

# Geoquímica de tierras raras y fosfogénesis en un engolfamiento marino del Cretácico Tardío-Paleoceno de Patagonia, Provincia del Chubut, Argentina

Ana María Fazio<sup>1</sup>, Liliana Norma Castro<sup>1,\*</sup> y Roberto Adrián Scasso<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Geológicas-IGEBA, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón II, C.P. C1428EHA, C.A. Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, C.A. Buenos Aires, Argentina.

\*lil@gl.fcen.uba.ar

## RESUMEN

Se analizaron los elementos mayores y elementos de las tierras raras (en inglés referidas como Rare Earth Elements, REE) en muestras de concreciones de fosfatos autigénicos de la Formación Lefipán, Chubut, Patagonia, Argentina (de edad cretácica tardía-paleocena). El presente estudio geoquímico se realizó con el objeto de revelar los procesos que condujeron a la formación de las concreciones bajo las condiciones paleoambientales y diagenéticas de los sedimentos. Para ello se realizó un análisis estadístico por componentes principales (conocido en inglés como Principal Component Analysis, PCA) aplicado a los datos composicionales de las concreciones. Este análisis factorial determinó que los componentes asociados a minerales detriticos ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ ) se diferencian de los que constituyen las facies autigénicas ( $P_2O_5$  y  $CaO$ ), indicando una alta correlación interna entre los componentes de ambos grupos, a excepción del Mn y K. La presencia de glauconita autigénica conteniendo abundante K y la alta movilidad del Mn en ambientes marinos justifican este comportamiento anómalo para ambos elementos.

Los diseños de las abundancias de REE normalizadas a la lutita postarqueana australiana promedio (PAAS, Post-Archaean Australian Shale) son ligeramente convexos, compatibles con ambientes marinos costeros de tipo estuaríco y también con procesos de diagénesis temprana en presencia de concentraciones elevadas de hierro. Esta abundancia de Fe en aguas porales fue probablemente originada por una intensa meteorización química en el continente bajo condiciones de clima templado-cálido y húmedo, y quedó manifestada con la abundancia de pátinas y cementos ferruginosos en las rocas de la Formación Lefipán. En las concreciones zonadas se evidencia un mayor contenido de REE en la periferia de las mismas y una correlación entre el contenido en REE totales y el enriquecimiento en REE medianas. Este proceso se vincula con cambios posteriores al depósito que llevaron a la incorporación y fraccionamiento de REE a partir de los fluidos circulantes durante la diagénesis temprana. Por otra parte, los cambios en las condiciones de oxigenación y salinidad del depósito son evidenciados con anomalías variables de Ce, mientras que variaciones menores en anomalías de Y y La reflejan cambios en las condiciones de la diagénesis temprana.

**Palabras clave:** fosfogénesis, geoquímica, elementos de las tierras raras, estadística, análisis de componentes principales, Formación Lefipán, Argentina.

## ABSTRACT

*Major and rare earth elements (REE) in authigenic phosphatic concretions of the siliciclastic Lefipán Formation (Late Cretaceous – Paleocene of Chubut Province, Patagonia, Argentina) were analyzed. This geochemical study aimed to reveal the processes that led to the formation of the concretions under the particular paleoenvironmental and diagenetic conditions in the sediments. Statistical principal component analysis (PCA) was applied to the compositional data of the concretions. Two groups of elements with high internal correlation were classified from the PCA analysis: a first group associated with the clastic detritic components ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $TiO_2$ ), and a second group associated with the authigenic components ( $P_2O_5$  y  $CaO$ ). K and Mn plotted out of both groups. The abundance of K-rich authigenic glauconite and the high mobility of Mn justify this geochemical behavior. REE abundances, normalized to Post-Archean Australian Shale (PAAS) display slightly convex patterns, consistent with an estuarine coastal marine environment, and also with early diagenetic processes linked to high concentrations of dissolved Fe in pore water. The abundance of this metal in pore waters resulted in ferruginous cements and coated clasts in rocks of the Lefipán Formation, and was probably caused by intense chemical weathering on the continent under humid, temperate to warm climate. Zoned concretions show higher REE content in the outer layer and a correlation between total REE content and medium REE enrichment are also observed. This process is linked to post-depositional changes which led to incorporation and partition of REE from circulating fluids during the early diagenesis. Fluctuation in the Ce anomaly reveals variable oxygenation and salinity conditions. Minor changes in Y and La anomalies are the result of the early diagenesis.*

*Key words:* phosphogenesis, geochemistry, rare earth elements, statistics, principal component analysis, Lefipán formation, Argentina.

## INTRODUCCIÓN

La Formación Lefipán (Maastrichtiano-Paleoceno) está compuesta por areniscas y pelitas con intercalaciones de coquinas y conglomerados que se acumularon en ambientes estuáricos y deltaicos con fuerte influencia de mareas. Las barras y canales de los sistemasmareales son los depósitos que contienen las mayores concentraciones de fosfatos, generalmente en forma de concreciones rodeando trazas fósiles o reemplazando restos de organismos fósiles. En este trabajo se analiza la composición química de las concreciones fosfáticas, poniendo especial énfasis en la asociación de elementos de las tierras raras (REE, acrónimo proveniente de su definición en inglés rare earth elements) y en su distribución en las concreciones con zonalidad concéntrica, para demostrar que los procesos de fosfogénesis que tuvieron lugar en la Formación Lefipán fueron controlados por la composición específica de los fluidos porales presentes durante la diagénesis temprana. La composición de estos fluidos, a su vez, se relaciona con el ambiente sedimentario, el paleoclima y la paleogeografía de Patagonia durante el Maastrichtiano-Paleoceno.

## MARCO ESTRATIGRÁFICO

La asignación estratigráfica al Maastrichtiano-Paleoceno de la Formación Lefipán está fundamentada en la presencia de tres asociaciones de bivalvos y gastrópodos, la más antigua del Maastrichtiano y las otras dos del Paleoceno (Medina *et al.*, 1990; Medina y Olivero, 1994; Weidemeyer, 2009) y en el contenido palinológico de la uni-

dad subyacente, la Formación Paso del Sapo (Campaniano-Maastrichtiano; Papú *et al.*, 1988).

La Formación Lefipán es cubierta en forma discordante por un complejo volcánico Paleoceno denominado Complejo Volcánico-Piroclástico del Río Chubut Medio (Aragón y Mazzoni, 1997). Los fechamientos de K/Ar y  $^{40}Ar/^{39}Ar$  de la Ignimbrita Barda Colorada, parte del complejo mencionado, indican una edad entre Paleoceno tardío y Eoceno medio para el mismo (Archangelsky, 1974; Mazzoni *et al.*, 1991; Wilf *et al.*, 2003) acotando al Paleoceno la edad de la Formación Lefipán.

La Formación Lefipán forma parte de la megasecuencia más joven que rellenó la cuenca mesozoica de Cañadón Asfalto formada a partir de las condiciones tectónicas extensivas que prevalecieron en la Patagonia en esa época como resultado de la fragmentación del Gondwana y la apertura del Océano Atlántico (Uliana *et al.*, 1985). Alcanza unos 300 m de espesor en el área del Valle Medio del Río Chubut entre las localidades de Piedra Parada y Paso del Sapo, en donde muestra buenas exposiciones. El espesor aflorante de esta unidad disminuye rápidamente a partir de esta zona en todas direcciones, y principalmente debido a los acuñamientos de tipo estratigráfico y también a una posterior erosión de la sucesión. Los bancos se encuentran generalmente en posición horizontal, aunque hacia el oeste son frecuentes los corrimientos de bajo ángulo orientados E-O. La Formación Lefipán está compuesta por una sucesión epiclástica de fangolitas verdosas, castañas y negras, areniscas verdosas y amarillentas, conglomerados finos y coquinas. Son muy comunes las facies heterolíticas y los distintos tipos de estratificación cruzada en las areniscas, a menudo con mantos de fango, que evidencian la influencia

de mareas en la sedimentación de toda la sección. Las areniscas contienen a menudo glauconita o restos fosfáticos y existe una fauna moderadamente abundante de moluscos y niveles con restos vegetales bien preservados cerca del límite Cretácico-Terciario.

## PALEOCLIMA Y PALEOAMBIENTE SEDIMENTARIO

Tanto el Maastrichtiano como el Paleoceno fueron períodos de climas relativamente cálidos en Patagonia. Estudios palinológicos indican la existencia de condiciones tropicales a subtropicales y cuerpos de agua dulce para la Formación Paso del Sapo (Papú, 1988; Papú *et al.*, 1988) y un ambiente terrestre húmedo con vegetación exuberante durante la acumulación de la parte Maastrichtiana de la Formación Lefipán (Baldoni, 1992). En general, las floras del Paleoceno temprano de la Patagonia Norte y Central indican un clima cálido y húmedo con el desarrollo de manglares costeros y pantanos junto con bosques húmedos conteniendo angiospermas megatérmicas, con un promedio anual de temperatura mayor de 24 °C (Barreda y Palazzesi, 2007; ver también Iglesias *et al.*, 2007 y Palazzesi y Barreda, 2007). Los datos preliminares a partir de hojas recuperadas en la parte más alta del Maastrichtiano de la Fm. Lefipán sugieren una flora diversa en condiciones climáticas cálidas (Cúneo *et al.*, 2007) con abundantes hojas de palmeras Nipah (Barreda, com. pers. 2007).

El ambiente sedimentario asignado a la Formación

Lefipán ha sido considerado estuárico a marino somero con desarrollo de deltas (Olivero y Medina, 1994), y fluvial-estuárico a marino abierto para el conjunto de las formaciones Paso del Sapo y Lefipán (Spalletti, 1996). Posteriormente, Scasso *et al.* (2012) proponen un ambiente deltaico con dominio de mareas para la acumulación de la Formación Lefipán, que tuvo lugar en un gran engolfamiento orientado NO-SE conectado hacia el SE y E con el Océano Atlántico. Las secciones estudiadas se habrían ubicado a unos pocos kilómetros del borde de cuenca y por eso el tamaño de grano de los sedimentos es inusualmente grueso para lo que es típico de las facies de mareas.

Estudios recientes de la megaflora (Weidemeyer, 2009; Scasso *et al.*, 2012) indican que presenta distintas asociaciones que cubren el rango de ambientes marinos de salinidad normal hasta de aguas salobres. Otro tanto puede afirmarse de la asociación de trazas fósiles mientras que el análisis de facies indica la presencia de sedimentos deltaicos y agua dulce en ciertos intervalos.

## ÁREA DE ESTUDIO Y METODOLOGÍA

La zona de estudio comprende una serie de afloramientos ubicados al sudoeste del Macizo de Somún Curá, en el valle medio del río Chubut, cerca de las localidades de Paso del Sapo y Piedra Parada, en el área comprendida entre los paralelos 42°20' y 43°05' de latitud Sur y los meridianos 69°20' y 70°05' de longitud Oeste (Figura 1).

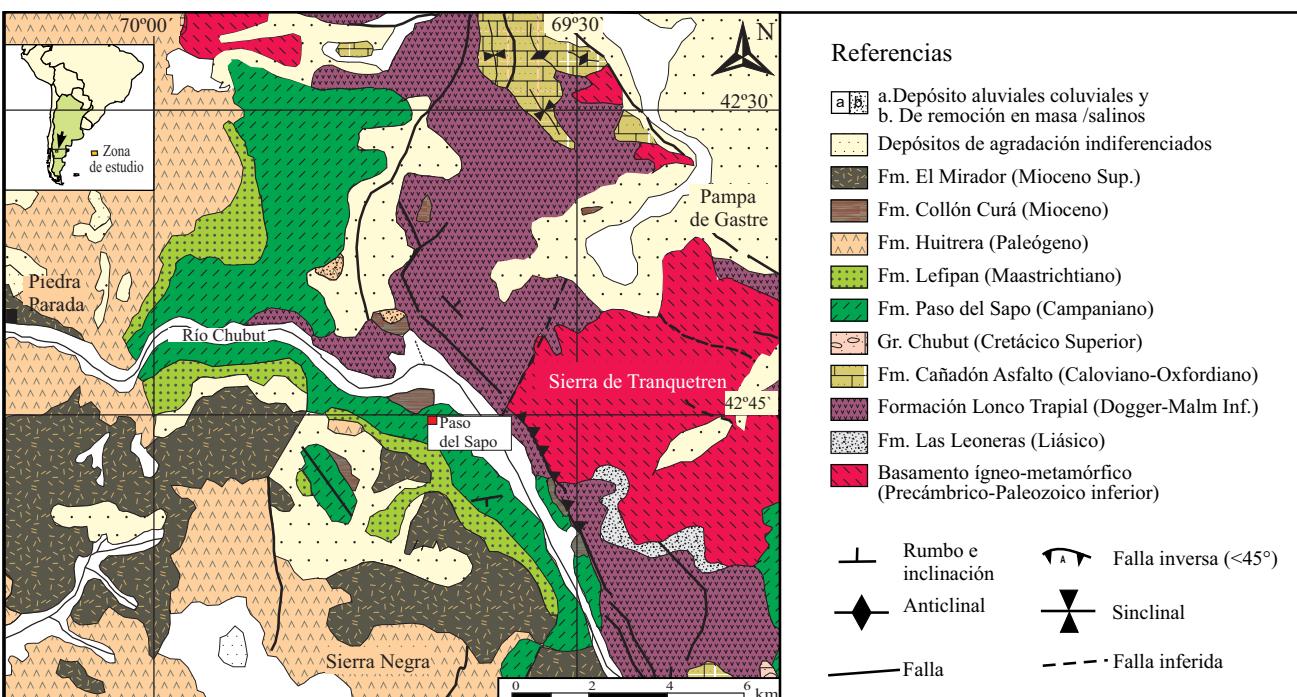


Figura 1. Mapa de localización de la zona de estudio. Se indican las características litológicas principales, el nombre y la ubicación de las muestras analizadas. Modificado de Lizuain y Silva Nieto (1996).

