

Estudio Preliminar de las Mineralizaciones de Vanadatos de Uranio Asociadas a Dientes y Huesos Fósiles: Implicaciones Genéticas y Geoquímicas

/ JUNCAL CRUZ MARTÍNEZ (1, *), ISMAEL CORONADO VILA (2), LURDES FERNANDEZ DIÁZ (1)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Paleontología, Facultad de Ciencias Geológicas e Instituto de Geología Económica. CSIC-UCM. E-28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

En la naturaleza es frecuente encontrar mineralizaciones de uranio asociadas a restos fósiles, como ocurre, por ejemplo, en la cuenca de Wyoming (Higgins, 2007), en la Fm Morrison en Mew Mexico (Mankin, 1958), etc. En España destaca la presencia de este tipo de mineralizaciones en los yacimientos de vertebrados miocenos de Córcoles (Guadalajara) y Loranca del Campo (Cuenca) (Crusafont y Quintero, 1971).

Los minerales de uranio que aparecen asociados a huesos fósiles con más frecuencia son cofinita, uraninita, carnottita y tyuyamunita.

En este trabajo se presenta un estudio de las mineralizaciones de uranio que afectan a los huesos y dientes fósiles de Córcoles. La investigación se ha centrado en la caracterización de las fases minerales presentes en el depósito, su distribución en relación con los fósiles y la relación textural y composicional entre los minerales de uranio formados secundariamente y el hidroxiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) preexistente en los huesos.

SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA

Las muestras utilizadas en este estudio se proceden del yacimiento de vertebrados fósiles de Córcoles (Guadalajara), situado a escasos 5 kilómetros de Sacedón, entre los pantanos de Entrepeñas y Buendía (Fig. 1).

Los yacimientos fueron descubiertos durante las campañas de exploración de minerales de uranio llevada a cabo por la Junta de Energía Nuclear (J.E.N) durante los años 60 (Crusafont & Quintero; 1971). Los restos fósiles y la sedimentología fue estudiada originalmente por Alférez et al. (1982), quienes dataron los yacimientos como Mioceno inferior,

Aragoniense medio.

Los depósitos que conforman los yacimientos paleontológicos de Córcoles pertenecen al Segundo Ciclo de la Unidad Neógena (Torres et al; 1991) y, más concretamente, a la Formación Córcoles (Alférez et al., 1982), que está constituida por margas, arcillas y calizas.

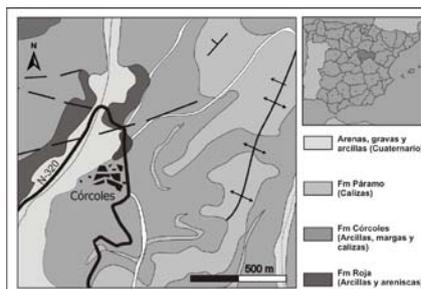


fig. 1. Esquema de situación y mapa geológico de la zona de Córcoles.

Las mineralizaciones de uranio aparecen asociadas principalmente a fallas, lignitos y restos fósiles (ENUSA, 1984). El mineral predominante fue identificada como tyuyamunita por la Junta de Energía Nuclear (JEN) (Crusafont y Quintero, 1971). Plana Brosa (1978) estudió la relación existente entre la mineralización y los huesos fósiles e interpretó que la precipitación se produjo sobre los huesos durante la fosilización.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Se han estudiado las mineralizaciones de uranio en diferentes huesos y dientes fósiles de mamíferos del yacimiento de Córcoles, centrándose el estudio principalmente en la mineralización presente sobre un fragmento de molar de mastodonte (*Gomphotherium angustidens*). En este molar se distinguen netamente el esmalte y la dentina, observándose en ésta última una zonación en su coloración, beige y amarillenta, que podría indicar cambios composicionales.

Para la caracterización de la mineralización de uranio y la zonación del molar, se han utilizado diversas técnicas; difracción y microdifracción de rayos X y Microscopio electrónico de barrido (SEM) con análisis de EDRX.

Se llevó a cabo el raspado de la mineralización de uranio, de la superficie de un fósil, para obtener un patrón comparativo.

