

ESTUDIO BIOGEOQUÍMICO
DE LOS ARCHOSAURIFORMES DEL MESOZOICO
DE LA RIOJA (NOROESTE DE ARGENTINA):
ESTADO DE PRESERVACIÓN,
PALEOAMBIENTES Y PALEOECOLOGÍA

MSc. Léa Leuzinger

Directores: Pablo H. Alasino y Julia B. Desojo

Universidad Nacional de Córdoba

Abril 2020

A Santiago Ramayo

ÍNDICE

AGRADECIMIENTO 5

1. RESUMEN	6
ABSTRACT	8
2. ABREVIACIONES.....	10
3. INTRODUCCIÓN	11
4. ANTECEDENTES	13
I. SITIOS DE ESTUDIO: CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO	13
II. CONTEXTO CLIMÁTICO	23
III. PALEONTOLOGÍA.....	30
IV. ANÁLISIS DE ISÓTOPOS ESTABLES EN ESTUDIOS PALEOAMBIENTALES Y PALEOECOLÓGICOS.....	35

RESUMEN 39

5. MATERIALES	40
6. MÉTODOS.....	44
I. ISÓTOPOS ESTABLES.....	44
a. Método clásico	44
b. <i>Clumped isotopes</i>	60
II. MÉTODOS ADICIONALES	67
7. RESULTADOS	69
I. MUESTRAS COLECTADAS	69
II. ISÓTOPOS ESTABLES.....	78
III. MÉTODOS ADICIONALES.....	95

8. DISCUSIÓN	104
I. DE LA IMPORTANCIA DE EVALUAR EL ESTADO DE PRESERVACIÓN DEL MATERIAL FÓSIL	104
	RESUMEN 110
II. TRIÁSICO	111
a. Formación Chañares	111
	RESUMEN 126
b. Comparación con otros estudios.....	127
	RESUMEN 135
III. CRETÁCICO	136
a. Indicaciones de los análisis de DRX y FRX en muestras geológicas	136
	RESUMEN 141
b. Valores isotópicos esperados y variaciones.....	142
	RESUMEN 147
c. Formación Los Llanos.....	148
	RESUMEN 157
d. Formación Ciénaga del Río Huaco.....	158
	RESUMEN 175
e. Comparación con otros estudios.....	176
	RESUMEN 183
9. CONCLUSIÓN	184
10. REFERENCIAS	188
11. ANEXO	213
LISTA DE LAS ECUACIONES USADAS	213
DETALLES DE LA METODOLOGÍA – FRX	214
DETALLES DE LA METODOLOGÍA – DRX	218
DETALLES DE LA METODOLOGÍA – REE	223
DETALLES DE LA METODOLOGÍA – CL	230
ISÓTOPOS ESTABLES: MUESTRAS RECHAZADAS.....	232
ESPECTROS DRX EN ROCA TOTAL Y FRACCIÓN ARCILLOSA.....	235

MERCI

ADRIANA ° ADELINE ° ADRIENNE ° AGUS ° AGUSTÍN ° AHMAD ° ALAIN
ALBA ° ALBERTO ° ALE ° ALDO ° ALEXEY ° ÁLVARO ° ANA ° ANAEL
ANETTE ° ÁNGELA ° ANNE SOPHIE ° ANNE-ALEX ° ANOUK ° ARNAUD
ATO ° AURÉ ° BÉATRICE ° BELÉN ° BENJA ° BENOIT ° BENITA ° BERNARDO ° BRUNO ° CARINA ° CARITO
CARLITO ° CARO ° CAROL ° CECI ° CÉLINE ° CHARLÈNE ° CHARLI ° CHECHO ° CHRISTEL ° CHRISTIAN ° CINDY
CLARI ° CLAUDIA ° CYNTHIA ° DAMIÁN ° DAN ° DANIEL ° DEVON ° DIEGO ° ELIANE ° EMA ° EMI ° EMILIA
EMILIO ° EMIR ° ENRIQUETA ° ERWAN ° ESTEL ° ETI ° EWEEÊ ° FAMILLE ° FACU ° FEDE ° FER ° FRAN ° FRANCO
GABITA ° GERMÁN ° GI ° GIACOMO ° GIME ° GONZA ° GUILLE ° GÜN ° GUSTAVO ° GUZ ° HÉCTOR ° IGNES
IGOR ° INIGO ° IVI ° IVO ° JANA ° JAPO ° JEANNE ° JEAN-PAUL ° JOEL ° JOEP ° JOHA ° JORGE ° JORJA ° JOSÉ
JUAMPY ° JUAN ° JULI ° KATTIA ° LASZLO ° LAURA ° LAURENT ° LEILA ° LEO ° LISEBETH ° LOKI ° LU ° LUCAS
LUDDE ° LUFU ° LUIS ° LUZ ° MADALINA ° MAIA ° MAJO ° MALINCHE ° MAMAN ° MANU ° MARI ° MARLÈNE
MARQUITO ° MATI ° MATÍAS ° MATILDA ° MARLON ° MAUCHI ° MIKE ° MIKI ° MILENE ° MECHI ° MÉL
MONCHI ° MONI ° NACHO ° NAHUEL ° NATHAN ° NATI ° NEGRO ° NERI ° NICK ° NICO ° NIL ° OLIVIA ° PABLO
PAPA ° PEDRO ° PIERRE ° RAMI ° RENATA ° RIKY ° ROBERTO ° ROMAIN ° ROSEMARIE ° RUSO ° SAN ° SANDRA
SEBA ° SEBAS ° SECON ° SER ° SERGIO ° SOFI ° SOLE ° STEFANO ° STELLA ° STEWART ° SUZY ° TANJA ° TETÉ
THAMY ° THIERRY ° TIAGO ° TON ° TOPO ° TORSTEN ° TUONI ° VALE ° VERO ° VICKY ° VIRGI ° VLADI ° ZONEIBE

APOYAR ° REÍR ° BAILAR ° MEDITAR ° ESCAPAR ° ATRAER ° ANIMAR ° PROBAR ° VOLAR
ACOMODAR ° PREOCUPARSE ° ELEVAR ° FLASHAR ° ENAMORAR ° SER ° LLAMAR
CONTACTAR ° CONTENER ° ENDULZAR ° CONTAR ° COMPARTIR ° BESAR ° RETAR ° HABLAR ° ADMITIR
INCENTIVAR ° CORREGIR ° APORTAR ° QUERER ° RESCATAR ° CARGAR ° SENTIR ° FACILITAR ° ACOMPAÑAR
RESPIRAR ° CURAR ° DAR ° MOLESTAR ° VIBRAR ° TOCAR ° CHAYAR ° SIMPLIFICAR ° COMPATIR ° COQUETEAR
AYUDAR ° DIBUJAR ° TOMAR ° GUIAR ° MOSTRAR ° PEDIR ° FELICITAR ° MATEAR ° DANZAR ° ENTENDER
CANTAR ° LUCRAR ° ADMIRAR ° REVELAR ° MIRAR ° ESPERAR ° SOÑAR ° VER ° SIESTEAR ° CONFIAR
ARREPENTIR ° DESEAR ° CREER ° INSPIRAR ° RENOVAR ° BEBER ° CONTEMPLAR ° AMAR ° MEJORAR
COCINAR ° ABRAZAR ° PAUSAR ° ENCARIÑAR ° VIVIR ° PREGUNTAR ° ESTAR ° PROTEGER ° COMPONER
REALIZAR ° DESPERTAR ° SALVAR ° MIMAR ° ESCUCHAR ° VIAJAR ° AGUANTAR ° CUIDAR ° VISITAR
MASAJEAR ° PINTAR ° ACARICIAR ° AGRADECER ° CONSPIRACIONEAR ° SOSTENER ° ENSEÑAR ° CICATRIZAR
TANGUEAR ° HACER ° IMAGINAR ° DEJAR ° FANTASEAR ° CONCRETAR ° EXIGIR ° BIRREAR ° ESPECULAR
BANCAR ° PRESTAR ° DEFENDER ° RECIBIR ° AVANZAR ° LEER ° ENTREGAR ° TEJER ° INVENTAR ° REGALAR
EMPUJAR ° VENIR ° DEMOSTRAR ° LIBERAR ° REVISAR ° COMUNICAR ° DIVAGAR ° EVADIR ° INTEGRAR
BOLUDEAR ° ASAR ° EXPLICAR ° CUARENTENEAR ° EMBELLECEER ° SOLTAR ° SEGUIR ° RECONSTRUIR

POR

Los análisis de isótopos estables constituyen un método potente para estudios paleoambientales, paleoecológicos y paleofisiológicos. La composición isotópica en carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$) de la atmósfera, la vegetación y el agua ambiental está registrada en los tejidos biomineralizados de los vertebrados. Estos últimos se transforman en potenciales indicadores paleoambientales y paleoclimáticos a través del proceso de fosilización.

En Argentina, la falta de equipamiento adecuado para ese tipo de análisis indujo una escasez de estudios isotópicos en material fósil del país, que contrasta con el renombre internacional del patrimonio paleontológico nacional. La presente tesis pretende brindar información original sobre la paleoecología y el paleoambiente de los arcosauromorfos del noroeste de Argentina, basándose principalmente en análisis de isótopos estables de carbono y oxígeno en fósiles y material geológico asociado. Un nuevo método de isótopos estables – análisis de *clumped isotopes* – permite calcular la temperatura de precipitación de los carbonatos, indicativa de la temperatura corporal en el caso de analizar material biogénico de vertebrados. Los *clumped isotopes* representan entonces una herramienta de paleotermometría con aplicaciones en estudios paleofisiológicos.

El material de estudio proviene de dos períodos (Triásico Superior y Cretácico Superior), tres formaciones geológicas (Formación Chañares, Formación Los Llanos, Formación Ciénaga del Río Huaco) y de cuatro sitios (Parque Talampaya, Sanagasta, Tama, Quebrada de Santo Domingo) de la Provincia de La Rioja. Su diversidad taxonómica (arcosauromorfos basales, arcosaurios inclusive neosaurópodos derivados, así como terápsidos y un pez óseo como material de comparación), la variedad de los tejidos analizados (bioapatita de huesos y dientes de arcosauromorfos, cáscaras de huevo de titanosaurios) garantiza un panorama amplio del potencial de los arcosauromorfos mesozoicos de la Provincia de La Rioja para estudios isotópicos y paleoambientales. Realizamos análisis de isótopos estables convencionales ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) en la totalidad del material fósil, y análisis de *clumped isotopes* ($\Delta 47$) en cáscaras de huevo de titanosaurio. En los sitios cretácicos, ambos métodos fueron aplicados a material geológico asociado (roca sedimentaria, nódulos carbonáticos, cristales hidrotermales) con fines de detectar alteración diagenética del material fósil.

Métodos geoquímicos adicionales (fluorescencia y difracción de rayos X) fueron aplicados a elementos geológicos cretácicos con el mismo objetivo. Además, el material fósil estudiado fue sometido a análisis en energía dispersiva de rayos X (EDX), de tierras raras (REE) y de catodoluminiscencia (CL) para evaluar de la mejor forma posible su estado de preservación. En caso de encontrarse alterado, el material fósil no puede ser usado en reconstrucciones paleoambientales y paleoecológicas, ya que su composición isotópica refleja las condiciones diagenéticas, sin relación con sus condiciones de vida. La multiplicación de los métodos usados en este estudio permite acotar la interpretación de los datos isotópicos y reducir las incertidumbres propias al uso de un solo método físico-químico de forma aislada.

Los datos isotópicos de la Formación Chañares (Carniano) indican una posible influencia volcánica, así como condiciones ambientales áridas, y permitió descartar un modo de vida acuático o semiacuático para el proterocámpsido *Chanaresuchus*. La comparación de los resultados triásicos con otros estudios permite evidenciar el cambio climático global a lo largo del Carniano, a saber la transición de un clima árido (Carniano Inferior) a húmedo (Carniano Superior). Hasta donde pudimos comprobar en la literatura, los resultados triásicos de la presente tesis representan los únicos datos isotópicos de arcosauromorfos fuera de Sudáfrica para el Triásico a nivel mundial. En cuanto al Cretácico, determinamos condiciones semi-áridas con una temperatura estival promedio de 26°C para la Formación Los Llanos. Pudimos identificar el sistema hidrotermal fósil de Sanagasta como un sistema de agua meteórica con una temperatura superficial comprendida entre 30 y 45°C, condiciones adecuadas para la incubación de huevo de titanosaurios como fue previamente propuesto. El material de huevo de titanosaurio de la Formación Ciénaga del Río Huaco corresponde al de mejor preservación en la Provincia de La Rioja. La comparación de su composición isotópica con otros estudios permitió definir un rango de valores isotópicos para huevos de titanosaurios en paleolatitudes de 30 a 45°, y determinar que los titanosaurios se reproducían en la estación árida.

Los datos isotópicos presentados son los primeros datos duros adquiridos en Archosauromorpha mesozoicos de La Rioja, y completan los numerosos estudios morfológicos, sistemáticos y ecológicos preexistentes.

Stable isotope analyses are a powerful tool for palaeoenvironmental, ecological and physiological studies. The carbon ($\delta^{13}\text{C}$) and oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) stable isotope composition of the atmosphere, the vegetation and the ambient water is recorded in biomineralized tissues of vertebrates. These become potential palaeoenvironmental and palaeoclimatic indicators through the fossilization process.

In Argentina, the lack of adequate equipment made stable isotope studies on fossil material in the country rare, thereby contrasting with the worldwide fame of the national palaeontological patrimony. This thesis aims to provide original information on the palaeoecology and palaeoenvironment of archosauromorphs in the NW of Argentina, mainly based on carbon and oxygen stable isotope analyses in fossils and associated geological material. A relatively new method of stable isotope analyses – *clumped isotopes* analyses – allows to calculate the precipitation temperature of carbonates, indicative of the body temperature in case vertebrate biogenic material is analyzed. *Clumped isotopes* analyses represent a tool for palaeothermometry studies with application in palaeophysiology.

The study material comes from two periods (Late Triassic and Late Cretaceous), three geological formations (Chañares Formation, Los Llanos Formation, Ciénaga del Río Huaco Formation), and from four study sites (Talampaya Park, Sanagasta, Tama, Quebrada de Santo Domingo) in the Province of La Rioja. The taxonomic diversity of the material (basal archosauromorphs, archosaurs including derived neosauropods, as well as therapsids and a bony fish as comparison material), the variety of the analyzed tissues (bone and teeth bioapatite of archosauromorphs, titanosaur eggshells) ensure the establishment of a wide panorama in respect with the potential of Mesozoic archosauromorphs from La Rioja for isotopic and palaeoenvironmental studies. Classical stable isotope analyses ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) have been carried out on the whole material, while *clumped isotopes* analyses ($\Delta 47$) were limited to titanosaur eggshells. In Cretaceous sites, both methods were used in geological material associated to the fossils (sedimentary rocks, carbonate nodules, hydrothermal crystals) to help detect diagenetic alteration of the fossil material. Additional geochemical methods (X-ray fluorescence and diffraction) were applied to the geological material with the same goal.

Furthermore, the fossil material was subjected to X-ray dispersive energy (EDX), rare earth elements (REE) and cathodoluminescence (CL) analyses in order to have the best estimate of its preservation state. Altered fossil material is of no use in palaeoenvironmental and palaeoecological reconstruction, since its isotopic composition reflects diagenetic conditions unrelated to the living conditions of the study organisms. The multiproxy nature of this study allows to reduce uncertainties linked to the use of a single physico-chemical method and narrow down the interpretation of the stable isotope results.

The stable isotope data from the Chañares Formation (Carnian) points to a possible volcanic influence, as well as arid conditions, and allowed to rule out an aquatic or semi-aquatic lifestyle for the proterochampsid

Chanaresuchus. The comparison of our Triassic isotope results with other studies allowed to highlight a global climate-change that occurred during the Carnian, namely a transition from an arid (Lower Carnian) to humid (Upper Carnian) climate. As far as we could trace back in the literature, these are the first Triassic stable isotope data on Archosauromorpha outside South Africa. As for the Cretaceous material, we determined semi-arid conditions with summer mean temperatures of about 26°C for the Los Llanos Formation. We could identify the Sanagasta hydrothermal system as a meteoric water system with surface water temperatures between 30 and 45°C, which would provide adequate incubation conditions for titanosaurs, as previously hypothesized. The titanosaur eggshells from the Ciénaga del Río Huaco Formation is the best preserved among the oological material of the Province of La Rioja. Comparisons between its isotopic composition and that of titanosaur eggs of other studies allowed to define a range of isotopic values for titanosaur of palaeolatitudes between 30 and 45°, and to determine that the reproduction of titanosaur occurred under arid conditions.

The isotopic data presented here are the first hard data from Mesozoic Archosauromorpha from the Province of La Rioja and complete numerous morphological, systematic and ecological studies.

SITIOS DE ESTUDIO

Fm	Formación
QSD	Quebrada de Santo Domingo
SAN	Sanagasta
TAL	Parque Talampaya
TAM	Tama

INSTITUCIONES

CRILAR	Centro Regional de Investigaciones Científicas y Transferencia Tecnológica de La Rioja
ETHZ	Escuela Politécnica Federal de Zurich, Suiza
UNIL	Universidad de Lausanne, Suiza

ANALÍTICA

CIA	Índice químico de alteración (análisis de FRX)
CIW	Índice químico de meteorización (análisis de FRX)
CL	Catodoluminiscencia
$\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$	Composición isotópica en carbono y oxígeno (proporción $\delta^{13}\text{C}/\delta^{12}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$)
$\Delta 47$	Exceso de lazos entre isótopos pesados (^{18}O y ^{13}C) de una molécula de carbonato relativamente a una distribución aleatoria (medido vía <i>clumped isotopes</i>)
GB	GasBench (para análisis de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en carbonato)
HREE	Tierras raras pesadas
LREE	Tierras raras livianas
MREE	Tierras raras medianas
NASC	<i>North American Shale Composite</i> (estándar para la normalización de REE)
REE	Tierras raras
TC/EA	Analizador elemental por conversión a alta temperatura (análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en fosfato)
VPDB	<i>Vienna Pee Dee Bee</i> (estándar para mediciones de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$)
VSMOW	<i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i> (estándar para mediciones de $\delta^{18}\text{O}$)
XRD	Difracción de rayos X (análisis mineralógico)
XRF	Fluorescencia de rayos X (análisis elemental)

3. INTRODUCCIÓN

Existen múltiples formas de inferir condiciones paleoambientales y aspectos paleoecológicos en base al material fósil, notablemente a partir de estudios morfológicos e histológicos (*e.g.* Cerda *et al.* 2015; García *et al.* 2015). Análisis de isótopos estables de carbono y oxígeno ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) representan otro método muy potente para estimar parámetros ambientales, ya que el $\delta^{13}\text{C}$ contenido en los tejidos biomineralizados refleja indirectamente la vegetación del ambiente del organismo estudiado (en ambiente terrestre), mientras que el $\delta^{18}\text{O}$ refleja el agua ingerida (*e.g.* Koch 2007). La composición isotópica de ambos elementos está estrechamente vinculada con el clima, a través del dióxido de carbono atmosférico y del ciclo del agua respectivamente. Un método particular y recientemente desarrollado de análisis de isótopos estables, llamado análisis de *clumped isotopes*, permite además calcular la temperatura de precipitación de minerales carbonáticos, correspondiendo a la temperatura corporal en el caso de analizar fósiles de vertebrados (Eiler 2007; Eagle *et al.* 2015). Ese nuevo método revolucionó el potencial de los análisis de isótopos en estudios de paleofisiología.

La interpretación de análisis de isótopos estables en material fósil se topa con limitaciones y dificultades. Particularmente, evaluar el grado de preservación de la señal isotópica original del material es crucial, ya que puede reflejar condiciones diagenéticas en caso de estar alterada. De esta dificultad resalta la importancia de contemplar la composición isotópica de fósiles junto con datos isotópicos de elementos geológicos asociados (roca sedimentaria, nódulos carbonáticos y cristales hidrotermales, entre otros). Adicionalmente, otros métodos son útiles para definir parámetros paleoambientales (geología de campo, sedimentología, difracción de rayos X en roca total y arcillas, fluorescencia de rayos X, análisis de tierras raras), o el estado de preservación del material fósil (cortes delgados, catodoluminiscencia) así como físico-químicos (energía dispersiva de rayos X), y así llegar a una interpretación más robusta e integrada basada en múltiples *proxies*. Finalmente, trabajos tafonómicos previos ayudan a evaluar el grado de alteración (*e.g.* Rogers *et al.* 2001; Mancuso *et al.* 2014; Basilici *et al.* 2017).

A pesar de su alcance amplio para inferencias paleoambientales, estudios isotópicos en material fósil de Argentina son muy escasos debido a limitaciones analíticas, y datos isotópicos para arcosauromorfos mesozoicos del país son casi inexistentes (Eagle *et al.* 2015). El presente trabajo ofrece el primer estudio amplio enfocado particularmente en la composición isotópica de arcosauromorfos mesozoicos de la Provincia de La Rioja, noroeste de Argentina. El material de estudio es variado tanto en su origen geográfico (Parque Talampaya en el centro-oeste, Tama y Sanagasta en las Sierras Pampeanas en el centro y sur, y Quebrada de Santo Domingo en Precordillera del noroeste de la provincia), temporal (Triásico Superior y Cretácico Superior), taxonómico (tanto Archosauromorpha basales como Archosauria, inclusive Neosauropoda los más derivados) como en la naturaleza de los fósiles estudiados (huesos, dientes y huevo). Esa variedad permite una primera estimación en cuanto a la preservación y potencial de cada material para reconstrucciones paleoambientales, y un amplio panorama de las condiciones climáticas en diferentes formaciones geológicas de la Provincia de La Rioja (Fm Chañares, Triásico Superior; Fm Los Llanos y Fm Ciénaga del Río Huaco, Cretácico Superior).

4. ANTECEDENTES

I. SITIOS DE ESTUDIO:

CONTEXTO GEOGRÁFICO Y GEOLÓGICO

El presente trabajo se enfoca en el estudio de fósiles de Archosauromorpha y de los depósitos continentales asociados del Mesozoico de la Provincia de La Rioja, más específicamente del Triásico Superior y del Cretácico Superior. El material triásico – principalmente dientes de arcosauromorfos – se halló en la Formación (Fm) Chañares del Parque Talampaya (Cuenca Ischigualasto-Villa Unión), mientras que el material cretácico – principalmente huevos de titanosaurios (Dinosauria – Sauropoda) – proviene de dos formaciones y tres localidades diferentes: la Fm Los Llanos en las localidades de Sanagasta y Tama (Sierras Pampeanas), y la Fm Ciénaga del Río Huaco en la Quebrada de Santo Domingo, Precordillera (Fig. 1).

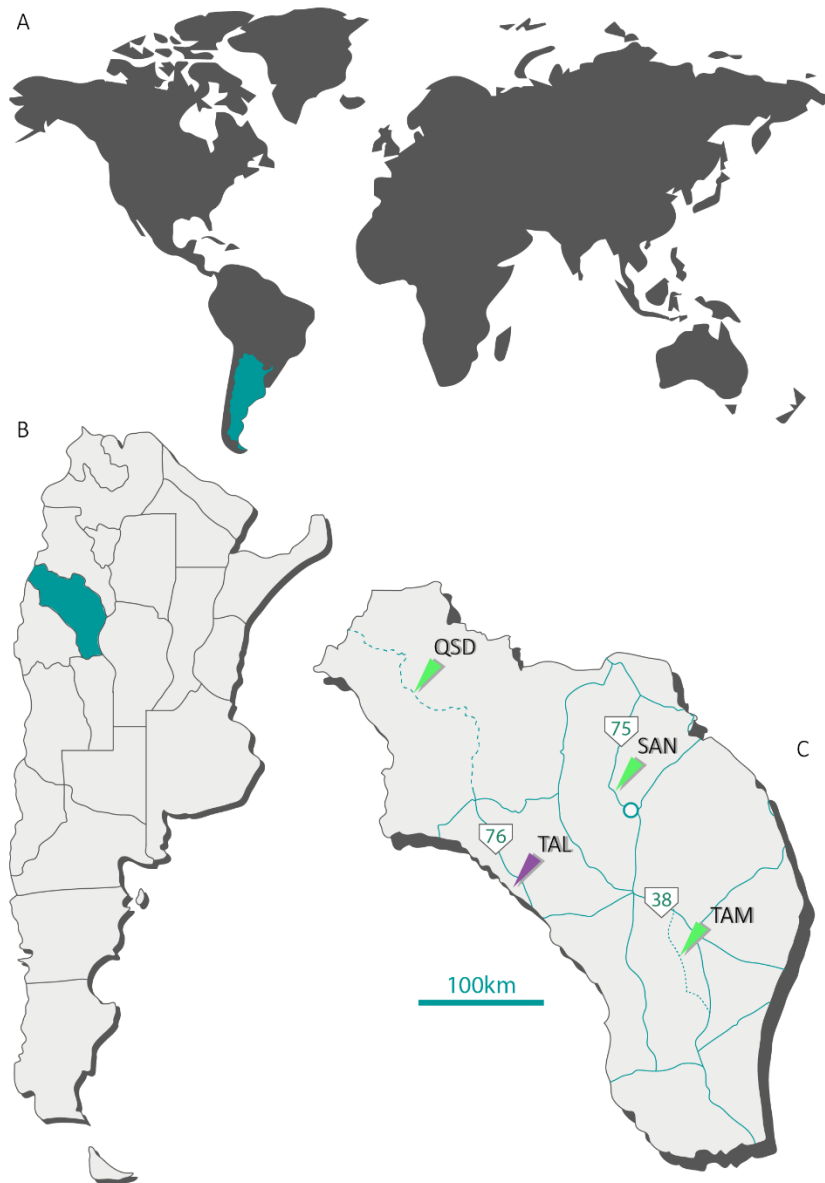


FIG. 1: Contexto geográfico de los sitios de estudio. A) Mundo con Argentina marcada. B) Argentina con la Provincia de La Rioja marcada. C) Provincia de La Rioja con los sitios de estudio marcados (violeta = Triásico; verde = Cretácico).
TAL = Parque Talampaya; SAN = Sanagasta; TAM = Tama; QSD = Quebrada de Santo Domingo.

Fm Chañares – Parque Talampaya (TAL)

Los depósitos triásicos del Parque Talampaya están asociados a la cuenca de rift triásica Ischigualato-Villa Unión, consecuencia del inicio del desmembramiento de Pangea y de la apertura del océano Atlántico, como tantas otras cuencas en el margen Gondwánico (*e.g.* cuenca Cuyana en Argentina, cuencas del Kalahari y del Karoo en Sudáfrica, cuenca Morondava en Madagascar y cuenca Pranhita-Godavari en India) (Milana & Alcober 1994; Spalletti 1999; Rogers *et al.* 2001; Mancuso *et al.* 2014). Las sucesiones sedimentarias de la cuenca Ischigualato-Villa Unión alcanzan un espesor de 4000m y afloran en las provincias de La Rioja y de San Juan (Artabe *et al.* 2001; Rogers *et al.* 2001; Benedetto 2012). Sus formaciones geológicas forman parte del Grupo Paganzo III (Fm Talampaya y Tarjados) y del Grupo Agua de la Peña (Fm Chañares, Ischichuca, Los Rastros, Ischigualasto y Los Colorado), más joven, separado por inconformidad (Milana & Alcober 1994; Rogers *et al.* 2001; Mancuso *et al.* 2014) (ver Fig. 2, página siguiente). Los ambientes de depositación son continentales, principalmente fluviales, lacustres y de barreal (*playa lake*). Adicionalmente, depósitos volcánicos se encuentran en las formaciones Talampaya (rocas piroclásticas y basaltos) y Chañares (tobas) (Lopez Garmundí *et al.* 1989; Milana & Alcober 1994; Rogers *et al.* 2001; Benedetto 2012; Mancuso *et al.* 2014). Los primeros estudios tanto geológicos como paleontológicos relacionados con la Fm Chañares – de interés para la presente tesis – fueron publicados desde los años 1966 (Romer 1966; Romer & Jensen 1966). En aquellos años, esta formación ya resaltó por la riqueza de su fauna de “reptiles” (Romer 1966, 1971, 1973), terápsidos (Romer 1967, 1969; Cox 1968; Jenkins 1970; Romer & Lewis 1973) y arcosauromorfos (*e.g.* Romer 1972a, 1972b, 1972c). Posteriormente, se multiplicaron los descubrimientos paleontológicos y mejoró el entendimiento de la geología de la Fm Chañares con las expediciones paleontológicas lideradas por J. F. Bonaparte (Stipanovic & Bonaparte 1972).

“Masiva y de concreciones” (Rogers *et al.* 2001), la Fm Chañares comprende depósitos fluviales y llanuras de inundación en la parte inferior, y lacustres en la parte superior (Fig. 2, página siguiente). Productos volcanoclásticos mayormente derivados de flujos piroclásticos caracterizan buena parte de la unidad sedimentaria. Estos flujos masivos, mayoritariamente compuestos por cenizas, se depositaron tanto subaerialmente como subacuáticamente en depósitos fluviales y lacustres (Rogers *et al.* 2001). Un nivel de concreciones de material volcánico en particular (Rogers *et al.* 2001), ubicado en la parte inferior de la Fm Chañares, resulta ser imprescindible al nivel paleontológico, ya que las mismas contienen fósiles de tetrápodos articulados, claves para el entendimiento de la evolución de las faunas triásicas

de arcosauromorfos, en particular la de los antepasados de los dinosaurios (e.g. Rogers *et al.* 2001; Benedetto 2012; Ezcurra *et al.* 2017).

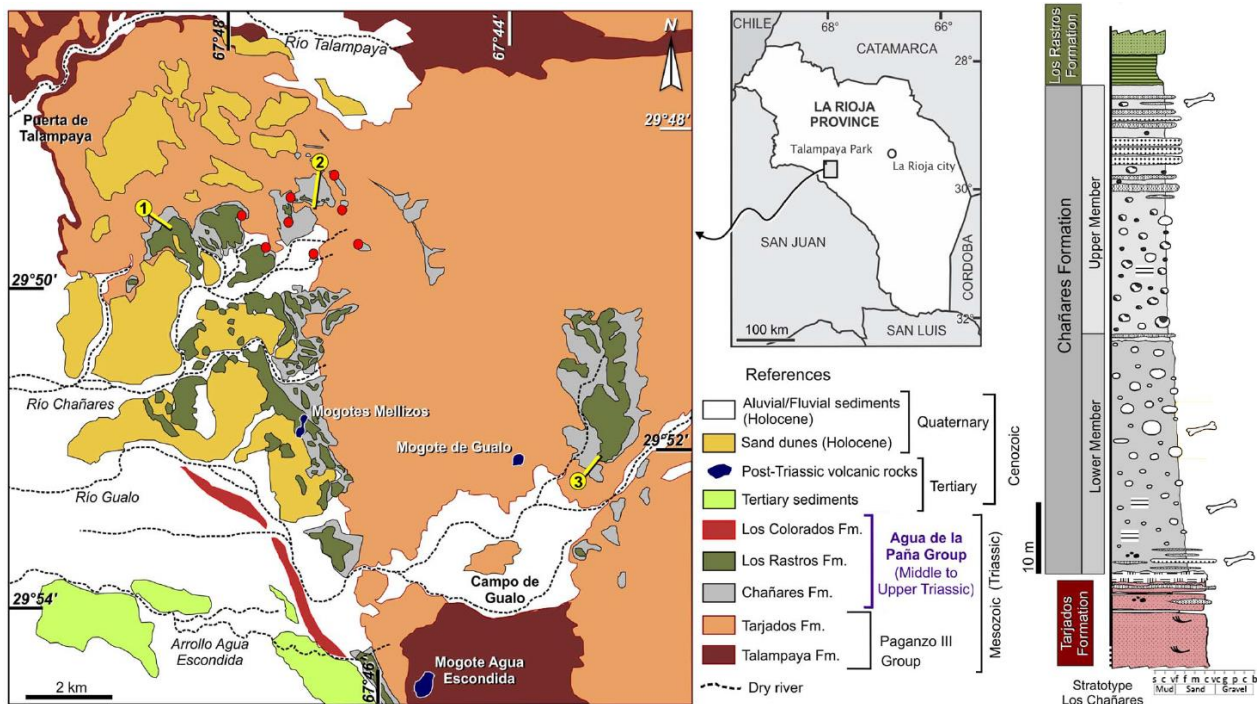


FIG. 2: Mapa geológico del sitio de estudio TAL y columna estratigráfica de la Fm Chañares.
Modificado de Fiorelli *et al.* (2013).

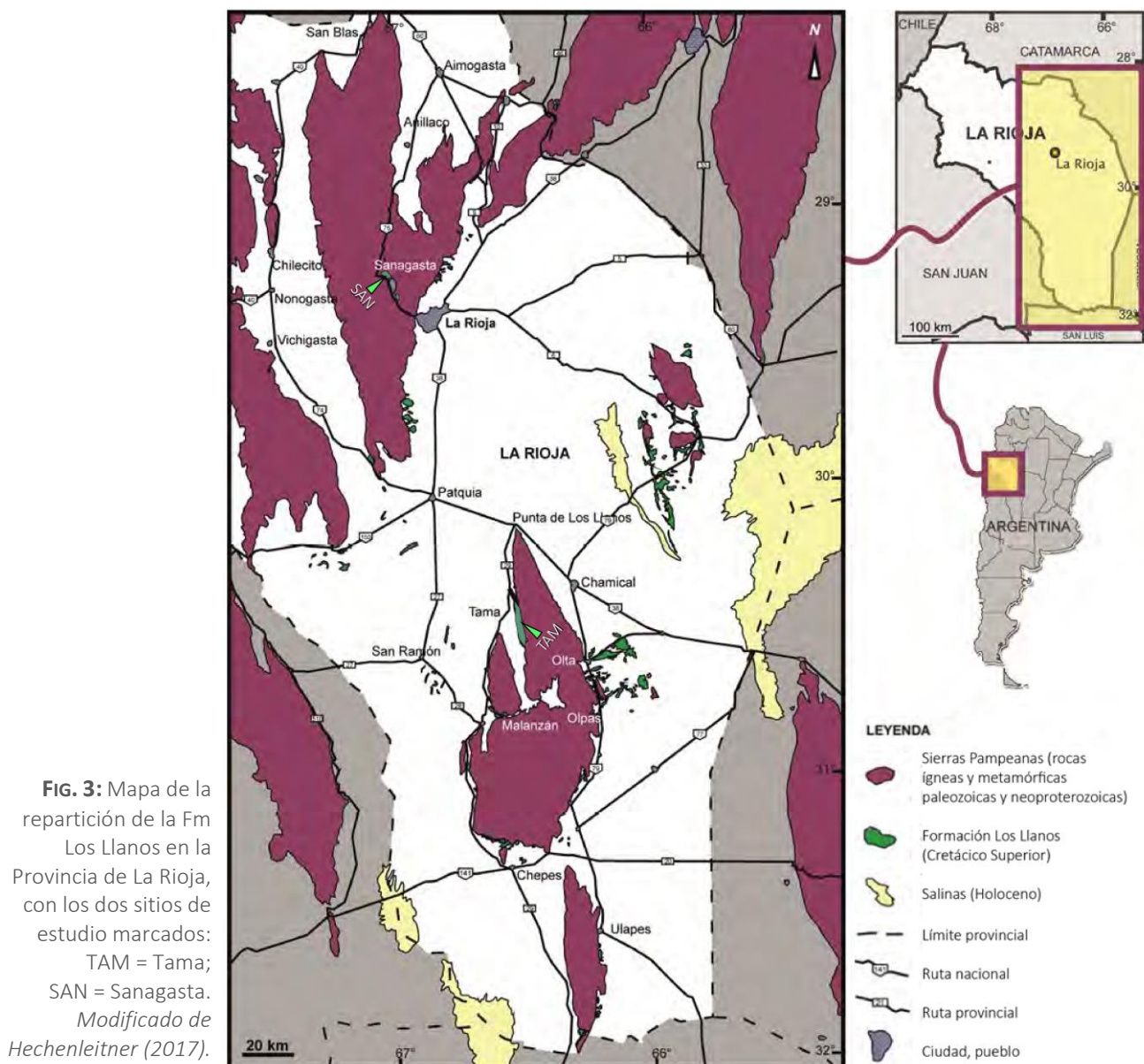
La alta concentración y preservación excepcional de los fósiles encontrados en estas concreciones junto a un estudio tafonómico detallado, llevaron a Rogers *et al.* (2001) a concluir que hubo una muerte masiva de la fauna de vertebrados vinculada con actividad volcánica. Otros restos fósiles, generalmente aislados, se encuentran en los depósitos tufáceos fuera de las concreciones. La Fm Chañares ha sido recientemente datada radiométricamente al Carniano temprano (236–234Ma), principios del Triásico Superior (Marsicano *et al.* 2016), ajustando así la edad de Triásico Medio inferida anteriormente basada en la comparación faunística con la Fm Santa Maria en Brasil, y en la datación de bentonitas de la base de la Fm Ischigualasto (Rogers *et al.* 2001).

Desde el 2011, entre los diversos paleontólogos que trabajaron en la Formación Chañares, se encuentra el *Archosauriform Research Group*, liderado por la Dra. Julia Desojo e integrado por la tesista. Este grupo organiza campañas de prospección y excavación en depósitos de la Fm Chañares ubicados en la Provincia de La Rioja. Arcosauromorfos basales como los Rhynchosauria, tanto como Archosauriformes y Archosauria más derivados fueron descubiertos. Anatomía y filogenia son los dos ejes principales de investigación del grupo, resultando en estudios más globales de biogeografía y evolución del clado Archosauromorpha (Ezcurra *et al.* 2014b, 2017,

2019; von Baczko *et al.* 2018; Cerda *et al.* 2018). Sin embargo, trabajos de índole paleoecológico fueron desarrollados para tener un mejor entendimiento de la interacción flora y fauna de hace 235 millones de años (Fiorelli *et al.* 2013, 2018; Perez Loinaze *et al.* 2018). El grupo también dio a conocer los primeros restos de pez de la Formación Chañares (Gouiric-Cavalli *et al.* 2017).

Fm Los Llanos

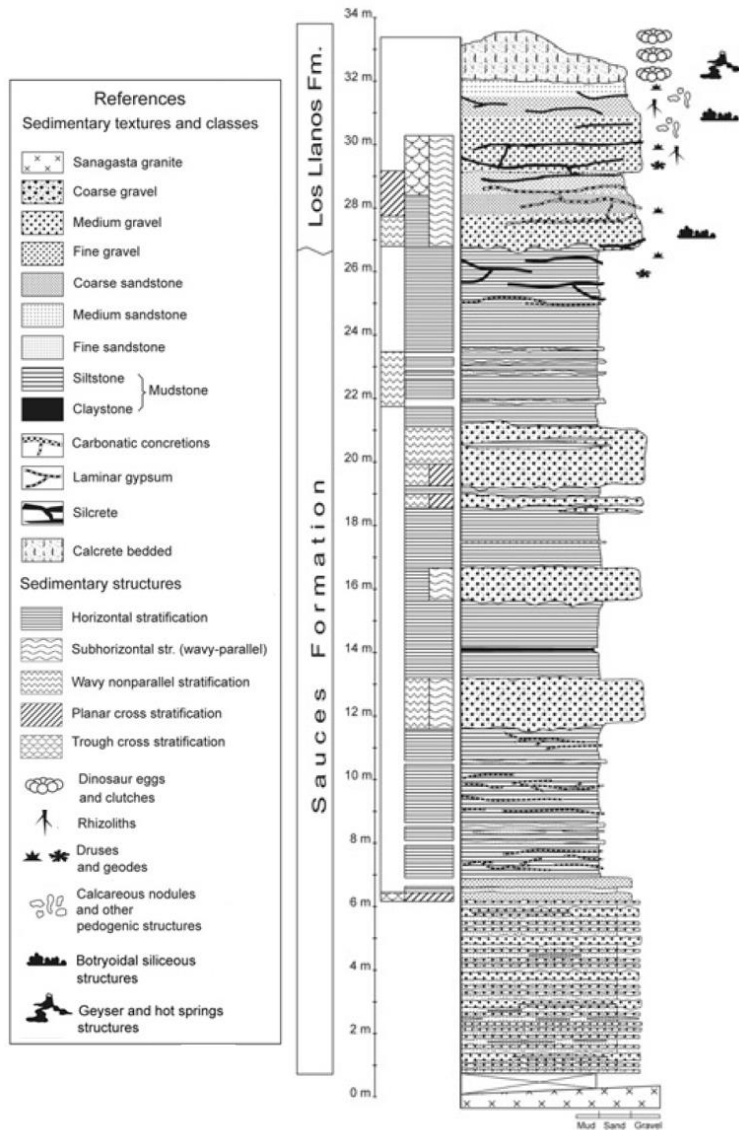
Los “Estratos de Los Llanos” están mencionados en la literatura por primera vez en 1911 por Bodenbender en relación a depósitos ubicados cerca de la Sierra de Los Llanos, en el sureste de la Provincia de La Rioja. Este autor les asigna una edad cretácica superior. Afloramientos adicionales se describieron en el centro-sur de la provincia (Tanín y Sierra Brava, Sierra de Ulapes y Sierra de Paganzo), tanto como al norte de capital (valle Sanagasta), y forman juntos la Formación Los Llanos, de un espesor de unos 40 metros (Ezepeleta *et al.* 2006) (Fig. 3).



Esta unidad ha sido sujeta a discrepancias y divergentes interpretaciones en cuanto a su edad, algunos autores proponiendo una edad miocena, basándose en correlaciones regionales a gran escala (Ezpeleta *et al.* 2006; Dávila *et al.* 2007; Dávila & Lithgow-bertelloni 2014; Hechenleitner *et al.* 2014b). Sin embargo, una edad cretácica para al menos parte de los depósitos asignados a la Fm Los Llanos está firmemente apoyada por el hallazgo de huevos *in situ* de titanosaurios, los dinosaurios saurópodos los más derivados, en las localidades de Tama y Sanagasta (Grellet-Tinner & Fiorelli 2010; Fiorelli *et al.* 2012; Hechenleitner *et al.* 2016), comparables a otros descubrimientos del sur de Argentina (Auca Mahuevo, Provincia de Neuquén) (Chiappe *et al.* 2003; Chiappe & Coria 2004; Grellet-Tinner *et al.* 2004). Adicionalmente, el hallazgo de ostrácodos y carofitas de niveles lacustres en la localidad de Tama permitieron afinar la edad de la Fm Los Llanos al Campaniano (Carignano *et al.* 2013; De Sosa Tomas *et al.* 2017).

Sanagasta (SAN)

La localidad de Sanagasta y su contenido fosilífero (cáscaras de huevos de titanosaurio) fueron mencionados por primera vez por Hünicken *et al.* (2001). Tauber (2007) luego realizó un trabajo más extenso con descripciones precisas del material oológico. La tesis doctoral de Fiorelli (2012) agregó numerosos detalles sobre la posición relativa de los huevos y las nidadas en el Parque Geológico Sanagasta, con la elaboración de columnas estratigráficas (Fig. 4, página siguiente). Por otra parte describió con precisión distintos tipos de cristales formados en superficie, que corresponden a manifestaciones de una actividad hidrotermal pasada. Esta tesis dio lugar a varias publicaciones donde se propuso por primera vez una relación estrecha entre la incubación de los huevos y la actividad hidrotermal (Grellet-Tinner & Fiorelli 2010; Fiorelli *et al.* 2012): la cáscara especialmente gruesa (hasta 7.9mm comparado con un promedio habitual de 0.3mm, Hechenleitner *et al.* 2018) de los huevos de titanosaurio de Sanagasta serían una adaptación para proteger el embrión en un ambiente ácido y corrosivo debido al hidrotermalismo, mientras se veían beneficiados por el calor generado para desarrollarse. A lo largo de la incubación, la cáscara se afinaba drásticamente hasta ser lo suficientemente delgada para permitir al pichón de eclosionar (Grellet-Tinner & Fiorelli 2010; Fiorelli 2012; Fiorelli *et al.* 2012). Algunos fragmentos óseos silicificados, en mal estado de preservación y no identificables, también han sido reportado (Fiorelli 2012).



La presencia de huevos de titanosaurios en el sitio de Sanagasta indica una edad cretácica. Adicionalmente y por las evidencias de hidrotermalismo, una edad aptiano-albiano fue propuesta en base a la composición química global del sedimento, la cual se parece a la signatura química del ciclo hidrotermal gondwánico que ocurrió en fines del Cretácico Inferior (Fiorelli *et al.* 2012). Sin embargo, la asignación temporal más reciente de los depósitos de la Fm Los Llanos en Sanagasta corresponde al Cretácico Superior (Hechenleitner *et al.* 2016, 2018a). Esta asignación se basa en la correlación con la localidad de Tama, donde los microfósiles descubiertos permitieron una mejor resolución temporal (ver abajo).

FIG. 4: Columna estratigráfica del sitio de Sanagasta (SAN) de la Fm Los Llanos, indicando la ubicación de los niveles portadores de huevos de dinosaurio y la presencia de precipitados hidrotermales. *Modificado de Fiorelli et al. (2012).*

Tama (TAM)

Fósiles de la Fm Los Llanos en la región de Tama han sido descubiertos y mencionados en diferentes trabajos (Carignano *et al.* 2013; Hechenleitner *et al.* 2014a, b, 2016, 2018a; Fiorelli *et al.* 2016; Basilici *et al.* 2017; De Sosa Tomas *et al.* 2017; Hechenleitner 2017). El registro paleontológico de la región cuenta con restos óseos de los tres grandes clados de dinosaurios (*i.e.* terópodos, saurópodos y ornitópodos, *non* Baron *et al.* 2017), de tortugas y del crocodiliformes *Llanosuchus tamaensis* (notosuquio derivado) (Fiorelli *et al.* 2016), así como huevos de titanosaurios (Hechenleitner *et al.* 2016), carofitas y ostrácodos (Carignano *et al.* 2013; De Sosa Tomas *et al.* 2017). Estos microfósiles indican una edad campaniana (Cretácico Superior) para los depósitos de la Fm Los Llanos en la localidad de Tama. Adicionalmente, un trabajo detallado sobre la sedimentología de la Fm Los Llanos en la región de Tama aportó valiosa información sobre el ambiente de depositación, especialmente relevante para el sitio de nidificación estudiado en este trabajo (Basilici *et al.* 2017).

En base a observaciones de campo, petrográficas y datos geoquímicos (óxidos y elementos trazas), Basilici *et al.* (2017) describieron el palaeo-ambiente y los depósitos del sitio de nidificación de Tama como sigue (Fig. 5):

- Sistema de ríos trenzados efímeros respondiendo a una estacionalidad marcada con episodios cortos de precipitaciones.
- Palaeosuelos poco desarrollados con abundante y diversa vegetación (se describió el pedotipo Tama para la región).
- Clima semiárido con deficiencia de agua, suficiente para sostener a la vegetación antes mencionada.

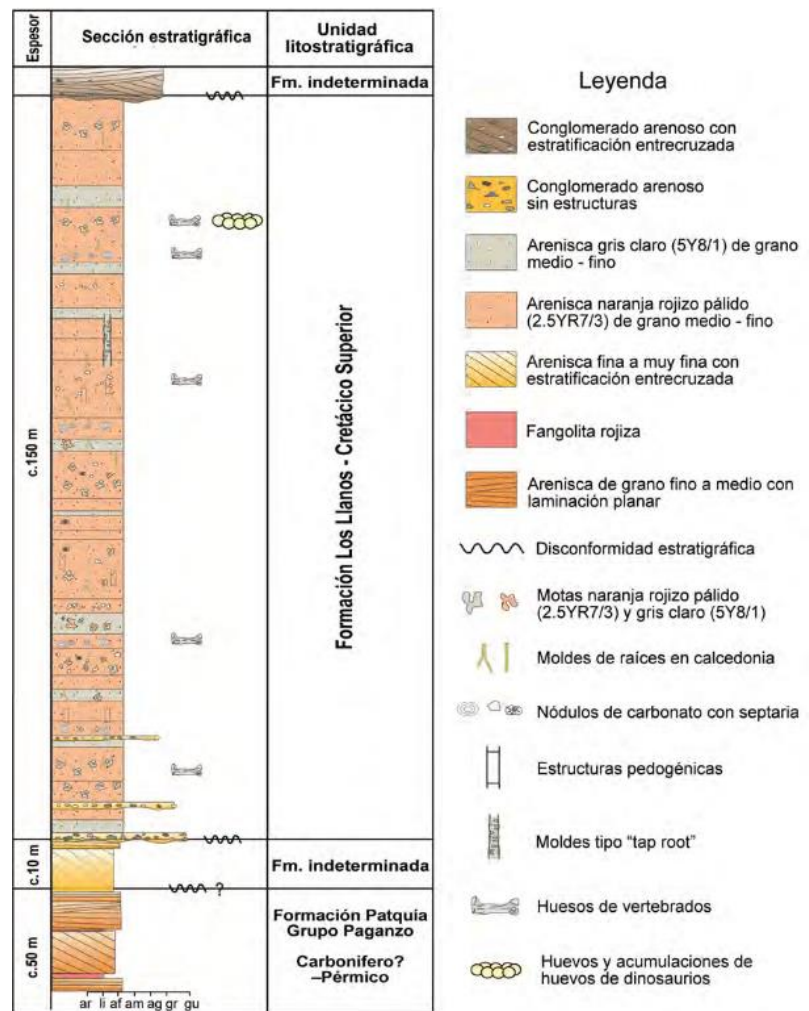


FIG. 5: Columna estratigráfica general del sitio de Tama (TAM) con la ubicación de los restos de huevos de dinosaurio. Modificado de Hechenleitner *et al.* (2016).

A partir de estos datos, se propuso como única estrategia de nidificación viable en un ambiente con poca humedad el enterramiento intencional por los titanosaurios de sus huevos en el sustrato (Hechenleitner *et al.* 2016).

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

En el Noroeste de La Rioja, estratos cretácicos afloran en la Quebrada de Santo Domingo y en “los nacientes del Río el Peñón” (Limarino *et al.* 2005). En la quebrada, una importante sucesión sedimentaria comprende niveles rojizos mesozoicos y cenozoicos. Sin embargo, la homogeneidad y continuidad de la secuencia estratigráfica hace difícil la identificación de los límites entre estas unidades: en esta sucesión de sedimentitas rojas de más de 1,5km de potencia, sólo se diferencian dos coladas de basalto en su parte inferior, y un banco de arenisca gris en los niveles intermedios. Esto llevó a varios autores a considerar la totalidad de la secuencia como parte del Triásico Tardío – Jurásico Temprano (hasta 1950m según Melchor *et al.* 2006), en base a restos de troncos de los géneros *Rhexoxylon* y *Taxaceoxylon*, junto con dataciones radiométricas Ar^{40}/Ar^{39} (Noriano, 212.5 ± 7.0 Ma) en una de las coladas basálticas (Caminos *et al.* 1995; Coughlin 2001; Limarino *et al.* 2016). Otros hallazgos paleontológicos tuvieron un rol importante en el entendimiento de la estratigrafía: Coughlin (2001) mencionó por primera vez la presencia de restos rodados de dinosaurios, en el marco de sus tesis doctoral que resultó en un mapeo geológico detallado y de gran alcance de la zona. Junto a otros, estos restos fueron reportados y asignados a titanosaurios por Arcucci *et al.* (2005, ver también Hechenleitner *et al.* 2018). Al ser rodados, estos hallazgos sólo revelaron la presencia de estratos cretácicos en la quebrada, pero la ubicación precisa de los niveles portadores permaneció desconocida hasta las campañas de prospección realizadas por el grupo de Paleontología de Vertebrados del CRILAR a partir del 2015: varios esqueletos articulados de titanosaurio así como varios niveles con abundantes huevos preservados *in situ* y asignables al mismo clado fueron descubiertos y excavados. Estos descubrimientos paleontológicos fueron acompañados por un estudio sedimentológico detallado de los niveles cretácicos (Hechenleitner *et al.* 2019; Hechenleitner *et al.*, *sometido*) que resultan tener una potencia total de al menos 100m. Una columna estratigráfica está disponible en el capítulo Resultados – Muestras colectadas.

Los diferentes trabajos publicados sobre la geología, sedimentología e icnología de la Quebrada de Santo Domingo (Ciccioli *et al.* 2005; Melchor *et al.* 2006; Limarino *et al.* 2016) concuerdan en la descripción del ambiente de depositación durante el Cretácico: un sistema de ríos y lagos efímeros en ambiente árido a semiárido. Sin embargo, la división de la sucesión sedimentaria difiere en los diferentes trabajos. Acá usaremos la terminología propuesta por Limarino *et al.* (2016) para los depósitos mesozoicos de la Quebrada de Santo Domingo, en particular “Fm Ciénaga del Río Huaco” en referencia a los depósitos del Cretácico Superior.

4. ANTECEDENTES

II. CONTEXTO CLIMÁTICO

Las líneas generales de esta sección se basan en gran parte en un estado del arte del clima triásico publicado por Preto et al. (2010)

Hasta los años 80, el Triásico se consideraba un período uniformemente cálido y árido con una fauna de tetrápodos cosmopolita distribuida en todo el supercontinente de Pangea. El paradigma climático del Triásico cambió profundamente con la multiplicación de estudios geológicos, sedimentológicos, paleobotánicos y paleozoológicos que demostraron la existencia de variaciones climáticas a lo largo del período (e.g. Trotter *et al.* 2015). Además, nuevas dataciones absolutas modificaron los límites de las épocas del Triásico, resultando en un Triásico Inferior y medio más cortos que los previamente establecidos (límite Triásico Medio-Superior a 237Ma en la carta cronoestratigráfica de la IUGS del 2018, contra 228Ma en el 2008). Con esta nueva cronoestratigrafía, estimaciones de tasas o *timing* de ciertos eventos climáticos, así como de la radiación de taxones después de la extinción permo-triásica cambian drásticamente.

Globalmente, se considera que el ambiente continental era cálido durante todo el Triásico, debido a la posición latitudinal de Pangea (Fig. 6). Además, la configuración misma de las tierras emergidas en un supercontinente les confería a las zonas céntricas temperaturas cálidas, mientras que la presencia del mar Tetis, ubicado en el este de Pangea y entre los dos trópicos, resultaba en un calentamiento de todas las zonas periféricas (Preto *et al.* 2010). El centro de Pangea estaba influenciado por un sistema de monzón, mientras que su margen oeste estaba caracterizado por una alternancia de temporadas secas y húmedas (Preto *et al.* 2019, Mueller *et al.* 2015).

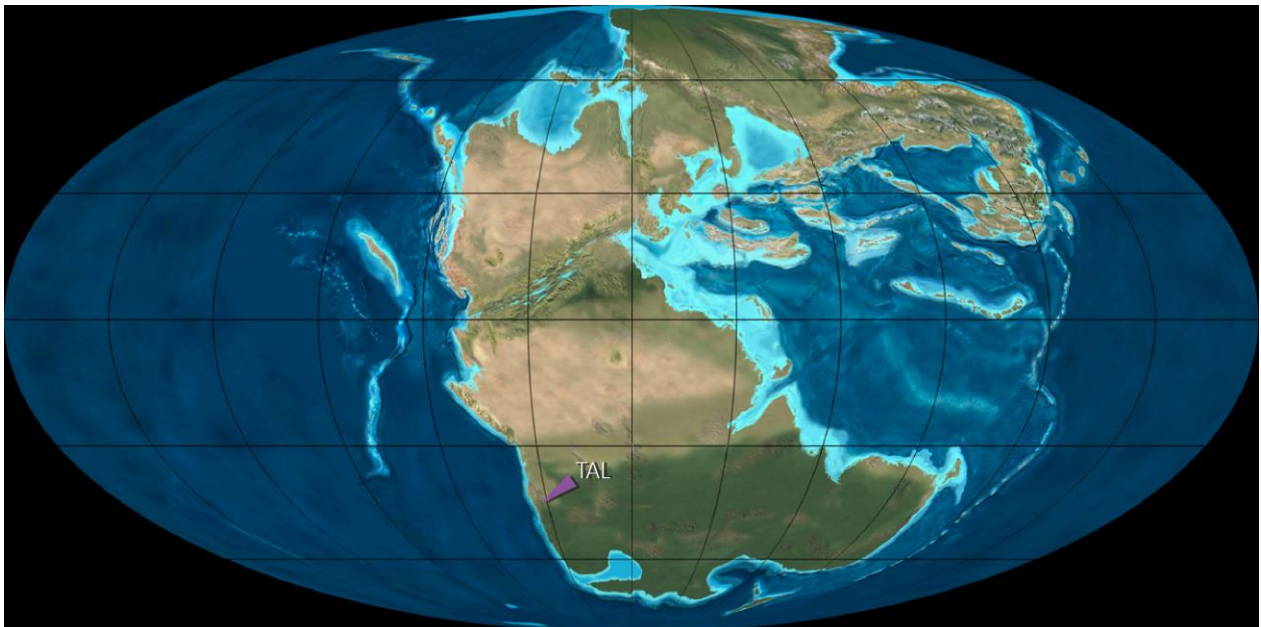


FIG. 6: Paleogeografía global durante el Triásico Superior, con la posición aproximada del Parque Talampaya (TAL) marcada.
Fuente: Deep Time Maps™.

La finalización del acercamiento de los continentes en el supercontinente Pangea ocurre en el límite Permo-Triásico. El clima era uniformemente cálido, hiper-árido y muy riguroso, marcado por un volcanismo masivo al origen de los traps de Siberia y posiblemente responsables de la extinción masiva del Permo-Triásico. Estas condiciones, indicadas por una escasez de materia vegetal (“hiato de carbón” del Triásico Inferior), un bajo gradiente latitudinal de temperatura, la presencia de taxones de ambiente cálido en todas las latitudes, así como por depósitos eólicos y de capas rojas, se mantuvieron aparentemente en el Triásico Inferior. Modelos de circulación en Pangea también concuerdan en sus interpretaciones climáticas. Sin embargo, no se puede descartar episodios más húmedos como los indicados por la presencia de plantas del género *Pleuromedia* (Isoetales) en el hemisferio norte y de paleosuelos. Futuros estudios podrían concluir a condiciones más bien semi-áridas o con fuertes fluctuaciones estacionales (Preto *et al.* 2010). Hacia el final del Triásico Inferior, la productividad y diversidad vegetal vuelven a aumentar, notablemente con los bosques de coníferas.

Se conoce poco del clima del Triásico Medio. Se identificaron episodios húmedos en varios lugares (borde este del Tetis, Antártida, centro-oeste argentino), pero la distribución global de zonas húmedas permanece poco clara. En base a análisis isotópicos en microorganismos marinos, Trotter *et al.* (2015) evidenciaron fluctuaciones climáticas a lo largo del Triásico Medio.

Globalmente considerado como una época *greenhouse* (*e.g.* Whiteside *et al.* 2015), el clima del Triásico Tardío está debatido. Mientras que ciertos autores consideran que en esta época el sistema de monzón previamente mencionado llegó a su paroxismo e impidió el establecimiento de cinturones climáticos en función de la latitud (Preto *et al.* 2010) (aunque mayoritariamente en la región de la Tetis), otros proponen una influencia de las variaciones orbitales en la instalación de cinturones climáticos (Whiteside *et al.* 2011). La ausencia de cinodontes transversodóntidos en las asociaciones del sureste norteamericano, y al contrario su gran abundancia en faunas sudamericanas, donde son un componente mayor de la fauna de Ischigualasto (Bonaparte 1973) (*e.g.* Fm Ischigualasto en Argentina, Fm Santa María en Brasil), es otra indicación de diferencias climáticas entre distintas regiones (*i.e.* alta aridez en el suroeste norteamericano, clima más húmedo en latitudes altas de Sudamérica) (Whiteside *et al.* 2011). La fauna de Archosauomorpha también muestra diferencias latitudinales, por ejemplo con el clado Dinosauria restringido a latitudes altas (*e.g.* Ezcurra *et al.* 2010), fuera de extremos áridos o húmedos (Whiteside *et al.* 2015). En el Triásico Superior, las partes más céntricas de Pangea permanecen secas, mientras que en las costas, se observa una alternancia de temporadas secas y húmedas (Preto *et al.* 2010). En las latitudes altas, evidencias paleobotánicas y de paleosuelos indican un clima globalmente húmedo y cálido, y fluctuaciones en el espesor de anillos de crecimiento de árboles sugieren además variaciones estacionales (Pires *et al.* 2005). En el límite Carniano Inferior-Superior, ocurrió un cambio climático a gran escala hacia condiciones más cálidas y húmedas: el Evento Pluvial Carniano (*Carnian Pluvial Event*, CPE). Limitado en el tiempo pero generalmente considerado como global, el CPE indujo cambios significativos de biota en su principio y final,

marcados por radiaciones y empobrecimientos tanto en invertebrados marinos como en tetrápodos terrestres y plantas. Las causas del evento siguen siendo debatidas, pero evidencias comprenden un input extraordinario de sedimentos siliciclásticos en distintos sitios, abundancia de arcillominerales del grupo de la kaolinita, depósitos significativos de carbón así como palinomorfos característicos de condiciones muy húmedas (ver estado del arte por Preto *et al.* 2010). El fin del CPE marca el establecimiento de una estabilidad climática caracterizada por extensos depósitos monótonos característicos de un clima cálido y semiárido, que parecen variar solamente de acuerdo a los ciclos de Milankovitch. Sin embargo, una alta productividad de plantas y abundancia de kaolinita en algunos sitios indica períodos más húmedos que pueden ser actualmente ocultos por falta de estudio (Preto *et al.* 2010).

El final del Triásico está marcado por una de las 5 extinciones mayores de la historia de la Tierra relacionada con un calentamiento global posiblemente causado por un aumento en el $p\text{CO}_2$ atmosférico debido a la desgasificación de los CAMP (Provincia Magmática Centro Atlántica) hacia fines del Triásico (Huynh & Poulsen 2005). Este cambio climático se tradujo, en ambiente continental, por condiciones de mayor aridez y temperatura, acompañadas por fuerte fluctuaciones estacionales. En ambiente marino, un aumento del $p\text{CO}_2$ indujo un aumento de las temperaturas, causando una reducción de la circulación, así como una acidificación de los océanos (Huynh & Poulsen 2005).

Ambiente y clima de la Fm Chañares – Parque Talampaya (TAL)

El material de la tesis proviene de distintos subsitios del Parque Talampaya, principalmente del miembro inferior de la Fm Chañares. Varias dataciones radiométricas en base a análisis U/Pb en zircones permitieron asignar la Fm Chañares al Carniano temprano (Triásico Superior) (Marsicano *et al.* 2016; Ezcurra *et al.* 2017). Las dataciones estratigráficamente más bajas fueron realizadas en la parte superior del miembro inferior de la formación, y brindaron una edad máxima de $\sim 236\text{Ma}$ ($236.2 \pm 1.1\text{Ma}$, Ezcurra *et al.* 2017; $236.1 \pm 0.6\text{Ma}$, Marsicano *et al.* 2016). Otra datación en la parte superior del miembro superior de la formación resultó en una edad máxima de $233.6 \pm 1.1\text{Ma}$ (Ezcurra *et al.* 2017). Los sitios de estudio ocupaban una paleolatitud de aproximadamente 48° sur (Kent *et al.* 2014). Estudios palinológicos de la Fm Chañares basado en restos vegetales preservados en coprolitos de dicinodontes (Fiorelli *et al.* 2013; Perez Loinaze *et al.* 2018) revelaron una provincia palinológica transicional entre las subprovincias de Ipswich y Onslow Floras, ambas partes de la Provincia de Gondwana (Preto *et al.* 2010). La Flora de Ipswich es característica de latitudes altas ($40\text{-}70^\circ$ sur) e indicativa de climas más bien fríos y húmedos, mientras que la Onslow Flora comprende taxones de Gondwana y Laurasia típicos de clima cálido. Es interesante notar que la flora de la Fm Chañares es similar a aquella de la

Fm Ischigualasto, aunque más joven (ver Fig.2). Sin embargo, la Fm Los Rastros ubicadas entre las dos, tiene una asociación de palinomorfos claramente asignable a la Flora de Ipswich. Perez Loinaze *et al.* (2018) lo interpretaron como una variación latitudinal del límite de los cinturones climáticos. La flora se puede definir globalmente como flora de *Dicroidium* (género de helechos), típica de Gondwana, donde helechos, licopsidas y briofitas eran asociados a subzonas del ambiente más húmedas (*i.e.* cerca de los ríos, lagos y charcos), mientras que coníferos habrían constituido la flora más alejada de las fuentes de agua.

CRETÁCICO

El Cretácico se considera como un período de *greenhouse*, globalmente más cálido que hoy en día, con un enfriamiento global al final del período hacia un clima *icehouse* en el Cenozoico. Durante el Cretácico Superior (Campaniano-Maastrichtiano), el clima global pasó por varias fases de calentamiento y enfriamiento (Nordt *et al.* 2003; MacLeod *et al.* 2005; Domingo *et al.* 2015). Esa transición general de un clima *greenhouse* en el Cretácico hacia un clima *icehouse* en el Cenozoico se refleja en un declinamiento de la fauna típica del Mesozoico hacia la extinción del límite K/T. En cuanto a la flora, las angiospermas se diversificaron, y se reemplazaron gradualmente las cícadas y gimnospermas.

Durante el Cretácico, los polos estaban desprovistos de capa permanente de hielo y la concentración de CO₂ atmosférico era más altas que en la actualidad (Domingo *et al.* 2015), implicando diferencias en el $\delta^{13}\text{O}_{\text{atmosférico}}$ (-6‰_{VPDB} en el Cretácico Tardío contra $-8.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$ hoy en día) (Ekart *et al.* 1999). El gradiente térmico latitudinal que define los cinturones climáticos era menos marcado (0.4°C por grado de latitud en ámbito terrestre contra 0.6 hoy en día) (Barron 1983; Sloan & Barron 1990; Amiot *et al.* 2004; Hay 2008; Burgener *et al.* 2018; Zhang *et al.* 2019). Zhang *et al.* (2019), usando un compilado de proxis paleoclimáticos – entre ellos análisis de *clumped isotopes* en nódulos pedogenéticos – emitieron recientemente la hipótesis de que existe en la Tierra un sistema de termostato climático que asegura la repartición global del calor a través de las latitudes. Esto implica que a pesar de tener un clima globalmente más cálido que en la actualidad, las temperaturas en las latitudes bajas eran similares a las actuales. Según estos mismos autores, la temperatura media anual del aire en ámbitos terrestres de baja latitud era de aproximadamente 25°C.

En consecuencia del gradiente latitudinal débil, la distribución de las zonas climáticas era más amplia, con una zona templada entre 30° y 74° de latitud, y un clima continental entre 74° y 90° de latitud. El límite de extensión geográfica de los “reptiles” hacia los polos corresponde aproximadamente al límite entre los cinturones

climáticos continental y templado (75° en el Cretácico Tardío) (Zhang *et al.* 2019). Hasta aproximadamente 30° de latitud, el clima del Cretácico Tardío no era significativamente distinto al de la actualidad (Amiot *et al.* 2004; Zhang *et al.* 2019). La paleolatitud de nuestros sitios de estudio cretácicos tardíos era aproximadamente de 33°-35° sur (van Hinsbergen *et al.* 2015), por lo cual esperamos un clima en grandes líneas similar al de hoy, con diferencias potenciales debidas al régimen de *greenhouse* que afectaba posiblemente latitudes mayores a 30° (Fig. 7).

Ambiente y clima de la Fm Los Llanos – Sanagasta (SAN) y Tama (TAM)

La Formación Los Llanos comprende depósitos continentales de arenisca de origen fluvio-eólico con distintos niveles pedogenetizados (Fiorelli *et al.* 2012; Basilici *et al.* 2017). El ambiente de depositación era una llanura aluvial donde se alternaron ríos trenzados efímeros, instalación de planicie y pedogénesis (Ezpeleta *et al.* 2006; Basilici *et al.* 2017). En Tama, la vegetación era relativamente abundante y no existen evidencia de una actividad hidrotermal extensa como en Sanagasta, donde la cobertura vegetal era relativamente pobre (Fiorelli *et al.* 2012). El clima semiárido, indicado por la presencia de Inceptisuelos y Aridisuelos en la región de Tama (Basilici *et al.* 2017), estaba marcado por una estación húmeda (Ezpeleta *et al.* 2006; Basilici *et al.* 2017).

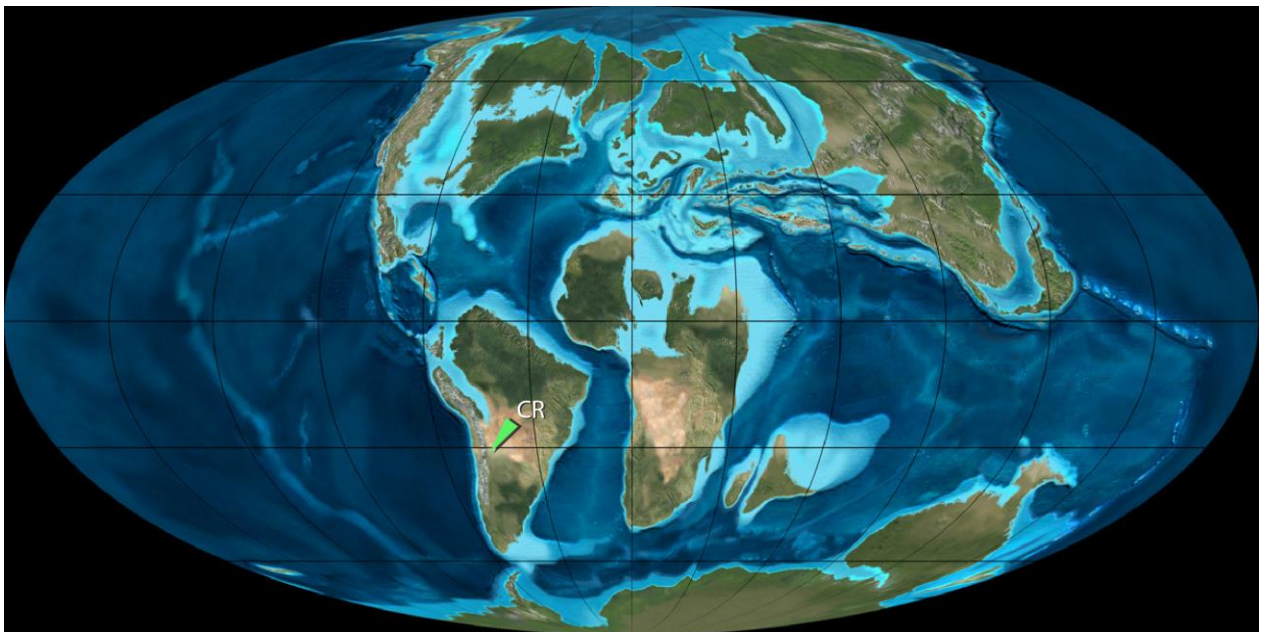


FIG. 7: Paleogeografía global durante el Cretácico Superior, con la posición aproximada de los sitios cretácicos (CR) marcada.
Fuente: Deep Time Maps™.

Tanto en Tama como en Sanagasta, los huevos de titanosaurio, material de la presente tesis, fueron preservados en niveles de paleosuelos ya desarrollados en el momento de la actividad de nidificación (Basilici *et al.* 2017; com. pers. 2016 por G. Basilici, L. Fiorelli, S. Bernasconi). En Tama, estos paleosuelos se definieron como Inceptisoles, suelos de poca madurez característicos de ambientes con alta tasa sedimentaria, pero que se encuentran en casi todas las condiciones de humedad, excepto en condiciones áridas (Basilici *et al.* 2017). En Sanagasta, una actividad hidrotermal extensa y de baja temperatura se manifestó en la paleosuperficie e influyó ampliamente el nivel portador de huevos (Grellet-Tinner & Fiorelli 2010; Fiorelli 2012; Fiorelli *et al.* 2012). En ambos sitios, los huevos fueron enterrados y calentados por distintas fuentes: radiación solar (Tama) o calor hidrotermal (Sanagasta). En Tama, un nivel lacustre depositado unos 5m debajo del nivel portador de huevos conservó carofitas y ostrácodos de edad campaniana (Basilici *et al.* 2017; De Sosa Tomas *et al.* 2017).

Ambiente y clima de la Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

Como mencionado en el capítulo de Antecedentes, el ambiente de depositación de los estratos cretácicos de la Fm Ciénaga del Río Huaco consistió en un sistema fluvial y lacustre efímero en un contexto semiárido (Ciccioli *et al.* 2005). El análisis sedimentológico concuerda con un clima árido a semiárido (Ciccioli *et al.* 2005; Hechenleitner *et al.*, *sometido*). Una edad cretácica tardía para la Fm Ciénaga del Río Huaco se propuso en base al contenido en microfósiles (Ciccioli *et al.* 2005). En la Quebrada de Santo Domingo, los niveles portadores de huevos de titanosaurio corresponden a depósitos de planicie de inundación, mientras que los restos osteológicos se conservaron en depósitos de *crevasse splay*, implicando poco transporte y explicando el estado articulado de la mayoría de los restos. En la Quebrada de Santo Domingo también, los huevos fueron enterrados en el sustrato, lo cual favoreció su preservación (Hechenleitner *et al. en prep.*). La paleolatitud del sitio de QSD era de 33°S en el Cretácico Superior (~70 millones de años) (van Hinsbergen *et al.* 2015).

4. ANTECEDENTES

III. PALEONTOLOGÍA

Los Archosauomorpha (von Huene 1946) son un clado de vertebrados tetrápodos diápsidos. El grupo de los Diapsida está representado por dos grandes linajes, los Archosauomorpha (que incluye a los cocodrilos, dentro de la rama Pseudosuchia, y a los dinosaurios – incluyendo las Aves – dentro de la rama Ornithodira), y los Lepidosauomorpha (linaje de las serpientes, iguanas, lagartijas y esfenodontes). Los Archosauomorpha son el objeto de estudio del presente trabajo. Sus representantes más antiguos se reportaron en estratos del Pérmico medio, tanto a escala global como en América del Sur (Ezcurra *et al.* 2014a; Martinelli *et al.* 2016).

FILOGENIA Y EVOLUCIÓN

La filogenia de Archosauomorpha y más específicamente de Archosauria está constantemente debatida y modificada a medida que se amplíe el registro paleontológico (*e.g.* Gauthier 1986; Nesbitt 2011; Ezcurra & Martínez 2016; Baron *et al.* 2017; Langer *et al.* 2017;). En este trabajo proponemos seguir la filogenia de Ezcurra (2016). En nuestro material están representados tanto Archosauomorpha basales (Rhynchosauria), como Archosauriformes (Proterochampsia) y Archosauria más derivados (Pseudosuchia, Dinosauria).

