

## MINERALOGÍA Y CRISTALINIDAD DE HUESOS DE DINOSAURIO DE LA COMARCA DE ELS PORTS (CASTELLÓN)

Andrés Santos-Cubedo<sup>1,2</sup> y Maite Suñer<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grup Guix, Santa Lucía 75, 12540 Vila-real (Castelló)

<sup>2</sup> Àrea de Cristal·lografia i Mineralogia. Departament de Ciències Experimentals. Universitat Jaume I. Campus Riu Sec 12080 Castelló

<sup>3</sup> Departament de Geologia. Universitat de València. Dr. Moliner-50, 46100 Burjassot (València)

El grupo del apatito comprende un conjunto de minerales con la fórmula general  $[(Ca, Na, Mg)_{10}(PO_4)_6(CO_3)_x(OH,F,Cl)_y]$  (1). Los huesos y los dientes contienen como un componente esencial nanocristales de bioapatito (2). Este apatito biogénico ha sido descrito por la mayoría de autores como hidroxilapatito  $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$  o como carbonato-hidroxilapatito  $[Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH)]$  (3). Sin embargo, en estudios recientes Pasteris *et al.* (2), ponen en duda la presencia de grupos OH en los nanocristales de apatito de los huesos y de la dentina de los dientes, mientras que afirman que sí se pueden encontrar concentraciones de OH que pueden llegar a ser importantes en el apatito del esmalte de los dientes. El hidroxilapatito del esmalte presentaría un tamaño de grano mayor y una estructura atómica más ordenada que el bioapatito de huesos y de la dentina (Pasteris *op. cit.*).

Durante los procesos tafonómicos el bioapatito puede transformarse en los fósiles en francolita, carbonato-hidroxilapatito  $[Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1.5}(OH)_{0.5}]$  (3, 4 y 5), o fluorapatito  $[Ca_5(PO_4)_3(F)]$  (6, Wings *op. cit.*). En las muestras analizadas en este trabajo, huesos de dinosaurio recuperados en tres yacimientos diferentes del Cretácico inferior de la comarca de Els Ports (Castellón) y en un yacimiento del Cretácico superior de Sant Romà d'Abella (Lérida), se ha observado la presencia de francolita y fluorapatito, a partir del análisis de difracción de rayos-x (DRX).

Es importante conocer la presencia de estas dos fases en fósiles, y por tanto, necesitamos saber la concentración de  $[CO_3]$  en el apatito de las muestras. La existencia de calcita  $[CaCO_3]$  autigénica en los huesos y dientes fósiles, como en el caso de las muestras estudiadas, hace que a partir del análisis de fluorescencia de rayos-x (FRX) no podamos conocer la concentración de  $[CO_3]$  en el apatito.

Una herramienta que podemos utilizar es la cristalinidad de este mineral. Dos de las características del apatito biológico son la falta de perfección química y cristalográfica (7). Este último parámetro se mide a través del Índice de Cristalinidad (CI). En la literatura científica este valor ha estado estudiado mediante diversas técnicas (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 y 9), y según Person *op. cit.* hay una relación directa entre la concentración de  $[CO_3]$  en el apatito y la cristalinidad, a menor concentración mayor cristalinidad. En las muestras estudiadas se ha observado que los huesos de Sant Romà d'Abella (Lérida) presentan una cristalinidad alta, y un patrón de DRX que indica que la fase dominante es el fluorapatito, y por tanto la mayor parte de  $[CO_3]$  estarían formando parte de la calcita autigénica. En las muestras de Els Ports la cristalinidad es menor, aunque es alta respecto a algunas muestras de dinosaurio estudiadas por Hubert *et al.* (4), y es similar a la de los huesos publicados por Elorza *et al.* (3). En los patrones de DRX de las piezas de Castellón todo parece indicar que existen las dos fases, francolita y fluorapatito.

## MINERALOGIA I CRISTAL·LINITAT D'OSSOS DE DINOSAURE DE LA COMARCA D'ELS PORTS (CASTELLÓ)

Andrés Santos-Cubedo<sup>1,2</sup> i Maite Suñer<sup>3</sup>

El grup de les apatites comprèn un conjunt de minerals amb la fórmula general  $[(Ca, Na, Mg)_{10}(PO_4)_6(CO_3)_x(OH,F,Cl)_y]$  (1). Els ossos i les dents contenen com un component essencial nanocristalls de bioapatita (2). Aquesta apatita biogènica ha estat descrita per la majoria d'autors com a hidroxilapatita  $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$  o com a carbonat-hidroxilapatita  $[Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH)]$  (3). No obstant, en estudis recents, Pasteris *et al.* (2), posen en dubte la presència de grups OH en els nanocristalls d'apatita dels ossos i de la dentina de les dents, mentre que afirmen que sí que es poden trobar concentracions de OH que poden arribar a ser importants en l'apatita de l'esmalt de les dents. La hidroxilapatita de l'esmalt presentaria una mida de gra major i una estructura atòmica més ordenada que la bioapatita dels ossos i de la dentina (Pasteris *op. cit.*).

