

Biomarcadores, flora y fauna de la base de la serie de Venta Micena (Orce, Granada). Información paleoambiental.

Biomarkers, flora and fauna of the bottom of Venta Micena section (Orce, Granada). Palaeoenvironmental information.

J.E. Ortiz⁽¹⁾, T. Torres⁽¹⁾, M. Valle⁽²⁾, M. Lucini⁽¹⁾, F.J. Llamas⁽¹⁾

⁽¹⁾ Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas de Madrid. C/Ríos Rosas 21, 28003 Madrid. e-mail: jeortiz@dinge.upm.es

⁽²⁾ Dpto de Paleontología, Fac. de Ciencias. Universidad de Salamanca. Pza de la Merced s/n. 37008, Salamanca.

ABSTRACT

The information provided by the biomarkers extracted from the sediments recovered in the bottom of Venta Micena stratigraphic section, together with pollen data and supported by studies about its fauna (ostracodes and vertebrates), indicate that this area was constituted in a low-saline and shallow lacustrine-palustrine environment with stagnant waters surrounded by high-plants (pinacea and dicotyledoneus) under warm and arid climatic conditions.

Key-words: biomarkers, palinology, Venta Micena, Guadix-Baza basin.

Geogaceta, 34 (2003), 171-174
ISSN:0213683X

Introducción

Se definen como biomarcadores aquellas "moléculas fósiles" que, constituidas por carbono, hidrógeno y otros elementos, tienen su origen en lo que en un tiempo fueron organismos vivos. Están presentes en las rocas y sedimentos y sus estructuras son similares o presentan mínimas transformaciones respecto a las moléculas orgánicas de los seres vivos de las que proceden. Por ello, el análisis de la materia orgánica de los sedimentos para seleccionar biomarcadores proporciona una valiosa información acerca de su procedencia, ambiente deposicional y características hidrológicas del medio.

Bajo esta perspectiva, se presentan los datos obtenidos en la muestra VMS-1, ubicada en la base de la sección de Venta Micena. Asimismo, estos resultados se comparan con la información procedente del análisis polínico, y de las asociaciones de ostrácodos y mamíferos.

La sección de Venta Micena (Fig. 1) se sitúa en el sector este de la cuenca de Guadix-Baza (sector de Cúllar-Baza), en el extremo nororiental de la provincia de Granada. Se trata de una cuenca intramontañosa enmarcada en el sector central de las Cordilleras Béticas rellena por materiales de origen fluvio-lacustre durante el Plioceno y Cuaternario. Esta

sección se encuentra al pie de un abanico aluvial (Torres *et al.*, en prensa) denominado Abanico Aluvial de Orce. Cerca de la base de la sección se encuentra el yacimiento de Venta Micena-1, descubierto en 1976 por Gibert, Sánchez y Agustí (Agustí, 1987). La primera referencia aparece en la Tesis Doctoral de Peña (1979) asignándole una edad de Pleistoceno medio. Posteriormente, numerosos autores han publicado trabajos sobre la fauna de este yacimiento entre los que se encuentran: Moyà Solà *et al.* (1981), Gibert *et al.* (1983), Agustí *et al.* (1984) y Martínez (1992), atribuyéndolo al Pleistoceno inferior.

La muestra objeto de este estudio (VMS-1) se sitúa 0.5 metros por debajo del yacimiento, en un nivel constituido por lutitas y margas con abundantes restos orgánicos: gasterópodos, ostrácodos y plantas carbonizadas. Recientemente, Torres *et al.* (1997) y Ortiz *et al.* (2000) dataron este nivel aplicando el método de análisis de racemización de aminoácidos a gasterópodos y ostrácodos, en 983 ± 83 y 1095 ± 55 ka, respectivamente. El techo de la sección se ha datado en 468 ± 54 ka (sin publicar).

Con el fin de facilitar la interpretación de los resultados, hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones sobre los biomarcadores seleccionados en este trabajo.

1-La predominancia de una cadena de *n*-alcanos en una muestra indicaría el origen de la materia orgánica; se diferencian tres grandes grupos: a) plantas superiores terrestres: con predominio de cadenas de con más de 25 átomos de carbono; b) macrofitas acuáticas, con cadenas comprendidas entre 21 y 25 átomos de carbono; c) plantas inferiores (algas y microorganismos), con predominio de cadenas con menos de 21 átomos de carbono.