RESULTADOS

Los restos fósiles muestran dos tipos de distribución y características de la mineralización, que corresponde fundamentalmente a vanadatos de uranio. Por un lado, existe una permineralización, con un característico color verdoso-amarillento, tanto en las fracturas y poros como superficialmente. Dicha permineralización es debida a la precipitación de la fase deshidratada de la tyuyamunita (meta-tyuyamunita $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{-}5\text{H}_2\text{O}$), mostrando sus hábitos típicos de crecimiento, que se asemejan a los de las micas (Fig. 2). Estos hábitos son; láminas curvadas o escamosas, agregados en forma de abanico o radiales (Fig. 3), y películas delgadas de láminas, distribuyéndose como "impregnaciones masivas". Estas características morfológicas llevaron a que este mineral se conociera como "micas de uranio" (Chirvinsky, 1925).

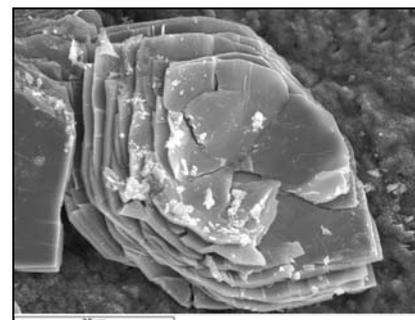


fig. 2. Imagen de SEM que muestra el hábito micáceo característico de la metatyuyamunita.

palabras clave: Metatyuyamunita, Huesos Fósiles, Vanadatos de Uranio, Hidroxiapatito.

key words: Metatyuyamunita, Fossil Bones, Uranium Vanadates, Hydroxylapatite.

Por otro lado, se observan acumulaciones masivas, estrechamente ligadas al sustrato que representa el hidroxiapatito de los restos fósiles (Fig. 4 y 5). En este caso, los análisis de EDRX muestran como la composición varía de forma progresiva en su contenido en V, U y P (Tabla 1).

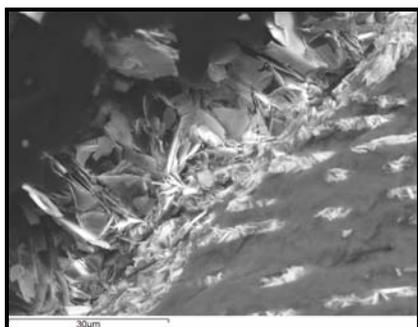


fig 3. Imagen SEM del hábito laminar-radial de la metatyuyamunita relleno de poros y una fractura.



fig 4. Imagen de SEM en retrodispersados que muestra la relación entre el sustrato fosfático (gris oscuro) y la mineralización de U (gris claro).

Estas composiciones intermedias se observan tanto en zonas que se atribuyen al sustrato como en los cristales cuyos hábitos no se corresponden estrictamente con ninguna de las fases minerales esperadas (prismas hexagonales para el hidroxiapatito en la dentina y hábito micáceo para la metatyuyamunita).

Los análisis de microdifracción realizados en diversas zonas de la muestra revelan picos que no corresponden a los espectros característicos del hidroxiapatito, especialmente en las zonas de la dentina que presentan una coloración amarillenta. Estos datos se compararon con el espectro de difracción de rayos X de polvo realizado sobre material raspado de la superficie de los fósiles y la dentina beige. En este caso, se identificó la fase metatyuyamunita en el raspado, y carbonato hidroxiapatito con F en la dentina beige. A su vez, en el difractograma de la banda amarillenta se observaron picos que coinciden con algu-

nos de la metatyuyamunita (ver Fig. 6).

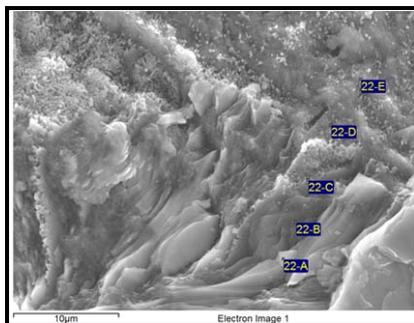


fig 5. Imagen de SEM que muestra la relación entre el sustrato fosfático y la mineralización. Los análisis se muestran en la Tabla 1.

ID	P	Ca	V	U
22-A	5.02	16.17	11.27	46.65
22-B	17.11	38.95	0.31	1.89
22-C	16.08	35.96	0.25	0.88
22-D	18.30	42.91	0.57	—
22-E	15.31	32.41	0.38	0.95

Tabla 1. Resumen de los análisis de EDRX mostrados en la Fig.5.

