C	55,1119	7,5067	0,2417	1,7113	0,0559	0,7734	0,3081	0,0071	0,0139	0,0750
5BA3C	45,1800	6,8701	0,4474	0,7478	0,0577	0,2448	0,0251	0,0126	0,0085	0,0287
	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Br	Sr	U	Ba	
ELFE	0,0051	0,0033	0,0427	0,0001	0,0006	0,0001	0,1535	0,0010	0,0103	
ELFD	0,0042	0,0026	0,0363	0,0006	0,0001	0,0007	0,1621	0,0097	0,0001	
ELFC	0,0053	0,0047	0,0479	0,0010	0,0036	0,0017	0,1079	0,0031	0,0165	
1BAE	0,0036	0,0016	0,0172	0,0131	0,0054	0,0010	0,2227	0,0192	0,0879	
1BAD	0,0051	0,0015	0,0123	0,0632	0,0048	0,0102	0,3203	0,0135	0,1544	
1BAIC	0,0042	0,0025	0,0165	0,0307	0,0254	0,0049	0,7871	0,0805	0,1171	
1BA2C	0,0043	0,0020	0,0155	0,0245	0,0136	0,0083	0,3191	0,0345	0,1550	
1BA3C	0,0040	0,0023	0,0173	0,0431	0,0103	0,0099	0,3690	0,0454	0,1078	
2BAE	0,0026	0,0012	0,0139	0,0360	0,0036	0,0019	0,6501	0,0480	0,0996	
2BAD	0,0038	0,0025	0,0088	0,0767	0,0001	0,0062	0,4100	0,0388	0,0682	
2BA1C	0,0036	0,0025	0,0136	0,0447	0,0053	0,0080	0,3813	0,0205	0,1485	
2BA2C	0,0040	0,0030	0,0115	0,0242	0,0050	0,0021	0,3651	0,0304	0,3512	
2BA3C	0,0038	0,0017	0,0087	0,0478	0,0045	0,0074	0,3800	0,0225	0,1443	
5BA1C	0,0029	0,0015	0,0106	0,0478	0,0046	0,0109	0,2763	0,0183	0,1335	
5BA2C	0,0040	0,0034	0,0250	0,0566	0,0048	0,0118	0,2856	0,0163	0,1403	
5BA3C	0,0048	0,0028	0,0144	0,0520	0,0065	0,0099	0,2730	0,0155	0,1198	

ELFE: Esmalte de elefante actual.

ELFD: Dentina de elefante actual. ELFC: Costilla de elefante actual.

Batallones 1

1BAE: Esmalte de mastodonte. 1BAD: Dentina de mastodonte. 1BA1C: Costilla de mastodonte. 1BA2C: Costilla de mastodonte. 1BA3C: Costilla de mastodonte. Batallones 5

5BA1C: Costilla de mastodonte. 5BA2C: Costilla de mastodonte. 5BA3C: Costilla de mastodonte.

Batallones 2

2BAE: Esmalte de mastodonte. 2BAD: Dentina de mastodonte. 2BA1C: Costilla de mastodonte. 2BA2C: Costilla de mastodonte. 2BA3C: Costilla de mastodonte.

muestras fósiles y determinar el enriquecimiento o pérdida de elementos que han sufrido éstas. Para establecer estos cambios composicionales se han realizado diagramas de relación entre los elementos que componen las muestras óseas actuales y las fósiles.

En el caso de los esmaltes que, en principio, por tener una estructura compacta y, por tanto, resistente a los cambios químicos deberían conservar mejor la composición original, como se observa en la figura 5A sufren cambios composicionales destacados. Hay una pérdida generalizada de los elementos mayoritarios en los esmaltes fósiles, respecto al actual, salvo el S que en Batallones 2 presenta un pequeño enriquecimiento. Los elementos traza como el titanio, níquel, cobre y cinc, muestran una pérdida composicional en las muestras. El resto de elementos tienen una anomalía positiva, especialmente significativa para el vanadio y el arsénico.