A fines del Paleozoico, el supercontinente de Pangea reunía una serie de condiciones ambientales y topográficas que permitieron a los tetrápodos extenderse sobre un largo territorio: a fines del Pérmico, los Archosauomorpha basales estaban representados en ambos hemisferios (Ezcurra *et al.* 2014a), de hecho los más antiguos se hallaron en depósitos pérmicos de Europa y África (*e.g.* *Eorasaurus* en Rusia y *Aenigmastropheus* en Tanzania). Sin embargo, se pudieron observar diferencias y provincialismo tanto en la fauna como la flora entre las zonas del norte (Laurasia) y las del sur (Gondwana) (*e.g.* Dobruskina 1993; Ezcurra 2010; Césari & Colombi 2016), cambiando en la última década la visión clásica de una fauna terrestre uniforme y cosmopolita (Ezcurra 2010). A lo largo del Pérmico, ya se había ampliado la distribución de los Archosauomorpha (Foth *et al.* 2016) y la extinción masiva del fin del período afectó profundamente a los Therapsida (Synapsida): se extinguieron los Gorgonopsia (Cynodontia), y declinaron fuertemente los Dicynodontia. Se liberaron nichos ecológicos terrestres, favoreciendo la radiación, expansión y diversificación de los Archosauomorpha no arcosaurios en el Triásico Inferior, representados por más de 90 especies en aquel período (con los Rhynchosauria y Prolacertiformes, y los arcosauriformes Erythrosuchidae, Proterosuchidae y Euparkeriidae) (Ezcurra 2010; Ezcurra *et al.* 2015; Foth *et al.* 2016). La diversidad ecomorfológica de los Archosauomorpha ya era notable en el Triásico Inferior: *e.g.* los rincosaurios, probablemente herbívoros con pico corneo y dientes en placas en hileras, algunos proterocámpsidos parecidos a cocodrilos de gran tamaño con un cráneo dorsalmente aplastado, y los eritrosúquidos, robustos depredadores (Dilkes & Arcucci 2012; Foth *et al.* 2016).

Los primeros representantes del clado Archosauria datan del final del Triásico Inferior, y su espectacular radiación a partir del Triásico Medio confirió al clado una máxima diversidad taxonómica tanto como numeral en el subcontinente de Gondwana (e.g Benton 1983; Ezcurra 2010; Ezcurra, Scheyer, *et al.* 2014; Bernardi *et al.* 2015). Esta primera radiación evolutiva ocurre en paralelo con la diversificación y expansión de la flora de *Dicroidium*, caracterizada por una abundancia de Equisetales, Filicales, Caytoniales (Crostopermaceas), Ginkgoales, Coniferales y Cycadales (Artabe *et al.* 2001, Bonaparte 1997). A partir de aquel momento, los Archosauria posiblemente remplazaron gradualmente formas más basales de arcosauromorfos (Foth *et al.* 2016), una transición traducida por la abundancia y diversificación de dinosaurios, aetosaurios y crocodylomorfos durante el Triásico Superior (Ezcurra *et al.* 2017). Las faunas registradas en los estratos de estudio (miembro inferior de la Fm Chañares, Carniano Temprano) en particular comprenden una abundancia de dicinodontes (Kannemeyeriiformes), pseudosuquios (*Tarjadia*), rincosaurios, cinodontes (e.g. *Massetognathus*, *Aleodon*, *Probainognathus* y *Chiniquodon*), pseudosuquios (*Tarjadia*), suquios (*Gracilisuchus*, *Luperosuchus*) y proterocámpsidos (Langer & Schultz 2000, Ezcurra *et al.* 2017, Ezcurra *et al.* 2019). Dentro del miembro inferior de la Fm Chañares, se observa un recambio faunístico definido por las asociaciones faunísticas *Tarjadia* (parte inferior del miembro inferior) y *Massetognathus Chanaresuchus* (parte superior del miembro inferior) que precedió la diversificación de los dinosaurios. Sólo tres linajes arcosaurianos (Crocodylomorpha, Pterosauria y Dinosauria) sobrevivieron a la extinción del Triásico-Jurásico. Dentro de los arcosaurios, los dinosaurios en particular (Archosauria – Dinosauria) experimentaron una extensa radiación y diversificación durante el Jurásico y el Cretácico, y dominaron numéricamente los ecosistemas terrestres hasta el final del Mesozoico (Sereno 1999; Brusatte *et al.* 2012, 2015). El grupo corona Archosauria fue entonces altamente exitoso en ecosistemas terrestres durante el Mesozoico. El evento de extinción que ocurrió hacia el Cretácico Superior marcó el fin del dominio de los dinosaurios sobre los ecosistemas terrestres, como lo de los grandes reptiles acuáticos (Mosasauria y Plesiosauria) en los ecosistemas marinos. Dentro de Archosauromorpha, sólo representantes del linaje de Archosauria, especialmente cocodrilos y aves (Dinosauria), sobrevivieron y proliferaron durante el Cenozoico (e.g. Clements 2007; Brusatte *et al.* 2015). En la actualidad, los arcosauromorfos están representados por los cocodrilos (Crocodylomorpha) y las aves (Dinosauria) con unas 10'000 especies (Clements 2007).

Del punto de vista anatómico, la evolución de los Archosauromorpha durante el Mesozoico está caracterizada, entre otros aspectos, por la modificación del tarso de los miembros posteriores que resultó en una mayor movilidad (e.g rotación entre astrágalo y calcáneo en los Crurotarsi) (Sereno & Arcucci 1990; Sereno 1991; Bernardi *et al.* 2015). Especializaciones al nivel de los pediales (extremidad posterior y pelvis) aparecieron durante el Triásico en la división Archosauria, junto con los cambios relacionados en la locomoción. Una elongación de las extremidades de los miembros posteriores y su posición debajo del cuerpo llevó a la aparición de animales bípedos y digitígrados ya al principio del Triásico (Bernardi *et al.* 2015). Los cambios relacionados a

la locomoción y a la postura (notablemente cinturas parasagitales) permitieron una gran diversificación ecológica, así como cambios a nivel del modo de vida, dieta y hábitat: una postura más derecha permitió a los animales corredores moverse de forma más eficiente, minimizando el gasto energético (Kubo & Benton 2009; Bernardi *et al.* 2015). Nuevas interacciones aparecieron entre los distintos representantes del clado Archosauomorpha (relaciones presa-depredador, ocupación de nuevos nichos ecológicos, etc.) (*e.g.* Sookias *et al.* 2012), conjuntamente con cambios climáticos a lo largo del Mesozoico, principalmente causados por el desmembramiento de Pangea hacia fines del Triásico, la deriva de la placa tectónica sudamericana y la actividad volcánica (*e.g.* Benedetto 2012). Al igual que la visión antigua, ahora abandonada, de una fauna de tetrápodos cosmopolita en todo el supercontinente Pangea, el paradigma de la postura de los arcosauromorfos, cambiando gradualmente hacia una postura totalmente derecha a lo largo del Triásico, cayó en desuso con el descubrimiento de huellas de organismos bípedos ya en el principio del período (Kubo & Benton 2009; Bernardi *et al.* 2015).

ARCOSAUOMORFOS EN LA RIOJA

En el Triásico, el inicio del desmembramiento de Pangea indujo la creación de numerosas cuencas de rift. Argentina, al igual que Sudáfrica, es un territorio destacado para el estudio de arcosauromorfos triásicos, ya que ofrece extensos afloramientos de este período. Los depósitos triásicos de La Rioja y San Juan especialmente son de gran importancia al nivel paleontológico mundial por la excelente preservación y diversidad de su registro de Archosauomorpha, particularmente en la Fm Chañares. Sus asociaciones fosilíferas juegan un importante rol en el entendimiento de la historia evolutiva temprana del clado.

En La Rioja, los representantes triásicos del clado fueron descubiertos en la cuenca Ischigualasto-Villa Unión (Cerro Las Lajas y región del Parque Talampaya), tanto en la provincia de La Rioja como de San Juan. Los trabajos pioneros fueron realizados en mayor parte por Bonaparte y Romer en los años 60 y 70 (*e.g.* Bonaparte 1969; Stipanovic & Bonaparte 1972). Desde el 2011 el *Archosauriform Research Group*, encabezado por la Dra. Julia B. Desojo, representa actualmente uno de los grupos de investigación trabajando activamente en arcosauromorfos triásicos de la Provincia de La Rioja y está al origen de numerosos trabajos, agregando cada vez más información a la repartición estratigráfica y geográfica del clado (*e.g.* Desojo & Báez 2007; Desojo *et al.* 2015; Ezcurra *et al.* 2010, 2014a, 2015, 2017).

En cuanto a los arcosauromorfos cretácicos de La Rioja, existían pocos registros antes de los años 2000. Desde entonces, una actividad creciente de los paleontólogos del CRILAR en las localidades fosilíferas de Sanagasta, Tama y Quebrada de Santo Domingo permitió ampliar drásticamente el registro con nuevos hallazgos de restos óseos de *Crocodylomorpha* (Fiorelli *et al.* 2016) y *Dinosauomorpha* (Hechenleitner *et al.* 2014a, 2018a; Hechenleitner 2017). Restos oológicos *in situ* de Titanosauria (Dinosauria – Neosauropoda) fueron descubiertos en las tres localidades mencionadas (Hünicken *et al.* 2001; Tauber 2007; Grellet-Tinner & Fiorelli 2010; Fiorelli 2012; Fiorelli *et al.* 2012; Hechenleitner *et al.* 2016, 2019). La ausencia de registros de arcosauromorfos jurásicos en la provincia es debida a la escasez de depósitos continentales de este período.

4. ANTECEDENTES

IV. ANÁLISIS DE ISÓTOPOS ESTABLES

EN ESTUDIOS PALEOAMBIENTALES Y PALEOECOLÓGICOS

Los isótopos son variantes de un elemento que difieren por su masa, debido a una diferente cantidad de neutrones. Al no decaer a lo largo del tiempo, los isótopos estables en particular se oponen a los isótopos radioactivos. En el presente trabajo, nos enfocaremos en los isótopos estables del carbono y del oxígeno.

En los años 1930-1940, se observaron por primera vez variaciones en la proporción de isótopos del oxígeno y carbono en distintos compuestos del ambiente (*e.g.* aire, materia orgánica, materia inorgánica) (*e.g.* Dole 1935; Nier & Gulbransen 1939) y a partir de la década del 50, análisis de isótopos estables fueron usados en fósiles (Urey *et al.* 1951). En un principio, los estudios sobre organismos marinos actuales y fósiles exploraron la relación entre la composición isotópica en oxígeno del agua ambiental, y la de tejidos biomineralizados (Urey *et al.* 1951; Longinelli & Nuti 1973*a, b*; Kolodny *et al.* 1983). Como la composición isotópica en oxígeno de un mineral depende en parte de su temperatura de precipitación, el método se aplicó rápidamente en fósiles marinos (belemnitas) en el marco de estudios de paleotermometría de aguas marinas (Urey *et al.* 1951). Una década más tarde, se observó una diferencia significativa en la composición isotópica en carbono entre las plantas usando un proceso fotosintético C3 y aquellas usando un proceso C4 (Bender 1968; Smith & Epstein 1971). DeNiro y Epstein (1976, 1978) comprobaron luego la relación entre la composición isotópica en carbono de un animal y su dieta, resumida con la famosa frase “eres lo que comes (más un par de ‰)”. Estos estudios pioneros vincularon la composición isotópica en oxígeno y carbono de organismos con la hidrósfera y el ciclo del carbono, y en consecuencia con parámetros climáticos y ambientales de gran escala. Mejoras analíticas en las décadas del 80 y 90 (*e.g.* Cerling & Sharp 1996; Crowson *et al.* 1991; O’Neil *et al.* 1994) hicieron de este tipo de análisis un método cada vez más accesible, rápido y confiable (Koch 2007). Varios laboratorios empezaron a aplicar análisis de isótopos estable rutinariamente, hasta convertirlos en una etapa imprescindible en estudios paleoambientales. Esto llevó al reconocimiento inicial de los isótopos estables como *proxy* en estudios paleoambientales y paleoclimáticos (*e.g.* Tieszen & Boutton 1989; Kohn & Law 2006; Koch 2007; Kohn 2010; Newsome *et al.* 2010; Tanner 2010; Tütken 2011).

Años más tarde, el desarrollo de un nuevo método llamado análisis de *clumped isotopes* (literalmente “isótopos agrupados”), permitió medir directamente la temperatura de formación de los carbonatos (Eiler 2007). A diferencia del método clásico, no se mide la proporción de los distintos isótopos de un solo elemento en un mineral, sino el grado de agrupamiento (“*clumping*”) de los isótopos pesados del oxígeno (^{18}O) con los del carbono (^{13}C) en las moléculas de carbonato (Eiler 2007). El grado de *clumping* depende directamente de la temperatura de precipitación, lo cual lo hace un potente paleotermómetro. En comparación, la composición isotópica en oxígeno medida vía el método clásico no depende solamente de la temperatura de precipitación del mineral, sino también de la composición isotópica del agua del cual precipitó (meteórica, corporal o marina según el material analizado). Vía el método clásico, la temperatura del agua se estima en base a conocimiento climático o fisiológico previo, ampliando inevitablemente el margen de error. Sin embargo, al ser

comparativamente mucho más barato y rápido, el método clásico se sigue usando comúnmente en paralelo de análisis de *clumped isotopes*.

La información brindada por análisis de isótopos estables en estudios paleoambientales es extremadamente variada. Permiten determinar la aridez (e.g. Levin *et al.* 2006), salinidad (e.g. Leuzinger *et al.* 2015), precipitación y evaporación (e.g. Mayr *et al.* 2007), paleoelevación (e.g. Kohn & Dettman 2007), temperatura del aire (e.g. Peters *et al.* 2013), estacionalidad (e.g. Domingo *et al.* 2015), cambios climáticos (e.g. Rey *et al.* 2016), tipo de vegetación (e.g. Johnson *et al.* 1998), dieta (e.g. Angst *et al.* 2015), nivel trófico (e.g. Ruiz-Cooley *et al.* 2004), ecología (e.g. Amiot *et al.* 2010b), subdivisión de nichos (e.g. Fricke & Pearson 2008), fisiología (e.g. Passey *et al.* 2005), termorregulación (e.g. Amiot *et al.* 2006), migraciones (e.g. Kocsis *et al.* 2007), son algunos de los parámetros ambientales y fisiológicos relacionados con la composición isotópica del carbono y del oxígeno.

Los estudios dedicados a paleovertebrados se basan a menudo en estudios aplicados en sus representantes actuales, siendo las aves y los cocodrilos en el caso de los Archosauromorpha. En este clado, trabajos en avestruces particularmente permitieron elaborar modelos de enriquecimiento isotópico en los distintos biominerales (hueso, huevo) con respecto a la dieta, al agua ingerida y al agua corporal (Johnson *et al.* 1998). Otras investigaciones dieron cuenta de los cambios en composición isotópica en dientes de vertebrados con respecto a un gradiente latitudinal, a la masa corporal, o a la estrategia de termorregulación (organismos endotérmicos vs. ectotérmicos) (Amiot *et al.* 2006, 2011; Tejada-Lara *et al.* 2018). Sumado al conocimiento previo del paleoambiente de un sitio, estos estudios en organismos actuales permiten predecir y acotar valores isotópicos esperables en material fósil, y por lo tanto ayudan a determinar el nivel de preservación de las muestras paleontológicas analizadas.

A pesar de su amplio campo de aplicación, estudios de isótopos estables en fósiles son muy escasos en Argentina, principalmente por falta de laboratorios adecuados. Si bien se cuenta en el país con espectrómetros de masa, no están acoplados a los analizadores necesarios para medición de isótopos de oxígeno y carbono en carbonatos y fosfatos. Pocos trabajos incluyen análisis isotópicos en fósiles de Argentina, sin embargo sus temáticas dan cuenta del alcance del método: dieta y hábitat de proboscidos pleistocenos de Provincia de Buenos Aires (Sánchez *et al.* 2003; Pérez-Crespo *et al.* 2016), cambio climático y temperatura de aguas marinas en el Cretácico en base a ostras de la Cuenca Neuquina y belemnitas de la Cuenca Austral (Gómez Dacal *et al.* 2018a, b), caracterización isotópica de la flora y dieta de cinodontes (Therapsida) de la Fm Ischigualasto de la Cuenca Ischigualasto-Villa Unión y sus implicancias climáticas (Colombi *et al.* 2010, 2011). Respecto al clado Archosauromorpha en particular, se han encontrado en la literatura unos datos de *clumped isotopes* en cáscaras de titanosaurio (Dinosauria – Sauropoda) de Auca Mahuevo, Neuquén, como parte de un estudio de enfoque

más amplio (Eagle *et al.* 2015). Esta carencia contrasta con el renombre internacional del registro paleontológico de Argentina, particularmente de arcosauromorfos mesozoicos.

RESUMEN CAPÍTULO 4 – ANTECEDENTES

Los **sitios de estudio** del presente trabajo están todos ubicados en la Provincia de La Rioja, noroeste de Argentina:

- **TAL:** Parque Talampaya, cuenca Ischigualasto-Villa Unión. **Fm Chañares, Triásico Superior** (Carniano Superior, ~235Ma). Depósitos fluviales, lacustres y de barreal, inclusive productos volcanoclásticos. Niveles de concreciones volcánicas fosilíferas, sugiriendo la muerte masiva de vertebrados vinculada a la **actividad volcánica**. Fauna diversa de **Archosauomorpha** y **Therapsida**.
- **SAN:** Sanagasta, al norte de La Rioja capital. **Fm Los Llanos, Cretácico Superior**. Huevos de **titanosaurios** preservados en areniscas con abundantes ocurrencias de **precipitados hidrotermales**. Existe una hipótesis de un vínculo directo entre la incubación de los huevos de titanosaurio y el calor hidrotermal.
- **TAM:** Tama, los Llanos riojanos. **Fm Los Llanos, Cretácico Superior** (Campaniano). Depósitos fluviales y paleosuelos cumulativos en clima semiárido. Huevos de **titanosaurios** preservados en **paleosuelos**.
- **QSD:** Quebrada de Santo Domingo, Precordillera. **Fm Ciénaga del Río Huaco, Cretácico Superior**. Depósitos lacustres y fluviales. Preservación de huevos y esqueletos de **titanosaurios**.

A pesar de un contexto climático globalmente cálido (**greenhouse**) en el **Mesozoico**, ocurrieron oscilaciones climáticas tanto en el Triásico como en el Cretácico:

- Del Triásico Inferior al principio del Triásico Superior (Carniano): transición de un clima húmedo y cálido en a un clima comparativamente más frío y árido. Del **Carniano Inferior a Superior, transición hacia un clima cálido y húmedo**: Episodio Pluvial Carniano (EPC). La flora de la Fm Chañares es intermedia entre provincias palinológicas indicativas de ambientes fríos y húmedos por un lado, y cálidos por otro lado.
- En el **Cretácico Superior**, el gradiente térmico latitudinal era menos marcado que hoy en día, pero el clima era globalmente similar al actual en latitudes entre 0 y 30°. En la Fm Los Llanos y la Fm Ciénaga del Río Huaco (paleolatitud 30-35°S) prevaleía un clima árido a **semiárido**.

Los análisis de **isótopos estables** en fósiles de vertebrados continentales permiten hacer inferencias paleoambientales o comprobar alteración diagenética vía:

- El $\delta^{18}\text{O}$, reflejo del **agua** (meteórica, ingerida, corporal, diagenética) y del clima (**aridez y temperatura**).
- El $\delta^{13}\text{C}$, reflejo de la **vegetación** y del carbono atmosférico, o del carbono inorgánico disuelto. A través de la vegetación, indicativo del estrés hídrico y entonces de la **aridez** del ambiente.
- El $\Delta 47$, reflejo de la **temperatura de precipitación** del material analizado, *i.e.* temperatura **corporal** para minerales biogénicos. Permite calcular el $\delta^{18}\text{O}$ del agua original del material analizado.

5. MATERIALES

Todos los materiales paleontológicos de enfoque de la presente tesis provienen de localidades mesozoicas de la Provincia de La Rioja y pertenecen al clado Archosauromorpha (linaje de los cocodrilos y aves actuales comprendiendo numerosos antepasados extintos). Adicionalmente, materiales de Therapsida (linaje llevando a los mamíferos) muy abundantes en los estratos triásicos estudiados (Fm Chañares), se usaron con fines de comparación, así como una muestra de pez óseo de la misma formación (*cf.* Pseudobeaconiidae). Con los mismos fines, se agregó una cáscara de huevo de neosaurópodo de la provincia de Río Negro (Fm Allen) que tenía *a priori* muy buena preservación, como muestra control.

La variedad taxonómica del material permite obtener un buen panorama del clado Archosauromorpha (Fig. 8), ya que comprende tanto arcosauromorfos basales (Rhynchosauria) como arcosauriformes (Proterochampsia) y arcosaurios más derivados (Aetosauria, Pseudosuchia, Dinosauriformes). Además, cabe destacar que ambas ramas de Archosauria, tanto la de los cocodrilos actuales (Suchia) como la de las aves (Ornithodira) están representadas.

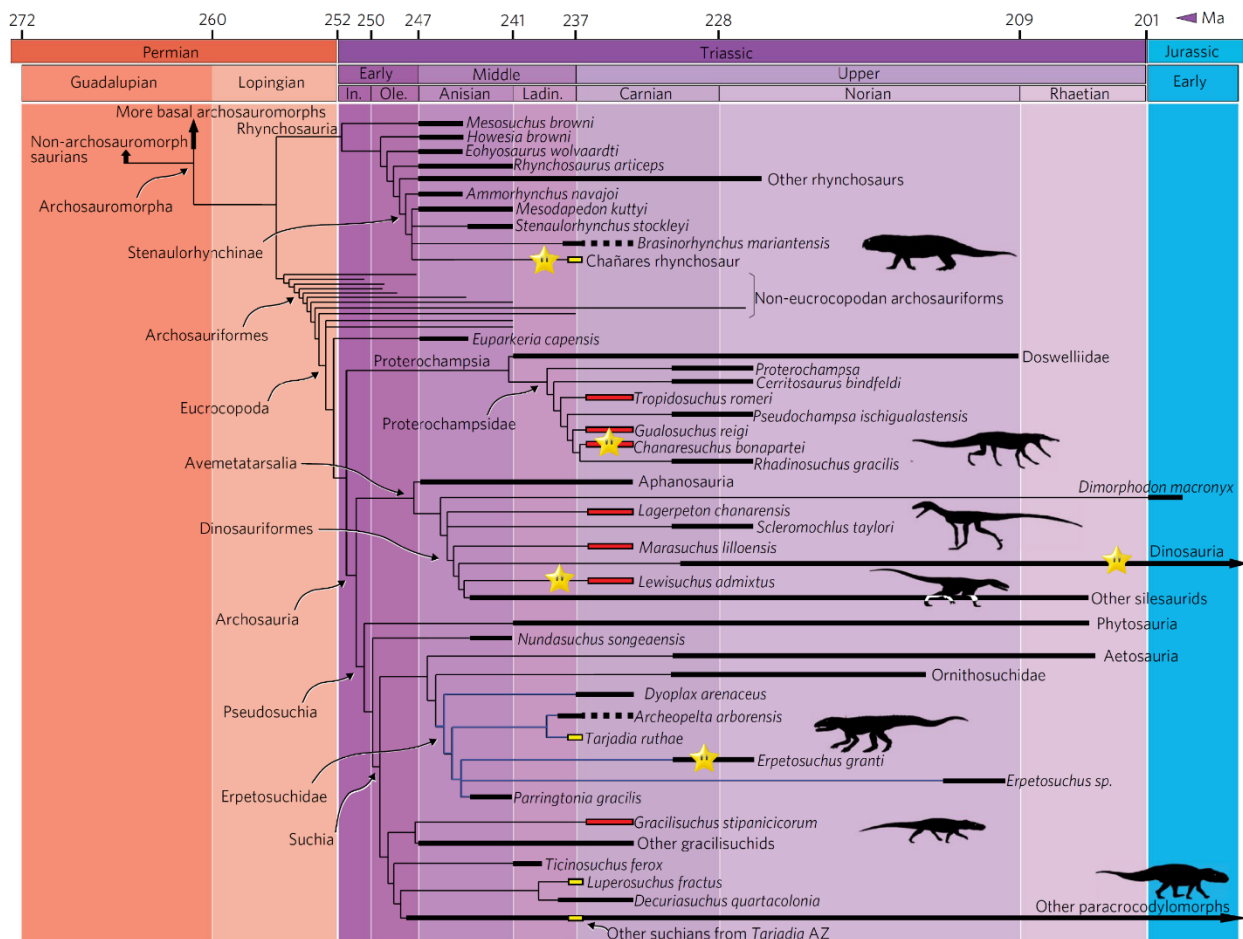


FIG. 8: Filogenia de Archosauromorpha. Las estrellas indican los taxones representados en el material. Modificado de Ezcurra et al. (2017).

5. MATERIALES

El material paleontológico consiste en restos óseos, dentales y oológicos. El material óseo y dental estudiado proviene de estratos triásicos y cretácicos, mientras que el material oológico proviene exclusivamente de estratos cretácicos. El material triásico proveniente del Parque Talampaya (Fm Chañares) ofrece una gran diversidad de taxones basales de Archosauromorpha, mientras que el material Cretácico de las localidades de Sanagasta y Tama (Fm Los Llanos), y de la Quebrada de Santo Domingo (Fm Ciénaga del Río Huaco) es taxonómicamente mucho menos variado (dinosaurios saurópodos). El material cretácico se compone en su casi totalidad de material oológico asignable a dinosaurios neosaurópodos muy derivados del clado Titanosauria. La siguiente tabla (Tabla 1) resume la cantidad de muestras por taxón.

TABLA 1: Material fósil analizado para su composición isotópica en su fracción fosfática ($\delta^{18}\text{O}$) y/o carbonática ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$).

		Cantidad	Tipo	N° colección/campo	Edad	Fm	
Archosauromorpha		indet.	5	Diente	Pv-475, 476, 496a, 496b	Triásico	Chañares
		Rhynchosauria	1	Diente con hueso	Pv-497	Triásico	Chañares
		indet.	1	Diente	Pv-561	Triásico	Chañares
		Proterochampsidae	4	Diente (2 con hueso)	Pv-488, 575a, 575b, 578	Triásico	Chañares
		indet.	1	Diente	Pv-482	Triásico	Chañares
		Erpetosuchidae	2	Diente (1 con hueso)	Pv-478a, 478b	Triásico	Chañares
			1	Hueso	Pv-477	Triásico	Chañares
		indet.	2	Diente con hueso	Pv-552	Triásico	Chañares
		Titanosauria	46	Cáscara de huevo	varios	Cretácico	Los Llanos
			43	Cáscara de huevo	varios	Cretácico	Ciénaga del Río Huaco
Therapsida	Dicynodontia	Kannemeyeriiformes	3	Diente	Pv-461b, 467, 474	Triásico	Chañares
		indet.	1	Diente	Pv-555	Triásico	Chañares
	Cynodontia		5	Diente	Pv-473, 553, 576b, 576c	Triásico	Chañares
		Massetognathus	1	Diente y hueso	Pv-576a	Triásico	Chañares
			3	Hueso	Pv-613a	Cretácico	Ciénaga del Río Huaco
			1	Diente	QSD9	Cretácico	Ciénaga del Río Huaco
			43	Cáscara de huevo	varios	Cretácico	Ciénaga del Río Huaco
Actinopterygii	cf. Pseudobaeconiidae	2	Escama	Pv-492	Triásico	Chañares	

En números, un total de 129 muestras fósiles fueron analizadas por varios métodos geofísicos y químicos (isótopos estables, REE, EDX, CL,...), entre ellas 86 del Cretácico y 43 del Triásico. Cabe destacar que este número difiere de los números presentados en la Tabla 1, que da cuenta de la cantidad de fósiles muestreados por número de colección. La cantidad final de muestras es mayor, debido a que se muestrearon distintos tejidos de un mismo fósil (por ejemplo hueso, dentina y esmalte). La cantidad de análisis realizados es aún mayor, ya que varios tipos de análisis se llevaron a cabo en una misma muestra.

El material geológico analizado consiste en muestras de roca total, nódulos carbonáticos, y cristales de calcita y cuarzo provenientes de los estratos portadores de fósiles, o cercanos a ellos. No contamos con muestras geológicas para el sitio de estudio del Triásico (Parque Talampaya, Fm Chañares), ya que los fósiles analizados fueron seleccionados en colección. La totalidad de las muestras geológicas ($n = 96$) provienen entonces de estratos cretácicos y fueron analizadas vía diferentes métodos analíticos. La siguiente tabla (Tabla 2) resume el tipo de muestras analizadas.

Sitio	Cantidad	Fm	Edad
ROCA SEDIMENTARIA			
SAN	10	Los Llanos	Cretácico Superior
TAM	6	Los Llanos	Cretácico Superior
QSD	8	Ciénaga del Río Huaco	Cretácico Superior
NÓDULOS CARBONÁTICOS			
TAM	4	Los Llanos	Cretácico Superior
QSD	18	Ciénaga del Río Huaco	Cretácico Superior
CALCITA HIDROTHERMAL			
SAN	31	Los Llanos	Cretácico Superior
CRISTALES DE SÍLICE			
SAN	5	Los Llanos	Cretácico Superior
TAM	6	Los Llanos	Cretácico Superior
CLASTOS DE SÍLICE			
SAN	5	Los Llanos	Cretácico Superior
TAM	1	Los Llanos	Cretácico Superior

TABLA 2: Material geológico asociado con fósiles y analizados para su composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y/o $\delta^{13}\text{C}$). Las muestras de roca sedimentaria fueron además sujetas a análisis de su composición elemental (FRX) y mineralógica (DRX).

6. MÉTODOS

I. ISÓTOPOS ESTABLES

a. Método clásico

Esta sección presenta conceptos generales sobre isótopos estables, el método principal de la presente tesis, y profundiza mecanismos importantes para los elementos analizados: el oxígeno y el carbono. Detalla los principios fundamentales, las aplicaciones y la metodología de análisis convencionales de isótopos estables en estudios de paleoecología y paleoambientes. Análisis de *clumped isotopes*, un tipo especial y relativamente nuevo de análisis de isótopos estables, es tratado en la sección siguiente.

GENERALIDADES

Las bases del método están tomadas de Hoefs (2009)

Un elemento químico se define por el número de protones presentes en su núcleo. Este número es fijo para cada elemento y corresponde a su “número atómico”, base de la organización de la tabla periódica de los elementos. Si bien el número de protones no varía en el núcleo atómico de un mismo elemento, el número de neutrones sí varía, dando lugar a distintos *isótopos* para un mismo elemento. Al no tener el mismo número de partículas nucleares, los distintos isótopos de un elemento no tienen la misma masa, lo cual genera diferencias en las frecuencias vibracionales de los átomos. A su vez, estas fuerzas resultan en lazos atómicos de resistencia variable, implicando comportamientos ligeramente diferentes durante reacciones físico-químicas. Así pues, el producto de una reacción puede encontrarse enriquecido o empobrecido en un cierto isótopo en comparación con su reactante, es el *fraccionamiento isotópico*. De este fraccionamiento resultan diferencias de *composición isotópica* entre diferentes materiales que se pueden medir con un espectrómetro de masa. Los resultados de este tipo de análisis pueden servir de base a estudios de ecología y paleoecología. El tipo de análisis isotópico usado en el presente trabajo se limita a análisis de *isótopos estables*, en contraposición a análisis de isótopos radioactivos, usados con fines de datación.

Anotación y estándares

La composición isotópica (δ) de una sustancia da cuenta de la proporción de dos isótopos estables en relación a un estándar. La relación se hace entre el segundo isótopo estable más abundante y el más abundante, lo cual corresponde generalmente al isótopo más liviano del elemento considerado. Matemáticamente, δ se define como la proporción isotópica (R) medida en una muestra (A) sobre la de un estándar (std), expresada en per mil:

$$\delta_A = (R_A/R_{std} - 1) * 10^3 \quad (\text{Ec. 0})$$

En el caso del oxígeno, la composición isotópica se anota $\delta^{18}\text{O}$ y refleja la proporción $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Para el carbono, la composición isotópica se anota $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$). Ya que la abundancia del isótopo más liviano es muchísima mayor a la del isótopo pesado (^{16}O representa >99% del oxígeno, y ^{12}C representa >98% del carbono), la composición isotópica se da en permiles (‰) en relación a un estándar internacional. El estándar usado varía según el elemento analizado pero en todos casos su composición isotópica está fijada en 0‰. Muestras resultando en valores positivos corresponden a composiciones enriquecidas en el isótopo pesado en relación con el estándar, mientras valores negativos indican un empobrecimiento en el isótopo pesado, o un enriquecimiento en el isótopo liviano. Los materiales elegidos como estándar presentan un alto grado de homogeneidad composicional y una gran abundancia para permitir su uso a largo plazo en los distintos laboratorios del mundo. Para el oxígeno, se usa comúnmente el estándar SMOW (*Surface Mid Ocean Water*) que corresponde a un promedio global del valor del agua marina de superficie. El estándar usado para isótopos del carbono es el PDB (*Pee Dee Belemnite*) que corresponde al valor promedio de una caliza marina de la Formación Pee Dee del Cretácico Superior en Carolina del Sur, rica en belemnitas (Rollinson 1993). Ya que las calizas contienen tanto carbono como oxígeno, análisis de $\delta^{18}\text{O}$ también se pueden expresar respecto al estándar PDB. En la actualidad, no queda material original del estándar PDB, y se usa otro estándar internacional: el NBS-19, un mármol puro y homogéneo, probablemente proveniente de la cantera de Carrara en Italia. Este estándar está proporcionado por la NIST (*National Institute of Standards and Technology*, Gaithersburg, EE.UU.) y la IAEA (*International Atomic Energy Agency*, Vienna, Austria). En la escala VPDB, los valores isotópicos del NBS-19 son de $\delta^{13}\text{C} = 1.95\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = -2.20\text{‰}$ (Schmid & Bernasconi 2010).

En algunas ocasiones, como a la hora de comparar valores de $\delta^{18}\text{O}$ y de $\delta^{13}\text{C}$, conviene convertir el $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ para presentarlo con respecto al PDB ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$) siguiendo las fórmulas:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03092 * \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.92 \quad (\text{Ec. 1})$$

Con el avance tecnológico y la precisión cada vez mayor de los espectrómetros de masa, los estándares fueron redefinidos y precisados en el laboratorio de la IAEA en Vienna, y los resultados se expresan ahora con respecto a los estándares actualizados: VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) y VPDB (*Vienna Standard Pee Dee Belemnite*).

Junto a estos estándares internacionales, se usan estándares adicionales que a veces son elaborados internamente en un laboratorio y permiten verificar la regularidad de las mediciones y así asegurar resultados confiables y coherentes en el tiempo.

Fraccionamiento isotópico

El fraccionamiento isotópico genera cambios entre la composición isotópica de un producto A y de un producto B, y resulta principalmente de intercambios isotópicos (un caso de equilibrio químico implicando un sistema cerrado) o efectos cinéticos. En estudios paleoambientales y paleoecológicos de vertebrados terrestres, los procesos generando fraccionamiento isotópico implican efectos cinéticos (*e.g.* evaporación, reacciones biológicas y fisiológicas,...). El *factor de fraccionamiento* (α) refleja el fraccionamiento entre dos sustancias A y B, y se define como:

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B \quad (\text{Ec. 2})$$

donde R es la proporción de un isótopo pesado sobre el liviano de un mismo elemento (*e.g.* $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Los valores de α son muy cercanos a 1, y cuando $\alpha = 1$, no hay fraccionamiento. La composición isotópica (δ) y el factor de fraccionamiento (α) de dos sustancias A y B se relacionan de esta manera:

$$\delta_A - \delta_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (\text{Ec. 3})$$

En el caso del oxígeno, el fraccionamiento isotópico entre un mineral y el fluido del cual precipita depende de la temperatura de formación. Esto les otorga a los análisis de isótopos estables del oxígeno un valor de proxy potente para estudios de paleotermometría cuando se analiza material geológico o paleontológico. *Ecuaciones de fraccionamiento* fueron elaboradas empíricamente en laboratorio para cristales no biogénicos y permiten calcular su temperatura de precipitación a partir de su composición isotópica y la del fluido original. Las *ecuaciones de fraccionamiento* se presentan de la forma:

$$1000 \ln \alpha = A/T - B \quad (\text{Ec. 4})$$

donde A y B son factores dependiendo del sistema, T es la temperatura de formación y α el factor de fraccionamiento (a su vez reflejando la composición isotópica δ del fluido y del mineral). Cuando $1000 \ln \alpha = 0$, no hay fraccionamiento.

LOS ISÓTOPOS ESTABLES EN CIENCIAS PALEOAMBIENTALES

Las bases del método en ciencias ambientales están tomadas de Koch (2007)

Los dos elementos más comúnmente usados en estudios (paleo)ecológicos – el oxígeno y el carbono – sufren fraccionamiento isotópico a través del ciclo del agua y del carbono respectivamente. De esta relación con dos ciclos ampliamente influenciados por el clima nace el interés de los análisis isotópicos para estudios ecológicos y climáticos. En efecto, parámetros como el régimen de precipitaciones, la temperatura ambiental o la concentración de CO₂ atmosférico tienen un efecto directo sobre el grado de fraccionamiento isotópico. Como el oxígeno y el carbono integran tejidos biomineralizados (hueso, dentina, esmalte, cáscara de huevos, entre otros) principalmente a través del agua (oxígeno) y de la materia orgánica (carbono) ingeridos, la composición isotópica de estos tejidos refleja indirectamente la del ambiente en el momento de su formación.

La limitante principal del método para estudios en el registro fósil reside en el hecho de que se desconoce la composición isotópica del fluido original del cual precipitó el material geológico o paleontológico analizado. Los fluidos originales pueden tener varias fuentes (meteórica, magmática, corporal) dependiendo del material analizado, y fraccionarse a lo largo de distintos procesos ambientales o fisiológicos. Asimismo, la composición isotópica de fluidos meteóricos varía en una región determinada entre el agua de precipitación, el agua de un charco evaporado, o el agua de un sistema geotermal que estuvo en contacto prolongado con roca de caja. Un conocimiento previo de la geología, del paleoclima y de la paleogeografía de una región es entonces muy valioso para inferir la fuente del fluido original y estimar su composición isotópica. De la misma forma, la composición isotópica en carbono de las plantas, base de la cadena trófica en ambiente terrestre, varía según el proceso fotosintético que usan, el estrés hídrico al cual están sometidas, así como la concentración de CO₂ atmosférico, a su vez dependiendo del clima.

En el caso de tejidos biomineralizados, el fraccionamiento isotópico entre el agua corporal y un biomineral también depende de distintos efectos vitales relacionados con la fisiología del organismo estudiado (como son respiración, transpiración, alimentación, defecación). La composición isotópica del fluido corporal en organismos fósiles se puede estimar a partir de factores de enriquecimiento entre agua/dieta y biominerales calculados para organismos actuales bajo condiciones controladas (Tabla 3). Estos factores de enriquecimiento reflejan los procesos fisiológicos que inducen fraccionamiento isotópico entre la materia ingerida y los biominerales de un organismo.

Variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ en el ambiente

A lo largo del ciclo del agua, el isótopo ^{16}O , más liviano y con lazos más inestables que el ^{18}O , pasa preferencialmente hacia la fase menos densa durante una reacción de fusión o de evaporación, provocando un enriquecimiento en ^{18}O de la fase más densa. Así pues, en una reacción de evaporación, el agua se enriquece en ^{18}O (se vuelve isotópicamente más pesada) mientras que el vapor de agua se empobrece (se vuelve isotópicamente más liviano). Es de esta forma que se generan diferencias importantes entre el $\delta^{18}\text{O}$ del agua de un río y la de un charco cercano sujeto a mucha evaporación, por ejemplo.

Conocer la procedencia de una muestra es de importancia crucial a la hora de interpretar los datos isotópicos. Latitud, distancia al mar, así como la presencia de cadenas montañosas son parámetros que influyen profundamente la composición isotópica de las precipitaciones en ambiente continental. El $\delta^{18}\text{O}$ del agua de mar, se vuelve más liviano a medidas que aumenta la latitud, ya que los efectos de evaporación disminuyen desde el ecuador hacia los polos. De la misma forma, el $\delta^{18}\text{O}$ de agua meteórica se vuelve cada vez más liviano hacia el interior del continente, ya que el vapor de agua se va empobreciendo en ^{18}O a medidas que llueve, el agua líquida siendo isotópicamente más pesada que el vapor del cual condensó. Cadenas montañosas, al generar una gran descarga de agua en uno de sus flancos también inducen agua meteórica comparativamente mucho más liviana isotópicamente en su otro flanco.

Conocer la edad precisa de una muestra permite contextualizarla en un régimen climático árido o más bien húmedo, permitiendo estimar un valor promedio global de $\delta^{18}\text{O}$ en el reservorio principal de oxígeno: el océano. La presencia de hielo en los polos influencia directamente su composición isotópica. Debido a la ausencia de hielo polar durante la mayor parte del Mesozoico, se considera un $\delta^{18}\text{O}$ promedio del agua oceánica de superficie de $-1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ contra 0‰_{VSMOW} en la actualidad (van Baal *et al.* 2013; Fischer *et al.* 2013).

Variaciones del $\delta^{13}\text{C}$ en el ambiente

Las variaciones en la composición isotópica del carbono ($\delta^{13}\text{C}$) que ocurren a lo largo del ciclo del carbono están relacionadas principalmente con la biosfera. El carbono del CO_2 atmosférico está fijado por las plantas a través de reacciones de fotosíntesis, antes de entrar a la cadena trófica a través de la ingestión de plantas por herbívoros, la ingestión de los mismos por carnívoros, etc. A lo largo de la cadena trófica, el fraccionamiento isotópico del carbono depende de efectos vitales de las plantas como de los animales, detallados a continuación en la sección *Variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en organismos*. La descomposición y la respiración del suelo terminan de cerrar el ciclo, generando bajo ciertas condiciones la formación de carbonatos pedogenéticos, otro material

relacionado con el clima a través de su $\delta^{13}\text{C}$. Los carbonatos pedogenéticos se forman mayoritariamente en lugares donde la precipitación anual se ubica entre 80 a 750mm, correspondiendo a climas áridos a sub-húmedos (Ayalon *et al.* 2017). Cerling *et al.* (1989) notaron una diferencia sistemática de 14 a 16‰_{VPDB} entre los carbonatos del suelo (enriquecidos en ^{13}C) y la materia orgánica (ver Tabla 3). Este enriquecimiento en ^{13}C corresponde al factor de equilibrio isotópico observado entre CO_2 y calcita, más un fraccionamiento de 4.4‰ debido a diferencias en el coeficiente de difusión entre las moléculas de CO_2 conteniendo ^{13}C y ^{12}C respectivamente, lo cual produce un enriquecimiento en ^{13}C del CO_2 derivado de la materia vegetal respecto al CO_2 respirado (Cerling 1989). Al ser sistemático, ese enriquecimiento implica un gran potencial de los carbonatos pedogenéticos para estudios paleoecológicos *vía* su composición isotópica. Su $\delta^{13}\text{C}$ permite estimar promedios anuales de temperatura ambiental y de régimen de precipitación (Cerling & Quade 1993).

Al igual que para análisis isotópicos en oxígeno, el contexto espacial y temporal de una muestra geológica o paleontológica es imprescindible para interpretar de manera más parsimoniosa su $\delta^{13}\text{C}$. La concentración global de CO_2 atmosférico en épocas preindustriales dependía mayoritariamente de la geósfera a través del volcanismo, la meteorización de las rocas silíceas y el enterramiento de carbono en sedimentos. A partir de la época industrial, sin embargo, el CO_2 atmosférico se volvió isotópicamente más liviano. Esa disminución del $\delta^{13}\text{C}_{\text{atmosférico}}$ se debe al uso de combustibles fósiles, ya que la composición isotópica de la materia vegetal al origen de estos combustibles es más liviana que las fuentes principales de carbono atmosférico proviniendo de la geósfera. En ciertas épocas, eventos de mayor escala llegaron a influenciar significativamente el balance del CO_2 atmosférico liberando o fijando carbono. A modo de ejemplo, se pueden citar el desarrollo extremo de la cobertura vegetal durante el Carbonífero (Beerling *et al.* 2002) o el volcanismo intenso del Decán al final del Cretácico (Adatte *et al.* 2014).

Variaciones del $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ en organismos

La composición isotópica de organismos, tanto actuales como fósiles, está estrechamente vinculada con efectos fisiológicos. De la misma forma que ocurre fraccionamiento a lo largo del ciclo global del agua o del carbono, ocurre fraccionamiento a través de procesos como la fijación del carbono por organismos, la respiración, transpiración, defecación, y finalmente la biomineralización. La temperatura ambiental y corporal, y entonces las estrategias de termorregulación, juegan un rol importante en estos procesos (Koch 2007). Los rangos y factores de enriquecimiento isotópico más relevantes para el presente trabajo figuran en la [Tabla 3](#) (página siguiente).

TABLA 3: Rangos de valores y enriquecimiento isotópico para distintos taxones, materiales y tejidos. Prom. = promedio.

Material	Sujeto	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ _{VPDB})	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ _{VSMOW})	Referencia
CARBONATO				
Nódulos pedogenéticos	Carbonatos del suelo	<ul style="list-style-type: none"> • prom. -12‰ (si vegetación C3) • prom. +2‰ (si vegetación C4) • 16‰ > vegetación 		Cerling & Quade 1993; Ayalon <i>et al.</i> 2017
Cáscara de huevo	Aves (general)	• 14 a 16‰ > dieta	<ul style="list-style-type: none"> • entre +8.5 y +32.6‰ • 0 a 3‰ > fluido corporal 	Ségalen & Lee-Thorp 2009; Koch 2007; Lazzerini <i>et al.</i> 2016
Cáscara de huevo	Aves herbívoras	• 13.4 a 16.2‰ > dieta		Hobson 1995; Johnson <i>et al.</i> 1998; Cojan <i>et al.</i> 2003; Bojar <i>et al.</i> 2010; Angst <i>et al.</i> 2014
Cáscara de huevo	Aves carnívoras	• 8.3‰ > dieta		Angst <i>et al.</i> 2014
Bioapatita (carbonato estructural)	Mamíferos y aves	• 9 a 10‰ > dieta	• 7 a 9‰ > fosfato de la bioapatita	Bryant <i>et al.</i> 1996; Iacumin <i>et al.</i> 1996; Koch 2007
FOSFATO				
Bioapatita	Mamíferos homeotérmicos		<ul style="list-style-type: none"> • 18‰ > fluido corporal • 7 a 9‰ < carbonato de la bioapatita 	Bryant <i>et al.</i> 1996; Iacumin <i>et al.</i> 1996; Koch 2007
Bioapatita	Organismos heterotérmicos		• menor la temperatura ambiental, mayor la diferencia con el fluido corporal	Koch 2007
Bioapatita	Organismos heterotérmicos acuáticos		• en equilibrio con el agua ambiental	Koch 2007
Bioapatita	Dinosaurios	• 18‰ > dieta		Fricke <i>et al.</i> 2008
OTRO				
Agua corporal	Aves terrestres		• 4 a 8‰ > agua ingerida	Lazzerini <i>et al.</i> 2016
Agua corporal	Mamíferos		• 3.3‰ > agua ingerida	Amiot <i>et al.</i> 2006
Plantas C3	Vegetación	• entre -37 y -20‰		Farquhar <i>et al.</i> 1989

Procesos fotosintéticos en plantas

El carbono de las plantas proviene del CO₂ atmosférico que está fijado por fotosíntesis en los tejidos vegetales. A través de los procesos fotosintéticos, se fija preferencialmente el carbono más liviano (¹²C) debido a efectos cinéticos que ocurren en la difusión gaseosa. Durante la difusión del CO₂ atmosférico a través de las estomas de las plantas, el CO₂ conteniendo el isótopo pesado ¹³C, difusa más lentamente que las moléculas conteniendo ¹²C, generando un enriquecimiento en ¹²C y en consecuencia un $\delta^{13}\text{C}$ relativamente más liviano en el material vegetal que en el CO₂ atmosférico (Koch 2007). Además, las plantas difieren en sus mecanismos fotosintéticos (e.g. plantas C3, C4), lo cual genera distintos grados de fraccionamiento isotópico y “signaturas isotópicas” típicas para cada proceso fotosintético.

Las plantas C3 y C4 fueron así nombradas por la cantidad de átomos de carbono presentes en la molécula donde se fija el carbono (carboxilación) vía su proceso fotosintético respectivo. En las plantas C3, la fotosíntesis sigue un ciclo fisiológico llamado ciclo de Calvin que transforma el CO₂ en compuestos orgánicos (conteniendo 3 átomos de carbono) vía la enzima Rubisco, lo cual genera fraccionamiento isotópico (Farquhar *et al.* 1989). En las plantas C4, el proceso fotosintético es más largo, ya que el carbono se fija primero en una molécula conteniendo 4 átomos de carbono que se transporta hacia el sitio donde empezará el ciclo de Calvin (Hoefs 2009). La ventaja de este último proceso es que en condiciones de relativamente baja concentración de CO₂ respecto a O₂ en la atmósfera (*i.e.* en clima cálido), la concentración de CO₂ en el interior de la planta se mantiene alta y la fotosíntesis sigue funcionando, ya que el primer paso del ciclo consiste en concentrar el CO₂ en el sitio donde ocurre la fijación del carbono. En plantas C3, en caso de baja concentración en CO₂ atmosférico, ocurre más fotorespiración que carboxilación, lo cual deshace las moléculas orgánicas y las devuelve en forma de CO₂ a la atmósfera, anulando los efectos benéficos de la carboxilación. El proceso C4 es entonces especialmente eficiente en clima cálido. Los mecanismos fotosintéticos de las plantas C3 y C4 fraccionan de manera distinta los isótopos del carbono, resultando en rangos isotópicos distintos para las plantas de cada tipo: el mecanismo C3 favorece fuertemente el isótopo liviano ¹²C a través de la enzima Rubisco, mientras que el mecanismo C4 favorece el isótopo pesado ¹³C durante la etapa que precede el ciclo de Calvin (Osborne & Beerling 2006). En consecuencia, las plantas C3 resultan ser isotópicamente más livianas que las plantas C4 en su δ¹³C.

Además de estas diferencias fundamentales de mecanismos de fotosíntesis, la configuración de la cobertura vegetal, el régimen hídrico y la radiación solar también generan diferencias en el δ¹³C de las plantas que se repercutan en el δ¹³C de los tejidos de los vertebrados. Las plantas pueden controlar la apertura de sus estomas, cerrándolas en épocas de estrés hídrico (potencialmente relacionado con alta radiación solar y poca cobertura vegetal) para evitar pérdidas de humedad. El cierre de las estomas, al cortar la difusión de CO₂ atmosférico, lleva una planta a fijar una mayor proporción de ¹³C que en caso de un flujo gaseoso continuo. Valores δ¹³C relativamente más pesados son entonces indicativos de radiación solar y condiciones de evaporación más fuertes y exposición directa de la planta al sol, así como temperaturas posiblemente más altas (Farquhar *et al.* 1989; Ehleringer *et al.* 1991; Domingo *et al.* 2015).

Efectos vitales en animales

El $\delta^{18}\text{O}$ en el fluido corporal y en los biominerales de organismos depende de los fluidos ingeridos, sea directamente a partir de agua o únicamente a través de la dieta y de la temperatura corporal (Koch 2007). En caso de organismos ectotérmicos totalmente acuáticos (mayoría de los peces y moluscos), los biominerales precipitan directamente en equilibrio isotópico con el agua del medio acuático (*i.e.* dependiendo directamente de la temperatura y composición isotópica del agua ambiental, similar a la corporal), y los efectos vitales en el fraccionamiento isotópico son insignificantes. En organismos fósiles endotérmicos y/o terrestres, la interpretación del $\delta^{18}\text{O}$ se complica considerablemente, sea por falta de conocimiento de su fisiología (*e.g.* temperatura corporal) o por el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del agua ingerida potencialmente de un mayor rango de valores que para animales estrictamente acuáticos. En efecto, el agua ingerida puede provenir tanto de ríos, lagos y charcos como de plantas).

El carbono contenido en la atmósfera y en la materia vegetal entra a la zoósfera a través de la dieta de los herbívoros, y se transmite a lo largo de la cadena trófica. En cada paso ocurre un fraccionamiento causado por distintos efectos vitales (*i.e.* procesos fisiológicos) que se puede medir en organismos actuales y sirve a la hora de hacer inferencias sobre la ecología o fisiología del organismo fósil estudiado (Tabla 3). Midiendo el $\delta^{13}\text{C}$ de tejidos biomineralizados de vertebrados terrestres, se obtiene valiosa información no sólo sobre la dieta, sino también sobre distintos parámetros climáticos. En el Mesozoico, la vegetación era en gran parte, sino totalmente, compuesta por plantas C3. El registro más antiguo de plantas C4 data del Cretácico Superior (Kuypers *et al.* 1999), sin embargo se basa únicamente en un análisis isotópico y es considerado dudoso por varios autores que consideran como más cierto un origen cenozoico (Oligoceno) (Osborne & Beerling 2006). Por lo tanto, la flora del Mesozoico se considera generalmente como puramente C3. Durante la biomineralización en vertebrados, el isótopo pesado ^{13}C precipita preferencialmente en la bioapatita de los huesos y dientes, o en los carbonatos de las cáscaras de huevo. Ocurre entonces un enriquecimiento en ^{13}C entre las plantas y los biominerales de los herbívoros. El $\delta^{13}\text{C}$ de los dientes o cáscaras de huevo de vertebrados herbívoros son entonces el reflejo de la composición de la vegetación, y permite discriminar entre fuentes diferentes de materia vegetal (plantas C3, C4, plantas acuáticas). Como mencionado en la sección anterior, el $\delta^{13}\text{C}$ de las plantas C3 y C4 varía con las condiciones de aridez; su $\delta^{13}\text{C}$ – y por lo tanto el de los biominerales de herbívoros – permite entonces reconocer tendencias áridas o húmedas en el ambiente (Farquhar *et al.* 1989; Ehleringer *et al.* 1991).

Resumiendo, los isótopos del oxígeno brindan información sobre la fuente de agua ingerida por el organismo estudiado, y así sobre el clima y el ambiente, mientras los isótopos del carbono brindan información sobre la dieta e indirectamente sobre la vegetación y el clima.

Preservación de la señal isotópica en el registro fósil

La composición isotópica de los tejidos biomineralizados (huesos, dientes, huevos,...) en material fósil se puede preservar, o se puede alterar, parcialmente o totalmente, según la historia diagenética que sufrió el espécimen. Según su composición química, su microestructura (porosidad, cristalinidad) y su contenido original en materia orgánica (lípidos, proteínas), los distintos tejidos resisten de manera diferencial a la alteración física y química. El esmalte es el tejido biomineralizado más resistente a la diagénesis en vertebrados, seguido por cáscaras de huevo, dentina, y finalmente hueso (*e.g.* Johnson *et al.* 1998; Koch 2007; Ecker *et al.* 2015).

En caso de fósiles totalmente alterados, estos sufrieron un “reseteo” de su composición isotópica que refleja la de las condiciones diagenéticas, y ya no de las condiciones ambientales prevalentes durante la vida del organismo. En caso de alteración parcial, diferencias entre tejidos con resistencia variable permiten reconocer tendencias de alteración hacia valores isotópicos más negativos o más positivos. Por esta razón se analiza en lo posible la composición isotópica de distintos tejidos para el mismo espécimen fósil (hueso, esmalte, dentina). En fósiles con historia diagenética similar (*e.g.* provenientes de un mismo sitio y nivel), se esperan valores sistemáticamente mayores/menores para dentina respecto con el esmalte, y para el hueso respecto con la dentina, reflejo de la alteración diferencial de los tejidos. Una diferencia sistemática permite descartar el reseteo total del material por diagénesis e indica que los tejidos más resistentes retuvieron al menos en parte su señal isotópica original. Cabe destacar que por ahora no se conoce manera de determinar con total seguridad la buena preservación de la señal isotópica de un fósil (*e.g.* Kolodny *et al.* 1996; Fricke & Rogers 2000; Zazzo *et al.* 2004; Amiot *et al.* 2010; Balter & Zazzo 2014). Análisis complementarios ópticos (*e.g.* microscopio electrónico de barrido, cortes delgados, catodoluminiscencia) y físico-químicos (*e.g.* fluorescencia y difracción de rayos X, análisis de tierras raras) ayudan a estimar con más seguridad el estado prístino de un material.

Comparaciones con organismos actuales brindan tanto información sobre la ecología o fisiología de un organismo fósil como argumentos en estudios de preservación. Factores de enriquecimiento de un cierto isótopo entre los tejidos biomineralizados de un animal y su dieta, o el agua ingerida, se pueden medir bajo condiciones controladas en cautiverio y traducen procesos fisiológicos que generan fraccionamiento. Generalmente, para hacer inferencias sobre grandes saurópodos, se usan las relaciones medidas en aves actuales, ya que son los organismos que más se acercan por su posición filogenética y su estrategia de termorregulación (endotermia vs. ectotermia). Varias de estas relaciones están listadas en la [Tabla 3](#) y permiten predecir un rango de valores esperables para el material fósil. A modo de ejemplo, considerando un enriquecimiento de 15 a 16‰ en el ^{13}C entre la dieta y cáscaras de huevo de aves herbívoras actuales (Hobson 1995; Johnson *et al.* 1998; Cojan *et al.* 2003; Bojar *et al.* 2010a; Riera *et al.* 2013), y considerando una vegetación puramente C3 en el Mesozoico (Osborne & Beerling 2006), se espera un $\delta^{13}\text{C}$ entre -22 y -4 ‰_{V-PDB} para cáscaras de huevo de

dinosaurio, asumiendo procesos fisiológicos similares que en aves actuales. Valores alejándose significativamente de este rango probablemente no conservaron su señal isotópica original. Inferencias similares se pueden hacer a partir del carbonato o fosfato de los dientes (más detalle en el capítulo Discusión).

METODOLOGÍA

La medición de la composición isotópica de un mineral con los métodos usados en la presente tesis se desarrolla en 3 etapas principales: la pulverización de la fracción de interés, su conversión en un gas (*e.g.* CO₂, CO) por disolución con un ácido o pirolisis, y la medición del gas así generado con un espectrómetro de masa. Según el ion analizado (fosfato o carbonato en nuestro caso), la muestra requiere una preparación de complejidad variable.

De manera general, el muestreo y el orden de los distintos análisis deben estar pensados en función del material de estudio, del tiempo a disposición y de los costos analíticos. En un caso ideal, el muestreo comprende:

- varios taxones, en lo posible con ecologías variadas (organismos acuáticos y terrestres por ejemplo)
- varias muestras de un mismo taxón
- varias muestras de un mismo nivel estratigráfico en el caso de un estudio local
- muestras con procedencia geográfica y estratigráfica conocida
- muestras con identificación taxonómica en lo posible hasta el género
- fósiles de alta resistencia a alteración química y física, es decir dientes, especialmente esmalte
- distintos tejidos de un mismo diente (esmalte vs. dentina)
- fósiles de aparente buena preservación
- en paralelo, fósiles de aparente mala o mediana preservación para comparar
- fósiles de tamaño considerable para permitir la separación de tejidos
- material geológico asociado (roca sedimentaria, cristales asociados, rizolitos, nódulos pedogenéticos,...)

Un muestreo ideal facilita la interpretación de los resultados y permite sacar conclusiones más directas al minimizar las inferencias.

Los análisis de isótopos estables en material principalmente carbonático (cáscaras de huevo, roca), fueron realizados en la Escuela Politécnica Federal de Zurich (ETHZ), Suiza, mientras que la composición isotópica en

material fosfático o en la fracción carbonática del mismo (dientes, hueso) fue medida en la Universidad de Lausanne (UNIL), Suiza.

$\delta^{18}O_{PO_4}$ en fosfato

La preparación de las muestras de fosfato (dientes y hueso) es relativamente compleja y requiere una serie de etapas, implicando un gasto en tiempo mucho más grande que para análisis en carbonato. El proceso consiste en aislar los iones fosfato PO_4^{3-} del fosfato de calcio ($CaPO_4$) y hacerlo precipitar en la forma de fosfato de plata (Ag_3PO_4) para su medición en contenedores de plata. Primero, en caso de que se muestreen distintos tejidos como fue nuestro caso para el material dentario (dentina y esmalte), el muestreo en si es una tarea minuciosa. El esmalte puede ser muy fino y difícil de separar de la dentina, una dificultad que se incrementa con fósiles de menor tamaño. Llegar a la cantidad suficiente de material ($\sim 2\text{mg}$ de esmalte) puede significar necesitar la totalidad del esmalte de un diente, lo cual requiere una gran prolijidad a la hora de muestrear para minimizar las pérdidas. Generalmente, los dientes se muestrean con un minitorno, limpiando cuidadosamente la herramienta entre el muestreo de distintos tejidos y distintos dientes para evitar contaminaciones. En casos ideales, el quiebre entre esmalte y dentina se hace de manera limpia y el muestreo se puede lograr usando puntas o agujas y luego un mortero para obtener un polvo fino. Cada muestra pulverizada se coloca en un tubo Eppendorf de 2ml previamente pesado y se trata con una solución reguladora de pH de acetato de calcio 1 molar (pH 4.5) durante 2 horas para disolver los carbonatos. Se enjagua con agua desionizada y centrifuga 3 veces cada muestra para garantizar la ausencia de carbonatos. El polvo restante se disuelve con $800\mu\text{l}$ de ácido fluorhídrico (HF 2 molar) durante 12 horas mínimo y luego se centrifuga. En esta etapa la sustancia de interés se encuentra en el sobrenadante, mientras que la fracción sólida en el fondo del Eppendorf consiste en un residuo de fluoruro de calcio (CaF_2). Se traslada la solución de HF a un nuevo tubo Eppendorf previamente pesado, usando una nueva pipeta después de cada muestra para evitar contaminaciones. Una solución a 25% de NH_4OH se agrega en cada tubo y permite neutralizar la solución (pH ~ 7). Una solución demasiado ácida impediría los cristales de fosfato de plata de formarse en la etapa siguiente. La cantidad agregada es de $128\mu\text{l}$ como mínimo, pero se requiere un chequeo del pH de la solución, y el agregado gradual de más solución de NH_4OH si es necesario, hasta lograr un pH neutro. Al agregar $800\mu\text{l}$ de una solución 2 molar de $AgNO_3$, cristales amarillos de fosfato de plata (Ag_3PO_4) se forman inmediatamente y se asientan al fondo de los tubos. Se quita el sobrenadante, se enjagua el precipitado tres veces con agua y se dejan secar las muestras en un horno a 70°C . Para cada muestra, 3 replicados de 300 a $500\mu\text{g}$ de Ag_3PO_4 se pesan y se colocan en cápsulas de plata luego dobladas para empujar el aire afuera. Las cápsulas son introducidas en el carrusel del automuestreador acoplado a los tubos de reacción de un Finnigan TC/EA (convertidor de alta temperatura/analizador elemental), donde caen de a una y sufren una

pirolisis a 1450°C. El reactor (un tubo de cerámica conteniendo otro tubo de vidrio de carbón, con astillas de vidrio de carbón y una copita de grafito) está continuamente suministrado con un flujo de helio para garantizar la pureza del CO generado por la pirolisis. Este gas está llevado por el flujo de helio hacia un cromatógrafo a gas (a 70°C) y luego hacia el espectrómetro Finningan MAT Delta Plus XL 15 acoplado al TC/EA (Vennemann *et al.* 2002).

En paralelo a las muestras, triplicados del material de referencia internacional NBS-120c se preparan con la misma metodología expuesta que las muestras para tener un seguimiento de todo el proceso analítico. Además, estándares internos de $\delta^{18}\text{O}$ conocido (LK-2L, LK-3L, GHM, KLM,...) se pesan en cápsulas de plata sin pretratamiento para corregir los resultados. Los resultados se dan en ‰_{VSMOW}.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ en carbonato

Los análisis de isótopos estables en material carbonático fueron obtenidos vía el aparato GasBench II acoplado a un espectrómetro de masa (Finnigan MAT Delta Plus XL en la UNIL, y Finningan MAT Delta *S isotope ratio mass spectrometer* en la ETHZ). En el caso de roca sedimentaria, las muestras fueron pulverizadas en un mortero y analizadas sin otro tratamiento. Los cristales hidrotermales de calcita fueron lavados con agua desionizada antes de ser pulverizados. Se quitó la capa externa de los nódulos carbonáticos con un mini torno antes de muestrear la parte central. En el caso de las cáscaras de huevo, se sacó una capa del lado externo e interno con un mini torno para deshacerse del sedimento pegado al material fósil. Este proceso también permite quitar la parte periférica de la cáscara que suele ser la más recristalizada. La parte central de las cáscaras fue lavada tres veces con agua desionizada antes de ser molida con un mortero.

En dientes y hueso, aunque 85% del oxígeno se una con fósforo en la bioapatita (Kohn & Cerling 2002), parte del oxígeno restante se encuentra en forma de carbonato, llamado carbonato estructural, del cual se puede medir el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$. El polvo obtenido de los fósiles se prepara de la misma forma que aquello proveniente de las cáscaras de huevo. En nuestro caso, como se midió también el oxígeno de la bioapatita ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$, ver sección anterior), se seleccionaron en lo posible las mismas muestras para permitir comparaciones directas. Se realizó entonces también un muestreo individual para los diferentes tejidos de los dientes (esmalte y dentina).

Para cada muestra, el equivalente de 100 a 150µg de carbonato fue pesado y colocado en tubos de vidrio. Este peso genera una señal óptima en espectro para muestras 100% carbonáticas. Desviaciones de esta señal óptima indican un menor contenido en carbonato (por ejemplo, cáscaras de huevo con recristalización parcial por sílice), y se puede calcular y ajustar la cantidad de polvo necesaria para obtener una señal óptima, y así repetir el análisis para las muestras con menos carbonato. Para dientes, cabe contemplar que la bioapatita de dientes fósiles de

buena preservación contiene menos de 10% peso. de carbonato estructural (*e.g.* Rey *et al.* 2016), y la cantidad de muestra tiene que ser estimada y ajustada según esta observación. El esmalte fósil bien preservado contiene alrededor de 5% peso (Zazzo *et al.* 2004; Xu *et al.* 2012). Una vez colocaba el polvo en los tubos de vidrio, estos últimos se cierran herméticamente con un septo de goma y una tapa plástica abierta en su centro, y se colocan en el GasBench II en filas según un orden determinado. Un dispositivo móvil automatizado cuenta con agujas que atraviesan el septo de goma para inyectar gas o ácido, respectivamente extraer gas de cada tubo de vidrio. La primera etapa del proceso automatizado consiste en vaciar el gas atmosférico presente en los tubos remplazándolo con helio, un gas inerte. Una misma aguja permite inyectar helio y a la vez coleccionar el aire así remplazado para liberarlo afuera. Luego, se colocan dos agujas paralelas, una que inyecta ácido fosfórico que disuelve y libera la muestra en forma de CO₂ que será analizado; la otra aguja es de muestreo, capta el CO₂ liberado y lo lleva por capilares hacia el espectrómetro de masa para la medición de composición isotópica de oxígeno y carbono. Las dos agujas están colocadas de tal forma que pueden funcionar al mismo tiempo en dos muestras de filas paralelas. Al principio del proceso, solamente está funcionando la aguja de inyección de ácido fosfórico en la primera fila. Al terminar esta etapa, el dispositivo de agujas vuelve a la primera línea y se corre de una fila. De esta manera, se inyecta ácido en las muestras de la segunda fila mientras que se colecciona el CO₂ de las muestras de la primera fila resultando de la reacción del polvo con el ácido. El tiempo de reacción del carbonato con el ácido fosfórico, y entonces el movimiento de las agujas, están precisamente calibrados.

Los aparatos GasBench II de la UNIL y ETHZ están calibrados regularmente con el estándar internacional NBS-19. Durante análisis rutinarios, se agregan a las muestras estándares internos calibrados en el NBS-19 que sirven a la normalización de los resultados. En ambos laboratorios, se trata de mármoles de Carrara conseguidos independientemente del NBS-19 (Schmid & Bernasconi 2010). La precisión analítica de este tipo de mediciones es generalmente de $\pm 0.1\%$ para ambos elementos (Kocsis *et al.* 2009; Wilson 2013).

$\delta^{18}O_{SiO_2}$ en sílice

El material de sílice analizado (clastos y cristales hidrotermales) fue triturado con un mortero hasta lograr un polvo fino y tratado varias horas con HCl al 10% para limpiarlo de eventuales carbonatos presentes. El polvo restante fue enjuagado 3 veces con agua desionizada y secado a 40°C en el horno. Entre 1 y 2mg de polvo se pesó y se colocó en tubos de vidrio. El oxígeno del polvo fue extraído en una línea de fluorinación: consiste en calentar la muestra con un láser en la presencia de pentafluoruro de bromo (BrF₅) que se combina con el silicio en tetrafluoruro de silicio (SiF₄) y libera oxígeno (O₂) (Kusakabe *et al.* 2004). El O₂ se bombea y se transforma en CO₂ por contacto con grafito y su composición $\delta^{18}O$ se mide por un espectrómetro de masa Finnigan-MAT 253.

Un estándar interno de cuarzo (LS1) de composición conocida se mide en paralelo. Los resultados se expresan en ‰_{VSMOW}.

Salida de los datos y corrección de los resultados

Durante la medición de un material por un espectrómetro de masa, se generan picos en el espectro cuando partículas se chocan con copas de medición. Parámetros como el área, la amplitud y la intensidad del pico son indicativos de la fuerza de la señal, y de la calidad y de la fiabilidad del resultado. Dividiendo el área del pico por la cantidad de muestra, se obtiene una estimación de la concentración del material de interés presente en una muestra, como por ejemplo la concentración de carbonato en porcentaje peso. Esto permite ajustar la cantidad de muestra analizada para repetir el análisis en caso de que la señal detectada no llegó a su intensidad ideal. En un ciclo de medición se mide generalmente un gas de referencia así como el gas generado por la disolución/combustión de la muestra, y cada medición genera entonces varios picos con intensidad, área y amplitud propias. La observación minuciosa de cada ciclo de medición es necesaria para seleccionar correctamente los resultados generados por la muestra y no por el gas de referencia, ya que interferencias o impurezas pueden hacer variar la posición del pico correspondiente a la muestra. También permite detectar problemas analíticos como la falla en la medición de una muestra. Puede ocurrir que las agujas no logren atravesar el septo de goma (GasBench) y no puedan inyectar ácido en la muestra, o que las cápsulas de plata conteniendo la muestra no caigan en el reactor donde ocurre la combustión (TC/EA). En estos casos, el pico correspondiente a la muestra falta en el espectro y todas las entradas correspondiendo a los ciclos de análisis siguientes se encuentran corridas.

La corrección de los datos consiste de forma general en una estandarización de los valores obtenidos para las muestras con aquellos obtenidos a partir de estándares internos. La calidad de las mediciones pueden variar debido al desgaste de algunas piezas reemplazables en el analizador (como el tubo de grafito en el TC/EA), o debido a algún cambio en las condiciones ambientales en el laboratorio (e.g. falla del aire acondicionado), y su estandarización permite anular estos efectos. Se calcula primero una regresión a partir del valor obtenido para un estándar y su valor aceptado (internacionalmente o internamente). Para esto se calcula la pendiente y su ordenada en el origen. Se calcula entonces para cada muestra su composición isotópica estandarizada, multiplicando el valor obtenido por la pendiente de la regresión de los estándares y sumando su ordenada en el origen. Se calcula el valor promedio en caso de triplicados (TC/EA) y el desvío estándar.

6. MÉTODOS

I. ISÓTOPOS ESTABLES

b. *Clumped isotopes*

GENERALIDADES Y POTENCIAL DE LA TÉCNICA

La paleotermometría de *clumped isotopes* en carbonatos (literalmente “isótopos agrupados”) es un método recientemente desarrollado y un caso particular de análisis de isótopos estables (e.g. Eiler 2007; Ghosh *et al.* 2006). Este método permite determinar la temperatura de formación de un mineral carbonático independientemente de la composición isotópica del fluido del cual precipitó (fluido corporal, agua de mar, agua meteórica, fluido hidrotermal), un parámetro hasta ahí imposible medir en el registro fósil y que a menudo está asumido a partir de condiciones ambientales estimadas y/o generalizadas. Por lo tanto, análisis de *clumped isotopes* son teóricamente mucho más confiables y potentes para estudios de paleotermometría y paleoecología que los análisis convencionales de isótopos estables.

Los análisis de *clumped isotopes* se basan en principios de termodinámica que rigen los lazos entre los distintos isótopos dentro de una molécula. Se observó que a temperatura decreciente, los distintos isótopos de una molécula no se unen aleatoriamente (distribución estocástica), sino que los isótopos más pesados – los menos abundantes – tienden a unirse preferencialmente entre sí y no con los isótopos livianos, mucho más abundantes. La abundancia de lazos entre isótopos pesados en moléculas de carbonato (^{13}C y ^{18}O) comparados con una distribución estocástica depende entonces de la temperatura de formación y es independiente de la composición isotópica global de la muestra ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) (Eiler 2007). Los efectos de estas diferencias energéticas disminuyen a medida que sube la temperatura y los isótopos se unen cada vez más de manera aleatoria, acercándose a su distribución estocástica. A temperatura decreciente, en cambio, esas diferencias se exacerban.

Durante el proceso analítico, la sustancia medida por el espectrómetro de masa es el dióxido de carbono (CO_2) generado por la reacción de dilución de los minerales carbonáticos con ácido fosfórico (H_3PO_4). Los iones de CO_2 pueden encontrarse en 12 distintas configuraciones isotópicas llamadas *isotopólogos* ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$,...) considerando únicamente los isótopos estables y excluyendo al isótopo radioactivo ^{14}C . Los cuatro isotopólogos más abundantes (99.9%) del CO_2 contienen 0 o sólo 1 isótopo raro, es decir pesado (^{13}C o ^{18}O). Los isotopólogos que contienen 2, 3 o 4 isótopos pesados son llamados “multi-sustituídos” y forman los 100ppm restantes (Ghosh *et al.* 2006). Los análisis de *clumped isotopes* se enfocan en estos isotopólogos multi-sustituídos.

La resistencia de los lazos químicos es mayor entre un isótopo liviano y uno pesado que entre dos isótopos livianos, y aún mayor entre dos isótopos pesados. Por lo tanto, los isotopólogos multi-sustituídos son energéticamente favorables y más resistentes. Un análisis de *clumped isotopes* mide el parámetro $\Delta 47$, definido como el exceso de lazos entre isótopos pesados con respecto al isotopólogo más abundante de masa atómica 44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), representando una distribución estocástica. La distribución de los isotopólogos es aleatoria

cuando $\Delta 47 = 0\text{‰}$. El símbolo $\Delta 47$ se refiere al isotopólogo multi-sustituido $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ de masa atómica 47. Existen otros isotopólogos con masa 47 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ y $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$), pero son suficientemente raros para no influir las mediciones de manera significativa (Affek 2012). Ya que depende de la temperatura de cristalización, el $\Delta 47$ es un indicativo directo de la temperatura de precipitación del material medido. Este método brinda no solamente el $\Delta 47$ de la muestra, y con él la temperatura de precipitación, sino también su composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) global.

Aplicaciones en ciencias ambientales

Paleotermometría y $\delta^{18}\text{O}$ del fluido original

Las aplicaciones de este método son múltiples en geología y paleontología, especialmente en paleoclimatología y paleofisiología. El método permite reconstruir temperaturas marinas en base a bivalvos o microfósiles carbonáticos como foraminíferos (*e.g.* Henkes *et al.* 2013), temperaturas en ambiente terrestre (de agua meteórica, hidrotermal o de aire) a partir de nódulos pedogenéticos y cristales hidrotermales (Quade *et al.* 2013) y temperaturas corporales en organismos extintos (Eagle *et al.* 2011, 2015).

