

Descripción de Niveles Ricos en Fosfatos en el Registro Estratigráfico del Yacimiento de Galería (Atapuerca, Burgos)

/ ISIDORO CAMPAÑA (*), ANA ALVARO-GALLO, SILVIA GONZÁLEZ-SIERRA, ALFREDO PÉREZ-GONZÁLEZ, ALFONSO BENITO-CALVO

(1) Centro Nacional de Investigación Sobre Evolución Humana (CENIEH), Paseo de la Sierra de Atapuerca s/n, 09002 Burgos.

INTRODUCCIÓN Y CONTEXTO GEOLÓGICO

Los fosfatos son minerales ampliamente descritos en ambientes tales como yacimientos arqueológicos o el interior de cuevas. Dentro de este grupo, el hidroxiapatito es uno de los minerales neoformados más comunes, producto de la reacción de carbonatos con soluciones ricas en fosfato, que precipitaría en medios de $\text{pH} > 7$ (Karkanis et al., 2000). En estos entornos, el fósforo de las soluciones puede provenir tanto de la descomposición del guano de los murciélagos, como de restos óseos.

La Sierra de Atapuerca es uno de los enclaves más importantes de yacimientos de homínidos en Europa, que alberga una de las mayores acumulaciones de fósiles humanos e industria lítica del Pleistoceno (Carbonell et al., 2008). Se encuentra a 15 km al este de la ciudad de Burgos, en el norte de España, y corresponde a un anticlinal tumbado de materiales calizos y dolomíticos del Cretácico Superior, plegado durante la orogenia alpina. En su flanco SO se desarrolla un sistema endokárstico multinivel, compuesto por tres niveles de conductos subhorizontales formados durante la evolución del valle del río Arlanzón. La apertura al exterior de las cavidades durante el Pleistoceno Inferior dio lugar a la entrada de materiales alóctonos, donde se conservan los hallazgos arqueo-antropológicos.

Posteriormente, estas cavidades fueron cortadas durante la construcción de una trinchera de ferrocarril, donde afloraron tres importantes yacimientos: Gran Dolina, Galería y Elefante. En este trabajo nos centramos en el de Galería. El yacimiento de Galería es un relleno kárstico de 17 m de espesor, dividido en

6 unidades litoestratigráficas. Una primera unidad (GI) está compuesta por materiales autóctonos, depositados cuando la cavidad estaba cerrada; mientras que las unidades superiores son rellenos alóctonos de materiales detríticos provenientes del exterior (GII-GV), culminados por una unidad de origen edáfico (GVI). A muro de la segunda unidad (GII) se observa unos niveles blancos y oscuros que se han interpretado como murciélaguina (Pérez-González et al., 2001). Hacia el sur de estos niveles aparecen clastos calizos, sobre los que se desarrollan costras fosfáticas recubriendo toda su superficie, con espesores que no sobrepasan los 9 mm. En muestra de mano, son de color blanquecino, grano fino y laminación submilimétrica. Estos crecimientos coloformes también se han estudiado en otras zonas de la Sierra de Atapuerca (Martínez-Pillado et al., 2010).

En este trabajo se describe la caracterización mineralógica y geoquímica de los depósitos de fosfatos encontrados en el registro estratigráfico del yacimiento de Galería. De este modo, conocer las condiciones de precipitación de estos minerales permitirá reconstruir en un futuro el ambiente de formación del yacimiento de Galería.

MATERIALES Y MÉTODOS

A partir del estudio de campo, se eligieron aquellos clastos donde se observaba un mayor desarrollo de la costra coloforme. Se prepararon láminas delgadas para un estudio de detalle de la laminación a través del microscopio petrográfico. El empleo de un microscopio electrónico SEM-EDX-WDX permitió el estudio de los hábitos cristalinos en muestras con corte fresco, así como la realización de microanálisis

en láminas delgadas metalizadas con C. La caracterización geoquímica se completó con los espectros Raman de las muestras, donde fue necesario realizar una deconvolución de picos para ver las superposiciones de los mismos. Los estudios se han realizado en el laboratorio de Microscopía y en el laboratorio de Arqueometría del CENIEH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La identificación mineralógica de los crecimientos muestra como el hidroxiapatito es el mineral dominante. En la mayoría de estos depósitos se reconoce una microlaminación, donde se alternan materiales terrosos de alta porosidad con capas más cohesionadas, precipitando óxidos de Mn en la parte más externa. Mediante SEM se han observado en el material poroso cristales con hábito planar y texturas celulares (Fig. 1a), que pueden deberse a la transformación de calcita a apatito (CaOH). Por otro lado, el material cohesionado desarrolla un crecimiento botroidal, poco desarrollado en la base, pero aumentando el tamaño de los cristales hacia el borde de la capa (Fig. 1b). En algunas zonas aparecen hábitos prismáticos asociados a calcita (Fig. 1c), lo que puede sugerir una morfología heredada. A su vez, en los huecos precipitan cristales con hábito acicular (Fig. 1d).