Por tanto, se podría decir que la composición química de los esmaltes de Batallones 1 y 2 es muy

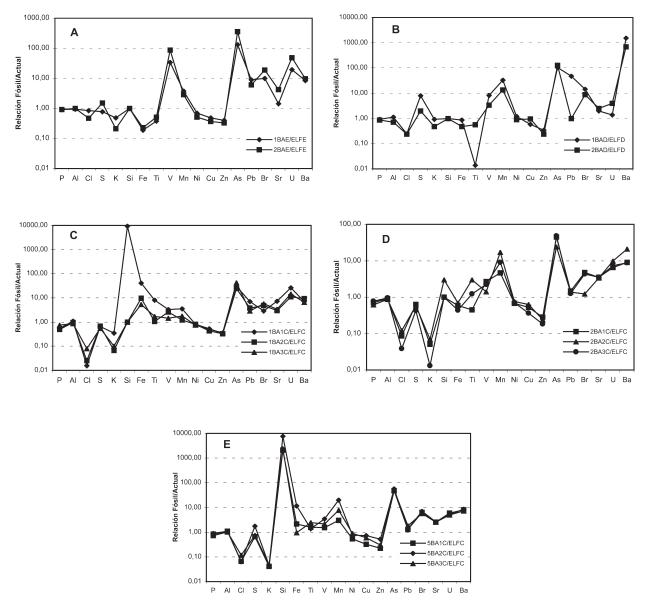


Fig. 5.—Diagramas de los componentes de las muestras óseas. A) esmaltes de Batallones 1 y 2. B) dentinas de Batallones 1 y 2. C) costillas de Batallones 1. D) costillas de Batallones 2. E) costillas de Batallones 5.

parecida, salvo en el caso del azufre, en que hay una ganancia en Batallones 2 respecto a Batallones 1.

En cuanto a las dentinas, que texturalmente son intermedias entre el esmalte y el hueso, se observa una ligera pérdida de elementos mayoritarios en los dos yacimientos anteriormente mencionados, siendo algo más acusada para el cloro (fig. 5B). Hay que exceptuar el azufre, que experimenta un incremento apreciable en ambos casos. Sólo tres elementos minoritarios (Ti, Cu y Zn) sufren pérdidas en las dentinas. En el resto de elementos se aprecia incre-

mentos, especialmente importantes en el caso del As y Ba. De esto se deduce que las dentinas de ambos yacimientos presentan una notable semejanza composicional.

Las costillas son más porosas y permeables y, por tanto, más susceptibles a las transformaciones químicas del hidroxiapatito. Presentan una pérdida generalizada de los elementos mayoritarios en los tres yacimientos, respecto a la muestra actual tomada como referencia (figs. 5C, 5D y 5E) exceptuando el caso del Si que presenta una importante ganancia

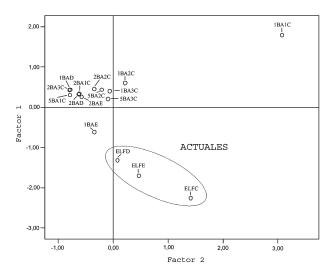


Fig. 6.—Distribución de las muestras actuales y fósiles de Batallones 1, 2 y 5 resultante del análisis de los componentes principales.

en Batallones 5 y en una de las muestras de Batallones 1 (1BA1C) y el Fe que se observa una ganancia en Batallones 1 y 5. En el caso de los elementos traza, sólo el Ni, Cu, y Zn sufren pérdidas diagenéticas, presentando el resto de elementos, en general, ganancias en las muestras de los tres yacimientos.

Se ha aplicado un análisis de componentes principales (ACP) a todos los elementos que constituyen las muestras analizadas (tabla 1). Se diferencian claramente dos grupos (fig. 6): el primer grupo incluye las muestras actuales y el segundo las muestras fósiles de los tres yacimientos. La muestra 1BA1C perteneciente a una costilla de mastodonte de Batallones 1 no se incluye claramente en ninguno de los dos grupos por tener un alto contenido en algunos elementos como K, Si, Fe, Ti, Sr y U.

Discusión

La observación de la microestructura del hueso fósil permite determinar su estado de conservación. En las muestras fósiles de Batallones 1, 2 y 5 la microestructura ósea original está en general bien preservada, aunque en algunas zonas del hueso aparece sustituida por calcita que ha precipitado a través del agua subterránea. La textura de este cemento calcítico es semejante en los tres yacimientos.