Tabla 1. Ubicación geográfica, edad, posición estratigráfica, litología de las muestras de la Formación Lefipán y su correspondiente paleoambiente sedimentario. Maastricht.: Maastrichtiano; CF: concreción fosfática. T1: niveles de concreciones fosfáticas sobre trazas fósiles *in situ* en bancos de areniscas bioturbadas; T2: conglomerados y coquinas con clastos intraformacionales de concreciones fosfáticas retrabajadas; T3: coquinas complejas asociadas a superficies transgresivas; T4: restos óseos de un esqueleto de plesiosaurio.

Muestra	Lat S, Long O	Edad	Posición estrat.	Litología	Paleoambiente
RD80	42°45'26", 69°44'01"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	CF en trazas (T1)	Techo de barra de desembocadura en delta con dominio de mareas.
RD90	42°46'32.00", 69°51'16.40"	Maastricht	Parte alta de la Fm.	CF en coquina, reemplazo de bivalvos, dientes de tiburón (T2)	Barras distales en un engolfamiento, ambiente marino transicional.
RD-92	42°45'26", 69°44'01"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	CF "in situ" sobre trazas fósiles (T1)	Techo de barra de desembocadura en delta con dominio de mareas.
PS7	42°49'22", 69°45'45"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	CF en trazas fósiles (T1)	Barra de desembocadura en delta con dominio de mareas.
PS8	42°49'22", 69°45'45"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	CF en coquinas con tubos de serpúlidos (T2)	Tempestitas en barras distales.
PS10	42°45'26", 69°44'01"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	Pelita	Baja energía, transicional a costa afuera, engolfamiento.
PS22	42°41'11", 69°51'48"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	CF en nivel fosfático (T2)	Tempestitas en el techo de barra de desembocadura.
PS30	43° 03'09", 69°20'37"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	CF en coquina con trigonias (T2)	Tempestita en barra costera.
PS33	43° 03'09", 69°20'36.90"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	CF en coquina con trigonias (T2)	Tempestita en barra costera.
QT6	42° 37'10", 69°59'54"	Límite K-T	Parte media de la Fm.	Coquina, localmente con CF (T3)	Complejo residual en superficie transgresiva.
QT6-1	42°37'10", 69°59'54"	Paleoceno	Parte alta de la Fm.	CF de hasta 20 cm de diámetro, con aureola carbonática (T1)	Complejo residual en superficie transgresiva.
QT6-2	42°37'10", 69°59'54"	Paleoceno	Parte alta de la Fm.	Pelita	Baja energía, transicional a costa afuera en engolfamiento.
QT6-3	42°37'10", 69°59'54"	Paleoceno	Parte alta de la Fm.	Arenisca glauconítica, tope de arenisca bioturbada de 8 m de espesor (T2)	Barra de desembocadura en delta con dominio de mareas.
QT6-4	42°37'10", 69°59'54"	Límite K-T	Parte media de la Fm.	Coquina fosfática (T3)	Complejo residual en superficie transgresiva.
SM200	42°41'10", 69°50'07"	Paleoceno	Parte alta de la Fm.	CF en areniscas glauconíticas intensamente bioturbadas (T1)	Barra de desembocadura en delta con dominio de mareas.
SM206	42°41'10", 69°50'07"	Paleoceno	Parte más alta de la Fm.	Areniscas finas, parcialmente concrecionadas, bien seleccionadas, no glauconíticas (T1)	Barra de desembocadura en delta con dominio de mareas.
SM208	42°41'10", 69°50'07"	Paleoceno	Parte más alta de la Fm.	Pelita roja	Relleno de canal mareal abandonado.
SM213	42°41'10", 69°50'07"	Paleoceno	Parte más alta de la Fm.	CF sobre trazas fósiles en areniscas potentes (T1)	Barra de desembocadura en delta con dominio de mareas.
SM214	42°41'10", 69°50'07"	Paleoceno	Parte más alta de la Fm.	Arenisca muy fina, limosa, en el techo del perfil (T1)	Barra de desembocadura en delta con dominio de mareas.
HPLE	43°02'58", 69°20'49"	Maastricht	Parte baja de la Fm.	Hueso de Plesiosaurio (T4)	Barra costera.

Los estudios de laboratorio se realizaron sobre muestras de niveles incluidos en perfiles columnares de detalle levantados en la zona (Ruiz *et al.*, 2005; Scasso *et al.*, 2012) como también en muestras procedentes de observaciones puntuales en distintas localidades de la zona, que muestran secciones parciales de la unidad (Tabla 1). Todos ellos fueron referidos al perfil principal de la Formación Lefipán (Figura 2), localizado en el Cañadón de la Ea. San Ramón, al sur del río Chubut, a lo largo de un camino que asciende a la Barda Colorada, comenzando en el punto a 42.6699°S, 69.8556°O y terminando a 42.6851°S, 69.8268°O (Ruiz *et al.*, 2005; Scasso *et al.*, 2012).

Las areniscas se estudiaron al microscopio mediante

cortes petrográficos y se analizó la fracción fangosa por Difracción de Rayos X (DRX) con un equipo Siemens D5000, con radiación de Cu ( $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ) y filtro curvo de grafito. Se estudió con mayor detalle la composición mineralógica de las areniscas fosfáticas.

Al igual que en algunas muestras de concreciones fosfáticas, se observaron zonaciones de diferentes tonos, y se muestrearon cada una de estas zonas diferentes (centro, medio y periferia) con la ayuda de un taladro eléctrico de mecha fina y cada una de éstas fue tratada como una muestra individual. Las concreciones analizadas de esta forma fueron definidas como PS30, PS33, QT6, QT6-1 y QT6-4. Las muestras seleccionadas para los análisis químicos

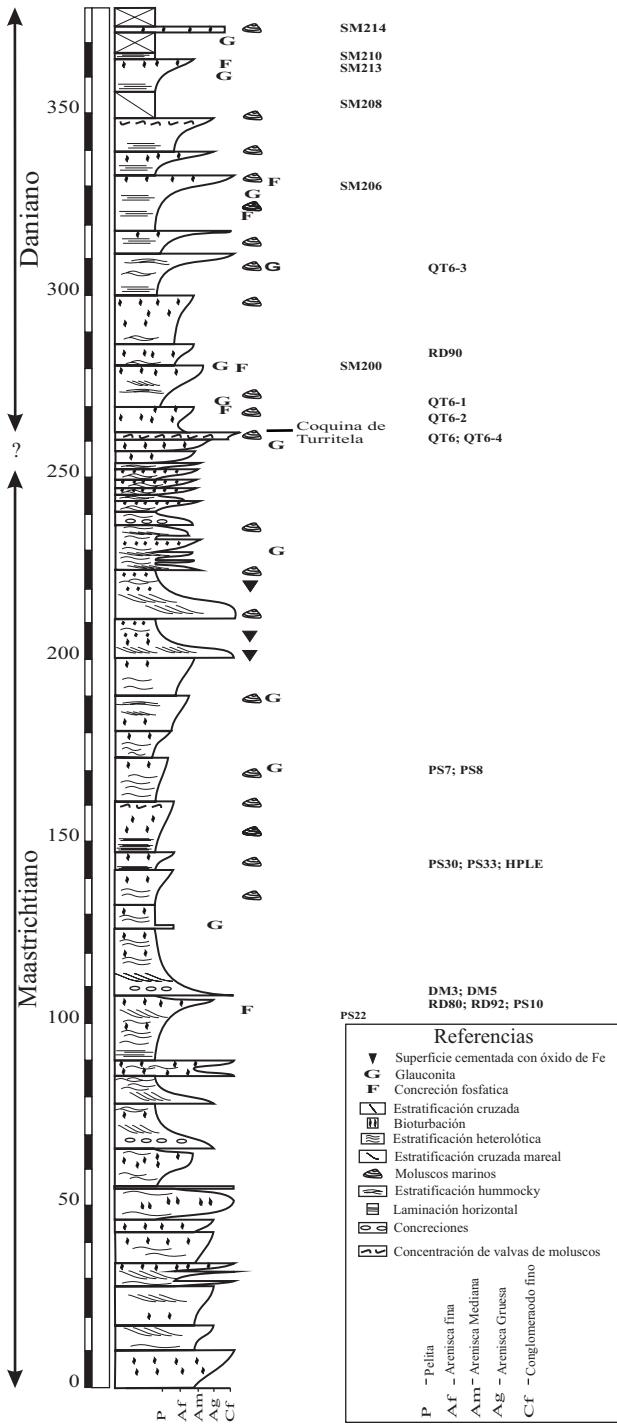


Figura 2. Perfil columnar de la Formación Lefipán en la Estancia San Ramón con la ubicación estratigráfica de las muestras analizadas. En la columna de la izquierda las muestras del perfil, en la de la derecha las muestras de otras localidades tal como se correlacionan con el perfil de Ea. San Ramón.

comprenden mayormente concreciones desarrolladas sobre trazas y restos de moluscos fósiles, un hueso de un reptil marino, así como limolitas y areniscas representativas de las rocas de caja.

Se realizaron las determinaciones de los elementos

mayores y REE, concentraciones que han sido resumidas en las Tablas 2 y 3. Las muestras fueron analizadas por la técnica de ICP-MS y efectuadas en los laboratorios comerciales Activation laboratories LTD (Ontario, Canadá) y por ICP-OES en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA, Argentina), siguiendo la metodología descrita por Fazio *et al.* (2007) y utilizando técnicas geoquímicas determinadas (Verma, 2012). Se realizó la determinación de CO<sub>2</sub> para muestras con contenidos superiores al 5% en peso, y en los demás casos, se reporta el contenido total de volátiles como pérdida por ignición a 1000 °C.

Los datos de REE se normalizaron con referencia a la lutita postarqueana australiana promedio (Post-Archean Australian Shale, PAAS; McLennan, 1989) y se calcularon las anomalías de Ce, Y, así como la relación La<sub>n</sub>/Nd<sub>n</sub> para evaluar la anomalía de La (Shields y Stille, 2002). Se incluyó también un parámetro adicional, descrito por Haley *et al.* (2004), para calcular la anomalía de los elementos REE medianos, el cual incluye los promedios de los elementos livianos, pesados y medianos, y que permite una buena evaluación del patrón de REE cuando se observan diseños convexos. En resumen, se definen para el cálculo los siguientes parámetros:

- 1) AnomCe:  $3\text{Ce}_n/(2\text{La}_n+\text{Nd}_n)$
- 2) AnomY:  $2\text{Y}_n/(\text{Dy}_n+\text{Ho}_n)$
- 3) AnomLa:  $\text{La}_n/\text{Nd}_n$
- 4) PromL, o promedio de REE livianos normalizados:  $(\text{La}_n+\text{Ce}_n+\text{Pr}_n+\text{Nd}_n)/4$
- 5) PromP, o promedio de REE pesados normalizados:  $(\text{Er}_n+\text{Tm}_n+\text{Yb}_n+\text{Lu}_n)/4$
- 6) PromM, o promedio de REE medianos normalizados:  $(\text{Eu}_n+\text{Gd}_n+\text{Tb}_n+\text{Dy}_n)/4$
- 7) AnomMed, o anomalía de elementos medianos:  $\text{PromM} / [(\text{PromL}+\text{PromP})/2]$

Asimismo se calcularon las relaciones La<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> y La<sub>n</sub>/Sm<sub>n</sub> siguiendo la metodología propuesta por Reynard *et al.* (1999) para evaluar el grado de diagénesis experimentado por las concreciones. Estas anomalías y relaciones inter-elementales se detallan en la Tabla 4.

Finalmente se realizó el análisis estadístico de los datos por componentes principales tomando como variables los elementos mayoritarios, REE totales y las anomalías de Ce, Y, elementos medianos y el cociente La<sub>n</sub>/Nd<sub>n</sub>. Los parámetros asociados con este análisis estadístico incluyen a los Eigenvalores, los factores de carga y la varianza, los cuales son representados en la Tabla 5.

## LOS NIVELES FOSFÁTICOS DE LA FORMACIÓN LEFIPÁN

Los niveles fosfáticos de la Formación Lefipán (Tabla 1) se distribuyen en forma bastante regular en todo el perfil (Figuras 2 y 3), tanto en su parte Maastrichtiana como Paleocena, salvo en la parte más baja de la unidad, en la cual

Tabla 2. Elementos mayoritarios (en % en peso) en concreciones fosfáticas, pelitas, areniscas de caja y hueso de plesiosaurio. Carb: carbonosa.