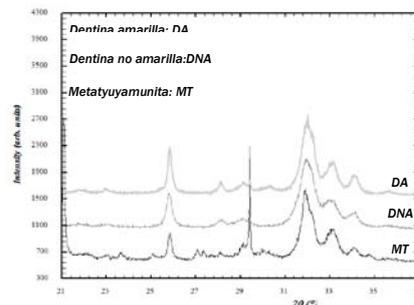


fig 6. Difractograma que compara los análisis del polvo raspado con análisis de distintas zonas de la dentina.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

Todo estos datos, junto con estudios recientes sobre la estrecha relación existente entre vanadatos y fosfatos de calcio (Onda et al., 2008, Boechat et al., 2000) conducen a interrogarse sobre los mecanismos de interacción entre las aguas del medio y los huesos de vertebrados que operaron durante los procesos de fosilización en esta localización.

Llamas y Torres (1992) estudiaron la gran acumulación de elementos pesados (U, V, Sr, Ba...) en los sedimentos de la zona de Córcoles y sugirieron que ésta podría relacionarse con la actividad hidrotermal en la región. Las altas concentraciones de uranio y vanadio, entre otros elementos, en el medio circundante, conducirían así a la precipitación de metatyuyamunita en la superficie, fracturas y poros de los restos fósiles.

Por otro lado, los fluidos podrían interaccionar con los restos fósiles dando lugar a procesos de disolución-precipitación que podrían explicar la mezcla composicional. En futuros estudios se profundizará en el tipo de mecanismos que tienen lugar en esta interacción.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (proyectos CGL2007-65523-C02-01 y CGL2009-10340/BTE). La caracterización de las muestras se ha realizado en los CAI de microscopía y difracción de la UCM. I. Coronado agradece la beca disfrutada (FPI-UCM). Se agradece al profesor Francisco Alférez su ayuda y colaboración prestada.

REFERENCIAS.

- Alférez, F., Molero, G., Brea, P., Santafé, J.V. (1982): Precisiones sobre la geología, fauna, cronoestratigrafía y paleoecología del yacimiento Mioceno de Córcoles. *Rev. de la R. Ac. de las C. Ext., Fis. y Nat.*, **76** (2), 249-276.
- Boechat, C.B., Eon, J.G., Rossi, A.M., de Castro, C.A., da Silva San Gil, R.A. (2000): Structure of vanadate in calcium phosphate and vanadate apatite solid solutions, *PCCP*, **2**, 4225-4230.
- Chirvinsky, P.N. (1925): *Mine. Mag.*, **20**, 287-295.
- Crusafont, M. & Quintero, I. (1971): Empleo del escintilómetro para el descubrimiento de restos de vertebrados. *Cong. Hisp.-Lus.-Ame. de Geol. Eco. [Trabajos]*, **1**, 141-155.
- Higgins P. (2007): Fossils to fertilizer: taphonomic implications of uranium roll fronts. *PALAIOS*, **22**, 577-582.
- Llamas, J. & Torres, T. (1992): Minor geochemical components of Miocene palustrine deposits of Córcoles (Depresión Intermedia Basin, provs of Cuenca & Guadalajara, Central Spain. *IGCP Glpals, Annual Meeting*, 59-61.
- Mankin, C.J. (1958): *Stratigraphy and Sedimentary Petrology of Jurassic and Pre-Graneros Cretaceous Rocks, Northeastern New Mexico*. (Muehlberger, W. R.) PhD. Austin, Texas. University of Texas.
- Onda, A., Ogo, S., Kajiyoshi, K., Yanagisawa, K. (2008): Hydrothermal synthesis of vanadate/phosphate hydroxyapatite solid solutions. *Materials Letters*, **62**, 1406-1409.
- Plana Brossa, A. (1978): Estudio autorradiográfico de restos fósiles radiactivos procedentes del yacimiento de Córcoles (Guadalajara). *Paleo. y Evol.*, **13**, 23-25.
- Torres, T., García Cortes, A., Coello, F.J., Peláez, A. (1991): Viaje de prácticas a la Depresión Intermedia (Inédito), E.T.S.I. Minas de Madrid. Madrid.