El análisis mineralógico mediante DRX muestra que el hidroxiapatito original de las dentinas y costillas fósiles ha sido sustituido por francolita (carbonato fluorapatito), mientras que en los esmaltes su fase mineral predominante sigue siendo el hidroxiapatito. El esmalte al ser más denso y resistente a los
cambios químicos, permanece inalterado durante la
fosilización (Carlson, 1990). Por el contrario, las
dentinas y las costillas sufren cambios mineralógicos importantes durante los procesos diagenéticos.

Del estudio de las reflexiones de rayos X de las dentinas y costillas actuales y fósiles se podría estimar que las muestras actuales están pobremente cristalizadas, mientras que las fósiles presentan un mayor grado de cristalinidad. Sin embargo, el esmalte actual muestra un alto grado de cristalinidad, que aumenta al fosilizar. Estas diferencias están motivadas por las distintas estructuras cristalográficas que poseen.

El análisis de componentes principales realizado a los elementos constituyentes de las muestras, en base a los dos factores discriminantes principales, ha permitido agrupar los fragmentos óseos actuales por un lado y las muestras fósiles de los tres yacimientos por el otro. Estas dos agrupaciones quedan definidas por sus características composicionales, en las que hay que destacar la pérdida generalizada en las muestras fósiles de los elementos mayoritarios y de algunos elementos traza como Ni, Cu y Zn, así como Ti en esmaltes y dentinas. El resto de elementos traza presentan, en general, una ganancia en todas las muestras. Esto indica que los yacimientos objeto de estudio han tenido una misma historia diagenética. Es significativo el enriquecimiento de arsénico en todo el material óseo fósil. El elevado contenido de este elemento tendría su explicación en su alto enriquecimiento por causas naturales en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid (Hernández y Fernández, 2002). Para estos autores, los contenidos elevados de arsénico se asocian con concentraciones importantes de vanadio en las aguas subterráneas, elemento que, por otra parte, también presenta elevadas concentraciones en las muestras, especialmente en los esmaltes fósiles.

Conclusiones

El estudio de los restos óseos de los yacimientos Batallones 1, 2 y 5 pone de manifiesto que han sufrido importantes cambios mineralógicos y geoquímicos en su composición después de su enterramiento. Los afloramientos tienen la misma la edad y ambiente sedimentario y en los tres se ha preser-

vado bien la estructura histológica original de los dientes y huesos fósiles.

La fase mineral tanto en las muestras actuales como en los esmaltes fósiles es el hidroxiapatito, pero éste ha sido sustituido por francolita (carbonato fluorapatito) en las dentinas y costillas fósiles. La calcita es el principal mineral autigénico que rellena los poros de los huesos de los mastodontes.

El índice de cristalinidad (IC) de las muestras fósiles es mayor que el de las actuales, por lo que se deduce que en el proceso de fosilización se produce un incremento en el tamaño del cristal del apatito.

Los contenidos de los elementos químicos de las muestras actuales y fósiles de los yacimientos de Batallones son significativamente diferentes. Cada tejido tiene un comportamiento distinto ante los procesos diagenéticos. Así, las costillas y dentinas son más susceptibles a estos cambios que los esmaltes, aunque éstos también los sufren significativamente. Los elementos mayoritarios P, Al, Cl y K acusan una pérdida respecto a las muestras actuales. El Si se mantiene composicionalmente en esmaltes y dentinas, pero en las costillas presenta un enriquecimiento generalizado. Por el contrario, los elementos traza muestran en general una ganancia, salvo el Ni, Cu y Zn que manifiestan una pérdida generalizada y el Ti en esmaltes y dentinas.

Un estudio estadístico, basado en el cálculo de componentes principales, en el que se han considerado los principales elementos constitutivos de las muestras, confirma lo expuesto a lo largo del trabajo y es que los tres yacimientos han tenido una misma historia diagenética.

AGRADECIMIENTOS

Nuestro agradecimiento a: Ramón Fernández Ruiz, del Laboratorio de TXRF/ICP-MS/XRDC de la Universidad Autónoma de Madrid, Rafael González Martín, del Laboratorio de Difracción de Rayos X del MNCN (CSIC), Manuel Castillejo y José Manuel Hontoria, del MNCN (CSIC) y Laura Tormo Cifuentes, del Laboratorio de Microscopía del MNCN (CSIC). Este trabajo ha sido financiado por el proyecto: CGL 2005-03900/BTE del Ministerio de Educación y Ciencia.