Como fue expuesto anteriormente, la mayor limitante de análisis convencionales de isótopos estables en estudios de paleotermometría es la existencia de dos incógnitas en ecuaciones de fraccionamiento: la temperatura de formación del mineral analizado y el $\delta^{18}\text{O}$ del fluido original del cual precipitó. Esto genera una necesidad de inferir uno de estos dos valores y agrega imprecisiones en la interpretación de los datos. Los análisis de *clumped isotopes* brindan una temperatura de precipitación que permite calcular directamente el $\delta^{18}\text{O}$ del fluido original vía las ecuaciones de fraccionamiento entre agua y carbonato mencionadas en el capítulo anterior (Isótopos estables – Generalidades – Fraccionamiento isotópico).

Preservación del clumping

Una vez cristalizado, un material puede sufrir reordenamiento de los lazos C–O al estado sólido (Stolper & Eiler 2015), lo cual afecta el $\Delta 47$ original. Al depender de la temperatura, el $\Delta 47$ medido en un material puede ser alterado si está expuesto a ciertas condiciones térmicas (Henkes *et al.* 2014) generada por enterramiento o cercanía de un cuerpo caliente (dique magmático, hidrotermalismo), mientras que su composición isotópica global ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) puede mantenerse inalterada si el sistema permanece cerrado y no ocurre recristalización, en ausencia de intercambio isotópico con fluidos ambientales. La composición isotópica

de un material puede entonces preservarse a pesar de que su $\Delta 47$ esté alterado y no refleje una temperatura de precipitación original, sino de recristalización. Henkes *et al.* (2014) determinaron que la composición de *clumped isotopes* puede ser alterada en materiales sometidos a temperaturas de $\geq 100^\circ\text{C}$ durante 10^6 – 10^8 años. Por lo tanto, un conocimiento de la geología regional e historia de soterramiento de los niveles sedimentarios que contienen las muestras permite determinar si el $\Delta 47$ medido refleja condiciones originales de formación, o condiciones diagenéticas.

METODOLOGÍA

Preparación de las muestras y medición

Las muestras se preparan con la misma metodología expuesta para los análisis convencionales de isótopos estables en carbonato detallada anteriormente. Con el fin de reducir al máximo posible los errores o variaciones entre ambas analíticas, conviene preparar suficiente material para poder usar el mismo polvo en ambos tipos de análisis. Para reducir al máximo el error analítico que puede ser debido a errores de manipulación de la muestra, contaminación, heterogeneidad de la muestra o problema de equipamiento analítico, se miden en lo posible más de 10 alícuotas de una misma muestra. Para evitar la pérdida total de una muestra en caso de algún problema analítico, se reparten estas alícuotas en varias sesiones de análisis. Una sesión tarda alrededor de 30 horas.

Al ser relativamente nueva esta metodología, la calibración de los resultados no es definitiva y el método requiere la medición en paralelo de múltiples estándares (21 de 46 muestras son estándares). Analizamos las muestras vía un *Kiel carbonate device* acoplado a un espectrómetro de masa MAT 253 System (Thermo Fischer Scientific). El método usado está descrito en detalle en estudios previos (Schmid & Bernasconi 2010; Meckler *et al.* 2014; Müller *et al.* 2016). Básicamente, consiste en la digestión de las muestras con ácido fosfórico a 104%¹ y el transporte del CO_2 generado hacia el espectrómetro de masa, vía varias trampas que permiten la purificación del gas. La primera trampa mantenida a -190°C por nitrógeno líquido congela el gas generado por la digestión de la muestra. Mientras el CO_2 está congelado, se bombean otros gases no condensables (O_2 , N_2) hacia afuera. El CO_2 está luego calentado a -100°C y llevado a una segunda trampa de nitrógeno líquido, por medio de una trampa de lana de plata llamada Porapak, que permite capturar otras impurezas como hidro- y halocarbonos. En

¹ La concentración del ácido fosfórico mayor a 100% se explica por la preparación del ácido a partir de un ácido industrial 99% del cual se quita la fracción de agua, resultando en una concentración mayor (Burman *et al.* 2005). Ácidos con concentración mayor a 100% impiden un intercambio isotópico de oxígeno entre agua y CO_2 .

esta etapa, el gas se limpia de las trazas de agua presentes en el ácido fosfórico que quedan congeladas en la primera trampa. La segunda trampa se calienta a 30°C y libera el gas hacia el espectrómetro de masa. Posteriormente, se miden pequeños volúmenes del gas de una muestra (8 a 12 ciclos) intercambiando con mediciones del gas de referencia. Cada volumen de gas fluye alternativamente durante 26 segundos, entrecortado por una pausa de 10 segundos entre el gas de referencia y el de la muestra. Se miden las moléculas de gas con masas 44, 45, 46, 47, 48 y 49. El gas de referencia de la ETHZ tiene valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}} = -7.25\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = +1.65\text{‰}$ (Müller *et al.* 2016).

Salida de datos y corrección de los resultados

La corrección de los datos generados por el espectrómetro de masa es sin duda la parte la más sensible del método de los *clumped isotopes*. Durante el desarrollo del método surgieron varios problemas, como diferencias de resultados entre laboratorios, variaciones en las mediciones en un mismo aparato a largo plazo o resultados irreales en muestras modernas con temperatura de formación conocida. Las correcciones que aplicamos ahora son el fruto de un largo desarrollo del método que consistió en identificar y solucionar varios problemas analíticos, corregir interferencias y resolver las discrepancias entre grupos de investigación. Si bien siguen existiendo diferencias de calibración entre laboratorios, todos se acercan poco a poco a una calibración común. En cuanto al método usado en la ETHZ, dónde se hicieron los análisis de la presente tesis, los valores producidos por el espectrómetro de masa se convierten en valores finales de la forma siguiente:

- Corrección del ruido de fondo negativo (*Negative Background*) (Meckler *et al.* 2014): interferencias en el espectrómetro de masa generan un ruido de fondo negativo, también llamado línea de presión basal (PBL para *Pressure Baseline*)
- Uso del Marco de Referencia Absoluto (Dennis *et al.* 2011): la fuente de ionización de los espectrómetros de masa generan artefactos que podrían ser confundidos con fraccionamiento químico. El Marco de Referencia Absoluto (*Absolute Reference Frame*) permite compensar estos sesgos y sirve de alternativa a la calibración entre laboratorios, ya que se basa en predicciones teóricas del *clumping* en el CO_2 , independientemente del equipamiento analítico usado
- Corrección del fraccionamiento del ácido a 70°C (Meckler *et al.* 2014): si bien el $\Delta 47$ original de la muestra está preservado durando su reacción con el ácido fosfórico, ocurre un fraccionamiento isotópico del ácido que depende de la temperatura. Este fraccionamiento es conocido y se tiene que aplicar para garantizar obtener la composición $\delta^{18}\text{O}$ real de la muestra.

Luego, se aplica una corrección según los valores obtenidos para los estándares internos que garantizan una reproducibilidad a largo plazo (Heimhofer *et al.* 2017). En el espectrómetro de masa usado en este trabajo, cada resultado consiste de más de diez mediciones del mismo gas, bajando en intensidad. Los datos crudos se verifican uno a uno y se borran aquellos que son aberrantes. Se contemplan generalmente el $\Delta 47$, el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^{13}\text{C}$. Durante un análisis de clumped isotopes, se generan además otros parámetros que ayudan a detectar contaminación: es el caso del $\Delta 48$ (isotopólogos del CO_2 de masa 48, es decir $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ y $^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$) y del $\Delta 49$ ($^{13}\text{C}^{18}\text{O}_2$). La abundancia de esos isotopólogos es aún menor a aquellos con masa 47 (44.5ppb para el $\Delta 49$ y 3.98ppm para el $\Delta 48$ contra 44.4ppm para el $\Delta 47$ a 25°C) (Eiler 2007; Davies & John 2017) y por lo tanto efectos de contaminación se repercutan más fuertemente en ellos. Del $\Delta 49$, se calcula el Parámetro 49 indicativo del grado de contaminación, en base a diferencias entre la señal generada por el $\Delta 49$ de la muestra y del gas de referencia (Davies & John 2017). Se reconoció que los contaminantes teniendo efectos en $\Delta 48$ y $\Delta 49$ también afectaban el $\Delta 47$. Se observaron correlaciones entre el Parámetro 49 y el $\Delta 47$, pero la relación entre $\Delta 48$ y $\Delta 47$ aún no está muy bien entendida (Davies & John 2017). Entre los contaminantes interfiriendo con esas masas (isobaras) se encuentran los sulfuros, halocarbonos e hidrocarbano (Ghosh *et al.* 2006; Davies & John 2017) que generan una mala reproducibilidad de las mediciones. Además, las masas 48 y 49 pueden ser indicativas de muestras contaminadas (Affek & Eiler 2006). Frecuentemente, las primeras mediciones de una muestra dan resultados no confiables si la intensidad de la señal fue demasiado alta para los detectores.

A modo de simplificar las correcciones a los resultados obtenidos, la ETHZ elaboró una plantilla Excel que aplica automáticamente las correcciones listadas arriba a partir de los datos crudos del espectrómetro de masa. Test estadísticos están incluidos y permiten descartar valores, respetando intervalos de confianza del 95% o 68%. Esta última etapa se hace manualmente, ya que cada caso tiene que ser evaluado individualmente.

Una vez obtenido un $\Delta 47$ promedio a partir de múltiples análisis de una misma muestra, una temperatura de precipitación se calcula vía el $\Delta 47$ con la última calibración de la ETHZ (Bernasconi *et al.* 2018) modificada en base a la calibración original de (Kele *et al.* 2015). Se define como:

$$\Delta 47 = 0.0449 (\pm 0.001) \cdot \frac{10^6}{T^2} + 0.167 (\pm 0.01) \quad (\text{Ec. 5})$$

donde T es la temperatura en grados Kelvin. A partir de esta temperatura, se usan ecuaciones de fraccionamiento agua-calcita para calcular el $\delta^{18}\text{O}$ del agua original.

Limitaciones

Si bien el método de los *clumped isotopes* es muy potente, problemas analíticos limitan su uso a unos pocos laboratorios del mundo. Se necesita un equipamiento analítico extremadamente preciso que permita detectar variaciones ínfimas en la composición de *clumped isotopes*, ya que el $\Delta 47$ da cuenta de moléculas multi-sustituidas que representan menos de 1% de las moléculas de una muestra. A modo de ilustración, la sensibilidad del $\Delta 47$ a la temperatura es de $0.0045\text{‰}/^{\circ}\text{C}^4$ (Schmid & Bernasconi 2010). Además, el método requiere mucho tiempo de análisis, lo cual lo hace costoso. Finalmente, el proceso de corrección de los datos es complejo y aún no se ha logrado un consenso entre laboratorios.

6. MÉTODOS

II. MÉTODOS ADICIONALES

Métodos adicionales fueron aplicados tanto en material geológico como paleontológico, con fines de contextualizar y orientar la interpretación de los datos isotópicos. La siguiente tabla (Tabla 4) resume los métodos adicionales usados, así como sus potenciales aplicaciones. Todos los análisis adicionales fueron realizados en la UNIL. Detalles sobre cada método así como la parte de laboratorio se encuentran en el Anexo.

MÉTODO	SIGLA	MATERIAL	RESULTADO	PRESENTACIÓN DE LOS DATOS	APLICACIONES
<i>MATERIAL PALEONTOLÓGICO</i>					
Análisis de Tierras raras	REE	Bioapatita Cáscaras de huevo	Concentración de REE en un punto dado (en ppm)	Curvas de las concentraciones de tierras raras normalizadas frente a un estándar (acá NASC)	<ul style="list-style-type: none"> • Diagénesis • Estimación del grado de preservación
Catodoluminiscencia	CL	Bioapatita Cáscaras de huevo	Presencia de ciertos elementos	Imágenes con emisiones de color correspondiendo a ciertos elementos	<ul style="list-style-type: none"> • Diagénesis • Estimación del grado de preservación
Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva	EDX	Cáscaras de huevo	Composición elemental de un punto dado	Espectro	<ul style="list-style-type: none"> • Diagénesis • Estimación del grado de preservación
<i>MATERIAL GEOLÓGICO</i>					
Difracción de rayos X	DRX	Roca sedimentaria (roca total y fracción arcillosa)	Composición mineralógica	Espectros y/o tabla con semi-cuantificación	<ul style="list-style-type: none"> • Composición semi-cuantitativa • Historia depositacional • Diagénesis
Fluorescencia de rayos X	FRX	Roca sedimentaria (roca total)	Composición elemental	Concentraciones en % peso de elementos mayoritarios en forma de óxidos	<ul style="list-style-type: none"> • Clasificación de rocas • Marco tectónico • Alteración de la roca • Paleoclima (temperatura, precipitaciones)

TABLA 4: Métodos adicionales aplicados al material de estudio y sus aplicaciones.

7. RESULTADOS

I. MUESTRAS COLECTADAS

La presente sección describe la litología de los niveles portadores de fósiles analizados y la ubicación estratigráfica de estos últimos. En el caso del material triásico, las muestras fueron seleccionadas en material de colección (repositorio provincial de patrimonio del CRILAR) ya colectado en viajes de campo previos. Este material cuenta con control estratigráfico. En cuanto al material cretácico, las muestras fueron colectadas en el campo para esta tesis, con la excepción de las cáscaras de huevo del sitio de Sanagasta, colectadas en el marco de una tesis doctoral anterior (Fiorelli 2012), y de una muestra de cáscara de huevo de la Fm Allen (número LL-112, Salitral de Santa Rosa, Provincia de Río Negro) analizada con fines de comparación.

El material consiste casi exclusivamente en muestras de Archosauomorpha y Therapsida, con la excepción de una muestra de pez óseo (Pv-492) de la Fm Chañares.

TRIÁSICO

Fm Chañares – Parque Talampaya (TAL)

Todas las muestras de Archosauomorpha, del sitio TAL provienen del miembro inferior de la Fm Chañares, que se divide en dos asociaciones faunísticas: *Tarjadia* y *Massetognathus-Chanaresuchus* (Fig. 9, página siguiente) (Ezcurra *et al.* 2007; Fiorelli *et al.* 2008). Los taxones que nombran esas asociaciones se encuentran exclusivamente en la zona que definen. Muestras de terápsidos (Dicynodontia y Cynodontia) fueron colectadas en los mismos depósitos con fines de comparación de su composición isotópica con los arcosauromorfos. Con los mismos fines, se colectó una muestra de pez óseo (*cf.* Pseudobeaconiidae, ver fig. 3 en Gouiric-Cavalli *et al.* 2017) en los últimos metros del miembro superior de la Fm Chañares.

La asociación faunística *Tarjadia* está preservada en depósitos arenosos finos o conglomerádicos mezclados con elementos tufáceos de origen volcánico, con estructuras sedimentarias (*e.g.* estratificación planar, entrecruzada, ondulitas), e interpretados como depósitos de un sistema fluvial-lacustre con ríos trensados en su parte distal (Rogers *et al.* 2001; Fiorelli *et al.* 2018). Se reconocieron también paleosuelos (Fiorelli *et al.* 2013, 2018) donde se preservaron madrigueras atribuidas a tetrápodos (Fiorelli *et al.* 2018). Los depósitos de la zona *Massetognathus-Chanaresuchus* se interpretaron como depósitos de planicie de inundación, y se caracterizan por la presencia recurrente de concreciones de material volcánico en las cuales se hallaron fósiles de tetrápodos de la Fm Chañares, a menudo con una excelente calidad de preservación (*e.g.* Rogers *et al.* 2001; Fiorelli *et al.* 2013).

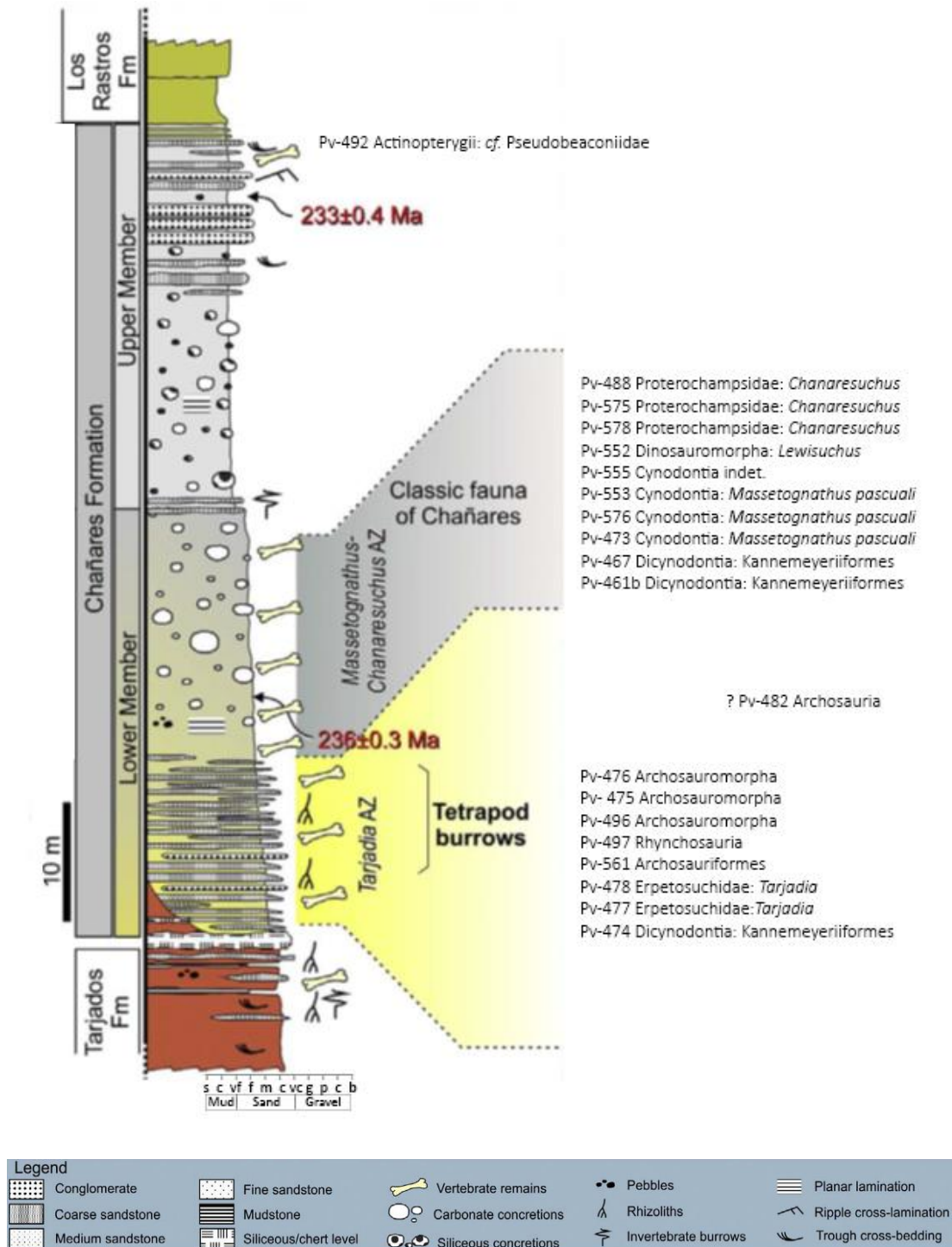


FIG. 9: Columna estratigráfica de la Fm Chañares, Parque Talampaya, con la ubicación de las muestras (con número de colección) en su asociación faunística respectiva (*Tarjadia* y *Massetognathus-Chanaresuchus*). Una muestra de pez óseo (Pv-492) fue colectada en los últimos metros de los depósitos de la formación.

Modificado de Fiorelli et al. (2018).

Fm Los Llanos – Sanagasta (SAN)

En el sitio de Sanagasta, se levantó una columna (Fig. 10) en el subsitio inicialmente denominado subsitio E por Fiorelli (2012) al noroeste del Parque, complementariamente a aquellas ya publicadas (Grellet-Tinner & Fiorelli 2010; Fiorelli *et al.* 2012). Los depósitos de la Fm Los Llanos en ese subsitio consisten en una sucesión de niveles de arenisca media a gruesa, de color beige a anaranjado. Los materiales colectados en el marco de la presente tesis provienen del nivel portador de huevos de titanosaurio, caracterizado por una estratificación entrecruzada y presencia de rizolitos calcificados o silicificados, nódulos carbonáticos, y abundantes cristales de calcita y sílice de morfología variada, interpretados como productos de actividad hidrotermal (Grellet-Tinner & Fiorelli 2010; Fiorelli 2012; Fiorelli *et al.* 2012). La totalidad del material adquirido (cáscaras de huevo, roca sedimentaria, cristales hidrotermales, nódulos carbonáticos) fue colectado en distintos subsitios del Parque Sanagasta, así como en el subsitio E (NO del Parque), de manera a obtener una muestra espacialmente representativa (Fig. 11, página siguiente). Varias muestras de roca sedimentaria (SAN1-9) destinadas a análisis isotópico en la presente tesis fueron analizadas en su composición elemental por (Fiorelli *et al.* 2012) vía FRX, y provienen de distintos niveles estratigráficos.

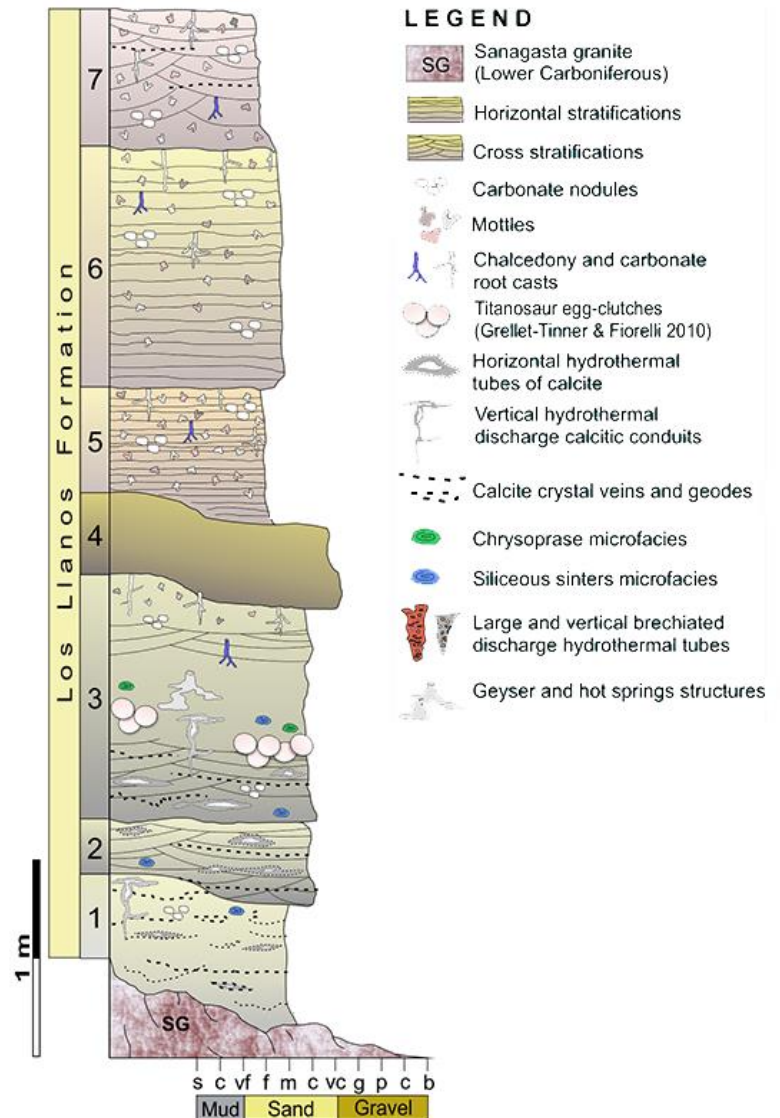


FIG. 10: Columna estratigráfica de la Fm Los Llanos en el subsitio E, noroeste del Parque Geológico, con la ubicación de los huevos de titanosaurio marcada.

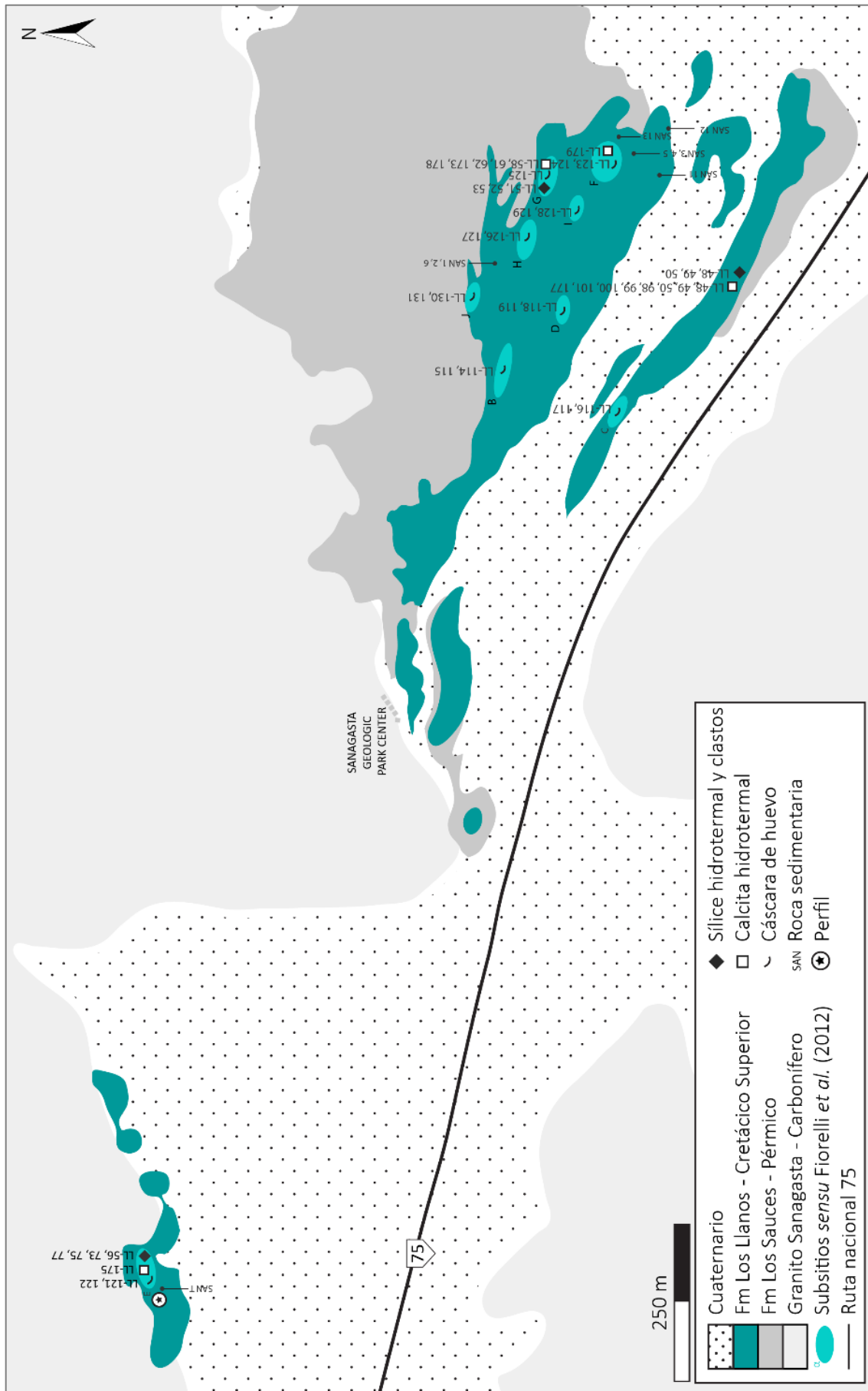


Fig. 11: Mapa del sitio de estudio de Sanagasta (SAN) con la ubicación de las muestras colectadas en la presente tesis y su número de laboratorio respectivo.

Fm Los Llanos – Tama (TAM)

En Tama, los afloramientos donde se preservaron cáscaras de huevo de titanosaurio se limitan a cuatro pequeños montículos de unos 2 metros de altura como máximo (Fig. 12, página siguiente) en el sector denominado Campo Romero. Todas las cáscaras de huevo analizadas (n° colección/campo Pv-530/5 4c, Pv-530/3 4bn1, Pv-530/4 4a, N2F1i; n° laboratorio LL-109-111, LL-170) fueron colectadas en el “montículo 1” y corresponden a una misma acumulación de huevo con número de colección CRILAR-Pv-530, publicada por Hechenleitner *et al.* (2016). Las muestras de roca sedimentaria (n° laboratorio TAM1-4), el nódulo pedogenético (n° laboratorio LL-97) así como la calcedonia (n° laboratorio LL-42, 44-47) y el clasto de sílice (n° laboratorio LL-41) que fueron sometidas a análisis de isótopos estables, DRX y/o FRX, están todas asociadas con esa misma acumulación de huevos (ver Fig. 12). Los depósitos de los niveles correspondientes descritos en detalle por Basilici *et al.* (2017) (ver también Hechenleitner *et al.* 2016) se componen de una arenisca mediana a gruesa, y se interpretaron como horizontes B de paleosuelos pobremente desarrollados (inceptisoles), más precisamente como horizontes Bk (carbonático nodular) y Bw (meteorizado).

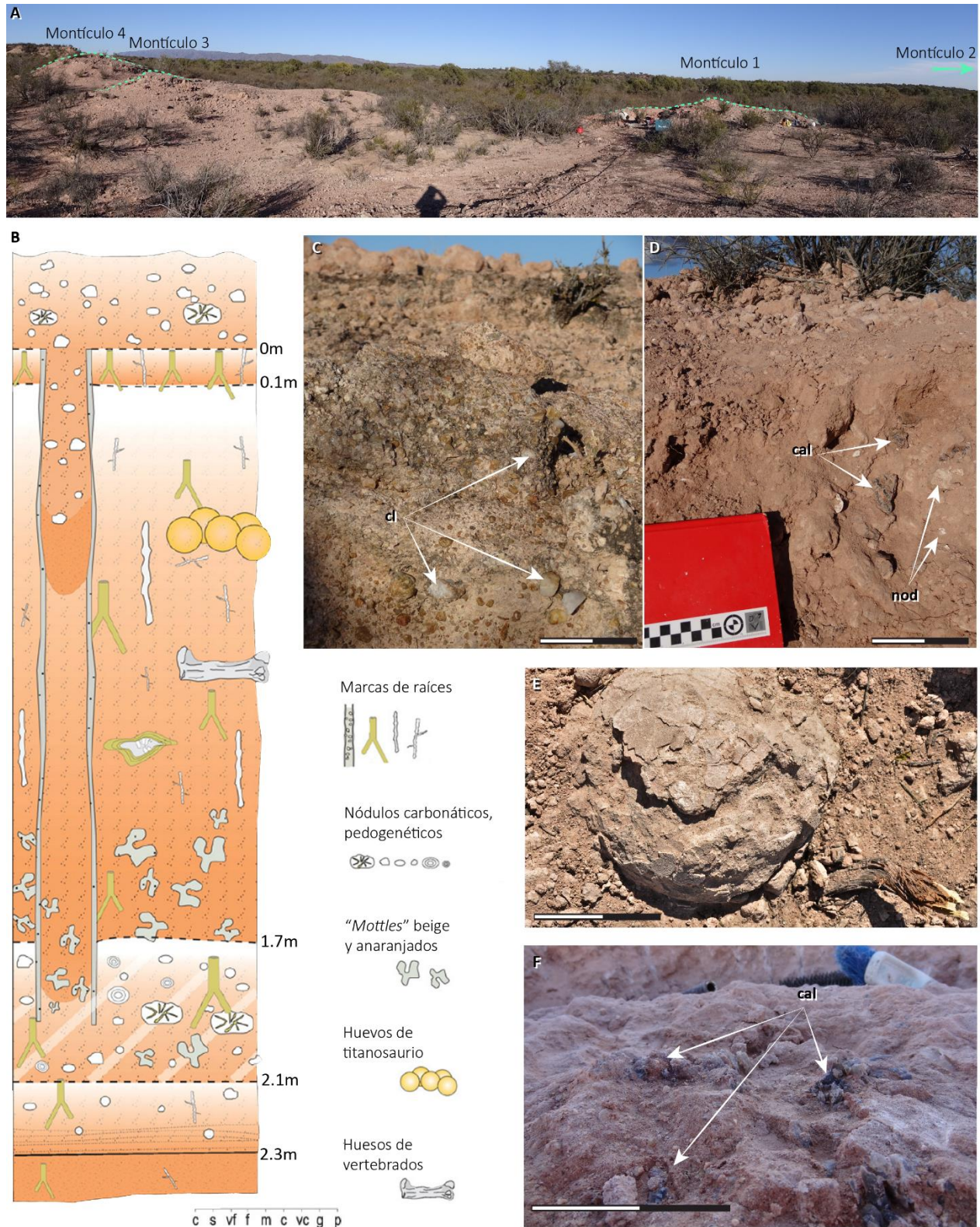


FIG. 12: Observaciones de campo del sitio de Tama (TAM).

A) Vista general y ubicación de los montículos que preservaron huevos de titanosaurio. Nuestro material proviene del montículo 1. B) Columna estratigráfica con la ubicación de los huevos de titanosaurio (modificada de Basilici et al. 2017). C) y D) Aspecto de los estratos portadores de huevos con detalle de las muestras colectadas. D) Huevo de titanosaurio. F) Calcedonia ubicada directamente debajo de la acumulación de huevos. cl = clasto; cal = calcedonia; nod = nódulo. Escala = 10cm.

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

En el caso del sitio de QSD, se reconocieron dos subsitios fosilíferos (QSD Sur y QSD Norte) ubicados de cada lado de la quebrada (Fig. 13). Una columna estratigráfica detallada fue levantada durante las campañas de excavación (Fig. 14, página siguiente). Los depósitos cretácicos de QSD tienen una potencia de ~100m y consisten en una alternancia de niveles rojizos a marrón de arenisca fina a muy gruesa con estratificación entrecruzada, y de limolita con laminación horizontal, con la excepción de una capa de arenisca de color gris claro en la parte superior de la formación. Están interpretados como una secuencia fluvial con una dirección de corriente ESE. Las muestras geológicas (roca sedimentaria, nódulos carbonáticos) provienen de los niveles portadores de fósiles (cáscaras de huevo, huesos y diente de titanosaurio) y de la capa gris. Mientras que los restos oológicos se hallaron en niveles de limolita interpretados como depósitos de planicie de inundación, los restos esqueléticos están preservados en niveles de arenisca que corresponderían a depósitos de *crevasse splay*. Los nódulos carbonáticos provienen de los niveles portadores de huevo.

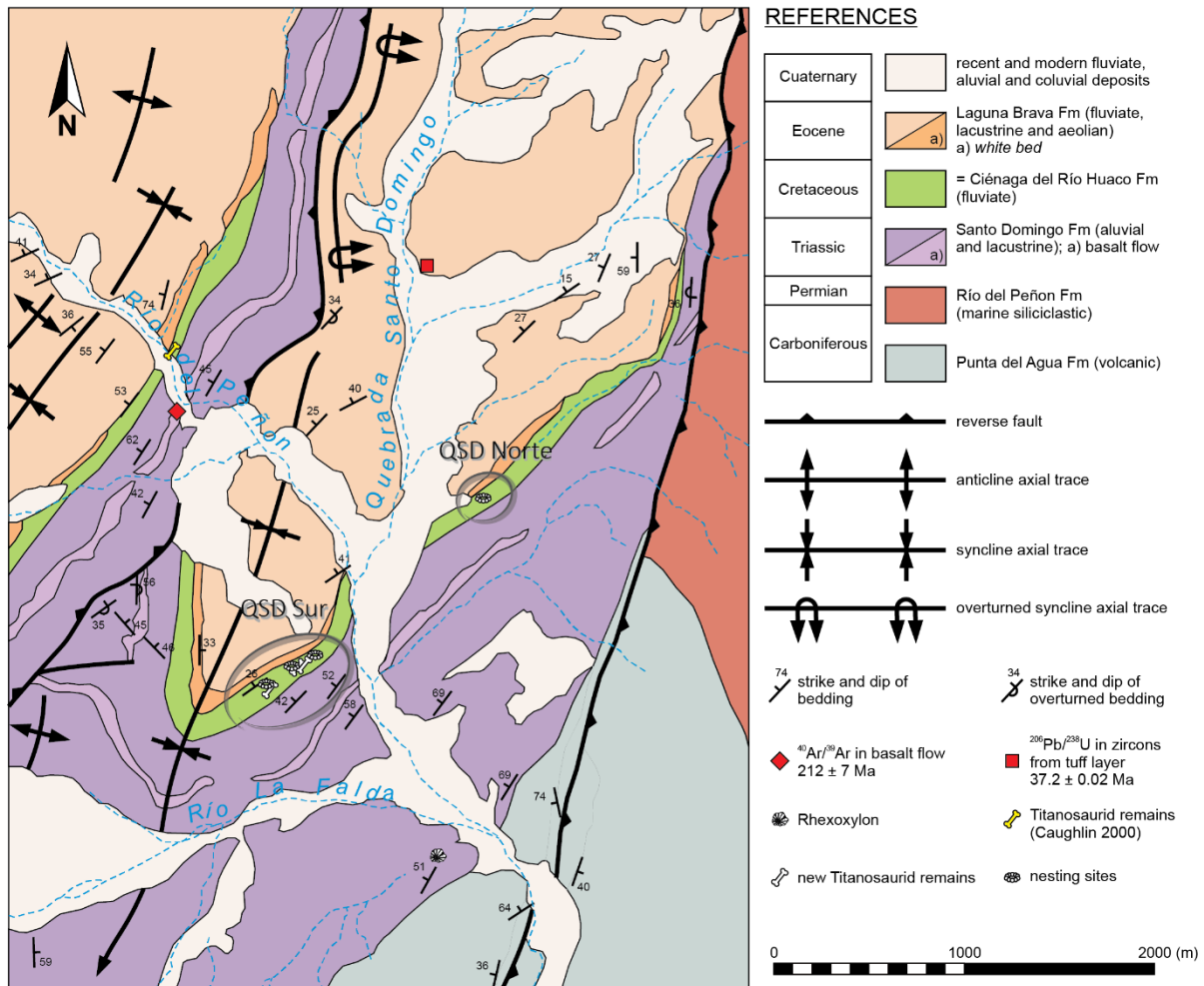


FIG. 13: Mapa geológico del sitio de la Quebrada de Santo Domingo (QSD) mostrando la ubicación de los dos subsitios que preservaron restos de titanosaurio: QSD Sur (huevos y huesos) y QSD Norte (huevos).

Modificado de Hechenleitner et al., sometido.

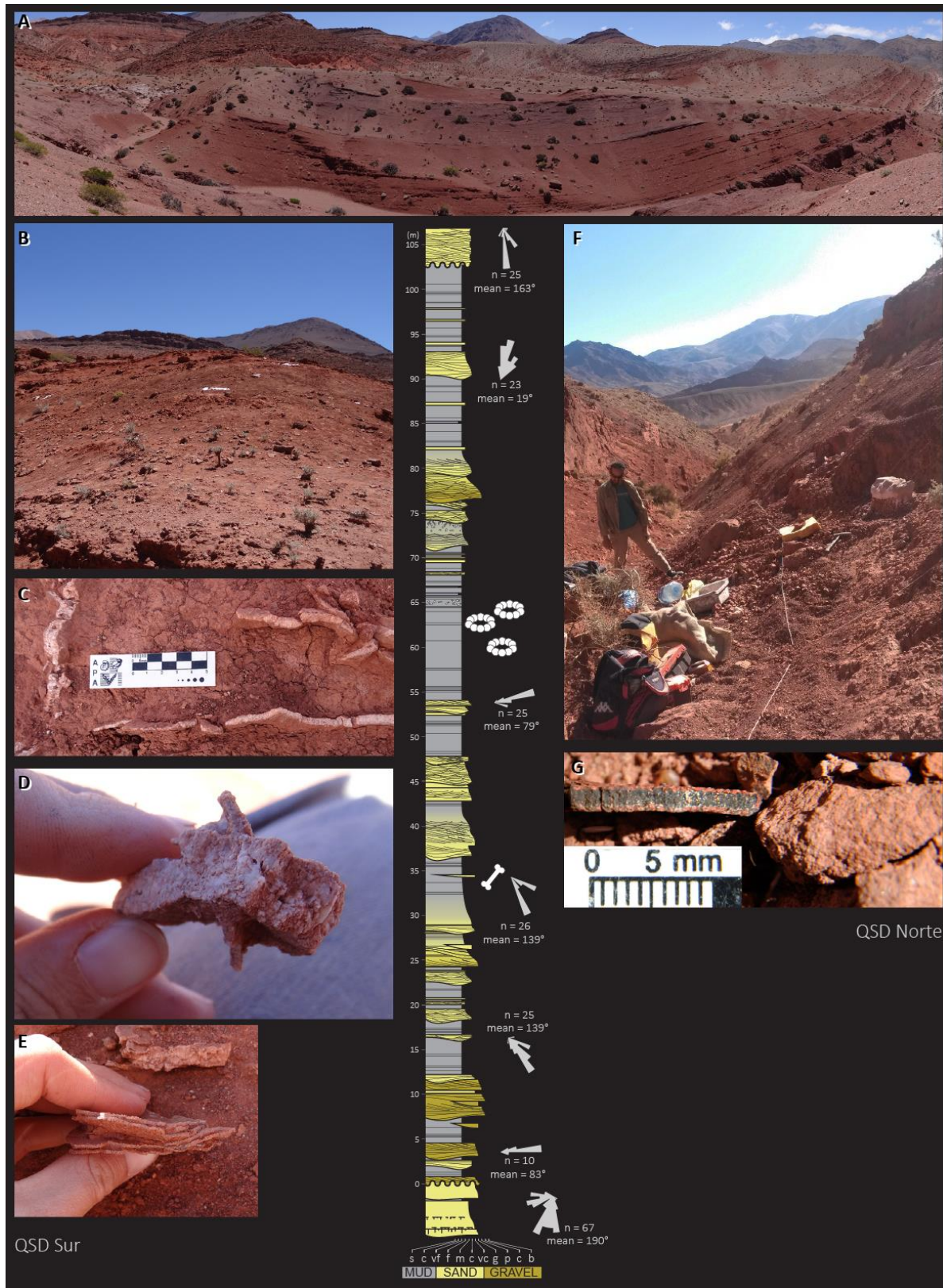


FIG. 14: Columna estratigráfica (centro) y observaciones de campo de QSD Sur (izquierda) y QSD Norte (derecha). A) vista general del subsitio QSD Sur, cerca del eje del sinclinal. B) Exposición de los niveles portadores de QSD Sur directamente a la superficie. C) Venas de yeso recurrentes en los niveles portadores de huevo de QSD Sur. D) Cáscara de huevo directamente afectada por una vena de yeso. E) Cáscaras de huevo apiladas, deformadas y cementadas. F) Bochón conteniendo huevos de titanosaurio en QSD Norte, en niveles mucho menos expuestos. G) Aspecto típico de una cáscara de huevo de QSD Sur.

Columna: cortesía de S. Rocher, modificado de Hechenleitner et al., sometido.

7. RESULTADOS

II. ISÓTOPOS ESTABLES

Esta sección describe los resultados de análisis convencionales de isótopos estables de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$), así como los análisis de *clumped isotopes* ($\Delta 47$).

El $\Delta 47$ se puede traducir en temperatura de precipitación vía la ecuación Ec. 5 mencionada en el capítulo Métodos. Además del $\Delta 47$, análisis de *clumped isotopes* también brindan la composición $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la muestra. Las muestras analizadas vía *clumped isotopes* fueron todas analizadas previamente vía el método convencional (GasBench), por lo tanto cuentan con dos valores para $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ reportados en la tabla respectiva de cada método.

DESVÍO ESTÁNDAR

Análisis de isótopos estables convencionales en carbonato vía GasBench son un método usado rutinariamente. En la actualidad, el método goza de una alta reproducibilidad y gran estabilidad. Los resultados de análisis convencionales considerados en esta sección ($n = 149$) tienen un desvío estándar promedio de 0.03‰ (valor máximo = 0.07‰) para el $\delta^{13}\text{C}$ y de 0.04‰ (máxima = 0.12‰) para el $\delta^{18}\text{O}$.

Los resultados de análisis de *clumped isotopes* son propensos a mayores variaciones debido a la novedad del método, así como la heterogeneidad de las muestras (*e.g.* relleno de los poros de las cáscaras de huevo) y la pequeña cantidad de material de cada replicado. El error está precisado para cada muestra en el texto.

Los análisis en silicatos ($n = 17$) tienen un desvío estándar promedio de 0.7‰.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONATO ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ Y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$, $\Delta 47_{\text{CO}_3}$)

Cáscaras de huevo de titanosaurio

Las cáscaras de huevo de titanosaurio analizadas en la presente tesis provienen en su mayoría ($n = 71$) provienen de tres distintos sitios: Sanagasta ($n = 28$) y Tama ($n = 8$) de la Fm Los Llanos, y Quebrada de Santo Domingo ($n = 35$) de la Fm Ciénaga del Río Huaco. Una muestra de cáscara (LL-112) de un sitio patagónico (Salitral de Santa Rosa, Fm Allen, Provincia de Río Negro) fue analizada y se considera como muestra control, debido a su aparente buena preservación y su relleno de poros constituido mayoritariamente de sílice, y no de

carbonato como en el resto del material. Las muestras de cáscara en su conjunto resultaron en un $\delta^{13}\text{C}$ promedio de $-8.3 \pm 2.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y un $\delta^{18}\text{O}$ de $+28.5 \pm 2.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (Tabla 5).

TABLA 5: Resultados de isótopos estables clásicos en carbonato ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$) y silicato ($\delta^{18}\text{O}$) por tipo de material y sitio. Los resultados marcados en rojo corresponden a los *outliers* del sitio de SAN. Los números de muestra marcados en negro son las muestras analizadas *via clumped isotopes*. SD = desvío estándar; Prom. = promedio.

Sitio	Subsitio	N° laboratorio	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ _{VPDB})	SD	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ _{VPDB})	SD	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ _{VSMOW})	Prom. $\delta^{13}\text{C}$ (‰ _{VPDB})	SD	Prom. $\delta^{18}\text{O}$ (‰ _{VSMOW})	SD	n*	
Carbonatos - GasBench													
CÁSCARAS DE HUEVO - TITANOSAURIA							☐ → TOTAL**	-8.3	2.5	28.5	2.4	71	
SAN	Parque	LL-114a	-9.3	0.01	-4.7	0.04	26.1	SAN	-8.8	0.5	26.6	1.3	28
SAN	Parque	LL-114b	-9.5	0.03	-4.8	0.02	26.0	TAM	-8.7	0.2	25.8	0.4	8
SAN	Parque	LL-115a	-9.4	0.02	-5.0	0.06	25.8	QSD	-7.6	3.4	30.5	1.2	35
SAN	Parque	LL-115b	-8.4	0.02	-2.0	0.07	28.9	QSD Norte	-11.7	1.2	31.5	0.8	13
SAN	Parque	LL-116a	-8.6	0.06	-4.5	0.02	26.3	QSD Sur	-5.1	1.1	30.0	1.1	22
SAN	Parque	LL-116b	-8.0	0.02	-4.8	0.02	26.0	RN	-13.1	0.5	33.5	1.2	1
SAN	Parque	LL-117a	-8.4	0.01	-4.1	0.09	26.7						
SAN	Parque	LL-117b	-8.9	0.04	-4.1	0.03	26.7						
SAN	Parque	LL-118a	-8.0	0.01	-3.9	0.03	26.9						
SAN	Parque	LL-118b	-9.6	0.06	-1.1	0.07	29.8						
SAN	Parque	LL-119a	-8.3	0.02	-4.1	0.04	26.7						
SAN	Subsitio E	LL-121a	-8.5	0.07	-4.4	0.09	26.4						
SAN	Subsitio E	LL-121b	-9.0	0.05	-3.7	0.05	27.1						
SAN	Subsitio E	LL-122a	-8.7	0.02	-4.2	0.03	26.6						
SAN	Subsitio E	LL-122b	-8.5	0.05	-5.2	0.04	25.6						
SAN	Parque	LL-123a	-9.2	0.04	-4.9	0.04	25.9						
SAN	Parque	LL-124a	-9.3	0.02	-5.1	0.03	25.7						
SAN	Parque	LL-124b	-8.7	0.02	-4.6	0.02	26.2						
SAN	Parque	LL-124c	-9.3	0.07	-4.8	0.09	26.0						
SAN	Parque	LL-125	-8.8	0.02	-4.8	0.03	25.9						
SAN	Parque	LL-126	-9.2	0.04	-4.4	0.03	26.4						
SAN	Parque	LL-126b	-8.8	0.02	-4.7	0.05	26.0						
SAN	Parque	LL-127a	-8.8	0.02	-4.4	0.03	26.4						
SAN	Parque	LL-127b	-9.5	0.01	-5.0	0.02	25.7						
SAN	Parque	LL-128b	-8.8	0.03	-5.1	0.04	25.6						
SAN	Parque	LL-129a	-9.1	0.05	-4.4	0.06	26.3						
SAN	Parque	LL-130b	-9.3	0.03	0.1	0.00	31.0						
SAN	Parque	LL-131b	-7.6	0.02	-3.5	0.04	27.3						
TAM	Campo Romero	LL-109a	-8.8	0.06	-4.9	0.05	25.8						
TAM	Campo Romero	LL-109c	-8.3	0.04	-5.1	0.12	25.6						
TAM	Campo Romero	LL-110b	-8.6	0.05	-4.9	0.04	25.9						
TAM	Campo Romero	LL-110c	-8.7	0.01	-4.6	0.05	26.2						
TAM	Campo Romero	LL-111a	-8.8	0.03	-5.2	0.06	25.6						
TAM	Campo Romero	LL-111b	-9.0	0.03	-4.9	0.03	25.9						

SAN	Parque	LL-61d	-9.5	0.03	-5.7	0.02	25.1	
SAN	Parque	LL-61e	-9.6	0.04	-5.7	0.03	25.0	
SAN	Parque	LL-62	-9.4	0.01	-7.4	0.02	23.3	
SAN	Parque	LL-98	-7.1	0.02	-4.8	0.03	25.9	
SAN	Parque	LL-99	-7.9	0.02	-5.7	0.03	25.1	
SAN	Parque	LL-100	-8.0	0.02	-6.1	0.03	24.7	
SAN	Parque	LL-101	-7.9	0.02	-4.8	0.04	26.0	
SAN	Parque	LL-173a	-7.9	0.02	-4.7	0.03	26.1	
SAN	Parque	LL-173b	-9.2	0.02	-7.9	0.04	22.8	
SAN	Parque	LL-173c	-7.9	0.03	-6.1	0.06	24.6	
SAN	Parque	LL-173d	-8.8	0.04	-5.5	0.02	25.2	
SAN	Parque	LL-173e	-8.4	0.03	-5.4	0.03	25.3	
SAN	NO Parque	LL-175b	-9.2	0.02	-5.9	0.02	24.8	
SAN	NO Parque	LL-175c	-9.2	0.01	-5.6	0.03	25.1	
SAN	NO Parque	LL-175d	-9.6	0.02	-5.6	0.03	25.1	
SAN	NO Parque	LL-175f	-8.3	0.02	-7.6	0.01	23.1	
SAN	Parque	LL-177a	-7.7	0.02	-4.8	0.03	25.9	
SAN	Parque	LL-177c	-8.1	0.01	-5.9	0.02	24.9	
SAN	Parque	LL-177e	-7.6	0.03	-5.2	0.02	25.5	
SAN	Parque	LL-177f	-9.4	0.01	-8.0	0.02	22.7	
SAN	Parque	LL-178b	-8.9	0.02	-7.9	0.06	22.8	
SAN	Parque	LL-178c	-8.9	0.02	-5.4	0.04	25.3	
SAN	Parque	LL-178d	-9.5	0.03	-5.4	0.06	25.4	
SAN	Parque	LL-179b	-10.0	0.03	-6.2	0.04	24.6	
Silicatos - Línea de fluorinación								
CRISTALES DE SÍLICE								
				➔ TOTAL		33.8	2.5	11
SAN	Parque	LL_49				30.5		
SAN	Parque	LL_52				31.5		5
SAN	NO Parque	LL_56				33.9		6
SAN	Parque	LL_51				33.8		
SAN	Parque	LL_50				30.5		
TAM	Campo Romero	LL_42				31.3		
TAM	Campo Romero	LL_44				36.8		
TAM	Campo Romero	LL_45_A				34.2		
TAM	Campo Romero	LL_45_B				34.8		
TAM	Campo Romero	LL_46				36.7		
TAM	Campo Romero	LL_47				37.3		
CLASTOS DE SÍLICE								
				➔ TOTAL		12.4	1.5	6
SAN	NO Parque	LL_75				10.7		5
SAN	NO Parque	LL_73				12.7		1
SAN	Parque	LL_53				13.3		
SAN	Parque	LL_48				11.6		
SAN	NO Parque	LL_77				11.1		
TAM	Campo Romero	LL_41				14.8		

Fm Los Llanos – Sanagasta (SAN)

En Sanagasta, el $\delta^{13}\text{C}$ de las cáscaras de huevo de titanosaurio varía entre -9.6 y $-7.6\text{‰}_{\text{VPDB}}$, con un promedio de $-8.8 \pm 0.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$ ($n = 28$). Los valores $\delta^{18}\text{O}$ de las mismas muestras oscilan entre $+25.6$ y $+31.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, con un promedio de $+26.6 \pm 1.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$. Mientras que la gran mayoría de las muestras ($n = 25$) tienen valores $\delta^{18}\text{O}$ comprendidos entre $+25.6$ y $+27.30\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, se diferencian tres *outliers* con valores $\delta^{18}\text{O}$ significativamente más pesados, de $+28.9$, $+29.8$ y $+30.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ respectivamente (Tabla 5). Estos *outliers* no se destacan de las otras muestras por sus valores $\delta^{13}\text{C}$.

El $\Delta 47$ de las cáscaras de huevo ($n = 3$) da un promedio de $+0.642\text{‰}$ que se puede traducir en una temperatura de precipitación de $+34.8^\circ\text{C}$ (Tabla 6). Los valores de estas tres muestras varían considerablemente ($+0.652$ a $+0.634\text{‰}$, respectivamente $+31.0$ a $+37.3^\circ\text{C}$, error estándar de 2.1 a 3.2°C), a pesar de un muy alto número de replicados (de 15 a 19). Los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos vía análisis de *clumped isotopes* caen en el rango de aquellos obtenidos con el método convencional: $-8.7 \pm 0.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $+25.5 \pm 2.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ respectivamente. El desvío estándar alto del $\delta^{18}\text{O}$ se debe a que uno de los *outliers* previamente mencionados – y que se destacan del resto de las muestras por su $\delta^{18}\text{O}$ comparativamente alto – representa una de las tres muestras de cáscara de huevo de SAN medidas vía *clumped isotopes*.

TABLA 6: Resultados de análisis de *clumped isotopes* por tipo de material y sitio. Todas las muestras fueron previamente analizadas vía el método estándar (ver Tabla 5). SD = desvío estándar; SE = error estándar; Prom. = promedio.

Sitio	Subsitio	N° laboratorio	# replicados	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ SD (‰VPDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ SD (‰VPDB)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$ SD (‰VSMOW)	$\Delta 47$ CDES SD SE (‰)	Temperatura de precipitación derivada de $\Delta 47$ (°C)	Intervalo de confianza 0.68 0.95	$\delta^{18}\text{O}_w$ (‰ _{VSMOW}) (Kim & O'Neil 1997)	4A7 CDES (‰)	Temperatura (°C)	Prom. $\delta^{18}\text{O}_w$ (‰ _{VSMOW})	n
CÁSCARAS DE HUEVO - TITANOSAURIA														
											→ TOTAL 0.631	394	3.8	11
SAN	Parque	LL-119a	19	-8.3 0.0	-4.2 0.0	26.5	0.652 0.028 0.006	31.0	2.1 4.3	-0.67	SAN 0.642	34.8	1.0	3
SAN	NO Parque	LL-122b	15	-8.6 0.0	-5.3 0.0	25.5	0.634 0.034 0.008	37.3	3.0 6.2	-0.48	TAM 0.637	36.8	-0.3	1
SAN	Parque	LL-130b	15	-9.2 0.1	-0.3 0.2	30.6	0.639 0.037 0.008	36.0	3.3 6.8	4.22	QSD 0.623	42.8	5.4	6
TAM	Campo Romero	LL-109a	5	-9.1 0.1	-5.0 0.1	25.7	0.637 0.046 0.019	36.8	7.5 18.5	-0.33	QSD Norte 0.597	50.7	7.1	5
QSD	Norte	LL-108b	17	-12.0 0.1	-1.1 0.0	29.8	0.593 0.039 0.009	52.4	3.9 8.0	6.44	QSD Sur 0.755	3.3	-3.0	1
QSD	Norte	LL-108c	19	-8.6 0.0	-0.9 0.1	30.0	0.601 0.026 0.006	48.7	2.3 4.7	5.95	RN 0.641	35.4	6.4	1
QSD	Norte	LL-108g	20	-9.8 0.0	-0.7 0.1	30.2	0.590 0.023 0.005	52.7	2.0 4.0	6.92				
QSD	Norte	LL-82d	19	-12.7 0.2	1.5 0.2	32.5	0.622 0.029 0.006	41.3	2.4 4.9	7.09				
QSD	Norte	LL-82f_bis	16	-11.8 0.2	0.4 0.2	31.3	0.578 0.037 0.009	58.3	4.0 8.3	8.93				
QSD	Sur	LL-105a	15	-5.5 0.0	-0.7 0.0	30.2	0.755 0.028 0.006	3.3	1.8 3.8	-3.05				
RN	Río Negro	LL-112	18	-12.7 0.1	2.0 0.1	33.0	0.641 0.039 0.009	35.4	3.0 6.2	6.44				
NÓDULOS CARBONÁTICOS														
											→ TOTAL 0.630	384	4.7	6
SAN	NO Parque	LL-180	8	-7.8 0.1	-5.0 0.2	25.8	0.647 0.023 0.005	32.8	2.8 6.1	-1.07	SAN 0.647	32.8	-1.1	1
TAM	Campo Romero	LL-97	14	-9.5 0.1	-5.8 0.1	25.0	0.637 0.035 0.009	36.4	3.2 6.8	-1.14	TAM 0.637	36.4	-1.1	1
QSD	Norte	LL-81a	10	-9.3 0.0	-2.6 0.0	28.2	0.635 0.040 0.012	37.4	4.4 9.5	2.21	QSD 0.624	40.3	7.6	4
QSD	Norte	LL-81g	18	-8.7 0.0	-2.3 0.1	28.5	0.617 0.020 0.004	42.9	1.7 3.5	3.49	QSD Norte 0.626	40.2	2.9	2
QSD	Sur	LL-85e	11	-6.7 0.1	7.1 0.2	38.3	0.643 0.028 0.006	32.0	3.5 7.5	10.94	QSD Sur 0.643	40.5	12.3	2
QSD	Sur	LL-85h	4	-6.8 0.0	6.6 0.0	37.7	0.600 0.010 0.004	48.9	2.2 5.9	13.59				
CALCITA HIDROTHERMAL														
											→ TOTAL 0.627	398	-1.0	5
SAN	Parque	LL-62	14	-9.1 0.2	-7.4 0.1	23.3	0.641 0.027 0.005	35.1	2.4 5.1	-3.01	SAN 0.635	36.6	-1.7	4
SAN	NO Parque	LL-175b	9	-9.1 0.1	-6.0 0.0	24.8	0.645 0.008 0.002	33.2	0.9 2.0	-1.95	QSD 0.592	52.7	1.6	1
SAN	Parque	LL-100	4	-8.0 0.1	-6.1 0.0	24.7	0.628 0.018 0.004	39.2	3.6 9.6	-0.94	QSD Sur 0.592	52.7	1.6	1
SAN	Parque	LL-173c	2	-7.2 0.4	-5.8 0.0	24.9	0.628 0.004 0.001	39.0	1.5 10.7	-0.74				
QSD	Sur	LL-87	7	-8.7 0.2	-5.9 0.4	24.9	0.592 0.039 0.014	52.7	6.1 13.8	1.65				

Fm Los Llanos – Tama (TAM)

El $\delta^{13}\text{C}$ de las cáscaras de huevo de titanosaurio ($n = 8$) varía entre -9.0 y -8.3 ‰_{VPDB}, con un promedio de -8.7 ± 0.2 ‰_{VPDB} ($n = 11$) (Tabla 5). Los valores $\delta^{18}\text{O}$ de las mismas muestras oscilan entre $+25.1$ y $+26.4$ ‰_{VSMOW}, con un promedio de $+25.8 \pm 0.4$ ‰_{VSMOW}. No se observan *outliers* en nuestro set de datos.

No realizamos análisis de *clumped isotopes* en cáscaras de Tama.

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

Entre los valores de este sitio, se pueden identificar dos poblaciones correspondiendo a dos subsitios con distinta exposición de los estratos portadores. Se identifican como “QSD Norte” y “QSD Sur” debido a su posición geográfica. Las muestras de QSD Norte ($n = 13$) resultan en valores de $\delta^{13}\text{C}$ significativamente menores (promedio -11.7 ± 1.4 ‰_{VPDB}, de -12.8 a -8.7 ‰_{VPDB}) al promedio general de todo el material oológico del Cretácico, mientras que las muestras de QSD Sur ($n = 22$) muestran valores mayores (-5.1 ± 1.1 ‰_{VPDB} en promedio, de -6.5 a -2.9 ‰_{VPDB}) al promedio general. En cambio, los valores promedio de $\delta^{18}\text{O}$ de ambos subsitios de QSD son significativamente más altos que en los otros sitios cretácicos estudiados: $+31.5 \pm 1.2$ ‰_{VSMOW} para QSD Norte (de $+30.1$ a 32.5 ‰_{VSMOW}), y $+30.0 \pm 1.1$ ‰_{VSMOW} para QSD Sur (de $+28.2$ a $+32.7$ ‰_{VSMOW}) (Tabla 5).

Debido al grado de preservación aparentemente bueno en el subsitio QSD Norte y pobre en QSD Sur, se analizaron 5 cáscaras del primer subsitio y una sola del segundo vía análisis de *clumped isotopes*. Todas las composiciones $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ medidas vía *clumped isotopes* concuerdan con aquellas medidas vía GasBench. Para las muestras de QSD Norte se analizaron entre 15 y 20 repicados por cáscara, que dieron un $\Delta 47_{\text{CO}_3}$ promedio de $+0.597 \pm 0.007$ ‰, traducido a una temperatura de precipitación de $+50.7 \pm 2.8$ °C. Para QSD Sur, se validaron 18 repicados para la única muestra analizada que dio un $\Delta 47$ de $+0.755 \pm 0.006$ ‰, correspondiendo a una temperatura de precipitación de $+3.3 \pm 1.8$ °C (Tabla 6).

Muestra control: cáscara de huevo de Río Negro

Una cáscara de huevo de titanosaurio de la Fm Allen (Cretácico Superior) de la provincia de Río Negro se seleccionó en este trabajo como potencial muestra de control por su buena preservación atestada por cortes delgados, y el relleno de sus poros por sílice y no carbonato como en las otras muestras, limitando grandemente la contaminación de la muestra por material secundario en análisis de carbonatos. Se analizaron 2 muestras para esta cáscara: 1 del centro de la cáscara desprovisto de su superficie, y 1 de su superficie. La cáscara de Río Negro

(RN) dio los valores mínimos de $\delta^{13}\text{C}$ y máximos de $\delta^{18}\text{O}$ entre todas las cáscaras analizadas ($-13.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $+33.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ respectivamente). Los valores de nuestros sitios de estudio que más se acercan a los de RN son aquellos obtenidos para el subsitio QSD Norte.

Los análisis de *clumped isotopes* en la cáscara de RN (18 replicados) dieron $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ concordantes con los análisis convencionales ($-12.7\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $+33.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$), y un $\Delta 47$ de $+0.641 \pm 0.009\text{‰}$, correspondiendo a una temperatura de formación de $+35.4 \pm 2.9^\circ\text{C}$ (Tabla 6).

Cristales hidrotermales, roca sedimentaria y nódulos pedogenéticos

Fm Los Llanos – Sanagasta (SAN)

Muestras carbonáticas de elementos geológicos asociados a las cáscaras de huevo, como roca sedimentaria ($n = 16$), nódulos pedogenéticos ($n = 2$) y cristales de calcita de origen hidrotermal ($n = 31$), dieron juntos un $\delta^{13}\text{C}$ promedio de $-8.4 \pm 0.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (-10.0 a $-6.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$) y un $\delta^{18}\text{O}$ promedio de $+25.1 \pm 1.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ ($+22.4$ a $+26.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$). Estos tres tipos de muestra resultan en rangos de valores parecidos: difieren levemente en su $\delta^{18}\text{O}$, menor en calcita hidrotermal (promedio $+24.8 \pm 1.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) que en nódulos (promedio $+25.8 \pm 0.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) y roca sedimentaria (promedio $+25.6 \pm 1.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Tabla 5). La misma tendencia se observa en el $\delta^{13}\text{C}$, con valores en promedio levemente menores para la calcita hidrotermal ($-8.6 \pm 0.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$) que en los nódulos (promedio $-8.2 \pm 0.6\text{‰}_{\text{VPDB}}$) o en la roca sedimentaria (promedio $-8.1 \pm 0.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$).

El $\Delta 47$ del único nódulo pedogenético analizado (8 replicados) es de $+0.647 \pm 0.005\text{‰}$ resultó, indicando una temperatura de formación de $+32.8 \pm 2.6^\circ\text{C}$. El valor $\Delta 47$ de la calcita hidrotermal tiene un promedio de $+0.635 \pm 0.003\text{‰}$, ($n = 4$, entre 2 y 14 replicados) correspondiendo a una temperatura de precipitación de $+36.6 \pm 1.8^\circ\text{C}$ (Tabla 6).

Fm Los Llanos – Tama (TAM)

Las muestras de roca sedimentaria del sitio de nidificación de Tama ($n = 5$) dieron valores promedio de $\delta^{13}\text{C}$ de $-9.1 \pm 0.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (-9.2 a $-9.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$) y $\delta^{18}\text{O}$ de $+25.1 \pm 0.3\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ ($+24.7$ a $+25.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Tabla 5). El único nódulo pedogenético cuyo valor fue aceptado resultó en valores de $\delta^{13}\text{C} = -9.7\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +24.8\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (más detalle abajo en la sección Valores rechazados). El $\Delta 47$ de ese nódulo resultó en $+0.637 \pm 0.009\text{‰}$ (14 replicados)

correspondiendo a una temperatura de precipitación de $+36.4 \pm 3.1^\circ\text{C}$ (Tabla 6). Los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ obtenidos son cercanos a aquellos obtenidos vía GasBench ($-9.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $+25.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$).

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

Las muestras de roca sedimentaria ($n = 7$) son muy variables en su composición isotópica: $\delta^{13}\text{C}$ de -7.3 a $-2.3\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (promedio $-5.3 \pm 2.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$), y $\delta^{18}\text{O}$ de $+26.8$ a $+32.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (promedio $28.7 \pm 2.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Tabla 5). La muestra QSD 2 sobresale con el $\delta^{18}\text{O}$ más alto ($+32.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$). En el subsitio QSD Norte, los valores promedios son más bajos y menos variables ($\delta^{13}\text{C} = -7.2 \pm 0.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +26.9 \pm 0.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) que en QSD Sur ($\delta^{13}\text{C} = -4.5 \pm 2.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +29.4 \pm 2.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$).

Al igual que para las muestras de cáscaras y roca sedimentaria de QSD, se reconocen claramente dos poblaciones entre los valores de los nódulos pedogenéticos, correspondiendo a los dos subsitios QSD Norte y QSD Sur. Los nódulos de QSD Norte ($n = 6$) dieron un $\delta^{13}\text{C}$ promedio de $-9.0 \pm 0.2\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (de -9.4 a $-8.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$), y un $\delta^{18}\text{O}$ de $+27.9 \pm 0.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (de $+27.3$ a $+28.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$). Los de QSD Sur ($n = 9$) resultaron en un $\delta^{13}\text{C}$ promedio de $-6.9 \pm 0.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (de -6.9 a $-6.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$), y un $\delta^{18}\text{O}$ de $+37.4 \pm 0.3\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (de $+36.9$ a $+37.8\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Tabla 5). Los nódulos de QSD Sur dieron valores llamativamente similares con muy poca variación, especialmente en su $\delta^{13}\text{C}$, y se destacan fuertemente de todos los otros tipos de muestra con un $\delta^{18}\text{O}$ especialmente alto. El $\Delta 47$ de dos nódulos se midió para cada subsitio, resultando en un valor de $0.626 \pm 0.008\text{‰}$ ($40.2 \pm 2.9^\circ\text{C}$) para QSD Norte (10 y 18 replicados) y $+0.651 \pm 0.005\text{‰}$ ($40.5 \pm 2.6^\circ\text{C}$) para QSD Sur (4 y 11 replicados) (Tabla 6). Calcita hidrotermal de edad desconocida y afectando los estratos cretácicos fue medida en QSD Sur y dio un $\Delta 47$ de $+0.592 \pm 0.014\text{‰}$ ($+52.7 \pm 5.6^\circ\text{C}$, 7 replicados). Los valores $\delta^{13}\text{C}$ ($-9.0 \pm 0.4\text{‰}_{\text{VPDB}}$ para QSD Norte, $-6.8 \pm 0.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$ para QSD Sur) y $\delta^{18}\text{O}$ ($+28.4 \pm 0.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ para QSD Norte, $+38.0 \pm 0.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ para QSD Sur) de los nódulos son comparables con aquellos medidos vía GasBench.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL SILICATO ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SiO}_4}$)

Fm Los Llanos – Sanagasta

Los clastos de sílice y de los cristales de cuarzo hidrotermal autigénicos dieron valores $\delta^{18}\text{O}$ de que se distinguen claramente entre sí (ver Tabla 5). Los cristales hidrotermales autigénicos varían entre $+30.5$ y $+33.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$

(promedio $+32.0 \pm 1.7\%$ oVSMOW, n = 5), mientras que los clastos resultan en valores oscilando entre $+10.7$ y $+13.3\%$ oVSMOW (promedio $+11.9 \pm 1.1\%$ oVSMOW, n = 5).

Fm Los Llanos – Tama

Las muestras de sílice dieron valores $\delta^{18}\text{O}$ de $+35.2 \pm 2.3\%$ oVSMOW ($+31.3$ a $+37.7\%$ oVSMOW, n = 6) para calcedonia relleno de cavidades, y $+14.8\%$ oVSMOW para el único clasto analizado (Tabla 5). Se observa entonces la misma discrepancia entre muestras autígenicas y clastos que en el caso de Sanagasta.

VALORES RECHAZADOS

Algunos análisis convencionales de isótopos estables en carbonatos resultaron en una señal de intensidad muy baja o exageradamente alta en relación a la intensidad esperada para muestras compuestas al 100% de carbonato. Ambos casos reflejan un contenido demasiado bajo en carbonato. En el caso de que sea extremadamente bajo, se crean interferencias que pueden generar una señal desproporcionadamente alta. Conviene entonces repetir el análisis con una cantidad mayor de material. En algunos casos, un análisis con una intensidad levemente baja puede ser aceptada si el valor $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ es coherente con muestras de naturaleza similar (mismo material, nivel estratigráfico y cercanía geográfica). De la misma forma, una muestra sobresaliendo claramente de un mismo set de muestra (*e.g.* cáscaras de una misma acumulación de huevos) puede ser descartada. Considerando la gran cantidad de muestras analizadas, no repetimos sistemáticamente los análisis insatisfactorios si ya se disponía de suficientes datos para muestras de origen similar. Figuras en el Anexo dan cuenta de las repeticiones, los rechazos y los valores aceptados a pesar de parámetros analíticos no óptimos (intensidad baja). Los *outliers* que no se pueden explicar con lo previamente expuesto serán discutidos en la parte de Interpretación. En el caso de Sanagasta, la cantidad de muestras rechazadas es más alta debido a la fuerte silicificación de numerosas muestras de cáscaras de huevo que no brindaron suficiente material carbonático. Algunos análisis de $\delta^{18}\text{O}$ en material de sílice se tuvieron que repetir en caso de señal baja o valor inesperado. Todas las muestras fueron aceptadas.

Finalmente, los resultados de análisis de *clumped isotopes* comprenden numerosos ciclos de análisis y replicados de una misma muestra. El rechazo de valores consiste en descartar replicados que muestren alguna irregularidad a medida que se van agregando resultados. La comparación de los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ con aquellos obtenidos vía

análisis convencionales (GasBench) y su desvío estándar es una forma adicional de verificar los datos. Una temperatura de precipitación derivada del $\Delta 47$ que caería muy afuera del rango esperado y realista para una muestra es otro criterio para rechazar a un valor. Sin embargo, un resultado final de $\Delta 47$ en sí no debería llegar a ser rechazado antes de la etapa de interpretación, ya que representa un promedio de numerosos análisis que ya pasaron por una etapa de selección, con el potencial rechazo de ciertos replicados.

ANÁLISIS EN FOSFATO ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$) Y CARBONATO ESTRUCTURAL ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$) EN BIOAPATITA: DIENTES, HUESOS Y ESCAMAS

Los análisis en fosfato fueron exclusivamente realizados con el método convencional, y no existen datos de *clumped isotopes* para este material. La casi totalidad de los análisis de isótopos estables en material fósil fosfático (dientes, huesos, escamas) fue realizada en material del sitio triásico del Parque Talampaya (TAL), Fm Chañares, 54 de un total de 62. Las restantes muestras pertenecen exclusivamente al clado Dinosauria (Titanosauria), del sitio cretácico de la Quebrada de Santo Domingo (QSD), Fm Ciénaga del Río Huaco. Junto a la medición del $\delta^{18}\text{O}$ en la fracción fosfática del material vía TC/EA, se hicieron algunas mediciones del $\delta^{18}\text{O}$ y del $\delta^{13}\text{C}$ en su fracción carbonática, o carbonato estructural vía GasBench, que puede servir de parámetro adicional para determinar el grado de preservación. Los resultados en la [Tabla 7](#) (página siguiente) están organizados por taxón, muestra y tejido (esmalte, dentina, hueso), para dar cuenta del tipo de análisis realizado en cada fósil y permitir comparaciones entre tejidos de un mismo ejemplar. En resumen, 62 análisis en material fosfático ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$) fueron realizados (54 para TAL y 8 para QSD), contra 16 en carbonato estructural (11 para TAL y 5 para QSD), cada análisis resultando en un valor $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$.

Desvío estándar

El desvío estándar de los análisis en fosfato vía TC/EA ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$) es de 0.2‰ en promedio (máxima 0.7‰). Para los análisis en el carbonato estructural (realizados vía GasBench), se obtuvo un desvío estándar promedio de 0.1‰ (máx. 0.4‰) para el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ y 0.2‰ (máx. 0.9‰) para el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$.

Composición isotópica del fosfato ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$)

Fm Chañares – Parque Talampaya (TAL)

Los análisis de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ en esmalte ($n = 15$) dieron un promedio de $+14.1 \pm 1.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (de $+11.9$ a $+17.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Tabla 7). No se observan diferencias significativas entre Therapsida ($n = 5$, promedio $+14.2 \pm 1.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, de $+12.7$ a $+17.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) y Archosauromorpha ($n = 10$, promedio $+13.7 \pm 1.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, de $+11.9$ a $+16.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$). Se observan variaciones entre muestras de un mismo taxón dentro de Archosauromorpha que serán exploradas en la parte de interpretación y preservación.