Dentro de los tres grupos principales se pueden diferenciar, con más detalle, distintos orígenes y aportes mayoritarios de la materia orgánica en función de la longitud de la cadena del *n*-alcano predominante. Las cadenas de 29 y 27 carbonos, como *n*-alcanos mayoritarios, se consideran derivadas de árboles y plantas leñosas (Cranwell, 1987); algunos autores indican que la cadena de *n*-alcanos con 29 átomos de carbono es predominante en sedimentos que derivan de árboles de hoja caduca (Engel y Macko, 1993). Cuando predominan las cadenas de 31 carbonos se considera que la materia orgánica fue originada, en su mayor parte por aporte de plantas de ribera, hierbas y vegetación de pantano (Cranwell, 1987; Ficken *et al.*, 2000).

2-Para determinar el origen de la materia orgánica se emplea un índice que re-

sulta de dividir la abundancia de *n*-alcanos de cadenas superiores a 24 átomos de carbono entre la abundancia de *n*-alcanos de cadenas inferiores a 23 átomos de carbono.

3-Ficken *et al.* (2000) proponen el índice Paq como un sistema de aproximación a la valoración de los aportes de los tipos de macrofitas al sedimento; consiste en medir la abundancia relativa de las cadenas de 23 y 25 carbonos, características de macrofitas flotantes y subacuáticas, frente a las cadenas de 29 y 31, características de plantas terrestres: $Paq = (c23 + c25) / (c23 + c25 + c29 + c31)$. De este modo, definen tres intervalos que diferencian el origen de la materia orgánica: inferiores a 0.1 (plantas terrestres), 0.1-0.4 (macrofitas emergentes) y 0.4-1 (macrofitas subacuáticas y flotantes).

4-La relación Pristano/Fitano (Pr/Ph) determina las condiciones ambientales (óxica-anóxica) que existían en la masa de agua en el momento de la deposición de los sedimentos (Didyk *et al.*, 1978). 5-El índice Pr/c17 con valores inferiores a 0.5 indica la existencia de aguas bien oxigenadas mientras que en turberas y ciénagas el ratio supera la unidad (Lijmbach, 1975). Para valores intermedios se supone la alternancia de ambos ambientes.

6-Las *n*-metil-cetonas, en general, proceden de la degradación microbiana de los correspondientes alcanos o de la beta-oxidación de los correspondientes *n*-alcanos y *n*-alquenos (Arpino *et al.* 1970; Simoneit y Mazurek, 1979).

El azufre orgánico indica actividad bacteriana, normalmente ligada a ambientes anaerobios.

7-El kaureno-15 y el filocladeno (kaureno-16), están ligados a coníferas de las familias Podocarpaceae, Araucariaceae y Cupresaceae (Noble *et al.*, 1985; Brophy *et al.*, 2000) o Cistaceae (Angelopoulos *et al.*, 2001).

8-En general, un contenido alto de gammacerano en sedimentos continentales indicará ambientes altamente reductores en condiciones hipersalinas (ten Haven *et al.*, 1985, Moldovan *et al.*, 1985, Adam *et al.*, 1993, Peters y Moldovan, 1993; Huang y Pearson, 1999) aunque también se puede emplear como indicador de estratificación en la columna de agua con el desarrollo de una lámina anaerobia en su base.

9-El α y β amyryn son constituyentes de las ceras de las dicotiledóneas (Chaffee *et al.*, 1986).

10-En general la presencia de vitamina E se asocia a aportes de plantas oleaginosas (Delgado-Zamarreño *et al.*, 2001).

Compuestos	Fracción	Ión
<i>n</i> -alcanos	A	57
<i>n</i> -metil-cetonas	A y B	58
Azufre	A	63
kaureno-15 y filocladeno	A	257
gammacerano	A	191
ácido dehidroabiético	B	239
α y β Amyryn	C	218
Vitamina E	C	430

Tabla I.- Identificación de los diferentes compuestos en cada fracción con su ión característico.

Table I.- Identification of the different compounds in each fraction with its base peak.

11-La presencia de ácido dehidroabiético en medios lacustres está ligada inequívocamente al aporte de resinas de coníferas (Pereira *et al.*, 1982).

Metodología

Para el análisis palinológico se separaron 10 g de sedimento. La preparación de la muestra consistió en un lavado y disgregación previos para, a continuación, hacer un ataque con HCl y HF con el objeto de eliminar tanto carbonatos como silicatos. Posteriormente se procedió a realizar una acetilación, para hacer "visibles" al microscopio los pólenes del Cuaternario, una oxidación y un tratamiento álcali. Después se eliminó la materia mineral por medio de un calentamiento en presencia de HCl seguido de una centrifugación, desechando el sobrenadante para, por último, pasar a la concentración de los palinomorfos y su montaje en placas que se estudiaron al microscopio.