Muestra	Tipo	SiO <sub>2</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (%)	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> (%)	LOI	Suma (%)
RD80-1	concreción	39.73	0.26	3.46	2.42	0.05	0.12	29.75	0.34	0.32	14.16	7.48	0.37	0.62	-	99.08
RD90-1	concreción	16.72	0.26	4.29	4.79	0.01	0.35	40.37	0.48	0.28	20.56	7.6	0.5	1.99	-	98.20
RD92	concreción	51.53	0.25	7.32	5.35	0.03	0.15	18.35	0.28	0.39	6.68	7.13	0.9	0.97	-	99.33
PS 7	concreción	32.6	0.29	6.94	4.76	0.05	0.3	29.15	1.18	0.46	18.73	-	-	-	4.63	99.09
PS 22	concreción	38.46	0.22	4.64	4.29	0.13	0.48	25.37	1.32	0.38	17.58	-	-	-	6.62	99.49
SM200-04	concreción	33.01	0.27	6.09	5.42	0.32	1.10	28.03	0.26	1.01	20.11				5.23	100.85
SM 206-4	concreción	45.43	0.60	9.55	7.07	0.45	0.96	19.16	0.33	1.44	4.10	9.45	0.9	0.29	-	99.73
SM213-04	concreción	37.82	0.40	5.80	6.53	0.09	1.02	24.36	0.34	1.15	17.97	-	-	-	4.32	99.80
PS30-p	concreción	56.04	0.35	5.68	4.32	0.02	0.52	19.30	0.18	0.07	13.02	-	-	-	0.91	100.41
PS30-c	concreción	40.90	0.28	4.09	3.30	0.04	0.48	29.30	0.16	0.04	19.62	-	-	-	1.95	100.16
PS30-m	concreción	62.09	0.41	4.82	7.66	0.04	0.45	13.37	0.16	0.02	8.81	-	-	-	1.56	99.39
QT6-p	concreción	41.40	0.40	8.28	6.31	0.15	0.68	25.06	0.12	0.05	17.24	-	-	-	0.98	100.67
QT6-c	concreción	43.55	0.34	6.51	6.59	0.15	0.55	23.60	0.25	0.10	18.07	-	-	-	1.00	100.71
QT6-m	concreción	44.15	0.36	5.97	6.31	0.14	0.55	23.31	1.58	0.37	16.50	-	-	-	1.26	100.50
PS 33-p	concreción	29.75	0.26	3.69	1.75	0.91	0.41	34.50	0.18	0.50	24.80	-	-	-	3.31	100.06
PS 33-c	concreción	31.88	0.21	2.55	1.79	0.34	0.40	33.18	0.44	0.40	24.01	-	-	-	3.45	98.65
PS 33-m	concreción	30.70	0.27	3.07	2.00	0.16	0.44	35.70	0.46	0.58	26.34	-	-	-	1.26	100.98
QT6-1-p	concreción	34.22	0.35	5.24	3.23	0.61	0.63	30.33	0.25	0.15	3.05	19.80	1.60	0.70	-	99.46
QT6-1-c	concreción	41.15	0.35	5.60	2.95	0.68	0.61	27.05	0.16	0.21	1.12	18.55	0.45	0.35	-	99.23
QT6-1-m	concreción	36.12	0.21	5.81	2.62	0.67	0.65	30.22	0.96	0.30	4.86	16.89	1.10	0.35	-	100.76
QT6-4-p	concreción	34.55	0.28	5.30	4.15	0.27	0.67	31.52	0.50	0.12	13.50	9.01	0.20	0.34	-	100.41
QT6-4-c	concreción	29.10	0.21	3.81	4.95	0.49	0.48	34.80	0.25	0.10	25.28	-	-	-	0.68	100.15
QT6-4-m	concreción	30.90	0.28	4.76	5.37	0.32	0.54	31.55	0.32	0.15	23.51	-	-	-	2.10	99.80
HPLE	hueso fósil	19.65	0.03	0.48	1.47	0.07	0.26	44.82	0.39	0.18	31.46	-	-	-	1.29	100.10
QT6-3	arenisca	39.27	0.21	4.90	5.40	0.49	0.70	21.34	3.10	4.72	1.85	13.50	2.60	1.2	-	99.28
QT6-2	pelita	66.35	0.92	14.90	2.95	0.02	1.03	3.80	4.10	1.37	0.24	-	-	-	3.41	99.09
PS-10	pelita(carb)	33.77	0.36	8.16	3.88	0.15	0.42	25.53	1.18	0.64	1.13	22.49	1.87	0.45	-	100.03
208-1004	pelita	63.30	0.55	11.44	7.02	0.13	6.80	7.37	1.87	0.69	0.37	-	0.51	-	-	100.05
SM 214-04 pelita(carb)	pelita(carb)	50.32	0.50	6.40	1.90	0.18	0.43	22.86	0.38	0.52	2.23	13.45	1.20	0.20	-	100.57

no se hallaron fosfatos. Un primer tipo (T1) más frecuente corresponde a niveles *in situ* desarrollados en bancos de areniscas bioturbadas, en las cuales las concreciones se han desarrollado alrededor de las trazas fósiles (Figura 3b). Un segundo tipo (T2), menos frecuente, corresponde a conglomerados y areniscas conglomerádicas fosilíferas y coquinas con clastos intraformacionales de concreciones fosfáticas retrabajadas a partir de las areniscas bioturbadas (Figura 3c). Un tercer tipo (T3) de depósito lo constituyen las coquinas complejas generalmente asociadas a superficies transgresivas (Scasso *et al.*, 2012) en las cuales son localmente abundantes los intraclastos de concreciones fosfáticas y los fósiles llenos y reemplazados por fosfato (Figura 3d). El cuarto tipo de material (T4) estudiado lo constituyen los restos óseos de un esqueleto de plesiosaurio.

Los niveles T1 generalmente se encuentran en secuencias granocrecientes (Figura 3a) que se iniciaron con limolitas arenosas masivas con laminación paralela o heterolítica que pasan en forma transicional o neta a areniscas castañas, verdosas o púrpura moteadas, masivas, bioturbadas ocasionalmente con estratificación entrecruzada de mediana escala, óndulas de oleaje y estratificación *hummocky*, que

pueden presentar glauconita como un componente principal. Hacia el techo, los bancos están constituidos por areniscas medianas a gruesas intensamente bioturbadas con abundantes cemento carbonático, fosfático y ferruginoso (Figuras 3c, 3e y 3f). Las trazas fósiles son abundantes y diversas si se consideran en conjunto, pero en los bancos individuales suelen verse unos pocos icnotaxonos. Los más comunes son *Thalassinoides*, *Skolithos*, *Ophiomorpha*, *Rhizocorallium*, *Diplocraterion*, *Planolites*, *Paleophycus* (Scasso *et al.*, 2012). *Gastrochaenolites* también es una traza común y se encuentra junto con ferricretes, costras de hierro y manganeso formando bancos duros que culminan las secuencias. Las trazas suelen preservarse en forma espectacular por efecto de la precipitación de óxidos en las paredes o en el interior de las mismas. Las concreciones fosfáticas están frecuentemente nucleadas por trazas fósiles.

Los niveles T2 consisten en coquinas y conglomerados intraformacionales de color verde, castaño o amarillento de 0.5 m de espesor. (Figura 3d). La base es plana o cóncava, neta y erosiva y el techo es plano. Son producto de la erosión y concentración mecánica de las partículas más gruesas (con remoción de las partículas finas) por corrientes de marea y

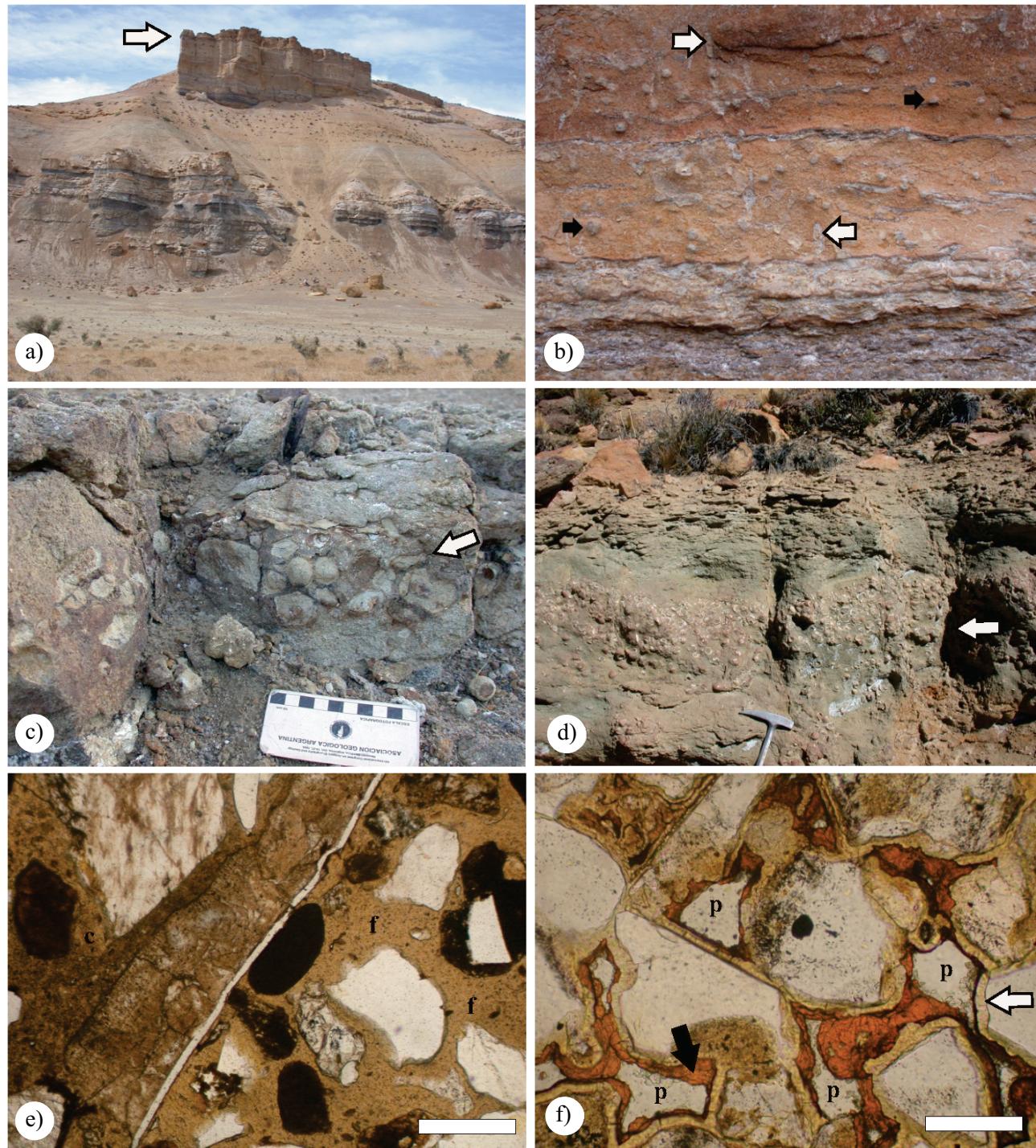


Figura 3. a) Afloramiento de la parte inferior de la Formación Lefipán. Bancos potentes de areniscas de color castaño, con bioturbación y concreciones fosfáticas (flecha) rematan secuencias granocrecientes. b) Nivel de areniscas de color castaño, cubriendo mediante contacto neto a fangolitas heterolíticas. Las areniscas muestran intensa bioturbación con trazas fósiles conspicuas (flechas blancas) y desarrollo de concreciones fosfáticas alrededor de las mismas (flechas negras); mantos de fango en la parte media del banco. c) Conglomerado de concreciones fosfáticas (flecha) retrabajadas y concentradas junto con concreciones y otros clastos. d) Coquina de *Pseudamaura*, los gastrópodos suelen estar llenos por fosfato, óxidos de hierro o carbonato. e) Fotomicrografía mostrando los clastos de una arenisca flotando inmersos en cemento fosfático (indicado con la letra "f") en la parte derecha de la foto. En la parte izquierda de la foto el cemento es calcita (indicado con la letra "c"). Nótese lo abierto de la textura. Barra de escala = 0.5 mm. f) Clastos de arenisca rodeados por cemento fosfático, indicado con la flecha blanca. La letra "f" muestra fosfato reemplazando parcialmente a un cristal de cuarzo. La flecha gris con reborde grueso muestra un poro en el cual el cemento fosfático y el cemento ferruginoso se encuentran intercrecidos. La flecha negra señala un cemento de óxidos de hierro posterior al fosfático que rellena parcialmente el espacio poral remanente, formado por goethita, y la letra "p" a la porosidad remanente. Barra de escala = 0.5 mm.

Tabla 3. Contenidos, expresados en ppm, de elementos de las tierras raras (REE) e Y de concreciones fosfáticas, pelitas y areniscas de caja y hueso de plesiosaurio del perfil de Lefipán. Carb: carbonosa.

Muestra	Tipo	La (ppm)	Ce (ppm)	Pr (ppm)	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Eu (ppm)	Gd (ppm)	Tb (ppm)	Dy (ppm)	Y (ppm)	Ho (ppm)	Er (ppm)	Tm (ppm)	Yb (ppm)	Lu (ppm)	Suma REE (ppm)
RD80-1	concreción	110.4	463.6	29.7	140.7	37.4	12.7	48.3	9.9	59.2	425.0	12.7	35.8	4.4	21.8	2.8	989.3
RD90-1	concreción	786.3	1640.0	140.6	601.0	133.9	38.8	156.9	27.3	158.2	1060.0	33.1	92.2	12.0	65.3	8.5	3894.2
RD92	concreción	170.8	546.3	45.1	212.8	50.4	17.1	74.2	15.0	97.9	685.0	22.0	64.1	8.7	48.6	6.8	1379.7
PS 7	concreción	275.2	710.1	85.5	407.3	115.5	41.8	151.6	26.2	142.6	865.0	27.6	72.6	8.3	38.5	4.4	2107.2
PS 22	concreción	207.6	146.7	28.1	125.2	26.0	8.4	43.3	6.9	39.9	368.0	8.7	24.5	3.1	15.3	2.0	685.7
SM200-04	concreción	92.0	207.0	21.4	92.0	23.6	7.2	31.3	6.0	34.2	240.0	6.8	20.3	2.8	14.5	1.5	560.6
SM 206-4	concreción	82.0	69.0	9.9	32.0	5.8	1.6	7.9	1.6	8.3	75.0	1.8	4.2	0.6	2.9	0.4	228.0
SM213-04	concreción	400.0	378.0	65.0	290.0	69.5	19.0	70.6	12.5	72.0	589.0	15.5	40.7	5.1	25.3	2.9	1466.1
PS30-p	concreción	315.0	1007.0	155.0	639.0	189.0	56.0	205.5	27.7	131.0	716.0	25.3	49.1	4.9	25.2	4.0	2833.7
PS30-c	concreción	271.0	805.0	119.0	491.0	125.3	41.8	157.1	24.3	120.1	736.0	22.3	46.3	6.0	24.3	3.6	2257.1
PS30-m	concreción	167.0	480.0	74.0	298.0	81.6	25.6	96.2	13.6	71.3	424.0	13.4	27.5	3.9	14.6	2.4	1369.1
QT6-p	concreción	354.0	550.0	77.0	350.0	95.0	27.0	110.0	18.0	101.0	717.0	26.0	58.0	9.5	43.0	6.0	1824.5
QT6-c	concreción	143.8	250.0	33.8	132.0	30.9	8.6	40.6	6.2	39.0	309.9	8.7	23.0	3.0	18.1	2.8	740.4
QT6-m	concreción	140.0	240.0	30.0	133.0	28.3	7.3	32.0	5.9	33.0	280.0	7.5	20.0	2.8	16.1	2.5	698.4
PS 33-p	concreción	170	280	38.3	155	33.9	10.9	50.7	7.6	43.5	396.0	8.4	22.8	2.6	12.3	1.6	837.6
PS 33-c	concreción	74	185	20.8	74.8	18.2	5.4	25.5	3.6	21.3	178.0	3.8	9.8	1.3	7.1	1.1	451.7
PS 33-m	concreción	85	110	15.6	66.3	16.5	5.76	25.4	3.7	20.7	231.0	4.25	10.7	1.7	8	0.98	374.6
QT6-1-p	concreción	53.8	97.0	10.3	45.8	8.7	2.5	9.4	1.4	7.2	59.0	1.8	4.2	0.7	3.5	0.5	246.7
QT6-1-c	concreción	25.0	59.0	5.9	23.0	4.1	1.1	4.7	0.7	4.0	33.0	0.9	2.9	0.5	2.6	0.5	134.9
QT6-1-m	concreción	53.0	100.0	13.0	52.0	9.9	2.6	10.5	1.7	8.1	77.0	2.1	4.8	0.7	3.7	0.5	262.6
QT6-4-p	concreción	85.0	140.0	13.5	51.2	10.2	2.9	12.8	2.2	10.4	122.0	2.7	6.6	1.0	5.3	0.8	344.6
QT6-4-c	concreción	21.0	45.0	3.8	14.5	3.2	0.9	4.2	0.7	4.2	50.0	1.3	3.3	0.7	3.8	0.9	107.5
QT6-4-m	concreción	35.0	58.0	6.2	22.5	4.1	1.1	5.2	0.9	4.4	52.0	1.2	3.2	0.6	3.4	0.5	146.3
HPLE	hueso fósil	98.0	156.0	15.4	65.4	15.5	4.2	17.5	2.9	18.3	183.0	4.2	10.2	1.5	9.2	1.3	419.6
QT6-3	arenisca	71.0	151.6	17.3	65.3	13.1	2.5	10.3	1.7	10.1	59.0	2.2	5.1	1.1	4.9	1.0	357.1
QT6-2	pelita	20.0	50.0	6.3	20.0	4.7	1.1	3.8	0.6	3.1	16.0	0.8	2.6	0.5	2.5	0.5	116.4
PS-10	pelita(carb.)	22.6	45.2	5.6	23.1	4.5	1.1	4.1	0.7	3.7	23.0	0.8	2.6	0.4	2.6	0.4	117.4
208-1004	pelita	24.7	30.2	6.5	24.0	4.4	1.0	3.6	0.6	2.5	15.5	0.7	2.1	0.3	1.6	0.3	102.5
SM 214-04	pelita(carb.)	24.0	33.2	4.4	17.0	3.6	0.7	3.1	0.5	3.5	20.0	0.8	2.6	0.4	2.1	0.3	96.3