En dentina, los análisis de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ ($n = 10$) resultaron en un $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ promedio de $+12.8 \pm 1.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (de $+10.9$ a $+14.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) y sistemáticamente más bajo que en las muestras de esmalte correspondientes, tanto para Archosauromorpha que para Therapsida. En estos dos taxones, análisis adicionales en dientes *bulk* (es decir, mezcla de esmalte y dentina en proporciones inciertas, cuando el esmalte no se pudo aislar) ($n = 13$) y en hueso ($n = 12$) resultaron en un promedio de $+13.5 \pm 1.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ ($+12.1$ a $+15.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) y $+13.2 \pm 1.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ ($+11.1$ a $+14.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) respectivamente. Además, se realizaron análisis en escamas de un pez óseo ($n = 2$) (Actinopterygii – cf. Pseudobeaconiidae) que dieron valores significativamente distintos con un promedio de $+7.8 \pm 0.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (de $+7.7$ a $+7.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$).

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

Todas las muestras de bioapatita de QSD provienen del subsitio QSD Sur. Se analizaron huesos de titanosaurio ($n = 3$) que resultaron en un $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ variando entre $+16.6$ y $+19.3\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (promedio $+18.2 \pm 1.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Tabla 7). Un diente de titanosaurio fue analizado y muestra una clara diferencia entre dentina ($+16.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) y esmalte ($+18.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$). Se analizó además una muestra *bulk* del mismo diente que resultó en una composición $\delta^{18}\text{O}$ intermediaria de $+17.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$.

Se puede observar que los valores del material cretácico de QSD son significativamente más altos que aquellos del Triásico de TAL: el valor mínimo de las muestras de esmalte de QSD es superior en 1.7‰ al valor máximo de TAL, superior en 2.0‰ para dentina y de 2.2‰ para el hueso.

Composición isotópica del carbonato estructural ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$)

En el caso de 21 muestras, se pudo obtener suficiente polvo de un mismo tejido para medir la composición en oxígeno tanto en su fosfato ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$) que en su carbonato estructural ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$). La diferencia entre el $\delta^{18}\text{O}$ de estos dos iones es en promedio de 7.4‰ para Archosauromorpha y Therapsida (4.8 a 9.8‰, n = 19), mientras es claramente mayor en Actinopterygii (12.9 a 13.3‰, n = 2) (Tabla 7).

Fm Chañares – Parque Talampaya (TAL)

En las composiciones del carbonato estructural del material Triásico (TAL), se observan las mismas tendencias que para el fosfato: las diferencias son menores entre Archosauromorpha ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3} = -6.1 \pm 0.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} = +21.0 \pm 1.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio, n = 9) y Therapsida ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3} = -6.6 \pm 0.4\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} = +21.5 \pm 1.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio, n = 7), pero muy marcadas entre estos dos clados y Actinopterygii con respecto al $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3} = -3.5 \pm 0.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} = 20.9 \pm 0.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio, n = 2) (Tabla 7).

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

Al igual que para los análisis en fosfato, las muestras del sitio cretácico (todas de QSD Sur) se destacan claramente del material triásico de TAL en su carbonato estructural: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3} = -9.4 \pm 2.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} = +24.6 \pm 1.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio, n = 5. En el material de QSD, se observa un gradiente decreciendo en los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ del carbonato estructural entre esmalte, dentina y hueso de material hallado en asociación (-7.6, -8.6 y -11.9‰_{VPDB} respectivamente, muestra QSD9). Esta tendencia es menos clara en valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ (Tabla 7).

Valores rechazados

Los resultados de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de cada muestra son, cuando la cantidad de material lo permite, el promedio de tres mediciones. El objetivo de usar triplicados es de poder reconocer un valor problemático que se diferenciaría de los dos otros en su desvío estándar o en el propio valor $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ obtenido. En ningún caso se rechazó más de un triplicado, por lo tanto todos los valores finales fueron aceptados en esta etapa. Los resultados con un desvío

estándar mayor a 0.3‰ serán sujetos a una atención especial en el momento de interpretar los datos ya que pueden reflejar un cierto grado de alteración.

Los análisis en carbonato estructural se realizaron de la misma forma que los análisis en carbonatos (cáscara de huevo, cristales de calcita, roca sedimentaria, etc.) previamente comentados. El resultado de 14 muestras presentó un problema, es decir un desvío estándar alto y un resultado incoherente, lo cual puede ser debido a una cantidad de muestra insuficiente, ya que la fracción carbonática representa un pequeño porcentaje del material mayoritariamente fosfático. En el caso de dos muestras, no había cantidad de material suficiente para repetir el análisis. Se repitió para las 12 muestras restantes con cantidad de material ajustada. La repetición permitió validar 11 resultados, mientras 1 siguió dando valores no aceptables. Se rechazaron entonces definitivamente las 3 muestras siguientes (Tabla 8):

TABLA 8: Resultados de análisis isotópicos en bioapatita rechazados en la etapa analítica.

Taxón	Tejido	Repetido	Razón del rechazo	N° colección	N° Laboratorio
Proterochampsidae (<i>Chanaresuchus</i>)	Esmalte	No	Desvío estándar alto (1.4‰) para $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ y valor incoherente (13.3‰ _{VSMOW})	PV-488	LL-145
Proterochampsidae (<i>Chanaresuchus</i>)	Dentina	Sí	Desvío estándar muy alto (8.7‰) para $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ y valor incoherente (4.0‰ _{VSMOW})	PV-488	LL-146
Dicynodontia (<i>Kannemeyeriiformes</i>)	Dentina	No	Desvío estándar muy alto (6.9‰) para $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ y valor incoherente (35.7‰ _{VSMOW})	PV-474	LL-148

Como para los análisis de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$, se decidirá de la validación o rechazo de los resultados con un desvío estándar alto en la parte de interpretación.

7. RESULTADOS

III. MÉTODOS ADICIONALES

FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Se analizó un total de 20 muestras de roca sedimentaria de edad cretácica por fluorescencia de rayos x (XRF) proviniendo de 3 localidades: 10 de Sanagasta (SAN) y 4 de Tama (TAM) (Fm Los Llanos), y 6 de la Quebrada de Santo Domingo (QSD) (Fm Ciénaga del Río Huaco). Además, se consideran en la presente tesis los resultados obtenidos por (Fiorelli *et al.* 2012) para 9 muestras de roca sedimentaria de niveles pérmicos (Fm Los Sauces) y cretácicos (Fm Los Llanos) del Parque Sanagasta, así como de otro afloramiento cercano (Los Barquitos), el cual no muestra evidencia de haber sido afectado por hidrotermalismo. Adicionalmente, se hizo un análisis tentativo en una cáscara de huevo de Sanagasta en el marco de la presente tesis (LL-124c).

Todos los resultados están presentados en la (Tabla 9). La composición de las muestras de roca sedimentaria está ploteada por sitio y edad en el diagrama de Herron (1988) (Fig. 15, página siguiente).

TABLA 9: Resultados de análisis de FRX en una cáscara de huevo y en roca sedimentaria, por sitio.

* = resultados publicados en Fiorelli *et al.* 2012. PGS = Parque Geológico Sanagasta.

Sitio	Subsitio	N° Laboratorio	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PAF *	Suma
CÁSCARAS DE HUEVO - TITANOSAURIA														
SAN	PGS	LL-124c	82.92	0.01	0.41	0.21	0.00	0.00	8.44	0.00	0.16	0.00	7.50	99.65
ROCA TOTAL														
SAN	PGS	SAN 1*	70.05	0.38	8.46	2.64	0.08	0.81	1.15	4.56	1.71	0.07	7.82	97.73
SAN	PGS	SAN 2*	85.51	0.11	4.59	1.27	0.25	0.24	1.06	0.90	1.75	0.04	2.90	98.62
SAN	PGS	SAN 3*	74.20	0.10	3.02	1.22	0.03	0.27	9.14	0.30	1.08	0.09	8.82	98.27
SAN	PGS	SAN 4*	64.27	0.02	2.48	0.53	0.02	0.07	15.81	0.52	1.37	0.05	13.08	98.22
SAN	PGS	SAN 5*	75.71	0.06	2.34	0.66	0.01	0.11	8.82	0.47	0.98	0.04	8.20	97.40
SAN	PGS	SAN 6*	31.81	0.09	2.42	0.61	0.03	0.21	35.83	0.36	0.96	0.18	27.54	100.04
SAN	Los Barquitos	SAN 7*	82.88	0.10	7.63	1.00	0.02	0.24	0.90	2.28	1.46	0.03	1.90	98.44
SAN	Los Barquitos	SAN 8*	54.56	0.03	6.57	0.05	0.01	0.10	17.34	1.24	4.13	0.04	14.43	98.50
SAN	Los Barquitos	SAN 9*	59.00	0.08	3.90	0.64	0.01	0.30	16.61	0.73	1.76	0.04	14.30	97.37
SAN	PGS	SAN 11	51.12	0.09	3.12	0.54	0.02	0.30	23.01	0.46	0.89	0.12	19.94	99.62
SAN	PGS	SAN 12	62.99	0.03	0.86	0.29	0.02	0.14	18.77	0.12	0.19	0.03	16.23	99.68
SAN	PGS	SAN 13	50.39	0.09	3.96	0.50	0.02	0.27	22.89	0.76	1.24	0.06	19.54	99.72
SAN	Subsitio E	SAN T1	61.83	0.15	6.48	0.86	0.03	0.49	13.81	1.48	2.04	0.05	12.67	99.89
SAN	Subsitio E	SAN T2	37.38	0.10	3.72	0.60	0.06	0.36	30.26	0.66	1.12	0.05	25.51	99.83
SAN	Subsitio E	SAN T3	35.05	0.07	3.20	0.43	0.03	0.27	32.27	0.63	0.95	0.06	26.72	99.70
SAN	Subsitio E	SAN T4	46.22	0.09	4.49	0.56	0.03	0.30	24.78	0.85	1.65	0.05	20.85	99.86
SAN	Subsitio E	SAN T5	35.46	0.14	4.28	1.09	0.07	0.56	30.15	0.71	1.04	0.04	26.28	99.81
SAN	Subsitio E	SAN T6	50.29	0.11	4.78	0.60	0.03	0.28	22.30	0.88	1.56	0.06	18.97	99.85
SAN	Subsitio E	SAN T7	31.52	0.06	2.04	0.36	0.02	0.24	35.22	0.33	0.62	0.14	28.86	99.42
TAM	Campo Romero	TAM 1	71.85	0.13	4.42	0.84	0.02	0.39	10.35	0.78	1.15	0.04	9.90	99.86
TAM	Campo Romero	TAM 2	86.33	0.17	6.02	1.10	0.02	0.46	0.40	1.20	1.59	0.05	2.44	99.78
TAM	Campo Romero	TAM 3	58.64	0.12	4.88	0.75	0.02	0.34	17.48	0.96	1.51	0.05	15.00	99.74
TAM	Campo Romero	TAM 4	48.17	0.10	3.97	0.66	0.02	0.32	24.24	0.69	1.13	0.07	20.44	99.81
QSD	Norte	QSD 1	71.74	0.46	14.34	2.41	0.03	0.85	0.64	2.27	3.18	0.11	3.91	99.95
QSD	Sur	QSD 2	46.47	0.50	11.14	3.74	0.19	4.32	12.78	1.60	2.45	0.12	16.50	99.82
QSD	Sur	QSD 3	60.57	0.52	10.60	3.50	0.12	0.74	9.72	1.87	2.69	0.11	9.33	99.78
QSD	Norte	QSD 4	52.55	0.59	12.96	5.82	0.16	1.82	9.13	1.51	3.11	0.16	11.99	99.81
QSD	Norte	QSD 5	64.16	0.62	14.55	4.60	0.06	1.72	2.51	2.04	3.48	0.16	5.99	99.91
QSD	Sur	QSD 8	77.71	0.38	9.99	2.53	0.02	0.42	1.10	2.19	3.05	0.10	2.28	99.77

Fm Los Llanos**Sanagasta (SAN)**

La totalidad de las muestras de roca total analizadas en la presente tesis, así como aquellas analizadas por (Fiorelli *et al.* 2012) muestran un patrón general similar con una clara dominancia de óxido de sílice y de calcio (>66% peso). En términos de abundancia siguen los óxidos de aluminio (promedio 3.7% peso, n = 10), y luego los óxidos de sodio (promedio 0.7% peso) y de hierro (promedio 0.6% peso). Una sola cáscara de huevo de titanosaurio (LL-124c) fue analizada a modo de prueba con una cantidad muy limitada de material. El análisis XRF muestra una muy alta concentración en SiO₂ (83.0 % peso) así como trazas de TiO₂ y Al₂O₃, Fe₂O₃ y K₂O (0.01, 0.41, 0.21 y 0.16% peso respectivamente), además de CaO (8.4% peso). Cabe destacar que en el caso de Sanagasta, debido a la alteración hidrotermal del sitio, puede ser difícil sacar una muestra homogénea y representativa de la litología de un estrato.

Ploteando los resultados de los análisis FRX en rocas total en el gráfico de clasificación de areniscas terrígenas de

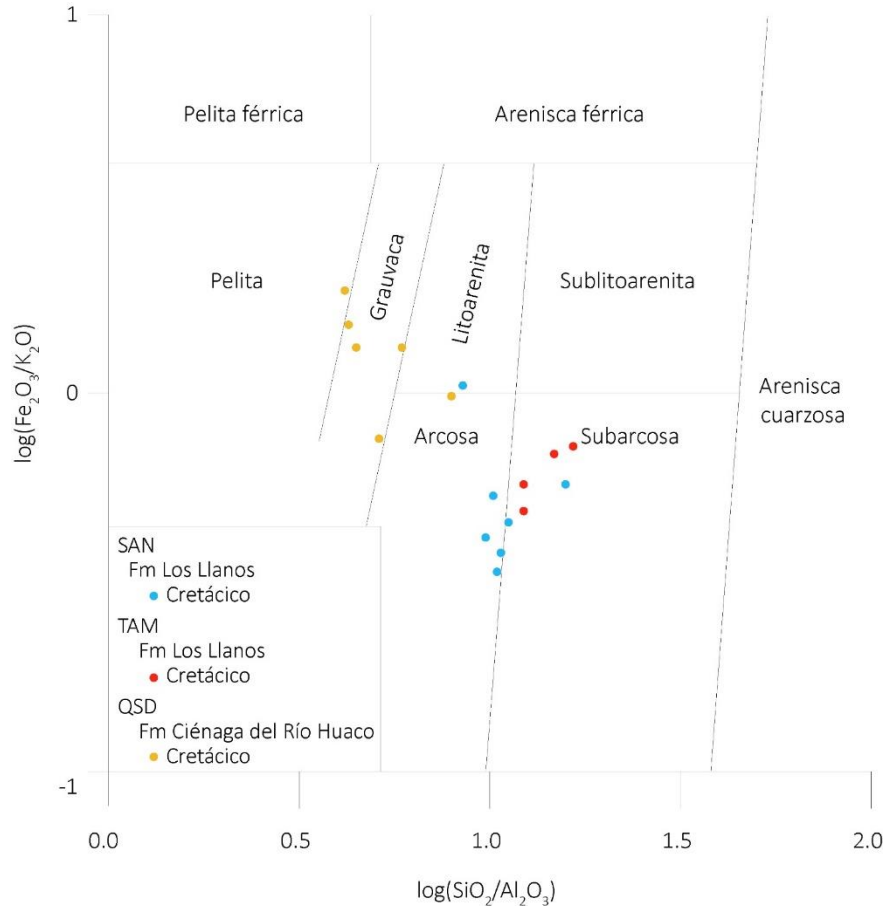


FIG. 15: Composición de la roca sedimentaria analizada en los 3 sitios de estudio, y roca correspondiente en el diagrama de Herron (1988).

Herron (1988) (Fig. 15), se observa una relativa heterogeneidad de las composiciones. La mayoría de las muestras caen en los campos de la arcosa-subarcosa-litarenita. La arcosa es una roca conteniendo un mínimo de 25% de feldespato, dominada por cuarzo y generalmente compuesta de micas y fragmentos líticos, y producto de la erosión de roca ígnea o metamórfica. Una muestra (SAN 12) rica en SiO₂ y pobre en Al₂O₃ corresponde a una composición de arenisca cuarzosa. En el diagrama falta el punto correspondiendo a la muestra SAN 8 que cae afuera de los campos identificados por Herron (1988) con una proporción Fe₂O₃/K₂O muy baja. Según los análisis

de DRX (ver abajo), esta muestra es especialmente rica en feldespatos potásicos, lo cual baja significativamente la proporción representada por el eje x.

Tama (TAM)

Las muestras de Tama también muestran una dominancia de óxido de calcio, sílice y aluminio (>75% peso), los dos primeros siendo los componentes más importantes. La muestra TAM 2 se destaca por su concentración baja en CaO (0.4% peso) y en consecuencia más alta en SiO₂ (86% peso). La composición de las muestras corresponde a una subarcosa en el diagrama de Herron (1988) (Fig. 15), similar a la casi totalidad de las muestras cretácicas de Sanagasta.

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

Entre las muestras de la localidad de QSD, el número QSD 1 representa una arenisca de grano medio de color gris, que se destaca netamente de los otros estratos de la formación de color rojizo, morado o anaranjado. El resto de las muestras representa estratos fosilíferos: QSD 2–5 son niveles finos portadores de huevos de titanosaurio, mientras que QSD 8 corresponde a una litología ligeramente más gruesa y portadora de restos óseos de dinosaurio. Todas las muestras se diferencian de los sitios de la Fm Los Llanos por un contenido mucho más bajo en CaO (de 0.6 a 12.8% peso, promedio 6.0% peso, n = 6). En comparación, tienen una alta concentración en Al₂O₃, Fe₂O₃ y K₂O particularmente, y se observa globalmente una participación mayor de TiO₂, MnO y Na₂O que en la Fm Los Llanos. Entre todas las muestras de QSD, la capa de arenisca gris (QSD 1) tiene la menor concentración en CaO y Fe₂O₃.

Según el diagrama de Herron (1988) (Fig. 15), la composición elemental de la mayoría de las muestras corresponde a una grauvaca. Las muestras de QSD se diferencian bien de los dos otros sitios cretácicos, más cercanas a una subarcosa con una proporción SiO₂/Al₂O₃ más alta. La capa de arenisca gris (QSD 1) muestra la proporción Fe₂O₃/K₂O más baja del sitio. La muestra QSD 8, correspondiendo a un nivel portador de restos óseos, cae en el campo de la arcosa con una proporción SiO₂/Al₂O₃ mayor a las demás muestras (Fig. 15). Las grauvacas son arenisca compuestas por más de 15% de matriz. Pueden ser líticas o feldespáticas, o intermediarias (cuarzograuvacas) según sus componentes mayores. Según las litologías identificadas con el diagrama de Herron (1988), las rocas de QSD contienen un porcentaje más alto de matriz y de fragmentos líticos que las de la Fm Los Llanos, correspondiendo a rocas claramente más inmaduras, observación comprobada con microscopía petrográfica.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Las muestras de roca sedimentaria analizadas vía FRX (n = 20), provenientes de los tres sitios de estudio del Cretácico de la presente tesis (SAN, TAM y QSD) fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX), tanto en roca total como en su fracción arcillosa: 10 de SAN, 4 de TAM y 6 de QSD. Los minerales identificados en cada muestra así como su abundancia relativa (semi-cuantificación) se reportaron en la [Tabla 10](#).

TABLA 10: Resultados de DRX en roca sedimentaria, por sitio.
PGS = Parque Geológico Sanagasta.

Sitio	Subsitio	Subsitio	Edad	N° Laboratorio	Roca Total (%)								Arcillominerales								
					Cuarzo			Feld-espatos			Filo-silicatos	Carbonatos		Zeolitas	Otros	Esmectita	Clorita	IE		Illita/Mica	Caolinita
					F	Fk	Pl	Ill/Mus/Bio	Ca	D	Stilbita?	Ill-Sm	Cl-Sm								
SAN	PGS	cerca F	Cretácico	SAN 11	32		6	4		53			5			?		x			
SAN	PGS	cerca F	Cretácico	SAN 12	59	x				36			5	x				x			
SAN	PGS	F	Cretácico	SAN 13	43		4	8		40		x	5	x				x			
SAN	Subsitio E	E	Cretácico	SAN T1	56		10	4	x	25		x	5	x				x			
SAN	Subsitio E	E	Cretácico	SAN T2	19		2	4		70			5	x				x			
SAN	Subsitio E	E	Cretácico	SAN T3	17		2	3		74			5	x				x			
SAN	Subsitio E	E	Cretácico	SAN T4	16		11	4		63			5	x				x			
SAN	Subsitio E	E	Cretácico	SAN T5	11		2	2		79		x	5	x				x			
SAN	Subsitio E	E	Cretácico	SAN T6	24		25	5		41		x	5	x				x			
SAN	Subsitio E	E	Cretácico	SAN T7	22		4	2		67			5	x				x			
TAM	Campo Romero	Montículo 1	Cretácico	TAM 1	63		7	8		17			5	x				x			
TAM	Campo Romero	Montículo 1	Cretácico	TAM 2	82		8	5				x	5	x				x			
TAM	Campo Romero	Montículo 1	Cretácico	TAM 3	45		1	3		45		x	5	x				x			
TAM	Campo Romero	Montículo 1	Cretácico	TAM 4	18		13	3		61		x	5	x				x			
QSD Norte	Norte	Capa gris	Cretácico	QSD 1	78		4	9	x				5					x			
QSD Sur	Sur	Nidos nuevos	Cretácico	QSD 2	29			10		23	30		5	x				x			
QSD Sur	Sur	Lomada 3	Cretácico	QSD 3	53			14		28			5	x				x			
QSD Norte	Norte	Huevos Norte	Cretácico	QSD 4	59			10	x	26			5	?				x			
QSD Norte	Norte	Huevos Norte	Cretácico	QSD 5	70		7	13	x	5			5	?				x			
QSD Sur	Sur	El Tubo	Cretácico	QSD 8	87			7					5	x		x		x			

F = feldespato

Fk = feldespato potásico

Pl = feldespato plagioclasa

Ill/Mus/Bio = illita/muscovita/biotita

Ill = illita

Ca = calcita

D = dolomita

Y = yeso

Ha = halita

Sm = esmectita

x = presente

? = posible presencia

Cl = clorita

IE = interestratificados

Fm Los Llanos

Sanagasta (SAN)

El análisis XRD en roca total indica la presencia de cuarzo, calcita y feldespatos en todas las muestras (Tabla 10). Feldespatos de ambos grandes grupos (potásicos y plagioclasa) fueron generalmente identificados, salvo en SAN 12 que contiene muy pocos feldespatos no identificables. Se puede además indicar la presencia de mica blanca (muscovita) en la muestra SAN-T. Zeolitas (probablemente estilbita) fueron identificadas en un número de muestras considerable (SAN-13, SAN-T1, SAN-T4, SAN-T5, SAN-T6). En razón de un ruido de fondo considerable se contabiliza por convención un 5% de minerales no identificados (referidos a “otros” en la Tabla 10). La totalidad de las muestras contienen illita, y la gran mayoría también esmectita. Dos de las muestras donde esmectita no se pudo identificar tienen posible presencia de interstratificados illita-esmectita.

Tama (TAM)

En la localidad de Tama, se identificaron cuarzo, calcita y feldespatos (potásicos y plagioclasas) como minerales dominantes, presentes en todas las muestras de roca total, menos en TAM 2 que está desprovista de calcita a favor de cuarzo (Tabla 10). Notamos la posible presencia de zeolita en 3 muestras (TAM 2–4). Se considera un 5% de minerales no identificados.

Se identificaron esmectita e illita en la fracción arcillosa de la totalidad de las muestras de Tama.

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

Todas las muestras de roca total de QSD contienen cuarzo y plagioclasas (Tabla 10). La concentración en cuarzo es mayor en la capa de arenisca gris (QSD 1) y el nivel portador de huesos (QSD 8). En 2 muestras (QSD 1 y 7) también se pudieron identificar feldespatos potásicos. La calcita es presente en todos los niveles portadores de huevos (QSD 2–5) y no se detectó en las otras muestras. QSD 2 tiene un alto componente (30%) en dolomita. Las muestras QSD 1, 4 y 5 muestran un pico de mica. Se considera además un 5% de minerales no identificados para todas las muestras. Contrariamente a los resultados de la Fm Los Llanos, ninguna muestra de QSD mostró trazas de zeolita.

En su fracción arcillosa, la totalidad de las muestras presentan illita, pero la esmectita se detectó únicamente en los niveles rojizos (QSD 2–8). La muestra del nivel portador de huesos (QSD 8) contiene interstratificados de illita-esmectita.

Dientes del sitio triásico TAL tanto como del sitio cretácico QSD fueron analizados en su contenido en REE. A pesar de que las REE no tengan afinidades con la microestructura de la calcita, analizamos además cáscaras de huevo de QSD para detectar posibles efectos diagenéticos entre los diferentes subsitios (QSD Sur y QSD Norte). Los resultados están normalizados contra NASC (*North American Shale Composite*) (Gromet *et al.* 1984). El NASC no contiene el elemento de tierra rara disprosio (Dy), por esa razón las curvas normalizadas presentan una laguna a la altura de este elemento.

Fm Chañares – Parque Talampaya (TAL)

Un total de 16 dientes perteneciendo a Archosauromorpha (10) y Therapsida (6) fueron analizadas vía REE. Las concentraciones totales de REE de las muestras están comprendidas entre 474 y 1533ppm, y los valores por elemento oscilan entre ~4 y 270ppm. Los patrones obtenidos en esmalte y dentina están presentados en la (Fig. 14). Todas las muestras muestran tendencias globalmente parecidas reflejadas por un patrón en forma en campana por un lado, traduciendo un enriquecimiento en tierras raras medianas (MREE), y una anomalía negativa en europio (Eu) por otro lado ($Eu/Eu^* = 0.75$, ver Ec. A1 en Anexo). La concentración de lantano (La) relativamente al cerio (Ce) varía ampliamente entre las muestras (Fig. 16) y la aparente anomalía

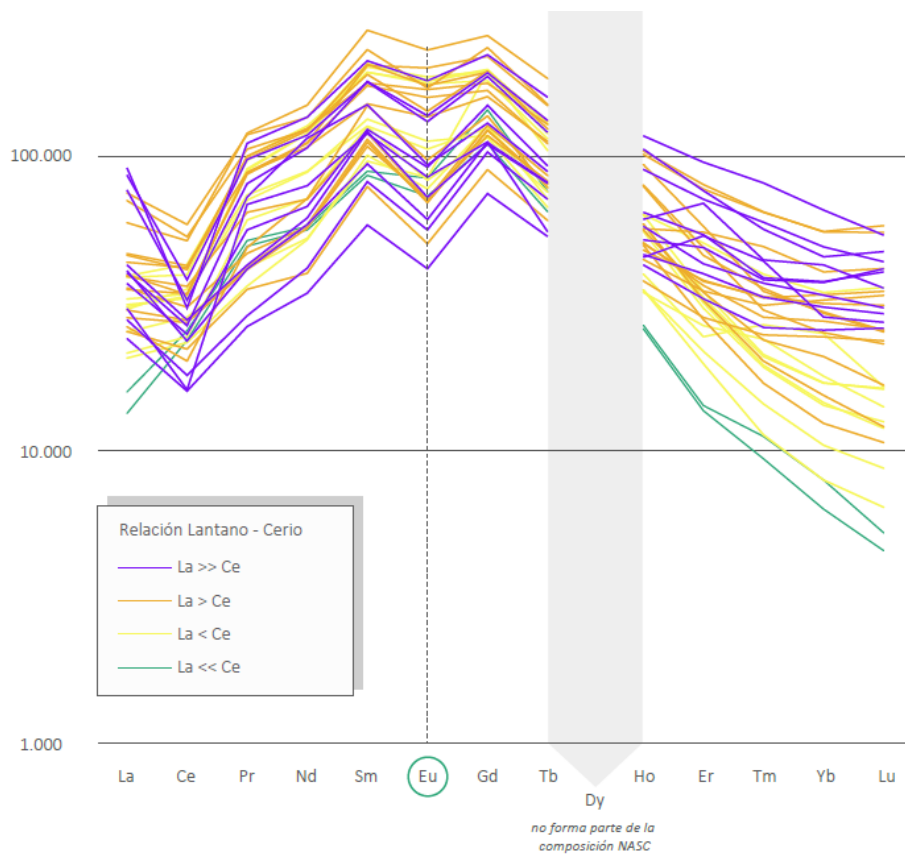


FIG. 16: Concentraciones en REE en ppm para las muestras del sitio TAL (bioapatita), normalizadas sobre NASC. Los patrones son globalmente similares con una anomalía negativa de Eu. La relación La-Ce varía mucho entre las distintas muestras.

negativa de Ce podría ser debida a una real anomalía de La en algunas muestras. Comparado los distintos tejidos, se observa una muy leve diferencia entre esmalte y dentina en la mayoría de las muestras con valores ligeramente mayores en esmalte que en dentina. No se observan tendencias en las concentraciones de REE según el nivel portador de los distintos fósiles.

Fm Ciénaga del Río Huaco – Quebrada de Santo Domingo (QSD)

Del material de QSD, se analizaron las concentraciones de REE del único diente de titanosaurio (muestra QSD9) hallado en asociación con un esqueleto, así como cuatro cáscaras de huevo de titanosaurio. En el diente, las concentraciones totales de REE son muy bajas (230ppm) y oscilan (con valores por elemento oscilando entre 1 y 52ppm) (Fig. 17). Se observa un patrón en campana (*i.e.* con enriquecimiento de MREE) y una anomalía negativa de Ce ($Ce/Ce^* = 0.28$ para el esmalte y 0.39 para la dentina, *cf.* Metodología REE en el Anexo). En cuanto a las cáscaras, como los elementos de REE no sustituyen a otros elementos en la microestructura de la calcita como es el caso en la bioapatita, las concentraciones totales de REE son extremadamente bajas (0 a 7ppm), y conviene apreciar los datos simplemente en una perspectiva de comparación entre los diferentes subsitios QSD Sur y QSD Norte:



Fig. 17: Concentraciones en REE en ppm para las muestras del sitio QSD (bioapatita y cáscara de huevo), normalizadas sobre NASC. La bioapatita presenta un patrón en campana. En el material de huevo, se observan valores cercanos a 1 (valores NASC) para los huevos de QSD Sur, y mucho más bajos para los huevos de QSD Norte.

las cáscaras de QSD Sur muestran un patrón plano (*i.e.* similar al del estándar NASC) con valores comprendidas entre 0.1 y 1.1ppm. La cáscara de QSD Norte, en cambio, presenta concentraciones todavía menores (0.001 a 0.006ppm), y no se reconoce ningún patrón.

8. DISCUSIÓN

I. DE LA IMPORTANCIA DE EVALUAR EL ESTADO DE PRESERVACIÓN DEL MATERIAL FÓSIL

Warning! Stable isotope data may cause severe and contagious stomach upset if taken alone. To prevent reviewers' stomachs and your own, take stable isotope data with healthy dose of other hydrologic, geologic, and geochemical information. Then you will find stable isotope data very beneficial.

Ley de Fretwell, reportada en Fry (2010)

El proceso de fosilización en vertebrados, si bien se conocen sus etapas principales, todavía no está totalmente elucidado (ver revisión y estado del arte en Keenan 2016). A la muerte de un vertebrado, la bioapatita (huesos y dientes) ya no se encuentra más en homeostasis con el organismo del animal, sino en un estado de desequilibrio termodinámico con su nuevo ambiente. La materia orgánica presente en la bioapatita (principalmente colágeno) se degrada debida a su exposición a procesos bióticos como abióticos, dejando vacíos en la estructura de los tejidos biomineralizados (Zazzo *et al.* 2004; Keenan 2016). En los espacios así liberados ocurren cambios químicos vía actividad microbiana y/o reacción inorgánica con iones disueltos en fluidos diagenéticos. Estos cambios generan precipitación y/o recristalización a baja temperatura que le permite a la estructura mineralógica volver a un estado termodinámico cerca del equilibrio (*e.g.* Iacumin *et al.* 1996; Zazzo *et al.* 2004). La alteración química de un fósil puede ocurrir a través de disolución-reprecipitación de cristales, precipitación de cristales secundarios a la superficie de los cristales originales, o vía adsorción de iones. Por lo tanto, a menor densidad de la estructura cristalina y a mayor contenido en materia orgánica, menor será el potencial de preservación de la composición original del fósil.

La bioapatita de vertebrados vivos consiste en hidroxiapatita de composición general $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, con Na, Ca y Mg en su estructura. Los procesos de fosilización, al rellenar cavidades dejadas por la degradación de la materia orgánica, cambian la composición global de la bioapatita original. Generalmente, la bioapatita fosilizada está enriquecida en fluorita (fluoruro de calcio, CaF_2) y carbonato (CaCO_3) (*e.g.* Keenan 2016), pero su exacta composición varía dependiendo de los procesos que afecten su estructura y del origen de los fluidos diagenéticos. La estrecha relación entre ambiente de depositación, fluidos diagenéticos y composición química final de la bioapatita fosilizada nuevamente enfatiza la importancia de considerar a la par la química de la roca portadora, así como multiplicar los métodos geoquímicos a la hora de interpretar datos isotópicos.

PRESERVACIÓN Y ANÁLISIS ISOTÓPICOS

Los análisis de isótopos estables son herramientas potentes para obtener información sobre fisiología, biología, ambiente y temperatura ambiental (*e.g.* Amiot *et al.* 2010; Amiot *et al.* 2011; Domingo *et al.* 2015; Leuzinger *et al.* 2015). Sin embargo, definir el grado de preservación de la muestra es crucial y representa una etapa delicada del estudio isotópico. De hecho, la composición isotópica de una muestra diagenéticamente alterada pierde su potencial para estudios paleoecológicos y paleoambientales, y refleja más bien el ambiente diagenético que prevalecía después de la muerte del animal, sin conexión ninguna con su fisiología ni hábitat.

Determinar el grado de preservación requiere usar varios métodos en conjunto, ya que una muestra puede estar estructuralmente bien preservada y químicamente alterada (alteración críptica, *e.g.* Ségalen *et al.* 2008; Angst *et al.* 2015).

El estado prístino de la composición isotópica de un fósil es por ahora imposible comprobar con certeza (Kolodny *et al.* 1996; Fricke & Rogers 2000; Lécuyer *et al.* 2003; Pucéat *et al.* 2003; Zazzo *et al.* 2004; Amiot *et al.* 2010a), y uno sólo se puede asegurar de que parte de la señal isotópica original se haya conservado. Un paso sumamente importante en la determinación de la preservación del señal isotópica es la comparación entre muestras que deberían presentar diferencias: muestras de taxones con diferentes ecologías provenientes del mismo nivel estratigráfico, muestras de un mismo taxón proviniendo de distintos sitios de estudio con diferencias en sus condiciones ambientales, muestras de diferentes tejidos con distinto potencial de preservación proviniendo de un mismo espécimen fósil, o muestras de una misma asociación con distintos grados de preservación (Fry 2010).

En todos casos, definir si un fósil ha sido alterado o no depende del enfoque de cada estudio: un fósil puede presentar una microestructura original y ser considerado prístino para estudios morfológicos, mientras que su composición isotópica ha sido alterada (alteración críptica) (Angst *et al.* 2015). De la misma forma, la composición isotópica global (*e.g.* $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) puede estar preservada mientras que el agrupamiento de los isótopos dentro de las moléculas ($\Delta 47$, parámetro de interés en estudios de *clumped isotopes*) puede haber sido reconfigurado vía difusión al estado sólido en un sistema cerrado (Henkes *et al.* 2014). En este caso, el fósil brinda una composición isotópica original (*e.g.* $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$), pero una temperatura de precipitación (derivada del $\Delta 47$) alterada. Finalmente, la alteración química de un fósil no necesariamente influye en la composición isotópica medida en un estudio dado, dependiendo de los elementos involucrados en la diagénesis. Es el caso, por ejemplo, de las tierras raras que pueden integrar la estructura de la bioapatita vía fluidos diagenéticos sin que el $\delta^{18}\text{O}$ del fosfato se encuentre necesariamente alterado (*e.g.* Ounis *et al.* 2008).

¿CÓMO DISCRIMINAR VALORES PRÍSTINOS Y ALTERADOS?

Los métodos detallados a continuación fueron usados en conjunto para determinar el grado de alteración de las muestras fósiles. Cabe destacar que la multiplicación de los métodos aplicados para evaluar la preservación de una muestra depende de aspectos logísticos (costo y tiempo) así como del material (cantidad e importancia paleontológica de los fósiles disponibles en caso de análisis destructivos). Generalmente no se verifica la

preservación de cada muestra sujeta a análisis de isótopos estables, sino de una selección representativa en cuanto a ambiente de depositación, taxones y grado de preservación aparente a simple vista, entre otros.

Métodos ópticos

Al seleccionar muestras para análisis isotópicos, el primer paso consiste en basarse en observaciones ópticas a escala macroscópica y luego microscópica. Los fósiles que mejor preservan las estructuras biogénicas se consideran no o poco influenciados por la recristalización que se inicia durante la diagénesis temprana en las primeras etapas de la fosilización (Keenan & Engel 2017). La microestructura así como el remplazo de esta última por cristales secundarios se puede observar vía cortes delgados y microscopio electrónico de barrido (MEB). Análisis de catodoluminiscencia (CL) permiten resaltar recristalización y sustitución de calcio por elementos trazas en la estructura de la bioapatita. Luminiscencias de ciertas longitudes de ondas reflejan la sustitución por ciertos elementos, comúnmente Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} y REE^{3+} (Ségalen *et al.* 2008; Wendler *et al.* 2012).

Métodos físico-químicos

El análisis mineralógico y/o elemental de una muestra y de la roca portadora también ayuda a entender la relación entre una posible alteración de los fósiles, su ambiente de depositación y su historia diagenética. Similitudes entre la composición química de fósiles y elementos geológicos asociados puede indicar la alteración de la composición isotópica del fósil por fluidos diagenéticos, desde su alteración parcial hasta el completo reseteo de su composición isotópica (*e.g.* silicificación). La determinación de la composición mineralógica se logra clásicamente vía difracción de rayos X (DRX), mientras que la composición elemental se pueden realizar vía fluorescencia de rayos X (FRX, en muestra total) o fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX, *in situ*). Análisis de tierras raras (REE) y elementos trazas también se realizan *in situ* via un ICPMS. Mediante estos análisis se pueden reconocer elementos o minerales ajenos a la composición primaria y biogénica de los fósiles. En cuanto a la composición isotópica de un material, como depende tanto de su temperatura de formación como del fluido original (*e.g.* Kim & O'Neil 1997), semejanzas entre los valores medidos en fósiles recristalizados y cristales autigénicos presentes en la roca portadora pueden indicar que ambos materiales fueron influenciados por los mismos fluidos diagenéticos.

Comparación de los valores isotópicos de distintos tejidos

En razón de diferencias en la microestructura de los tejidos biomineralizados como el hueso, la dentina, el esmalte o una cáscara de huevo, se observan variaciones en su composición isotópica. El hueso y la dentina están compuestos de cristales de apatita de pequeño tamaño (50x25x4nm y 35x25x4nm respectivamente) y son relativamente porosos. Esa porosidad permite a los fluidos diagenéticos penetrar fácilmente en la microestructura y hace que el hueso y la dentina estén más propensos a la alteración que el esmalte, un tejido más denso. La alta densidad y resistencia del esmalte proviene de sus cristalitas de 50 a 70 veces más grandes (100x90x30nm) y organizados en prismas apretados (Ségalen *et al.* 2008; Chieruzzi *et al.* 2016). Además, el contenido en materia orgánica (mayoritariamente colágeno) llega a 44% por volumen en el hueso, mientras que es menor a 1% en el esmalte (Wopenka & Pasteris 2005; Olszta *et al.* 2007; Keenan 2016). Estas características composicionales y estructurales confieren una resistencia a la alteración diferente en cada tejido, implicando que la señal isotópica original puede estar preservada en ciertos tejidos y alterada en otros. El hueso y la dentina suelen estar alterados hasta cierto grado, y una diferencia significativa entre su composición isotópica y la del esmalte correspondiente indica generalmente que al menos una parte de la señal de este último tejido ha sido preservada, especialmente cuando el *offset* es constante en las muestras de un mismo hallazgo (*e.g.* Zazzo *et al.* 2004; Amiot *et al.* 2011; Leuzinger *et al.* 2015). En cambio, una composición isotópica uniforme en los distintos tejidos es indicativa de una recristalización y un reseteo completo del material fósil. Alternativamente, una composición isotópica uniforme puede apuntar a una preservación excepcional sin alteración, un caso poco factible en material fósil, especialmente de edad mesozoica como en el presente trabajo.

Finalmente, el contenido en carbonato de un diente, revelado por análisis isotópicos de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ en el carbonato estructural, es otro parámetro que se puede comparar con organismos actuales y servir como indicador de preservación de la bioapatita. Es mayor en hueso y dentina (hasta 6% peso) que en esmalte (3% peso) (Zazzo *et al.* 2004; Ségalen *et al.* 2008).

Comparación de los valores isotópicos de distintos iones y fracciones de la bioapatita

Además de las diferencias en el potencial de preservación de los distintos tejidos, existen diferencias entre el $\delta^{18}\text{O}$ de los distintos iones de la bioapatita. En efecto, la composición isotópica en oxígeno se puede analizar tanto en el fosfato ($\delta^{18}\text{O}_p$) como en la fracción carbonática ($\delta^{18}\text{O}_c$) de la bioapatita. Ambos valores, si bien difieren debido a que el fraccionamiento isotópico entre agua y calcita es diferente que entre agua y fosfato, están correlacionados: en mamíferos actuales (vertebrados homeotérmicos), el $\delta^{18}\text{O}_c$ supera de 7 a 9‰ el $\delta^{18}\text{O}_p$

(Bryant *et al.* 1996; Iacumin *et al.* 1996; Zazzo *et al.* 2004; Rey *et al.* 2017). Esta correlación se puede modificar con la diagénesis, ya que las reacciones de alteración no ocurren de la misma forma en los iones carbonato y fosfato. Un estudio en dientes de mamíferos demostró que el $\delta^{18}\text{O}_c$ puede ser alterado durante reacciones inorgánicas mientras que el $\delta^{18}\text{O}_p$ no varía, sugiriendo un mejor potencial de preservación de este último (Iacumin *et al.* 1996; Zazzo *et al.* 2004). Esta diferencia se debe a la cinética de las reacciones entre agua y fosfato, mucho más lentas que entre agua y carbonato, a temperaturas de superficie (Zazzo *et al.* 2004). Se establecieron rectas de regresión basadas en la relación $\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_c$ medida en esmalte de mamíferos modernos que sirven de comparación para el material fósil, permitiendo detectar alteración inorgánica en ausencia de correlación entre esas dos variables (Bryant *et al.* 1996; Iacumin *et al.* 1996; Zazzo *et al.* 2004). Ya que esa correlación se debe a diferencias de fraccionamiento isotópico a misma temperatura, la relación $\delta^{18}\text{O}_p - \delta^{18}\text{O}_c$ puede distanciarse del valor de 7 a 9‰ en organismos ectotérmicos. Reacciones orgánicas (microbianas) pueden alterar el $\delta^{18}\text{O}$ de ambos iones.

Finalmente, dentro del carbonato estructural, el $\delta^{13}\text{C}_c$ es más resistente a la alteración por fluidos diagenéticos que el $\delta^{18}\text{O}_c$ debido a una concentración mucho mayor en oxígeno que en carbono en dichos fluidos (Wang & Cerling 1994). El intercambio isotópico es entonces mucho más probable para el oxígeno que para el carbono.

Valores esperados: comparación con datos en organismos actuales, y de la literatura

En organismos actuales, el *offset* entre la composición isotópica de las sustancias ingeridas (comida y agua) y los tejidos biomineralizados se pueden medir bajo condiciones controladas en cautiverio (*e.g.* Johnson *et al.* 1998; Amiot *et al.* 2007). Con base a principios actualistas, se considera que los mecanismos de fraccionamiento isotópico regidos por reacciones fisiológicas prevalentes en organismos actuales son similares a aquellos prevalentes en organismos extintos, siempre cuando los organismos son comparables en cuanto a dieta, termorregulación, masa corporal, etc. Así pues, un cierto rango de composición isotópica se puede esperar en la cáscara de huevo de un organismo herbívoro que ingirió solamente plantas C3 (*e.g.* Tandon *et al.* 1995; Cojan *et al.* 2003; Riera *et al.* 2013). De la misma forma, un cierto *offset* es esperado entre los tejidos biomineralizados de un organismo y su dieta, entre su fluido corporal y sus tejidos biomineralizados, o como mencionado arriba, entre el carbonato estructural y el fosfato de sus dientes (*e.g.* Iacumin *et al.* 1996; Johnson *et al.* 1998; Koch 2007; Clementz *et al.* 2008; Lazzarini *et al.* 2016). Patrones similares de enriquecimiento isotópico se observan entre nódulos pedogenéticos y vegetación disponible (Cerling & Quade 1993; Leier *et al.* 2009; Domingo *et al.* 2015).

RESUMEN DEL CAPÍTULO 8.I. – DISCUSIÓN: IMPORTANCIA DEL ESTADO DE PRESERVACIÓN

Estimar el **grado de preservación** del material **fósil** analizado en el marco de un estudio paleoambiental es **crucial** para entender si las señales isotópicas reflejan el ambiente de vida del organismo estudiado, o bien el ambiente diagenético de los fósiles. Existen varias formas de estimar el grado de preservación de un fósil:

- **Métodos ópticos** como cortes delgados, MEB y CL permiten comprobar si la estructura biogénica está preservada, y revelar la presencia de minerales secundarios (cortes, MEB) o elementos ajenos como tierras raras (CL).
- **Métodos físico-químicos** como DRX, FRX y EDX permiten resaltar similitudes entre la composición mineralógica y elemental de la roca portadora y de los fósiles, y así comprobar alteración diagenética.
- Análisis de REE en bioapatita permiten determinar el tipo y la extensión de la alteración diagenética.

La composición isotópica misma del material analizado permite una estimación de su preservación, y **esperamos** para un fósil de buena preservación:

- **Diferencias isotópicas** con el material **geológico** asociado.
- Diferencias entre **tejidos** de distinto potencial de preservación (esmalte, dentina, hueso), dibujando tendencias consistentes en el material de una misma asociación.
- Diferencias de $\delta^{18}\text{O}$ entre **taxones** de ecología distinta en cuanto a la termorregulación o al modo de vida (acuático, semiacuático, terrestre).
- Diferencias de $\delta^{13}\text{C}$ entre taxones de ecología distinta en cuanto a su **posición trófica**.
- Un $\delta^{18}\text{O}$ del carbonato de 7 y 9% superior al $\delta^{18}\text{O}$ del fosfato en la bioapatita de organismos homeotérmicos.
- Rangos isotópicos consistentes con los de organismos actuales de ecología y fisiología comparable.

8. DISCUSIÓN

II. TRIÁSICO

a. Fm Chañares

ECOLOGÍA DE ARCHOSAUMORPHA DE LA FM CHAÑARES

La amplitud taxonómica de nuestro material – todos los grupos taxonómicos que se conocen en la Fm Chañares fueron muestreados – nos confronta de por sí a una gran variabilidad ecológica, potencialmente reflejada en su composición isotópica. A continuación resumiremos brevemente el conocimiento actual en cuanto a la ecología de cada taxón analizado.

Archosauomorpha**Rhynchosauria: Stenolorhynchinae**

El grupo de Archosauomorpha más basal estudiado aquí – Rhynchosauria – comprende animales cuadrúpedos y herbívoros (o frugívoros), de pequeño a mediano tamaño (hasta aprox. 2m) y exclusivamente triásicos. En su calidad de consumidores primarios, fueron componentes principales en asociaciones de vertebrados terrestres de varias regiones de Pangea (Langer & Schultz 2000; Langer 2005; Ezcurra *et al.* 2014b; Schultz *et al.* 2016). Se caracterizaban por presentar numerosos dientes organizados en múltiples filas. Los dientes poco sobresalientes encajaban en placas dentales entre la quijada superior e inferior del aparato masticatorio. En el material de la presente tesis, esas placas suelen ser bastante usadas y el muestreo de material dentario requirió desgastar el hueso para acceder a suficiente material. Por la misma razón no se logró aislar suficiente esmalte y los análisis se realizaron en muestras totales de diente (mezcla de esmalte y dentina). El material analizado pertenece a al grupo de los rincosaurios stenolorinquininos (Ezcurra *et al.* 2017).

Archosauomorpha**Archosauriformes****Proterochampsidae: Chanaresuchus**

El clado Proterochampsidae es endémico de Sudamérica y sólo se registra en sedimentos triásicos, sus representantes tienen globalmente un aspecto similar al de los cocodrilos actuales (Trotteyn *et al.* 2012). En la Fm. Chañares se conocen tres géneros y especies de proterocámpsidos: *Chanaresuchus bonapartei*, *Tropidosuchus romeri* y *Gualosuchus reigi*. Mientras que la postura general de esos géneros es más bien característica de un modo de vida terrestre, otros aspectos morfológicos de *Chanaresuchus* y *Tropidosuchus* (la forma de los dientes, el cráneo algo deprimido, la elongación del hocico, posición relativamente dorsal de las órbitas y de las narinas externas) sugieren un modo de vida posiblemente acuático o semiacuático, y en

consecuencia una dieta potencialmente piscívora en esos dos géneros (J. Trottyen, com. pers. 2018). Sin embargo, son considerados carnívoros (*Tropidosuchus* posiblemente insectívoro) por Mancuso *et al.* (2014) en base a la morfología de sus dientes. Los tres géneros se distinguen además por su masa corporal (Mancuso *et al.* 2014): >10kg para *Chanaresuchus*, ~10kg para *Gualosuchus* y <3kg para *Tropidosuchus*. La orientación de las órbitas también difiere en ambos géneros: están orientadas más lateralmente en *Tropidosuchus*, y más dorsalmente en *Chanaresuchus*. Esta última característica puede ser considerada como un indicador de un modo de vida acuático. Un estudio histológico concluyó en un modo de vida acuático o semiacuático basado en la considerable densidad de osteodermos perteneciendo a Proterochampsidae, que podrían haber servido como reguladores de flotabilidad (Cerdeña *et al.* 2015). Se emitió cierta reserva debida a un número limitado de osteodermos en cada individuo, y en consecuencia un efecto limitado en el control de flotabilidad (Cerdeña *et al.* 2015). Un reciente estudio en morfología e histología de huesos largos de Proterochampsia concluye en un modo de vida más bien terrestre o anfibio, y no acuático (Arcucci *et al.* 2019).

Archosauromorpha

Archosauriformes

Archosauria

Erpetosuchidae: *Tarjadia ruthae*

La especie *Tarjadia ruthae* dio su nombre a la zona faunística de la parte inferior de la Fm Chañares (*Tarjadia*). Sus representantes eran depredadores cuadrúpedos de mediano tamaño (2m aproximadamente) provistos de osteodermos en dos filas paramediales y una lateral en la región dorsal presacral. Son abundantes en la zona de *Tarjadia*, pero ausentes a partir de la zona *Massetognathus-Chanaresuchus* (ver Fig. 9) (Ezcurra *et al.* 2017).

Archosauromorpha

Archosauriformes

Archosauria

Dinosauromorpha: *Lewisuchus admixtus*

Esta especie corresponde a pequeños (<3kg, Mancuso *et al.* 2014) dinosauromorfos no dinosaurios (Bittencourt *et al.* 2014). Ecológicamente, se distingue de los otros miembros de su familia (Silesauridae) por la ausencia de adaptación a una dieta omnívora o herbívora (Nesbitt *et al.* 2010; Bittencourt *et al.* 2014), y se

considera más bien un depredador generalista (carnívoro o insectívoro) por la forma general de sus dientes (Barrett *et al.* 2010; Bittencourt *et al.* 2014; Mancuso *et al.* 2014).

Therapsida

Cynodontia: Eucynodontia

Los materiales de cinodontes de la presente tesis son asignables a la infraclase Eucynodontia, y pertenecen casi todos al género *Massetognathus*, con la excepción de una muestra que se asignó a un cinodonte carnívoro indeterminado. Un estudio de isótopos estables de Rey *et al.* (2017) permitió definir a los representantes del clado Eucynodontia como organismos endotérmicos. El género *Massetognathus* representa uno de los más abundantes en la Fm Chañares e incluye a animales de mediano tamaño (<10kg) exclusivamente herbívoros y de hábitos gregarios (*e.g.* Mancuso *et al.* 2014; Rogers *et al.* 2001), que habitaban en madrigueras (Fiorelli *et al.* 2018). Dentro de los taxones estudiados en esta tesis, *Chanaresuchus bonapartei* era un potencial depredador de *Massetognathus*, considerando la masa corporal de esos dos taxones (Mancuso *et al.* 2014).

Therapsida

Dicynodontia: Kannemeyeriiformes

El material de dicinodontes de este trabajo pertenece al orden Kannemeyeriiformes, cuyo representantes eran de gran tamaño (hasta >100kg) (Mancuso *et al.* 2014). Esos megaherbívoros de comportamiento gregario eran abundantes y representaban una parte importante del ecosistema continental (Fiorelli *et al.* 2013; Mancuso *et al.* 2014; Perez Loinaze *et al.* 2018). Se consideran organismos endotérmicos (Rey *et al.* 2017). Depredadores de masa corporal considerable, como posiblemente *Chanaresuchus*, se alimentaban de dicinodontes juveniles (Mancuso *et al.* 2014),.

Actinopterygii: *cf.* Pseudobeaconiidae

A modo de comparación, analizamos escamas ganoideas de un pez óseo lacustre asignado a *cf.* Pseudobeaconiidae (Gouiric-Cavalli *et al.* 2017). Es uno de los dos únicos restos de pez registrados en la Fm Chañares. El potencial de comparación es limitado por el origen estratigráfico de las muestras, distinto al resto del material (tope del miembro inferior de la Formación) (ver Fig. 9).

PRESERVACIÓN DE LA SEÑAL ISOTÓPICA Y POTENCIAL DE RECONSTRUCCIÓN PALEOAMBIENTAL

Catodoluminiscencia (CL)

Los análisis de catodoluminiscencia revelaron una ausencia de luminiscencia en la dentina y el esmalte de todas las muestras, considerada como indicadora de buena preservación de la bioapatita. Luminiscencia amarillenta a anaranjada indicativa de la adición de Mn^{2+} y tierras raras durante procesos diagenéticos (Ségalen *et al.* 2008) se limitan a las zonas estructuralmente debilitadas como pequeñas grietas (Fig. 18, página siguiente). La cavidad pulpar de los dientes analizados, rellena de sedimento, muestra en cambio una fuerte luminiscencia. Algunas muestras, como Pv-476 (Archosauromorpha indet.) (Fig. 18A) presentan extensas zonas rellenas por material secundario. Las muestras de polvo derivadas de este diente (LL-22, LL-23, LL-24, LL-150, LL-151) y destinadas a análisis isotópico probablemente presenten un contenido relativamente alto de contaminante.

Análisis de Tierras Raras (REE)

En todas las muestras analizadas, se observa un patrón en forma de campana (ver Fig 16), debido a un enriquecimiento en REE medianos (MREE) en la bioapatita y una relación La/Lu relativamente baja (siempre <5 y generalmente <2). Un patrón en campana es indicativo de una diagénesis tardía (Reynard *et al.* 1999), implicando una recristalización extensa de la bioapatita con adición de REE principalmente vía sustitución (y no adsorción) a partir de los fluidos diagenéticos (Lécuyer *et al.* 1998, 2004; Trueman & Tuross 2002; Fadel *et al.* 2015). Reynard *et al.* (1999) concluyen que un patrón en forma de campana se puede dar vía fraccionamiento con agua marina o continental a baja temperatura durante la diagénesis. El contenido en REE de las muestras de la Fm Chañares, según ese criterio, refleja una alteración diagenética, sin que el grado de recristalización sea necesariamente alto (ver fig. 3a en Reynard *et al.* 1999). En general, no se observa una mayor concentración de REE en la dentina que el esmalte en nuestro material, como lo hubiéramos esperado (*e.g.* Picard *et al.* 2002). En todos los patrones (ver Fig. 16) se observa una anomalía negativa de europio (Eu) característica de un ambiente diagenético reductor al nivel del agua intersticial (Trueman *et al.* 2003; Fadel *et al.* 2015). Es difícil detectar si existe una real anomalía negativa de cerio (Ce), o si esa última sólo es aparente y en realidad consecuencia de la anomalía positiva de lantano (La) presente en varias muestras. Tanto la anomalía negativa de Eu como el enriquecimiento en La pueden ser vinculados a la actividad volcánica alcalina que afectó la Fm Chañares (Picard *et al.* 2002).

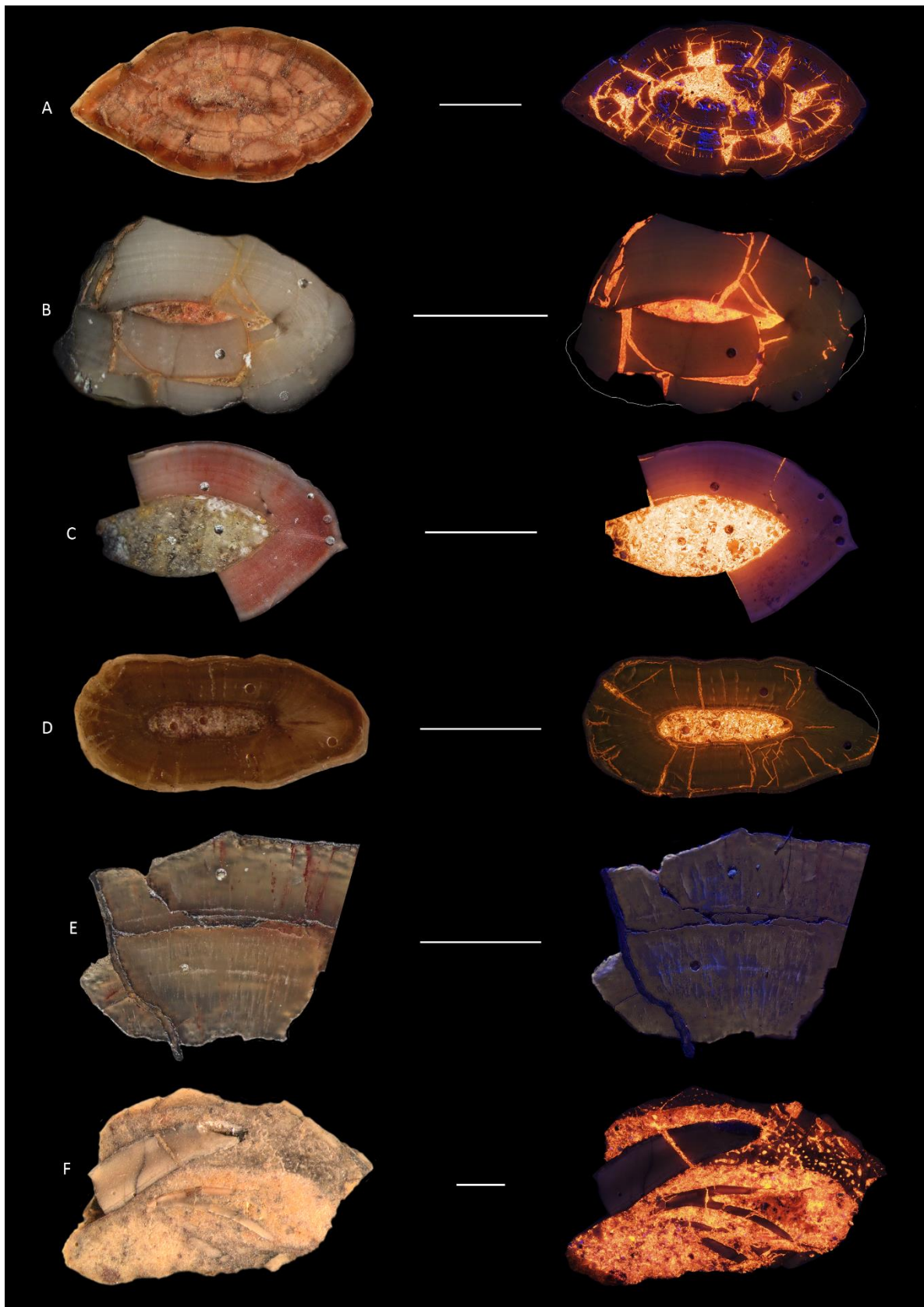


FIG. 18: Imágenes CL de dientes del sitio TAL. A) Archosauromorpha indet. (Pv-476). B) Proterochampsidae – *Chanaresuchus* (Pv-488, “chiquita”). C) Proterochampsidae – *Chanaresuchus* (Pv-488, “rosa”). D) Dinosauromorpha – *Lewisuchus* (Pv-552). E) Dicynodontia – Kannemeyeriiformes (Pv-474). F) Cynodontia – *Massetognathus* (Pv-473, diente en hueso). Escala = 1mm. Todos estos dientes fueron analizados vía análisis de isótopos estables (ver Tabla 7).

Indicaciones de preservación a partir de isótopos estables: comparación con los valores esperados

El grado de preservación al nivel isotópico del material de la Fm Chañares, y con él su potencial para reconstrucción paleoambiental, son difíciles definir con claridad. En 10 de las 50 mediciones de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ aceptadas (ver Resultados), el desvío estándar supera el valor de 0.3‰ generalmente admitido y oscila entre 0.4 y 0.7‰. Además, las observaciones detalladas a continuación comúnmente usadas para evaluar el grado de preservación de la señal isotópica no llegan a consenso: mientras que varias de esas observaciones apuntan a un material de buena preservación, amplias diferencias isotópicas en un mismo taxón, o similitudes entre taxones de ecología diferente sugieren que la señal ambiental original no está preservada en todas las muestras. Además, las tres muestras rechazadas por su mal desvío estándar (ver Resultados) sugieren una buena preservación cuando sometidas a análisis ópticos (CL) (ausencia de luminiscencia en esmalte y dentina de Pv-488 y Pv-474 (ver Fig. 18B, C, E).

Diferencia entre $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$

En vertebrados actuales, Iacumin *et al.* (1996) observaron una correlación entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de la bioapatita, definida por:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = 0.98 \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} - 8.5 \quad (\text{Ec. 6})$$

con el $\delta^{18}\text{O}$ expresado en ‰_{VSMOW} (ver también Bryant *et al.* 1996). Esta diferencia se debe al fraccionamiento isotópico entre el agua original (agua corporal) y el mineral, diferente para el fosfato y el carbonato. A igual temperatura, el factor de fraccionamiento es mayor entre agua y calcita que entre agua y fosfato (Kim & O'Neil 1997; Lécuyer *et al.* 2013). Por lo tanto, se esperan valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ más pesados que $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$, asumiendo que precipitaron de un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ similar, y a temperatura corporal constante (Eagle *et al.* 2015). El *offset* entre carbonato y fosfato reflejado en la Ec. 6 varía entre 7 y 9‰ en vertebrados actuales (Bryant *et al.* 1996; Iacumin *et al.* 1996). Un *offset* similar en material fósil es entonces indicativo – junto con evidencias microestructurales – de una composición isotópica del oxígeno globalmente bien preservada.

En el material de la Fm Chañares, la mayoría de las relaciones $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ caen en o cerca (Fig. 19, página siguiente) de ese rango, lo cual puede indicar un material bien preservado, o al contrario un material totalmente reseteado en su carbonato y fosfato a partir de un mismo fluido diagenético. De estar totalmente reseteado, el material presentaría otras evidencias claras de alteración. Dientes de *Chanaresuchus* (Pv-575) y escamas del pez óseo *cf.* Pseudobeaconiidae (Pv-492) se apartan mucho del rango observados en vertebrados actuales con valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de ~5‰ y ~13‰ respectivamente. En el caso de la muestra

de *Chanaresuchus*, la preservación del oxígeno original en uno de los dos iones puede ser cuestionada en base a esta observación. En el caso de la muestra de pez, no se espera una diferencia de 7 a 9‰ entre iones debido a que no mantiene una temperatura constante. Cabe destacar que la ganoína que conforma las escamas de pez fósil suelen resultar en valores isotópicos diferentes que el esmalte de sus dientes (observación personal en otros materiales), probablemente por tener una menor resistencia a la alteración que el esmalte.

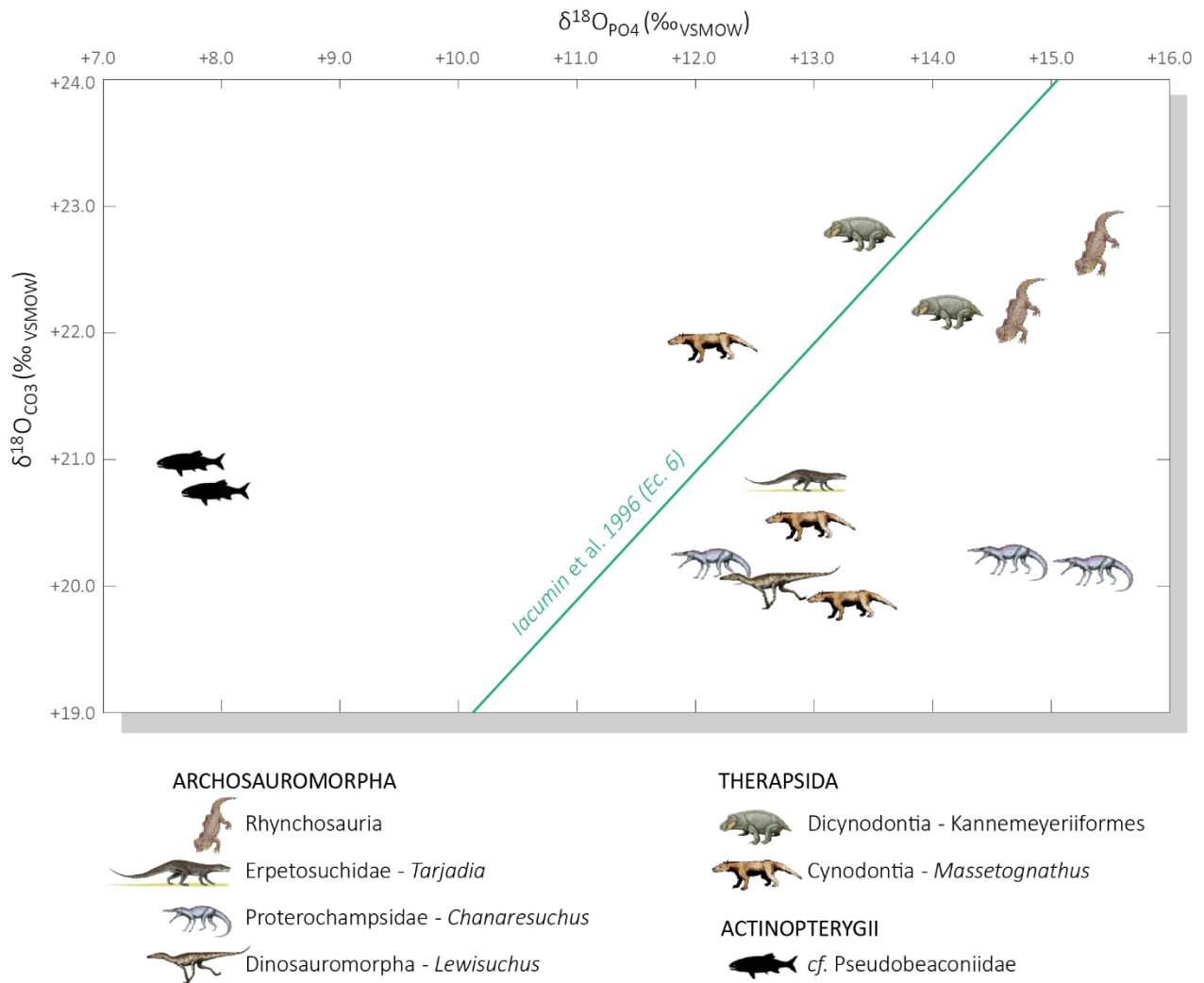


FIG. 19: Comparación del $\delta^{18}\text{O}$ entre el carbonato y el fosfato en una misma muestra. La recta de referencia de lacumin *et al.* (1996) es señal de buena preservación en organismos homeotérmicos.

Comparación entre tejidos con potencial de preservación diferencial

Comparando el $\delta^{18}\text{O}$ de los tejidos con potencial de preservación diferencial (esmalte, dentina y hueso) de un mismo vertebrado fósil, se observa una tendencia general hacia valores $\delta^{18}\text{O}$ menores en los tejidos menos resistentes (hueso y dentina), sugiriendo a primera vista una alteración diagenética hacia valores más livianos (de 0.3 a 3.6‰). Sin embargo, esa tendencia es inversa para 4 de 18 fósiles (diente vs. hueso de *Tarjadia*, *Lewisuchus*, *Massetognathus*, y esmalte vs. hueso de *Massetognathus*) (Fig. 20) donde el material óseo presenta valores hasta 1.2‰ más pesados que el material dentario, sin que esté relacionada con el origen estratigráfico de las muestras, por lo tanto no se puede justificar por una historia diagenética distinta. Tampoco corresponden a muestras con un desvío estándar mayor en la parte analítica.

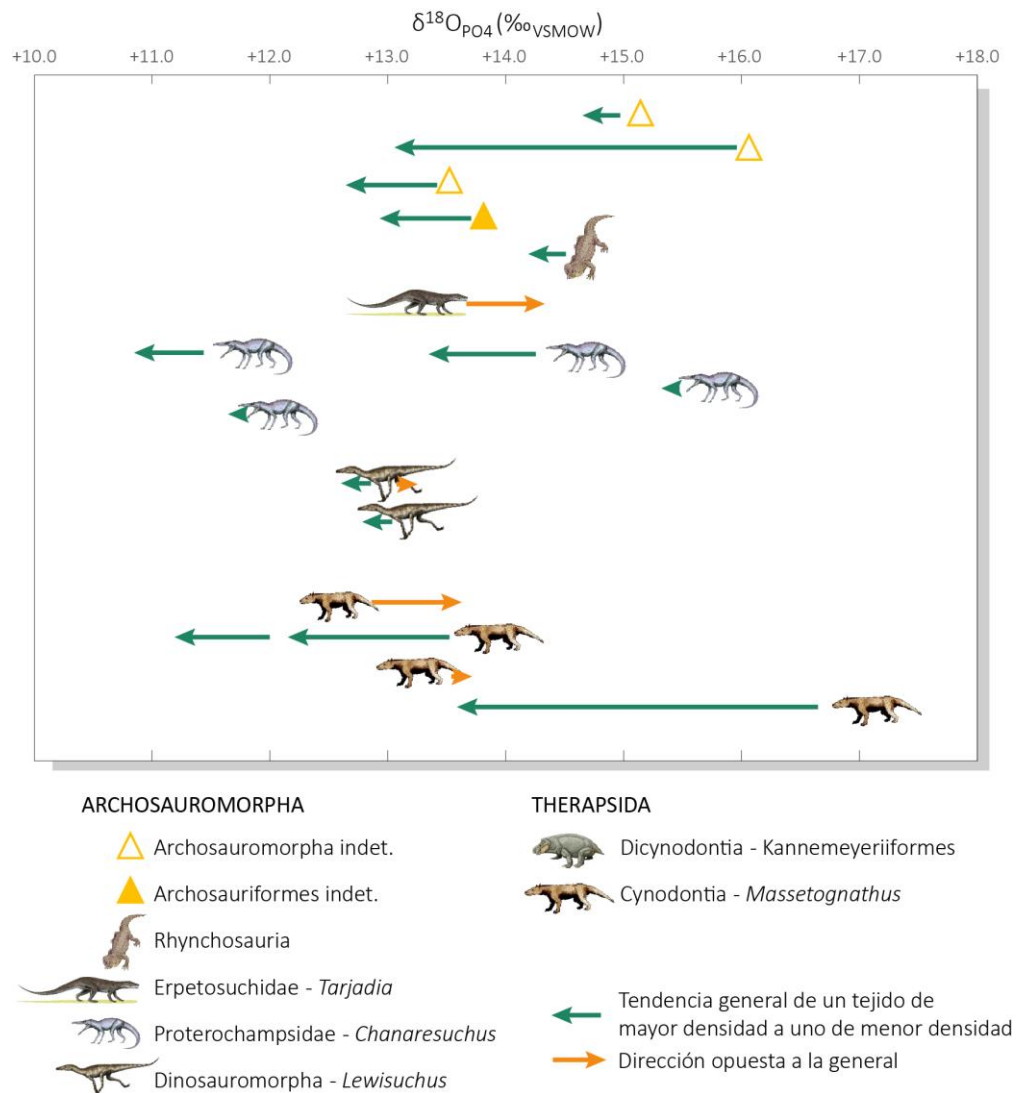


FIG. 20: Comparación de los resultados de $\delta^{18}\text{O}$ en el fosfato de la bioapatita entre tejidos de resistencia diferencial. El símbolo del animal está ubicado en la muestra de tejido con mayor densidad, *i.e.* mayor potencial de preservación (esmalte o dentina). Las flechas apuntan a las muestras de tejido con menor densidad del mismo espécimen (dentina o hueso). La tendencia general sugiere un empobrecimiento en ^{18}O causado por la diagénesis, pero se observa la tendencia inversa al menos en cuatro instancias.

Cabe destacar que en el caso de numerosos fósiles (Pv-476, Pv-496b, Pv-561, Pv-488, Pv-575a, Pv-552, Pv-473), la diferencia de $\delta^{18}\text{O}$ entre tejido, sea inversa a la tendencia general o no, es casi nula al tomar en cuenta el desvío estándar de los distintos análisis (ver [Tabla 7](#)). Una señal isotópica unificada entre tejidos de resistencia a la alteración puede ser indicativa en un estado totalmente prístino, o al contrario una alteración significativa llevando a un reseteo isotópico del material en su conjunto.

Comparación entre el $\delta^{18}\text{O}$ y el contenido en carbonato

Rey *et al.* (2017) combinaron observaciones previas (*e.g.* Lécuyer *et al.* 1999; Zazzo *et al.* 2004) para definir campos de alteración orgánica e inorgánica basados en el valor $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ y el porcentaje peso de carbonato en la bioapatita. Las muestras con un $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} - \delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ mayor a 14.7‰ se consideran “potencialmente alteradas microbiallymente” en su $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$, mientras que las muestras con un contenido en carbonato mayor a 13.4% (porcentaje peso) son “potencialmente alterada inorgánicamente” en su $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$. En base a los criterios usados en ese estudio, el material de la Fm. Chañares parece bien preservado, con valores siempre menores a los límites definidos.