Para el estudio de la fauna de invertebrados (ostrácodos) se recogió una muestra de aproximadamente 3 kg, que fue tamizada en húmedo a 250 μ m y estudiada bajo una lupa binocular y microscopio, éste último para observar las impresiones musculares de los ostrácodos

La muestra recogida para el estudio de la materia orgánica se analizó por cromatografía de gases con detector selectivo de masas siguiendo el protocolo del LEB descrito en Lucini *et al.* (2000). 42 gramos de muestra se trituraron hasta un diámetro de partícula de 1 mm y se introdujeron en un cartucho de fibra de cuarzo. Para la extracción de la materia orgánica se usó diclorometano (DCM)-metanol (MeOH), de calidad para análisis de trazas, en la proporción 2:1 (v/v). El montaje de extracción consta de: soxhlet (250 ml), refrigerante de columna, matraz de vidrio (500 ml), manta calefactora con regulador de potencia y agitador magnético.

Dada la complejidad de los compo-

nes de cualquier muestra, se procedió a la separación de tres fracciones con el objeto de la aislar grupos de compuestos orgánicos en función de su polaridad. Para ello se realizó una cromatografía líquida en columna empleando gel de sílice y alúmina como fase estacionaria a la que se añadió la muestra disuelta en diclorometano y tres disolventes con distintas polaridades, de menor (hexano) a intermedia (diclorometano-hexano al 80%) y mayor polaridad (metanol) para separar las tres fracciones (A, B y C).

Las tres fracciones se analizaron en un cromatógrafo Hewlett-Packard 6890 Series y detector selectivo de masas Hewlett-Packard 5973 con corriente de helio y una columna HP-5MS. El detector utilizado fue un. En este equipo se introdujo un programa de condiciones de análisis puesto a punto por el LEB. Los análisis se estudiaron empleando el programa Data Analysis de Hewlett-Packard que contiene la biblioteca Wiley.

Resultados y discusión

La identificación de los biomarcadores seleccionados se realizó en los cromatogramas de las diferentes fracciones a partir de su ión característico (tabla 1). Las áreas de cada pico en el cromatograma, fueron corregidas por el peso de la muestra en base seca (secada durante 24 horas a 50°C), de modo que las áreas quedan expresadas en área/gramo de muestra.

Los índices resultantes del análisis de materia orgánica están en la tabla 2. A continuación se compararán los resultados de otros estudios (vertebrados, invertebrados) realizados en la base de dicha sección con los resultados del análisis polínico y los valores de los índices y ratios de biomarcadores orgánicos.

El estudio polínico realizado en la muestra VMS-1 muestra una gran riqueza en restos algales, destacando dos géneros: Spirogrina y Zygnema, ambos de la fami-

lia Zygnemataceae que corresponden a algas no marinas indicativas de aguas dulces estancadas, someras y más o menos mesotróficas cuya temperatura media de crecimiento oscila entre 15° y 20° C, ligadas a aguas expuestas a la radiación solar directa (primavera) necesaria para la explosión de este tipo de flora. Hay también otros restos algales en cantidad importante y algún grano de polen esporádico de gramíneas y *Pinus*, así como numerosas esporas fúngicas.

Las especies de ostrácodos que aparecen en este nivel, mayoritariamente *Ilyocypris bradyi* Sars, junto con *Candona neglecta* Sars, *Candona* cf. *bituncata* Carbonnel, *Cyprideis torosa* (Jones) y *Herpetocypris reptans* (Baird) también indican la existencia de una masa de agua de escasa salinidad con aportes de aguas carbonatadas (De Deckker, 1981).

La ausencia de azufre biogénico y gammacerano y el alto índice Pr/Ph (1.67) indican que la masa de agua que se instaló en la que se depositaron los sedimentos fue somera, con predominio de condiciones oxidantes (cf. Didyk *et al.*, 1978; ten Haven *et al.*, 1985, Moldovan *et al.*, 1985, Adam *et al.*, 1993, Killops y Killops, 1993; Peters y Moldovan, 1993; Huang y Pearson, 1999), al igual que en la interpretación a partir del estudio polínico. Además, el hecho de que el ratio Pr/c17 supere la unidad (1.15) también indica unas condiciones tranquilas-aguas estancadas de acuerdo con Lijmbach (1975).