Los análisis de SEM-WDX por su parte revelan un déficit en el contenido en PO_4 (las relaciones atómicas de este anión varían entre 5,35 y 5,51 átomos por fórmula unidad), más marcado en la capa más masiva. Es conocido como la estructura del hidroxiapatito permite una extensa sustitución atómica en las posiciones aniónicas, con reemplazamientos de los grupos fosfato o hidroxilo por grupos carbonato, o de los

palabras clave: Hidroxiapatito, Costra coloforme, Raman, Atapuerca.

key words: Hydroxylapatite, Colloform crust, Raman, Atapuerca.

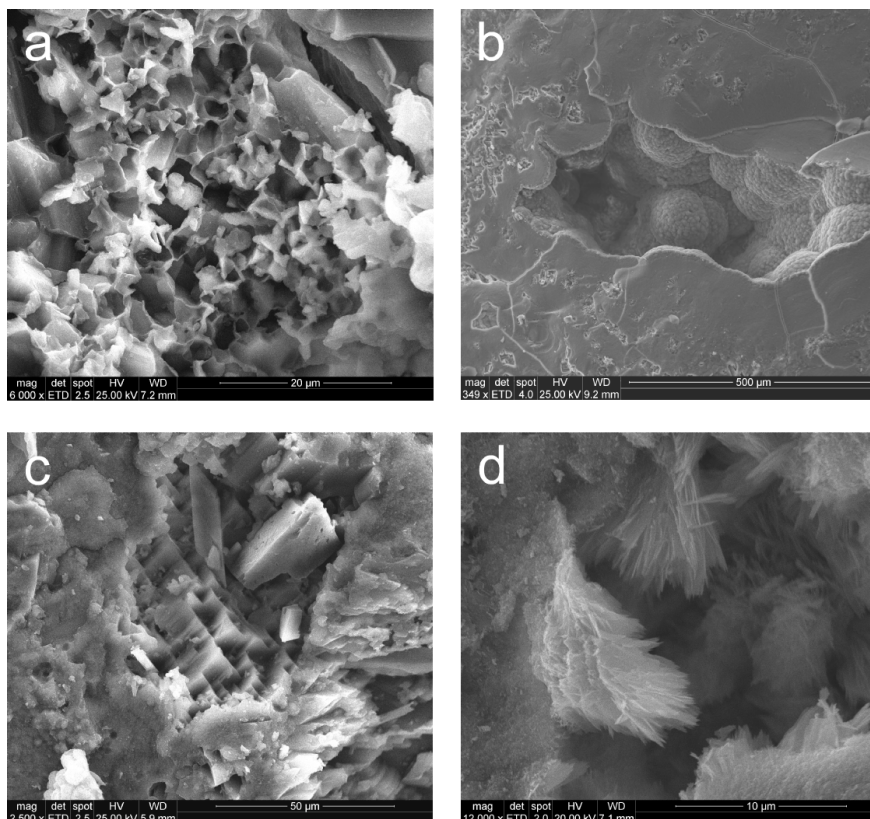


fig 1. Microfotografías de diferentes crecimientos de hidroxiapatito observados en las costras del yacimiento Galería (Atapuerca): a) textura celular por reemplazamiento de cristales de calcita, b) crecimiento botroidal, c) cristales prismáticos y d) cristales aciculares.

grupos hidroxilo por F⁻ o Cl⁻. Los análisis Raman indican que parte del ion PO₄ está sustituido por carbonato, tras observar una banda muy ancha situada en 1071 cm⁻¹, asignada a la combinación del modo ν₁ del carbonato (1070 cm⁻¹) con el modo ν₃ del fosfato (1076 cm⁻¹; Awonosi et al. 2007). Por lo tanto, se trata de hidroxiapatito tipo B, que es como se denomina a aquellos con reemplazamientos por carbonato en las posiciones fosfato. Por otro lado, se han realizado cálculos de la anchura a media altura (FWHM) del modo ν₁ del fosfato (960cm⁻¹) en diferentes puntos de la alternancia, ya que de acuerdo con Awonosi et al. (2007), este parámetro aumenta al incrementar el contenido en carbonato en la estructura. Los FWHM oscilan entre 12,1 y 13,9 cm⁻¹ siendo más elevados en la capa masiva. De estos cálculos se desprende que la sustitución en carbonato es ligeramente mayor en los materiales cohesionados, confirmando el mayor déficit apreciado en los análisis químicos. Asimismo, los análisis de WDX también han mostrado cantidades significativas de Zn (hasta 0,7%) que podrían sustituir al Ca²⁺ en la estructura (Tang et al. 2009).

