

Reemplazamiento de Apatito Biogénico por Minerales Fosfato-Sulfato Aluminicos y Yeso en dientes de dinosaurio

/ BLANCA BAULUZ (1*), JOSÉ MANUEL GASCA (2), MIGUEL MORENO-AZANZA (2), JOSÉ IGNACIO CANUDO (2)

(1) Grupo Recursos Minerales. Departamento Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España.

(2) Grupo Aragosaurus-IUCA. Área de Paleontología, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, España.

INTRODUCCION

Los restos fósiles suelen sufrir importantes modificaciones mineralógicas y químicas durante el proceso de fosilización y diagénesis. Entre ellas caben destacar procesos de recristalización, silicificación, piritización, transformaciones aragonito-calcita, o enriquecimientos en REE (García-Alix et al., 2013, y referencias citadas en este artículo). El análisis de las modificaciones que afectan a los fósiles tiene gran interés ya que permite deducir las características composicionales de los restos en vida del individuo que produjo el fósil, y reconstruir su evolución tafonómica. Estas modificaciones afectan, además, a las características geoquímicas, tales como la composición isotópica, que es frecuentemente analizada para realizar inferencias paleoambientales (Frike, 2007).

En este trabajo se describe el proceso de reemplazamiento de apatito biogénico en restos fósiles de un yacimiento paleontológico de macrovertebrados a partir del estudio de una sección de un diente de dinosaurio iguanodontio.

SITUACIÓN GEOLÓGICA Y MATERIAL ESTUDIADO

El material estudiado procede del yacimiento paleontológico denominado Camino de la Algecira (CALG), situado próximo a la población de Ladruñán (Castellote, Teruel). CALG se sitúa paleogeográficamente en la Cuenca cretácica del Maestrazgo (Subcuenca de Morella). Estratigráficamente se localiza en la parte inferior de la Formación Mirambel (facies *Weald*), de edad Barremiense inferior, Cretácico Inferior (Martín-Closas, 1989). El nivel fosilífero está formado por lutitas grises muy oscuras

que se acuñan rápidamente y pasan lateral y verticalmente a margas grises lacustres. El yacimiento es una acumulación de macrovertebrados constituido por huesos desarticulados y dientes de diferentes dinosaurios (ornitópodos iguanodontios y terópodos), crocodrilomorfos y escasos restos de osteíctios. Hay además una importante acumulación de restos carbonosos de plantas y moldes internos de bivalvos de agua dulce. El afloramiento en superficie presenta una alteración en colores marrones, y amarillos, y hay fragmentos fósiles pseudormorfizados por yeso. En profundidad, las rocas tienen colores grises oscuros, sin evidencias de alteración, y con abundante pirita.

METODOLOGIA

Los restos fueron extraídos del yacimiento mediante técnicas de excavación habituales en paleontología de vertebrados. La mineralogía de las lutitas donde se encuentra el yacimiento fue determinada por difracción de rayos-X (DRX) y su composición química por Espectrometría de Masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Se seleccionó un diente mandibular de dinosaurio iguanodontio para estudiar la alteración. Se elaboró una lámina delgada y una sección pulida perpendicularmente al eje del diente, en la mitad superior de la corona dental. Estas secciones se analizaron con microscopía óptica y microscopía electrónica de emisión de campo