El contenido total de n-metil-cetonas de este nivel es alto, lo que confirma que las condiciones fueron muy oxidantes, ya que, en general, están ligadas a la oxidación bacteriana según Arpino *et al.* (1970), Simoneit y Mazurek (1979) y Cranwell (1985, 1987).

El alto ratio de cadenas largas sobre cadenas cortas de alcanos (7.75) conjuntamente con el predominio de cadenas de n-alcanos de 29 y 31 átomos de carbono, indican que el aporte de vegetación correspondía a plantas superiores, en concreto a plantas leñosas (c29) (Engel y Macko, 1993) o hierbas, plantas de ribera y vegetación pantanosa (c31) (Cranwell, 1987; Ficken *et al.*, 2000). No obstante, el contenido en n-alcanos con un número bajo de carbonos, en concreto 17, que derivan de algas y microorganismos (Cranwell, 1987), es significativo. Asimismo, el índice Paq (0.21) indica la existencia, aunque no muy importante, de macrofitas emergentes (cf. Ficken *et al.*, 1998).

En lo que respecta al aporte de plantas superiores, la ausencia de kaureno-15 y filocladeno, que indican aportes de

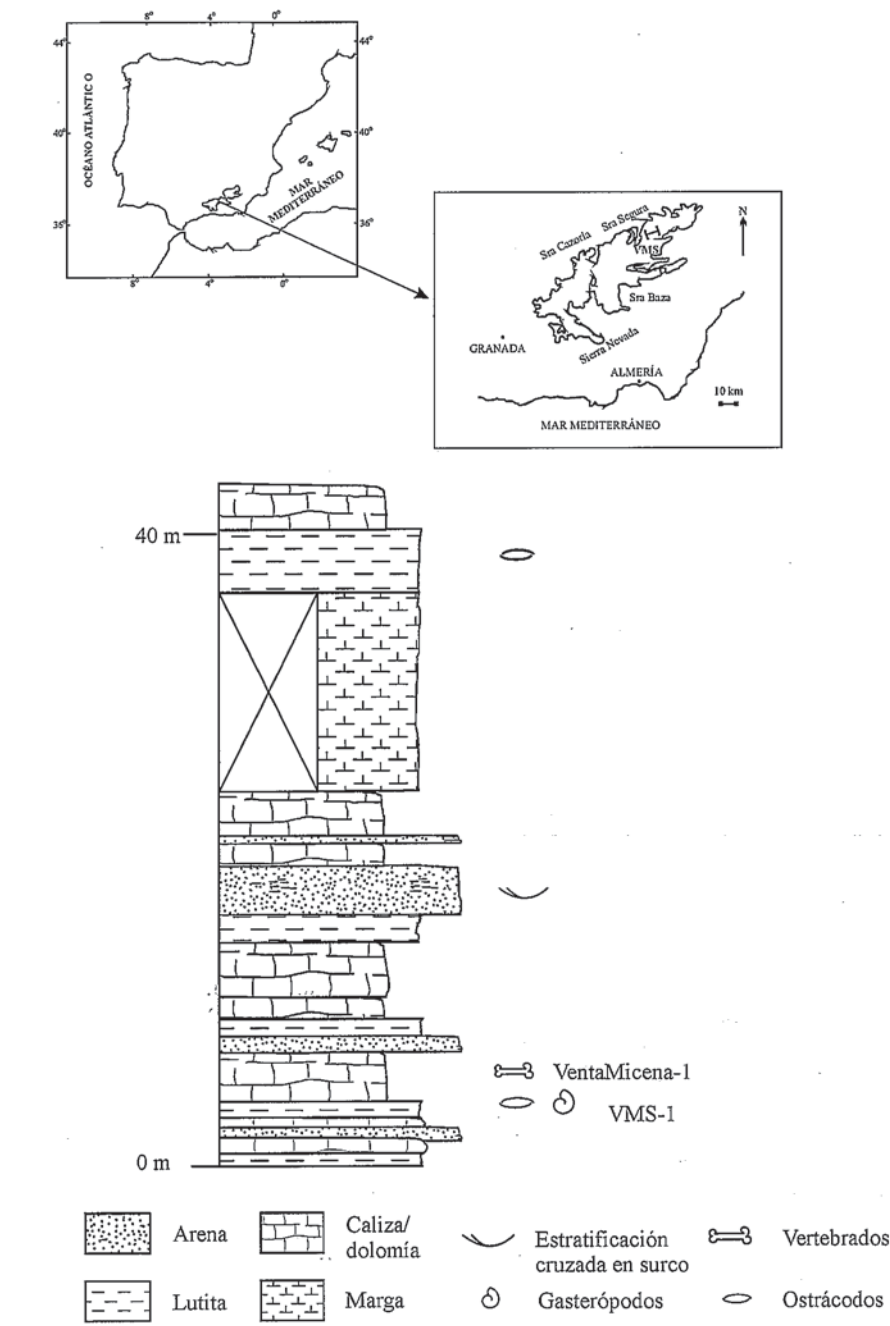


Fig. 1.- Situación y características de la sección de Venta Micena (modificado de Anadón *et al.*, 1987).

Fig. 1.- Location and characteristics of Venta Micena stratigraphic section (modified from Anadón *et al.*, 1987).

gimnospermas (Cupresáceas, Podocarpáceas, Araucariáceas, Cistáceas) (cf. Simoneit, 1977; Noble *et al.*, 1985; Brophy *et al.*, 2000; Angelopoulo *et al.*, 2001), y la presencia de ácido dehidroabiético, que se encuentra en la resina de coníferas (cf. Pereira *et al.*, 1982), indica que el aporte de materia orgánica procedía seguramente de pináceas, lo que concuerda con la presencia de pólenes de *Pinus*. La presencia de α y β amyrin también indica la existencia de dicotiledóneas (cf. Chaffee *et al.*, 1986). Sin em-

bargo no había plantas oleaginosas (ausencia de vitamina E).