Comparación entre taxones de ecología diferente: $\delta^{13}\text{C}$

El material triásico analizado es muy variado en cuanto a la ecología y fisiología de los distintos taxones. Asimismo, esperamos valores isotópicos diferentes para organismos carnívoros vs. herbívoros, endotérmicos vs. ectotérmicos, o terrestres vs. acuáticos. Se demostró en varias ocasiones la utilidad del $\delta^{13}\text{C}$ en la fracción carbonática de la bioapatita para inferir dieta y relaciones tróficas entre taxones de una misma asociación (*e.g.* DeNiro & Epstein 1978; Sponheimer & Lee-Thorp 1999; Koch 2007; Wang *et al.* 2008; Angst *et al.* 2015), basada en un enriquecimiento en ^{13}C de 1 a 3‰ por nivel trófico (DeNiro & Epstein 1978). En esa perspectiva, esperaríamos entonces valores $\delta^{13}\text{C}$ más pesados en la bioapatita de los grandes depredadores analizados (Proterochampsidae: *Chanaresuchus*, Pv-578, 488, 575) y de un cinodonte carnívoro (Pv-555) que en los herbívoros (Rhynchosauria, Pv-497; Dicynodontia: *Kannameyeriiformes*, Pv-474, 467, 461b; Cynodontia: *Massetognathus*, Pv-576, 553, 473). El dinosauromorfo de pequeño tamaño *Lewisuchus* (Pv-552) considerado pequeño depredador y con hábitos animalívoros (carnívoros, omnívoros y/o insectívoros) por varios autores (Nesbitt *et al.* 2010; Mancuso *et al.* 2014), podría generar valores intermedios. Sin embargo, ese enriquecimiento por nivel trófico no se observa en niveles tróficos altos. En algunos casos de hecho, se observa un empobrecimiento en ^{13}C en los tejidos de depredadores relativamente al $\delta^{13}\text{C}$ su presa (*e.g.* Bocherens *et al.* 1994). El uso del $\delta^{13}\text{C}$ en estudios de paleodieta parece entonces ser mejor adaptado para

resaltar grandes diferencias en la composición de la dieta de distintos taxones (una dieta a base de organismos acuáticos vs. terrestres por ejemplo). Mencionamos anteriormente que se emitió la hipótesis de que *Chanaresuchus* haya sido acuático, por lo tanto una dieta piscívora se podría esperar. En tal caso, ese taxón debería resultar en valores $\delta^{13}\text{C}$ significativamente más pesados que los otros organismos terrestres: en efecto, la principal fuente de carbono de los organismos acuáticos es el carbono inorgánico disuelto, más pesado que la materia vegetal terrestre que fija preferencialmente el carbono liviano (^{12}C) durante la fotosíntesis (Farquhar *et al.* 1989). El material de pez analizado también debería presentar valores $\delta^{13}\text{C}$ relativamente más pesados que los organismos terrestres herbívoros.

Globalmente, las diferencias esperadas entre taxones de distintos niveles tróficos no se observan sistemáticamente (ver abajo Inferencias paleoambientales y paleoecológicas), lo cual pone en duda la buena preservación de la señal $\delta^{13}\text{C}$ del material. Además, no se observan tendencias claras entre muestras de tejidos con potencial de preservación diferente, que podrían indicar un sentido general de la diagénesis. La [figura 21](#) (página siguiente) muestra los resultados isotópicos en la fracción carbonática del material de estudio.

Comparación entre taxones de ecología diferente: $\delta^{18}\text{O}$

El $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de la bioapatita varía en función del modo de vida del animal (acuático, semiacuático, terrestre). Al no ser directamente sometidos a efectos de evaporación, los organismos acuáticos (dulceacuícolas) presentan valores más livianos que los organismos semiacuáticos o terrestres de un mismo ecosistema. Asimismo, vertebrados terrestres ingiriendo agua activamente tendrán un $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ más liviano que aquellos captando el agua a través de la dieta únicamente, las hojas de las plantas siendo enriquecidas en ^{18}O debido a efectos de evapotranspiración (Barbour 2007). Por otro lado, el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de vertebrados refleja su temperatura corporal, la cual puede diferir significativamente de la temperatura ambiental en organismos endotérmicos. En un clima cálido sin embargo, la diferencia de temperatura corporal entre organismos endotérmicos y ectotérmicos tiende a unificarse, y con ella las diferencias en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$. En el material de la Fm Chañares, observamos diferencias entre el pez óseo y el resto de los taxones analizados, pero una señal relativamente unificada en todos los terápsidos y arcosauromorfos. Un hipotético modo de vida semiacuático para *Chanaresuchus* no se refleja en su $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$.

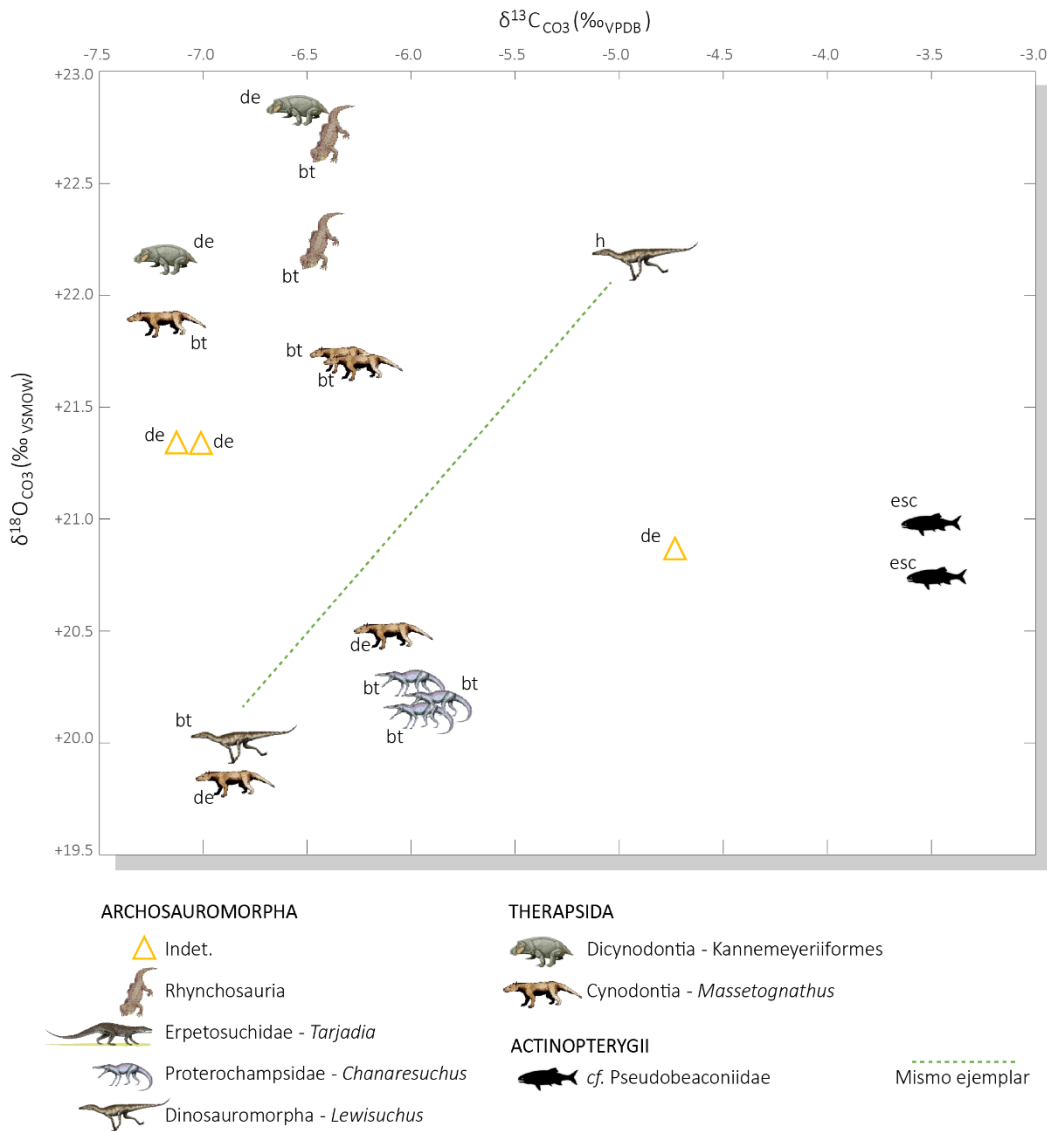


FIG. 21: Composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) del carbonato estructural en la bioapatita, por taxón y tejido. Las variaciones de $\delta^{13}\text{C}$ entre taxones no son claras y no permiten hacer inferencias sobre el nivel trófico, si comparamos las muestras con mejor potencial de preservación (acá 'bt'). No se observan tendencias isotópicas entre los valores de los distintos tejidos. bt = bulk (dentina + esmalte); de = dentina; h = hueso; esc = escama.

INFERENCIAS PALEOAMBIENTALES Y PALEOECOLÓGICAS

De manera general, es difícil reconocer un patrón isotópico claro del $\delta^{13}\text{C}$ relacionado con el nivel trófico de cada taxón: el cinodonte carnívoro tiene un valor $\delta^{13}\text{C}$ de $-6.3\text{‰}_{\text{VPDB}}$, similar o inferior a los cinodontes herbívoros (*Massetognathus*) (-7.2 a $-6.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$), cuando esperamos cierta variación en ^{13}C por nivel trófico. Los rincosaurios, herbívoros/frugívoros, resultan en un $\delta^{13}\text{C}$ de $-6.4\text{‰}_{\text{VPDB}}$ consistente con el rango medido en *Massetognathus*. El $\delta^{13}\text{C}$ del depredador *Chanaresuchus* oscila entre -6.0 y $-5.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$, levemente más pesado que los organismos herbívoros y el pequeño *Lewisuchus* ($-6.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$). De estar preservada la señal $\delta^{13}\text{C}$ original, podemos descartar una dieta principalmente piscívora para *Chanaresuchus* que presentaría valores más pesados reflejando el ambiente acuático de sus presas. La señal isotópica indica más bien un modo de vida terrestre para ese taxón, consistente con los últimos estudios paleohistológicos (Ponce *et al.* 2019). En efecto, el pez óseo se destaca claramente del resto de las muestras con su $\delta^{13}\text{C}$ de $-3.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$, contra un promedio de $-6.3\text{‰}_{\text{VPDB}}$ para el resto del material, consistente con su ecología y su dieta compuesta de organismos acuáticos. A pesar de que ese fósil no se halló en los mismos niveles estratigráficos que el resto del material (ver Fig. 9), su $\delta^{13}\text{C}$ comparativamente más pesado sugiere que se encuentra bien preservada.

El $\delta^{13}\text{C}$ medido en vertebrados herbívoros terrestres refleja la composición de su dieta, es decir el $\delta^{13}\text{C}$ de las plantas terrestres durante el Triásico en nuestro caso, cuya fuente de carbono se encuentra en el CO_2 atmosférico. Colombi *et al.* (2011), estimaron un $\delta^{13}\text{C}_{\text{atmosférico}}$ de $-6.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$ a partir del $\delta^{13}\text{C}$ orgánico de materia vegetal fósil de la Fm Ischigualasto ($\sim 225\text{Ma}$). Este valor es más liviano que valores inferidos en base a carbonatos pedogenéticos ($\delta^{13}\text{C}_{\text{atmosférico}} = -5.6\text{‰}_{\text{VPDB}}$) de la misma formación (Eckart *et al.* 1999). Ambos valores, sin embargo, indican una atmósfera más pesada en $\delta^{13}\text{C}$ que en la actualidad ($-8.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$). Esto implica un rango de $\delta^{13}\text{C}$ para las plantas C3 desplazado de un punto hacia valores más positivos en el Triásico (de -35 a $-21\text{‰}_{\text{VPDB}}$) en comparación con plantas actuales (de -36 a $-20\text{‰}_{\text{VPDB}}$) (ver Hare *et al.* 2018). Asumiendo un factor de enriquecimiento entre vegetación y bioapatita similar para nuestros taxones herbívoros y endotérmicos (los terápsidos *Massetognathus* y Kannemeyeriiformes) que para los mamíferos actuales, es decir de 12 a 14‰ (Lee-Thorp & van der Merwe 1989; Cerling & Harris 1999; Ecker *et al.* 2015), podemos predecir un rango de valores esperados para el $\delta^{13}\text{C}$ prístino de la bioapatita en herbívoros terrestres triásicos que varía de -23 a -7‰_{VPDB} . Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos para los terápsidos herbívoros ($n = 7$) oscilan entre -7.2 y $-6.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$ (promedio $-6.7\text{‰}_{\text{VPDB}}$) (ver Fig. 21) y caen en parte fuera, pero muy cerca, del rango predicho. Un factor ajeno a las condiciones de aridez que puede causar un enriquecimiento en ^{13}C de la materia vegetal es la actividad volcánica. Como las plantas fijan continuamente el carbono a partir del CO_2 atmosférico, cambios locales en la composición isotópica de la atmósfera se reflejan enseguida en el $\delta^{13}\text{C}$ de la materia vegetal. Estudios sobre el impacto de la actividad volcánica en el $\delta^{13}\text{C}$ de la vegetación actual reportan

enriquecimientos en el isótopo pesado ^{13}C entre +1.3 y +3‰ en anillos de crecimiento de árboles en épocas correspondiente a erupciones volcánicas (France *et al.* 2014; D’Arcy *et al.* 2019). En estos dos estudios, imputan el enriquecimiento en ^{13}C de las plantas al CO_2 liberado durante erupciones volcánicas. El estudio de France *et al.* (2014) se enfoca en anillos de crecimiento de pinos en los años anteriores, contemporáneos y posteriores a episodios eruptivos en las décadas del 30 y del 40 en la localidad de Paricutín, México; explican el enriquecimiento en ^{13}C basándose en un único estudio según el cual el CO_2 derivado del manto tiende a ser isotópicamente más pesado que fuentes de superficie. D’Arcy *et al.* (2019) disponen de valores isotópicos directos de la pluma volcánica del volcán Turrialba en Costa Rica – más pesados que los valores atmosféricos promedio – directamente relacionados con el $\delta^{13}\text{C}$ alto medido en la vegetación expuesta a episodios eruptivos. Darling *et al.* (1995) también reportan valores $\delta^{13}\text{C}$ más pesados que el CO_2 atmosférico para fumarolas actuales del Valle del Rift en Kenia. Sin embargo, los valores medidos en material volcánico de distintos estudios apuntan a un rango $\delta^{13}\text{C}$ extremadamente amplio para el CO_2 volcánico, con valores inclusive muy negativos (–37 a +23‰_{VPDB}, ver compilado por Coplen *et al.* 2002). De hecho, las curvas isotópicas de carbono presentan excursiones negativas cerca del límite Permo-Triásico – no positivas como en los estudios mencionados arriba (France *et al.* 2014, D’Arcy *et al.* 2019) – y fueron interpretadas como una consecuencia de la actividad volcánica reflejada en los traps siberianos (*e.g.* Korte *et al.* 2010).

El valor $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 volcánico depende de la composición isotópica de su fuente mantélica, y del fraccionamiento que sufre a partir de su fuente. Durante una desgasificación relativamente lenta (*e.g.* fumarolas), el fraccionamiento es mayor que durante desgasificación más directa (*e.g.* erupción rápida generando basaltos) (Hansen 2006). La actividad volcánica en la región del Parque Talampaya está bien establecida por la presencia de depósitos volcanoclasticos en la sucesión sedimentaria de la Fm Chañares, entre ellos concreciones que preservaron gran parte de la fauna de tetrápodos (Rogers *et al.* 2001; Benedetto 2012; Ezcurra *et al.* 2017). Quedaría investigar la firma isotópica de los depósitos volcánicos asociados con la fauna estudiada para determinar si la actividad volcánica generó excursiones positivas o negativas en el caso de la Fm Chañares, potencialmente repercutidas en la bioapatita analizada en esta tesis. En caso de obtener valores más pesados que el CO_2 atmosférico, el enriquecimiento en ^{13}C en nuestro material podría ser imputable a la actividad volcánica, lo cual explicaría que nuestros resultados de $\delta^{13}\text{C}_{\text{bioapatita}}$ caigan “fuera del rango” isotópico esperado considerando una dieta a base de plantas C3.

Independientemente de la actividad volcánica, los valores $\delta^{13}\text{C}$ medidos en los taxones herbívoros terrestres corresponden al extremo isotópicamente pesado del rango isotópico de las plantas C3, lo cual indica que fueron sometidas a estrés hídrico inducido por condiciones áridas (Cojan *et al.* 2003, Hare *et al.* 2018). El registro palinológico de la Fm Chañares presenta una composición transicional entre dos subprovincias fitogeográficas (Ipswich y Onslow), que pueden indicar tanto condiciones húmedas y frías, como relativamente más cálidas y

áridas (Perez Loinaze *et al.* 2018). El $\delta^{13}\text{C}$ de la fauna estudiada sugiere que prevalecía un clima más bien árido durante la depositación de la Fm Chañares.

En cuanto al $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$, vinculado con la temperatura corporal, no observamos diferencias significativas entre organismos endotérmicos (terápsidos) (promedio $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = 13.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 9$) y arcosauromorfos (ectotérmicos y posibles endotérmicos, promedio $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = 13.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 15$) (ver Fig. 20). Los valores del pez óseo analizado son los únicos en destacarse claramente del resto de los valores, con un $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ promedio de $7.8\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, consistente con valores esperados en una ecología acuática y un ambiente de agua dulce (*e.g.* tortugas acuáticas en Tütken *et al.* 2006). Los organismos terrestres presentan un $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ comparativamente más pesado, reflejo de un mayor efecto de evaporación que se puede dar tanto en la fuente de agua ingerida (plantas, charco evaporado) como vía efectos fisiológicos (evapotranspiración). En mamíferos actuales (vertebrados homeotérmicos), el factor de enriquecimiento en ^{18}O es de 18‰ entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ (Koch 2007), y de 3.3‰ entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ (Amiot *et al.* 2006) (ver Tabla 3). Extrapolando estas observaciones al $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ promedio ($+13.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) medido en el esmalte de los cinodontes herbívoros y endotérmicos de nuestro material (*Massetognathus*), obtenemos un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ de $-4.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ y un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ de $-7.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$. Este valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ refleja un promedio del agua ingerida durante la biomineralización del material analizado, y es compatible con una fuente de agua meteórica (*e.g.* un río) no sometida a una muy fuerte evaporación. A modo de ilustración, las precipitaciones anuales de La Source, Francia, una localidad ubicada a 48°N , muestran valores similares ($-6.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio, IAEA), mientras que un ambiente muy árido como en la ciudad de N'Djamena (12°N) en la República del Chad muestra un promedio anual de $-0.34\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (IAEA). Tanto el clima como la configuración de las masas continentales son muy diferentes hoy en día, y comparaciones directas entre valores isotópicos en precipitaciones actuales y triásicas serían dudosas. Sin embargo, permiten, a grandes rasgos, descartar agua muy evaporada (por ejemplo un charco aislado, o un lago con poca circulación) como única fuente de agua ingerida por los cinodontes herbívoros de la Fm Chañares. Del esmalte del único cinodonte carnívoro analizado ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = +17.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) deriva un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ más pesado ($-4.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$), que puede traducir una ingestión de agua desde una fuente más evaporada que los otros taxones, por ejemplo desde un charco, o una ingestión de agua exclusivamente a través de su dieta.

RESUMEN CAPÍTULO 8.II.a. – DISCUSIÓN: TRIÁSICO: Fm Chañares

La interpretación de las **composiciones isotópicas** del material de la **Fm Chañares** es **complejo**. A pesar de una aparente buena preservación en imágenes de CL, es **difícil estimar el grado de preservación** isotópica, ya que:

- El desvío estándar es superior al valor generalmente aceptado (0.3‰) en buena parte de las mediciones, reflejando una mala reproducibilidad.
- El $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ – $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ no siempre está comprendido entre 7 y 9‰, lo cual sugiere alteración de la señal en organismos homeotérmicos.
- La tendencia diagenética entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de tejidos de resistencia diferencial es inversa a la tendencia general en varias muestras.
- Esas dos últimas observaciones no se correlacionan con un mal desvío estándar en los análisis.
- Se observan grandes variaciones isotópicas en un mismo taxón, difíciles de explicar (e.g. $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ en Proterochampsidae, Fig. 20).
- No se reconocen relaciones tróficas en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ (Fig. 21) entre taxones.
- El pez óseo presenta diferencias marcadas de composición isotópica con los otros taxones, coherentes con su dieta y su ecología acuática.

A pesar de algunas inconsistencias en algunos datos de isótopos estables, podemos hacer las siguientes **inferencias paleoecológicas y paleoambientales**:

- El $\delta^{13}\text{C}$ de los herbívoros terrestres de la Fm Chañares presenta valores muy pesados, interpretado como una señal ambiental **árida**, agregada de una **influencia de actividad volcánica** cercana, como establecido para la Fm Chañares.
- Las leves diferencias observadas en el $\delta^{13}\text{C}$ de los distintos taxones podrían reflejar relaciones tróficas.
- Podemos **descartar** una dieta piscívora y un **modo de vida acuático** para el proterocámpsido **Chanaresuchus** (vía su $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ respectivamente) como lo podría sugerir la forma deprimida de su cráneo, o las órbitas ubicadas en una posición relativamente dorsal, entre otros.
- Los terápsidos analizados probablemente ingerían agua directamente de ríos, con la posible excepción del cinodonte carnívoro que presenta una señal $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ más evaporada, característica de charcos de agua o de una ingestión de agua a través de la dieta solamente.

8. DISCUSIÓN

II. TRIÁSICO

b. Comparación con otros estudios

Hasta donde pudimos incursionar en la literatura, los datos isotópicos de vertebrados terrestres del Triásico publicados provienen principalmente de terápsidos – pero también de arcosauromorfos, parareptiles (pareiasáuridos) y anfibios temnospóndilos – de la cuenca del Karoo, Sudáfrica, hallados en depósitos más antiguos (Triásico Inferior a Medio) que los de la presente tesis (Triásico Superior) (Thackeray *et al.* 1990; MacLeod *et al.* 2000; Botha *et al.* 2005; Rey *et al.* 2016). Otros datos del sinápsido traversodóntido *Exaeretodon* fueron reportados en la Fm Ischigualasto (Triásico Superior) en la provincia de San Juan, Argentina (Colombi *et al.* 2010). Estos datos son reportados en la [Tabla 11](#) con su material, edad y paleolatitud aproximada.

TABLA 11: Estudios comparados con el material de la Fm Chañares (sitio TAL) de la presente tesis. Los datos triásicos están ploteados en la Fig. 22.

Referencia	País	Cuenca	Estratigrafía	Época	Edad	Paleolatitud aproximativa	Taxón	Carbonato $\delta^{13}\text{C}$ $\delta^{18}\text{O}$	Fosfato $\delta^{18}\text{O}$	En la Fig. 22
Thackeray <i>et al.</i> 1990	Sudáfrica	Karoo	Grupo Beaufort	Pérmico tardío	260 a 252 Ma	60°S	Therapsida	x		No
MacLeod <i>et al.</i> 2000	Sudáfrica	Karoo	Grupo Beaufort	Pérmico tardío a Triásico Inferior	260 a 252 Ma	60°S	Therapsida	x x		Sí
Rey <i>et al.</i> 2016	Sudáfrica	Karoo	Grupo Beaufort	Pérmico medio a Triásico Medio	264 a 243 Ma	60°S	Archosauromorpha Therapsida Temnospondyli Pareisauridae	x x	x	Sí
Botha <i>et al.</i> 2005	Sudáfrica	Karoo	Grupo Beaufort	Triásico Medio	247 a 242 Ma	60°S	Therapsida	x x		Sí
Colombi <i>et al.</i> 2010	Argentina	Ischigualasto - Villa Unión	Fm Ischigualasto	Triásico Superior	230 Ma	48°S	Therapsida	x		Sí
Presente tesis	Argentina	Ischigualasto - Villa Unión	Fm Chañares	Triásico Superior	236 a 234 Ma	48°S	Archosauromorpha Therapsida	x x	x	Sí

Cabe destacar que en el caso del estudio de Botha *et al.* (2005) en material de la asociación faunística *Cynognathus* (Triásico Medio) del Grupo Beaufort en Sudáfrica, consideramos que la paleolatitud indicada en el estudio (35-40°S) es errónea, ya que basado en van Hinsbergen *et al.* (2015), la región de Sudáfrica ocupaba una latitud de ~60°S durante el Triásico Inferior-Medio, y se encontraba a 45°S de latitud recién hacia el inicio del período Jurásico. Adicionalmente, Rey *et al.* (2016) analizan material proviniendo de la misma asociación faunística (*Cynognathus*) del Grupo Beaufort e indican una paleolatitud entre 60° y 62°S. Acá, consideramos entonces una paleolatitud aproximada de 60°S para el material analizado por Botha *et al.* (2005) ([Tabla 11](#)). Por otra parte, los datos de Rey *et al.* (2016) utilizados en esta comparación no incluyen los valores isotópicos considerados diagenéticamente alterados por los autores. Nuestros datos así como los de Colombi *et al.* (2010) difieren del material sudafricano comparado no solamente por su edad (Triásico Superior vs. Triásico Inferior-Medio), sino también por su paleolatitud de 12° menor en la cuenca Ischigualasto-Villa Unión (48°S) (Kent *et al.* 2014) que en la cuenca del Karoo (60°S).

En el capítulo previo, demostramos que nuestros datos isotópicos en material triásico no permiten hacer inferencias paleoecológicas sólidas de gran resolución (*e.g.* diferencias ecológicas intrataxonómicas), por lo cual la comparación que se desarrollan a continuación se refieren a señales isotópicas promedios sin diferenciar taxones, ni tejidos. Además, los valores promedio no cambian significativamente al considerar cada taxón o tejido por separado.

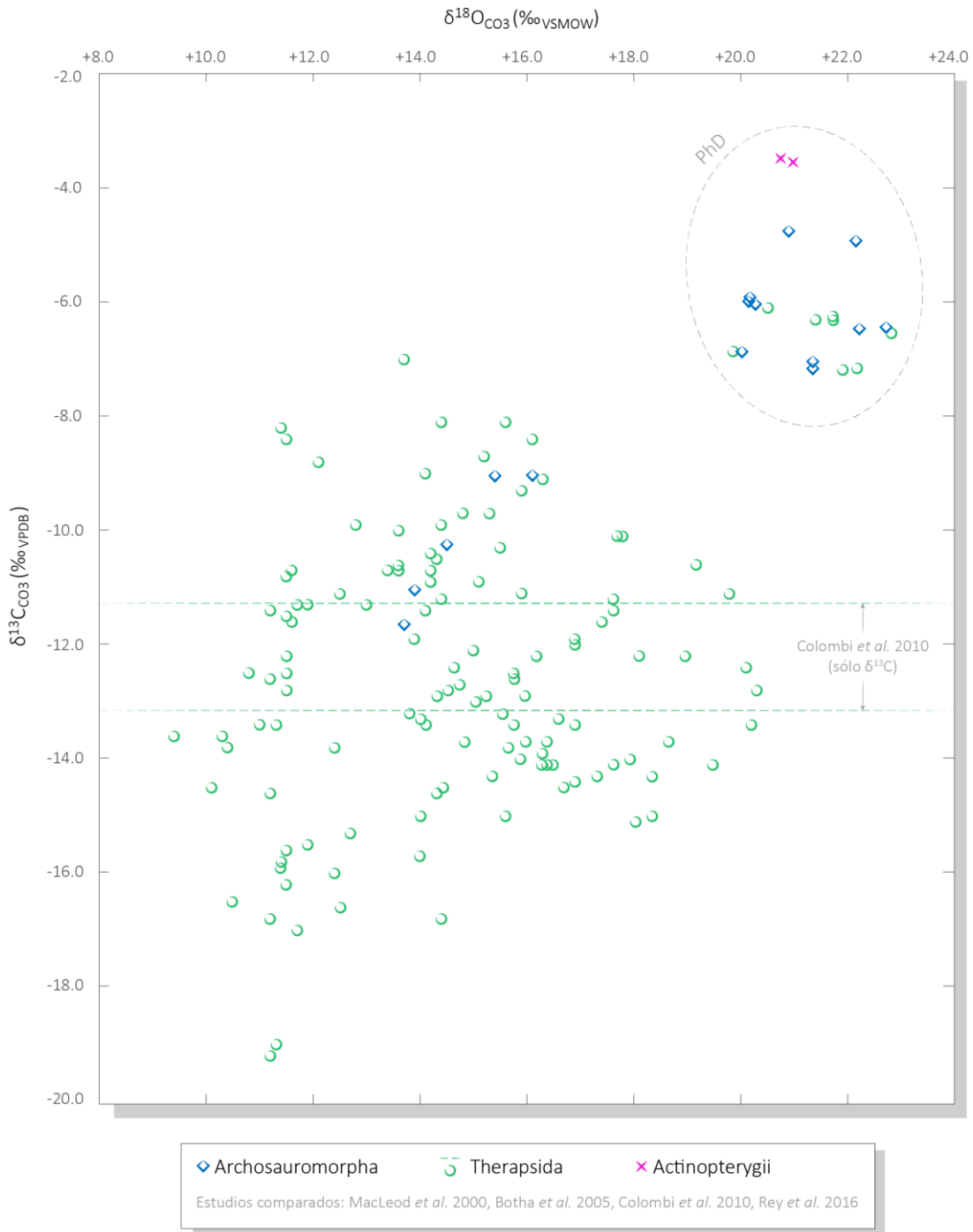


FIG. 22: Comparación de la composición isotópica de la bioapatita (carbonato estructural) publicada para arcosauromorfos y terápsidos de Sudáfrica con el material de la Fm Chañares (sitio TAL).

COMPARACIÓN DE LA FRACCIÓN CARBONÁTICA ($\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ Y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$)

La [figura 22](#) da cuenta de la diferencia isotópica en la fracción carbonática del material de la Fm Chañares comparado con los datos compilados. Todos los estudios comparados brindan datos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$, indicativos de la vegetación e indirectamente de la dieta (DeNiro & Epstein 1978). Considerando únicamente el $\delta^{13}\text{C}$ de las muestras triásicas de cada estudio ($n = 127$), los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ oscilan entre -19.0‰ y $-3.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$ con un promedio de $-11.3\text{‰}_{\text{VPDB}}$. En los sitios de Sudáfrica, de paleolatitud $\sim 60^\circ\text{S}$ (Triásico Inferior a Medio), el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ promedio es de $-12.3\text{‰}_{\text{VPDB}}$ ($n = 106$), contra $-6.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ ($n = 19$) para la Fm Chañares de 45°S de paleolatitud (Triásico Superior, $\sim 235\text{Ma}$). Es interesante destacar que el material de la Fm Ischigualasto (Carniano, $\sim 230\text{Ma}$) brinda valores de $-12.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ ($n = 2$) (Colombi *et al.* 2010), para una misma paleolatitud de 45°S , parecidos a los de la cuenca del Karoo. Contrariamente al $\delta^{18}\text{O}$ íntimamente relacionado con la temperatura ambiental, la curva de agua meteórica y sus variaciones latitudinales (Amiot *et al.* 2004), el $\delta^{13}\text{C}_{\text{atmosférico}}$ es globalmente homogéneo, por lo tanto no varía necesariamente a lo largo de la latitud. A modo de ejemplo, podemos observar los valores obtenidos por Ghosh *et al.* (2001) en nódulos pedogenéticos de un mismo sitio en India, proviniendo de niveles de distintas edades, y entonces de distintas paleolatitudes, a saber el Pérmico medio (60°S de paleolatitud), el Triásico Medio (45°S de paleolatitud), y el Jurásico (25°S de paleolatitud). Mientras que el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ de la micrita de los nódulos oscila entre -7‰ y -5‰_{VPDB} en todo el material, su $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ presenta variaciones mucho más amplias comprendidas entre $+18\text{‰}$ y $+28\text{‰}_{\text{VSMOW}}$. Interpretaremos las diferencias de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ entre nuestro material y otros estudios a continuación.

En cuanto al $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$, datos fueron obtenidos en tres de los cuatro estudios en material de Sudáfrica (ver [Tabla 11](#)) (MacLeod *et al.* 2000; Botha *et al.* 2005; Rey *et al.* 2016) y en la presente tesis. Nuevamente, los datos de la Fm Chañares muestran un fuerte enriquecimiento en el isótopo pesado ^{18}O (promedio $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} = +21.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) comparado con los sitios sudafricanos (promedio $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} = +15.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$). Estos valores enriquecidos en ^{18}O de 5.8‰ en nuestro material traducen condiciones de mayor aridez en la Fm Chañares, que pueden ser en parte o totalmente debidas a un gradiente latitudinal (ver abajo) o en parte a un cambio climático global en la primera parte del Carniano. Siendo nuestros datos isotópicos de oxígeno los primeros reportados para el Triásico argentino, no los podemos comparar con otros materiales de la cuenca Ischigualasto – Villa Unión.

COMPARACIÓN DE LA FRACCIÓN FOSFÁTICA ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$)

En cuanto a la fracción fosfática de la bioapatita, medida tanto en nuestro material como en material sudafricano por Rey *et al.* (2016) (ver [Tabla 11](#)), se observa la misma tendencia que para la fracción carbonática, a saber un enriquecimiento en ^{18}O en el material de la Fm Chañares ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = +13.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) comparado con los sitios sudafricanos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = +10.3\text{‰}_{\text{VSMOW}}$). Sin embargo, la diferencia es menor (2.9‰) que en el caso de la fracción carbonática. Al igual que para el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$, esperamos valores más pesados a menor latitud, y veremos a continuación si el enriquecimiento en ^{18}O observado en la Fm Chañares es consistente con variaciones latitudinales esperadas.

INTERPRETACIÓN DE LAS DIFERENCIAS EN EL MARCO CLIMÁTICO DEL TRIÁSICO

$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ y el gradiente térmico latitudinal a lo largo del Triásico

El gradiente térmico continental latitudinal varía a lo largo de la historia de la Tierra y refleja cambios globales de temperatura, ellos mismos consecuencia de emisiones masivas de gases a través de actividad volcánica intensa, configuración de las masas continentales, y cambios en la circulación atmosférica y oceánica (Sellwood & Valdes 2006), a su vez dependiendo de la topografía, tanto marina como terrestre. La ausencia o presencia de hielo en los polos es otro condicionante del gradiente térmico latitudinal (*e.g.* Huber *et al.* 1995). El gradiente térmico continental actual es de $0.6^\circ\text{C}/\text{latitud}$ (Amiot *et al.* 2004), por lo tanto una diferencia de latitud de 15° definida entre los sitios sudafricanos y argentinos comparados acá corresponde a una diferencia de temperatura de 9°C . Amiot *et al.* (2004) publicaron una curva isotópica de agua meteórica a lo largo de la latitud para la actualidad ([Ec. 10](#)) que predice una diferencia de $\sim 7\text{‰}$ entre el agua meteórica a 45° y 60° de latitud. Siendo el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de vertebrados íntimamente relacionado con el $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica y con la temperatura, los mismos autores elaboraron otra ecuación permitiendo predecir el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ según la latitud, y una diferencia de $\sim 5\text{‰}$ se espera entre la bioapatita de latitudes de 45° y 60° respectivamente.

Gradientes térmicos y/o isotópicos para ciertas épocas de la historia de la Tierra fueron elaborados a partir del $\delta^{18}\text{O}$ en la bioapatita de vertebrados (Amiot *et al.* 2004), o estimados a partir de la temperatura de superficie del mar (TSM) en el ecuador, registrada en el $\delta^{18}\text{O}$ de invertebrados marinos (Trotter *et al.* 2015; Rey *et al.* 2017). Para el Triásico Inferior-Medio, Rey *et al.* (2017) consideran un gradiente de $0.4^\circ\text{C}/\text{latitud}$ (*i.e.*, 6°C de diferencia entre latitudes de 45° y 60°), pero mencionan hacerlo arbitrariamente, asumiendo un

gradiente térmico menos marcado que en la actualidad. Ese gradiente es similar al que Amiot *et al.* (2004) determinaron para el Cretácico Superior a partir de datos isotópicos en bioapatita ($\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$) de vertebrados homeotérmicos continentales. Esos autores elaboraron una ecuación relacionando el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ con la latitud (Ec. 10) para el Cretácico Superior, que permite predecir una diferencia de $\sim 3\text{‰}$ en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de vertebrados de 45° y 60° de latitud respectivamente. Ya que según Rey *et al.* (2017), el gradiente térmico latitudinal del Triásico Superior era parecido al gradiente establecido para el Cretácico Superior ($0.4^\circ\text{C}/^\circ\text{latitud}$), podríamos considerar tentativamente una diferencia similar de $\sim 3\text{‰}$ entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de latitud de 45° y 60° para el Triásico Superior.

Asumiendo que la TSM durante el Triásico Medio-Superior era intermedia entre la del Triásico Inferior y la actual, Rey *et al.* (2017) consideran un gradiente térmico latitudinal intermedio, es decir de $0.5^\circ\text{C}/^\circ\text{latitud}$, correspondiendo a una diferencia de temperatura de 7.5°C entre latitudes de 45° y 60° . Con la misma lógica, esperemos para el Triásico Medio-Superior una diferencia de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ entre latitudes de 45° y 60° intermedia entre la del Triásico Inferior (5‰) y la actual (3‰) es decir $\sim 4\text{‰}$.

Esos gradientes latitudinales del Triásico no están precisamente establecidos ya que derivan de múltiples suposiciones. Además, no toman en cuenta las fluctuaciones climáticas de menor escala temporal en las distintas épocas del Triásico. El Carniano en particular (edad de las rocas portadores de nuestros materiales) fue un período de cambios climáticos muy marcados, con un episodio cálido y húmedo en su segunda parte, culminando con el Evento Pluvial Carniano (Preto *et al.* 2010; Trotter *et al.* 2015). Sin embargo, ya que las variaciones de un gradiente térmico triásico al otro son limitadas, se pueden usar a modo indicativo para estimar un rango de valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ esperados en nuestro material, comparándolo con el material de Sudáfrica: en base a lo expuesto arriba, proponemos considerar una diferencia latitudinal de 3 a 4‰ en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ entre vertebrados homeotérmicos continentales del Triásico Medio-Superior ubicados en latitudes de 45° y 60° respectivamente. La Fm Chañares ocupaba una latitud más baja, por lo tanto esperamos un valor $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$, relativamente más pesado que en los sitios sudafricanos, en coherencia con los gradientes isotópicos latitudinales (Amiot *et al.* 2004; Rey *et al.* 2017). En los estudios comparados acá, el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ promedio llega a $+9.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ ($n = 23$) para Therapsida del Triásico Medio (60°S de paleolatitud) (Rey *et al.* 2016), mientras que nuestro material de Therapsida del Triásico Superior (45°S paleolatitud) tiene un valor $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ promedio de $+13.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ ($n = 17$), sin distinción de tejido. La diferencia entre los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de cada paleolatitud (3.7‰) es menor, pero cercana a la diferencia latitudinal de 4‰ estimada en el párrafo previo. Los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ medidos en el material de la Fm Chañares siendo cercanos a los esperados, indican *a priori* condiciones climáticas similares a aquellas estimadas a grandes rasgos para el Triásico Medio-Superior, es decir un clima predominantemente cálido y árido (Preto *et al.* 2010; Trotter *et al.* 2015), y no permiten por ahora inferencias más detalladas.

Esa primera comparación entre material de latitudes significativamente diferentes sienta las bases de un gradiente isotópico latitudinal a lo largo del Triásico a partir de bioapatita de vertebrados continentales. Una

curva isotópica latitudinal a partir del $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de vertebrados continentales permitiría afinar el entendimiento de las variaciones climáticas latitudinales, ya que el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ está vinculado con el $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica. Se necesitarán análisis suplementarios de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ en otros niveles de la cuenca Ischigualasto-Villa Unión y en material de otras paleolatitudes para reconocer tendencias climáticas a lo largo del Triásico.

$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ y el cambio climático del Carniano

Como previamente expuesto, el material estudiado se demarca de los estudios comparados por tener valores isotópicos globalmente más pesados, que pueden ser inducidos por la diferencia latitudinal de 15° en el caso del oxígeno. En bioapatita de organismos homeotérmicos bien preservada, se demostró que la diferencia entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de una misma muestra se mantiene entre 7 y 9‰ (Bryant *et al.* 1996; Iacumin *et al.* 1996). El enriquecimiento latitudinal en ^{18}O de los polos al ecuador, reflejado en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de vertebrados continentales homeotérmicos (Amiot *et al.* 2004), debería entonces manifestarse también en los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$. La diferencia entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ medido en material de Therapsida del Triásico Medio de Sudáfrica (+15.8‰_{vsMOW}, 60°S paleolatitud) y del Triásico Superior de la Fm Chañares (+21.8‰_{vsMOW}, 45°S paleolatitud) es de 6.0‰, con valores más pesados para la Fm Chañares, como es esperado. La diferencia entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ de paleolatitud 45° y 60° es mayor a la observada en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ (3.7‰), lo cual podría reflejar un cierto grado de alteración de una de las dos fracciones (o ambos) en el material en general.

La diferencia más notable entre los distintos estudios, sin embargo, reside en el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$, más pesado de ~6‰ en nuestro material (Fm Chañares) comparado tanto con el material de la cuenca del Karoo, así como con el de la Fm Ischigualasto, otra formación de la cuenca Ischigualasto-Villa Unión. El $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ no depende de la latitud y refleja la vegetación del sitio de estudio. Como mencionado previamente, los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ del material de la Fm Chañares, isotópicamente pesados, indican una vegetación sometida a un fuerte estrés hídrico bajo condiciones áridas, posiblemente agregado de una influencia de la actividad volcánica en la región. En cambio, el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ medido en los materiales de la cuenca del Karoo y de la Fm Ischigualasto refleja condiciones globalmente similares, y más húmedas que en la Fm Chañares. El enriquecimiento en ^{13}C observado en la Fm Chañares respecto a los otros estudios considerados alcanza los ~6‰. Mientras parte de este enriquecimiento puede ser explicado por actividad volcánica (France *et al.* 2014 observaron un enriquecimiento de hasta 3‰ en la vegetación expuesta a lluvia de cenizas), interpretamos que parte de ese enriquecimiento se debe a condiciones ambientales más áridas en la Fm Chañares (Carniano Inferior, ~235Ma) comparado con la Fm Ischigualasto (Carniano Superior, ~230) y la cuenca del Karoo (Triásico Inferior-Medio).

Dentro de la cuenca Ischigualasto-Villa Unión, esa diferencia isotópica atesta de un cambio climático mayor durante el Carniano, a saber una transición hacia condiciones más húmedas. Ese cambio climático a lo largo del Carniano es de escala global y fue atestado por cambios de flora, fauna, aporte siliciclástico y $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ en organismos marinos. Según datos $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ medidos en organismos marinos (Trotter *et al.* 2015), esa transición hacia condiciones más húmedas está acompañada por un calentamiento y culmina con el Evento Pluvial Carniano en el Carniano Superior. Por primera vez, esa transición hacia el episodio húmedo del Carniano, uno de los mayores cambios climáticos del Triásico Superior, se reporta a partir del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ de vertebrados continentales. Mientras que los datos palinológicos indican un clima transicional entre condiciones húmedas y áridas, los vertebrados de la Fm Chañares registraron en su $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ una señal ambiental árida, reflejo de las condiciones que prevaleían antes de la transición hacia el evento húmedo del Carniano.

RESUMEN CAPÍTULO 8.II.b. – DISCUSIÓN: TRIÁSICO: Comparación con otros estudios

La **comparación** global de nuestros datos del Triásico Superior de la **cuenca Ischigualasto-Villa Unión** (paleolatitud 45°S) con los del Triásico Inferior-Medio de la **cuenca del Karoo**, Sudáfrica (paleolatitud 60°S) reveló que:

- Los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ son isotópicamente más pesados en nuestro material que en los otros estudios.
- El **enriquecimiento en ^{18}O** , tanto en la fracción carbonática como fosfática se puede explicar por diferencias de **paleolatitud** entre nuestro sitio de estudio (45°S) y los sitios comparados (60°S) del Triásico Inferior y Medio.
- En cambio, el enriquecimiento en ^{13}C de nuestro material comparado con los otros estudios se puede explicar por condiciones climáticas de **mayor aridez** en la **Fm Chañares**.

Los valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ obtenidos en la presente tesis son los primeros para arcosauromorfos triásicos fuera de Sudáfrica, permitiendo comparaciones entre distintas paleolatitudes a nivel mundial. Asientan las bases para la elaboración de un gradiente latitudinal de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ para el Triásico.

Por otra parte, la comparación regional entre nuestros datos de la **Fm Chañares** (Carniano Inferior, ~235 Ma) y los de la **Fm Ischigualasto** (Carniano Superior, ~230 Ma), ambas depositadas en la cuenca Ischigualasto-Villa Unión, reveló:

- Un enriquecimiento marcado en ^{13}C en el material de la Fm Chañares, reflejando una vegetación sometida a un estrés hídrico, y por lo tanto condiciones de mayor aridez.
- Que esas condiciones áridas en la Fm Chañares coinciden con el período de máxima aridez previo al **cambio climático mayor del Carniano** hacia un ambiente más húmedo, culminando con el Evento Pluvial Carniano, y observado en otros *proxies* como en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de invertebrados marinos.

La comparación entre los valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ de la Fm Chañares y de la Fm Ischigualasto representa la primera evidencia isotópica del cambio climático del Carniano a partir de vertebrados continentales.

8. DISCUSIÓN

III. CRETÁCICO

a. Indicaciones de los análisis de DRX y FRX en muestras geológicas

FM LOS LLANOS Y FM CIÉNAGA DEL RÍO HUACO: DIFERENCIAS EN SU COMPOSICIÓN ELEMENTAL Y MINERALÓGICA

Los análisis de FRX y DRX en roca sedimentaria de la Fm Los Llanos y Fm Ciénaga del Río Huaco analizada vía FRX y DRX contienen globalmente los mismos elementos y minerales, con variaciones en las proporciones (ver Tablas 9 y 10). Relacionando los minerales determinados (DRX, cortes delgados) con los análisis elementales de FRX, podemos proponer fuentes minerales principales para los óxidos mayoritarios:

- SiO₂: cuarzo, feldespato, arcilla, mica y zeolita.
- Al₂O₃: feldespato, arcilla, mica y zeolita.
- CaO: plagioclasa, calcita, cemento carbonático.

En cuanto a los elementos minoritarios y trazas, están contenidos en:

- Fe₂O₃^t: arcilla, biotita, óxidos de hierro.
- MgO: arcilla, biotita.
- Na₂O: feldespato, arcilla, fragmentos líticos de roca magmática.
- K₂O: feldespato potásico, arcilla (ilita), biotita.
- MnO: arcilla, frecuentemente sustituyendo a Fe²⁺ en silicatos.
- P₂O₅: apatita (inclusive restos fósiles).
- TiO₂: óxidos de hierro-titanio (opacos), biotita.

En el caso de Tama y Sanagasta, el material detrítico de la roca sedimentaria proviene principalmente de granitos del entorno, Carbonífero inferior en el caso de Sanagasta (Grosse *et al.* 2009; Macchioli Grande 2019), y de granitoides de edad ordovícico en el caso de Tama (Galindo *et al.* 1997).

Diferentes provincias geológicas para la Fm Los Llanos y la Fm Ciénaga del Río Huaco

La composición elemental y mineralógica de las muestras de Sanagasta y Tama (Fm Los Llanos) presentan varias similitudes en sus componentes mayores (SiO₂, Al₂O₃, CaO, respectivamente feldespatos, calcita, cuarzo). La mayor diferencia reside en el alto contenido en CaO de algunas muestras de Sanagasta (>30% peso en SAN T2, SAN T3, SAN T5, SAN T7), que resulta probablemente de la actividad hidrotermal del sitio cuyo fluidos movilizaron iones Ca²⁺, como es sugerido por la presencia de cristales de calcita autigénicos de origen hidrotermal. En ambas localidades de la Fm Los Llanos, SiO₂ y CaO covarían claramente como compuestos principales. Adicionalmente, la zeolita se identificó en los DRX de Tama y Sanagasta, probablemente de origen hidrotermal.

Las muestras de la Quebrada de Santo Domingo (Fm Ciénaga del Río Huaco), con la excepción de QSD 1 (arenisca gris), corresponden a areniscas rojizas, indicativas de un alto contenido en hierro férrico (Fe_2O_3^t), también detectado en los análisis de FRX. El Fe_2O_3^t así como el Ti_2O están contenidos en parte en minerales opacos que se observan frecuentemente en los cortes petrográficos de QSD. Al tener una concentración de SiO_2+CaO globalmente menor a las rocas de la Fm Los Llanos, la mayoría de las rocas de QSD analizadas tienen mayores concentración de los otros óxidos como TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , diferenciándose claramente de Tama y Sanagasta en su composición química general e indicando zonas con fuentes de aporte y/o ambientes sedimentarios diferentes.

La muestra QSD 2 (arenisca rojiza) se destaca de las otras muestras de QSD por su contenido alto en MgO (4.3% peso) y CaO (12.8% peso), que corresponden al pico de dolomita identificado en los espectros de DRX así como en los análisis de isótopos estables de los huevos preservados en el mismo nivel. Una participación de yeso reciente, visible en formas de venas en el campo (ver Fig. 14C y D), no se descarta como fuente de CaO en estas rocas.

Es notable también el dominio de plagioclasa contra feldespato potásico en las muestras de arenisca rojiza de QSD, contrariamente a SAN y TAM donde ambas fases son identificadas. Los feldespatos potásicos se encuentran más bien en rocas ácidas, como por ejemplo el granito del complejo Huaco del cual se erosionó el material detrítico de la Fm Los Llanos en el sitio SAN (Grosse *et al.* 2009, Macchioli Grande *et al.* 2019). La presencia casi-exclusiva de plagioclasas en QSD indica un material de aporte más básico. En este sitio ubicado en Precordillera, es muy probable una influencia de rocas andesíticas, típicas del volcanismo andino relacionado con la orogenia andina que inició en el Cretácico (Oliveros *et al.* 2006). A pesar de la casi-ausencia de feldespato potásico a favor de las plagioclasa, el contenido en K_2O relativamente alto en las rocas de QSD (3.0% peso en promedio) sea un producto diagenético o derivado de una movilización tardía por fluidos. Las dos muestras en las cuales se identificaron feldespatos potásicos vía DRX (QSD 1 y QSD 5) (ver Tabla 10) son aquellas con el mayor contenido en K_2O (3.2 y 3.5% peso respectivamente).

Indicaciones de las arcillas

La ocurrencia de arcillas en todas las muestras es esperable como resultado de la alteración de aluminosilicatos como los feldespatos. Los dos grupos de arcillas presentes son ilitas y esmectitas, así como interestratificados ilita/esmectita en algunos casos (SAN 11, QSD 8). La total ausencia de kaolinita en nuestras muestras, típica de climas húmedos nuevamente nos permite orientar la interpretación del paleoclima hacia un régimen más bien árido o semiárido. La esmectita se encuentra en depósitos poco meteorizados y su neoformación requiere

condiciones de pH básico. Esta afinidad con pH altos la asocia generalmente a la alteración de material volcánico. Su alteración comprende la transformación hacia illita vía interstratificados illita/esmectita (I/S) (McKinley *et al.* 2002).

La presencia de nódulos pedogenéticos en los niveles portadores de huevo en Tama (Basilici *et al.* 2017) permite descartar un clima tropical o húmedo durante la nidificación de titanosaurios en la Fm Los Llanos. Los carbonatos del suelo suelen ser indicativos de regímenes climáticos con <750mm de precipitaciones por año (Cerling 1984).

Índices de alteración e indicaciones climáticas

En base a la movilidad (*i.e.* solubilidad) de los distintos elementos y entonces su comportamiento diferencial frente a la meteorización, se establecieron índices para determinar el grado de alteración química de las rocas siliciclásticas y paleosuelos. Como la tasa de meteorización está estrechamente vinculada con el régimen de precipitaciones, la composición química de una roca puede servir, a través de estos índices, como *proxy* paleoclimático. En este trabajo, usaremos dos índices desarrollados para paleosuelos: el CIA (*Chemical Index of Alteration*) y el CIW (*Chemical Index of Weathering*) (Nesbitt & Young 1982; Yan *et al.* 2010). Los usaremos únicamente en los resultados de FRX obtenidos en las muestras de roca sedimentaria del sitio de Tama (Fm Los Llanos), ya que la presencia de paleosuelos está bien atestada (Basilici *et al.* 2017), y que la roca no fue extensivamente impregnada por actividad hidrotermal como en el sitio de Sanagasta (Fiorelli *et al.* 2012). Además, las indicaciones climáticas derivadas de las rocas de Tama pueden razonablemente ser extrapoladas al sitio de Sanagasta, de la misma formación. En el sitio de QSD, no se encontró evidencias de campo a favor de la presencia de paleosuelos en los niveles portadores de fósiles.

El CIA está definido por Nesbitt & Young (1982) como:

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO * + Na_2O + K_2O)] * 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

donde CaO* corresponde al CaO presente en los minerales silicatos únicamente. En caso de tener un aporte considerable de CaO por carbonatos y/o fosfatos, es necesaria una corrección del valor CaO obtenido vía FRX. En nuestro caso, particularmente para el sitio hidrotermal de Sanagasta, existe un aporte significativo de carbonatos que requiere esta corrección. Para ello corregimos el CaO (mediante el valor P₂O₅ con la fórmula CaO* = mol CaO – mol P₂O₅ * 10/3) y comparamos el valor obtenido con el valor molecular de Na₂O (Yan *et al.* 2010). En silicatos, Na₂O y CaO tiene proporciones similares (McLennan 2013), entonces si el CaO* obtenido es menor al valor molecular de Na₂O, usamos el primer valor. En caso contrario, usamos directamente el valor molecular de Na₂O a modo de corrección para el CaO. En la casi totalidad de los casos (24 de 29) usamos el valor Na₂O. Por la

diferencia de movilidad entre Na_2O y CaO , esta corrección genera sesgos muy limitados en contextos de muy baja y muy alta meteorización (McLennan 2013).

Un valor CIA entre 45 y 55 corresponde a una roca no meteorizada (CIA de la corteza terrestre ~ 47), mientras que el valor 100 indica rocas fuertemente alteradas con los elementos alcalinos y alcalinotérreos totalmente lavados (McLennan 2013). En nuestras muestras, los valores CIA para rocas de Tama oscilan entre 50 y 58. Se puede entonces considerar una meteorización leve que caracteriza condiciones frías y/o áridas (Nesbitt & Young 1982; Yan *et al.* 2010).

El índice CIW corresponde al CIA menos K_2O y se estableció para compensar efectos no sistemáticos de la pedogénesis en el potasio (Yan *et al.* 2010):

$$CIW = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + CaO * + Na_2O)] * 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

Los valores obtenidos del índice CIW (61 a 70) son de aproximadamente 11 grados de magnitud superiores a aquellos obtenidos vía CIA, y corresponden a una meteorización leve (valores $CIW < 70$). Las precipitaciones medias anuales (PMA) calculadas a partir del índice CIA y la siguiente ecuación (Sheldon *et al.* 2002):

$$P = 221.12e^{0.0197*(CIA-K)} \quad (\text{Ec. 9})$$

resultan en valores de 787mm/año para TAM.

RESUMEN CAPÍTULO 8.III.a. – DISCUSIÓN: CRETÁCICO: Indicaciones de análisis de DRX y FRX

Los análisis de **DRX y FRX** fueron realizados casi exclusivamente en los niveles portadores de fósiles, ya que representan métodos complementarios de la presente tesis, y no dan cuenta entonces de tendencias a lo largo de la columna estratigráfica. Si bien nos permiten facilitar la interpretación de los resultados isotópicos, son indicativos y no deben ser considerados de forma aislada, en particular tratándose de las precipitaciones medias anuales. A partir de la roca portadora, pudimos determinar que:

- La casi-ausencia de feldespatos potásicos en las rocas de QSD indican una zona de aporte más básica que para TAM y SAN donde son sí abundantes.
- Las diferencias químicas y de facies entre la **Fm Los Llanos y Fm Ciénaga del Río Huaco** se deben mayoritariamente a zonas de aporte diferentes coincidentes con **ambientes geológicos distintos**: región cercano al arco andino para el sitio QSD y de antepaís para las restantes (TAM y SAN).
- Se identificó **dolomita** en una muestra de **QSD** (QSD 2), que nos lleva a ser cautelosos a la hora de interpretar resultados isotópicos del subsitio correspondiente (QSD Sur), ya que se trata de un mineral carbonático con un factor de fraccionamiento isotópico distinto a la calcita. La presencia de dolomita en una muestra considerada calcítica puede resultar en valores isotópicos incoherentes.
- La ausencia de arcillominerales del grupo de la illita determinada por DRX indica un **ambiente árido o semiárido** en los tres sitios cretácicos (TAM, SAN y QSD).
- Los índices de alteración (CIA y CIW) calculados a partir de resultados de FRX indican un clima frío y/o árido para la localidad de TAM (Fm Los Llanos).
- Tazas de precipitaciones entre 758 y 787mm/año fueron calculados a partir de la Ec. 9 para los niveles portadores de huevos de titanosaurios del sitio de Tama.

8. DISCUSIÓN

III. CRETÁCICO

b. Valores isotópicos esperados y variaciones

Una etapa importante a la hora de estimar el grado de preservación de la señal isotópica en material fósil es la comparación de los valores obtenidos con valores esperados. Estos últimos se infieren comúnmente a partir de los rangos obtenidos en organismos actuales: vertebrados en general, organismos aparentados (aquí cocodrilos y aves) y/o de fisiología similar (principalmente en cuanto a su estrategia de termorregulación). En esta sección, determinamos rangos de valores esperados tanto en el material fósil en sí como en los parámetros ambientales derivados, que representan una primera aproximación paleoambiental. La comparación entre valores esperados y valores efectivamente obtenidos se discute en los próximos capítulos.

OBSERVACIONES GENERALES

Amiot *et al.* (2004) desarrollaron ecuaciones relacionando el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$ con la latitud en base a mediciones actuales, para predecir parámetros climáticos globales:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}} = -0.0058L^2 + 0.1172L - 3.321 \quad (\text{Ec. 10})$$

y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$ con la temperatura media anual:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}} = (0.49 \pm 0.03)T - (14.18 \pm 0.52) \quad (\text{Ec. 11})$$

donde L es la latitud, T la temperatura media anual en °C, y donde el $\delta^{18}\text{O}$ está dado en ‰_{VS_{MOW}}. En el Cretácico Superior en latitud baja, el clima era globalmente comparable al de hoy (Zhang *et al.* 2019), por lo tanto se pueden usar las ecuaciones Ec. 10 y Ec. 11 para estimar parámetros paleoclimáticos en nuestros tres sitios cretácicos (SAN, TAM y QSD).

Vía la ecuación Ec. 10, calculamos un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$ en la paleolatitud de QSD (33°S), SAN (34°S) y TAM (35.5°S) de -5.8‰, -6.0‰ y -6.5‰_{VS_{MOW}} respectivamente. Las paleolatitudes fueron calculadas vía el calculador desarrollado por van Hinsbergen *et al.* (2015). Estos valores de agua meteórica están comprendidos en el rango calculado para un sitio de nidificación de titanosaurio del Cretácico Superior (-7.5‰ a -5.0‰_{VS_{MOW}}) de la Fm Tremp (Pirinos del sur, alrededor de 30°S de paleolatitud) (Riera *et al.* 2013). Aplicando la ecuación Ec. 11 con cada valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$ calculado, obtenemos una temperatura media anual de +17.2°C para QSD, +16.9°C para SAN y +15.7°C para TAM.

A PARTIR DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL CARBONATO

En cada sitio, asumimos que las cáscaras de huevo pertenecen a un mismo taxón de titanosaurios. Por lo tanto, esperamos que su composición isotópica respectiva (si prístina) esté comprendida en un mismo rango, ya que reflejaría condiciones paleoambientales, paleoecológicas y paleofisiológicas comparables. Considerando un enriquecimiento en ^{13}C de 16‰ relativamente a la dieta (Tütken 2011) compuesta mayoritariamente por plantas C3 ($\delta^{13}\text{C} = -28$ a $-20\text{‰}_{\text{VPDB}}$ en el Mesozoico), esperamos un $\delta^{13}\text{C}$ comprendido entre -12 y -4‰_{VPDB} para cáscaras de huevo no alteradas producidas por un vertebrado herbívoro. El $\delta^{13}\text{C}$ del carbonato estructural de la bioapatita refleja la dieta de la misma forma que las cáscaras de huevo (Kohn 2010), y se esperan valores en el mismo rango para material esquelético (dientes y hueso) no alterado. Cabe contemplar que la bioapatita representa un valor promedio menos restringido en el tiempo que las cáscaras de huevo, lo cual puede generar diferencias entre valores obtenidas por el material esquelético y oológico.

Por otro lado, esperamos valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ comprendidos en el amplio rango medido en huevos de aves actuales ($+8.5$ a $+32.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Lazzerini *et al.* 2016) (ver [Tabla 3](#)). Análisis isotópicos previos en cáscaras de huevo de titanosaurio consideradas bien preservadas (Riera *et al.* 2013; Eagle *et al.* 2015) resultan en valores isotópicos que caen en ese rango, y nos permiten acotar los valores esperados para huevos de titanosaurio específicamente: $\delta^{13}\text{C}$ entre -15 y $-6.3\text{‰}_{\text{VPDB}}$, y $\delta^{18}\text{O}$ entre $+26.5$ y $+32.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (ver también Lazzerini *et al.* 2016). En cuanto a la fracción carbonática en la bioapatita, encontramos una sola referencia de comparación (Domingo *et al.* 2015) con mediciones en diente de titanosaurio. El material viene de un sitio del Cretácico Superior a 31°S de paleolatitud y brindó un $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ esmalte de $+29.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ y un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ esmalte de $-10.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$, de acuerdo con el rango medido en huevos de titanosaurios.

El agua corporal de las aves actuales tiene un rango $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ de -7.5 a $+1.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (Lazzerini *et al.* 2016) (ver [Tabla 3](#)). Sin embargo, es interesante notar que los valores obtenidos para el agua corporal de titanosaurios vía análisis de clumped isotopes en material oológico bien preservado llegan a un promedio de $+5.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (Eagle *et al.* 2015), mucho más alto que aquello medido en aves actuales. Esta diferencia notable no ha sido discutida aún en la literatura. El $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ se refleja potencialmente tanto en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ como en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ y se puede calcular vía ecuaciones de fraccionamiento entre agua y calcita o entre agua y fosfato. En animales actuales, se observa un enriquecimiento de 3.3‰ (mamíferos) o entre 4 y 8‰ (aves terrestres) en el agua corporal respecto al agua ingerida (ver [Tabla 3](#)) (Amiot *et al.* 2006, Lazzerini *et al.* 2016).

A PARTIR DEL FOSFATO

En cuanto a análisis en bioapatita de titanosaurios, existen muy pocos datos en la literatura, probablemente debido a la escasez de dientes de saurópodos en el registro fósil. Amiot *et al.* (2004) notaron que el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de los vertebrados actuales variaba en función de la latitud, al igual que el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$. Observaron un enriquecimiento en ^{18}O relativo de 21.9‰ en promedio comparado el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$. En base a datos isotópicos en material fósil del Cretácico Superior, establecieron una ecuación relacionando la paleolatitud con el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ del esmalte de vertebrados fósiles, inclusive una ecuación elaborada específicamente para estimar el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ de dinosaurios cretácicos (Ec. 12):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4 \text{ dinosaurios}} = -0.22L + 26.52 \quad (\text{Ec. 12})$$

Esta ecuación resulta en una curva menos pronunciada que aquella basada en vertebrados actuales, y refleja el hecho de que el gradiente térmico latitudinal era más débil en épocas geológicas *greenhouse* (Zhang *et al.* 2019). La ecuación Ec. 12 predice un valor $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4 \text{ esmalte}}$ alrededor de +19.3‰_{oVSMOW} para bioapatita de dinosaurio proveniente de la paleolatitud de QSD (33°S), el único sitio cretácico del presente trabajo con registro de diente. Los pocos datos isotópicos en dientes de titanosaurio de paleolatitudes de ~30° disponibles en la literatura aproximan nuestro valor $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4 \text{ esmalte}}$ (+18.8‰_{oVSMOW}, Amiot *et al.* 2004, 2006; +20.9‰_{oVSMOW}, Domingo *et al.* 2015). Para terópodos, los valores obtenidos en materiales de paleolatitud comparable (Fm Villalba de la Sierra, España, Cretácico Superior) varían entre +18.7 y +22.6‰_{oVSMOW} (Domingo *et al.* 2015).

DE LAS VARIACIONES OBSERVADAS EN CÁSCARAS DE HUEVO DE TITANOSAURIO

En ambos subsitios de QSD (QSD Norte y QSD Sur), es llamativa la variación de composición isotópica para muestras de un mismo huevo o una misma acumulación de huevos (*e.g.* muestras LL-103a–c, LL-108a–g, LL-111a–c, LL-124a–c) (ver Tabla 5). Esta variación puede ser debida a alteración diferencial entre los diferentes fragmentos de cáscara seleccionados que pueden contener más o menos calcita secundaria. Al ser tan pequeño el volumen de muestra necesario para análisis clásicos de isótopos estables en carbonato (50µg de carbonato), existe la probabilidad de medir unos granos de polvo correspondiente mayoritariamente a un relleno de poros y no a la cáscara pristina. Diferencias entre cáscaras de una misma acumulación también pueden ser debidas a

efectos vitales relacionados con la formación de los huevos que genera un enriquecimiento progresivo de ciertos isótopos en los fluidos corporales. Pokrovskaya *et al.* (2011) demostraron que en el ave barnacla cariblanca (*Branta leucopsis*), el $\delta^{18}\text{O}$ aumenta de $0.95 \pm 0.19\text{‰}$ del primer al último huevo, mientras que el $\delta^{13}\text{C}$ tiende a disminuir, de $0.74 \pm 0.21\text{‰}$ en promedio. Estos mismos autores imputaron esas tendencias a una pérdida de agua por un lado (enriquecimiento en ^{18}O), y a una modificación progresiva de la fuente de carbono usada para la mineralización de los huevos por otro lado, que pasa de la dieta a la descomposición de grasas (empobrecimiento en ^{13}C). Desconocemos los procesos fisiológicos ocurriendo durante la formación de huevo de titanosaurios, pero no podemos destacar que parte de la variación observada en la composición isotópica de nuestro material sea debida a procesos similares.

Por otro lado, una vez formada la cáscara, su composición isotópica no sufre cambios significativos durante la incubación, al menos en la gaviota reidora (*Larus ridibundus*), a pesar del crecimiento del embrión y del uso que hace de la cáscara como fuente de calcio (Maurer *et al.* 2011). Esta última observación reitera el potencial del material oológico como *proxy* paleoambiental en estudios de isótopos estables, independientemente del estado de incubación del material analizado.

RESUMEN CAPÍTULO 8.III.b. – DISCUSIÓN: CRETÁCICO: Valores isotópicos esperados y variaciones

Ecuaciones preexistentes y comparaciones con organismos actuales nos permitieron calcular, respectivamente estimar, valores esperados en nuestro contexto:

- $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteorica}}$ de **-5.8‰**, **-6.0‰** y **-6.5‰_{vSMOW}** en la paleolatitud de QSD (33°S), SAN (34°S) y TAM (35.5°S) respectivamente (Ec. 10).
- **Temperatura media anual** de **+17.2°C** para QSD, **+16.9°C** para SAN y **+15.7°C** para TAM (Ec. 10 y Ec. 11).
- $\delta^{13}\text{C}_{\text{cáscara de huevo}}$ comprendido entre **-12** y **-4‰_{vPDB}** para vertebrados, en base a una vegetación C3 (Tütken 2011), con valores $\delta^{13}\text{C}$ entre **-15** y **-6.3‰_{vPDB}** y $\delta^{18}\text{O}$ entre **+26.5** y **+32.5‰_{vSMOW}** para titanosaurios específicamente (Riera *et al.* 2013; Eagle *et al.* 2015).
- **Enriquecimiento en ^{18}O entre 4 y 8‰** del **agua corporal** respecto al agua ingerida por los titanosaurios, similar al enriquecimiento observado en avestruces (Lazzerini *et al.* 2016).
- $\delta^{18}\text{O}_{\text{bioapatita}}$ de **+19.3‰_{vSMOW}** a la paleolatitud de QSD (33°S) (Ec. 12).

8. DISCUSIÓN

III. CRETÁCICO

c. Fm Los Llanos

PRESERVACIÓN DE LA SEÑAL ISOTÓPICA Y POTENCIAL DE RECONSTRUCCIÓN PALEOAMBIENTAL

En los dos sitios de la Fm Los Llanos considerados en la presente tesis – Tama (TAM) y Sanagasta (SAN) – tanto el aspecto macroscópico como microscópico (cortes delgados, MEB) de las cáscaras de huevo de titanosaurio indican un material alterado, en su mayor parte silicificado y/o recristalizado por calcita (Fig. 23). Análisis de EDX corroboran que la sílice compone la mayor parte de las cáscaras, mientras que análisis de CL confirman la alteración de la microestructura biogénica y la naturaleza secundaria de la calcita. En las páginas siguientes, dos láminas dan cuenta del estado de preservación de las muestras de SAN (Fig. 24) y TAM (Fig. 25).

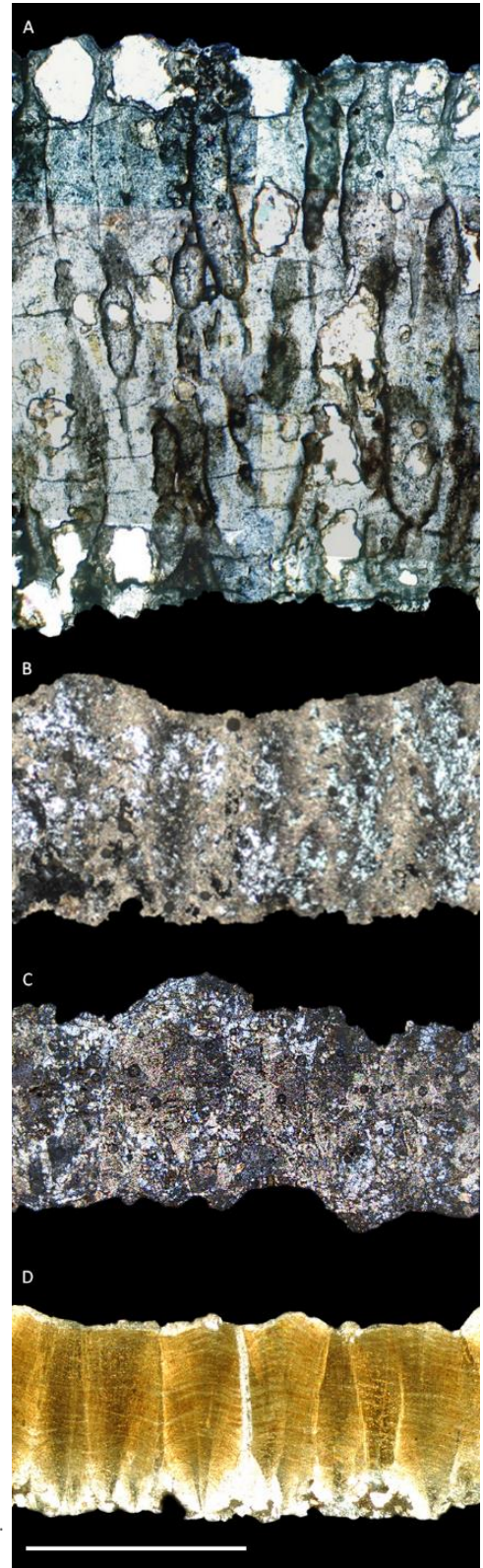


FIG. 23: Cortes petrográficos (nicoses cruzados) de cáscaras de huevo de titanosaurio mostrando el estado más común de preservación de cada sitio de estudio. A) Sanagasta (Fiorelli 2012). B) Tama. C) Quebrada de Santo Domingo, subsitio Sur. D) Quebrada de Santo Domingo, subsitio Norte. Escala = 2mm.

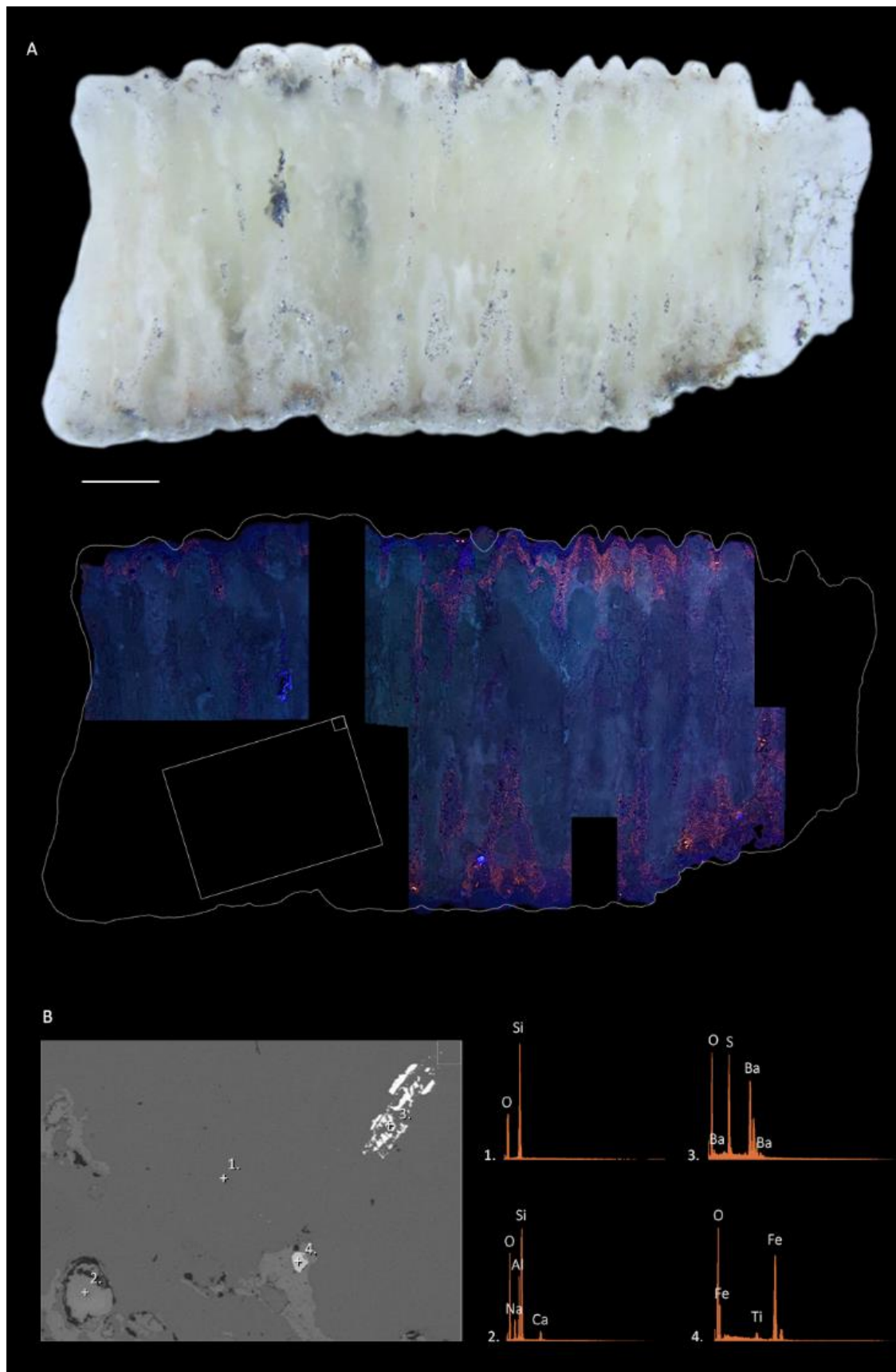


FIG. 24: Análisis de preservación de las cáscaras de huevo de titanosaurio de SAN vía análisis CL y EDX.