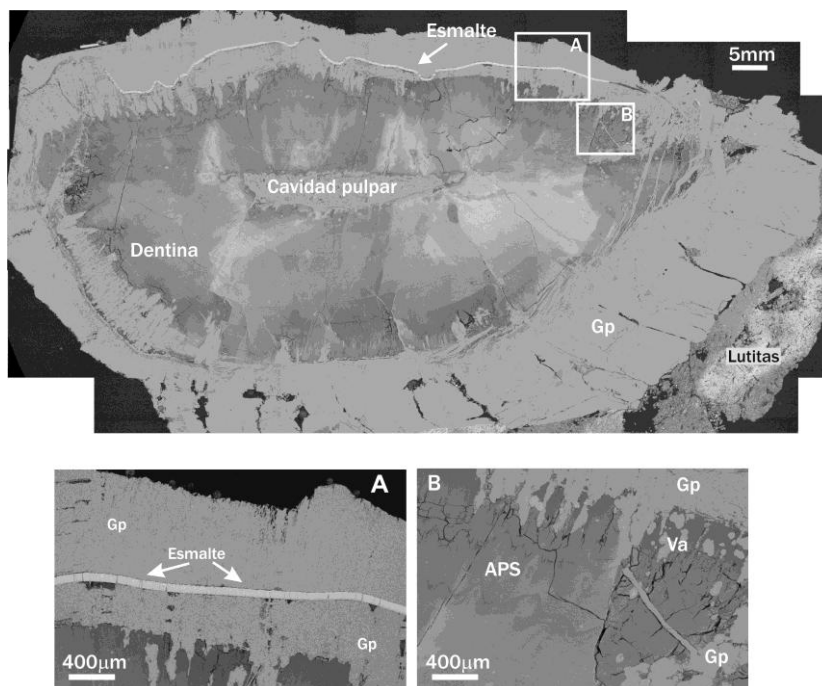


fig. 1. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas en FESEM, mostrando la estructura del diente y sus variaciones composicionales. Gp: yeso, APS= fases de la serie formada por fosfatos-sulfatos aluminicos, Va= vauxita.

palabras clave: Apatito, APS, FESEM, Mineralogía

key words: Apatite, APS, FESEM, Mineralogy

(FESEM). Se realizaron, además, análisis químicos puntuales con energías dispersivas de rayos-X (EDS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las imágenes de FESEM de la sección del diente permiten diferenciar el esmalte, formado por una capa, de aproximadamente 80µm de espesor, de fluorapatito con una disposición muy compacta de los cristales, y la dentina, inicialmente formada, también por fluorapatito, pero con una fábrica más porosa. Se observa, además, el proceso de reemplazamiento, de tipo pseudomórfico, de parte del diente por yeso (Fig.1). Este proceso se inicia en el contacto con la roca y progresa hacia zonas internas del diente, generando una banda de yeso de unos 5mm de espesor. El esmalte del diente permanece mayoritariamente intacto, como si hubiera actuado como una barrera impermeable a la alteración sulfatada, mientras que la dentina es fácilmente reemplazada por el yeso, una vez este ha conseguido traspasar el esmalte a través de fracturas.

Por otra parte, la dentina muestra variaciones composicionales que corresponden a diversas fases fosfatadas, puestas de manifiesto en las imágenes de electrones retrodispersados y en los análisis químicos obtenidos con EDS (Fig.2). A escala de SEM, no hay límites netos entre las diferentes zonas grises.

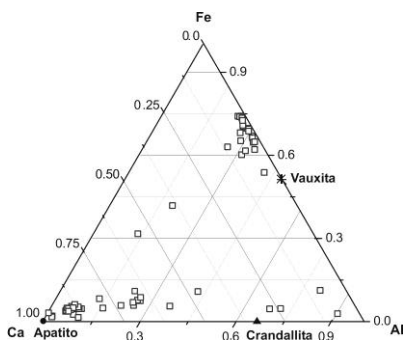


fig. 2. Proyección de los análisis EDS en el gráfico Ca-Fe-Al. Los datos corresponden a proporciones atómicas.

Los análisis EDS muestran la presencia de fosfatos ricos en calcio, aluminio y/o hierro, indicando variaciones composicionales entre fluoroapatito, crandallita (aluminio fosfato de calcio hidratado) y vauxita (aluminio fosfato de hierro hidratado). Los aluminio-fosfatos

analizados corresponden a la serie formada por fosfatos-sulfatos aluminicos (APS).

La figura 2 refleja que composicionalmente estas fases fosfatadas se pueden agrupar en dos tipos: i) los que presentan altos contenidos en hierro, y calcio ausente o en muy bajas proporciones, ii) los que presentan composiciones que varían entre la del apatito y crandallita. No es posible deducir si estas variaciones composicionales son debido a una solución sólida o a intercrecimientos nanométricos de apatito y crandallita. Las texturas observadas en microscopía reflejan claramente que la alteración a fases tipo APS de la dentina fue previa a la pseudomorfización por yeso. Las zonas con composiciones tipo vauxita se localizan en las zonas de la dentina próximas a la roca encajante.