La información obtenida a partir de estos resultados coincide con los datos aportados a partir del estudio geoquímico de ostrácodos del sector este de la cuenca de Guadix-Baza por Ortiz (2000) ya que este nivel se depositó dentro del 2º Gran Período Cálido y Árido del Pleistoceno.

También coincide con los datos aportados por los mamíferos del yacimiento de Venta Micena: los micromamíferos (Sesé, 1994), entre los que se incluye el

Cad. pred. <i>n</i> -alcanos	<i>n</i> -alcanos (<i>n</i> >24)/ <i>n</i> -alcanos (<i>n</i> <23)	Indice Paq	Pr/c17	Pr/Ph	<i>n</i> -metil- cetonas	α Amiryn	β Amiryn	Ac. dehidroabiético
29-31	7.75	0.21	1.15	1.68	2245343	17618	2843	27404

Tabla II.- Biomarcadores en la muestra VMS-1 de la sección estratigráfica de Venta Micena.

Table II.- Biomarkers in sample VMS-1 from Venta Micena stratigraphic section.

puercoespín (*Hystrix*) reflejan un clima cálido; de los macromamíferos (Martínez, 1992) se deducen unas características climáticas cálidas, similares a las existentes en las sabanas africanas.

Conclusiones

La información proporcionada por la geoquímica orgánica (biomarcadores) de una muestra recogida en la base de la sección estratigráfica de Venta Micena, conjuntamente con los datos polínicos y estudios de la fauna, indican que se depositó en un ambiente lacustre-palustre somero de baja salinidad, con aguas tranquilas y rodeado, principalmente, por plantas superiores (pináceas y dicotiledóneas). Todo ello desarrollado bajo unas condiciones climáticas cálidas y áridas.

Agradecimientos

El Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular ha sido financiado por la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos. El estudio ha estado subvencionado por el proyecto EQUIP (F14W/CT96/0031) de la Unión Europea y el proyecto Paleoclima (703381) financiado por el Consejo de Seguridad Nuclear y la Empresa Nacional de Residuos Radiactivos