Referencias

Astibia, H., Herrero, J. M. y Elorza, J. J. (1990). An example of petrographic microscopy and X-Ray diffraction techniques as tools in vertebrate taphonomic analysis of some Spanish fossil material. *Com. Reunión Tafonomía Fosilización*, 27-39.

Barker, M. J., Clarke, J. B. y Martill, D. M. (1997). Mesozoic reptile bones as diagenetic windows. *Bull. Soc. Géol. France*, 168: 535-545.

- Bartsiokas, A. y Middleton, A. P. (1991). Characterization and dating of recent and fossil bone by X-ray diffraction. *J. Archaeol. Sci.*, 17: 63-72.
- Berreteaga, A., Badiola, A., Astibia, H., Pereda Suberbiola, X., Elorza, J., Etxebarría, N. y Álvarez, A. (2004). Estudio geoquímica de fósiles de vertebrados de varias localidades del Cretácico superior y Paleógeno de los Pirineos occidentales. *Geogaceta*, 36: 171-174.
- Bertram, C. J., Elderfield, H., Aldridge, R. J. y Conway Morris, S. (1992). ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd and REEs in Silurian phosphatic fossils. *Earth Planet. Sci. Letters*, 113: 239-249.
- Blumenthal, N. C., Betts, F. y Posner, A. S. (1975). Effect of carbonate and biological macromolecules on formation and properties of hydroxyapatite. *Calcif. Tiss. Res.*, 18: 81-90.
- Bonar, L. C., Roufosse, A. H., Sabine, W. K., Grynpas, M. D. y Glimcher, M. J. (1983). X-ray diffusion studies of the crystallinity of bone mineral in newly synthesized and density fractionated bone. *Calcif. Tiss. Int.*, 35: 202-209.
- Calvo, J. P., Ordóñez, S., García del Cura, M. A., Hoyos, M., Alonso, A., Sanz, E. y Rodríguez Aranda, J. P. (1989). Sedimentología de los complejos lacustres miocenos de la Cuenca de Madrid. *Acta Geol. Hisp.*, 24: 281-298.
- Carlson, S. J. (1990). Vertebrate dental structures. En *Skeletal biomineralization: patterns, processes and evolutionary trends* (J. G. Carter, ed.). Vol. I. Van Nostrand Reinhold, New York, 531-556.
- Denys, C., Williams, C. T., Dauphin, Y., Andrews, P. y Fernández-Jalvo, Y. (1996). Diagenetical changes in Pleistocene small mammal bones from Olduvai Bed I. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 126: 121-134.
- Elorza, J., Astibia, H., Murelaga, X. y Pereda-Suberbiola, X. (1999). Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Laño, Iberian Peninsula): microstructural, petrological and geochemical features. *Cretaceous Res.*, 20: 169-187.
- Hassan, A. A., Termine, J. D. y Haynes, C. V. (1977). Mineralogical studies on bone apatite and their implications for radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 19: 364-374.
- Henderson, P., Marlow, C. A., Molleson, T. I. y Williams, C. T. (1983). Patterns of chemical change during fossilization. *Nature*, 306: 358-360.
- Hernández, M. E. y Fernández, L. (2002). Presencia de arsénico de origen natural en las aguas subterráneas del acuífero detrítico del Terciario de Madrid. *Bol. Geol. Miner.*, 113 (2): 119-130.
- Kyle, J. H. (1986). Effect of post-burial contamination on the concentrations of major and minor elements in human bones and teeth. The implications of palaeodietay research. *J. Archaeol. Sci.*, 13: 403-416.
- Lécuyer, C., Bogey, C., García, J. P., Grandjean, P., Barrat, J. A., Floquet, M., Bardet, N. y Pereda Suberbiola, X. (2003). Stable isotope composition and rare Herat element contento f vertebrate remains from the