oleaje de tormentas, a menudo están presentes en el techo de las barras, por encima de los niveles T1, o cortando erosivamente a estos niveles, que son los que proporcionan las concreciones de fosfatos y carbonato en forma de clastos intraformacionales, que se disponen dentro de una matriz arenosa, a veces glauconítica.

El representante más conspicuo del T3 es un banco inmediatamente por encima de límite Cretácico-Terciario compuesto principalmente por *Turritella* y *Pseudamaura* en concentraciones de individuos desarticulados, enteros o rotos, orientados en forma paralela y a menudo asociadas con concreciones retrabajadas dientes de rayas y tiburones o pinzas de cangrejos y callianásidos. El banco es generalmente granocreciente, masivo, con estratificación paralela o entrecruzada. La base es neta y erosiva, el techo es neto. Los fósiles se encuentran frecuentemente reemplazados y rellenos por fosfato, carbonato u óxido de hierro.

El nivel T4 corresponde a una arenisca que porta un esqueleto de plesiosaurio, en la Estancia El Porvenir, de Ibarra, a la vera del camino que une las localidades de Paso del Sapo y Cerro Cóndor. Corresponde a *Aristonectes* (Elasmosauridea) según Z. Gasparini (com. pers. 2007).

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

### Petrografía de las areniscas

En la fracción clástica de las areniscas el cuarzo es el componente extracuencial más abundante, en las variedades monocrystalino (con extinción relámpago e inclusiones fluidas, de origen probablemente volcánico) y policristalino, con extinción ondulosa y contactos internos aserrados o rectos a 120 ° típico de rocas metamórficas. Le siguen en abundancia los fragmentos líticos, también de origen volcánico (con textura porfirica y microgranular) y metamórfico (esquistos) y en menor medida los líticos plutónicos con textura gráfica. Son también frecuentes fragmentos líticos indiferenciables por su alto grado de oxidación, feldespato y plagioclasa.

Entre los accesorios de origen extracuencial debe mencionarse la biotita alterada casi siempre por oxidación, círcón, cianita, epidoto, anfíboles y piroxenos, típicos de ambientes ígneo-metamórficos, y escasas trizas de vidrio volcánico. Los componentes intracuenciales más significativos son los bioclastos (principalmente bivalvos, gasterópo-

Tabla 4. Valores calculados para las anomalías (Anom) de Ce, Y, anomalías de elementos medianos (AnomMed) y relaciones normalizadas La<sub>n</sub>/Nd<sub>n</sub>, La<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> y La<sub>n</sub>/Sm<sub>n</sub>.

Muestra	Anom Y	Anom Ce	AnomMed	La <sub>n</sub> /Nd <sub>n</sub>	La <sub>n</sub> /Yb <sub>n</sub>	La <sub>n</sub> /Sm <sub>n</sub>
RD80	1.354	1.844	1.683	0.727	0.436	0.540
RD90	1.279	1.094	1.427	1.213	1.037	1.074
RD92	1.291	1.417	1.416	0.744	0.303	0.620
PS7	1.200	1.063	2.356	0.626	0.615	0.436
PS22	1.727	0.395	1.609	1.537	1.171	1.461
SM200-04	1.371	1.083	1.655	0.927	0.546	0.713
SM 206-04	1.903	0.539	1.161	2.013	2.256	2.397
SM213-04	1.541	0.503	1.612	1.278	1.361	1.053
PS30-p	1.082	1.131	2.701	0.457	1.076	0.305
PS30-m	1.191	1.085	2.435	0.519	0.985	0.374
PS30-c	1.234	1.113	2.519	0.512	0.960	0.396
QT6-p	1.225	0.751	1.639	0.937	0.709	0.682
QT6-m	1.558	0.840	1.353	0.976	0.749	0.905
QT6-c	1.472	0.862	1.457	1.009	0.686	0.851
PS33-p	1.802	0.818	1.880	1.017	1.190	0.917
PS33-m	2.149	0.675	1.839	1.188	0.915	0.942
PS33-c	1.712	1.199	1.767	0.917	0.897	0.744
QT6-1-p	1.435	0.916	1.275	1.089	1.309	1.130
QT6-1-m	1.634	0.914	1.345	0.945	1.233	0.979
QT6-1-c	1.522	1.169	0.983	1.007	0.828	1.115
QT6-4-p	2.015	0.921	1.234	1.539	1.381	1.524
QT6-4-m	1.979	0.912	0.992	1.442	0.886	1.562
QT6-4-c	1.861	1.157	0.832	1.342	0.476	1.200
HPLE	1.644	0.765	1.258	1.212	1.495	0.690
QT6-3	1.097	1.057	0.999	1.008	0.991	1.248
QT6-2	0.896	1.203	0.903	0.927	0.778	0.683
PS10	1.154	0.956	1.026	0.908	0.915	0.750
208-1004	1.024	0.594	1.043	0.953	1.039	1.321
SM 214-04	1.655	0.664	0.936	1.363	1.270	1.025

dos, y con menor frecuencia dientes de tiburón), los granos de glauconita y las concreciones fosfáticas.

El fosfato se concentra en concreciones, asociadas con trazas fósiles, y como reemplazo de restos de conchillas y restos vegetales (tallos pequeños). Una característica muy significativa en la Formación Lefipán, es la abundancia de minerales de hierro, que se presenta como pátinas oscuras de óxidos alrededor de los clastos, en concreciones, como glauconita autigénica y también como cementos. En algunos casos se observaron varias generaciones de cementos, con el siguiente orden de precipitación: 1º óxidos de hierro y fosfatos, 2º carbonatos y 3º una segunda generación de óxidos de hierro (Figuras 3e y 3f). La textura es abierta, a menudo flotante. La abundancia de cemento en las concreciones indica que el proceso de cementación inicial ocurrió tempranamente en la diagénesis.

Por otra parte, muchos de los bancos de areniscas de la Formación Lefipán presentan muy poca consolidación y litificación, indicio de que nunca fueron sepultados a gran profundidad. Por lo tanto no alcanzaron condiciones de diagénesis avanzada, lo que tiene que ver con actividad tec-

tónica Paleocena, que levantó a la secuencia poco después de su acumulación (Ruiz *et al.*, 2005).

## Análisis químicos

### Elementos mayores

Las muestras de concreciones extraídas de la Formación Lefipán (Tabla 2), tienen contenidos de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 1.12% en peso (muestra QT6-1-c) y 26.34% (muestra PS33-m). El valor máximo de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alcanza el 31.46 % en el hueso fósil. Los porcentajes de CO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son variables, dependiendo seguramente de la cantidad de clastos extracuencas silicoclásticos o intracuencas, principalmente bioclastos carbonáticos, incluidos en las concreciones.

En las muestras de rocas de caja, los contenidos de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varían entre 0.24 y 2.23% y los tenores de CO<sub>2</sub> son elevados en tres de ellas (arenisca QT6-3 y pelitas PS10 y SM214-04), en tanto que las pelitas QT6-2 y SM-208 son ricas en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos típicos de materiales detríticos.

### Elementos de las tierras raras e itrio

El contenido medio en REE e Y de las concreciones de Lefipán (Tabla 3), asciende a 1015.0 ppm y 369.6 ppm, respectivamente. Los contenidos de REE de concreciones y rocas de caja normalizados con la pelita de referencia PAAS (McLennan, 1989) fueron representados en la Figura 4.

Para una mejor visualización, las muestras de concreciones se ubicaron en la Figura 4a, las pelitas y areniscas que constituyen las rocas de caja en la Figura 4b y las concreciones analizadas por zonas en las Figuras 4c-4g. El hueso de plesiosaurio, cuyo contenido en REE es de 419.6 ppm se representó en la Figura 4a. El Y fue ubicado en los diagramas entre el Dy y el Ho. La mayoría de las concreciones (Figura 4a) presenta un diseño de REE con una leve convexidad, sin Enriquecimiento de elementos pesados de la serie. Esto es más notorio para las concreciones con mayor contenido de REE. La anomalía de Ce y La son variables, (entre 0.37 a 1.70 para el Ce, y 0.41 a 2.15 para el La), en tanto que la anomalía de Y es positiva en casi todos los casos (entre 0.97 y 1.92 unidades, Tabla 4).

Las rocas de caja por otra parte (Figura 4) tienen bajos contenidos de REE, con promedios de 157.9 ppm para las REE totales y 26.7 ppm para Y. El diseño de las mismas es notablemente plano. La única muestra que presenta valores de REE superiores a la pelita de referencia es la muestra de arenisca fosfática QT3, cuyo contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es de 1.85%. Todas las demás tienen contenidos sensiblemente inferiores. En ninguna de ellas se evidencian anomalías significativas en Ce, Y o La.

## Análisis factorial

El análisis por componentes principales aplicado a los datos composicionales de las concreciones (Tabla 5) indica que el 76.5% de la varianza del sistema está representada

Tabla 5. Extracción de factores mediante análisis por componentes principales del conjunto de variables medidas en el perfil de Lefipán: cuatro factores acumulan el 76% de la varianza (Var.). Expl.Var: Varianza explicada, Prp.Totl: Proporción del total.

	<b>Factor 1</b>	<b>Factor 2</b>	<b>Factor 3</b>	<b>Factor 4</b>
SiO <sub>2</sub>	-0.88041	0.09901	0.06646	0.22146
TiO <sub>2</sub>	-0.82330	-0.19148	-0.00965	0.28545
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.89025	-0.20452	-0.00731	0.13129
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.49353	0.05729	-0.61032	-0.35165
MnO	0.31014	-0.61631	0.29718	-0.06505
MgO	-0.56073	-0.24523	-0.25965	0.01716
CaO	0.96171	0.00903	-0.01149	-0.03566
K <sub>2</sub> O	-0.27319	-0.30990	0.28244	-0.80294
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.74947	0.25972	-0.35093	0.05372
Suma REEs	0.01965	0.79039	-0.31292	-0.18967
AnomY	0.68413	-0.52027	-0.21431	0.25237
AnomCe	0.15887	0.44959	0.70529	0.05807
La/Nd	0.28857	-0.81174	-0.32859	-0.00805
AnomMed	0.05398	0.82579	-0.15100	0.03628
Expl.Var	5.04075	3.13350	1.50790	1.02923
Prp.Totl	0.36005	0.22382	0.10771	0.07352
Factor	Eigenvalue	% Var.Total	%Var. Acum	
1	5.04075	36.00536	36.00536	
2	3.13350	22.38215	58.38751	
3	1.50790	10.77071	69.15822	
4	1.02923	7.35167	76.50989	

por cuatro factores. En el primer factor o componente principal, las variables P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO y anomalía de Y tienen pesos positivos y altos, en tanto que SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son las variables con pesos más negativos.

En el segundo factor, las REE totales y anomalía de REE medianos tiene los pesos más altos, en tanto que La/Nd y MnO son las variables con los pesos más negativos. Estos dos factores representan el 57% de la varianza total del sistema.

El tercer factor tiene como variables más significativas la anomalía de Ce, con un peso positivo, y el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un peso negativo. Finalmente, en el cuarto factor la única variable con peso significativo es el contenido de K<sub>2</sub>O.

## DISCUSIÓN

### Formación de las concreciones fosfáticas y su contexto de depósito y diagenético en la Formación Lefipán

La formación de fosfato se inicia cuando la cantidad de anión fosfato en solución supera el producto de solubilidad del fosfato de calcio hidratado. En estos casos precipitará, en los poros de los sedimentos, alguna de las variedades de carbonato-hidroxiapatita.