Referencias

- Adam, P., Schmid, J.C., Mycke, B., Strazielle, C., Connan, J., Huc, A., Riva, A. y Albrecht, P. (1993): *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3395-3419.
- Agustí, J. (1987): *Paleont. i Evol. Memoria especial* 1, 3-9.
- Agustí, J., Anadón, P., Gibert, J., Julià, R., Martín-Suárez, E., Menéndez, E., Moyà-Solà, S., Pons-Moyà, J., Rivas, P. y Toro, I. (1984): *Paleont. Evol.* 18, 19-37.
- Anadón, P., Julià, R., De Deckker, P., Rosso, J.-C. y Söulié-Marsche, I. (1987): *Paleont. Evol.* Memoria especial 1, 35-72.
- Angelopoulou, D., Demetzos, C. y Perdetzoglou, D. (2001): *Biochem. System. Ecol.* 29, 405-415.
- Arpino, P., Albrecht, P., Ourisson, G. (1970): *C. R. Acad. Sci., Ser. D* 270, 1760-1763.
- Brophy, J.J., Goldsack, R.J., Wu, M.Z., Fookes, C.J.R. y Forster, P.I. (2000): *Biochem. System. Ecol.* 28, 563-578.
- Cranwell, P.A. (1985): *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1545-1551.
- Cranwell, P.A. (1987): *Org. Geochem.* 11, 513-527.
- Chaffee, A.L., Hoover, D.S., Johns, R.B. y Schweighardt, F.K. (1986): En Johns, R.B. (Ed.) *Biological markers in the sedimentary record*. Elsevier, Amsterdam, 311-345.
- De Deckker, P. (1981): *Hydrobiologia*, 81, 131-144.
- Delgado-Zamarreño, M.M., Bustamante-Rangel, M., Sánchez-Pérez, A. y Hernández-Méndez, J. (2001): *Journal of Chromatography* 935, 77-86.
- Diddy, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. y Eglinton, G. (1978): *Nature*, 272, 216-222.
- Engel, M.H. y Macko, S. A. (1993): *Organic geochemistry. Principles and Applications*. Plenum Press, 861 pp.
- Ficken, K. J., Li, B., Swain, D.L. y Eglinton, G. (2000): *Org. Geochem.*, 31, 745-749.
- Gibert, J., Agustí, J. y Moyà-Solà, S. (1983): *Paleont. i Evol.* Publicación especial, 12 pp.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J. y Sinninghe Damsté, J.S. (1987): *Nature*, 300, 641-643.
- Huang, H. y Pearson, M.J. (1999): *Org. Geochem.* 30 (11), 1455-1470.
- Killops, S.D. y Killops, V.J. (1993): *An introduction to organic geochemistry*. Longman Scientific and Technical: 265 pp
- Lijmbach, G.W.M. (1975): *Proc. 9th World Pet. Congr.* 2, 357-369.
- Lucini, M., Torres, T., Llamas, J.F., Canoira, L., Ortiz, J.E. y García de la Morena, M.A. (2000): *Geogaceta*. 28, 93-96.
- Martínez, B. (1992): En Gibert, J. (Ed): *Presencia humana en el Pleistoceno inferior de Granada y Murcia. Proyecto Orce-Cueva Victoria (1988-1992)*: 21-85.
- Moldovan, J.M., Seifert, W.K. y Gallejos, E.J. (1985): *A.A.P.G. Bulletin* 69, 1255-1268.
- Moyà-Solà, S., Agustí, J., Gibert, J. y Pons-Moyà J. (1981): *Paleont. i Evol.*, XVI, 39-53.
- Noble, R., Knox, J., Alexander, R. y Kagi, R. (1985): *J. Chem. Soc., Chem Soc.* 1038, 32-33.
- Ortiz, J.E. (2000): Tesis Doctoral, Univ. Politécnica de Madrid, 563 pp
- Ortiz, J.E., Torres, T., Llamas, J.F., Canoira, L., García-Alonso, P., García de la Morena, M.A. y Lucini, M. (2000): *Geogaceta*, 28, 109-112.
- Peña, J.A. (1979): Tesis doctoral. Univ. de Granada, 160 pp.
- Pereira, W.E., Rostad, C.E., Taylor, H.E. y Klein, J.M. (1982): *Environ. Sci. Technol.*, 16, 387-396.
- Peters, K.E. y Moldovan, J.M. (1993): *The Biomarker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, New Jersey, 363 pp.
- Simoneit, B.R.T. (1977): *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 463-476.
- Simoneit, B.R.T. y Mazurek, M. A. (1979): *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project XLVII*, 565-570.
- Torres T. Llamas J. Canoira L. García-Alonso P. García-Cortés A. y Mansilla H. (1997): *Org. Geochem.* 26, 85-97.
- Torres, T., Ortiz, J.E., Soler, V., Reyes, E., Delgado, A., Valle, M., Llamas, J.F., Cobo, R., Julià, R., Badal, E., García de la Morena, M.A., García-Martínez, M.J., Fernández-Gianotti, J., Calvo, J.P., Cortés, A. (en prensa): *Estudios Geol.*