Mineralógicamente, las lutitas negras donde se localiza el yacimiento están formadas por cuarzo y arcillas, en concreto caolinita y menos proporciones de ilita. Composicionalmente, se trata de lutitas muy ricas en SiO₂ (63.3-65.2%) y Al₂O₃ (14.1-14.4%), y con contenidos significativos en Fe₂O₃ (4.8-5.2%) y S (1.4-2.3%).

La formación de fases tipo APS se ha descrito, en condiciones sedimentarias, a partir de la alteración de fosfatos detríticos (Pe-Piper et al. 2005, Galán-Abellán et al., 2013). En el caso de estudio, la roca encajante, rica en materia orgánica y caolinita, generó unas condiciones ácidas que favoreció la alteración y disolución del apatito de la dentina, y la formación de fosfatos ricos en Al y Ca. A su vez, la estructura porosa de la dentina favoreció el progreso de la alteración. Por otra parte, la oxidación, por meteorización, de las abundantes piritas presentes en la roca, produjo una alta disponibilidad de hierro y azufre en el medio, que potenció la formación de aluminio-fosfatos de hierro y la cristalización de yeso reemplazando los dientes.

El reemplazamiento descrito, que preserva la morfología inicial de la pieza, implica un proceso de disolución-cristalización, en el que la disolución se produjo formando una capa de fluido en la interfase (diente-roca) sobresaturada en las fases reemplazantes (Putnis et al., 2005).

CONCLUSIONES

El estudio refleja que el diente de dinosaurio analizado ha sufrido dos alteraciones mineralógicas diferentes: i) la cristalización de fases tipo APS reemplazando parcialmente el apatito biogénico de la dentina, ii) el reemplazamiento parcial por yeso de los fosfatos que forman la dentina, preservando la morfología inicial del diente.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación forma parte de los proyectos CGL2009-07574 y CGL2010-16447 financiados por el Ministerio de Economía y Competitividad y el Gobierno de Aragón (Grupos Consolidados). La Dirección General de Patrimonio Cultural (Gobierno de Aragón) ha financiado los trabajos de excavación paleontológica. Los autores desean agradecer la colaboración del Servicio General de Apoyo a la Investigación - SAI, Universidad de Zaragoza.

REFERENCIAS

- Frike, H. 2007. Stable Isotope Geochemistry of Bonebed Fossils: Reconstructing Paleoenvironments, Paleoecology, and Paleobiology. En: R. Rogers, D.A. Eberth, y A.R. Fiorillo (eds.). *Bonebeds: genesis, analysis, and paleobiological significance*. University of Chicago Press, pp. 437-490.
- Galán-Abellán, A.B., Barrenechea, J.F., Benito, M.I., De la Horra, R., Luque, F.J., Alonso-Azcárate, Arche, J.A., López-Gómez, J., Lago, M.(2013): Palaeoenvironmental implications of aluminium phosphate-sulphate minerals in Early-Middle Triassic continental sediments, SE Iberian Range (Spain). *Sedimentary Geology*. DOI 10.1016/j.sedgeo.2013.02.011
- García-Alix, A., Minwer-Barakat, R., Martín Suárez, E., Freudenthal, M. Delgado A. (2013): Cinnabar mineralization in fossil small mammal remains as a consequence of diagenetic processes. *LETHAIA*, **46**. DOI 10.1111/let.12003.
- Martín-Closas, C. 1989. *Els caròfits del Cretaci inferior de les conques perifèriques del Bloc de l'Ebre*. Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Barcelona, 581 pp.
- Putnis, C.V., Tsukamoto, K., Nishimura, Y. (2005): Direct observations of pseudomorphism: compositional and textural evolution at a fluid-solid interface. *American Mineralogist*, **90**, 1909-1912.
- Pe-Piper, G., Dolansky, L.M. (2005): Early diagenetic origin of Al phosphate-sulfate minerals (woodhouseite and crandallite series) in terrestrial sandstones, Nova Scotia, Canada. *American Mineralogist*, **90**, 1434-1441.