En una primera etapa, se produce la precipitación de

un núcleo inicial de fosfato, al que se le irán incorporando sucesivas capas, aumentando el tamaño del núcleo original. La gran porosidad inicial irá disminuyendo paulatinamente al incorporar nuevas capas, que cementarán los poros iniciales. El crecimiento y cristalización de la concreción engloba a los componentes clásticos del sedimento original. Durante el proceso de crecimiento y consolidación, se producen sustituciones aniónicas y catiónicas en la red, tales como intercambio de carbonatos, hidroxilos y flúor por fosfatos, mientras que el bario, el estroncio y las REE reemplazarán al calcio (Byrne y Kim, 1993). Estas sustituciones ocurrirán siempre que los fluidos circulantes a través de los sedimentos contengan los iones reemplazantes.

Mientras el mineral autigénico siga en contacto con aguas porales seguirá la interacción entre ambos, y a medida que se incremente la diagénesis, los cambios podrán ser mayores.

El tamaño final de la concreción se alcanzará cuando variaciones en las condiciones ambientales impidan la formación de nuevos cristales de fosfato. Esto puede ocurrir si cesa la disponibilidad del fosfato, ya sea porque el sedimento es enterrado a mayor profundidad por aumento en la tasa de sedimentación, o bien porque es exhumado y transportado por la acción de corrientes del fondo.

La mayor parte del fosfato que participa en el ciclo exógeno se origina por meteorización en el continente y es transportado por los ríos en forma de partículas sólidas contenidas en oxihidróxidos de hierro coloidales o en pátinas alrededor de partículas de arcilla suspendidas (Froelich, 1988; Fox, 1990; Föllmi, 1996).

En deltas y estuarios la desorción producida por reacciones sensibles a la óxido-reducción y a la salinidad del agua permite que cantidades significativas de fosfato detrítico sean transferidas a la fracción reactiva, tanto en los cuerpos de agua como en las aguas porales del sedimento, y que se vuelva accesible para los organismos y para la precipitación de minerales autigénicos. Consecuentemente el fosfato se incorpora al reciclado biológico-diagenético conocido como “bombeo redox de hierro” (Shaffer, 1986; Jarvis *et al.*, 1994) que es considerado el mecanismo más común en ambientes deltaicos y costeros como los de la Formación Lefipán, en donde el flujo de oxihidróxidos de hierro y manganeso es significativo, las tasas de acumulación son altas y la bioturbación muy extendida (Glenn y Arthur, 1990; Föllmi, 1996).

Los niveles con fosfatos tipo T1 de la Formación Lefipán se formaron en ambientes con aguas salinas con fuerte influencia marina, caracterizados como barras de lóbulos deltaicos (Scasso *et al.*, 2012), que al tornarse inactivos sufren lenta subsidencia y ascenso relativo del nivel del mar, quedando largo tiempo sometidos a bajas tasas de acumulación. Allí se desarrolló una densa bioturbación con la consiguiente formación de *in situ* de concreciones fosfáticas y de óxidos de hierro formando sets de parasecuencias retrogradantes en cortejos sedimentarios transgresivos (véase las figs. 15 y 16 de Föllmi, 1996). Los bancos aislados

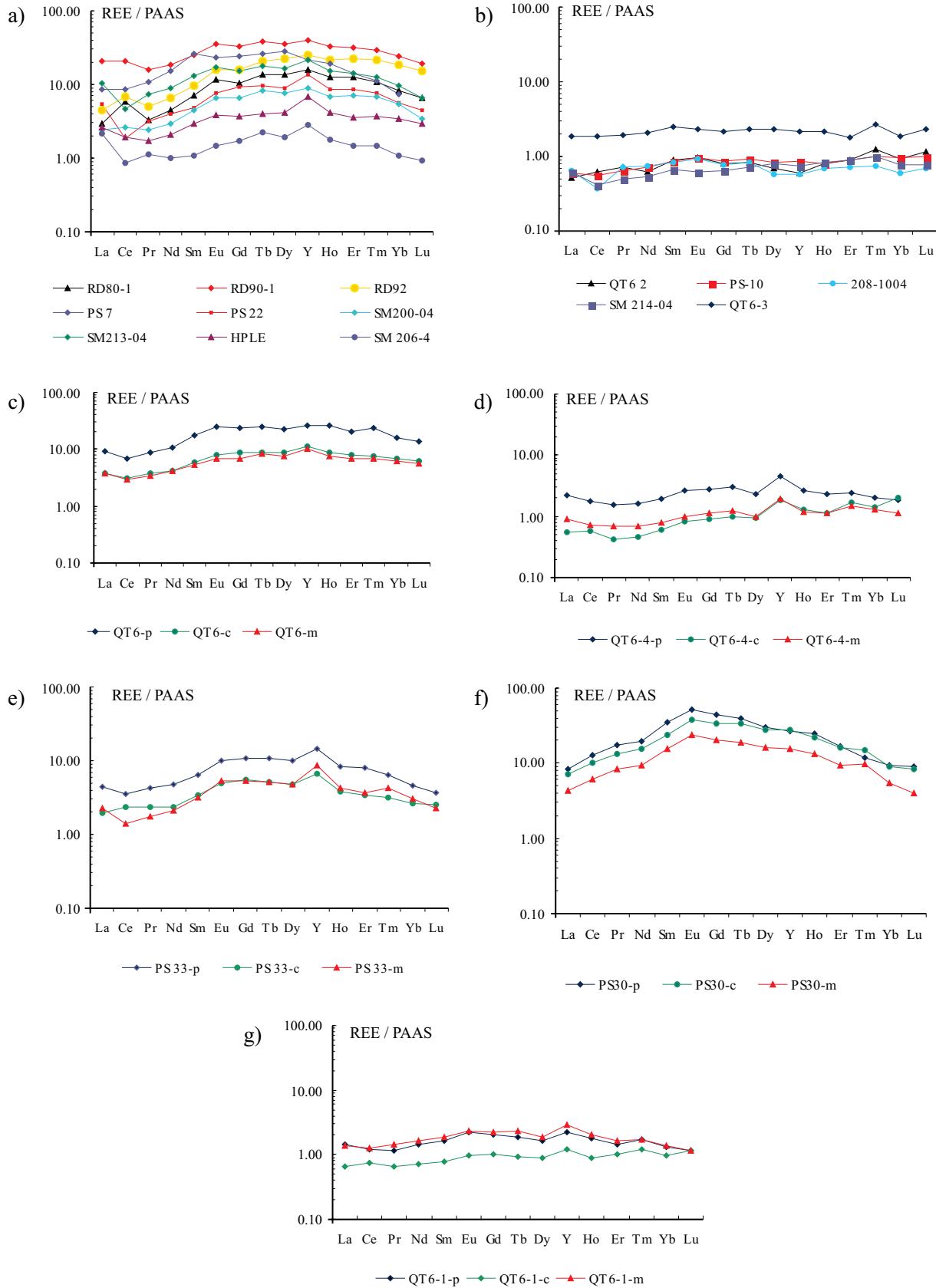


Figura 4. Gráficos de contenidos de REE para: (a) concreciones y hueso fósil (muestra HPLE); (b) pelitas y areniscas de caja de la Formación Lefipán; (c, d, e, f y g) concreciones analizadas por zonas (p = perímetro; m = medio; c = centro). Valores normalizados a la pelita de referencia PAAS de McLennan (1989).

con colonias de corales masivos de *Haimesiastraea conferta* (Kießling *et al.*, 2005) confirman la periódica existencia de bajas tasas de acumulación y aguas relativamente cálidas en la Formación Lefipán. Otro tipo de concentraciones de fosfato (T2) se deben al retrabajo de las concreciones por oleaje de tormentas o por corrientes de marea en las parasecuencias de T1 o durante los períodos de mar alto, que producen concentraciones mecánicas paraautóctonas de las concreciones en bancos de grano grueso junto con conchillas, grava y otros restos orgánicos. El tipo T3 se asocia a *lags* transgresivos fuertemente condensados (p. ej., fig. 16A de Föllmi, 1996) como el que se encuentra en la base de la transgresión paleocena (muestras QT 6 y QT 6-4 en la Tabla 1 y en la Figura 2).

Los óxidos de hierro y manganeso son abundantes en toda la sección formando como venillas, duricostras y nódulos rojizo, violáceos y negros. En forma subordinada aparecen niveles de limolitas y arcilitas grises o castañas, que contienen a veces restos carbonosos. La presencia de óxido de hierro en la parte inferior de la Formación Lefipán es indicativa de exposición a condiciones oxidantes durante tiempo prolongado, con posible exposición subárea y generación de paleosuelos (p. ej., Collinson, 1996). La presencia de niveles ricos en hierro por encima de niveles carbonosos indicaría la colmatación de cuerpos de agua dulce de una planicie deltaica (Coleman y Prior, 1982).

El material orgánico es acumulado en un cuerpo de agua en un ambiente inicialmente reductor, pero a medida que se acumulan los sedimentos se producen condiciones oxidantes, que tienden a la eliminación de la materia orgánica y al mismo tiempo generan la precipitación y acumulación de hierro. Los niveles ferruginosos también son comunes en las facies transicionales de la Formación Lefipán, y puede asignárseles un origen sinsedimentario, relacionado con superficies de omisión en ambiente marino somero (Scasso *et al.*, 2012). Sin embargo es también evidente que gran parte de los óxidos de hierro se han removilizado y han precipitado en los poros en tiempos muy posteriores a la sedimentación, incluso en tiempos recientes, lo que queda demostrado por la presencia de estalactitas ferruginosas, el reemplazo pseudomórfico de componentes y estructuras sedimentarias y la brusca interrupción de los niveles “oxidados” en planos de falla o diaclasa.

La presencia de bancos de glauconita también indica procesos de autigénesis en presencia de abundante Fe relacionados con los cambios de salinidad y de pH en los estuarios. Allí el material detrítico pudo acumularse con diferentes tasas de sedimentación y en contacto con aguas porales de diferente composición y pH. En ese caso, aun cuando no varíe el área de aporte, los procesos diagénéticos pudieron generar variaciones composicionales en los materiales autigénicos.

### Elementos mayores

El contenido de los elementos mayores es sumamente variable en las concreciones, dependiendo de las diferentes

proporciones de minerales detríticos y autigénicos. El contenido de SiO<sub>2</sub> varía entre 16.72 y 62.09%, el de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 1.47 y 7.66%, el de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 1.12 y 31.46% y el de CO<sub>2</sub> entre menos de 5% hasta 19.80% (todos ellos en % en peso) (Tabla 1). En general, el contenido de SiO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varían en forma inversa.

Asimismo, variaciones menores en la composición química pueden reflejar la variable composición mineralógica de la fracción clástica de las areniscas. Esto se confirma al estudiar las distintas zonas de las concreciones fosfáticas, en las cuales se ve que las variaciones de los elementos mayoritarios dentro de cada concreción son menores que las observadas para las muestras totales (Figura 5).

El análisis factorial (Figura 6) señala la asociación de las variables SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> (variables asociadas a la presencia de minerales detríticos) en oposición a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y CaO (asociados a minerales autigénicos). En el Factor 1, que aporta el 36.4% de la varianza, los pesos más negativos son los de los óxidos de los elementos mayoritarios Si, Al, Ti, asociados a la fracción clástica, y los más positivos son los pesos de óxidos de P y Ca asociados al mineral autigénico y en menor medida la anomalía de Y que típicamente se observa en aguas y precipitados autigénicos de origen marino. Este Factor 1 por lo tanto señala que el contenido de elementos mayoritarios y su origen (detrítico o autigénico), es la principal fuente de variabilidad.

Debe notarse la falta de correlación del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del

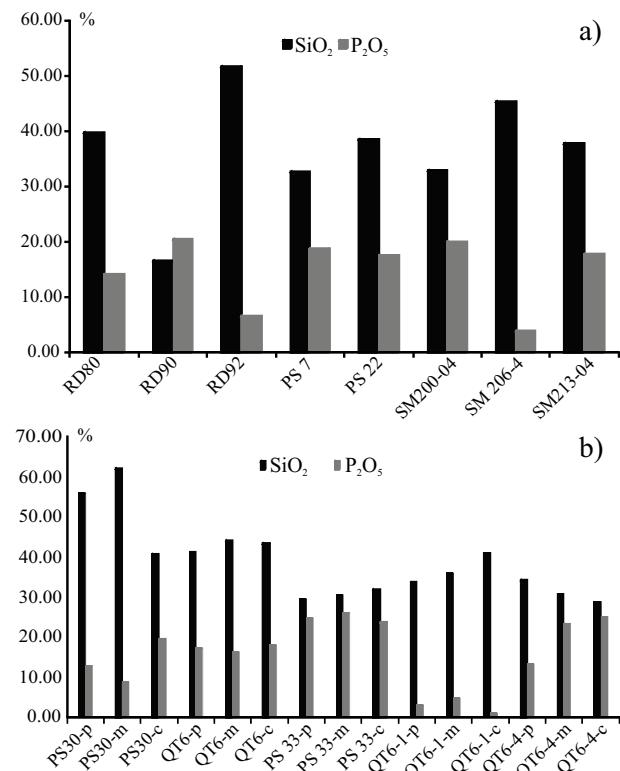


Figura 5. Contenido de SiO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en (a) la muestra total de diferentes concreciones, y (b) en tres secciones (centro, medio y periferia) de concreciones donde se observaron zonas concéntricas.