Experimentalmente se ha demostrado que son numerosos los factores que afectan en la precipitación del apatito-(CaOH), tales como el pH, la temperatura, y ratio Ca/P de la solución, la formación de fosfatos intermedios, el grado de saturación y otros procesos físico-químicos. La alternancia descrita podría deberse a variaciones composicionales de las soluciones. No obstante, numerosos autores describen la influencia de las bacterias en la formación de laminaciones fosfáticas en cuevas (Chang et al., 2010; Lundberg & McFarlane, 2011). En nuestro caso no se halló ninguna morfología que pudiera atribuirse a microorganismos fósiles, sin embargo, si se encontraron indicadores indirectos de la posible actividad orgánica, tales como los óxidos de manganeso y la porosidad de algunas capas (Golubic et al., 2000). Trabajos en curso permitirán discernir el grado de participación de las bacterias en la formación de la costra coliforme.

CONCLUSIONES

El crecimiento mineral que se observa es una alternancia de apatito-(CaOH) con distinta porosidad y diferente grado

de sustitución del ion fosfato por carbonato (tipo B). La laminación podría responder a variaciones composicionales de la solución, a un régimen estacional, o ser el resultado de una precipitación órgano-sedimentaria.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias a los fondos de ayuda aportados por el Proyecto de Investigación CGL2009-12703-C03-01/BTE. El primer autor está becado por la Fundación Atapuerca.

REFERENCIAS

Awonosi, A., Morris, M.D., Tecklenburg, M.M.J. (2007): Carbonate assignment and calibration in the Raman spectrum of apatite. *Calcif Tissue Int*, **81**, 46-52.

Carbonell, E., Bermúdez de Castro, J.M., Parés, J.M., Pérez-González, A., Cuenca-Bescós, G., Ollé, A., Mosquera, M., Huguet, R., Van Der Made, J., Rosas, A., Sala, R., Vallverdú, J., García, N., Granger, D.E., Martín-Torres, M., Rodríguez, X.P., Stock, G.M., Vergès, J.M. Allué, E., Burjachs, F., Cáceres, I., Canals, A., Benito-Calvo, A., Díez, C., Lozano, M., Mateos, A., Navazo, M., Rodríguez, J., Rosell, J., Arsuaga, J.L. (2008): The first hominin of Europe. *Nature*, **452**(7186), 465-469.

Chang, S.J., Blake, R.E., Stout, L.M., Kim, S.J. (2010): Oxygen isotope, micro-textural and molecular evidence for the role of microorganisms in formation of hydroxylapatite in limestone caves, South Korea. *Chem. Geol.*, **276**, 209-224.

Golubic, S., Seong-Joo, L., Browne, K.M. (2000): Cyanobacteria: Architects of Sedimentary Structures. In: *Microbial Sediments*, R.E. Riding and S.M. Awramik eds., Springer, Berlin, 57-67.

Karkanias, P., Bar-Yosef, O., Goldberg, P., Weiner, S. (2000): Diagenesis in Prehistoric Caves: the Use of Minerals that Form In Situ to Assess the Completeness of the Archaeological Record. *Journal of Archaeological Science*, **27**, 915-929.

Lundberg, J., & McFarlane, D.A. (2011): Subaerial freshwater phosphatic stromatolites in Deer Cave, Sarawak: A unique geobiological cave formation. *Geomorphology*, **128**, 57-72.

Martínez-Pillado, V., Aranburu, A., Yusta, I., Stoll, H., Arsuaga, J. L. (2010): Clima y ocupaciones en la Galería de Estatuas (Atapuerca, Burgos) en los últimos 14.000 años: Relatos de una estalagmita. *Munibe Antropología - Arkeología*, **61**, 89-102.

Pérez-González, A., Parés, J.M., Carbonell, E., Aleixandre, T., Ortega, A.I. Benito-Calvo, A., Martín-Merino, M. A. (2001): Géologie de la Sierra de Atapuerca et stratigraphie des remplissages karstiques de Galería et Dolina (Burgos, Espagne). *L'Anthropologie*, **105**, 27-43.

Tang, Y., Chappell, H.F., Dove, M.T., Reeder, R.J., Lee, Y.J. (2009): Zinc incorporation into hydroxylapatite. *Biomaterials*, **30**, 2864-2872.