A) Fotografía de una cáscara pulida (arriba), e imagen CL correspondiente (abajo), con la ubicación de la zona de análisis EDX. No se observan líneas de crecimiento.

B) Análisis EDX con la ubicación de los puntos de análisis y los espectros resultantes. La cáscara está en gran parte silicificada y notamos la presencia de bario, probablemente en forma de barita. Escala = 1mm.

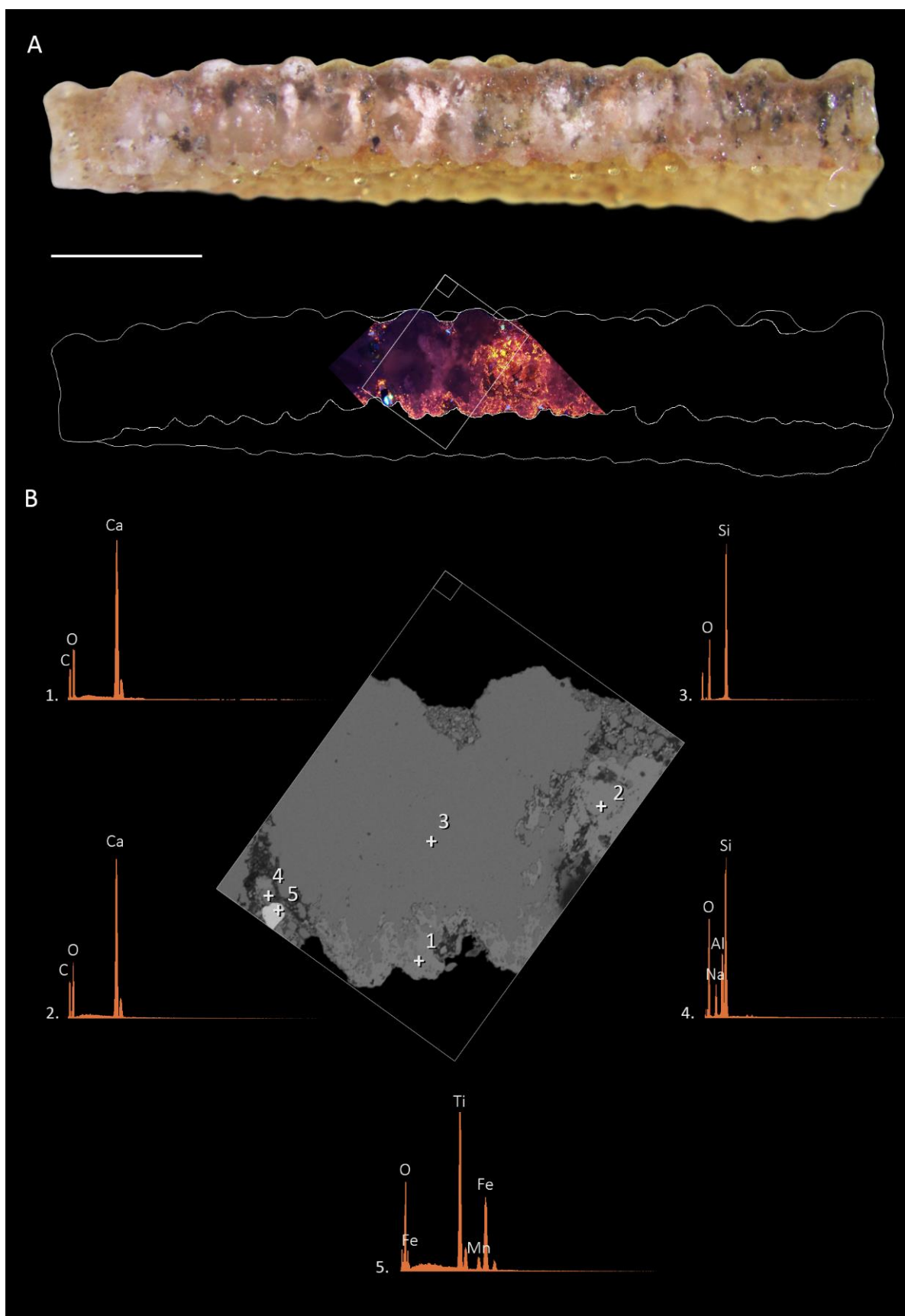


FIG. 25: Análisis de preservación de las cáscaras de huevo de titanosaurio de TAM vía análisis CL y EDX. A) Fotografía de una cáscara pulida (arriba), e imagen CL correspondiente (abajo), con la ubicación de la zona de análisis EDX. No se observan líneas de crecimiento. B) Análisis EDX con la ubicación de los puntos de análisis y los espectros resultantes. La cáscara está en gran parte silicificada. Escala = 1mm.

Globalmente, los resultados isotópicos también apuntan a un reseteo de la composición isotópica original de las cáscaras por diagénesis, o al menos una alteración extensa, con valores similares para las muestras oológicas ($\delta^{13}\text{C} = -9.6$ a $-7.6\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +25.1$ a $+31.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 36$) y geológicas (nódulos pedogenéticos, roca sedimentaria, cristales de calcita: $\delta^{13}\text{C} = -10.0$ a $-6.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +22.4$ a $+26.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 55$) (Fig. 26).

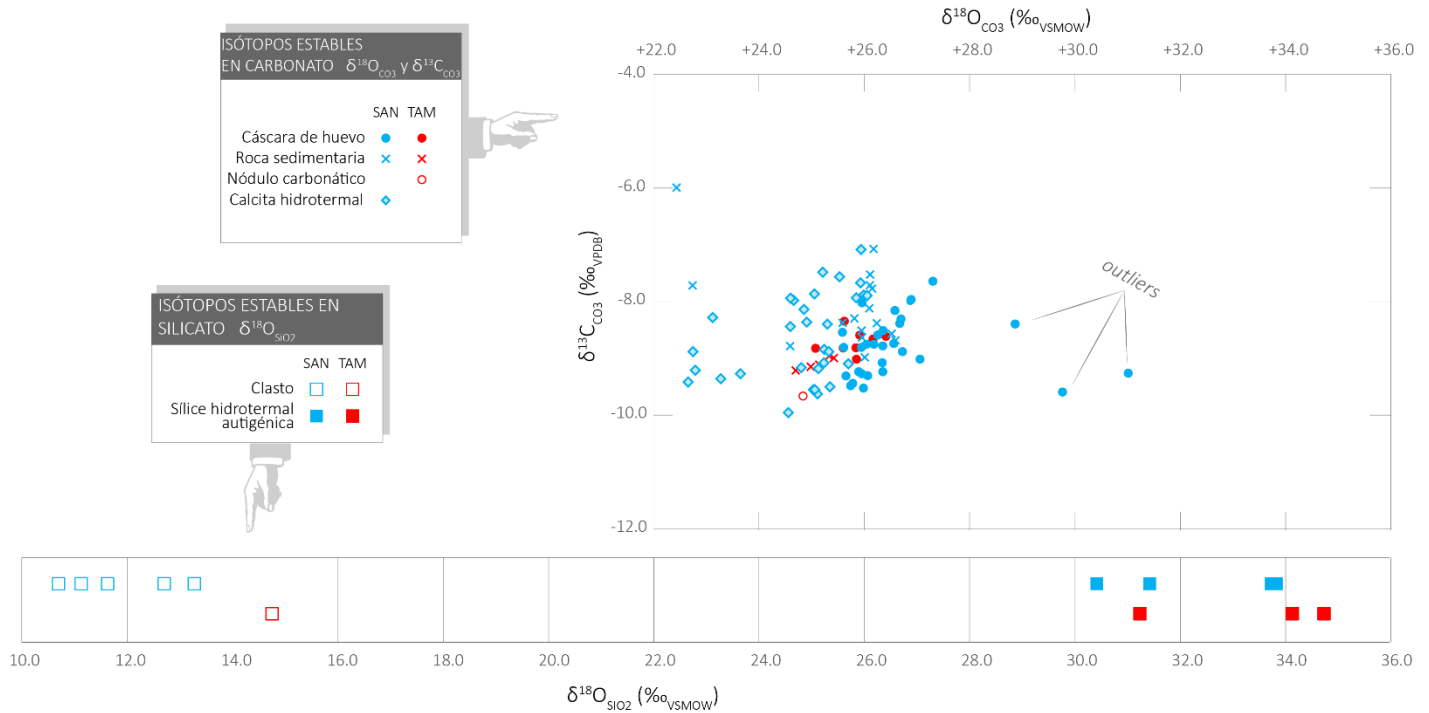


FIG. 26: Comparación de los resultados de análisis de isótopos estables clásicos en carbonato y sílice para la Fm Los Llanos (sitios de SAN y TAM).

Esperamos valores $\delta^{18}\text{O}$ más pesados para las cáscaras, comparado con los restantes materiales analizados, que reflejarían el enriquecimiento isotópico en ^{18}O entre agua ingerida y agua corporal inducido por efectos vitales en vertebrados (de $+3.3\text{‰}$ en mamíferos, y hasta $+8\text{‰}$ en aves actuales: Amiot *et al.* 2006, Lazzarini *et al.* 2016) (ver Tabla 3). Si bien se observa una leve tendencia hacia valores más pesados para las muestras oológicas de SAN comparado con el material geológico, el *offset* es mucho menor al esperado para la mayoría de las muestras. Esa discreta tendencia hacia valores $\delta^{18}\text{O}$ más pesados para las cáscaras probablemente refleja la dirección hacia valores prístinos (Fig. 26), lo cual coincide con valores $\delta^{18}\text{O}_{\text{cáscara}}$ publicados para titanosaurios ($+26.0\text{‰}$ y $+32.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Folinsbee *et al.* 1970; Erben *et al.* 1979; Riera *et al.* 2013; Eagle *et al.* 2015). En SAN, tres muestras oológicas (LL-115b, LL-118b, LL-130b) llamadas *outliers* se destacan del resto de las muestras por su rango de valores $\delta^{18}\text{O}$: de $+28.9$, $+29.8$ y $+31.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ respectivamente, contra $+25.1$ a $+27.3\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ para las demás muestras (Fig. 26). Uno de esos *outliers* (LL-130b) fue analizado vía *clumped isotopes*, y se destaca

claramente de las dos otras muestras oológicas analizadas (LL-119a y LL-122b) en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua original}}$ derivado de su $\Delta 47$: +4.2‰_{VSMOW} para LL-130b, contra -0.6‰_{VSMOW} para las demás muestras (ver Tabla 6).

Tanto en TAM como en SAN, la extensa recristalización de las muestras oológicas (ver Fig. 24 y 25), inclusive de los *outliers*, así como la general similitud isotópica entre huevos y material geológico, sugieren que los valores isotópicos de las cáscaras están fuertemente alterados. Por esta razón no haremos inferencias paleoecológicas, paleoambientales ni paleofisiológicas a partir del material oológico del sitio de SAN.

A pesar de la mala preservación isotópica de las cáscaras de huevo de SAN, se pueden usar los cristales autigénicos de origen hidrotermal como indicadores de parámetros paleoambientales locales, considerando la hipótesis de uso activo del calor hidrotermal para la incubación de los huevos propuestas en trabajos previos (Grellet-Tinner & Fiorelli 2010; Fiorelli 2012; Fiorelli *et al.* 2012). En la sección Caracterización de los fluidos hidrotermales en Sanagasta, a continuación, calculamos temperaturas de precipitación y $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua hidrotermal}}$ derivados de la calcita hidrotermal, en este caso particular estrechamente vinculados con la incubación de los huevos.

En cuanto al $\delta^{13}\text{C}$ de los nódulos pedogenéticos, esperamos valores comprendidos entre -12 y -4‰_{VPDB} considerando una vegetación puramente C3 y un factor de enriquecimiento de +16‰ entre $\delta^{13}\text{C}_{\text{vegetación}}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{nódulos pedogenético}}$ (Cerling & Quade 1993). En TAM, los nódulos pedogenéticos presentan valores que caen en ese rango ($\delta^{13}\text{C} = -9.7\text{‰}_{\text{VPDB}}$ para TAM, n = 1), y no tenemos reserva en usarlos para inferencias paleoambientales a continuación.

TEMPERATURA AMBIENTAL

Hays & Grossman (1991) elaboraron una ecuación para calcular la temperatura del interior de los continentes a partir de la composición isotópica de cementos calcíticos de origen meteórico:

$$T_{\text{inland}} = 17.8 \pm 16.2 * [-0.572 - 0.1233 * (\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} + \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})]^{1/2} \quad (\text{Ec. 13})$$

donde T es dada en °C, $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3}$ en ‰_{VPDB}, $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ en ‰_{VSMOW}, y sw es el agua marina. Se considera un agua marina de composición $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}} = -1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en el Cretácico, *i.e.* más liviana que hoy en día, debido a la ausencia de hielo en los polos (Shackleton & Kennett 1976). Los autores de la ecuación se basaron en la siguiente observación: el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica (al origen de los cementos calcíticos) disminuye a medida que disminuye la

temperatura ambiental y aumenta la latitud. Por el signo del factor ± 16.2 , la ecuación brinda dos resultados y el valor adecuado se selecciona por conocimiento previo del paleoclima. A partir del material del sitio TAM, obtenemos un valor mínimo de $+9^{\circ}\text{C}$, y máximo de $+26^{\circ}\text{C}$ a partir del nódulo pedogenético ($n = 1$) y la roca sedimentaria ($n = 5$).

En el capítulo Antecedentes, aclaramos que entre 0 y 30° de latitud, el clima en el Cretácico Superior no era significativamente distinto al actual, a pesar de tener temperaturas más altas al nivel global. A la paleolatitud de los sitios de Los Llanos (35°S), no esperamos entonces temperaturas significativamente distintas a las actuales. Hoy en día, en latitudes alrededor de 35° , la temperatura media anual (TMA) de invierno varía entre $+5$ y $+13^{\circ}\text{C}$, y la de verano entre $+20$ y $+30^{\circ}\text{C}$, según la localidad (ver Fricke & O'Neil 1999). Tanto el valor mínimo como máximo calculado a partir de los cementos de TAM entran en esos rangos y parecen valores válidos de temperatura media anual, según en qué temporada se formaron los cementos. Los análisis de *clumped isotopes* en los nódulos pedogenéticos resultan en temperaturas de precipitación de $+36^{\circ}\text{C}$ para TAM, sugiriendo a una formación durante la temporada cálida. Esos valores nos permiten seleccionar la temperatura máxima (26°C) calculada con la ecuación Ec. 13 como la temperatura ambiental a la cual se formaron los cementos calcíticos. Según los modelos climáticos para el Cretácico Superior (Sellwood & Valdes 2006), las precipitaciones eran limitadas en el interior del continente y se concentraban más bien en los océanos. En esos modelos globales, no se observan grandes diferencias de cantidad de precipitación entre invierno y verano como es el caso hoy en día en la zona de estudio (Sellwood & Valdes 2006).

Estos valores son significativamente más altos que la temperatura estimada para el sitio de TAM vía la Ec. 10 a partir de su paleolatitud ($+16^{\circ}\text{C}$ respectivamente). Esa diferencia probablemente refleje un sesgo en la ecuación Ec. 13 hacia la estación cálida cuando se formaron los cementos calcíticos de los nódulos y la roca sedimentaria, mientras que la Ec. 10 se basa en la paleolatitud únicamente, y refleja entonces condiciones promedio anuales.

CARACTERIZACIÓN DE LOS FLUIDOS HIDROTÉRMICOS EN SANAGASTA

Composición isotópica y temperatura de los fluidos hidrotermales

Los fluidos hidrotermales pueden tener un origen tanto magmático como meteórico, origen que puede ser detectable en la señal isotópica de los cristales de calcita. En efecto, si bien el rango del $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica es muy amplio (-40 a $+5.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) debido a un abanico diverso de condiciones de evaporación/precipitación en los distintos microambientes, el del agua magmática está confinado entre $+5.7$ y $+10\text{‰}_{\text{VSMOW}}$

(Sheppard 1986, en Baatartsogt *et al.* 2007) (ver Fig. 30). En el caso de SAN, los cristales de calcita hidrotermal tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ (+22.7 a +26.1‰_{vSMOW}) indicando un origen típicamente meteórico, sugiriendo un sistema hidrotermal con infiltración del agua de lluvia en el sustrato, calentamiento de esta última en profundidad y ascensión por convección térmica a lo largo de fallas preexistentes. En este proceso, la composición isotópica del agua meteórica que se infiltra en el sustrato se modifica de distintas formas (hervor, mezcla con fluidos de otra composición, intercambio con la roca de caja, etc.) (Sturchio *et al.* 1990). Más largo el tiempo de residencia del agua en la roca, más probable la alteración de su composición isotópica original. Los minerales de la roca de caja más sujetos a influenciar el $\delta^{18}\text{O}$ del agua de infiltración son los feldespatos, cuya tasa de intercambio isotópico del oxígeno es la más rápida (Sturchio *et al.* 1990). Así pues, la composición isotópica de los cristales hidrotermales de SAN probablemente refleje la del agua meteórica después de un enriquecimiento en el isótopo pesado ^{18}O debido a su circulación en la roca subyacente. La caracterización meteórica de los fluidos hidrotermales permite cuestionar una hipótesis previa (Fiorelli *et al.* 2012), según la cual el sistema hidrotermal de Sanagasta fue inducido por un pulso magmático a gran escala (ciclo gondwánico, Cretácico Inferior). En base a esa hipótesis, se propuso una edad cretácica temprana para los depósitos de la Fm Los Llanos en la localidad de Sanagasta (Fiorelli *et al.* 2012), antes de considerarlos de edad cretácica tardía en base a correlaciones con la localidad de Tama (Carignano *et al.* 2013; De Sosa Tomas *et al.* 2017) (ver Antecedentes – Sitios de estudio). Nuestros resultados ponen en duda tanto una fuente magmática de los fluidos hidrotermales – que resultaría en composiciones isotópicas de los cristales hidrotermales mucho mayores a los valores medidos (Sheppard 1986, en Baatartsogt *et al.* 2007) – como la edad cretácica temprana propuesta por Fiorelli *et al.* (2012), sin embargo ya abandonada en publicaciones subsecuentes.

El $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua hidrotermal}}$ así como la temperatura de precipitación de los cristales de calcita hidrotermal derivados de su $\Delta 47$ muestran variaciones que traducen heterogeneidades en sus temperaturas de superficie. Las cuatro muestras de calcita analizadas en su $\Delta 47$ brindan un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua hidrotermal}}$ entre -3.0 y $-0.7\text{‰}_{\text{vSMOW}}$ y una temperatura de precipitación entre $+33$ y $+39^\circ\text{C}$. Calculamos temperaturas de precipitación similares a partir de los análisis clásicos de isótopos estables usando un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua hidrotermal}}$ de $-1.7\text{‰}_{\text{vSMOW}}$ (promedio de los valores obtenidos vía $\Delta 47$) en las ecuaciones de fraccionamiento entre calcita y agua de Kim & O'Neil 1997:

$$1000\ln\alpha(\text{calcita} - \text{agua}) = 18.03 (10^3 T^{-1}) - 32.42 \quad (\text{Ec. 14})$$

y entre cuarzo y agua de Sharp *et al.* (2016):

$$1000\ln\alpha(\text{cuarzo} - \text{agua}) = \frac{4.2 \cdot 10^6}{T^2} - \frac{3.3 \cdot 1000}{T} \quad (\text{Ec. 15})$$

con la temperatura (T) dada en grados Kelvin. Las temperaturas de precipitación obtenidas vía esas dos ecuaciones oscilan entre $+28$ y $+48^\circ\text{C}$ para la calcita, y entre $+30^\circ\text{C}$ y $+43^\circ\text{C}$ para la sílice. Usando el rango de

temperatura de precipitación de la calcita hidrotermal calculado vía su $\Delta 47$ (+33 a +39°C) en las mismas ecuaciones (Ec. 14 y Ec. 15), deducimos un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua hidrotermal}}$ entre -4.1 y +0.4‰_{VSMOW} para la calcita y entre -4.2 y +0.6‰_{VSMOW} para la sílice. Esos rangos de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua hidrotermal}}$ similares a aquellos medidos vía el $\Delta 47$ de la calcita (-3.0 y -0.7‰_{VSMOW}) sugiere por un lado que todos los cristales precipitaron a partir de un rango de temperatura relativamente acotado (aproximadamente de +30 a +45°C), y por otro lado que existían variaciones en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua hidrotermal}}$. Esas variaciones son esperables ya que la precipitación de cada cristal favorece al isótopo pesado ^{18}O , lo cual modifica sucesivamente el $\delta^{18}\text{O}$ del fluido restante que se vuelve progresivamente más liviano. Ya que la calcita y la sílice requieren diferentes condiciones de pH para precipitar, el sistema pudo pasar sucesivamente de ácido a básico de manera dinámica, la precipitación de una especie generando el cambio de pH necesario a la precipitación de la otra especie, y así sucesivamente (e.g. Bustillo 2010).

Globalmente, todas nuestras mediciones indican que los cristales tanto de silicato como de calcita de SAN se formaron en un sistema hidrotermal de baja temperatura (de ~+30 a +45°C en superficie). Nuestros análisis permiten acotar el rango de temperatura originalmente propuesto (de +35 a +80°C) por Fiorelli *et al.* (2012) en base a la morfología de los cristales.

El calor hidrotermal como calor de incubación en titanosaurios

Un sistema hidrotermal con una temperatura entre 30 y 45°C en superficie coincide con la temperatura necesaria para la incubación de huevos de titanosaurios, al menos en una visión actualista y comparando con las temperaturas de incubación conocidas para aves recientes (e.g. de +33°C a +37°C en avestruces, Cooper 2001; de +30°C a +38°C en megápodos, Göth 2007) o calculadas para dinosaurios (e.g. 35-40°C en oviraptóridos, Amiot *et al.* 2017). A partir de los análisis isotópicos realizados en SAN, si bien no pueden confirmar el uso activo del calor hidrotermal por los dinosaurios en forma directa, tampoco permiten descartar esa hipótesis. En base al $\delta^{18}\text{O}$ de los cristales hidrotermales, rechazamos temperaturas superficiales de hidrotermalismo mayores previamente propuestas (hasta +80°C) (Fiorelli *et al.* 2012), las cuales hubieran comprometido la hipótesis de una actividad hidrotermal y reproductiva sincrónica.

RESUMEN CAPÍTULO 8.III.c. – DISCUSIÓN: CRETÁCICO: Fm Los Llanos

En base a las composiciones isotópicas del material de estudio de la **Fm Los Llanos**, determinamos que:

- El **material oológico no conservó** su señal isotópica original, como fue sugerido por su mal estado de preservación atestado vía otros métodos (cortes delgados, CL, EDX).
- Las **tres cáscaras** de huevo de **SAN (outliers)** que se destacan por su $\delta^{18}\text{O}$ mayor al resto de las muestras oológicas representan muestras parcialmente preservadas. Sugieren que la diagénesis tiende a disminuir el $\delta^{18}\text{O}$ original del material oológico.
- Los **fluidos hidrotermales de SAN** son responsables de la **alteración isotópica** de la totalidad de las muestras, tanto en su $\delta^{18}\text{O}$ como en su $\delta^{13}\text{C}$.
- Durante la depositación de la Fm Los Llanos, la **temperatura** ambiental en la **estación cálida** era de $\sim +26^\circ\text{C}$ (*cf.* Ec. 13), correspondiendo a la época de formación de los cementos calcíticos.
- El **sistema hidrotermal fósil de SAN** era de **agua meteórica**, lo cual cuestiona la edad cretácica inferior propuesta en un trabajo previo, basada en una similitud en la signatura química de la roca sedimentaria de SAN con la de un pulso magmático a larga escala (Fiorelli *et al.* 2012).
- La **temperatura** de las aguas hidrotermales en superficie eran comprendidas entre **+30 y +45°C** en superficie. Ese rango de temperatura coincide con el uso activo del calor hidrotermal para la **incubación** de huevos por los titanosaurios que nidificaron en SAN.

8. DISCUSIÓN

III. CRETÁCICO

d. Fm Ciénaga del Río Huaco

PRESERVACIÓN DE LA SEÑAL ISOTÓPICA Y POTENCIAL DE RECONSTRUCCIÓN PALEOAMBIENTAL

Exposición diferencial de los niveles portadores en los subsitios QSD Sur y QSD Norte

Como mencionado en el capítulo Resultados – Muestras colectadas, el sitio de la Quebrada de Santo Domingo (QSD) está separado en dos subsitios ubicados de cada lado de la quebrada, llamados QSD Sur y QSD Norte (ver Fig. 13). Material oológico de titanosaurio fue hallado tanto en QSD Sur como en QSD Norte, mientras que el material esquelético de titanosaurio (huesos y dientes) fue encontrado en QSD Sur únicamente. La distinción entre los dos subsitios se debe tanto a diferencias topográficas en campo, como en diferencias en el grado de preservación del material fósil y en los resultados isotópicos del material analizado (ver Fig. 14). La topografía local del subsitio QSD Sur (pequeñas lomadas formadas por el pasaje de ríos efímeros) y su altitud relativamente mayor a la del subsitio QSD Norte, sumadas al bajo grado de buzamiento de los estratos (cercano a 26°NNO), dejó los niveles fosilíferos de QSD Sur más expuestos a la meteorización que el de QSD Norte. En el subsitio QSD Norte, los mismos niveles se encuentran a menor altura, en una quebrada secundaria perpendicular a la quebrada principal, y están recubiertos verticalmente por varios metros de depósitos sedimentarios, lo cual limita su exposición (comparar Fig. 14B y F). Esa exposición diferencial a la meteorización tuvo efectos en el grado de preservación respectivo de los restos paleontológicos de cada subsitio. Cabe destacar también que desde el subsitio QSD Norte en dirección a QSD Sur, uno se acerca al eje central de un sinclinal que afecta la totalidad de la serie sedimentaria de la Quebrada de Santo Domingo, desde el Triásico hasta el Cenozoico (ver mapa geológico en Fig. 13). Además, se observaron evidencias de actividad paleohidrotermal – de edad desconocida – a pocos metros de los hallazgos paleontológicos de QSD Sur. En ese subsitio, es recurrente la presencia de extensas venas de yeso en superficie de los niveles portadores de huevo (ver Fig. 14C).

Preservación diferencial del material en QSD Norte y QSD Sur: cortes delgados, CL y EDX

La preservación de las cáscaras de huevo de titanosaurio halladas en QSD Sur es de calidad media: la estructura biogénica puede encontrarse parcialmente preservada en ciertos casos (visible en cortes delgados), mayoritariamente recalificada y silicificada (cortes delgados y EDX) (Fig. 27, página siguiente). Las imágenes CL de las cáscaras de QSD Sur se parecen a aquellas consideradas mal preservadas del sitio de TAM (Fm Los Llanos) (ver Fig. 25). Se encuentran muchas cáscaras apiladas y cementadas entre sí (Fig. 14E), varias de ellas sueltas y directamente expuestas en la superficie (Fig. 14C), así como varios fragmentos de cáscara fuertemente deformados. Se detectó dolomita en la roca portadora de QSD Sur vía DRX (ver Tabla 10), así como barita en una

cáscara vía EDX (Fig. 27B, espectro 5), probablemente de origen hidrotermal. En cuanto al único diente de titanosaurio hallado (QSD Sur), presenta una excelente preservación de su esmalte en imágenes de CL (Fig. 27C).

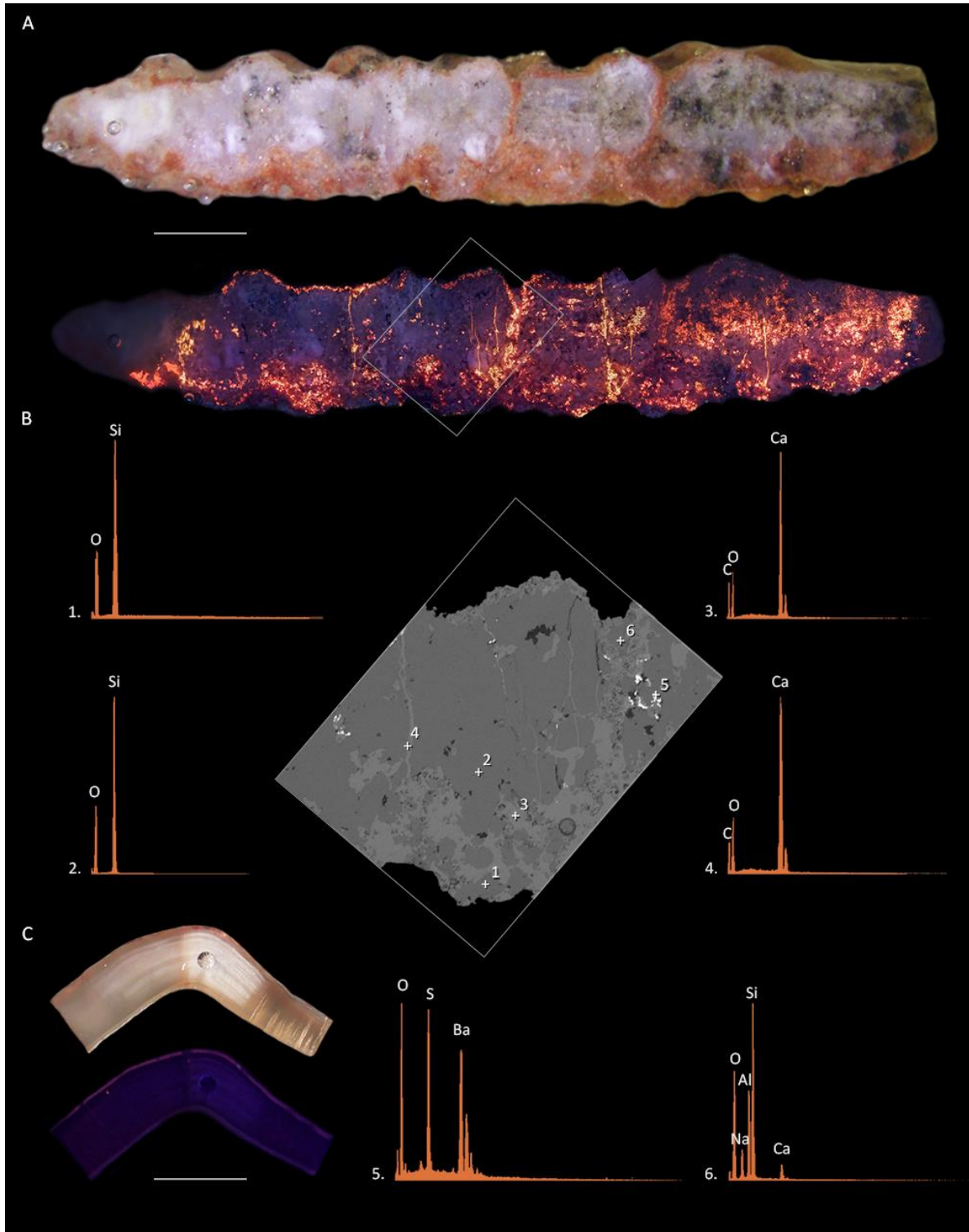


FIG. 27: Análisis de preservación del material de titanosaurio de QSD Sur vía análisis CL y EDX.

- A) Fotografía de una cáscara de huevo pulida (arriba), e imagen CL correspondiente (abajo), con la ubicación de la zona de análisis EDX. Se observan líneas de crecimiento. B) Análisis EDX con la ubicación de los puntos de análisis y los espectros resultantes. La cáscara está en gran parte silicificada, y notamos la presencia de barita.
- C) Esmalte de diente de titanosaurio. Se notan las líneas de crecimiento y una casi ausencia de luminiscencia, señal de buena preservación en bioapatita.

Escala = 1mm.

Las cáscaras de huevo de QSD Norte tienen un aspecto general muy distinto, son marrones a negras en sección y preservaron bien su estructura biogénica (Fig. 28), en algunos casos de manera excelente (ver corte delgado en Fig.23D).

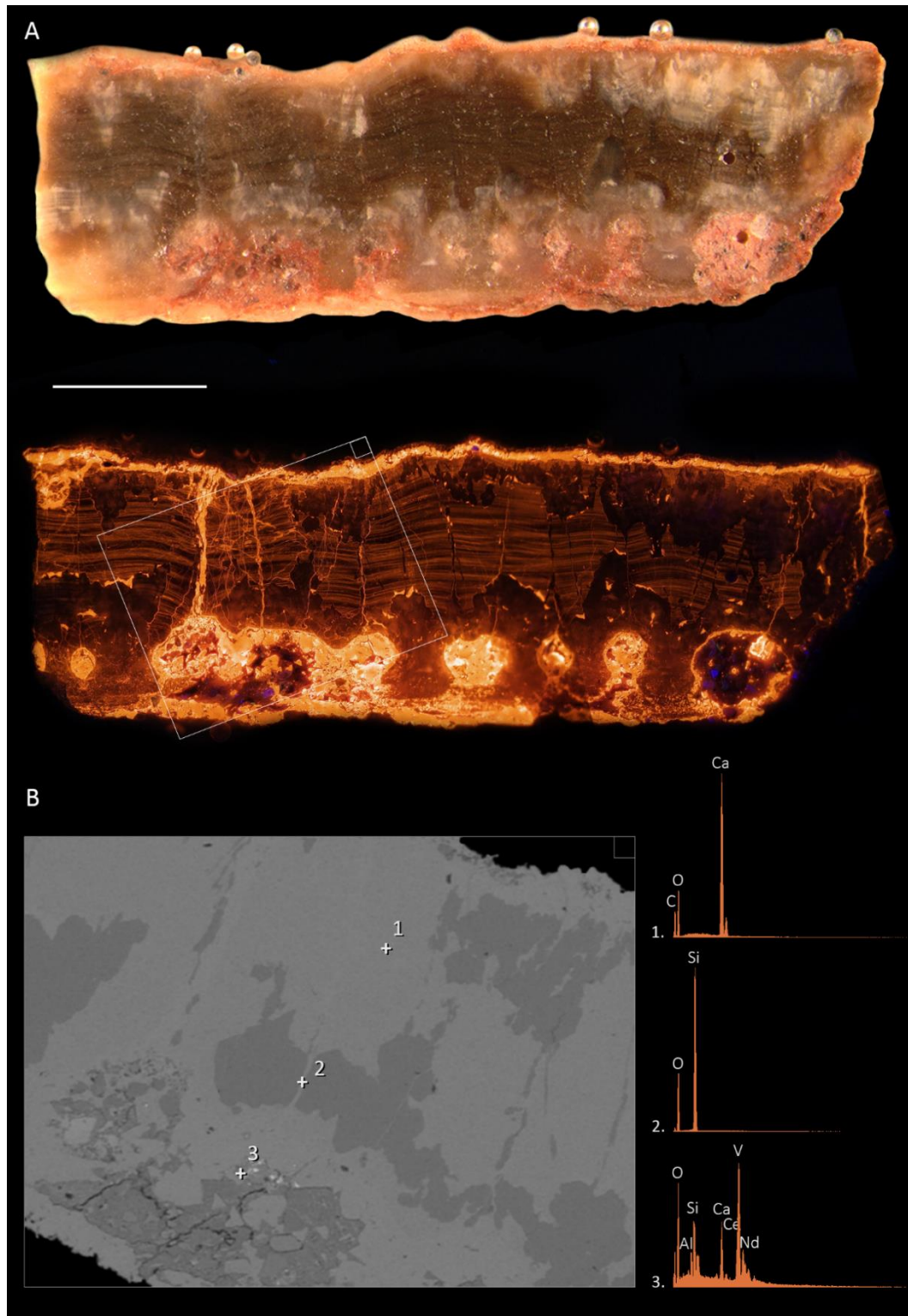


FIG. 28: Análisis de preservación de las cáscaras de huevo de titanosaurio de QSD Norte vía análisis CL y EDX. A) Fotografía de una cáscara pulida (arriba), e imagen CL correspondiente (abajo), con la ubicación de la zona de análisis EDX. Se observan líneas de crecimiento. B) Análisis EDX con la ubicación de los puntos de análisis y los espectros resultantes. La cáscara está compuesta en gran parte de calcita primaria. Escala = 1mm.

Si bien algunas cáscaras sufrieron una parcial silicificación, no se detectaron extensas zonas de composición ajena a la composición esperada (calcita) en análisis de EDX, y los elementos ajenos se limitan principalmente a la superficie interna, visiblemente alteradas en imágenes de CL. Los cortes delgados así como los análisis de CL muestran claramente las líneas de crecimiento (Fig. 28A). Es interesante notar que se liberó un fuerte olor a hidrocarburos al moler las cáscaras de este subsitio para análisis de isótopos estables, lo cual no ocurrió con el material de QSD Sur. Este olor es indicativo de un alto contenido en materia orgánica, no obstante no necesariamente relacionado con la materia orgánica original del fósil. Este olor no se liberó al moler los nódulos del mismo subsitio.

Diferencias isotópicas entre los subsitios QSD Norte y QSD Sur

Además de esas primeras observaciones, la comparación entre la composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de material fósil y de elementos geológicos asociados (roca portadora, nódulos carbonáticos, etc.), permite detectar alteración diagenética en fósiles. Valores isotópicos similares en material paleontológico y geológico pueden sugerir un reseteo de la composición isotópica del material fósil por los fluidos inorgánicos responsables de la depositación de minerales secundarios. Valores similares en material paleontológico y geológico nos llevan entonces a ser particularmente cautelosos a la hora de estimar el grado de preservación de los fósiles. En el caso de QSD Sur, mientras que los nódulos carbonáticos (promedio $\delta^{13}\text{C} = -6.9\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +37.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 9$) se distinguen claramente de los huevos (promedio $\delta^{13}\text{C} = -5.1\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +30.0\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 22$), la roca sedimentaria (promedio $\delta^{13}\text{C} = -4.5\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +29.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 5$) presenta ciertas similitudes con el material oológico (Fig. 29). En caso de que se detecte alteración en los huevos de QSD Sur, el fluido al origen de la cementación de la roca sedimentaria podría considerarse como un potencial responsable de la recristalización del material oológico. Comparando las composiciones del material fósil con el material geológico asociado de QSD Norte, tanto los valores de los nódulos carbonáticos (promedio $\delta^{13}\text{C} = -9.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +27.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 6$) como de la roca sedimentaria (promedio $\delta^{13}\text{C} = -7.2\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +26.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 2$) se destacan claramente de la composición isotópica de los huevos (promedio $\delta^{13}\text{C} = -11.7\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +31.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, $n = 13$) (Fig. 29, página siguiente), una primera buena señal de la preservación isotópica.

En cuanto a la fracción carbonática del material esquelético (dientes y huesos) hallado en QSD Sur, difiere del material geológico de ambos subsitios con valores promedio de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3} = -9.4\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} = +24.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ ($n = 5$) (ver Fig. 29). Respecto a la fracción fosfática de la bioapatita, se observa en el diente analizado (titanosaurio) una clara diferencia entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ medido en esmalte y dentina, este último tejido siendo isotópicamente más liviano (esmalte de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = +18.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ y dentina de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = +16.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$). El diente

de titanosaurio se halló en asociación con un esqueleto, y el análisis en una muestra de hueso brindó un valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}} = 16.6\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, confirmando la tendencia hacia valores más livianos para los tejidos menos resistentes. El *offset* entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}}$ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO3}}$ es de 7.3‰ para el esmalte del diente analizado, comprendido entre 7 y 9‰ (cf. Ec. 6) determinado por Iacumin *et al.* (1996) y considerado como otra señal de buena preservación. Además, la ecuación Ec. 12 que relaciona la paleolatitud con el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}}$ de dinosaurios predice valores de +19.3‰_{VSMOW} en la paleolatitud de QSD, un valor cercano a nuestras mediciones en esmalte (+18.9‰_{VSMOW}). Consideramos que el material dentario de QSD conservó en gran parte su señal isotópica original y lo usaremos a continuación para inferencias paleoambientales.

Respecto a los nódulos carbonáticos en particular, pueden ser usados de proxy paleoambiental siempre y cuando su formación esté relacionada con raíces de plantas en paleosuelos (nódulos pedogenéticos). En QSD, no se pudieron identificar elementos morfológicos permitiendo establecer la presencia de paleosuelos (como un horizonte B y marcas de raíces). Es más probable entonces que los nódulos carbonáticos de QSD analizados tengan un origen diagenético y no pedogenético. Además, los nódulos de ambos subsitios (QSD Sur y Norte) fueron muestreados en el mismo nivel y sin embargo, se nota una clara diferencia tanto morfológica (de ~2cm de diámetro en QSD Sur, y ~0.5cm en QSD Norte) como isotópica entre nódulos de ambos subsitios ($\delta^{13}\text{C} = -6.9\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +37.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio para QSD Sur, contra $\delta^{13}\text{C} = -9.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +27.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ para QSD Norte) (Fig. 29, página siguiente). Se esperaría composiciones y morfologías similares si los nódulos fueran pedogenéticos y reflejaran las mismas condiciones paleoambientales. En cambio, al ser diagenéticos, esa diferencia entre subsitios es esperable considerando la exposición diferencial de los estratos a la meteorización mencionada anteriormente. Los nódulos de QSD no se podrán usar entonces para inferir precipitaciones anuales ni temperatura ambiental como lo hicimos en base a los nódulos pedogenéticos de TAM para la Fm Los Llanos.

Análisis de clumped isotopes ($\Delta 47$)

En caso de analizar material oológico de titanosaurio prístino, la temperatura de precipitación derivada de su $\Delta 47$ refleja la temperatura corporal del titanosaurio en el momento de la formación de la cáscara de huevo. Temperaturas corporales derivadas del $\Delta 47$ de cáscaras de huevo publicadas para titanosaurios tienen un promedio de $+37.6 \pm 1.9^\circ\text{C}$ (Eagle *et al.* 2015).

En base a las observaciones anteriores, el material oológico de QSD Sur se considera mal preservado. No esperamos entonces que la temperatura de precipitación derivada del $\Delta 47$ de las cáscaras refleje la temperatura corporal del titanosaurio, sino más bien una mezcla entre temperatura corporal y temperatura de precipitación

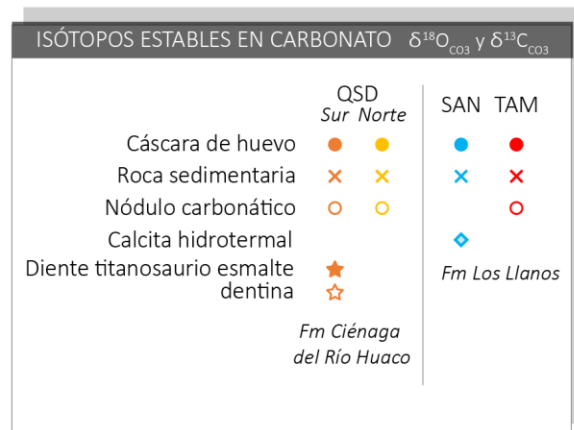
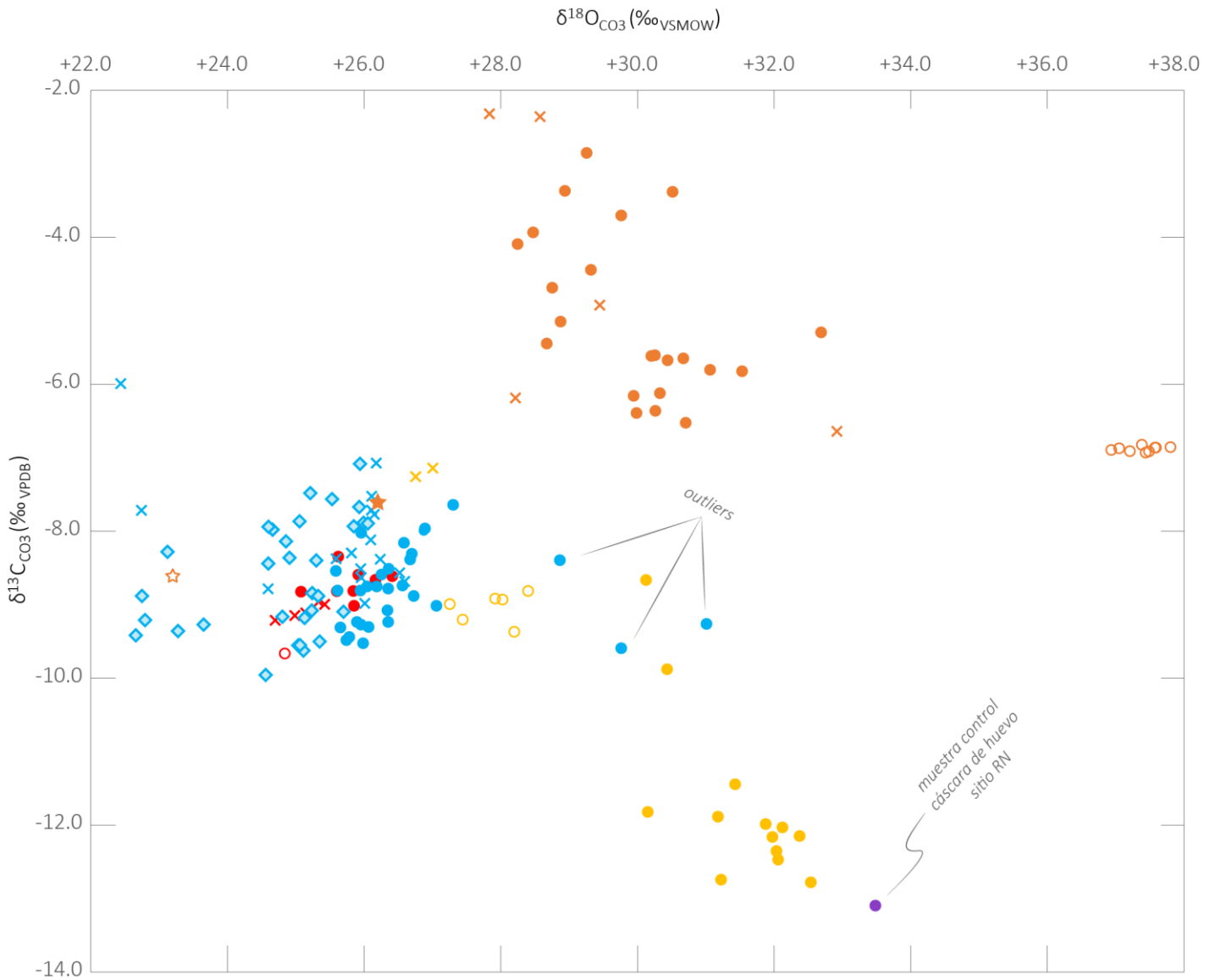


Fig. 29: Comparación de los resultados de isótopos estables en carbonato (cáscaras de huevo y fracción carbonática de diente de titanosaurio) entre los subsitios QSD Sur y QSD Norte, así como los sitios de la Fm Los Llanos y la Fm Allen (muestra control).

de la calcita secundaria. La temperatura de precipitación obtenida para la única muestra analizada vía análisis de *clumped isotopes* en QSD Sur (LL-105a) es de $+3.3 \pm 1.8^\circ\text{C}$. Esa temperatura, promedio de 15 mediciones en una misma cáscara, es poco realista tanto para calcita original que secundaria, y la amplia variación de los replicados (-4.1 a $+17.9^\circ\text{C}$) sugiere que el $\Delta 47$ del carbonato fue alterado o reseteado. La comparación entre el $\Delta 47$ medido en la cáscara de QSD Sur ($+0.755 \pm 0.006\text{‰}$) y aquel medido en dos nódulos diagenéticos del mismo subsitio ($+0.622 \pm 0.005\text{‰}$, $n = 2$) puede en este caso ayudar a identificar si los procesos diagenéticos al origen de los nódulos alteraron al $\Delta 47_{\text{cáscara}}$ original. Los nódulos de QSD Sur brindan temperaturas de formación comprendidas entre $+32.0 \pm 3.4^\circ\text{C}$ y $+48.9 \pm 1.9^\circ\text{C}$, mucho mayores a las cáscaras y *a priori* sin relación con los fluidos diagenéticos responsables de la alteración del $\Delta 47_{\text{cáscara}}$. Otra forma de explicar las temperaturas obtenidas para las cáscaras de QSD Sur es por la influencia de contaminantes (isobares) que pueden interferir con el $\Delta 47$ de la calcita y resultar en una baja reproducibilidad de las mediciones (Davies & John 2017). Vía EDX, detectamos los elementos característicos de la barita (BaSO_4) en una muestra de cáscara de huevo de QSD Sur. Los sulfatos fueron identificados como unos de los causantes de contaminación del $\Delta 47$ (Davies & John 2017), y su adición tiende a aumentar el $\Delta 47$, lo cual resulta precisamente en una disminución de las temperaturas de formación derivadas, como en nuestro caso. En los niveles portadores de huevos del subsitio QSD Sur, venas de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, otro sulfato) se observan muy comúnmente en superficie (ver Fig. 12). Consideramos que el $\Delta 47$ del material oológico de QSD Sur fue contaminado por la integración de sulfatos vía fluidos diagenéticos durante su recristalización.

Las temperaturas derivadas del $\Delta 47_{\text{cáscara}}$ de QSD Norte son mucho más altas que en QSD Sur, pero también problemáticas de punto de vista fisiológico ($+50.7 \pm 2.9^\circ\text{C}$ en promedio). La temperatura corporal en aves actuales está comprendida entre $+37.5^\circ\text{C}$ (el albatros de Laysan, *Phoebastria immutabilis*) y $+44.6^\circ\text{C}$ (el colibrí sombrío, *Aphantochroa cirrochloris*). En el ave de ámbitos desérticos *Pterocles burchelli*, Mckechnie *et al.* (2016) observaron en condiciones de laboratorio que la temperatura corporal crítica se encuentra alrededor de los $+45^\circ\text{C}$. En el caimán de anteojos (*Caiman crocodilus*), se midieron temperaturas corporales máximas $+37.9^\circ\text{C}$ de en su ámbito natural (Campos *et al.* 2005). Amiot *et al.* (2006) indicaron que una temperatura corporal superior a $+39^\circ\text{C}$ es letal para reptiles actuales en latitudes bajas. Todos estos ejemplos hacen difícil aceptar una temperatura corporal de $\sim +50^\circ\text{C}$ para los titanosaurios que nidificaron en QSD. La aparentemente buena preservación del $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ originales de las cáscaras de QSD Norte sugiere que la alteración del $\Delta 47_{\text{cáscara}}$ no fue causada por intercambio con fluidos diagenéticos. Si bien puede ocurrir un reseteo del $\Delta 47$ completo o parcial en sistema cerrado bajo ciertas condiciones térmicas (temperaturas de mínimo 100°C durante varios millones de años, (Henkes *et al.* 2014), dichas condiciones requieren un enterramiento significativo de los estratos portadores (considerando un gradiente térmico promedio de $\sim 25^\circ\text{C}/\text{km}$), no compatible en nuestro contexto geológico. La alteración del $\Delta 47_{\text{cáscara}}$ en QSD Norte parece entonces ser debida a contaminantes, ya que además

de brindar temperaturas más altas que esperadas, el $\Delta 47_{\text{cáscaras}}$ de los distintos replicados de una misma muestra presenta una gran variación. En el peor de los casos (LL-108b), el desvío estándar del $\Delta 47$ alcanza 0.039‰, correspondiendo a un desvío en temperatura de +15.6°C, a pesar de un número alto de replicados ($n = 17$) (Tabla 6). Mientras que esa gran variabilidad puede ser en parte debida a una cierta heterogeneidad inevitable de las muestras, causada por la simple presencia de poros rellenos de calcita abiogénica en el material de QSD en general, vimos anteriormente que la presencia de contaminantes podía generar una baja reproducibilidad (Davies & John 2017). Contrariamente al subsitio QSD Sur, no se detectaron sulfatos en las cáscaras vía EDX. Sin embargo el material oológico de QSD Norte se destaca de las otras muestras oológicas de la presente tesis por producir un fuerte olor a hidrocarburos durante su molienda. Los hidrocarburos son otras moléculas identificadas como contaminantes del $\Delta 47$ (Davies & John 2017). Consideramos entonces que a pesar de una buena preservación de la composición isotópica original ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$), la medición del agrupamiento isotópico ($\Delta 47$) está afectada por contaminantes, probablemente hidrocarburos, en el material oológico de QSD Norte.

En cuanto a la cáscara de Río Negro en particular (muestra control, LL-112), resultó en una temperatura de $+35.4 \pm 2.9^\circ\text{C}$. Esa muestra parece ser un excelente candidato para análisis isotópicos por el relleno de sus poros, compuesto exclusivamente de sílice (ver EDX y corte) y no de calcita secundaria como en las muestras de QSD por ejemplo. Como la sílice no reacciona con el ácido fosfórico usado tanto en análisis de isótopos estables clásicos (vía GasBench) como de *clumped isotopes*, no interfiere con la señal de la calcita biogénica primaria. El $\Delta 47$ medido en esa cáscara ($\Delta 47 = +0.641 \pm 0.009\text{‰}$, 18 replicados) es considerado prístino y la temperatura derivada cercana al valor real de temperatura corporal de los titanosaurios.

PARÁMETROS AMBIENTALES, ECOLÓGICOS Y FISIOLÓGICOS DERIVADOS DEL $\delta^{13}\text{C}$ Y $\delta^{18}\text{O}$ EN FÓSILES

Vegetación, dieta y precipitaciones

Ahora determinadas las cáscaras de huevo de titanosaurio del subsitio QSD Norte como bien preservadas, podemos inferir parámetros del paleoambiente en QSD a partir de su composición isotópica. En aves actuales, se observa que el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ medido en cáscaras de huevo está significativamente enriquecido en el isótopo pesado ^{13}C , comparado con el $\delta^{13}\text{C}_{\text{dieta}}$. Los factores de enriquecimiento del $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ comparado con el $\delta^{13}\text{C}_{\text{dieta}}$ usados en estudios previos oscilan entre +13.4‰ y +18‰ (Hobson 1995; Johnson *et al.* 1998; Cojan *et al.* 2003; Fricke & Pearson 2008; Bojar *et al.* 2010b; Tütken 2011; Angst *et al.* 2014). Usaremos acá un factor de enriquecimiento fijo de 16‰ estimado para saurópodos específicamente (Tütken 2011). Con este valor,

obtenemos una dieta de composición promedio $\delta^{13}C_{vegetación} = -27.7\%_{oVPDB}$ a partir del material oológico. Por otro lado, a partir de la única medición de $\delta^{13}C_{CO_3}$ en esmalte de diente de titanosaurio, obtenemos un $\delta^{13}C_{vegetación}$ de $-23.6\%_{oVPDB}$. Ambos valores están en acuerdo con una vegetación mayoritariamente (sino totalmente) C3 esperada en el Mesozoico, de composición -34 a $-20\%_{oVPDB}$ (Domingo *et al.* 2015), un rango globalmente más pesado que el de las plantas C3 actuales debido a un CO_2 atmosférico isotópicamente más pesado en el Mesozoico. Cierta variación de $\delta^{13}C$ está esperada entre cáscaras de huevo y bioapatita, ya que esos biominerales se forman en un lapso de tiempo muy distinto, mucho más corto en el caso de huevos (días) que de la bioapatita (meses) (Tütken 2011). El valor $\delta^{13}C_{cáscara}$ está entonces estrechamente vinculado con la dieta del dinosaurio en época reproductiva específicamente.

Aparecen diferencias significativas entre huevos y dientes a la hora de comparar los parámetros ambientales derivados de ecuaciones preexistentes, como la cantidad de precipitaciones. En base a la relación entre el $\delta^{13}C$ de gimnospermas modernas y las precipitaciones medias anuales (PMA) locales, Amiot *et al.* (2015) definieron una ecuación para estimar el régimen de precipitaciones en el registro fósil:

$$\log(PMA) = 0.0802 \pm 0.0102 * \Delta^{13}C_{vegetación} + 1.3726 \pm 0.1875 \quad (N = 82; R^2 = 0.44) \quad (\text{Ec. 16a})$$

donde

$$\Delta^{13}C_{vegetación} = (\delta^{13}C_{CO_2 \text{ atmosférico}} - \delta^{13}C_{vegetación}) / (1 + \delta^{13}C_{vegetación} / 1000). \quad (\text{Ec. 16b})$$

El PMA se da en mm/año y el $\delta^{13}C$ en $\%_{oVPDB}$. Usando un valor $\delta^{13}C_{CO_2 \text{ atmosférico}}$ de $\sim -6.0\%_{oVPDB}$ estimado para el Cretácico Tardío (Domingo *et al.* 2015) y el $\delta^{13}C_{planta}$ obtenido a partir del esmalte de diente, llegamos a un PMA de 655mm/año. Aquí consideraremos el $\delta^{13}C_{planta}$ derivado del material de diente y no del material oológico, ya que ese último representa un lapso corto de la vida del animal, cuando la ecuación Ec. 16 está diseñada en base a promedios anuales. En la figura 30 (página siguiente), se presentan los valores $\delta^{13}C$ medidos e inferidos a partir de nuestro material en comparación con datos de la literatura y con valores isotópicos de otros materiales.

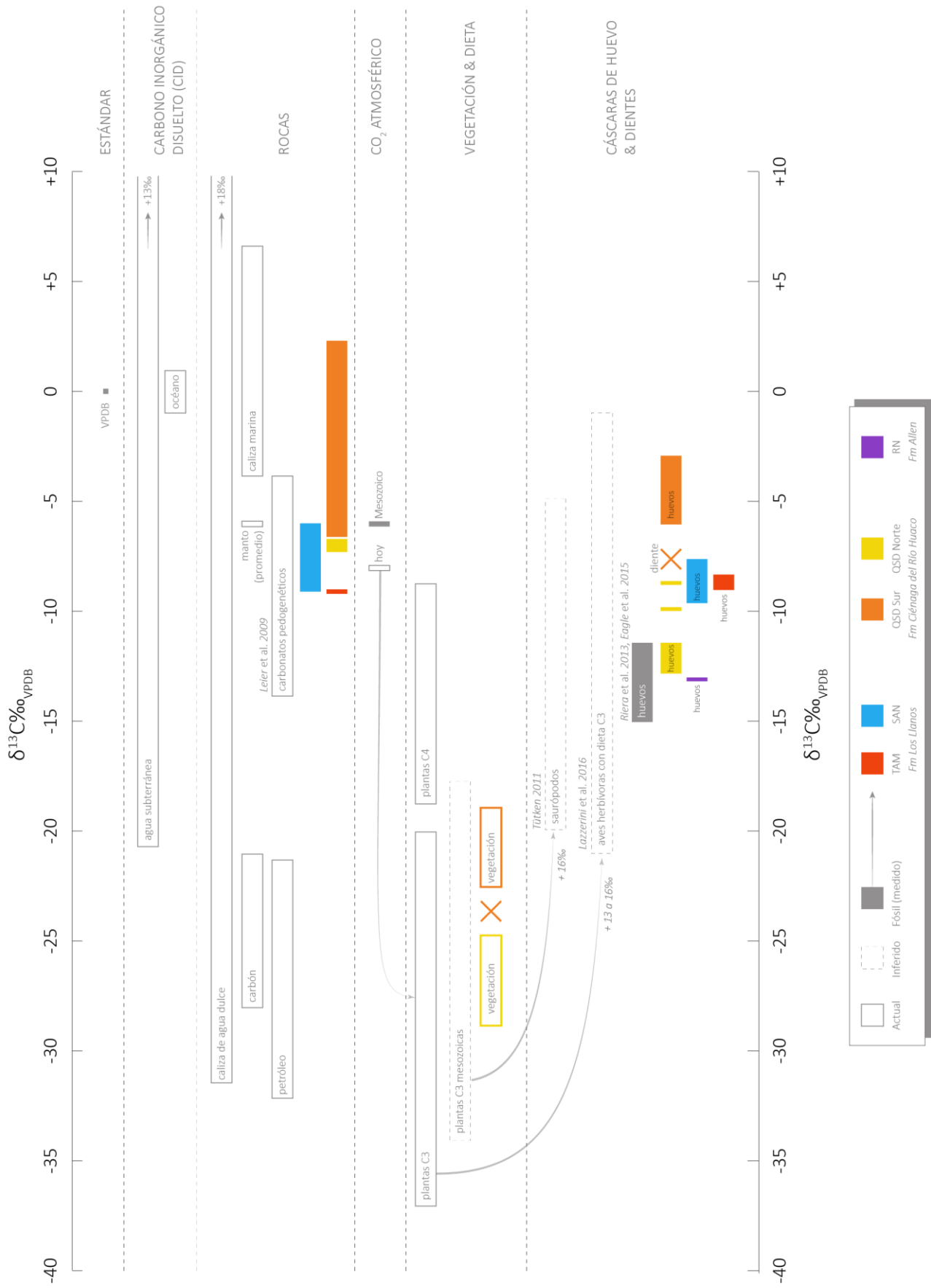


Fig. 30: Comparación de nuestros resultados $\delta^{13}\text{C}$ y valores derivados con rangos isotópicos de diferentes materiales, inclusive valores inferidos a partir de material fósil de otros estudios.

Agua ingerida, agua meteórica: indicaciones del material oológico

Lazzerini *et al.* (2016) propusieron una regresión lineal entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{cáscara}}$ para aves terrestres, con valores en ‰_{VSMOW}:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}} = 1.077(\pm 0.053)\delta^{18}\text{O}_{\text{cáscara}} - 34.607(\pm 1.554) \quad R^2 = 0.88 \quad (\text{Ec. 17})$$

En base a esta ecuación, obtenemos un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ de $-0.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en el sitio QSD a partir de los huevos de QSD Norte, mucho más pesado que el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$ promedio estimado a partir de la paleolatitud del sitio ($-5.8\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) (Ec. 10). A partir del $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4}$ del esmalte del diente, estimamos un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ entre -7.1 y $-3.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, restando el enriquecimiento observado entre fosfato y agua corporal (18‰) (Koch 2007), y entre agua corporal y agua ingerida en aves actuales terrestres (4 a 8‰) (Lazzerini *et al.* 2016). El agua ingerida calculada a partir del material dentario es entonces también isotópicamente más liviana que aquella medida a partir de cáscaras de huevo. Los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ en aves actuales varían mucho según la latitud, la aridez y el taxón analizado: avestruces (*Struthio camelus*) de regiones áridas (Kimberley, Sudáfrica) ingieren agua con un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ tan alto como $+5.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, muy enriquecido en ^{18}O , mientras que se calcula un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ de $-3.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ a partir de huevos de avestruces de Florida (Johnson *et al.* 1998). Para gallinas domésticas (*Gallus gallus*) de Canadá, se calcula un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ de $-17.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, y de $-7.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ para gallinas de Bolivia (Erben *et al.* 1979). Los valores tienden a ser más bajos para las aves que toman agua activamente (gallina doméstica) que para aquellas que pueden asimilarla enteramente a través de la vegetación ingerida (avestruz) (Montanari *et al.* 2013; Ecker *et al.* 2015). Desconocemos el comportamiento de ingestión de agua en los titanosaurios, pero el valor $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ de $-0.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ derivado de las cáscaras y relativamente alto puede indicar que los titanosaurios ingerían agua a partir de su dieta, la composición en oxígeno de las plantas siendo de por sí considerablemente más pesada que el agua meteórica (DeNiro & Epstein 1978; Gat *et al.* 2007). Este enriquecimiento en ^{18}O en las plantas no está debido a un fraccionamiento durante la captación de agua meteórica por la planta, sino a efectos de evaporación en la superficie de las hojas y a un intercambio isotópico entre el agua de la planta y las moléculas orgánicas (Barbour 2007). Alternativamente, el valor de $-0.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ podría representar la composición de una fuente de agua meteórica agregada de un efecto de evaporación (*e.g.* charco de agua). En ambos casos entonces, el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ calculado a partir de los huevos, más pesado que el valor estimado de las precipitaciones, indica que el agua ingerida por los titanosaurios era sometido a un considerable efecto de evaporación.

Efectos de mayor evaporación también pueden ser debidos a la estacionalidad: mientras que el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$ calculado a partir de la paleolatitud ($-5.8\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, Ec. 10) o el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ (-7.1 a $-3.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) calculado a partir del esmalte de diente representan un valor promedio de un lapso de tiempo relativamente

largo (1 año o varios meses, respectivamente), el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ de $-0.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ calculado a partir de las cáscaras de huevo (Ec. 16) representa la composición del agua en la época de reproducción de los titanosaurios. En caso de que la reproducción de titanosaurios responda a un ciclo estacional, el valor de $-0.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ para el agua meteórica indicaría que la reproducción ocurría en la estación árida para los titanosaurios de QSD. Podemos comprobar ese efecto de estacionalidad comparando el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ derivado del material oológico con aquel derivado del esmalte de titanosaurio, ya que ese último tejido se forma en varios meses y no debería presentar sesgo hacia una estación en particular. A continuación exploremos esas diferencias. En la figura 31 (página siguiente), presentamos los valores $\delta^{18}\text{O}$ medidos e inferidos a partir de nuestro material, en comparación con datos isotópicos de la literatura en diversos materiales.

Agua corporal: indicaciones del material oológico y dentario

Como el $\delta^{18}\text{O}$ de un mineral depende de la composición del agua original y de la temperatura de formación, permite hacer inferencias tanto sobre la composición del agua corporal así como sobre la temperatura corporal del animal que biomineralizó, a través de ecuaciones de fraccionamiento entre agua y calcita (Kim & O'Neil 1997) en el caso de cáscaras de huevo (Ec. 14). Ya determinamos que el $\Delta 47$ medido en las cáscaras de huevo de QSD no está preservado, respectivamente está contaminado, por lo tanto no podemos usar la temperatura derivada del $\Delta 47_{\text{cáscara}}$ para calcular el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ vía la Ec. 14 y nos tenemos que referir a valores de temperatura corporal indicados en la literatura. Eagle *et al.* (2015) calcularon una temperatura corporal de $+37.6^\circ\text{C}$ para titanosaurios a partir del $\Delta 47$ de cáscaras de huevo de la provincia de Neuquén (Auca Mahuevo). Usando esa temperatura corporal junto al $\delta^{18}\text{O}_{\text{cáscaras}}$ promedio de QSD Norte ($+31.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) en la Ec. 14, obtenemos un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ de $+5.3\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ para los titanosaurios de QSD. Ese valor es muy parecido a aquel obtenido por Eagle *et al.* (2015) ($\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}} = +5.2\text{‰}_{\text{VSMOW}}$), derivado del $\Delta 47$ de cáscaras de titanosaurio de Auca Mahuevo. Si bien seguiremos usando la temperatura corporal reportada por Eagle *et al.* (2015) en este trabajo, cabe destacar que existen problemas respecto a este valor. Primero, la tabla 2 en Eagle *et al.* (2015) indica que la temperatura corporal final de $+37.6^\circ\text{C}$, derivada del $\Delta 47$, se calculó a partir de 7 mediciones en 3 especímenes de cáscara de huevo de titanosaurio bien preservadas (Auca Mahuevo, Nivel 4), cuando el material suplementario indica 6 mediciones en 3 especímenes para ese material. Además, los valores de temperatura corporal reportados en el suplementario para cada una de esas cáscaras son relativamente altos: si calculamos el promedio, obtenemos una temperatura corporal final de $+40.3^\circ\text{C}$ para material de titanosaurio bien preservado.

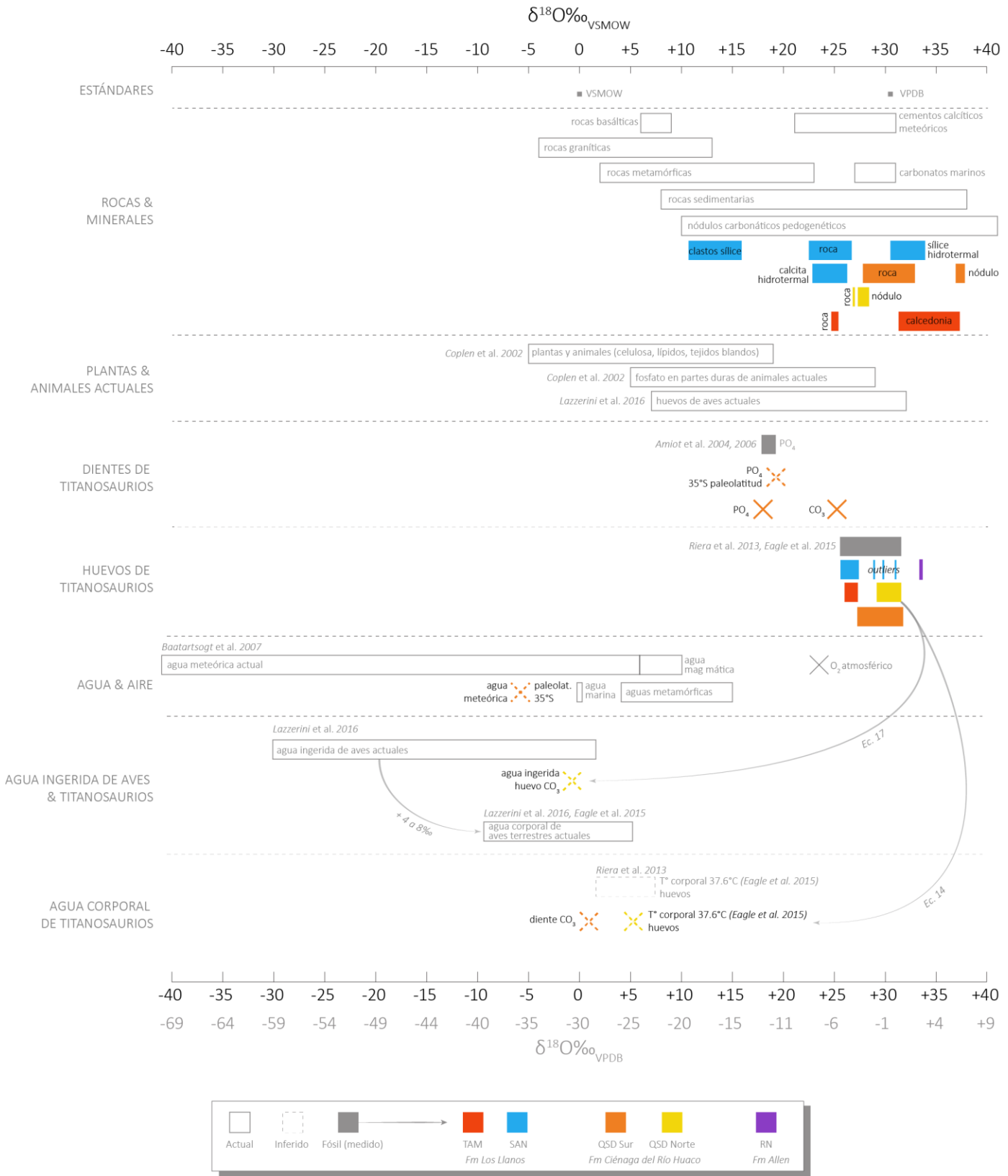


FIG. 31: Comparación de nuestros resultados $\delta^{18}O$ y valores derivados con rangos isotópicos de diferentes materiales, inclusive con valores inferidos a partir de material fósil de otros estudios.

A partir del material de esmalte de titanosaurio, también podemos calcular el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ vía la ecuación de fraccionamiento entre agua y apatita de Lécuyer *et al.* (2013), definida como:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 117.4(\pm 9.5) - 4.5(\pm 0.43) * \delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{agua}} \quad (\text{Ec. 18})$$

donde el $\delta^{18}\text{O}$ se da en ‰_{VSMOW}. Usando la temperatura corporal de 37.6°C calculada por Eagle *et al.* (2015) y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4}}$ del esmalte de titanosaurio (+18.9‰_{VSMOW}) de nuestro material, obtenemos un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ de +1.1‰_{VSMOW}. Ese valor es cercano al valor obtenido (+0.9‰_{VSMOW}) restando el enriquecimiento isotópico de 18‰ entre agua corporal y fosfato observado en vertebrados actuales (Koch 2007). En cambio, es considerablemente más liviano que el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ obtenido a partir de las cáscaras (+5.2‰_{VSMOW}). Esa diferencia sugiere *a priori* que el agua corporal de los titanosaurios era isotópicamente más pesado durante el período de reproducción.

Extendiendo ese razonamiento a los valores $\delta^{18}\text{O}$ de cáscaras de huevo de titanosaurio de la literatura consideradas bien preservadas (*i.e.* Riera *et al.* 2013; Eagle *et al.* 2015), el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ calculado a partir de una temperatura corporal de +37.6°C es sistemáticamente relativamente elevado en titanosaurios, con un promedio de +4.1‰_{VSMOW}. Los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ calculados a partir huevos de titanosaurios, tanto de QSD Norte como de la literatura, se encuentran en el extremo positivo del rango medido a partir de *clumped isotopes* en cáscara de huevo de aves actuales ($\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ de -9.8 a +5.0‰_{VSMOW}) (Eagle *et al.* 2015).

Es interesante notar que el $\Delta 47$ de la cáscara de Río Negro en particular (LL-112), considerada preservada en su $\Delta 47$, resultó en un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ muy alto de +6.4‰_{VSMOW} (y una temperatura corporal de +35.4 ± 3.0°C). Un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ alto parece entonces ser característico de los titanosaurios durante el período de reproducción.

A igual temperatura corporal (+37.6°C, Eagle *et al.* 2015), se observa entonces una diferencia de 4.2‰ entre el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ calculado a partir del $\delta^{18}\text{O}_{\text{cáscara}}$ (+5.3‰_{VSMOW}) (Ec. 14) y del $\delta^{18}\text{O}_{\text{PO4 esmalte}}$ (+1.1‰_{VSMOW}) (Ec. 18) en QSD. La tendencia es similar a aquella calculada más arriba para el agua ingerida: un $\delta^{18}\text{O}$ reflejando mayor evaporación a partir de los valores de huevos ($\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}} = -0.7‰$ _{VSMOW}, Ec. 17) que a partir del esmalte de diente ($\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}} = -7.1$ a $-3.1‰$ _{VSMOW}).

Un cambio puntual en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ y/o $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ durante la formación de los huevos puede ser debido a:

- 1) un cambio de fuente de agua ingerida en el período cercano a la puesta de huevo, debido a un desplazamiento geográfico del animal, y traduciéndose por un comportamiento migratorio relacionado con la reproducción. Al cambiar la composición del agua meteórica local, cambia la del agua corporal.
- 2) un cambio de fuente de agua ingerida en un período cercano a la puesta de huevo, debido a una estacionalidad marcada. En este caso se reconocería una temporada de reproducción durante el período más árido del año. Puede ser o no acompañado por un desplazamiento geográfico.
- 3) un cambio de la composición del agua corporal debido a efectos fisiológicos estrictamente vinculados con la formación de los huevos, sin que cambie la composición del agua ambiental.

Aspectos reproductivos en titanosaurios

Al nivel reproductivo, las aves, los cocodrilos y los dinosaurios tienen en común la producción de huevos con cáscara rígida y calcificada. La oogénesis requiere una gran cantidad de calcio que puede estar almacenado en distintos tejidos. En aves y terópodos, se forma un hueso medular efímero inducido por estrógenos (hormonas sexuales femeninas) actuando como tejido óseo reproductivo y reservorio de calcio formado en época de reproducción en hembras (von Schirnding & van der Merwe 1982; Dacke *et al.* 2015). En el avestruz se observó que las hembras ingieren caliza como fuente suplementaria de calcio en época de reproducción. Sin embargo, si bien este comportamiento ilustra una forma posible de influir en la cantidad de calcio en el cuerpo, se capta únicamente el calcio durante ese proceso, mientras que el carbonato parece ser eliminado vía CO_2 durante la digestión. Por lo tanto este proceso no influye el $\delta^{18}\text{O}$ ni el $\delta^{13}\text{C}$ de las cáscaras que refleja enteramente la vegetación ingerida (von Schirnding & van der Merwe 1982).