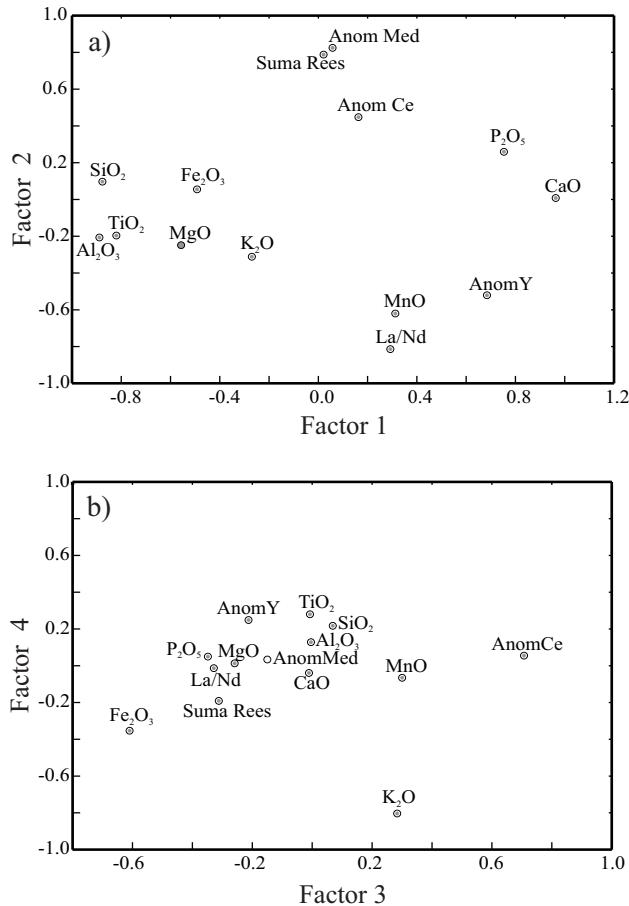


Figura 6. Análisis factorial. Se representan los cuatro componentes principales (ver Tabla 5) que aportan la mayor parte de la varianza (76%) del sistema. En la Figura 6a se muestran los pesos del Factor 1 vs. Factor 2, mientras que en la Figura 6b los del Factor 3 vs. Factor 4.

MnO entre sí, con los demás óxidos detríticos, y con P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO y REE. Muchos autores (Moffet, 1990; Moffet, 1994; Sholkovitz *et al.*, 1992), señalan que los óxidos de Fe y Mn son importantes carriers de REE. La abundancia de pátinas de óxidos de Fe y la presencia de niveles de glauconita en la Formación Lefipán son indicios de la abundancia de Fe en el ambiente. En la columna de agua, en un ambiente óxico, agregados coloidales de óxidos de Fe y Mn retienen REE adsorbidas en la superficie de los mismos. Al depositarse en el fondo marino, los agregados coloidales pueden disolverse si entran en contacto con aguas porales subóxicas, con lo que liberan las REE retenidas.

A pesar de que ambos elementos muestran similar comportamiento redox, recientes trabajos (Sholkovitz *et al.*, 1992; Haley y Klinkhammer, 2002; Haley *et al.*, 2004), señalan que, a diferencia de los óxidos de Fe, los de Mn no estarían directamente asociados a la liberación de REE. Otros trabajos (Bonatti, 1971; Marchig y Reyss, 1984; Murray, 1994; Namero *et al.*, 2002), también señalan la alta movilidad del Mn en ambientes marinos, lo que explicaría su falta de correlación con los demás óxidos mayores.

## REE e Y

Los análisis realizados sobre la muestra total indican que aunque los contenidos son variables, el diseño de REE es similar en todos los casos (Figura 4a). La similitud del diseño parece indicar similar fosfogénesis para todas las muestras, pero la variabilidad de contenidos de REE señala diferencias en la disponibilidad de las mismas. Ninguna de las muestras posee el típico diseño de agua de mar (*seawater pattern*), caracterizado por el enriquecimiento de REE pesadas que suele observarse en otras manifestaciones fosfáticas (Fazio *et al.*, 2007). En cambio, todas las muestras de concreciones (excepto la parte media y central de la muestra QT4 y el hueso fósil) tienen un diseño ligeramente convexo debido a la depresión de los elementos pesados de la serie. La presencia de un diseño convexo puede ser indicativo de dos fenómenos distintos: a) por un fraccionamiento de REE durante su incorporación al fosfato; o b) incorporación de REE sin fraccionamiento a partir de soluciones porales enriquecidas en elementos medianos y empobrecidas en pesados.

Si aceptamos la primera hipótesis, como varios autores sugieren (McArthur y Walsh, 1984; Ilyin, 1998.), esto implicaría el fraccionamiento y enriquecimiento en REE por fenómenos de adsorción superficiales durante la diagénesis.

Shields y Stille (2002), Reynard *et al.* (1999) y Kidder *et al.* (2003) postulan que las REE se incorporan al fosfato con el mismo diseño que las soluciones (aguas porales) de donde provienen, que puede ser igual o diferente del *seawater pattern*, y que además los procesos diagénéticos introducen un fraccionamiento posterior a la formación del precipitado autigénico. De esta forma, el diseño puede evolucionar desde el típico *seawater pattern* para las fosforitas modernas o sin evidencias de diagénesis intensa hasta el tipo sombrero o campana para las más antiguas (o con signos de diagénesis intensa). McArthur y Walsh (1984) señalan además que en general las fosforitas de ambientes costeros no tienen un enriquecimiento muy marcado en REE pesadas, debido a la posible interacción con aguas subterráneas de menor salinidad. Tal sería el caso de Lefipán cuyo ambiente de acumulación fue principalmente estuárico y marino costero.

La segunda hipótesis supone que el contenido de REE en las aguas circulantes por el sedimento tiene un diseño convexo que es reproducido en el fosfato autigénico. Al respecto Haley *et al.* (2004), analizando aguas porales de diferentes ambientes, encontró una relación entre la distribución de REE y los diferentes grados de oxigenación y contenidos de hierro de las mismas. Según su análisis, la disolución del material particulado en los primeros centímetros de sedimento del fondo marino genera la liberación de REE en dichas aguas y, consecuentemente, la composición del material particulado determina el diseño y contenido de REE que se aportan. Los coloides orgánicos y los de oxihidróxidos metálicos (fundamentalmente de Fe y Mn) son los principales materiales particulados que secuestran las REE

de la columna de agua. Cuando las aguas porales contienen Fe disuelto, por disolución de oxihidróxidos metálicos, el diseño de REE es convexo.

Además, los oxihidróxidos metálicos retienen mayor cantidad de REE que los coloides orgánicos y esto se reflejará en fluidos más enriquecidos. La representación de los datos de REE de las concreciones de Lefipán, junto con los datos de dos muestras de aguas porales con Fe disuelto tomados de Haley *et al.* (2004), señala que existe concordancia con los diseños de las concreciones con altos tenores de REE (Figura 7a). En cambio, las pelitas y las muestras con bajos tenores (Figura 7b) dan un diseño más plano, atribuible, posiblemente al bajo contenido de  $P_2O_5$ .

En el caso de la Formación Lefipán, por ser un ambiente costero cercano a un continente en el cual se producía intensa meteorización química, la columna de agua debió contener cantidades importantes de óxidos de hierro en suspensión, cuya disolución en los primeros centímetros por debajo de la interfase agua-sedimento, generó un diseño convexo que fue incorporado al fosfato. Esto se confirma por la abundancia de cementos de óxido de hierro (Figura 3e y 3f) formados durante la diagénesis temprana.

De esta forma el diseño de REE en las concreciones de la Formación Lefipán se habría producido por fraccionamiento a partir de aguas porales, cuyo diseño convexo original fue incorporado en las concreciones, aunque no puede descartarse la existencia de procesos diagenéticos tempranos que hayan reforzado esta tendencia, tal como lo sugieren McArthur y Walsh (1984), Ilyin (1998) y Shields y Stille (2002).

Un caso particular es el del hueso de plesiosaurio, con un contenido de REE bastante bajo (419 ppm) y un diseño algo más plano que las concreciones. Un hueso fósil no es una concreción generada en las aguas porales sino una apatita biogénica enriquecida y alterada por la diagénesis.

Si se ejemplifica para una especie acuática actual, el hueso se forma por acreción de apatita biogénica (carbonato-hidroxiapatita) que se va consolidando en el interior de los tejidos blandos hasta alcanzar la consistencia debida (Trueman *et al.*, 2006).

El contenido en REE de un hueso de un organismo acuático vivo es muy bajo (del orden de pocas ppm). Luego de la muerte del ejemplar, una vez separado el hueso de las partes blandas que lo rodean, empiezan a producirse los cambios composicionales. La diagénesis produce la fosilización del hueso, que implica la recristalización del mineral carbonato-hidroxiapatita y su transformación en otro más estable carbonato-fluorapatita (francolita) para las condiciones del depósito (Trueman *et al.*, 2006). Al mismo tiempo, se produce la degradación del colágeno y el relleno de los poros y canales óseos con minerales autigénicos, principalmente francolita (secundaria).

Por intercambios iónicos con las aguas porales el contenido de REE inicial aumenta, y también podrán incorporarse algunas arcillas, óxidos de silicio, hierro y carbonatos autigénicos (Trueman *et al.*, 2004), hasta llenar

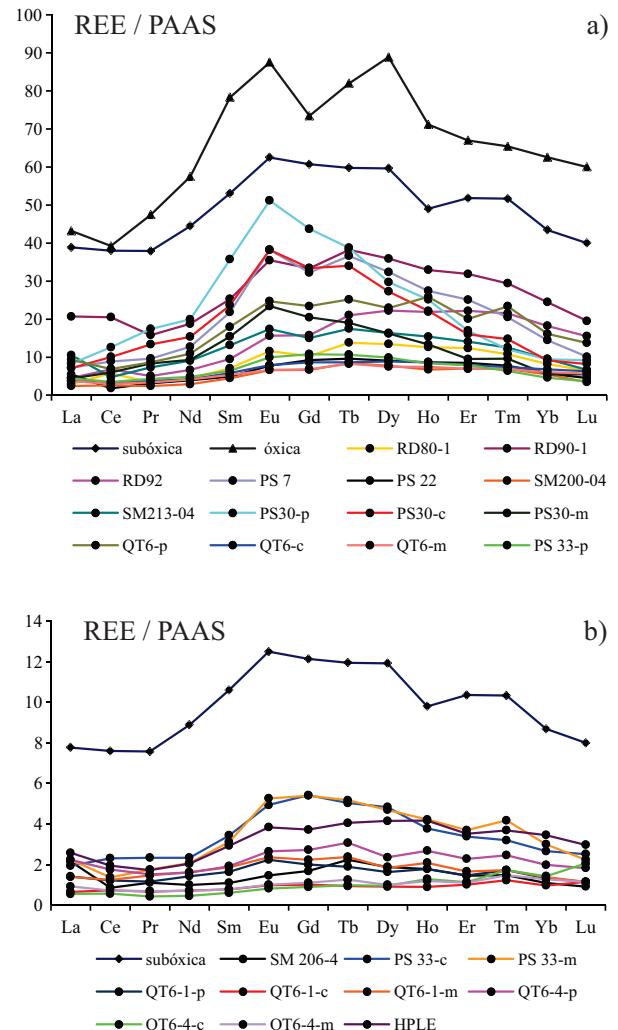


Figura 7. Representación de los contenidos de elementos de las tierras raras (REE) de las concreciones de la Formación Lefipán, junto con los datos de dos muestras de aguas porales (subóxica y óxica) con hierro disuelto tomados de Haley *et al.* (2004). Los valores de aguas porales se escalaron a manera de visualizarse junto con los datos de REE de las concreciones estudiadas y se representan en dos gráficos para mejor visualización de los datos: (a) Concreciones con tenores elevados de REE; (b) pelitas de caja, hueso de plesiosaurio y concreciones de bajos tenores de REE. Valores normalizados a la pelita de referencia PAAS de McLennan (1989).

los espacios intersticiales dejados por la degradación del material orgánico. Luego de esto, la diagénesis tiene poco efecto sobre la composición, de forma que el diseño original de REE se modifica, pero sólo hasta completar el relleno de los espacios vacíos. Esto justificaría el relativamente bajo contenido de REE en los huesos fósiles de la Formación Lefipán y el diseño de REE más similar al del agua de mar que el observado en el resto de las concreciones.

Las concreciones analizadas como muestra total, sin discriminar por zonas (Figura 8a) no evidencian una relación entre la anomalía de medianos y las REE totales aunque el diseño es siempre convexo.

La representación del contenido de  $P_2O_5$ , anomalía de

medianos y REE totales en cada sector de las concreciones zonadas (Figura 8b) permite apreciar que en este caso sí hay una relación directa entre la anomalía de medianos y el contenido de REE totales. No ocurre lo mismo cuando se comparan ambos parámetros con el contenido total de  $P_2O_5$ . A pesar de que el fosfato es el que incorpora la mayor cantidad de REE de todos los posibles minerales autigénicos que pueden generarse en la pila sedimentaria (fosfatos, arcillas, carbonatos, óxidos), no hay correlación directa entre  $P_2O_5$  y REE. Cuando se analizan diferentes sectores de las concreciones zonadas, se ve que el diseño en cada una de las zonas es muy parecido dentro de cada muestra, y que hay una mayor cantidad de REE en la zona externa, independientemente del contenido total de REE, que es sumamente variable entre las distintas concreciones. Esto evidencia que si bien la diagénesis genera el aumento de los contenidos de fosfatos, REE y el progresivo incremento de los elementos medianos de la serie en las concreciones, éste es un proceso que ocurre desde la periferia, y que durante la diagénesis aumenta el contenido inicial de REE por sustitución de los iones Ca más externos de la red cristalina de la francolita. Cuando disminuye o cesa completamente el crecimiento de la concreción, el mayor tiempo de exposición de la parte externa de la misma a los fluidos circulantes se verá reflejado en un mayor contenido de REE. La disponibilidad de REE en cada momento durante el crecimiento de la concreción será la limitante para su incorporación. La existencia de un único patrón indica que ni la fuente ni el proceso de incorporación de las REE a las concreciones variaron sustancialmente durante el crecimiento de las mismas.

#### Anomalía de Ce, Y y cocientes elementales $La_n/Nd_n$ , $La_n/Yb_n$ y $La_n/Sm_n$

A pesar de que no hay evidencias de anoxia en los sedimentos de la Formación Lefipán, sino que por el contrario las condiciones fueron mayormente óxicas, varias muestras de concreciones desarrollan anomalía positiva en Ce, una característica ya mencionada en Fazio *et al.* (2002). Si bien en aguas oceánicas comúnmente la anomalía de Ce es negativa, no es raro que en el proceso de fosfogénesis se generen concreciones donde esta anomalía puede disminuir e incluso hacerse positiva, como lo citan entre otros autores Shields y Stille (2002). El Ce y el Eu son, de todos los lantánidos, los únicos que poseen propiedades redox que les permiten dos estados de oxidación posibles ( $3^+$  y  $4^+$  para Ce y  $2^+$  y  $3^+$  para Eu). Sin embargo, la existencia de  $Eu^{+2}$  requiere de condiciones extremadamente reductoras por lo que no se lo encuentra en ese estado de valencia en agua de mar. El Ce resulta entonces el único elemento que puede sufrir un reciclado similar al del Fe, por lo que puede acumularse en los fluidos circulantes a una tasa mayor que las demás REE (Shields y Stille, 2002). Esta sería la causa probable de la disminución de la anomalía negativa y la aparición de anomalía positiva de Ce en varias de las concreciones.