Durant els processos tafonòmics la bioapatita pot transformar-se en els fòssils en francolita, carbonat-hidroxilapatita  $[Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1.5}(OH)_{0.5}]$  (3, 4 i 5), o fluorapatita  $[Ca_5(PO_4)_3(F)]$  (6, Wings *op. cit.*). En les mostres analitzades en aquest treball, ossos de dinosaure recuperats en tres jaciments diferents del Cretaci inferior de la comarca d'Els Ports (Castelló) i en un jaciment del Cretaci superior de Sant Romà d'Abella (Lleida), hom ha trobat la presència de francolita i fluorapatita, a partir de l'anàlisi de difracció de raigs-x (DRX).

És important conèixer la presència d'aquestes dues fases en fòssils, i per tant, necessitem saber la concentració de  $[CO_3]$  en l'apatita de les mostres. L'existència de calcita  $[CaCO_3]$  autigènica en els ossos i dents fòssils, com en el cas de les mostres estudiades, fa que a partir de l'anàlisi de fluorescència de raigs-x (FRX) no puguem conèixer la concentració de  $[CO_3]$  en l'apatita.

Una eina que podem utilitzar és la cristal·linitat d'aquest mineral. Dues de les característiques de l'apatita biològica són la falta de perfecció química i cristal·logràfica (7). Aquest últim paràmetre es mesura a través de l'Index de Cristal·linitat (CI). En la literatura científica aquest valor ha estat estudiat mitjançant diverses tècniques (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 y 9), i segons Person *op. cit.* hi ha una relació directa entre la concentració de  $[CO_3]$  en l'apatita i la cristal·linitat, a menor concentració major cristal·linitat. En les mostres estudiades hom ha observat que els ossos de Sant Romà d'Abella (Lleida) presenten una cristal·linitat alta, i un patró de DRX que indica que la fase dominant es la fluorapatita, i per tant la major part dels  $[CO_3]$  estarien formant part de la calcita autigènica. En les mostres d'Els Ports la cristal·linitat és menor, encara que és alta respecte a algunes mostres de dinosaure estudiades per Hubert *et al.* (4), i es similar a la dels ossos publicats per Elorza *et al.* (3). En els patrons de DRX de les peces de Castelló tot pareix indicar que hi ha la presència de les dues fases, francolita i fluorapatita.

(1) NEMLIHER, J. G., BATURIN, G. N., KALLASTE, T. E. & MURDMAA, I. O. 2004. Transformation of Hydroxyapatite of Bone Phosphate from the Ocean Bottom during Fossilization. *Lithology and Mineral Resources* 39(5), 468-479

- (2) PASTERIS, J. D., WOPENKA, B., FREEMAN, J. J., ROGERS, K., VALSAMI-JONES, E., VAN DER HOUWEN, J. A. M. & SILVA, M. J. 2004. Lack of OH in nanocrystalline apatite as a function of degree of atomic order: implications for bone and biomaterials. *Biomaterials* 25, 229-238
- (3) ELORZA, J., ASTIBIA, H., MURELAGA, X., & PEREDA-SUBERBIOLA, X. 1999. Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Laño, Iberian Peninsula): microstructural, petrological and geochemical features. *Cretaceous Research* 20, 169-187
- (4) HUBERT, J. F., PANISH, P. T., CHURE, D. J. & PROSTAK K. S. 1996. Chemistry, Microstructure, Petrology and Diagenetic Model of Jurassic Dinosaur Bones, Dinosaur National Monument, Utah. *Journal of Sedimentary Research* 66 (3), 531-547
- (5) WINGS, O. 2004. Authigenic minerals in fossil bones from the Mesozoic of England: poor correlation with depositional environments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 204, 15-32.
- (6) REICHE, I., VIGNAUD, C. & MENU, M. 2002. The crystallinity of ancient bone and dentine: new insights by transmission electron microscopy. *Archaeometry* 44 (3), 447-459
- (7) PERSON, A., BOCHERENS, H., SALIEGE, J.-F., PARIS, F., ZEITOUN, V., & GERARD, M. 1995. Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphate: An X-ray Diffractometry Analysis. *Journal of Archaeological Science* 22, 211-221
- (8) SUROVELL, T. A. & STINER M. C. 2001. Standardizing Infra-red Measures of Bone Mineral Crystallinity: An Experimental Approach. *Journal of Archaeological Science* 28, 633-642
- (9) ROGERS, K. D. & DANIELS, P. 2002. An X-ray diffraction study of the effects of heat treatment on bone mineral microstructure. *Biomaterials* 23, 2577-2585