El hueso medular que almacena calcio está ausente en crocodilianos actuales (cocodrilo y aligátor), y la movilización de calcio ocurre a través de una remodelación del hueso estructural o de los osteodermos directamente (Dacke *et al.* 2015). Se propuso varias veces que los dinosaurios no avianos hayan usado un mecanismo similar para la captación de calcio, inclusive los titanosaurios (Rogers *et al.* 2011; Dacke *et al.* 2015; Vidal *et al.* 2017). Tanto en aves como en crocodilianos actuales, ocurre una acidosis metabólica durante la oogénesis, un estado en el cual disminuye el pH del cuerpo hacia valores más ácidos. La acidosis es una consecuencia de la calcificación de la cáscara de huevos, causada por un intercambio entre protones y carbonatos en la circulación general (Mongin 1965; Dacke *et al.* 2015); a su vez, se piensa que la acidosis permite

la movilización de calcio desde distintos reservorios (Dacke *et al.* 2015). Por otro lado, la proporción de las diferentes especies de carbonato depende del pH del ambiente: al bajar el pH, se rarifica el ion carbonato (CO_3^{2-}) y se hacen sucesivamente más abundantes el bicarbonato (HCO_3^-), el ácido carbonático (H_2CO_3) y finalmente el CO_2 (gaseoso y acuoso) (Zeebe & Wolf-Gladrow 2001). El factor de fraccionamiento isotópico del oxígeno es diferente en cada especie de carbonato. Es interesante notar que las especies más abundantes en pH más bajo tienen un factor de fraccionamiento mayor. A modo de ejemplo, a $+19^\circ\text{C}$ el fraccionamiento entre el bicarbonato y el agua es de 34.3%, mientras que es de 18.4% en el carbonato (Zeebe & Wolf-Gladrow 2001). En otras palabras, a igual temperatura de formación, el bicarbonato – una especie más abundante en pH más bajos – está más enriquecido en el isótopo pesado ^{18}O que el carbonato relativamente al agua original. La acidosis podría entonces generar un agua corporal isotópicamente más pesada durante la formación de los huevos, que se reflejaría en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{cáscara}}$. Este efecto podría influir la señal ambiental registrada en el $\delta^{18}\text{O}_{\text{cáscara}}$, supuestamente indicativa del agua ingerida por el animal. Esa hipótesis sólo pretende abrir nuevas perspectivas, ya que requeriría una extensa investigación sobre la fisiología de animales actuales y el efecto del pH del cuerpo sobre la composición isotópica de las cáscaras de huevo. Hobson (1995) ya mencionó que la formación de los huevos podría generar diferencias de fraccionamiento en el útero. Aspectos como posibles diferencias entre agua corporal global (reflejada en los dientes) y agua corporal local en el útero, o el grado de cambio de pH necesario para modificar la composición isotópica del agua corporal en cierta proporción, merecen ser cuidadosamente estudiados.

RESUMEN CAPÍTULO 8.III.d. – DISCUSIÓN: CRETÁCICO: Fm Ciénaga del Río Huaco

En cuanto a la preservación del material analizado en **QSD**, determinamos que:

- Los subsitios **QSD Sur** y **QSD Norte** difieren en su **exposición** a la meteorización. Ambos sitios difieren en la composición isotópica de su roca portadora, sus nódulos diagenéticos y sus cáscaras de huevo.
- Los nódulos carbonáticos de QSD colectados en los niveles portadores de huevo tienen un origen diagenético, y no pedogenético, por lo tanto no sirven de indicador paleoambiental.
- El **esmalte** de diente de titanosaurio hallado en QSD Sur está considerado bien preservado.
- La **preservación** del material **oológico** de los subsitios QSD Sur y QSD Norte difiere grandemente, tanto en su microestructura como en su composición isotópica. Mientras que las cáscaras de huevo de **QSD Sur** sufrieron **alteración**, las cáscaras de **QSD Norte** están consideradas **bien preservadas**.

A partir de los valores isotópicos del **esmalte** de QSD Sur, inferimos:

- Una **dieta** globalmente compuesta de vegetación **C3** de composición $\delta^{13}\text{C} = -23.6\text{‰}_{\text{VPDB}}$, indicando de estrés hídrico en y sugiriendo un clima relativamente **árido**.
- Un **PMA** alrededor de **655mm/año**.
- Un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ entre **-7.1 y -3.1‰_{SMOW}**, compatible con el valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}}$ calculado a partir de la palaeolatitud ($-5.8\text{‰}_{\text{SMOW}}$).
- Un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ de **+1.1‰_{SMOW}** considerando una temperatura corporal de 37.6°C (Eagle *et al.* 2015).

A partir del material **oológico** de QSD Norte, determinamos parámetros reflejando el período de reproducción:

- Una dieta compuesta de una vegetación C3 con composición $\delta^{13}\text{C} = -27.7\text{‰}_{\text{VPDB}}$.
- Un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}}$ de **-0.7‰_{SMOW}**, *i.e.* entre 2.4 y 6.4‰ más pesado que el valor calculado a partir del esmalte.
- Un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ de **+5.3‰_{SMOW}** considerando una temperatura corporal de 37.6°C (Eagle *et al.* 2015), *i.e.* 4.1‰ más alto que el valor derivado del esmalte.

Concluimos que la **reproducción** de titanosaurios ocurría en **condiciones** relativamente **más áridas** comparado con el promedio anual, potencialmente debido a una temporada de reproducción en estación árida, un desplazamiento hacia ambientes más áridos a través de un comportamiento migratorio vinculado con la reproducción, o ambos.

8. DISCUSIÓN

III. CRETÁCICO

e. Comparación con otros estudios

Existen datos isotópicos para cáscaras fósiles de huevos de dinosaurio del Cretácico Superior de España, Francia, Rumania, India, Madagascar, Mongolia, Korea del Sur, China, EE.UU y Argentina (Tabla 12) (Folinsbee *et al.* 1970; Erben *et al.* 1979; Sarkar *et al.* 1991; Zhao & Yan 2000; Cojan *et al.* 2003; Kim *et al.* 2009; Bojar *et al.* 2010a; Montanari *et al.* 2013; Riera *et al.* 2013; Eagle *et al.* 2015; Amiot *et al.* 2017). Montanari (2018) publicó un resumen de los estudios isotópicos realizados en huevos fósiles. La gran mayoría de los huevos analizados en otros estudios pertenecen a Titanosauria (Sauropoda) y Oviraptoridae (Theropoda), mientras que los demás están asignados a *Protoceratops* (Ornithischia – Ceratopsia), *Telmatosaurus* (Ornithischia – Ornithopoda) o tienen menor resolución taxonómica (Sauropoda, Theropoda, Ornithischia, Ornithopoda).

Al comparar la composición isotópica de organismos de distintos sitios, es esencial prestar atención a la paleolatitud ocupada por cada asociación fosilífera, ya que el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica – reflejado en los fósiles – varía con la latitud, teniendo valores globalmente más pesados cerca del ecuador y gradualmente más livianos hacia los polos (*e.g.* Amiot *et al.* 2004). Varios de los estudios mencionados arriba se refieren a sitios con un paleolatitud similar (~30 a 35°) a los sitios estudiados en la presente tesis (Tabla 12).

Referencia	País	Región/Sitio	Formación	Edad	Paleo-latitud	Taxa	En la Fig. 32
Folinsbee <i>et al.</i> 1970	Mongolia	Desierto de Gobi	Djadokhta	Cretácico Superior	45°N	Ornithischia - Ceratopsia - <i>Protoceratops</i>	No
	Francia	Aix-en-Provence	Sección Rousset	Cretácico Superior	35°N	Sauropoda - Titanosauria - ' <i>Hypselosaurus</i> '	Sí
Erben <i>et al.</i> 1979	España	Coll de Nargó	Tremp	Maastrichtiano	30°N	Sauropoda - Titanosauria - ' <i>Hypselosaurus</i> '	Sí
		Barranco de Bastús	Tremp	Maastrichtiano	30°N	Sauropoda - Titanosauria - ' <i>Hypselosaurus</i> '	Sí
	Francia	Aix-en-Provence	Sección Rousset	Campaniano-Maastrichtiano	35°N	Sauropoda - Titanosauria - ' <i>Hypselosaurus</i> '	Sí
		Albas (Corbières)	Marnes rouges inférieures	Maastrichtiano	32°N	Sauropoda - Titanosauria - ' <i>Hypselosaurus</i> '	Sí
	Mongolia	Desierto de Gobi	Djadokhta	Cretácico Superior	45°N	Ornithischia - Ceratopsia - <i>Protoceratops</i>	No
EE.UU.	Utah	North Horn	Cretácico Superior	45°N	Ornithischia	No	
Sarkar <i>et al.</i> 1991	India	Gujarat	Lameta beds	Cretácico Superior	10°S	"principalmente Sauropoda"	No
Zhao & Yan 2000	China	Cuenca de Nanxiang	Pingling	Cretácico Superior	30°N	Theropoda - Oviraptoridae	No
Cojan <i>et al.</i> 2003	Francia	Aix-en-Provence	Sección Rousset	Campaniano-Maastrichtiano	35°N	Dinosauria	No
			Sección Roques Hautes	Campaniano-Maastrichtiano	35°N	Dinosauria	No
Kim <i>et al.</i> 2009	Korea del Sur	Seonso	Seonso	Cretácico Superior	35°N	"Ornithopoda o Sauropoda"	No
Bojar <i>et al.</i> 2010	Rumania	Cuenca Hateg	Densuş–Ciula	Maastrichtiano	25-30°N	Ornithischia - Ornithopoda - <i>Telmatosaurus</i>	No
Montanari <i>et al.</i> 2013	Mongolia	Desierto de Gobi	Djadokhta	Campaniano	45°N	Theropoda - Oviraptoridae?	No
Riera <i>et al.</i> 2013	España	Pirineos Sur	Tremp	Maastrichtiano	40°N	Sauropoda - Titanosauria	Sí
Eagle <i>et al.</i> 2015	Mongolia	Ukhaa Tolgod	Djadokhta	Campaniano-Maastrichtiano	45°N	Theropoda - Oviraptoridae	No
		Bugin Tsav	Nemegt	Campaniano-Maastrichtiano	45°N	Theropoda - Oviraptoridae	No
		Bayn Dzak	Djadokhta	Campaniano-Maastrichtiano	45°N	Theropoda - Oviraptoridae	No
	Argentina	Auca Mahuevo	Anacleto	Campaniano	40°S	Sauropoda - Titanosauria	Sí
		Francia	Aix-en-Provence	Sección Rousset	Maastrichtiano	35°N	Sauropoda - Titanosauria
	Sección Roques Hautes			Maastrichtiano	35°N	Sauropoda - Titanosauria	Sí
Amiot <i>et al.</i> 2017	China	Provincia de Jiangxi	Nanxiang	Cretácico Superior	20°N	Theropoda - Oviraptoridae	No
Presente tesis	Argentina	Provincia de La Rioja	Los Llanos	Campaniano-Maastrichtiano	35°S	Sauropoda - Titanosauria	Sí
			Ciénaga del Río Huaco	Cretácico Superior	33°S	Sauropoda - Titanosauria	Sí
		Provincia de Río Negro	Allen	Cretácico Superior	45°S	Sauropoda - Titanosauria	Sí

TABLA 12: Estudios isotópicos en cáscara de huevo de dinosaurio comparados con nuestros resultados del Cretácico (Fm Los Llanos, Fm Ciénaga del Río Huaco). Los datos de titanosaurios están ploteados en la Fig. 32.

Antes de comparar los datos, es importante revisar en cada estudio el estado de preservación del material oológico analizado. La preservación de un fósil es un concepto relativo (e.g. la morfología puede estar bien preservada, mientras que la química puede haber sido alterada), y es crucial entender a qué tipo de preservación los autores se están refiriendo. En el campo de los análisis de isótopos estables en particular, los valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ pueden estar preservados mientras que el $\Delta 47$ puede estar reseteado o alterado. Cabe destacar también que en ese tipo de estudios, no se suele examinar el grado de preservación de cada muestra analizada vía cortes delgados, catodoluminiscencia, o EDX, por razones de costos y tiempo. Usualmente, se realizan análisis detallados de algunas muestras de referencia solamente, como por ejemplo, de cada nivel estratigráfico y sitio.

ESTUDIOS COMPARADOS Y PRESERVACIÓN

En la Fig. 32 (página siguiente), plotamos los $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de 173 muestras isotópicas de cáscaras de huevo de Titanosauria(?), tanto de la presente tesis (n = 74) como de estudios previos (n = 99) realizados en material de otros sitios (Folinsbee *et al.* 1970; Erben *et al.* 1979; Riera *et al.* 2013; Eagle *et al.* 2015). A continuación presentamos brevemente cada estudio y grado de preservación del material.

Preservación de las cáscaras analizadas en los estudios comparados

Folinsbee et al. (1970) – Titanosauria, Aix-en-Provence, Francia (Maastrichtiano)

En ese estudio se investigan diferencias en la composición isotópica de cáscaras de huevo de “*Hypselosaurus*” (Titanosauria), *Protoceratops* (Ornithischia – Ceratopsia), la ave fósil *Aepyornis* así como de cocodrilo y aves actuales con el fin de dilucidar cuestiones de termorregulación en dinosaurios. Los autores realizaron cortes delgados y análisis de DRX en las cáscaras fósiles que sugieren una buena preservación del material analizado y la ausencia de calcita secundaria. Los valores obtenidos están acotados a un rango específico para cada taxón ($\delta^{13}\text{C}$ de -14.5 a $-13.3\text{‰}_{\text{VPDB}}$, $\delta^{18}\text{O}$ de $+29.0$ a $+30.9\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ para Titanosauria).



FIG. 32: Comparación de la composición isotópica de cáscaras de huevo de titanosaurio publicadas con los resultados de este trabajo.

Erben et al. (1979) – Titanosauria, Pirineos sures, España (Maastrichtiano)

Titanosauria, Aix-en-Provence, Francia (Maastrichtiano)

En este estudio, se observó calcita primaria y “casi ninguna recristalización” en las cáscaras de huevo examinadas con MEB. La ornamentación nodular superficial también está preservada. Las demás pruebas de preservación consisten en comparaciones isotópicas entre cáscaras de huevo y roca sedimentaria cercana. Las cáscaras resultan en composiciones isotópicas que se separan en dos campos claramente distintos: las cáscaras francesas, más antiguas (Rousset y Albas) con valores pesados de $\delta^{13}\text{C}$ y valores livianos de $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{13}\text{C} = -10.8\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +27.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio), y las españolas, más jóvenes (Coll de Nargó y Barranco de Bastús) con valores livianos de $\delta^{13}\text{C}$ y valores pesados de $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{13}\text{C} = -13.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +30.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio). Los autores concluyen que ambos campos corresponden a material bien preservado: consideran que las diferencias entre

los valores de la roca y de las cáscaras son suficientemente distintos como para excluir un reseteo de la composición isotópica de las cáscaras. Sin embargo, también mencionan que la composición isotópica de las cáscaras francesas (Rousset y Albas) se acerca más a los valores de las calizas. Ese estudio hace comparaciones con los datos isotópicos publicados por Folinsbee *et al.* (1970): ambos estudios analizaron material del sitio de Rousset (Francia), pero reportan valores isotópicos muy distintos. Los datos de Rousset de Folinsbee *et al.* (1970) caen en el campo de valores de los sitios españoles de Erben *et al.* (1979), es decir, más alejados de los valores de las calizas. Erben *et al.* (1979) dicen no tener explicación para esa diferencia, a excepción de que el material de ambos estudios provenga de distintos niveles estratigráficos.

Riera et al. (2013) – Titanosauria, Pirineos Sur, España (Maastrichtiano)

Ese trabajo está enfocado en material oológico de tres sitios. El relleno de los poros consiste principalmente de carbonato, y la buena preservación de la mayor parte del material está cotejada por cortes delgados, donde se observan claramente líneas de crecimiento, y por la diferencia isotópica entre cáscaras de huevos y nódulos pedogenéticos contenida en la roca hospedante. Los valores isotópicos de las cáscaras de huevo ($\delta^{13}\text{C}$ de -15.0 a $-6.3\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de $+25.3$ a $+32.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) caen en dos campos distintos ($\delta^{13}\text{C} = -13.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +30.1\text{‰}_{\text{VSMOW}}$, vs. $\delta^{13}\text{C} = -9.6\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +26.7\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ en promedio), uno de ellos cercano a los valores de los nódulos y correspondiendo al sitio de Sallent. El material oológico de ese sitio está considerado diagenéticamente alterado (indicado en Fig. 32). Mencionan que el campo de valores obtenido para las cáscaras francesas de Erben *et al.* (1979) es similar al que obtienen para el material de Sallent, considerado alterado.

Eagle et al. (2015) – Titanosauria, Aix-en-Provence, Francia (Maastrichtiano)

Titanosauia, Auca Mahuevo, Argentina (Campaniano-Maastrichtiano)

Ese trabajo analiza el $\Delta 47$ de cáscaras de huevo de titanosaurio y de oviraptoridos con el fin de definir su temperatura corporal. Los análisis de $\Delta 47$ también brindan los parámetros $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$. Cabe destacar que los valores $\Delta 47$ de ese trabajo son promedios de varias mediciones en distintos fragmentos de cáscara de un mismo nivel estratigráfico (hasta 4 mediciones por fragmento), un método drásticamente diferente al usado en la presente tesis donde refleja el promedio de un mínimo de 15 mediciones en un mismo fragmento de cáscara. De las muestras de titanosaurio analizadas en este trabajo, un solo promedio (cáscaras del nivel 4 de Auca Mahuevo, Neuquén) está considerado bien preservado (“*apparently well-preserved eggshells*”) en base a su $\Delta 47$ ($+0.650\text{‰} \pm 0.006$). En este estudio, el nivel de

preservación considerado se refiere principalmente al $\Delta 47$ medido en las cáscaras. La alteración del $\Delta 47$ de una cáscara puede o no afectar a su $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ que comparamos acá, dependiendo si ocurrió en un sistema abierto o cerrado. Los autores del estudio indican que las cáscaras de Auca Mahuevo, nivel 2 (consideradas alteradas en su $\Delta 47$ con un valor de $+0.624\% \pm 0.004$) presentan una recristalización de su calcita, que probablemente ocurrió en un sistema cerrado, lo cual implica una conservación del $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del material argentino (Auca Mahuevo). Ese material presenta un relleno de poros por arcillas y en menor parte carbonato.

En cuanto al material de Francia (sitios de Roques Hautes y Rousset), los autores no obtuvieron evidencias claras de buena preservación para ninguno de los sitios o estratos, aunque los resultados de los diferentes análisis realizados (cortes petrográficos, CL, EDX, EBSD y comparación de la composición isotópica) parcialmente apunten a material bien preservado. Como previamente comentado, material de Rousset fue analizado en otros estudios (Folinsbee *et al.* 1970; Erben *et al.* 1979) y resultó en valores isotópicos muy variables según el estrato. Eagle *et al.* (2015) consideran las cáscaras de los estratos C-D de Rousset como de “preservación incierta”, y del estrato A como “pobremente preservadas”. Las cáscaras de Roques Hautes están consideradas parcialmente alteradas. El relleno de poros del material francés consiste en carbonato.

COMPARACIÓN ENTRE NUESTROS VALORES Y ESTUDIOS PREVIOS

Considerando nuestros datos isotópicos de O y C de cáscaras de huevo de Titanosauria bien preservados (del subsitio QSD Norte), observamos que son similares a aquellos obtenidos por Riera *et al.* (2013) en huevos de los Pirineos sures, España (ver Fig. 32), así como aquellos reportados por Folinsbee *et al.* (1970) para el Sur de Francia. Es interesante notar que la gran mayoría de los datos que esos autores identificaron como alterados (*i.e.* proviniendo del sitio de Sallent, en verde claro en la Fig. 32) tienen valores cercanos a las cáscaras de Tama y Sanagasta (Fm Los Llanos) de nuestro material, consideradas también alteradas. Una cáscara medida por Riera *et al.* (2013) (muestra “p-128eggshell”) no está considerada alterada por los autores, sin embargo presenta valores isotópicos llamativamente bajos ($\delta^{13}\text{C} = -6.3\%_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +26.5\%_{\text{VSMOW}}$) (ver Fig. 32), especialmente al nivel del carbono, lo cual probablemente refleja una muestra alterada. La casi totalidad de los datos de Erben *et al.* (1979) se reparten claramente entre esos dos mismos campos de valores ($\delta^{13}\text{C} = -10.8\%_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +27.1\%_{\text{VSMOW}}$, vs. $\delta^{13}\text{C} = -13.0\%_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +30.5\%_{\text{VSMOW}}$ en promedio), los valores del material francés correspondiendo a los datos de la Fm Los Llanos de esta tesis. Como mencionado

previamente, los valores del material francés de Erben *et al.* (1979) se acercan a los de calizas cercanas, sugiriendo una alteración al menos parcial del material oolítico.

Algunas de nuestras muestras caen en un lugar intermedio entre las muestras bien y mal preservadas (Fig. 32), y las interpretamos como parcialmente alteradas. Todas las muestras de Titanosauria diagenéticamente alteradas muestran una clara tendencia hacia valores $\delta^{13}\text{C}$ más pesados (mayores a $-11.0\text{‰}_{\text{VPDB}}$ aproximadamente, y hasta $-2.9\text{‰}_{\text{VPDB}}$ en el caso extremo de QSD Sur), reflejando una mayor influencia de carbono inorgánico disuelto (CID). Ese efecto es extremo en las muestras de cáscara de huevo de Titanosauria de QSD Sur.

La gran cantidad de datos de Riera *et al.* (2013) y de la presente tesis en conjunto, así como las muestras de Folinsbee *et al.* (1970) y Erben *et al.* (1979) permiten definir un campo de valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ para huevos de titanosaurios bien preservados del Campaniano-Maastrichtiano en latitudes entre 30° y 40° : $\delta^{13}\text{C}$ de -15 a $-11\text{‰}_{\text{VPDB}}$, y $\delta^{18}\text{O}$ de $+27.5$ a $+33.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$. Esos rangos pueden servir de base para descartar muestras en base a su composición isotópica y muestran que un material prístino puede tener valores interdependientes, es decir, para un valor de $\delta^{18}\text{O}$ relativamente pesado corresponde un valor de $\delta^{13}\text{C}$ relativamente liviano.

En el trabajo de Eagle *et al.* (2015), la única composición isotópica de cáscara de titanosaurio considerada bien preservada (cáscaras del nivel 4 de Auca Mahuevo, Neuquén) presenta valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{13}\text{C} = -12.7\text{‰}_{\text{VPDB}}$ y $\delta^{18}\text{O} = +31.3\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) que caen en el campo del material bien preservado de titanosaurios propuesto acá. Según ese mismo campo, otras dos muestras consideradas mal preservadas en su $\Delta 47$ por los autores (Auca Mahuevo, nivel 2, y Rousset, Francia, nivel A) representarían en realidad muestras bien preservadas al nivel de su $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ (ver Fig. 32). Es interesante notar que la temperatura de precipitación ($>40^\circ\text{C}$) y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}} (\geq 6.0)$ derivados del $\Delta 47$ de esas dos muestras son altos y similares a aquellos obtenidos para la muestra resultando en la temperatura más baja de QSD Norte (LL-82d). Queda para comprobar si esas muestras reportadas por Eagle *et al.* (2015) tuvieron una historia de enterramiento que generó calores capaces de alterar su $\Delta 47$ (mínimo $+100^\circ\text{C}$ durante varios millones de años), si su valor $\Delta 47$ fue alterado por contaminantes como en nuestro caso, o si la temperatura corporal de titanosaurios se acercaba en realidad más bien a los $+40^\circ\text{C}$.

El rango de valores de $\delta^{18}\text{O}$ ($+27.5$ a $+33.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) que definimos para cáscaras de Titanosauria bien preservadas implica un agua corporal oscilando entre $+1.5$ y $+7.4\text{‰}_{\text{VSMOW}}$ (Ec. 14) asumiendo una temperatura corporal de $+37.6^\circ\text{C}$ calculada por Eagle *et al.* (2015). Ese valor refleja un agua ingerida pesada e indicativa a condiciones de alta evaporación, sugiriendo una reproducción en condiciones áridas tanto para los titanosaurios de Francia, España y Neuquén, como para los de la Quebrada de Santo Domingo.

RESUMEN CAPÍTULO 8.III.e. – DISCUSIÓN: CRETÁCICO: Comparación con otros estudios

La **comparación** entre los valores isotópicos medidos en cáscaras de huevo de titanosaurio en la presente tesis y en **otros estudios**:

- Apoya nuestra interpretación en cuanto a la **mala preservación** de las cáscaras de huevo de **SAN, TAM** (Fm Los Llanos), así como del subsitio **QSD Sur** (Fm Ciénaga del Río Huaco). En cambio las cáscaras consideradas **bien preservadas** (**QSD Norte y Río Negro**) presentan valores similares al material considerado bien preservado en la literatura.
- Sugiere una alteración en condiciones similares para las muestras alteradas de TAM y SAN, y las de la literatura. En cambio, las cáscaras de QSD Sur parecen haber sufrido alteración en condiciones muy diferentes, bajo $\delta^{18}\text{O}$ comparativamente más pesado y $\delta^{13}\text{C}$ más liviano.
- Permite definir un **rango isotópico** para **cáscaras de titanosaurio** del Campaniano-Maastrichtiano en latitudes entre 30° y 40° , a saber un $\delta^{13}\text{C}$ de **-15 a -11‰_{VPDB}**, y un $\delta^{18}\text{O}$ de **+27.5 a +33.5‰_{VSMOW}**.
- El $\delta^{18}\text{O}_{\text{cáscara}}$ relativamente alto en las muestras bien preservadas refleja un $\delta^{18}\text{O}_{\text{agua corporal}}$ considerablemente alto durante el **período de reproducción** para titanosaurios en general, indicando una actividad de nidificación en condiciones **áridas**.

9. CONCLUSIÓN

Los análisis de isótopos estables en material fósil son una herramienta potente y extensivamente usada en estudios paleoambientales y paleoecológicos. Sin embargo, no existían hasta ahora estudios isotópicos enfocados a los archosauromorfos mesozoicos de la Provincia de La Rioja, ni de Argentina en general. Gran parte de esta tesis doctoral consistió entonces en evaluar la preservación del material fósil para identificar los sitios con mejor potencial para reconstrucciones paleoambientales.

En cuanto a la preservación del material fósil, pudimos determinar que:

- El material de bioapatita de Archosauromorpha de la Fm Chañares (Triásico Superior) – así como el de Therapsida y Actinopterygii analizado con fines de comparación – parece globalmente bien preservado en su estructura y composición general (como indicado por imágenes de catodoluminiscencia), sin embargo su composición isotópica parece haber sido parcialmente alterada. Este material tiene mejor potencial en el marco de comparaciones globales con otros sitios para inferencias paleoclimáticas o paleoambientales, que para inferencias paleoecológicas más finas dentro de la asociación de estudio.
- Las cáscaras de huevo de titanosaurio de los sitios del Cretácico Superior no preservaron su señal isotópica original en los sitios de la Fm Los Llanos (Tama y Sanagasta), ni en el subsitio QSD Sur de la Fm Ciénaga del Río Huaco (Quebrada de Santo Domingo). El material oológico del subsitio QSD Norte presenta una muy buena preservación. En el sitio de nidificación de Sanagasta, el material parece haber sufrido alteración por fluidos hidrotermales. Ninguna de las muestras oológicas de los sitios de estudio conservó su $\Delta 47$ (recristalización en SAN, TAM y QSD Sur, contaminación en QSD Norte).
- La señal isotópica de la bioapatita de titanosaurio (huesos y diente) en la Quebrada de Santo Domingo (Fm Ciénaga del Río Huaco) está bien preservada en el tejido más resistente (esmalte).

En base a la composición isotópica del material triásico, si bien el potencial para inferencias paleoecológicas está limitado por grandes variaciones intrataxonómicas, pudimos descartar un modo de vida acuática y una dieta piscívora para el proterocámpsido *Chanaresuchus*, consistente con los últimos estudios histológicos en el taxón.

Referido a las inferencias paleoambientales, los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ son más pesados en el material fósil de la Fm Chañares que en otros estudios en Archosauromorpha y Therapsida (Triásico Inferior y Medio de la cuenca del Karoo, Sudáfrica). Mientras que las diferencias en $\delta^{18}\text{O}$ pueden ser en parte explicadas por diferencias de paleolatitud (48°S para nuestro sitio contra 60°S para los sitios sudafricanos), el $\delta^{13}\text{C}$ indica un clima comparativamente más árido en la Fm Chañares. Parte del enriquecimiento en ^{13}C del material de la Fm Chañares puede haber sido inducido por la actividad volcánica, atestada por depósitos volcanoclásticos recurrentes. Se midieron valores $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ más pesados que la atmósfera en gases de origen mantélico en varios estudios (e.g. pluma del volcán Turrialba en Costa Rica, D'Arcy *et al.* 2019; fumarolas en la Valle del Rift,

Darling *et al.* 1995). Sin embargo, también se reportaron valores tan negativos como -23‰ para el CO_2 volcánico (Coplén *et al.* 2002), indicando que la actividad volcánica puede generar anomalías tanto positivas como negativas. Análisis isotópicos de los depósitos volcánicos de la Fm Chañares permitirían estimar la composición isotópica del CO_2 atmosférico relacionado con las erupciones ocurridas en la zona de estudio durante el Carniano. Las grandes diferencias de $\delta^{13}\text{C}$ entre la Fm Chañares ($\sim 235\text{Ma}$) y la Fm Ischigualasto (231Ma) de la cuenca Ischigualasto-Villa Unión indican una transición de un clima árido hacia un clima húmedo. Estas observaciones concuerdan con tendencias globales reflejadas en el $\delta^{18}\text{O}$ microorganismos marinos, a saber una transición de un clima húmedo a seco del Triásico Inferior al principio del Triásico Superior, seguida por un retorno a condiciones húmedas a lo largo del Carniano (primer piso del Triásico Superior).

Cada uno de los tres sitios de estudio del Cretácico Superior difiere en el material seleccionado como *proxy* paleoambiental y/o paleoecológico en base a su composición isotópica:

- En Tama, el $\delta^{18}\text{O}$ de los cementos calcíticos del material geológico (roca sedimentaria y nódulos pedogenéticos) indican una temperatura estival promedio de 26°C en la Fm Los Llanos.
- En Sanagasta (Fm Los Llanos), el $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita y de la sílice hidrotermal permitió caracterizar el sistema hidrotermal derivado de agua meteórica. Los análisis de *clumped isotopes* en los cristales de calcita permitieron definir que el agua hidrotermal tuvo un rango de temperatura de $+30$ a $+45^\circ\text{C}$ en superficie, lo cual acota el rango estimado a partir de la morfología de los precipitados hidrotermales (Fiorelli *et al.* 2012).
- En la Quebrada de Santo Domingo (Fm Ciénaga del Río Huaco), las cáscaras de huevo de titanosaurio bien preservadas (QSD Norte) y el diente de titanosaurio indican una dieta en base a una vegetación sometida a estrés hídrico, pero precipitaciones media anuales de 655mm/año , sugiriendo un clima semiárido. El $\delta^{18}\text{O}$ del agua corporal derivado de las cáscaras de huevo ($\Delta 47$) refleja condiciones de mayor evaporación comparado con el agua corporal derivado del $\delta^{18}\text{O}$ del esmalte de diente. Esto indica condiciones de mayor aridez durante el período de reproducción de los titanosaurios, que puede ser debido a un ciclo reproductivo estacional limitado a la temporada árida, o un comportamiento migratorio hacia zonas más áridas vinculado con la reproducción. La comparación de nuestros datos de cáscara de huevo con datos de la literatura sugiere condiciones ambientales globalmente similares para los titanosaurios en período de reproducción ($\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ parecidos en sitios de latitudes comparables).

Más allá del aporte del presente trabajo a escala nacional, los resultados obtenidos tienen una importancia global a distintos niveles:

- Hasta donde pudimos comprobar en la literatura, los resultados isotópicos obtenidos en el material triásico de la Fm Chañares son los primeros para Archosauomorpha fuera de Sudáfrica para ese período. Al tener una paleolatitud mucho menor a la de los sitios sudafricanos comparados (48°S contra 60°S), estos nuevos datos son clave para la futura elaboración de una curva isotópica latitudinal para vertebrados continentales del Triásico, similar a aquella existente para el Cretácico Superior.
- La similitud entre la composición isotópica medida en nuestro material oológico de titanosaurio (Fm Ciénaga del Río Huaco) y la de otros estudios permite definir un rango isotópico esperado para cáscaras de huevo de titanosaurio en latitudes de ~30 a 40°. Ese rango ($\delta^{13}\text{C}$ de -15 a $-11\text{‰}_{\text{VPDB}}$, y $\delta^{18}\text{O}$ de $+27.5$ a $+33.5\text{‰}_{\text{VSMOW}}$) es una manera adicional de comprobar la buena preservación de material oológico de titanosaurio en futuros estudios.
- Esa similitud en la composición isotópica de las cáscaras de huevo de titanosaurio de distintos lugares del mundo sugieren que estos dinosaurios requerían condiciones más áridas que las condiciones anuales promedio para su reproducción.

Mapas paleogeográficos

Deep Time Maps™ <https://deeptimemaps.com>

Paleolatitud aproximativa de distintos sitios

A Paleolatitude Calculator for Paleoclimate Studies <http://www.paleolatitude.org/>

(ver van Hinsbergen *et al.* 2015)

TRABAJOS CIENTÍFICOS

- ADATTE, T., FANTASIA, A., SAMANT, B., MOHABEY, D., FONT, E., KELLER, G., KHOZYEM, H. & GERTSCH, B. 2014. Deccan Volcanism: a main trigger of environmental changes leading to the K/Pg mass extinction? *Comunicações Geológicas*, **101**, 1435–1437.
- AFFEK, H. P. 2012. Clumped isotope paleothermometry: principles, applications, and challenges. *The Paleontological Society Papers*, **18**, 101–114.
- AFFEK, H. P. & EILER, J. M. 2006. Abundance of mass 47 CO₂ in urban air, car exhaust, and human breath. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1–12.
- AMIOT, R., BUFFETAUT, É., LÉCUYER, C., WANG, X., BOUDAD, L., DING, Z., FOUREL, F., HUTT, S., MARTINEAU, F., MEDEIROS, M. A., MO, J., SIMON, L., SUTEETHORN, V., SWEETMAN, S. C., TONG, H., ZHANG, F. & ZHOU, Z. 2010b. Oxygen isotope evidence for semi-aquatic habits among spinosaurid theropods. *Geology*, **38**, 139–142.
- , LÉCUYER, C., BUFFETAUT, É., FLUTEAU, F., LEGENDRE, S. & MARTINEAU, F. 2004. Latitudinal temperature gradient during the Cretaceous Upper Campanian-Middle Maastrichtian: $\delta^{18}\text{O}$ record of continental vertebrates. *Earth and Planetary Science Letters*, **226**, 255–272.
- , ———, ———, ESCARGUEL, G., FLUTEAU, F. & MARTINEAU, F. 2006. Oxygen isotopes from biogenic apatites suggest widespread endothermy in Cretaceous dinosaurs. *Earth and Planetary Science Letters*, **246**, 41–54.
- , ———, ESCARGUEL, G., BILLON-BRUYAT, J.-P., BUFFETAUT, É., LANGLOIS, C., MARTIN, S., MARTINEAU, F. & MAZIN, J. M. 2007. Oxygen isotope fractionation between crocodylian phosphate and water. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **243**, 412–420.

- , WANG, X., LÉCUYER, C., BUFFETAUT, É., BOUDAD, L., CAVIN, L., DING, Z., FLUTEAU, F., KELLNER, A. W. A., TONG, H. & ZHANG, F. 2010a. Oxygen and carbon isotope compositions of middle Cretaceous vertebrates from North Africa and Brazil: Ecological and environmental significance. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **297**, 439–451.
- , ———, WANG, S., LÉCUYER, C., MAZIN, J.-M., MO, J., FLANDROIS, J.-P., FOUREL, F., WANG, X., XU, X., ZHANG, Z. and ZHOU, Z. 2017. $\delta^{18}\text{O}$ -derived incubation temperatures of oviraptorosaur eggs. *Palaeontology*, 1–15.
- , ———, ZHOU, Z., WANG, X., BUFFETAUT, É., LÉCUYER, C., DING, Z., FLUTEAU, F., HIBINO, T., KUSUHASHI, N., MO, J., SUTEETHORN, V., WANG, Y., XU, X. & ZHANG, F. 2011. Oxygen isotopes of East Asian dinosaurs reveal exceptionally cold Early Cretaceous climates. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108**, 5179–5183.
- ANGST, D., AMIOT, R., BUFFETAUT, É., FOUREL, F., MARTINEAU, F., LAZZERINI, N. & LÉCUYER, C. 2015. Diet and climatic context of giant birds inferred from $\delta^{13}\text{C}_c$ and $\delta^{18}\text{O}_c$ values of Late Palaeocene and Early Eocene eggshells from southern France. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **435**, 210–221.
- , LÉCUYER, C., AMIOT, R. & BUFFETAUT, E. 2014. Isotopic and anatomical evidence of an herbivorous diet in the Early Tertiary giant bird *Gastornis*. Implications for the structure of Paleocene terrestrial ecosystems. *Naturwissenschaften*, **101**, 313–322.
- ARCUCCI, A., MARSICANO, C. A. & CORIA, R. A. 2005. Una nueva localidad fosilífera en el Cretácico de la Precordillera de La Rioja. *XXI Jornadas Argentinas de Paleontología de Vertebrados*, Plaza Huincul, Neuquén, Argentina, 60R.
- , PREVITERA, E. & MANCUSO, A. C. 2019. Ecomorphology and bone microstructure of *Proterochampsia* from the Chañares Formation. *Acta Palaeontologica Polonica*, **64**, 157–170.
- ARTABE, A. E., MOREL, E. M. & ZAMUNER, A. B. (eds.) 2001. *El Sistema Triásico en la Argentina*. Fundación Museo de La Plata, La Plata, Argentina, 358pp.
- AYALON, A., AMIT, R., ENZEL, Y., CROUVI, O. & HAREL, M. 2017. Stable carbon and oxygen isotope signatures of pedogenic carbonates in arid and extremely arid environments in the Levant. In ENZEL, Y. & BAR-YOSEF, O. (eds.) *Quaternary of the Levant - Environments, Climate Change, and Humans*, Cambridge University Press, 423–432 pp.
- VAN BAAL, R. R., JANSSEN, R., VAN DER LUBBE, H. J. L., SCHULP, A. S., JAGT, J. W. M. & VONHOF, H. B. 2013. Oxygen and carbon stable isotope records of marine vertebrates from the type Maastrichtian, The Netherlands and northeast Belgium (Late Cretaceous). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **392**, 71–78.
- BAATARTSOGT, B., SCHWINN, G., WAGNER, T., TAUBALD, H., BEITTER, T. & MARKL, G. 2007. Contrasting paleofluid systems in the continental basement: a fluid inclusion and stable isotope study of hydrothermal

- vein mineralization, Schwarzwald district, Germany. *Geofluids*, **7**, 123–147.
- VON BACZKO, M. B., TABORDA, J. R. A. & DESOJO, J. B. 2018. Paleoneuroanatomy of the aetosaur *Neoaetosauroides engaeus* (Archosauria: Pseudosuchia) and its paleobiological implications among archosauriforms. *PeerJ*, **6**, e5456.
- BAKKIARAJ, D., NAGENDRA, R., NAGARAJAN, R. and ARMSTRONG-ALTRIN, J. S. 2010. Geochemistry of sandstones from the Upper Cretaceous Sillakkudi Formation, Cauvery Basin, southern India: Implication for provenance. *Journal of the Geological Society of India*, **76**, 453–467.
- BALTER, V. & ZAZZO, A. 2014. Bone and enamel diagenesis: from the crystal to the environment - A tribute to Jean-François Saliège. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **416**, 1–3.
- BARBOUR, M. M. 2007. Stable oxygen isotope composition of plant tissue : a review. *Functional Plant Biology*, **34**, 83–94.
- BARRETT, P. M., BUTLER, R. J. & NESBITT, S. J. 2010. The roles of herbivory and omnivory in early dinosaur evolution. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **101**, 383–396.
- BARRON, E. J. 1983. A warm, equable Cretaceous: The nature of the problem. *Earth Science Reviews*, **19**, 305–338.
- BARON, M. G., NORMAN, D. B. & BARRETT, P. M. 2017. A new hypothesis of dinosaur relationships and early dinosaur evolution. *Nature*, **543**, 501–506.
- BASILICI, G., HECHENLEITNER, E. M., FIORELLI, L. E., FÜHR, P., BÓ, D. & PHILIP, N. 2017. Preservation of titanosaur egg clutches in Upper Cretaceous cumulative palaeosols (Los Llanos Formation, La Rioja, Argentina). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **482**, 83–102.
- BEERLING, D. J., LAKE, J. A., BERNER, R. A., HICKEY, L. J., TAYLOR, D. W. & ROYER, D. L. 2002. Carbon isotope evidence implying high O₂/CO₂ ratios in the Permo-Carboniferous atmosphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 3757–3767.
- BENDER, M. M. 1968. Mass spectrometric studies of carbon 13 variations in corn and other grasses. *Radiocarbon*, **10**, 468–472.
- BENEDETTO, J. L. 2012. *El continente de Gondwana a través del tiempo - Una introducción a la Geología Histórica*. Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, Córdoba, Argentina, 437pp.
- BENTON, M. J. 1983. Dinosaur success in the Triassic: a noncompetitive ecological model. *Quarterly Review of Biology*, **58**, 29–55.
- BERNARDI, M., KLEIN, H., PETTI, F. M. & EZCURRA, M. D. 2015. The origin and early radiation of archosauriforms: Integrating the skeletal and footprint record. *Plos One*, **10**, e0128449.
- BERNASCONI, S. M., MÜLLER, I. A., BERGMANN, K. D., BREITENBACH, S. F. M., FERNANDEZ, A., HODELL, D. A., JAGGI, M., MECKLER, A. N., MILLAN, I. & ZIEGLER, M. 2018. Reducing uncertainties in carbonate clumped isotope analysis through consistent carbonate-based standardization. *Geochemistry, Geophysics*,

- Geosystems*, 1–20.
- BHATIA, M. R. 1983. Plate Tectonics and Geochemical Composition of Sandstones. *The Journal of Geology*, **91**, 611–627.
- BITTENCOURT, J. S., ARCUCCI, A. B., MARSICANO, C. A. & LANGER, M. C. 2014. Osteology of the Middle Triassic archosaur *Lewisuchus admixtus* Romer (Chañares Formation, Argentina), its inclusivity, and relationships amongst early dinosauromorphs. *Journal of Systematic Palaeontology*.
- BOCHERENS, H., FIZET, M. & MARIOTTI, A. 1994. Diet, physiology and ecology of fossil mammals as inferred from stable carbon and nitrogen isotope biogeochemistry: implications for Pleistocene bears. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **107**, 213–225.
- BODENBENDER, G. 1911. Constitución geológica de la parte meridional de La Rioja y regiones limítrofes, República Argentina. *Boletín de la Academia Nacional de Ciencias*, **XIX**, 5–221.
- BOJAR, A. V., CSIKI, Z. & GRIGORESCU, D. 2010a. Stable isotope distribution in Maastrichtian vertebrates and paleosols from the Hațeg Basin, South Carpathians. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **293**, 329–342.
- , ——— & ———. 2010b. Stable isotope distribution in Maastrichtian vertebrates and paleosols from the Hațeg Basin, South Carpathians. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **293**, 329–342.
- BONAPARTE, J. F. 1969. Los tetrápodos triásicos de Argentina. *First International Symposium of Gondwana*, 307–325.
- . 1997. *El Triásico de San Juan - La Rioja Argentina y sus dinosaurios*. Buenos Aires, Argentina, 190pp.
- BOTHA, J., LEE-THORP, J. & CHINSAMY, A. 2005. The palaeoecology of the non-mammalian cynodonts *Diademodon* and *Cynognathus* from the Karoo Basin of South Africa, using stable light isotope analysis. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **223**, 303–316.
- BRUSATTE, S. L., BUTLER, R. J., BARRETT, P. M., CARRANO, M. T., EVANS, D. C., LLOYD, G. T., MANNION, P. D., NORELL, M. a., PEPPE, D. J., UPCHURCH, P. & WILLIAMSON, T. E. 2015. The extinction of the dinosaurs. *Biological Reviews*, **90**, 628–642.
- , ———, PRIETO-MÁRQUEZ, A. & NORELL, M. A. 2012. Dinosaur morphological diversity and the end-Cretaceous extinction. *Nature Communications*, **3**.
- BRYANT, D. J., KOCH, P. L., FROELICH, P. N., SHOWERS, W. J. & GENNA, B. J. 1996. Oxygen isotope partitioning between phosphate and carbonate in mammalian apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 5145–5148.
- BURGENER, L., HYLAND, E., HUNTINGTON, K. W., KELSON, J. R. & SEWALL, J. O. 2018. Revisiting the equable climate problem during the Late Cretaceous greenhouse using paleosol carbonate clumped isotope temperatures from the Campanian of the Western Interior Basin, USA. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **516**, 244–267.

- BURMAN, J., GUSTAFSSON, O., SEGL, M. & SCHMITZ, B. 2005. A simplified method of preparing phosphoric acid for stable isotope analyses of carbonates. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **19**, 3086–3088.
- BUSTILLO, M. Á. 2010. Silicification of continental carbonates. In ALONSO-ZARZA, A. & TANNER, L. H. (eds.) *Carbonates in Continental Settings: Processes, Facies and Applications - Developments in Sedimentology Series*, Elsevier, Oxford, **62**, 153–174.
- CAMINOS, R., ZAMUNER, A. B., LIMARINO, C. O. & FAUQUÉ, L. 1995. Triasico superior fosilifero en la Precordillera riojana. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **50**, 262–265.
- CAMPOS, Z., COUTINHO, M. & MAGNUSSON, W. E. 2005. Field body temperatures of caimans in the Pantanal, Brazil. *Herpetological Journal*, **15**, 97–106.
- CARIGNANO, A. P., HECHENLEITNER, E. M. & FIORELLI, L. E. 2013. Hallazgo de ostrácodos (Crustacea) Cretácicos continentales en la formación Los Llanos, localidad de Tama, La Rioja. *Ameghiniana*, **50**, R39.
- CERDA, I. A., DESOJO, J. B. & SCHEYER, T. M. 2018. Novel data on aetosaur (Archosauria, Pseudosuchia) osteoderm microanatomy and histology: palaeobiological implications. *Palaeontology*, **61**, 721–745.
- , ——, TROTTEYN, M. J. & SCHEYER, T. M. 2015. Osteoderm histology of Proterochampsia and Doswelliidae (Reptilia: Archosauriformes) and their evolutionary and paleobiological implications. *Journal of Morphology*, **276**, 385–402.
- CERLING, T. E. & HARRIS, J. M. 1999. Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and paleoecological studies. *Oecologia*, **120**, 347–363.
- & QUADE, J. 1993. Stable carbon and oxygen isotopes in soil carbonates. *Climate change in continental isotopic records - Geophysical monograph*, **78**, 217–231.
- , ——, WANG, Y. & BOWMAN, J. R. 1989. Carbon isotopes in soils and palaeosols as ecology and palaeoecology indicators. *Nature*, **341**, 138–139.
- & SHARP, Z. D. 1996. Stable carbon & oxygen isotope analysis of fossil tooth enamel using laser ablation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **126**, 173–186.
- CÉSARI, S. N. & COLOMBI, C. 2016. Palynology of the Late Triassic Ischigualasto Formation, Argentina: paleoecological and paleogeographic implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **449**, 365–384.
- CHIAPPE, L. M. & CORIA, R. A. 2004. Auca Mahuevo, un extraordinario sitio de nidificación de dinosaurios saurópodos del Cretácico Tardío, Neuquén, Argentina. *Ameghiniana*, **41**, 591–596.
- , ——, JACKSON, F. & DINGUS, L. 2003. The Late Cretaceous nesting site of Auca Mahuevo (Patagonia, Argentina): eggs, nests, and embryos of titanosaurian sauropods. *Palaeovertebrata*, **32**, 97–108.
- CHIERUZZI, M., PAGANO, S., MORETTI, S., PINNA, R., MILIA, E., TORRE, L. & ERAMO, S. 2016. Nanomaterials for tissue engineering in dentistry. *Nanomaterials*, **6** (134), 1–21.
- CICCIOLI, P. L., BALLENT, S., TEDESCO, A. M., BARREDA, V. & LIMARINO, C. O. 2005. Hallazgo de depósitos

- cretácicos en la Precordillera de La Rioja (Formación Ciénaga del Río Huaco). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **60**, 122–131.
- CLEMENTS, J. F. 2007. *The Clements checklist of the birds of the world*. Cornell University Press, New York, 864pp.
- CLEMENTZ, M. T., HOLROYD, P. A. & KOCH, P. L. 2008. Identifying aquatic habits of herbivorous mammals through stable isotope analysis. *Palaeos*, **23**, 574–585.
- COJAN, I., RENARD, M. & EMMANUEL, L. 2003. Palaeoenvironmental reconstruction of dinosaur nesting sites based on a geochemical approach to eggshells and associated palaeosols (Maastrichtian, Provence Basin, France). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **191**, 111–138.
- COLOMBI, C., FERNÁNDEZ, E., MARTÍNEZ, R., MONTANEZ, I. & ALCOBER, O. A. 2010. ¿Qué comía *Exaeretodon cabrera* (Therapsida, Cynodontia)? Primera evidencia geoquímica de su dieta. *VII Congreso Latinoamericano de Paleontología*, 148.
- — —, MONTAÑEZ, I. P. & PARRISH, J. 2011. Registro de la relación isotópica de carbono en la paleoflora de la Formación Ischigualasto (Triásico Superior), noroeste Argentino: implicaciones paleoatmosféricas. *Revista Brasileira de Paleontologia*, **14**, 39–50.
- COOPER, R. G. 2001. Handling, incubation, and hatchability of ostrich (*Struthio camelus* var. *domesticus*) eggs: a review. *Poultry Science Association*, **10 (3)**, 262–273.
- COPLEN, T. B., HOPPLE, J. A., BÖHLKE, J. K., PEISER, H. S., RIEDER, S. E., KROUSE, H. R., ROSMAN, K. J. R., VOCKE, R. D., RÉVÉSZ, K. M., LAMBERTY, A., TAYLOR, P. & DE BIÈVRE, P. 2002. Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents, *USGS Water-Resources Investigations Report*, **01-4222**, 98pp.
- COUGHLIN, T. J. 2001. Linked orogen-oblique fault zones in the central Argentine Andes: the basis of a new model for Andean orogenesis and metallogenesis. *Tesis doctoral*, University of Queensland, Brisbane, 157pp.
- COX, C. B. 1968. The Chañares reptile fauna. IV. The dicynodont fauna. *Breviora*, **295**, 1–27.
- CROWSON, R. A., SHOWERS, W. J., WRIGHT, E. K. & HOERING, T. C. 1991. Preparation of Phosphate samples for oxygen isotope analysis. *Analytical Chemistry*, **63**, 2397–2400.
- D'ARCY, F., BOUCHER, É., DE MOOR, J. M., HÉLIE, J.-F., PIGGOTT, R. & STIX, J. 2019. Carbon and sulfur isotopes in tree rings as a proxy for volcanic degassing. *Geology*, **47**, 825–828.
- DACKE, C. G., ELSEY, R. M., TROSCLAIR, P. L., SUGIYAMA, T., NEVAREZ, J. G. & SCHWEITZER, M. H. 2015. Alligator osteoderms as a source of labile calcium for eggshell formation. *Journal of Zoology*, **297**, 255–264.
- DARLING, W. G., GRIESSHABER, E., ANDREWS, J. N., ARMANNSSON, H. & O'NIONS, R. K. 1995. The origin of hydrothermal and other gases in the Kenya Rift Valley. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 2501–2512.
- DAS, S. S., RAI, A. K., AKARAM, V., VERMA, D., PANDEY, A. C., DUTTA, K. & RAVI PRASAD, G. V. 2013. Paleoenvironmental significance of clay mineral assemblages in the southeastern Arabian Sea during last 30 kyr. *Journal of Earth System Science*, **122**, 173–185.

- DAVIES, A. J. & JOHN, C. M. 2017. Reducing contamination parameters for clumped isotope analysis: the effect of lowering Porapak™ Q trap temperature to below -50°C . *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **31**, 1313–1323.
- DÁVILA, F. M., ASTINI, R. A., JORDAN, T. E., GEHRELS, G. & EZPELETA, M. 2007. Miocene forebulge development previous to broken foreland partitioning in the southern Central Andes, west-central Argentina. *Tectonics*, **26**, 1–17.
- & LITHGOW-BERTELLONI, C. 2014. Reply to comment on “ dynamic topography in South America ” by Hechenleitner, Fiorelli, Larrovere, Grellet-Tinner, and Carignano. *Journal of South American Earth Sciences*, **50**, 95–96.
- DENIRO, M. J. & EPSTEIN, S. 1976. You are what you eat (plus a few permil): the carbon isotope cycle in food chains. *Geological Society of America Abstracts with Programs*, **8**, 834–835.
- & ———. 1978. Influence of diet on the distribution of carbon isotopes in animals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **42**, 495–506.
- DENNIS, K. J., AFFEK, H. P., PASSEY, B. H., SCHRAG, D. P. & EILER, J. M. 2011. Defining an absolute reference frame for ‘clumped’ isotope studies of CO_2 . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**, 7117–7131.
- DESOJO, J. B. & BÁEZ, A. M. 2007. Cranial morphology of the late triassic South American archosaur *Neoaetosauroides engaeus*: evidence for aetosaurian diversity. *Palaeontology*, **50**, 267–276.
- , EZCURRA, M. D., FIORELLI, L. E., MARTINELLI, AGUSTÍN G. TABORDA, J. R. A., VON BACZKO, M. B. & HECHENLEITNER, E. M. 2015. New insights into vertebrate assemblages from the lower Chañares Formation (Ladinian–earliest Carnian, Ischigualasto–Villa Unión Basin), northwest Argentina. *XIII EAPV Annual Meeting*, 108.
- DILKES, D. & ARCUCCI, A. 2012. *Proterochampsia barrionuevoi* (Archosauriformes: Proterochampsia) from the Late Triassic (Carnian) of Argentina and a phylogenetic analyses of Proterochampsia. *Palaeontology*, **55**, 853–885.
- DOBRUSKINA, I. 1993. Relationships of floral and faunal evolution during the transition from the Paleozoic to the Mesozoic. In LUCAS, S. G. & MORALES, M. (eds.) *The Nonmarine Triassic. New Mexico Museum of Natural History and Science Bulletin 3*, 107–112 pp.
- DOLE, M. 1935. The relative atomic weight of oxygen in water and in air. *Journal of the American Chemical Society*, **57**, 2731.
- DOMINGO, L., BARROSO-BARCENILLA, F. & CAMBRA-MOO, O. 2015. Seasonality and paleoecology of the Late Cretaceous multi-taxa vertebrate assemblage of ‘Lo Hueco’ (central eastern Spain). *PLoS ONE*, **10**, 1–25.
- EAGLE, R. A., ENRIQUEZ, M., GRELLET-TINNER, G., PÉREZ-HUERTA, A., HU, D., TÜTKEN, T., MONTANARI, S., LOYD, S. J., RAMIREZ, P., TRIPATI, A. K., KOHN, M. J., CERLING, T. E., CHIAPPE, L. M. & EILER, J. M. 2015. Isotopic ordering in eggshells reflects body temperatures and suggests differing thermophysiology in two

- Cretaceous dinosaurs. *Nature Communications*, **6**, 8296.
- , TÜTKEN, T., MARTIN, T. S., TRIPATI, A. K., FRICKE, H. C., CONNELLY, M., CIFELLI, R. L. & EILER, J. M. 2011. Dinosaur body temperatures determined from isotopic (^{13}C - ^{18}O) ordering in fossil biominerals. *Science*, **333**, 443–445.
- EBERL, D. D. 1984. Clay mineral formation and transformation in rocks and soils. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **311**, 241–257.
- ECKER, M., BOTHA-BRINK, J., LEE-THORP, J. & HORWITZ, L. K. 2015. Ostrich eggshell as a source of palaeoenvironmental information in the arid interior of South Africa: a case study from Wonderwer. November. In RUNGE, J. (ed.) *Changing Climates, Ecosystems and Environments within Arid Southern Africa and Adjoining Regions - Palaeoecology of Africa 33*, 22 pp.
- EHLERINGER, J. R., SAGE, R. F., FLANAGAN, L. B. & PEARCY, R. W. 1991. Climate change and the evolution of C4 photosynthesis. *Trends in Ecology and Evolution*, **6**, 95–99.
- EILER, J. M. 2007. ‘Clumped-isotope’ geochemistry — The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, **262**, 309–327.
- EKART, D. D., CERLING, T. E., MONTAÑEZ, I. P. & TABOR, N. J. 1999. A 400 million year carbon isotope record of pedogenic carbonate: implications for paleoatmospheric carbon dioxide. *American Journal of Science*, **299**, 802–827.
- ERBEN, H. K., HOEFS, J. & WEDEPOHL, K. H. 1979. Paleobiological and isotopic studies of eggshells from a declining dinosaur species. *Paleobiology*, **5**, 380–414.
- EZCURRA, M. D. 2010. Biogeography of Triassic tetrapods: evidence for provincialism and driven sympatric cladogenesis in the early evolution of modern tetrapod lineages. *Proceedings of the Royal Society B*, **277**, 2547–2552.
- . 2016. The phylogenetic relationships of basal archosauromorphs, with an emphasis on the systematics of proterosuchian archosauriforms. *PeerJ*, **4**, e1778.
- , VON BACZKO, M. B., TROTTEYN, M. J. & DESOJO, J. B. 2019. New proterochampsid specimens expand the morphological diversity of the rhadinosaurs of the Chañares Formation (Lower Carnian, northwestern Argentina). *Ameghiniana*, **56**, 79–115.
- , FIORELLI, L. E., MARTINELLI, A. G., ROCHER, S., VON BACZKO, M. B., EZPELETA, M., TABORDA, J. R. A., HECHENLEITNER, E. M., TROTTEYN, M. J. & DESOJO, J. B. 2017. Deep faunistic turnovers preceded the rise of dinosaurs in southwestern Pangaea. *Nature Ecology & Evolution*, **590**.
- , LECUONA, A. & MARTINELLI, A. 2010. A new basal archosauriform diapsid from the Lower Triassic of Argentina. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **30**, 1433–1450.
- , MARTINELLI, A. G., FIORELLI, L. E., DA-ROSA, A. A. S. & DESOJO, J. B. 2015. Archosauromorph remains from the Tarjados Formation (Early-Middle Triassic, NW Argentina). *Ameghiniana*, **52**, 475–486.

- — — & MARTÍNEZ, R. N. 2016. Dinosaur precursors and early dinosaurs of Argentina. In AGNOLÍN, F., LIO, G. L., BRISSÓN EGLI, F., CHIMENTO, N. R. & NOVAS F. (eds.) *Historia Evolutiva y Paleobiogeografía de Los Vertebrados de América Del Sur*, Contribuciones del MACN, 97–107 pp.
- — —, SCHEYER, T. M. & BUTLER, R. J. 2014a. The origin and early evolution of Sauria: reassessing the Permian saurian fossil record and the timing of the crocodile-lizard divergence. *PLoS ONE*, **9**, 1–36.
- — —, TROTTEYN, M. J., FIORELLI, L. E., VON BACZKO, M. B., TABORDA, J. R. A., IBERLUCEA, M. & DESOJO, J. B. 2014b. The oldest rhynchosaur from Argentina: a Middle Triassic rhynchosaurid from the Chañares Formation (Ischigualasto–Villa Unión Basin, La Rioja Province). *Paläontologische Zeitschrift*, **88**, 453–460.
- EZPELETA, M., DÁVILA, F. M. & ASTINI, R. A. 2006. Estratigrafía y paleoambientes de la Formación Los Llanos (La Rioja): una secuencia condensada miocena en el antepaís fragmentado andino central. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **61**, 171–186.
- FADEL, A., ŽIGAITĚ, Ž., BLOM, H., PÉREZ-HUERTA, A., JEFFRIES, T., MÄRSS, T. & AHLBERG, P. E. 2015. Palaeoenvironmental signatures revealed from rare earth element (REE) compositions of vertebrate microremains of the Vesiku Bone Bed (Homerian, Wenlock), Saaremaa Island, Estonia. *Estonian Journal of Earth Sciences*, **64**, 36–41.
- FARQUHAR, G. D., EHLERINGER, J. R. & HUBICK, K. T. 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual review of Plant Physiology and Plant molecular biology*, **40**, 503–37.
- FEDO, C. M., NESBITT, H. W., YOUNG, G. M., FEDO, C. M., NESBITT, H. W. & YOUNG, G. M. 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, **23**, 921.924.
- FIORELLI, L. E. 2012. El sitio de nidificación de dinosaurios del parque geológico Sanagasta, Cretácico de La Rioja, Argentina. *Tesis doctoral*, Universidad nacional de Córdoba, Argentina, 367pp.
- — —, EZCURRA, M. D., HECHENLEITNER, E. M., ARGANÁRAZ, E., TABORDA, J. R. A., TROTTEYN, M. J., VON BACZKO, M. B. & DESOJO, J. B. 2013. The oldest known communal latrines provide evidence of gregarism in Triassic megaherbivores. *Scientific reports*, **3 (3348)**, 1–7.
- — —, GRELLET-TINNER, G., ALASINO, P. H. & ARGANÁRAZ, E. 2012. The geology and palaeoecology of the newly discovered Cretaceous neosauropod hydrothermal nesting site in Sanagasta (Los Llanos Formation), La Rioja, northwest Argentina. *Cretaceous Research*, **35**, 94–117.
- — —, LEARDI, J. M., HECHENLEITNER, E. M., POL, D., BASILICI, G. & GRELLET-TINNER, G. 2016. A new Late Cretaceous crocodyliform from the western margin of Gondwana (La Rioja Province, Argentina). *Cretaceous Research*, **60**, 194–209.
- — —, ROCHER, S., MARTINELLI, A. G., EZCURRA, M. D., HECHENLEITNER, E. M. & EZPELETA, M. 2018. Tetrapod burrows from the Middle-Upper Triassic Chañares Formation (La Rioja, Argentina) and its palaeoecological implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **496**, 85–102.

- FISCHER, J., SCHNEIDER, J. W., HODNETT, J.-P. M., ELLIOTT, D. K., JOHNSON, G. D., VOIGT, S., JOACHIMSKI, M. M., TICHOMIROVA, M. & GÖTZE, J. 2013. Stable and radiogenic isotope analyses on shark teeth from the Early to the Middle Permian (Sakmarian–Roadian) of the southwestern USA. *Historical Biology*, 37–41.
- FOLINSBEE, R. E., FRITZ, P., KROUSE, H. R. & ROBBLEE, A. R. 1970. Carbon-13 and oxygen-18 in dinosaur, crocodile, and bird eggshells indicate environmental conditions. *Science*, **168**, 1353–1355.
- FOTH, C., EZCURRA, M. D., SOOKIAS, R. B., BRUSATTE, S. L. & BUTLER, R. J. 2016. Unappreciated diversification of stem archosaurs during the Middle Triassic predated the dominance of dinosaurs. *BMC Evolutionary Biology*, **16**, 1–10.
- FRANCE, C. A. M., SHEPPARD, P. R., CANO, N., LITTLE, N. C. & SPEAKMAN, R. J. 2014. Stable isotopic and chemical indicators of volcanic eruptions in tree rings from Parícutin, Mexico. *Open Journal of Archaeometry*, **2**, 37–42.
- FRICKE, H. C. & O'NEIL, J. R. 1999. The correlation between $^{18}\text{O} = ^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature : its use in investigating terrestrial climate change over geologic time. *Earth and Planetary Science Letters*, **170**, 181–196.
- & PEARSON, D. A. 2008. Stable isotope evidence for changes in dietary niche partitioning among hadrosaurian and ceratopsian dinosaurs of the Hell Creek Formation, North Dakota. *Paleobiology*, **34**, 534–552.
- & ROGERS, R. R. 2000. Multiple taxon – multiple locality approach to providing oxygen isotope evidence for warm-blooded theropod dinosaurs. *Geology*, **28**, 799–802.
- FRY, B. 2010. *Stable isotope ecology*, Springer Verlag, New York, 315pp.
- GALINDO, C., PANKHURST, R. J., CASQUET, C., CONIGLIO, J., BALDO, E., RAPELA, C. W. & SAAVEDRA, J. 1997. Age, Sr- and Nd-Isotope Systematics, and Origin of Two Fluorite Lodes, Sierras Pampeanas, Argentina. *International Geology Review*, **39**, 948–954.
- GARCÍA, R. A., SALGADO, L., FERNÁNDEZ, M. S., CERDA, I. A., CARABAJAL, A. P., OTERO, A., CORIA, R. A. & FIORELLI, L. E. 2015. Paleobiology of titanosaurs: reproduction, development, histology, pneumaticity, locomotion and neuroanatomy from the South American fossil record. *Ameghiniana*, **52**, 29–68.
- GAT, J. R., YAKIR, D., GOODFRIEND, G., FRITZ, P., TRIMBORN, P., LIPP, J., GEV, I., ADAR, E. & WAISEL, Y. 2007. Stable isotope composition of water in desert plants. *Plant and Soil*, **298**, 31–45.
- GAUTHIER, J. A. 1986. Saurischian monophyly and the origin of birds. In *The Origin of Birds and the Evolution of Flight. Memoirs of the California Academy of Sciences*, California Academy of Sciences, 1–55 pp.
- GHOSH, P., GHOSH, P. & BHATTACHARYA, S. K. 2001. CO₂ levels in the Late Palaeozoic and Mesozoic atmosphere from soil carbonate and organic matter, Satpura basin, Central India. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **170**, 219–236.
- , ADKINS, J., AFFEK, H. P., BALTA, B., GUO, W., SCHAUBLE, E. A., SCHRAG, D. & EILER, J. M. 2006. ^{13}C - ^{18}O

- bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 1439–1456.
- GÓMEZ DACAL, A. R., GÓMEZ PERAL, L. E., SPALLETTI, L. A. & SIAL, A. N. 2018a. First record of the Valanginian positive carbon isotope anomaly in the Mendoza shelf, Neuquén Basin, Argentina: palaeoclimatic implications. *Andean Geology*, **45**, 111–129.
- — —, RICHIANO, S. M., GÓMEZ PERAL, L. E., SPALLETTI, L. A., SIAL, A. N. & POIRÉ, D. G. 2018b. Evidence of warm seas in high latitudes of southern South America during the Early Cretaceous. *Cretaceous Research*, **95**, 8–20.
- GÖTH, A. 2007. Incubation temperatures and sex ratios in Australian brush-turkey (*Alectura lathami*) mounds. *Austral Ecology*, **32**, 378–385.
- GOURIC-CAVALLI, S., DESOJO, J. B., EZCURRA, M. D., FIORELLI, L. E. & MARTINELLI, A. G. 2017. First fish remains from the earliest Late Triassic of the Chañares Formation (La Rioja, Argentina) and their paleobiogeographic implications. *Ameghiniana*, **54**, 137–150.
- GRELLET-TINNER, G. & FIORELLI, L. E. 2010. A new Argentinean nesting site showing neosauropod dinosaur reproduction in a Cretaceous hydrothermal environment. *Nature communications*, **1** (32), 1–8.
- — —, CHIAPPE, L. M. & CORIA, R. A. 2004. Eggs of titanosaurid sauropods from the Upper Cretaceous of Auca Mahuevo (Argentina). *Canadian Journal of Earth Sciences*, **41**, 949–960.
- GROMET, L. P., DYMEK, R. F., HASKIN, L. A. & KOROTEV, R. L. 1984. The ‘North American shale composite’: its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2469–2482.
- GROSSE, P., SÖLLNER, F., BÁEZ, M. a., TOSELLI, A. J., ROSSI, J. N. & ROSA, J. D. 2009. Lower Carboniferous post-orogenic granites in central-eastern Sierra de Velasco, Sierras Pampeanas, Argentina: U-Pb monazite geochronology, geochemistry and Sr-Nd isotopes. *International Journal of Earth Sciences*, **98**, 1001–1025.
- GUCSIK, A. 2009. *Cathodoluminescence and its application in the planetary sciences*. Springer, 160pp.
- HANSEN, H. J. 2006. Stable isotopes of carbon from basaltic rocks and their possible relation to atmospheric isotope excursions. *Lithos*, **92**, 105–116.
- HARE, V. J., LOFTUS, E., JEFFREY, A. & RAMSEY, C. B. 2018. Atmospheric CO₂ effect on stable carbon isotope composition of terrestrial fossil archives. *Nature Communications*, **9**, 1–8.
- HARNOIS, L. 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, **55**, 319–322.
- HAY, W. W. 2008. Evolving ideas about the Cretaceous climate and ocean circulation. *Cretaceous Research*, **29**, 725–753.
- HAYS, P. D. & GROSSMAN, E. L. 1991. Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate. *Geology*, **19**, 441–444.
- HECHENLEITNER, E. M. 2017. Dinosaurios saurópodos de la Formación Los Llanos (Cretácico, La Rioja, Argentina). *Tesis doctoral*, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, 155pp.

- , FIORELLI, L. E. & GRELLET-TINNER, G. 2014a. New sauropod remains from the Late Cretaceous of Los Llanos formation, La Rioja, Argentina. *XXVIII Jornadas Argentinas de Paleontología de Vertebrados*, **5**, 34.
- , ———, ———, LEUZINGER, L., BASILICI, G., TABORDA, J. R. A., DE LA VEGA, S. R. & BUSTAMANTE, C. A. 2016. A new Upper Cretaceous titanosaur nesting site from La Rioja (NW Argentina), with implications for titanosaur nesting strategies. *Palaeontology*, **59**, 433–446.
- , ———, MARTINELLI, A. G. & GRELLET-TINNER, G. 2018a. Titanosaur dinosaurs from the Upper Cretaceous of La Rioja province, NW Argentina. *Cretaceous Research*, **85**, 42–59.
- , ———, LARROVERE, M. a., GRELLET-TINNER, G. & CARIGNANO, A. P. 2014b. Comment on “Dynamic topography in South America” by Federico M. Dávila & Carolina Lithgow-Bertelloni. *Journal of South American Earth Sciences*, **50**, 93–94.
- , LEUZINGER, MARTINELLI, A. G., ROCHER, S., L., FIORELLI, L. E., TABORDA, J. R. A., SALGADO, L. Two new Late Cretaceous sauropods reveal titanosaur dispersal across South America. *submitted* (2020).
- , ———, TABORDA, J. R. A., ROCHER, S., MARTINELLI, A. G., FIORELLI, L. E., DESOJO, J. B., DE LA VEGA, S. R., SALGADO, L., FERNÁNDEZ BLANCO, M. V., BUSTAMANTE, C. A., MELO, T. P., TROTTEYN, M. J., ACOSTA, L. & MIÑANA, M. 2019. A Cretaceous continental vertebrate fauna from the Precordillera of La Rioja, Argentina. *Reunión de Comunicaciones de la Asociación Paleontológica Argentina*, La Plata, Argentina.
- , TABORDA, J. R. A., FIORELLI, L. E., GRELLET-TINNER, G. & NUÑEZ-CAMPERO, S. R. 2018b. Biomechanical evidence suggests extensive eggshell thinning during incubation in the Sanagasta titanosaur dinosaurs. *PeerJ*, **6**, e4971.
- HEIMHOFER, U., MEISTER, P., BERNASCONI, S. M., ARIZTEGUI, D., MARTILL, D. M., RIOS-NETTO, A. M. & SCHWARK, L. 2017. Isotope and elemental geochemistry of black shale-hosted fossiliferous concretions from the Cretaceous Santana Formation fossil Lagerstätte (Brazil). *Sedimentology*, **64**, 150–167.
- HENKES, G. A., PASSEY, B. H., WANAMAKER, A. D., GROSSMAN, E. L., AMBROSE, W. G. & CARROLL, M. L. 2013. Carbonate clumped isotope compositions of modern marine mollusk and brachiopod shells. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **106**, 307–325.
- , ———, GROSSMAN, E. L., SHENTON, B. J., PÉREZ-HUERTA, A. & YANCEY, T. E. 2014. Temperature limits for preservation of primary calcite clumped isotope paleotemperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **139**, 362–382.
- HERRON, M. M. 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Petrology*, **58**, 820–829.
- VAN HINSBERGEN, D. J. J., DE GROOT, L. V., VAN SCHAIK, S. J., SPAKMAN, W., BIJL, P. K., SLUIJS, A., LANGEREIS, C. G. & BRINKHUIS, H. 2015. A paleolatitude calculator for paleoclimate studies. *Plos One*, **10**, 1–21.
- HOBSON, K. A. 1995. Reconstructing avian diets using stable-carbon and nitrogen isotope analysis of egg components: patterns of isotopic fractionation and turnover. *The Condor*, **97**, 752–762.