Por otro lado, la anomalía de Y en concreciones es siempre positiva, algo esperable para materiales autigénicos

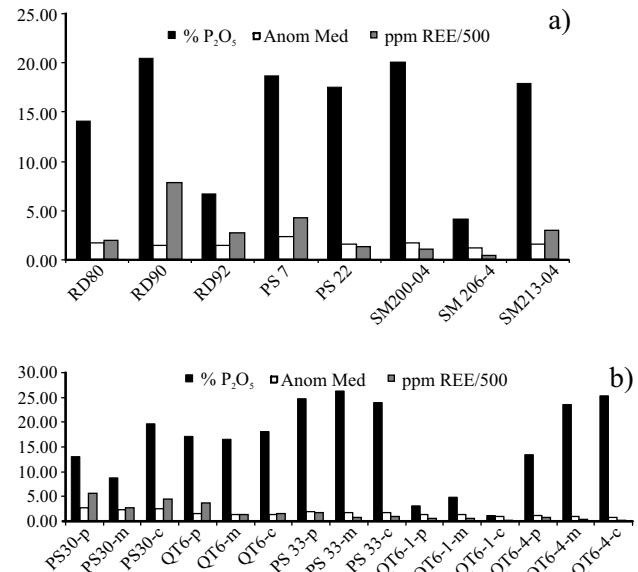


Figura 8. Variaciones de REE, anomalía de medianos y  $P_2O_5$  en (a) muestra total y (b) concreciones zonadas.

formados en ambiente marino. No sucede lo mismo con la relación  $La_n/Nd_n$  (indicadora de anomalía en La) donde se observa que las muestras con diseño más convexo (p. ej., PS7 o las tres secciones de PS30), son las de menor anomalía en La. Significativamente estas muestras tienen los valores más bajos de la anomalía de Y. Esto indicaría un comportamiento similar de ambos elementos, que se diferencian de los demás lantánidos por sus particulares configuraciones electrónicas. En efecto, el La ( $z=58$ ) tiene en su última capa una configuración  $5d^16s^2$ , y ningún electrón en la capa 4f.

De manera similar el Y ( $z=39$ ) tiene una configuración externa  $4d^15s^2$ , y tampoco tiene electrones en la capa 4f. Por ionización, La e Y forman iones  $3^+$  por pérdida de los electrones externos  $5d^16s^2$  y  $4d^15s^2$  respectivamente y la configuración electrónica externa de los mismos es similar a la de los gases nobles:  $5s^25p^6$  para el La y  $4s^24p^6$  para el Y. Esto les confiere a las especies iónicas de ambos elementos en solución una estabilidad mayor que la de los restantes lantánidos, a excepción del Gd que tiene siete electrones en la capa 4f (la mitad del total) y también presenta comportamiento parecido pero mucho menos marcado. El resultado es que La e Y tienen anomalías positivas en aguas oceánicas, por lo que es esperable que también las tengan en las aguas porales de las que se nutren los fosfatos. Durante la diagénesis La e Y tienden a permanecer en solución, en lugar de incorporarse al fosfato como lo hacen las demás REE, por lo cual estas anomalías disminuyen. Esto evidencia que el proceso diagénético en la concreciones de la Fm. Lefipán es temprano, y que ocurrió cuando el agua poral estaba en conexión con la columna de agua de mar. La difusión de La e Y desde el agua poral hacia la columna de agua del mar disminuye la anomalía positiva de ambos elementos tanto en el agua poral como en el precipitado fosfático.

Si las REE se incorporan inicialmente con el patrón de las aguas porales, la diagénesis puede incluir un fraccionamiento posterior puesto que implica procesos químicos por interacción de una fase sólida con los fluidos circulantes (Reynard *et al.*, 1999). Según estos autores, la incorporación de REE en un fosfato se produce por mecanismos combinados de adsorción superficial que se inician en la periferia, y la posterior sustitución en la red cristalina.

Utilizando los coeficientes de partición de REE entre agua e hidroxiapatita obtenidos por estudios previos (Koeppenkastrop y De Carlo, 1992), Reynard *et al.* (1999) calcularon el fraccionamiento introducido por el proceso de adsorción, que produce un diseño empobrecido en los elementos pesados. El resultado es un aumento del cociente  $\text{La}_n/\text{Yb}_n$  a medida que se incrementa el fraccionamiento por adsorción. Si la diagénesis es más profunda, hay migración de REE por difusión iónica hacia el interior del fosfato. En este caso hay sustitución dentro de la red cristalina y puede haber recristalización. El fraccionamiento de REE calculado teóricamente para este proceso, y confirmado por datos experimentales, lleva a un enriquecimiento marcado de los elementos medianos, una disminución del cociente  $\text{La}_n/\text{Sm}_n$  y diseños de REE tipo sombrero o campana. Por lo tanto, las relaciones  $\text{La}_n/\text{Yb}_n$  y  $\text{La}_n/\text{Sm}_n$  pueden ser indicativas del grado de diagénesis y del tipo de fenómeno químico que ha predominado en el enriquecimiento de REE. En las muestras de la Formación Lefipán estos parámetros se ubican mayoritariamente en áreas correspondientes a ambientes de aguas costeras y continentales, indicando el origen temprano de las concreciones que refleja los parámetros de las aguas superficiales (Figura 9).

### **Correlación entre REE, sus anomalías, y los óxidos de Fe y Mn**

El análisis presentado en la Tabla 5, que resume los resultados del análisis factorial, indica que en el Factor 2, que contribuye con el 20.7% de la varianza, las REE totales y Anom Med, tienen los pesos más positivos mientras que los más negativos son los pesos del cociente La/Nd y el óxido de Mn. Por su parte, las anomalías de Y y Ce tienen pesos menos significativos y de signos opuestos. Este segundo factor representaría el aporte de los cambios diagenéticos sobre la composición del sistema. La exposición prolongada de las muestras a las condiciones de la diagénesis temprana implica el aumento del contenido de REE y de Anom Med (y en menor medida de la anomalía de Ce), junto con una disminución de  $\text{La}_n/\text{Nd}_n$ , de la anomalía de Y y también del Mn, cuya movilidad fue señalada anteriormente y por lo tanto también es una de las variables modificadas diagenéticamente.

En el Factor 3 la única variable con un peso positivo significativo es la anomalía en Ce, que se opone al peso negativo del óxido de Fe, lo que parece señalar la influencia de las condiciones de oxigenación del depósito en la variabilidad de los datos. Finalmente, en el Factor 4 la única variable con un peso significativo es el óxido de K, por lo

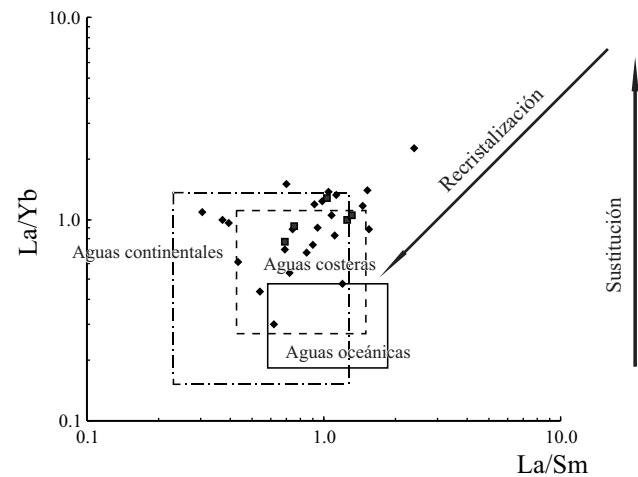


Figura 9. Representación de las relaciones  $\text{La}_n/\text{Yb}_n$  vs.  $\text{La}_n/\text{Sm}_n$ ; rombos: concreciones; cuadrados: rocas de caja. En el gráfico se representan las áreas donde se ubican los valores de estas relaciones en ambientes de aguas continentales, costeras y oceánicas (Labs-Hochstein y MacFadden, 2006). Las flechas señalan el corrimiento esperable de los valores de  $\text{La}/\text{Yb}$  y  $\text{La}/\text{Sm}$  durante la diagénesis (Reynard *et al.*, 1999), si predominan los procesos de adsorción (flecha vertical) o de recristalización (flecha oblicua).

que este factor representaría el efecto de la precipitación de glauconita en la composición de las muestras.

Resumiendo entonces, las principales fuentes de variabilidad del sistema en orden de importancia decreciente son: la proporción de minerales detríticos y fosfato autigénico, el lapso de exposición a la diagénesis temprana, el nivel de oxigenación de las aguas porales circulantes y la cantidad de glauconita autigénica.

### **Características de la fosfogénesis en la Formación Lefipán**

En la Figura 4 puede observarse que el contenido de REE en las concreciones es sensiblemente mayor al de las rocas de caja. Además, el diseño tampoco es el típico *flat pattern* característico de pelitas y areniscas, por lo que debe descartarse un aporte significativo del material detrítico al enriquecimiento en REE.

Pátinas y cementos de Fe son comunes en las muestras de la Formación Lefipán, por lo que es muy probable que la disolución de oxihidróxidos fue la principal fuente de REE en este ambiente, tal como se discutió en el apartado sobre REE e Y. Las concreciones fosfáticas se generan debido al reciclado de P en la interfase agua-sedimento por el mecanismo conocido como “bomba rédox del hierro” (Shaffer, 1986; Jarvis *et al.*, 1994).

La fosfogénesis se produce si existe una capa de sedimentos de no más de 10 a 20 cm de espesor por debajo del fondo, en condiciones de baja tasa de sedimentación, donde cambios en los niveles de oxigenación provoquen la disolución de los coloides de Fe y su reciclado a través de la interfase óxica-subóxica. En un ambiente óxico, el Fe está presente en los sedimentos como partículas o coloides de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ . Si por enterramiento las

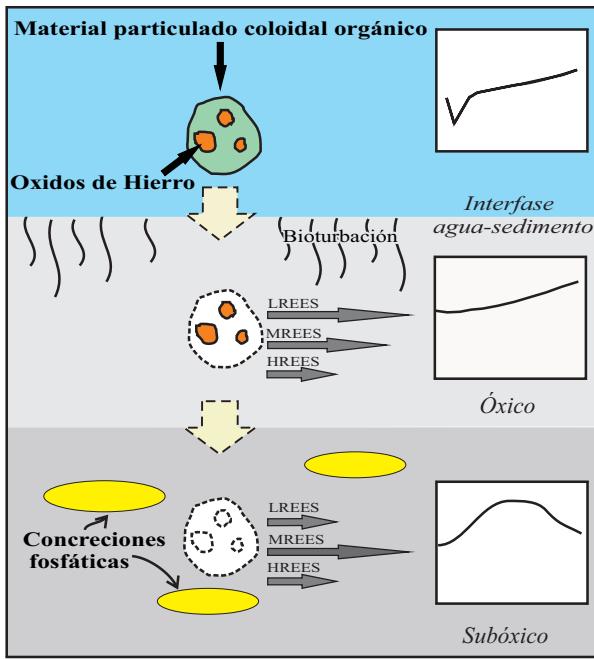


Figura 10. Distribución de las REE en el fondo oceánico y en las aguas porales subyacentes aportadas por la disolución de un coloide orgánico que contiene en su interior oxihidróxidos de Fe. En los cuadros se representan esquemáticamente los patrones característicos de las REE. En una primera etapa se oxida la materia orgánica del coloide, con el consiguiente aporte de P al ambiente, y con una configuración de REE tal como se ilustra en el cuadro a la derecha. En la segunda etapa se disuelven los oxihidróxidos de hierro que liberan las REE con su característico patrón de enriquecimiento en las REE medias. LREES, MREES y HREES corresponden a: tierras raras livianas (La a Nd), medias (Sm a Dy) y pesadas (Er a Lu) respectivamente.

condiciones pasan a ser subóxicas, estos óxidos pueden solubilizarse por reducción a  $\text{Fe}^{2+}$ . Cuando hay P disponible, se forman complejos solubles muy estables con el  $\text{Fe}^{2+}$ . La migración de estos complejos P-Fe hacia la parte superior de la columna sedimentaria, en la zona óxica, precipita nuevamente los óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  y deja en solución al P que se va acumulando en la interfase óxica- subólica hasta precipitar como fosfatos de calcio. Simultáneamente, la disolución de los oxihidróxidos de Fe también libera las REE retenidas, que se acumulan al igual que el P en la misma interfase óxica-subólica. Como resultado, se produce la incorporación de REE en el precipitado incipiente de fosfato de calcio. El esquema de la Figura 10 ejemplifica la distribución de las REE en un coloide orgánico contenido oxihidróxidos de Fe formado en el agua de mar, en el fondo marino y en las aguas porales subyacentes, como producto de la disolución del coloide.

Las acumulaciones de fosfatos en la Formación Lefipán se formaron en facies proximales de ambientes sedimentarios estuarícos-deltaicos, en general oxidantes y de alta energía, dentro de una cuenca con altas tasas de sedimentación, pero en situaciones de mar alto o en ascenso que generan “espacio de acomodación” y tasas de sedimentación relativamente bajas. Por ejemplo, los niveles tipo T1

forman *sets* de parasecuencias retrogradantes en cortejos sedimentarios transgresivos.

Esto favoreció que las trazas fósiles se concentraran en superficies de discontinuidad en el techo de los estratos y a ellas se asocian las concreciones fosfáticas. El cemento fosfático es casi sinsedimentario, previo al cemento ferruginoso y a la compactación (Figuras 3e y 3f).