- Late Cretaceous of northern Spain (Laño): dit the environmental record survive? *Palaeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.,* 193: 457-471 (y Corrigendum, *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.,* 196: 427-428).
- Lindholm, R. C. y Finkelman, R. B. (1972). Calcite staining: semicuantitative determination of ferrous iron. *J. Sed. Petrol.*, 42: 239-245.
- Lucas, J. y Prévôt, L. E. (1991). Phosphates and fossil preservation. En *Taphonomy. Releasing the data locked in the fossil record* (P. A. Allison y D. E. G. Briggs, ed.). Plenum Press, 389-409.
- Martín Ramos, J. D. (1994). *PLV. Programa para la interpretación de diagramas de polvo*. D-legal M-11719. Registro 08605.
- Merino, L. (2000). Mineralogía y geoquímica del esqueleto de mamíferos del Neógeno español. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 245 pp.
- Michel, V., Ildefonse, P. y Morin, G. (1995). Chemical and structural in *Cervus elaphus* tooth enamels during fossilization (Lazaret cave): a combined IR and XRD Rietveld analysis. *App. Geochem.*, 10: 145-159.
- Molleson, T. I. (1990). The accumulation of trace metals in bone during fossilization. En *Trace Metals and Fluoride in Bones and Teeth* (N. D. Priest y F. L. Van de Vyver, ed.), CRC Press, 341-365.
- Morales, J., Alcalá, L., Álvarez-Sierra, M. A. y col. (2004). Paleontología del sistema de yacimientos de mamíferos miocenos del Cerro de los Batallones, Cuenca de Madrid. *Geogaceta*, 35: 139-142.
- Morales, J., Capitán, J., Calvo, J. P. y Sesé, C. (1992). Nuevo yacimiento de vertebrados del Mioceno superior al Sur de Madrid (Cerro Batallones, Torrejón de Velasco). *Geogaceta*, 12: 77-80.
- Newesely, H. (1989). Fossil bone apatite. *App. Geochem.*, 4: 233-245.
- Périnet, G., Lafont, R. y Petit-Maire, N. (1975). Premiers résultats concernants les essais de fossilisation d'un ossement en laboratoire. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 280: 1531-1533.
- Person, A., Bocherens, H., Saliège, J. F., Paris, F., Zeitoun, V. y Gérard, M. (1995). Early diagenetic evolu-

- tion of bone phosphate: an X-ray diffractometry analysis. *J. Archaeol. Sc.*, 22: 211-221.
- Piepenbrink, H. (1989). Examples of chemical changes during fossilisation. *App. Geochem.*, 4: 273-280.
- Pozo, M. y Calvo, J. P. (2004). Mineralogía y geoquímica isotópica de facies carbonáticas del Cerro de los Batallones (Cuenca de Madrid). Implicaciones paleoambientales. *Macla*, 2: 31-32.
- Pozo, M., Calvo, J. P., Silva, P. G., Morales, J., Peláez-Campomanes, P. y Nieto, M. (2004). Geología del sistema de yacimientos de mamíferos miocenos del Cerro de los Batallones, Cuenca de Madrid. *Geogaceta*, 35: 143-146.
- Schoeninger, M. J., Moore, K. M., Murray, M. L. y Kingston, J. D. (1989). Detection of bone preservation in archaeological and fossil samples. *App. Geochem.*, 4: 281-292.
- Sillen, A. (1986). Biogenic and diagenetic Sr/Ca in Plio-Pleistocene fossils of the Omo Shungura Formation. *Paleobiology*, 12: 311-323.
- Subirà, M. E., Safont, S. y Malgosa, A. (1996). The role of zinc in diet reconstruction and its diagenesis. *TD News Taphonomy and Diagenesis Newsletter*. Special issue. Résumés 3ème Conf. Internationale sur la Diagenèse de l'Os. Paris, 5: 60.
- Toyoda, K. y Tokonami, M. (1990). Difusión of rareearth elements in fish teeth from deep-sea sediments. *Nature*, 345: 607-609.
- Tuross, N., Behrensmeyer, A. K., Eanes, E. D., Fisher, L. W. y Hare, P. E. (1989). Molecular preservation and crystallographic alterations in a weathering sequence of wildebeest bones. *App. Geochem.*, 4: 261-270.
- Williams, C. T. y Marlow, C. A. (1987). Uranium and thorium distribution in fossil bones from Olduvai Gorge, Tanzania and Kanam, Kenya. *J. Archaeol. Sci.*, 14: 297-309.
- Williams, C. T. y Potts, P. J. (1988). Element distribution maps in fossil bones. *Archaeometry*, 30 (2): 237-247.

Recibido el 3 de octubre de 2006 Aceptado el 16 de noviembre de 2006