- HOEFS. 2009. *Stable isotope geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg, 285pp.
- HUBER, B. T., HODELL, D. A. & HAMILTON, C. P. 1995. Middle–Late Cretaceous climate of the southern high latitudes : Stable isotopic evidence for minimal equator-to-pole thermal gradients. *Geological Society of America Bulletin*, **107**, 1164–1191.
- VON HUENE, F. 1946. Die grossen Stämme der Tetrapoden in den geologischen Zeiten. *Biologisches Zentralblatt*, **65**, 268–275.
- HÜNICKEN, M. A., TAUBER, A. A. & LEGUIZAMÓN, R. R. 2001. Hallazgo de huevos y nidos de dinosaurios, asociados a vegetales silificados: asignación al Cretácico de las secuencias portadoras aflorantes en Sanagasta, provincia de La Rioja. *Ameghiniana*, suplementario, 10R.
- HUYNH, T. T. & POULSEN, C. J. 2005. Rising atmospheric CO₂ as a possible trigger for the end-Triassic mass extinction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **217**, 223–242.
- IACUMIN, P., BOCHERENS, H., MARIOTTI, A. & LONGINELLI, A. 1996. Oxygen isotope analyses of co-existing carbonate and phosphate in biogenic apatite: a way to monitor diagenetic alteration of bone phosphate? *Earth and Planetary Science Letters*, **142**, 1–6.
- IAEA/WMO 2020. Global Network of Isotopes in Precipitation. *The GNIP Database*. Accesible en: <https://nucleus.iaea.org/wiser>
- JENKINS, F. A. J. 1970. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. VII. The postcranial skeleton of the traversodontid *Massetognathus pascuali* (Therapsida, Cynodontia). *Breviora*, **352**, 1–28.
- JOHNSON, B. J., FOGEL, M. L. & MILLER, G. H. 1998. Stable isotopes in modern ostrich eggshell: a calibration for paleoenvironmental applications in semi-arid regions of southern Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 2451–2461.
- KEENAN, S. W. 2016. From bone to fossil: a review of the diagenesis of bioapatite. *American Mineralogist*, **101**, 1943–1951.
- — — & ENGEL, A. S. 2017. Early diagenesis and recrystallization of bone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **196**, 209–223.
- KELE, S., BREITENBACH, S. F. M., CAPEZZUOLI, E., MECKLER, A. N., ZIEGLER, M., MILLAN, I. M., KLUGE, T., DEÁK, J., HANSELMANN, K., JOHN, C. M., YAN, H., LIU, Z., BERNASCONI, S. M., KELE, S., BREITENBACH, S. F. M., CAPEZZUOLI, E., MECKLER, A. N., MILLAN, I. M., KLUGE, T., DEÁK, J., HANSELMANN, K., CÉDRIC, M., YAN, H., LIU, Z. & BERNASCONI, S. M. 2015. Temperature dependence of oxygen- and clumped isotope fractionation in carbonates: a study of travertines and tufas in the 6–95°C temperature range. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- KEMP, R. A. & TRUEMAN, C. N. 2003. Rare earth elements in Solnhofen biogenic apatite: geochemical clues to the palaeoenvironment. *Sedimentary Geology*, **155**, 109–127.
- KENT, D. V., MALNIS, P. S., COLOMBI, C. E., ALCOBER, O. A. & MARTÍNEZ, R. N. 2014. Age constraints on the

- dispersal of dinosaurs in the late triassic from magnetostratigraphy of the Los Colorados Formation (Argentina). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **111**, 7958–7963.
- KIM, C.-B., AL-AASM, I. S., GHAZBAN, F. & CHANG, H.-W. 2009. Stable isotopic composition of dinosaur eggshells and pedogenic carbonates in the Upper Cretaceous Seonso Formation, South Korea: Paleoenvironmental and diagenetic implications. *Cretaceous Research*, **30**, 93–99.
- KIM, S.-T. & O'NEIL, J. R. 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 3461–3475.
- KOCH, P. L. 2007. *Stable isotopes in ecology and environmental science*. In MICHENER, R. & LAJTHA, K. (eds.) Blackwell, 566pp.
- KOCSIS, L., ÓSI, A., VENNEMANN, T. W., TRUEMAN, C. N. & PALMER, M. R. 2009. Geochemical study of vertebrate fossils from the Upper Cretaceous (Santonian) Csehbánya Formation (Hungary): evidence for a freshwater habitat of mosasaurs and pycnodont fish. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **280**, 532–542.
- , VENNEMANN, T. W. & FONTIGNIE, D. 2007. Migration of sharks into freshwater systems during the Miocene and implications for Alpine paleoelevation. *Geology*, **35**, 451–454.
- , TRUEMAN, C. N. & PALMER, M. R. 2010. Protracted diagenetic alteration of REE contents in fossil bioapatites: Direct evidence from Lu-Hf isotope systematics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 6077–6092.
- KOHN, M. J. 2010. Carbon isotope compositions of terrestrial C3 plants as indicators of (paleo)ecology and (paleo)climate. *PNAS*, **107**, 19691–19695.
- & CERLING, T. E. 2002. Stable isotope compositions of biological apatite. In KOHN, M., J., RAKOVAN, J. & HUGHES, J. M. (eds.) *Phosphate: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance. Mineralogy and Geochemistry, Volume 48. Mineralogical Society of America Reviews*, 455–488.
- & DETTMAN, D. L. 2007. Paleoaltimetry from stable isotope compositions of fossils. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **66**, 119–154.
- & LAW, J. M. 2006. Stable isotope chemistry of fossil bone as a new paleoclimate indicator. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 931–946.
- KOLODNY, Y., LUZ, B. & NAVON, O. 1983. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, I. Fish bone apatite - rechecking the rules of the game. *Earth and Planetary Science Letters*, **64**, 398–404.
- , ——, SANDER, M. & CLEMENS, W. A. 1996. Dinosaur bones: fossils or pseudomorphs? The pitfalls of physiology reconstruction from apatitic fossils. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **126**, 161–171.
- KORTE, C., PANDE, P., KALIA, P., KOZUR, H. W., JOACHIMSKI, M. M. & OBERHÄNSLI, H. 2010. Massive volcanism

- at the Permian – Triassic boundary and its impact on the isotopic composition of the ocean and atmosphere. *Journal of Asian Earth Sciences*, **37**, 293–311.
- KUBO, T. & BENTON, M. J. 2009. Tetrapod postural shift estimated from Permian and Triassic trackways. *Palaeontology*, **52**, 1029–1037.
- KUSAKABE, M., MARUYAMA, S., NAKAMURA, T. & YADA, T. 2004. CO₂ laser-BrF₅ fluorination technique for analysis of oxygen three isotopes of rocks and minerals. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan*, **52**, 205–212.
- KUYPERS, M. M. M., PANCOST, R. D. & SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. 1999. A large and abrupt fall in atmospheric CO₂ concentration during Cretaceous times. *Nature*, **399**, 27–30.
- LANGER, M. C. 2005. Studies on continental Late Triassic tetrapod biochronology. II. The Ischigualastian and a Carnian global correlation. *Journal of South American Earth Sciences*, **19**, 219–239.
- , EZCURRA, M. D., RAUHUT, O. W. M., BENTON, M. J., KNOLL, F., MCPHEE, B. W., NOVAS, F. E., POL, D. & BRUSATTE, S. L. 2017. Brief Communications Arising Untangling the dinosaur family tree. *Nature Publishing Group*, **551**, E1–E3.
- & SCHULTZ, C. L. 2000. A new species of the late Triassic rhynchosaur hyperodapedon from the Santa Maria formation of South Brazil. *Palaeontology*, **43**, 633–652.
- LAZZERINI, N., LÉCUYER, C., AMIOT, R., ANGST, D., BUFFETAUT, É., FOUREL, F., DAUX, V., BETANCORT, J. F., FLANDROIS, J.-P., MARCO, A. S. & LOMOSCHITZ, A. 2016. Oxygen isotope fractionation between bird eggshell calcite and body water: application to fossil eggs from Lanzarote (Canary Islands). *The Science of Nature*, **103 (81)**, 1–15.
- LÉCUYER, C., AMIOT, R., TOUZEAU, A. & TROTTER, J. 2013. Calibration of the phosphate δ¹⁸O thermometer with carbonate–water oxygen isotope fractionation equations. *Chemical Geology*, **347**, 217–226.
- , BOGEY, C., GARCIA, J.-P., GRANJEAN, P., BARRAT, J.-A., FLOQUET, M., BARDET, N., PEREDA-SUPERBIOLA, X., GRANDJEAN, P. & PEREDA-SUPERBIOLA, X. 2003. Stable isotope composition and rare earth element content of vertebrate remains from the Late Cretaceous of northern Spain (Laño): did the environmental record survive? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **193**, 457–471.
- , GRANDJEAN, P., BARRAZ, J.-A., NOLVAK, J., EMIG, C., PARIS, F. & ROBARDET, M. 1998. δ¹⁸O and REE contents of phosphatic brachiopods: a comparison between modern and lower Paleozoic populations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 2429–2436.
- , GRANDJEAN, P. & SHEPPART, S. M. F. 1999. Oxygen isotope exchange between dissolved phosphate and water at temperatures ≤135°C: inorganic versus biological fractionations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 855–862.
- , REYNARD, B. & GRANDJEAN, P. 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chemical Geology*, **204**, 63–102.

- LEE-THORP, J. A. & VAN DER MERWE, N. 1989. Isotopic evidence for dietary differences between two extinct baboon species from Swartkrans. *Journal of Human Evolution*, **18**, 183–190.
- LEIER, A., QUADE, J., DECELLES, P. & KAPP, P. 2009. Stable isotopic results from paleosol carbonate in South Asia: paleoenvironmental reconstructions and selective alteration. *Earth and Planetary Science Letters*, **279**, 242–254.
- LEUZINGER, L., KOCSIS, L., BILLON-BRUYAT, J.-P., SPEZZAFERRI, S. & VENNEMANN, T. W. 2015. Stable isotope study of a new chondrichthyan fauna (Kimmeridgian, Porrentruy, Swiss Jura): an unusual freshwater-influenced isotopic composition for the hybodont shark *Asteracanthus*. *Biogeosciences*, **12**, 6945–6954.
- LEVIN, N. E., CERLING, T. E., PASSEY, B. H., HARRIS, J. M. & EHLERINGER, J. R. 2006. A stable isotope aridity index for terrestrial environments. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **103**, 11201–11205.
- LIMARINO, C. O., CICCIOLO, P. L., KRAPOVICKAS, K. & BENEDITO, L. D. 2016. Estratigrafía de las sucesiones mesozoicas, paleógenas y neógenas de las quebradas Santo Domingo y el Peñón (Precordillera Septentrional riojana). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **73**, 301–318.
- , FAUQUÉ, L., CICCIOLO, P. L., TEDESCO, A. M., MARSICANO, C. & ARCUCCI, A. B. 2005. El Mesozoico de la Precordillera septentrional. *XVI Congreso Geológico Argentino*, La Plata, Argentina.
- LIN, J., LIU, Y., YANG, Y. & HU, Z. 2016. Calibration and correction of LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS analyses for element contents and isotopic ratios. *Solid Earth Sciences*, **1**, 5–27.
- LINDSEY, D. A. 1999. *An evaluation of alternative chemical classifications of sandstones*. Denver, 23pp.
- LONGINELLI, A. & NUTI, S. 1973a. Revised phosphate-water isotopic temperature scale. *Earth and Planetary Science Letters*, **19**, 373–376.
- & ———. 1973b. Oxygen isotope measurements of phosphate from fish teeth and bones. *Earth and Planetary Science Letters*, **20**, 337–340.
- LOPEZ GARMUNDÍ, O. R., ALVAREZ, L., ANDREIS, R., BOSSI, G., ESPEJO, L. S., FERNANDEZ SEVESO, F. LEGARRETA, L., KOKOGIAN, D. A., LIMARINO, O. & SASAREGO, H. 1989. Cuencas Intermontanas. In CHEBLI, G. & SPALLETTI, L. A. (eds.) *Cuencas Sedimentarias Argentinas. Serie Correlación Geológica*, **16**, 123–167.
- LUZ, B. & KOLODNY, Y. 1985. Oxygen isotope variations in phosphate of biogenic apatites, IV. Mammal teeth and bones. *Earth and Planetary Science Letters*, **75**, 29–36.
- MACCHIOLO GRANDE, M. 2019. Estudio petrológico, geoquímico y estructural de plutones tipo A del Carbonífero inferior del sector central de la Sierra de Velasco, La Rioja. *Tesis doctoral*, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 166pp.
- MACLEOD, K. G., HUBER, B. T. & ISAZA-LONDONO, C. 2005. North Atlantic warming during global cooling at the end of the Cretaceous. *Geology*, **33**, 437–440.
- , SMITH, R. M. H., KOCH, P. L. & WARD, P. D. 2000. Timing of mammal-like reptile extinctions across the

- Permian-Triassic boundary in South Africa. *Geology*, **28**, 227–230.
- MANCUSO, A. C., GAETANO, L. C., LEARDI, J. M., ABDALA, F. & ARCUCCI, A. B. 2014. The Chañares Formation: a window to a Middle Triassic tetrapod community. *Lethaia*, **47**, 244–265.
- MARSICANO, C. A., IRMIS, R. B., MANCUSO, A. C., MUNDIL, R. & CHEMALE, F. 2016. The precise temporal calibration of dinosaur origins. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **113**, 509–513.
- MARTINELLI, A. G., FRANCISCHINI, H., DENTZIEN-DIAS, P. C., SOARES, M. B. & SCHULTZ, C. L. 2016. The oldest archosauromorph from South America: postcranial remains from the Guadalupian (mid-Permian) Rio do Rasto Formation (Paraná Basin), southern Brazil. *Historical Biology*, 1–9.
- MAURER, G., PORTUGAL, S. J., BOOMER, I. & CASSEY, P. 2011. Avian embryonic development does not change the stable isotope composition of the calcite eggshell. *Reproduction, Fertility and Development*, **23**, 339–345.
- MAYR, C., LÜCKE, A., STICHLER, W., TRIMBORN, P., ERCOLANO, B., OLIVA, G., OHLENDORF, C., SOTO, J., FEY, M., HABERZETTL, T., JANSSEN, S., SCHÄBITZ, F., SCHLESER, G. H., WILLE, M. & ZOLITSCHKA, B. 2007. Precipitation origin and evaporation of lakes in semi-arid Patagonia (Argentina) inferred from stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$). *Journal of Hydrology*, **334**, 53–63.
- MCKECHNIE, A. E., SMIT, B., WHITFIELD, M. C., NOAKES, M. J., TALBOT, W. A., GARCIA, M., GERSON, A. R., WOLF, B. O., MCKECHNIE, A. E., SMIT, B., WHITFIELD, M. C., NOAKES, M. J., TALBOT, W. A. & GARCIA, M. 2016. Avian thermoregulation in the heat : evaporative cooling capacity in an archetypal desert specialist, Burchell's sandgrouse (*Pterocles burchelli*). *Journal of Experimental Biology*, **219 (2409)**, 2137–2144.
- MCKINLEY, J. M., WORDEN, R. H. & RUFFELL, A. H. 2002. Smectite in sandstones: a review of the controls on occurrence and behaviour during diagenesis. *International Association of Sedimentologists Special Publications*, **34**, 109–128.
- MCLENNAN, S. M. 2013. Weathering and global denudation. *The Journal of Geology*, **101**, 295–303.
- MECKLER, A. N., ZIEGLER, M., MILLÁN, M. I., BREITENBACH, S. F. M. & BERNASCONI, S. M. 2014. Long-term performance of the Kiel carbonate device with a new correction scheme for clumped isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **28**, 1705–1715.
- MELCHOR, R. N., BEDATOU, E., DE VALAIS, S. & GENISE, J. F. 2006. Lithofacies distribution of invertebrate and vertebrate trace-fossil assemblages in an Early Mesozoic ephemeral fluvio-lacustrine system from Argentina: Implications for the Scoyenia ichnofacies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **239**, 253–285.
- MIDDLEBURG, J. J., VAN DER WEIJDEN, C. H. & WOITTEZ, J. R. W. 1988. Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chemical Geology*, **68**, 253–273.
- MILANA, J. P. & ALCOBER, O. A. 1994. Modelo tectosedimentario de la cuenca triásica de Ischigualasto (San Juan, Argentina). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **49**, 217–235.

- MONGIN, P. 1965. Role of acid-base balance in the physiology of egg shell formation. *Station de Recherches avicoles*, 200–230.
- MONTANARI, S. 2018. Cracking the egg: the use of modern and fossil eggs for ecological, environmental and biological interpretation. *Royal Society Open Science*, **5**, 1–14.
- , HIGGINS, P. & NORELL, M. A. 2013. Dinosaur eggshell and tooth enamel geochemistry as an indicator of Mongolian Late Cretaceous paleoenvironments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **370**, 158–166.
- MUELLER, S., HOUNSLOW, M. W. & KÜRSCHNER, W. M. 2015. Integrated stratigraphy and palaeoclimate history of the Carnian Pluvial event in the Boreal realm; new data from the Upper Triassic Kapp Toscana group in central Spitsbergen (Norway). *Journal of the Geological Society*, **173**, 186–202.
- MÜLLER, I. A., VIOLAY, M. E. S., STORCK, J., FERNANDEZ, A., VAN DIJK, J., MADONNA, C. & BERNASCONI, S. M. 2016. Clumped isotope fractionation during phosphoric acid digestion of carbonates at 70°C. *Chemical Geology*, **449**, 1–14.
- NESBITT, H. W. & YOUNG, G. M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, **299**, 715–717.
- NESBITT, S. J. 2011. The early evolution of archosaurs: relationships and the origin of major clades. *Bulletin of the American Museum of Natural History*, **352**, 1–292.
- , SIDOR, C. A., IRMIS, R. B., ANGIELCZYK, K. D., SMITH, R. M. H. & TSUJI, L. A. 2010. Ecologically distinct dinosaurian sister group shows early diversification of Ornithodira. *Nature*, **464**, 95–98.
- NEWSOME, S. D., CLEMENTZ, M. T. & KOCH, P. L. 2010. Using stable isotope biogeochemistry to study marine mammal ecology. *Marine Mammal Science*, **26**, 509–572.
- NIER, A. O. & GULBRANSEN, E. A. 1939. Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 697–698.
- NORDT, L., ATCHLEY, S. & DWORKIN, S. 2003. Terrestrial evidence for two greenhouse events in the latest Cretaceous. *GSA Today*, **13**, 4–9.
- O'NEIL, J. R., ROE, L. J., REINHARD, E. & BLAKE, R. E. 1994. A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. *Israel Journal of Earth Sciences*, **43**, 203–212.
- OLIVEROS, V., FÉRAUD, G., AGUIRRE, L., FORNARI, M. & MORATA, D. 2006. The Early Andean Magmatic Province (EAMP): $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating on Mesozoic volcanic and plutonic rocks from the Coastal Cordillera, northern Chile. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **157**, 311–330.
- OLSZTA, M. J., CHENG, X., JEE, S. S., KUMAR, R., KIM, Y. Y., KAUFMAN, M. J., DOUGLAS, E. P. & GOWER, L. B. 2007. Bone structure and formation: a new perspective. *Materials Science and Engineering R: Reports*, **58**, 77–116.
- OSBORNE, C. P. & BEERLING, D. J. 2006. Nature's green revolution: the remarkable evolutionary rise of C4 plants.

- Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, **361**, 173–94.
- OUNIS, A., KOCSIS, L., CHAABANI, F. & PFEIFER, H. R. 2008. Rare earth elements and stable isotope geochemistry ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of phosphorite deposits in the Gafsa Basin, Tunisia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **268**, 1–18.
- PASSEY, B. H., ROBINSON, T. F., AYLIFFE, L. K., CERLING, T. E., SPHONHEIMER, M., DEARING, M. D., ROEDER, B. L. & EHLERINGER, J. R. 2005. Carbon isotope fractionation between diet, breath CO_2 , and bioapatite in different mammals. *Journal of Archaeological Science*, **32**, 1459–1470.
- PÉREZ-CRESPO, V. A., PRADO, J. L., ALBERDI, M. T., ARROYO-CABRALES, J. & JOHNSON, E. 2016. Diet and habitat for six American Pleistocene proboscidean species using carbon and oxygen stable isotopes. *Ameghiniana*, **53**, 39–51.
- PEREZ LOINAZE, V. S., VERA, E. I., FIORELLI, L. E. & DESOJO, J. B. 2018a. Palaeobotany and palynology of coprolites from the Late Triassic Chañares Formation of Argentina: implications for vegetation provinces and the diet of dicynodonts. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **502**, 31–51.
- PETERS, N. A., HUNTINGTON, K. W. & HOKE, G. D. 2013. Hot or not? Impact of seasonally variable soil carbonate formation on paleotemperature and O-isotope records from clumped isotope thermometry. *Earth and Planetary Science Letters*, **361**, 208–218.
- PETTIJOHN, F. J., POTTER, P. E. & SIEVER, R. 1972. *Sand and Sandstone*. Springer-Verlag, 618pp.
- PICARD, S., LÉCUYER, C., BARRAT, J. A., GARCIA, J.-P., DROMART, G. & SHEPPARD, S. M. F. 2002. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chemical Geology*, **186**, 1–16.
- POKROVSKAYA, O. B., LITVIN, K. E. & POKROVSKY, B. G. 2011. The isotope composition of carbon and oxygen in eggshell of barnacle goose *Branta leucopsis*. *Doklady Biological Sciences*, **437**, 124–127.
- PONCE, D., TROTTEYN, J., CERDA, I., FIORELLI, L. & DESOJO, J. 2019. Aportes paleobiológicos de Proterochampsidae (Eucrocopoda: Proterochampsia) a partir de la microestructura de huesos apendiculares y osteodermos. *Reunión de Comunicaciones de la Asociación Paleontológica Argentina*, La Plata, Argentina.
- PRETO, N., KUSTATSCHER, E. & WIGNALL, P. B. 2010. Triassic climates — State of the art and perspectives. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **290**, 1–10.
- PUCÉAT, E., LÉCUYER, C., SHEPPARD, S. M. F., DROMART, G., REBOULET, S. & GRANDJEAN, P. 2003. Thermal evolution of Cretaceous Tethyan marine waters inferred from oxygen isotope composition of fish tooth enamels. *Paleoceanography*, **18**, 1–12.
- QUADE, J., EILER, J. M., DAËRON, M. & ACHYUTHAN, H. 2013. The clumped isotope geothermometer in soil and paleosol carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **105**, 92–107.
- REY, K., AMIOT, R., FOUREL, F., ABDALA, F., FLUTEAU, F., JALIL, N.-E., RUBIDGE, B. S., SMITH, R. M., STEYER, S. J.,

- VIGLIETTI, P. A., WANG, X. & LÉCUYER, C. 2017. Oxygen isotopes suggest elevated thermometabolism within multiple Permo-Triassic therapsid clades. *ELife*, **6**, 1–25.
- , ———, ———, RIGAUDIER, T., ABDALA, F., DAY, M. O., FERNANDEZ, V., FLUTEAU, F., FRANCE-LANORD, C., RUBIDGE, B. S., SMITH, R. M., VIGLIETTI, P. A., ZIPFEL, B. & LÉCUYER, C. 2016. Global climate perturbations during the Permo-Triassic mass extinctions recorded by continental tetrapods from South Africa. *Gondwana Research*, **37**, 384–396.
- REYNARD, B., LÉCUYER, 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.
- RIERA, V., ANADÓN, P., OMS, O., ESTRADA, R. & MAESTRO, E. 2013. Dinosaur eggshell isotope geochemistry as tools of palaeoenvironmental reconstruction for the upper Cretaceous from the Tremp Formation (Southern Pyrenees). *Sedimentary Geology*, **294**, 356–370.
- ROGERS, K. C., D’EMIC, M., ROGERS, R., VICKARYOUS, M. & CAGAN, A. 2011. Sauropod dinosaur osteoderms from the Late Cretaceous of Madagascar. *Nature Communications*, **2**, 564–565.
- ROGERS, R. R., ARCUCCI, A. B., SERENO, P. C., FORSTER, C. A. & MAY, C. L. 2001. Paleoenvironment and taphonomy of the Chañares Formation Tetrapod Assemblage (Middle Triassic), northwestern Argentina: spectacular preservation in volcanogenic concretions. *Palaios*, **16**, 461–481.
- ROLLINSON, H. R. 1993. *Using geochemical data: evaluation, resentation, interpretation*. Pearson Education Limited, Essex, England, 352pp.
- ROMER, A. S. 1966. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. I: Introduction. *Breviora*, **247**, 1–14.
- . 1967. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. III. Two new gomphodonts, *Massetognathus pascuali* and *M. teruggii*. *Breviora*, **264**, 1–25.
- . 1969. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. V. A new chiniquodontid cynodont, *Probelesodon lewisi*. Cynodont ancestry. *Breviora*, **333**, 1–24.
- . 1971. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. XI: Two new long-snouted thecodonts, *Chanaresuchus* and *Gualosuchus*. *Breviora*, **379**, 1–22.
- . 1972a. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. XIV. *Lewisuchus admixtus*, gen. et sp. nov., a further thecodont from the Chañares beds. *Breviora*, **390**, 1–13.
- . 1972b. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna XII. The postcranial skeleton of the thecodont *Chanaresuchus*. *Breviora*, **385**, 1–21.
- . 1972c. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. XIII. An early ornithosuchid pseudosuchian, *Gracilisuchus stipanicorum*, gen. et sp. nov. *Breviora*, **389**, 1–24.
- . 1973. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. XX. Summary. *Breviora*, **413**, 1–20.
- & JENSEN, J. 1966. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. II. Sketch of the geology of the Río

- Chañares-Gualo region. *Breviora*, **252**, 1–20.
- — — & LEWIS, A. D. 1973. The Chañares (Argentina) Triassic reptile fauna. XIX. Postcranial materials of the cynodonts *Probesodon* and *Probainognathus*. *Breviora*, **407**, 1–26.
- RUIZ-COOLEY, R. I., GENDRON, D., AGUINIGA, S., MESNICK, S. & CARRIQUIRY, J. D. 2004. Trophic relationships between sperm whales and jumbo squid using stable isotopes of C and N. *Marine Ecology-Progress Series*, **277**, 275–283.
- SÁNCHEZ, B., PRADO, J. L. & ALBERDI, M. T. 2003. Paleodiet, ecology, and extinction of Pleistocene gomphotheres (Proboscidea) from the Pampean Region (Argentina). *Coloquios de Paleontología*, Volumen Ext. **1**, 617–625.
- SARKAR, A., BHATTACHARYA, S. K. & MOHABEY, D. M. 1991. Stable-isotope analyses of dinosaur eggshells: paleoenvironmental implications. *Geology*, **19**, 1068–1071.
- VON SCHIRNDING, Y. & VAN DER MERWE, N. J. 1982. Influence of diet and age on carbon isotope ratios in ostrich eggshell. *Archaeometry*, **24**, 3–20.
- SCHMID, T. W. & BERNASCONI, S. M. 2010. An automated method for ‘clumped-isotope’ measurements on small carbonate samples. *Rapid communications in mass spectrometry*, **24**, 1955–1963.
- SCHULTZ, C. L., LANGER, M. C. & MONTEFELTRO, F. C. 2016. A new rhynchosaur from south Brazil (Santa Maria Formation) and rhynchosaur diversity patterns across the Middle-Late Triassic boundary. *Paläontologische Zeitschrift*, **90**, 593–609.
- SÉGALEN, L., DE RAFÉLIS, M., LEE-THORP, J. A., MAURER, A.-F. & RENARD, M. 2008. Cathodoluminescence tools provide clues to depositional history in Miocene and Pliocene mammalian teeth. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **266**, 246–253.
- SELLWOOD, B. W. & VALDES, P. J. 2006. Mesozoic climates: general circulation models and the rock record. *Sedimentary Geology*, **190**, 269–287.
- SERENO, P. C. 1991. Basal archosaurs: phylogenetic relationships and functional implications. *Society of Vertebrate Paleontology Memoir*, **2**, 1–53.
- — —, 1999. The evolution of dinosaurs. *Science*, **284**, 2137–2147.
- — — & ARCUCCI, A. B. 1990. The monophyly of crurotarsal archosaurs and the origin of bird and crocodile ankle joints. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie*, **180**, 21–52.
- SHACKLETON, N. J. & KENNETT, J. P. 1976. Paleotemperature history of the Cenozoic and the initiation of Antarctic glaciation: oxygen and carbon isotope analyses in DSDP sites 277, 279 and 281. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, **29**, 743–755.
- SHARP, Z. D., GIBBONS, J. A., MALTSEV, O., ATUDOREI, V., PACK, A., SENGUPTA, S., SHOCK, E. L. & KNAUTH, L. P. 2016. A calibration of the triple oxygen isotope fractionation in the SiO₂-H₂O system and applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **186**, 105–119.

- SHELDON, N. D. & TABOR, N. J. 2009. Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth Science Reviews*, **95**, 1–52.
- , RETALLACK, G. J. & TANAKA, S. 2002. Geochemical climofunctions from north American soils and application to paleosols across the Eocene - Oligocene boundary in Oregon. *The Journal of Geology*, **110**, 687–696.
- SHEPPARD, S. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. *Reviews in Mineralogy*, **16**, 165–81.
- SLOAN, L. C. & BARRON, E. J. 1990. 'Equable' climates during Earth history? *Geology*, **18**, 489–492.
- SMITH, B. N. & EPSTEIN, S. 1971. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. *Plant Physiology*, **47**, 380–384.
- SOOKIAS, R. B., BUTLER, R. J. & BENSON, R. B. J. 2012. Rise of dinosaurs reveals major body-size transitions are driven by passive processes of trait evolution. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, **279**, 2180–2187.
- DE SOSA TOMAS, A., CARIGNANO, A. P., FIORELLI, L. E. & HECHENLEITNER, E. M. 2017. Carofitas del Cretácico Tardío de la Formación Los Llanos, La Rioja. Reporte preliminar. *V Jornadas de las Ciencias de la Tierra Dr. Eduardo Musacchio*, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina, 34–36.
- SPALLETTI, L. A. 1999. Western Argentinian Triassic basins: origin and evolution. *Acta Geologica Hispanica*, **32**, 29–50.
- SPONHEIMER, M. & LEE-THORP, J. A. 1999. Oxygen isotopes in enamel carbonate and their ecological significance. *Journal of Archaeological Science*, **26**, 723–728.
- STIPANICIC, P. N. & BONAPARTE, J. F. 1972. Cuenca triásica de Ischigualasto-Villa Unión (Provincias de San Juan y La Rioja). In *Geología Regional Argentina*, Academia Nacional de Ciencias de Córdoba, 507–536.
- STOLPER, D. A. & EILER, J. M. 2015. The kinetics of solid-state isotope-exchange reactions for clumped isotopes: a study of inorganic calcites and apatites from natural and experimental samples. *American Journal of Science*, **315**, 363–411.
- STURCHIO, N. C., KEITH, T. E. C. & MUEHLENBACHS, K. 1990. Oxygen and carbon isotope ratios of hydrothermal minerals from Yellowstone drill cores. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **40**, 23–37.
- TANDON, S. K., SOOD, A., ANDREWS, J. E., DENNIS, P. F. 1995. Palaeoenvironments of the dinosaur-bearing Lameta Beds (Maastrichtian), Narmada Valley, Central India. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **117**, 153–184.
- TANNER, L. H. 2010. The Triassic isotope record. *Geological Society, London, Special Publications*, **334**, 103–118.
- TAUBER, A. A. 2007. Primer yacimiento de huevos de dinosaurios (Cretácico Superior) de la provincia de La Rioja, Argentina. *Ameghiniana*, **44**, 11–28.
- TEJADA-LARA, J. V., MACFADDEN, B. J., BERMUDEZ, L., ROJAS, G., SALAS-GISMONDI, R. & FLYNN, J. J. 2018. Body

- mass predicts isotope enrichment in herbivorous mammals. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, **285** (20181020), 1–10.
- THACKERAY, J. F., VAN DER MERWE, N. J., LEE-THORP, J. A., SILLEN, A., LANHAM, J. L., SMITH, R., KEYSER, A. & MONTEIRO, P. M. S. 1990. Changes in carbon isotope ratios in the late Permian recorded in therapsid tooth apatite. *Nature*, **347**, 751–753.
- TIESZEN, L. L. & BOUTTON, T. W. 1989. Stable carbon isotopes in terrestrial ecosystem research. In RUNDEL, P. W., EHLERINGER, J. R., NAGY, K. A. (eds.) *Stable Isotopes in Ecological Research*, Springer, New York, 167–195 pp.
- TROTTER, J. A., WILLIAMS, I. S., NICORA, A., MAZZA, M. & RIGO, M. 2015. Long-term cycles of Triassic climate change: a new $\delta^{18}\text{O}$ record from conodont apatite. *Earth and Planetary Science Letters*, **415**, 165–174.
- TROTTEYN, M. J., MARTÍNEZ, R. N. & ALCOBER, O. A. 2012. A new proterochampsid *Chanaresuchus ischigualastensis* (Diapsida, Archosauriformes) in the early Late Triassic Ischigualasto Formation, Argentina. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **32**, 485–489.
- TRUEMAN, C. N. 1999. Rare Earth Element Geochemistry and Taphonomy of Terrestrial Vertebrate Assemblages. *Palaios*, **14**, 555–568.
- — —, CHENERY, C., EBERTH, D. A. & SPIRO, B. 2003. Diagenetic effects on the oxygen isotope composition of bones of dinosaurs and other vertebrates recovered from terrestrial and marine sediments. *Journal of the Geological Society*, **160**, 895–901.
- — — & TUROSS, N. 2002. Trace elements in recent and fossil bone apatite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48**, 489–521.
- TÜTKEN, T. 2011. The diet of sauropod dinosaurs - Implications from carbon isotope analyses of teeth, bones, and plants. April. In KLEIN, N., KRISTIAN, R., GEE, C. T., SANDER, P. M. (eds.) *Biology of the Sauropod Dinosaurs - Understanding the Life of Giants*, Indiana University Press, Bloomington and Indianapolis, 57–79.
- — —, VENNEMANN, T. W., JANZ, H. & HEIZMANN, E. P. J. 2006. Palaeoenvironment and palaeoclimate of the Middle Miocene lake in the Steinheim basin, SW Germany: a reconstruction from C, O, and Sr isotopes of fossil remains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **241**, 457–491.
- UREY, H. C., LOWENSTAM, H. a., EPSTEIN, S. & MCKINNEY, C. R. 1951. Measurement of Paleotemperatures and Temperatures and the Southeastern United States. *Bulletin of the geological society of America*, **62**, 399–416.
- VENNEMANN, T. W., HEGNER, E., CLIFF, G. & BENZ, G. W. 2001. Isotopic composition of recent shark teeth as a proxy for environmental conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 1583–1599.
- — —, FRICKE, H. C., BLAKE, R. E., O'NEIL, J. R. & COLMAN, A. 2002. Oxygen isotope analyses of phosphates: a comparison of techniques for analysis of Ag_3PO_4 . *Chemical Geology*, **185**, 321–336.

- VIDAL, D., ORTEGA, F., GASCÓ, F., SERRANO-MARTÍNEZ, A. & SANZ, J. L. 2017. The internal anatomy of titanosaur osteoderms from the Upper Cretaceous of Spain is compatible with a role in oogenesis. *Nature Publishing Group*, **17**, 1–11.
- WANG, Y. & CERLING, T. E. 1994. A model of fossil tooth and bone diagenesis: implications for paleodiet reconstruction from stable isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **107**, 281–289.
- , KROMHOUT, E., ZHANG, C., XU, Y., PARKER, W., DENG, T. & QIU, Z. 2008. Stable isotopic variations in modern herbivore tooth enamel, plants and water on the Tibetan Plateau: Implications for paleoclimate and paleoelevation reconstructions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **260**, 359–374.
- WENDLER, J. E., WENDLER, I., ROSE, T. & HUBER, B. T. 2012. Using cathodoluminescence spectroscopy of Cretaceous calcareous microfossils to distinguish biogenic from early-diagenetic calcite. *Microscopy and Microanalysis*, **18**, 1313–1321.
- WHITESIDE, J. H., GROGAN, D. S., OLSEN, P. E. & KENT, D. V. 2011. Climatically driven biogeographic provinces of Late Triassic tropical Pangea. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108**, 8972–8977.
- , LINDSTRÖM, S., IRMIS, R. B., GLASSPOOL, I. J., SCHALLER, M. F., DUNLAVEY, M., NESBITT, S. J., SMITH, N. D. & TURNER, A. H. 2015. Extreme ecosystem instability suppressed tropical dinosaur dominance for 30 million years. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **112**, 7909–7913.
- WILSON, J. N. 2013. Stable isotopes and trace elements in tooth enamel bioapatite : effects of diagenesis and pretreatment on primary paleoecological information. *Tesis de Maestría*, University of South Florida, 104pp.
- WILSON, M. J. 1999. The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, **34**, 7–25.
- WOPENKA, B. & PASTERIS, J. D. 2005. A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials Science and Engineering C*, **25**, 131–143.
- XU, C., REED, R., GORSKI, J. P., WANG, Y. & WALKER, M. P. 2012. The distribution of carbonate in enamel and its correlation with structure and mechanical properties. *Journal of Materials Science*, **47**, 8035–8043.
- YAN, D., CHEN, D., WANG, Q. & WANG, J. 2010. Large-scale climatic fluctuations in the latest Ordovician on the Yangtze block, south China. *Geology*, **38**, 599–602.
- ZAZZO, A., LÉCUYER, C., SHEPPARD, S. M. F., GRANDJEAN, P. & MARIOTTI, A. 2004. Diagenesis and the reconstruction of paleoenvironments: a method to restore original $\delta^{18}\text{O}$ values of carbonate and phosphate from fossil tooth enamel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**, 2245–2258.
- ZEEBE, R. E. & WOLF-GLADROW, D. A. 2001. *CO₂ in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*, Elsevier Science, 360pp.

10. REFERENCIAS

ZHANG, L., HAY, W. W., WANG, C. & GU, X. 2019. The evolution of latitudinal temperature gradients from the latest Cretaceous through the Present. *Earth-Science Reviews*, **189**, 147-158.

ZHAO, Z. & YAN, Z. 2000. Stable isotopic studies of dinosaur eggshells from the Nanxiong Basin, South China. *Science in China Series D: Earth Sciences*, **43**, 84–92.

$$\delta_A = (R_A/R_{std} - 1) \cdot 10^3 \quad (\text{Ec. 0})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03092 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.92 \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\delta_A - \delta_B \approx 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$1000 \ln \alpha = A/T - B \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\Delta 47 = 0.0449 (\pm 0.001) \cdot \frac{10^6}{T^2} + 0.167 (\pm 0.01) \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4} = 0.98 \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} - 8.5 \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\text{CIA} = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} * + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})] * 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\text{CIW} = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} * + \text{Na}_2\text{O})] * 100 \quad (\text{Ec. 8})$$

$$P = 221.12 e^{0.0197 * (\text{CIA} - K)} \quad (\text{Ec. 9})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}} = -0.0058L^2 + 0.1172L - 3.321 \quad (\text{Ec. 10})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua meteórica}} = (0.49 \pm 0.03)T - (14.18 \pm 0.52) \quad (\text{Ec. 11})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PO}_4 \text{ dinosaurios}} = -0.22L + 26.52 \quad (\text{Ec. 12})$$

$$T_{\text{inland}} = 17.8 \pm 16.2 * [-0.572 - 0.1233 * (\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_3} + \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})]^{1/2} \quad (\text{Ec. 13})$$

$$1000 \ln \alpha (\text{calcita} - \text{agua}) = 18.03 (10^3 T^{-1}) - 32.42 \quad (\text{Ec. 14})$$

$$1000 \ln \alpha (\text{cuarzo} - \text{agua}) = \frac{4.2 * 10^6}{T^2} - \frac{3.3 * 1000}{T} \quad (\text{Ec. 15})$$

$$\log(PMA) = 0.0802 \pm 0.0102 * \Delta^{13}\text{C}_{\text{vegetación}} + 1.3726 \pm 0.1875 \quad (N = 82; R^2 = 0.44) \quad (\text{Ec. 16a})$$

$$\Delta^{13}\text{C}_{\text{vegetación}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ atmosférico}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{vegetación}}) / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{vegetación}} / 1000). \quad (\text{Ec. 16b})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{agua ingerida}} = 1.077 (\pm 0.053) \delta^{18}\text{O}_{\text{cáscara}} - 34.607 (\pm 1.554) \quad R^2 = 0.88 \quad (\text{Ec. 17})$$

GENERALIDADES

Para las bases del método, nos referimos a Rollinson (1993).

Los análisis de fluorescencia de rayos X miden la concentración de elementos mayoritarios, es decir elementos cuya concentración es mayor a 1% en la muestra de roca. Este tipo de análisis consiste en bombardear una muestra con rayos-X de corta longitud de onda que ioniza los átomos, resultando en la emisión de rayos-X secundarios de propiedades específicas a cada átomo. Un espectrómetro a fluorescencia mide concentraciones (en % peso) de elementos que se presentan generalmente en forma de óxidos (clásicamente SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5). Esto permite una mejor representatividad de las proporciones de los distintos elementos sin lo cual el oxígeno, netamente dominante en rocas, oscurecería la abundancia de los otros elementos. Cabe destacar que al basarse en propiedades atómicas, los análisis de XRF no dan cuenta de la mineralogía de la muestra de roca, sino de su composición química elemental. A modo de ejemplo, el calcio presentado en la forma de óxido (CaO) en los resultados de XRF puede venir tanto de calcita o aragonita (CaCO_3), como de anhidrita (CaSO_4) u otros minerales presentes en la roca analizada. De la misma manera, el silicio medido en una muestra puede provenir tanto de feldespatos como de cuarzo.

Elementos móviles contra inmóviles

Análisis de XRF en rocas sedimentarias reflejan la composición elemental de la roca madre. La alteración química de las rocas depende de varios factores, como del régimen de precipitaciones (*e.g.* el clima), la actividad de microorganismos, la topografía, el tipo de roca madre, las condiciones redox, la presencia de fallas, el tiempo de residencia de la roca madre en la capa freática, etc. En el caso de una roca sedimentaria detrítica, su composición elemental depende principalmente de la mineralogía de la roca madre y de la estabilidad de los minerales que la componen. Los distintos elementos difieren en su comportamiento durante la diagénesis, notablemente en su grado de solubilidad (Bakkiaraj *et al.* 2010), también llamado movilidad.

Estudios de meteorización (*e.g.* Middleburg *et al.* 1988) permitieron establecer categorías de elementos según su predisposición a moverse, es decir su grado de solubilidad. Se reconocen entre los elementos móviles (también llamados compatibles o solubles) Na, Mg, Si, P, K, Ca, Rb, Sr y Ba. Los elementos Al, Ti, Zn, Zr, Nb, Hf, Th, Sc así como las tierras raras (REE) son considerados inmóviles (*e.g.* incompatibles o insolubles) durante la meteorización y tienden a acumularse mientras los elementos móviles están deprimidos (Harnois 1988). La movilidad de los iones multivalentes, es decir que pueden poseer diferentes números de electrones en la capa de valencia y ocurrir en distintos estados de oxidación (como V, Cr, Mn, Fe y Ce) depende principalmente de las

condiciones redox (Middleburg *et al.* 1988). Estos son muy insolubles en condiciones oxidantes y considerados inmóviles. En los resultados de XRF se presentan las moléculas conteniendo los iones inmóviles de estos elementos. Cabe destacar que aunque se use el término “inmóvil”, todos los elementos son móviles (*e.g.* solubles) a un cierto grado (Middleburg *et al.* 1988).

APLICACIONES

Análisis de XRF aplicados en roca sedimentaria detrítica permiten obtener información tanto sobre las condiciones ambientales prevalecientes durante la sedimentación (régimen de precipitación, madurez del sedimento formando la roca o marco tectónico), como su historia diagenética (grado de alteración). Este tipo de análisis es útil para calificar y clasificar rocas según su química. A menudo los resultados se comparan con datos similares obtenidos para roca de composición conocida y/o de contexto conocido (Rollinson 1993).

Clasificación de rocas

Existen diagramas bivariados que permiten clasificar las rocas sedimentarias detríticas según sus componentes mayores. Los más comunes son los diagramas de arenisca terrígena establecidos por Pettijohn *et al.* (1972) y Herron (1988). Estos autores plotean la proporción de $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ o $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$ respectivamente contra la proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y permiten definir la roca analizada como grauvaca, arcosa, cuarzoarenita. Se usa generalmente para verificar la identificación ya realizada a través de la observación de cortes petrográficos.

Marco tectónico

La movilidad diferencial de los distintos elementos expuestos arriba permite definir la madurez de la roca. La madurez de la roca es indicativa de su contenido en elementos móviles (especialmente Si) relativo a la concentración de los elementos inmóviles como Al, Fe y Ti, así como de su distancia de la roca madre. Más madura una roca, más distal está de su fuente y un mayor contenido relativo en Si posee. Además de la noción de distancia de la fuente, se consideran los elementos que aporta dicha fuente: el sedimento producto de un arco volcánico no es el mismo que el material que se recicla en una cuenca de rift en un margen pasivo (Bhatia

1983; Lindsey 1999). Considerando dos extremos de marco tectónico, los arcos oceánicos cuya roca sedimentaria está cerca a su fuente estarán enriquecidas en Al, Ti, Fe y Mg, mientras que las cuencas intracratónicas están empobrecidas en estos elementos y enriquecidas en Si. Los marcos tectónicos intermediarios son los arcos volcánicos continentales y las márgenes continentales activas. Ploteando elementos móviles contra inmóviles, se puede determinar el marco tectónico durante la sedimentación de la roca analizada. Este tipo de diagrama (*e.g.* diagrama de Harker) toma todo su sentido en un estudio comparativo entre varios sitios.

Alteración, paleosuelos y paleoclima

Para estimar el grado de meteorización de una roca, se usan comúnmente relaciones entre elementos móviles sobre inmóviles (*e.g.* Ti y Al) con la finalidad de normalización. El silicio, muy móvil, suele acumularse en sedimentos muy maduros, es decir muy distales a la fuente de aporte. Existen índices de alteración basados en análisis de XRF, como el CIA (*Chemical Index of Alteration*) (Nesbitt & Young 1982), el CIW (*Chemical Index of Weathering*) (Harnois 1988) o el PIA (*Plagioclase Index of Alteration*) (Fedo *et al.* 1995). Además, ecuaciones permiten estimar las precipitaciones y paleotemperaturas ambientales promedias (Sheldon *et al.* 2002; Sheldon & Tabor 2009). Todos estos índices y ecuaciones se deben usar en paralelo con otros métodos y un conocimiento previo del contexto geológico. Los índices usados en este trabajo requieren el peso molecular y no el porcentaje peso de cada óxido. Por lo tanto el primer paso consiste en dividir el resultado FRX (en porcentaje peso) por el peso molecular de un mol del óxido en cuestión, a saber:

SiO ₂ :	60.08g/mol
TiO ₂ :	79.866g/mol
Al ₂ O ₃ :	101.96g/mol
Fe ₂ O ₃ :	159.69g/mol
MnO:	70.9374g/mol
MgO:	40.344g/mol
CaO:	56.0774g/mol
Na ₂ O:	61.9789g/mol
K ₂ O:	94.2g/mol
P ₂ O ₅ :	141.9445g/mol

A modo de ejemplo, el peso molecular de 75% peso de SiO₂ sería $75/60.08 = 1.2383\text{mol}$.

METODOLOGÍA

La preparación de las muestras consiste en la elaboración de pastillas de vidrio fundido conteniendo la muestra. Para cada muestra de roca sedimentaria, el equivalente de 1kg fue muestreado en el campo y luego cuarteado y reducido a 100 gr. Posteriormente, un polvo fino (<20 μ m) fue obtenido con un mortero de ágata automático en la UNIL (McCore Mill). El polvo se calcinó en un horno a 1050°C para retirarle el exceso de agua, y 1.2g \pm 0.0002g de cada muestra se mezcló con 6g \pm 0.0002g de tetraborato de litio (Li₂B₄O₇). En un proceso automatizado, se fundió la mezcla que se endureció luego en una pastilla transparente. Las pastillas fueron analizadas vía el espectrómetro a dispersión de longitud de onda PANalytical Axios^{max} en la UNIL.

PRESENTACIÓN DE LOS DATOS

Los distintos óxidos identificados por análisis de XRF se presentan generalmente en % peso en una tabla. El tratamiento de los resultados depende del tipo de roca analizado y generalmente los datos se presentan en diagramas bivariados o trivariados. En el caso de las areniscas, análisis de XRF permiten discriminar entre varios tipos de roca (cuarzo arenisca, grauvaca o arcosa), detallando lo observado con láminas petrográficas, la madurez del sedimento (es decir la distancia de la fuente del material), el marco tectónico y el grado de meteorización.

El método de la difracción de rayos X (DRX) es un método físico-químico que permite la identificación mineralógica de una muestra sólida. Para ello, se bombardea la muestra con rayos X a distintos ángulos de incidencia, los cuales son difractados y colectados por un detector. El ángulo de difracción depende de la estructura cristalina de los componentes de la muestra, la cual es propia de cada mineral. En muestras geológicas, se realizan generalmente análisis en muestras de roca total (muestra en lo posible homogénea y representativa de una entidad mayor como un estrato) y en la fracción arcillosa de la misma, la cual requiere un pretratamiento particular.

Arcillominerales – algunos conceptos básicos

Los arcillominerales son silicatos de aluminio de estructura laminar perteneciendo al grupo de los filosilicatos. Tienen un perfecto clivaje (001) resultando de su estructura atómica compuesta por una superposición de capas de tetraedros de sílice SiO_4 (llamadas capas T) y de octaedros de gibbsita (capas dO) o de brucita (capas tO). Cationes pueden intercalarse entre estas capas. Según el ordenamiento de las capas y la naturaleza de los cationes o moléculas de intercapa, se definieron varios grandes grupos de arcillominerales, cuyos principales son el grupo de la caolinita, de la illita, de la esmectita y de la clorita.

Al variar el ordenamiento de las capas y los elementos de intercapa, el espesor de una unidad de cada arcillomineral varía. Estas diferencias son las que se detectan con análisis de difracción de rayos X y que permiten determinar los arcillominerales presentes en una muestra, con la condición de que estos últimos estén previamente orientados por un tratamiento especial.

Los arcillominerales pueden ser detríticos (por erosión de rocas magmáticas o metamórficas), autigénicos (neoformados en una cuenca sedimentaria) o diagenéticos (por reorganización mineralógica durante la diagénesis) según los procesos y la fuente del material (Eberl 1984). Según su origen, son indicadores de su procedencia (detríticas, heredadas), de condiciones prevalentes en su lugar de depositación (neoformadas) o de ambos factores (diagenéticas, transformadas). Además de su mecanismo de formación, el ambiente de formación influenciado por presión, temperatura y química, determina la formación de ciertos tipos de arcillominerales. Estas condiciones evolucionan desde la meteorización a la diagénesis/hidrotermalismo, pasando por la sedimentación, siguiendo el ciclo litológico.

Identificación mineralógica

Análisis de DRX permiten confirmar, afinar y semi-cuantificar la composición mineralógica de una muestra ya identificada vía cortes delgados o detectar minerales poco abundantes no identificados con métodos ópticos. El método también permite diferenciar polimorfos, ya que se basa en su estructura cristalina. En el caso de los arcillominerales, su identificación precisa no es posible mediante cortes delgados por su pequeño tamaño de grano, y análisis de DRX son necesarios para definir su composición mineralógica. Finalmente, el método ofrece una ventaja en el caso de muestras de roca sedimentaria poco compactada, difícil de procesar para cortes delgados.

Además, los espectros generados por análisis de DRX reflejan el grado de cristalinidad de cada mineral, un pico bien definido correspondiendo a una cristalinidad alta. La presencia de materia orgánica suele generar picos poco definidos, más redondeados.

Historia depositacional y diagénesis

Análisis de DRX en arcillas dan información sobre el origen de los minerales en rocas sedimentarias y permite diferenciar entre minerales detríticos y autigénicos (neoformados o transformados por diagénesis). En este marco, es necesario tener un conocimiento previo de la geología regional que permita definir zonas potenciales de aporte de los sedimentos. Arcillominerales autigénicos resultan clásicamente de alteración hidrotermal (Das *et al.* 2013).

Los arcillominerales en estudios paleoambientales

Resultado de la alteración de rocas, los arcillominerales detríticos son estrechamente vinculados con la meteorización, y entonces con el clima. El tipo de arcillominerales presente en un paleosuelo sirve como indicador climático, diagenético y de procedencia, por lo tanto es de alto valor en el momento de reconstruir un paleoambiente, o su evolución a lo largo del tiempo. Según el clima y el régimen de precipitación, ciertos cationes se acumulan, respectivamente se lavan según su solubilidad, dando lugar a distintos grupos de arcillominerales (Eberl 1984). Para arcillominerales neoformados, se observan tendencias similares, a saber presencia de

esmectita en ambientes áridos seguidos por illita, y presencia de kaolinita en ambientes más húmedos (Eberl 1984). Además de los factores climáticos, la permeabilidad de la roca y el drenaje del suelo son parámetros que influyen la neoformación de arcillominerales (Wilson 1999).

En el caso de arcillominerales detríticos, diferentes proporciones e índices se usan para determinar parámetros climáticos en base a la illita, típica de ambientes áridos y rápidamente alterados por hidrólisis:

- Proporción de esmectita sobre illita (anotada Sm/Il)
- Proporción de kaolinita sobre illita (K/Il)
- Índice de cristalinidad de la illita

En un ambiente árido, con menos meteorización, Sm/Il y K/Il son bajos, la cristalinidad de la illita es alta y la illita es relativamente rica en Mg (móvil) (Das *et al.* 2013).

Preparación

Roca total

En el caso del presente estudio, muestras de aproximadamente 1kg fueron extraídas en el campo, luego molidas y cuarteadas para llegar a muestras finales de 100 gramos. En el laboratorio de la UNIL, se molió cada muestra más finamente (<20 μ m) con una moladora automática (McCore Mill). Para las muestras de roca total, una cantidad equivalente a una cucharada de té del polvo (~2 a 3 gramos) se coloca en un portamuestra de aluminio, y posteriormente se presiona con un vidrio circular para ser contenida por tensión superficial.

Arcillominerales

Para las muestras de arcilla, cada etapa del pretratamiento está protocolada y estrictamente definida respecto a los tiempos de actuación y cantidad de productos usados. Una cuchara sopera de cada muestra se echa a un matraz y se le ácido clorídrico (HCl) de concentración 10%. Cada muestra en solución se vierte en un recipiente con tapa que se coloca en la centrifugadora.

Se extraen 3 fracciones distintas: roca total, fracción entre 2 y 16 μm , y menor a 2 μm . La primera fracción se extrae con una pipeta luego de haber agitado al frasco contenedor para llevar todas las partículas en suspensión. Se coloca en un vidrio circular donde queda contenida por tensión superficial. Se seca al aire quedando solamente la fracción arcillosa en el vidrio.

Para extraer las 2 otras fracciones, se usan los tiempos de decantación que han sido previamente medidos al establecer el protocolo del laboratorio. Después de cierto tiempo, la fracción arcillosa más grande decanta, mientras que la menor a 2 μm sigue en suspensión a cierta altura del tubo. Con una pipeta, se extrae la solución presente en esta altura únicamente y se coloca en totalidad en un vidrio circular. Se opera de manera similar con la fracción entre 2 y 16 μm .

Después de haber diferenciado las muestras de arcillas por tamaño, se les asigna un tratamiento especial antes de su análisis de DRX para permitir o facilitar su identificación. Los tratamientos que generalmente se usan son la calcinación a 500°C en vez del secado al aire, y la humectación de la muestra con etylen-glycol. La comparación entre los difractogramas de DRX obtenidos para la muestra sin tratamiento, la calcinada y la glicolada permiten la identificación sencilla de los tipos de arcillas presentes, ya que algunas arcillas tienen picos principales similares cuando secados al aire, pero cambian su microestructura (inflación de arcillas hidratables) o se destruyen cuando sometidos a tales tratamientos. En estos casos, los picos se desplazan a posiciones características para cada tipo de arcilla. En este trabajo, no se usó la calcinación.

Medición

Las muestras se midieron en la UNIL con un ARL Thermo X'tra.

PRESENTACIÓN DE LOS DATOS

Contrariamente a los análisis de XRF, análisis de difracción de rayos X (DRX) dependen de las distintas estructuras mineralógicas presentes en la muestra analizada. Los picos obtenidos en el espectro corresponden a la composición mineralógica de la muestra y no a su composición elemental. La posición de estos picos se compara con una base de datos, en nuestro caso mediante el software *HighScore*. Un conocimiento del contexto geológico

y de la petrografía de las muestras es necesario para poder interpretar de manera correcta los espectros, ya que ciertos picos pueden corresponder a numerosos minerales distintos.

Los resultados de DRX se suelen presentar en forma de una tabla indicando los minerales presentes, a partir del cual se puede estimar semi-cuantitativamente la proporción de cada mineral. En publicaciones científicas, los distintos minerales presentes se listan generalmente con la posición de su pico determinante para su identificación ($^{\circ}2\theta$). La composición en arcillominerales se puede presentar en forma de diagramas bivariados para dar cuenta de las proporciones mencionadas previamente, o de la presencia de ciertos minerales relativamente al régimen de precipitación por ejemplo. En caso de análisis de muestras a lo largo de un perfil estratigráfico, gráficos de distribución mineralógica de la roca total o de su fracción arcillosa dan cuenta de la evolución de su composición a lo largo del tiempo, reflejando cambios climáticos, de presión/temperatura y/o topografía (procedencia). Análisis de DRX y XRF se usan a menudo de manera complementaria, junto a análisis petrológicos a partir de cortes delgados de roca.

Se les dice Tierras Raras (*Rare Earth Elements*, abreviado REE) a los metales del grupo de los lantánidos, es decir correspondiendo a los números atómicos de 57 (lantano) a 71 (lutecio) de la tabla periódica (Rollinson 1993). Son un caso particular de elementos trazas (*i.e.* elementos presentes en concentraciones menores a 0.1wt% o 1000ppm). Las REE son estables con el número de oxidación 3+. Este estado de oxidación común a todas las REE, así como su radio iónico similar, les confiere propiedades muy similares y genera un fenómeno conocido como “contracción de los lantánidos”.

Contracción de los lantánidos

Los electrones en movimiento alrededor del núcleo de un átomo atenúan el campo eléctrico generado por sus protones (= apantallamiento eléctrico). El apantallamiento eléctrico generado por las órbitas más alejadas al núcleo es menos eficiente donde los electrones no llegan a compensar totalmente el efecto generado por el núcleo. En el caso de los lantánidos, el orbital *f* es el que se va llenando de un elemento a otro, mientras se va aumentando el número atómico. Este último genera un campo eléctrico cada vez mayor que los electrones de la capa *f* no pueden compensar: se produce una contracción del átomo que ve su radio iónico disminuir. Existe entonces una disminución leve pero regular del radio iónico entre un lantánido y el que le sigue en la tabla periódica, a pesar de que tengan el mismo número de oxidación (3+).

Los elementos itrio (Y) y escandio (Sc) se incluyen a veces en las REE por su similar estado de oxidación (3+) aunque no formen parte de la serie de los lantánidos. Algunas REE se encuentran también con otro estado de oxidación pero sólo Ce^{4+} (cerio) y Eu^{2+} (europio) son relevantes en nuestro caso (ver Presentación de los datos y patrones – Anomalías, abajo).

Clásicamente, las REE se dividen en tres categorías:

- las livianas (LREE): del número atómico 57 (La = lantano) a 61 (Pm = prometio)
- las medianas (MREE): del número atómico 62 (Sm = samario) a 67 (Ho = holmio)
- las pesadas (HREE): del número atómico 68 (Er = erbio) a 71 (Lu = lutecio)
-

COMPORTAMIENTO

Comparadas con otros elementos traza, las REE son menos solubles, debido a un radio iónico relativamente grande (3+). Esta propiedad les confiere una gran estabilidad, tanto en alteración hidrotermal como meteórica e implica que su concentración en el agua de mar o de río sea extremadamente baja (Rollinson 1993). Al ser poco solubles, están transportadas principalmente en partículas, y al menos de tener una proporción agua/roca extremadamente alta en el lugar de sedimentación, su concentración en estas partículas no se altera, reflejando entonces la composición química de la fuente del material. Por lo tanto, son una herramienta potente para estudios de procedencia. Tras la acumulación de partículas alóctonas, los sedimentos ricos en arcillas son los que mayor abundancia de REE presentan (Rollinson 1993).

Las REE pueden integrar la estructura mineralógica de fósiles, notablemente en fosfatos. La integración de REE depende de muchos factores (concentración en agua intersticial, hidrología, duración de la exposición,...) y muchas veces reflejan un microambiente alrededor del objeto estudiado. Sin embargo, son de mucha ayuda a fines comparativos. Se puede distinguir por ejemplo entre ambientes reductores y oxidantes durante el enterramiento temprano: como las LREE tienden a mantenerse en el lugar de alteración por adsorción a la superficie de minerales, y las HREE son un poco más solubles, el agua intersticial en planicie de inundación o suelo está empobrecida en HREE comparado al río de un mismo sistema (Trueman 1999).

Durante el proceso de alteración meteórica en ambiente terrestre del material fósil, los LREE y HREE difieren en su comportamiento dependiendo de su microestructura. Las cristalitas del hueso tienen un tamaño dos veces menor a las del esmalte, lo cual implica una superficie relativa mayor, generando una solubilidad más grande y una estabilidad menor. El esmalte de los dientes es entonces menos predispuesto a integrar REE que el hueso (Trueman and Tuross 2002).

Luego de estas primeras aclaraciones, se entiende que este tipo de análisis no depende en absoluto del taxón analizado, sino de las condiciones de enterramiento de los fósiles analizados. Fósiles muy fragmentados, con poco valor taxonómico, pero hallados en el mismo estrato y cerca de un espécimen de interés, pueden llegar a ser buenos candidatos para estudios de REE en caso de escasez de material de buena calidad.

Las REE en fósiles

En organismos vivos, las REE son presentes naturalmente en muy bajas concentraciones ya que no cumplen ningún rol fisiológico ($< 1\text{ppb}$, Kocsis *et al.* 2010; Trueman 1999). Sin embargo, elementos trazas incluyendo REE (presentes en el agua) entran fácilmente en la estructura fosfática de los huesos y dientes durante la primera parte del proceso de fosilización (que comprende degradación del colágeno y precipitación de minerales en los espacios vacíos) (Kocsis *et al.* 2009). La concentración en REE en un material fosfático fósil puede ser miles de veces mayor que en material reciente. La precipitación de minerales autigénicos (recristalización) incluye la integración de REE en la estructura biomineralizada que reemplazan sitios OH y Ca (Kohn & Cerling 2002). En el caso de fósiles alterados en su concentración en REE, los valores medidos ya no son un indicador biológico, sino un indicador de las condiciones químicas prevalentes durante la diagénesis temprana, es decir en su enterramiento temprano (Kocsis *et al.* 2009; Trueman & Tuross 2002). Una vez terminada la recristalización (rango temporal de 10² a 10⁵ años) (Kocsis *et al.* 2009), la porosidad está a su mínimo y la concentración en REE ya no varía, por lo tanto se puede usar para determinar las posibles diferencias de procedencia entre especímenes re TRABAJADOS de un ensamblaje alóctono (Fadel *et al.* 2015; Kocsis *et al.* 2009; Trueman 1999).

Después de la muerte del organismo, las REE integran los tejidos biomineralizados por la porosidad de su estructura durante los procesos de fosilización. La captura de REE en fosfato se realiza generalmente por adsorción o sustitución. El primer mecanismo ocurre durante la diagénesis temprana y depende del área de superficie de los cristalitos, mayor en hueso y dentina que en esmalte. La integración de REE por este modo es relativamente limitada y el fraccionamiento entre los distintos elementos es mínimo (Reynard *et al.* 1999). La captura de REE por sustitución genera concentraciones de REE más altas, ya que ocurre por procesos de recristalización, imputables a la diagénesis tardía. Este mecanismo implica cambios más profundos: depende de la estructura interna de los cristalitos y de la compatibilidad de ciertos elementos a integrarla. Sm y Nd (MREE) en particular son elementos compatibles con la estructura de los carbonatos y fosfatos (Lécuyer *et al.* 1998) y suelen ser enriquecidos en muestras recristalizadas. Las proporciones de ciertos elementos ayudan a reconocer estos dos mecanismos.

Los primeros pasos de la fosilización consisten en la degradación de la materia orgánica (en gran mayoría matriz de colágeno) y el relleno de la porosidad que esto generó por circulación de fluidos y crecimiento de cristales autigénicos. Esta etapa permite la integración *post mortem* rápida de REE presentes en los fluidos diagenéticos a los restos de organismos. Una vez que se rellenó totalmente la porosidad, la integración de REE se retarda drásticamente, y por lo tanto la concentración en REE de un fósil es en su casi totalidad debida a las condiciones ambientales prevalentes durante la diagénesis temprana (10³ – 10⁴ años). Si no fuera el caso, se observaría un aumento de las concentraciones de REE con la edad de los fósiles analizado, culminando con la uniformización

de la señal a partir de 10.000 años (Kocsis *et al.* 2010). Sin embargo, se demostró que la concentración de REE en materiales relativamente porosos como el hueso y la dentina puede ser significativamente alterada por procesos de recristalización/substitución durante la diagénesis tardía ($10^2 - 10^6$ años) que pueden ocultar las concentraciones de REE previamente adquiridas por adsorción. Por lo tanto, el uso de muestras de esmalte tiene que ser favorecido en lo posible para análisis de REE, ya que este tejido impide la integración de concentraciones altas de REE (Kocsis *et al.* 2010).

METODOLOGÍA

Los análisis de elementos minoritarios y tierras raras se realizaron con la técnica LAM-ICP-MS (*laser-ablation microprobe – inductively coupled plasma – mass spectrometry*), es decir espectrometría de masa basada en la ablación láser *in situ* de la muestra. Este método permite obtener la concentración de diferentes elementos previamente seleccionados en un punto muy específico de la muestra (diámetro del cráter de ablación: 50 a 80µm en nuestro caso). Mayor el cráter de ablación, mejor la sensibilidad y la señal producida. En cambio, menor el diámetro del cráter, más precisa la medición en un material dado (por ejemplo una capa fina de esmalte). Se analizaron cáscaras de huevo de dinosaurio y dientes, así como el material en contacto directo (hueso, sedimento).

Preparación de las muestras

Dado el valor paleontológico de las muestras, especialmente los dientes de la Fm Chañares, y considerando el carácter invasivo de la ablación láser, usamos lo mínimo posible de cada material. Mientras fragmentos de cáscara de huevo de dinosaurio podían separarse a mano, fragmentos de dientes fueron cortados con una cortadora de hilo diamantado *WELL Diamond Wire Saw serie 3000*. Una vez cortadas, las muestras deben ser fijadas en resina epoxi para formar pastillas de ~2cm de diámetro que luego serán pulidas en una pulidora automática y colocadas en el portamuestra del equipo de medición.

La sierra usada para cortar los dientes del material triásico corta la muestra lentamente, con la acción conjunta de un suave movimiento de ida y vuelta de un hilo diamantado y de una presión mínima del mismo sobre la muestra inducido por gravedad. Esto permite sacar delicadamente fragmentos chicos de una muestra limitando al máximo las vibraciones generadas por una sierra común.

Una vez cortadas, las muestras se ubican cara plana abajo contra un papel *contact* y en el medio de un cilindro de plástico. Un esquema con la ubicación respectiva de cada muestra es crucial en este punto del proceso para poder ubicar los puntos de ablación láser durante la medición de REE. Se rellena lentamente el cilindro con resina epoxi limitando la formación de burbujas de aire alrededor de los fósiles. Se deja secar la resina y se desmoldan las pastillas así formadas. Cada pastilla está pulida primero a mano con una pulidora de grano grueso, y luego en una pulidora automática usando pastas de diamante de distintos tamaños, pasando progresivamente de grano grueso a fino.

Medición

Los análisis de la presente tesis se realizaron con un espectrómetro de masa *Agilent 7700* acoplado a un sistema de ablación *GeoLas 200M ArF excimer* en la UNIL. La ablación dura unos 15 segundos durante los cuales el láser dispara y desgasta la muestra. Se miden sistemáticamente 2 puntos en un estándar (NBS-SRM612, un vidrio con alta concentración de REE desarrollado por el NIST, *National Institute of Standards and Technology*) (Lin *et al.* 2016) antes y después de cada serie de mediciones.

PRESENTACIÓN DE LOS DATOS Y PATRONES

Los datos de REE se presentan en gráficos mostrando su concentración (en ppm) en escala logarítmica sobre el eje y, mientras el eje x se divide en las distintas REE con radio iónico decreciente, es decir con número atómico creciente y en el orden de la tabla periódica (*cf.* contracción de los lantánidos). Los elementos con número atómico par son por naturaleza más estables – y entonces más abundantes – que aquellos con número impar. Esta diferencia de abundancia se conoce como la ley de Oddo-Harkins (Hoefs 2009) y genera un patrón en serrucho difícil de leer en los diagramas de concentraciones de REE (Rollinson 1993). Para atenuar este efecto, se normalizan las concentraciones en relación con un estándar representando la composición promedia de un cierto tipo de roca. Esto también permite determinar enriquecimiento y empobrecimiento en relación con la norma elegida. El estándar más general usado para la normalización corresponde a las concentraciones promedias de REE de las condritas, que de por su origen representan la composición promedia de la planeta Tierra. Existen otras normalizaciones más específicas, como la que usaremos en este trabajo y que está establecida para rocas sedimentarias en plataformas sedimentarias, abreviada NASC (*North American Shale*

Composite). Según los estudios, las concentraciones REE del NASC varían levemente y cabe aclarar precisamente qué valores se usan para la normalización en cada estudio (Rollinson 1993). El NASC representa un promedio de la concentración de REE en sedimentos continentales de grano fino, similar en todo el mundo debido a ciclos de erosión sucesivo y repetido (Rollinson 1993). Este reciclaje generó un enriquecimiento en LREE por un factor 100 y en HREE por un factor 10 de los valores NASC comparado con los valores promedio de las condritas. Lo más cerca de 1 las concentraciones de REE medidas en una muestra, lo más cerca de un sedimento terrestre promedio de grano fino es su composición.

Otras notaciones son el índice N que indica concentraciones normalizadas, y $*$ que se refiere a la concentración esperada de un elemento en el caso particular de Eu y Ce (ver el apartado Anomalías, abajo).

Patrones generales

El patrón general dibujado por las concentraciones de REE puede servir de indicador del grado de alteración diagenética. Así pues, un patrón más bien plano es típico de una integración cuantitativa (es decir parejo y con muy poco fraccionamiento) de REE al fósil por adsorción. Este patrón corresponde a una alteración diagenética temprana y relativamente débil e indica una buena preservación. En cambio, una forma en campana indica un enriquecimiento en MREE, típica de una diagénesis más tardía y extensa implicando recristalización y sustitución de elementos del fosfato y del carbonato por MREE compatibles con su estructura, especialmente Nd y Sm (Lécuyer *et al.* 1998). Los patrones en campana sugieren muestras alteradas que merecen una atención particular a la hora de decidir de su selección o rechazo para estudios paleoambientales.

Anomalías

Ya que las propiedades fisico-químicas de las REE cambian gradualmente de un elemento a otro (debido a su radio iónico que disminuye gradualmente), las concentraciones de una muestra suelen dibujar una línea suave y continua sugiriendo una tendencia, con la excepción del Eu y del Ce que se desvían a menudo de la tendencia general (Fadel *et al.* 2015). Eu y Ce son dos elementos que se encuentran no sólo en estado de oxidación 3+ (el más común), sino también 2+ (Eu) o 4+ (Ce), lo cual implica que están afectados por condiciones redox. Estas diferencias en estado de oxidación pueden generar un desvío de la concentración medida en comparación con la curva dibujada por las otras REE medidas, generalmente suave. Este desvío se conoce como anomalía de Eu o de Ce, respectivamente, y corresponde a la concentración medida dividida por la concentración esperada (Ce/Ce^* o Eu/Eu^*), la cual considera únicamente los iones trivalentes de cada REE. El grado de estas anomalías

se puede calcular en base a concentraciones normalizadas, ya que la concentración esperada de un elemento es intermedia entre la concentración de los dos elementos los más cercanos en la tabla periódica, el samario (Sm) y el gadolinio (Gd) en el caso del Eu (Rollinson 1993):

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu} / (\frac{1}{2}\text{Sm} + \frac{1}{2}\text{Gd}) \quad (\text{Ec. A1})$$

Según la normalización usada, la concentración de ciertos elementos no está conocida (es el caso de Pr con ciertas normas del NASC). En tal caso, se pueden usar elementos no directamente adyacentes aplicando una corrección de los factores, como en el cálculo de la anomalía de Ce siguiente (Kemp & Trueman 2003):

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce} / (\frac{2}{3}\text{La} + \frac{1}{3}\text{Nd}) \quad (\text{Ec. A2})$$

Cuando la anomalía es igual a 1, la concentración medida corresponde a la concentración esperada. Se define como positiva si su concentración es mayor a la concentración esperada por la tendencia general de las REE de la muestra (o sea >1). En caso contrario, la anomalía es negativa (<1).

El Eu divalente se oxida rápidamente al contacto con el aire, pero se mantiene estable en condiciones anaeróbicas como en condiciones geotermales. Al formar iones más chicos, el Eu divalente deja de ser incompatible y puede fácilmente sustituir al ion calcio (Ca^{2+}). Una anomalía negativa de Eu tiene que ver con los estados de oxidación del elemento: si el Eu está presente en otro estado de oxidación que 3+ (común a todas las REE), su concentración será menor a la esperada (Eu^*), lo cual se manifestará por una anomalía negativa. Una anomalía positiva de Eu implica un aporte adicional de Eu al sistema en relación a la norma (enriquecimiento del sedimento en feldespatos ricos en Eu, por ejemplo).

De la misma forma, el Ce puede formar iones cuadrivalentes (4+). Una anomalía de Ce negativa es indicativa de un ambiente diagenético óxico, mientras una ausencia de anomalía o una anomalía positiva refleja típico de un ambiente anóxico, favorable al ion Ce^{3+} (Kemp & Trueman 2003). Sin embargo, hay de tener en cuenta que las condiciones reflejadas son las del agua intersticial que no necesariamente corresponde a las condiciones generales del ambiente (Fadel *et al.* 2015)

GENERALIDADES

La luminiscencia es un fenómeno óptico causado por la excitación de un material sometido a energía (*e.g.* calor, rayos X, electrones) y su subsecuente vuelta a un estado non-excitado. Esta vuelta a una energía menor emite luz en el campo visible (Gucsik 2009). En el caso de la catodoluminiscencia (CL), una muestra sólida está bombardeada por electrones de alta energía que radian en un tubo catódico. La longitud de onda de la luz emitida es específica de ciertos materiales, minerales, distribución y cristalografías.

APLICACIÓN EN FÓSILES

En base a la longitud de onda emitida, elementos como impurezas, defectos cristalográficos, tierras raras (REE) y metales pesados se pueden detectar (Gucsik 2009). El método también permite determinar si el material es primario o recristalizado. Brinda entonces información tanto sobre la estructura cristalográfica como sobre la química de la muestra. Según las sustituciones presentes (particularmente las REE), se pueden inferir condiciones diagenéticas y ambientes de depositación (Ségalen *et al.* 2008).

Los colores de luminiscencia de interés en nuestro caso son el azul (longitud de onda de 400nm) y el naranja (620nm), así como la ausencia de luminiscencia que es indicativa de una buena preservación. Las emisiones anaranjadas de 620nm son activadas mayoritariamente por la presencia de Mn^{2+} y REE. Otras emisiones anaranjadas a amarillas (565nm y 585nm) también dan cuenta de la presencia de Mn^{2+} en los sitios de Ca en bioapatita. Las REE sustituyendo sitios de Ca en bioapatita también pueden generar emisiones violetas y rosadas.

En el caso de la calcita (en nuestro caso, cáscaras de huevo de dinosaurio), el color azul (400nm) generalmente refleja calcita primaria de excelente preservación (Ségalen *et al.* 2008; Wendler *et al.* 2012). Generalmente, el material fósil diagenetizado está enriquecido en Mn^{2+} y REE. La integración de ciertas cantidades de estos elementos en la estructura cristalina activa una luminiscencia de color naranja (620nm). En la bioapatita, el ion Mn^{2+} y las REE substituyendo los sitios Ca son los mayores responsables de la luminiscencia (Ségalen *et al.* 2008). Estas líneas generales se deben considerar con mucho cuidado, ya que existen elementos cuya presencia anula ciertas longitudes de onda. En tal caso, la non-luminiscencia no es indicativa de ausencia de impurezas. A modo de ejemplo, el Fe^{2+} y Fe^{3+} anulan las emisiones naranja de 620nm (Wendler *et al.* 2012). De la misma manera, emisiones naranja no necesariamente reflejan alteración, sino que pueden indicar una integración de Mn *in vivo* en organismos acuáticos (Wendler *et al.* 2012).

METODOLOGÍA

Usamos las mismas pastillas de resina preparadas para análisis de REE, mejorando el pulido con varias pasadas con polvo de diamante de fracción fina. Los análisis fueron realizados por Claudia Baumgartner en la UNIL, con un OPEA (luminiscencia de cátodo frío, modelo 8200MkII).