Con respecto al cemento ferruginoso este presenta rasgos texturales tempranos y otros más tardíos, indicadores de telogenésis. Las fuentes de fosfato fueron la materia orgánica y el fosfato lavado, disuelto por meteorización de las rocas en áreas emergidas, proceso que tuvo desusada intensidad durante el Cretácico Tardío-Paleoceno de la Patagonia.

Los fosfatos se generaron dentro de los tubos y también en los moldes de organismos infaunales, por decaimiento de la materia orgánica con la consiguiente formación de microambientes de tipo disóxico o anóxico, algunas decenas de centímetros por debajo del fondo marino y en contacto con aguas porales de un ambiente costero con alto contenido de Fe disuelto. Si a esto se le suma la falta de evidencias de diagénesis profunda, el diseño de REES que presentan las concreciones es atribuible a la composición de esas aguas porales más que a un enriquecimiento posterior a la consolidación del fosfato.

Concordantemente con la escasa compactación observada petrográficamente en las concreciones, las anomalías de Ce, Y y La no indican diagénesis profunda, sino más bien variaciones locales de las condiciones redox y efectos diagénéticos tempranos, que conducen al enriquecimiento de REE del fosfato. Estos cambios diagénéticos se manifiestan principalmente en la parte más externa de las concreciones, haciendo más pronunciado el diseño convexo original.

## CONCLUSIONES

A pesar de la variabilidad de contenidos de elementos mayoritarios, el análisis factorial indica que los componentes asociados a minerales detriticos se diferencian de los que constituyen las facies autigénicas existiendo alta correlación entre los componentes de ambos grupos.

La abundancia de óxidos de Fe autigénicos en los sedimentos de la Formación Lefipán, tales como los cementos ferruginosos y la glauconita, indican aguas ambientales y diagéneticamente ricas en Fe, seguramente aportado desde un continente que sufrió intensa meteorización en relación con el clima templado-cálido y la elevada humedad imperantes en la Patagonia durante el Maastrichtiano y el Paleoceno. Los niveles fosfáticos *in situ* se localizan en el techo de barras deltaicas y estuáricas muy bioturbadas, lo que sugiere que la gran actividad orgánica y las bajas tasas o pausas en la sedimentación favorecieron las fosfogénesis.

La disolución de coloides de hierro con el consecuente aporte a las aguas porales de REE retenidas en la superficie de los mismos parece ser determinante en el diseño con-

vexo de REE obtenido en las concreciones. Este diseño es probablemente acentuado por la diagénesis temprana, que sólo se evidencia en el mayor contenido de REEs en la periferia de las mismas. La disponibilidad de REE, a partir de la disolución de coloides de hierro en las aguas porales, sería el factor limitante para su incorporación en el fosfato, por lo que el contenido total de las mismas es sumamente variable entre las distintas concreciones.

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue financiado por los proyectos ANPCYT BID 1728OC-AR-PICT 25342 y UBACYT X 305 (Minerales autigénicos marinos como fuente de fósforo y potasio para la industria de fertilizantes) otorgados a R. Scasso y L. Castro. Campañas recientes fueron financiadas con el subsidio NSF DEB-0919071 con P. Wilf como titular. Agradecemos a los árbitros que evaluaron el manuscrito original y los comentarios del Editor Científico Dr. E. Santoyo que permitieron mejorar la calidad del mismo.

## REFERENCIAS

- Aragón, E., Mazzoni, M., 1997, Geología y estratigrafía del Complejo Volcánico-Piroclástico del Río Chubut Medio (Eoceno), Chubut Argentina: Revista de la Asociación Geológica Argentina, 52(3), 243-256.
- Archangelsky, S., 1974, Sobre la edad de la taiflora de la Laguna del Hunco, Provincia de Chubut: Ameghiniana, 10, 413-417.
- Baldoni, A., 1992, Palynology of the lower Lefipán Formation (Upper Cretaceous) of Barranca de los Perros, Chubut Province, Argentina, Part I, Cryptogam spores and gymnosperm pollen: Palynology, 16, 117-136.
- Barreda, V., Palazzi, L., 2007, Patagonian Vegetation Turnovers during the Paleogene-Early Neogene: Origin of Arid-Adapted Floras: The Botanical Review 73, 31-50.
- Bonatti E., 1971, Manganese fluctuation in Caribbean sediment cores due to post-depositional remobilization: Bulletin of Marine Science, 21, 510-518.
- Byrne, R.H., Kim, K.H., 1993, Rare earth precipitation and coprecipitation behavior: The limiting role of  $\text{PO}_4^{3-}$  on dissolved rare earth concentrations in seawater: Geochimica et Cosmochimica Acta, 57(3), 519-526.
- Coleman, J.M., Prior, D., 1982, Deltaic environments of deposition, *en* Scholle, P.A., Spearling, D.R. (eds.), Sandstone Depositional Environments: American Association of Petroleum Geologists, Memoir 31, 139-178.
- Collinson, J.D., 1996, Alluvial sediments, *en* Reading H.G. (ed.) Sedimentary Environments: processes, facies and stratigraphy: Oxford, Blackwell Science, 3a edición, 20-62.
- Cúneo, N.R., Johnson, K.R., Wilf, P., Scasso, R., Gandolfo, M.A., Iglesias, A., 2007, A preliminary report on the diversity of latest Cretaceous floras from northern Patagonia, Argentina: Geological Society of America Annual Meeting, Abstracts with Programs, p. 584.
- Fazio, A.M., Castro, L.N., Scasso, R.A., 2002, Fraccionamiento de tierras raras en rocas fosfáticas de la Formación Lefipán Chubut, Argentina, *en* XV Congreso Geológico Argentino de Geología, Calafate, Argentina, 1, 385-388.
- Fazio, A.M., Scasso, R.A., Castro, L.N., Carey, S., 2007, Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic miocene phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: Phosphogenetic implications: Deep-Sea Research II, 1414-1432.
- Fox, L.E., 1990, Geochemistry of dissolved phosphate in the Sepik River and Estuary, Papua, New Guinea: Geochimica et Cosmochimica Acta, 54, 1019-1024.
- Föllmi, K.B., 1996, The phosphorous cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits: Earth Science Reviews, 40, 55-124.
- Froelich, P.N., 1988, Kinetic control of dissolved phosphate in natural rives and estuaries: a primer on the phosphate buffer mechanisms: Limnology Oceanographica, 33, 649-668.
- Glenn, C.R., Arthur, M.A., 1990, Anatomy and origin of a Cretaceous phosphorite-greensand giant, Egypt: Sedimentology, 17, 123-154.
- Haley, B., Klinkhammer, G.P., 2002, Development of a flow-through system for cleaning and dissolving foraminiferal tests: Chemical Geology, 185, 51-69.
- Haley, B., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004, Rare earth elements in pore waters of marine sediments: Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(6), 1265-1279.
- Iglesias, A., Wilf, P., Johnson K.R., Zamuner, A.B., Cúneo, R., Matheos, S.D., Singer, B.S., 2007, A Paleocene lowland macroflora from Patagonia reveals significantly greater richness than North American analogs: Geology, 35, 947-950.
- Ilyin, A.V., 1998, Rare-earth geochemistry of "old" phosphorites and probability of syngenetic precipitation and accumulation of phosphate: Chemical Geology, 144, 243-256.
- Jarvis, I., Burnett, W., Nathan, J., Almabaydin, F., Attia, A., Castro L.N., Husain, V., Qutawna, A., Zanin Y., 1994, Phosphorites geochemistry. State of the art environmental concern: Eclogae Geologicae Helvitiae, Journal of Swiss Geologicae Society, 87(3), 643-700.
- Kidder, D., Krishnaswamy, P., Mapes, P., 2003, Elemental mobility in phosphatic shales during concretion growth and implications for provenance analysis: Chemical Geology, 198, 335-353.
- Kiessling, W., Aragón, E., Scasso, R.A., Aberhan, M., Kriwet, J., Medina, F., Fracchia, D., 2005, Massive corals in Paleocene siliciclastic sediments of Chubut (Patagonia, Argentina): Facies, 51, 233-241.
- Koeppenkastrop, D., De Carlo, E.H., 1992, Sorption of rare earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: an experimental approach: Chemical Geology, 95, 251-263.
- Labs-Hochstein J., Mac Fadden B., 2006, Quantification of diagenesis in cenozoic sharks: Elemental and mineralogic changes: Geochimica et Cosmochimica Acta, 70, 4921-4932.
- Lizuaín, A., Silva-Nieto, D., 1996, Estratigrafía mesozoica del río Chubut medio (Sierra de Taquetrén). Provincia de Chubut, *en* 13º Congreso Geológico Argentino y 3º Congreso de Exploración de Hidrocarburos (Buenos Aires), Actas 1, 479-493.
- Marchig, V., Reyss, J.L., 1984, Diagenetic mobilization of manganese in Peru basin sediments: Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 1349-1352.
- Mazzoni, M., Kawashita, K., Harrison, S., Aragón, E., 1991, Edades radimétricas eocenas en el borde occidental del Macizo Norpatagónico: Revista de la Asociación Geológica Argentina, 46, 150-158.
- McArthur, J.M., Walsh, J.N., 1984, Rare-earth geochemistry of phosphorites: Chemical Geology, 47, 191-220.
- McLennan, S.M., 1989, Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes, *en* Lipin, B.R., McKay, G.A.Z. (eds.), Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements: Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, 21, 169-200.
- Medina F.A., Camacho H.H., Malagnino E.C., 1990, Bioestratigrafía del Cretácico superior - Paleoceno Marino de la Formación Lefipán, Barranca de los Perros, Río Chubut, Chubut, *en* 5º Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía, San Miguel de Tucumán, Argentina, Actas 7, 137-142.
- Medina, F.A., Olivero, E.B., 1994, Paleontología de la Formación Lefipán (Cretácico-Terciario) en el Valle medio del Río Chubut: Revista de la Asociación Geológica Argentina, 48, 104.
- Moffet, W., 1990, Microbially mediated cerium oxidation in seawater: Nature 345, 421-423.
- Moffet, W., 1994, A radiotracer study of cerium and manganese uptake onto suspended particles in Chesapeake Bay: Geochimica et

- Cosmochimica Acta, 58, 695-703.
- Murray, R.W., 1994, Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: general principles and applications: *Sedimentary Geology*, 90, 213-232.
- Namerof, T.J., Balistrieri, L.S., Murray, J.M., 2002, Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (7), 1139-1158.
- Olivero, E.B., Medina, F.A., 1994, Sedimentología de la Formación Lefipán (Cretácico-Terciario) en el valle medio del Río Chubut: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 48, 105-106.
- Papú, O.H., 1988, Estudio palinológico de la Formación Paso del Sapo (Cretácico superior) en la localidad de "Los Fortines", Valle Medio del Río Chubut. Parte II: Esporas triletes Murornati, Tricassati y esporas monoletes, *en 4º Congreso Argentino de Paleontología y Bioestratigrafía*, Mendoza, Argentina, Actas 3, 75-83.
- Papú, O.H., Wolkheimer, W., Sepúlveda, E.G., 1988, Masulas de Salviniaeae del Cretácico tardío de Nordpatagonia y sur de Mendoza, Argentina. Su importancia bioestratigráfica y paleoambiental, *en 5º Congreso Geológico Chileno, Santiago de Chile*, 3, 67-81.
- Reynard, B., Lecuyer, C., Grandjean, P., 1999, Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions: *Chemical Geology*, 155, 233-241.
- Ruiz, L., Scasso, R.A., Aberhan, M., Kiessling, W., Bande, A., Medina, F., Weidemeyer, S., 2005, La Formación Lefipán en el Valle Medio del Río Chubut: ambientes sedimentarios y su relación con la tectónica del Cretácico Tardío-Paleoceno, *en XVI Congreso Geológico Argentino, La Plata, Argentina*, Actas 3, 231-238.
- Scasso, R.A., Aberhan, M., Ruiz, L., Weidemeyer, S., Medina, F.A., Kiessling, W., 2012, Integrated bio- and lithofacies analysis of coarse-grained, tide-dominated deltaic marginal marine environments across the Cretaceous/Paleogene boundary in Patagonia, Argentina: *Cretaceous Research*, 36, 37-57.
- Shaffer, G., 1986, Phosphate pumps and shuttles in the Black Sea: *Nature* 321, 515-517.
- Shields G., Stille, P., 2002, Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites: *Chemical Geology* 175, 29-48.
- Sholkovitz, E.R., Shaw, T.J., Schneider, D.L., 1992, The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of Chesapeake Bay: *Geochimica Cosmochimica Acta* 56, 3389-3402.
- Spalletti, L.A., 1996, Estuarine and shallow-marine sedimentation in Upper Cretaceous- Lower Tertiary west-central Patagonian Basin (Argentina), *en De Batist, M., Jacobs, P. (eds)*, *Geology of Siliciclastic Shelf Seas: Geological Society Special Publication*, 177, 81-93.
- Trueman, N.G.C., Behrensmeyer, A.K., Tuross, N., Weiner, S., 2004, Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids: *Journal of Archaeological Science*, 31(6), 721-739.
- Trueman, C.N., Behrensmeyer, A.K., Potts, R., Tuross, N., 2006, High-resolution records of location and stratigraphic provenance from the rare earth element composition of fossil bones: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 4343-4355.
- Uliana, M.A., Biddle, K.T., Phelps, D.W., Gust, D.A., 1985, Significado del vulcanismo y extensión mesojurásicos en el extremo meridional de Sudamérica: *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 40(3-4), 231-253.
- Verma, S.P., 2012, Geochemometrics: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 29(1), 276-298.
- Weidemeyer, S. 2009, Taxonomie, Paläeökologie und Paläobiodiversitätsdynamik benthischer Mollusken an der Kreide-Paläogen-Grenze von Patagonien: Alemania, Humboldt-Universität zu Berlin, Tesis doctoral, Inédito, 450 pp.
- Wilf, P., Cúneo, N.R., Johnson, K.R., Hicks, J.F., Wing, S.L., Obradovich, J.D., 2003, High plant diversity in Eocene South America: evidence from Patagonia: *Science*, 300, 122-125.

Manuscrito recibido: Noviembre 14. 2012

Manuscrito corregido recibido: Junio 24, 2013

Manuscrito aceptado: Junio 26, 2013