

Origen de whitlockita en la Cueva del Ángel de Lucena (Córdoba, España)

/GUADALUPE MONGE GÓMEZ (1), MANUEL POZO RODRÍGUEZ (2), MARIA ISABEL CARRETERO LEÓN (1), CECILIO BARROSO (3), DANIEL BOTELLA (4)

(5) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla. Prof. García González nº 1, 41012 Sevilla (España)

(6) Dpto. Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco 28049 Madrid (España)

(7) Fundación Cuevas y Sima del Ángel. Lucena, Córdoba (España).

(4) Museo Arqueológico y Etnológico de Lucena. Ayuntamiento de Lucena, Córdoba (España)

INTRODUCCIÓN

La Cueva del Ángel se sitúa al Sur de la Península Ibérica, concretamente en la provincia andaluza de Córdoba y dentro del término municipal de Lucena en el extremo suroccidental de la Sierra de Araceli, al pie de las Sierras Subbéticas. La cueva se ubica a una altitud de 620 m sobre el nivel del mar y desde el punto de vista geológico encaja en una unidad carbonática de calizas y dolomías del Lías inferior y medio, perteneciente al dominio Subbético Externo Meridional de la Cordillera Bética. Estos carbonatos afloran en bancos masivos que buzan hacia el NNO, favoreciéndose los procesos kársticos por la existencia de una fractura de dirección NNO-SSE, claramente distensiva.

Actualmente la cavidad de la Cueva del Ángel carece de techo y paredes, de manera que el único vestigio que queda es una plataforma al aire libre de unos 300 m² con un fuerte buzamiento hacia el Sur. En el entorno se presentan grandes bloques de brechas calcáreas, calizas y espeleotemas así como un relleno sedimentario del Pleistoceno que encierra un material arqueológico de considerable relevancia, compuesto fundamentalmente de industria lítica de sílex y cuarcita, y restos óseos que con frecuencia muestran evidencias de calentamiento. Las características del relleno y la proporción de inclusiones han permitido diferenciar un total de 20 niveles repartidos en tres unidades estratigráficas informales (Monge, 2012). En este trabajo se realiza el estudio mineralógico del relleno sedimentario dedicándose una especial

atención a las características y composición de los fosfatos presentes. Se pretende conocer el origen del fosfato mineral, bien como resultado de la acumulación heredada de fragmentos óseos o del desarrollo de procesos diagenéticos y/o de actividad antrópica.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se ha seleccionado para su muestreo un perfil estratigráfico denominado J/K que presenta 3,37 m de potencia. En función de la distribución, disposición y espesor de los niveles estratigráficos se recogieron un total de 48 muestras en las que se ha estudiado la fracción inferior a 4mm y una selección de huesos de tamaño comprendido entre 4 mm y 1,5 cm. Las muestras molidas y tamizadas (<63 µm) se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro PANalytical X-PERT entre 2 y 65 grados (2θ). Esta técnica también se ha aplicado en agregados orientados de la fracción arcilla (<2µm) tratados según procedimiento convencional. Con el fin de conocer la distribución de fósforo en el perfil estratigráfico se realizó también el análisis químico del contenido en fósforo de las muestras de sedimento (<4 mm) mediante espectrometría de plasma (ICP). Para completar la identificación de los fosfatos se seleccionaron 15 muestras para su estudio petrográfico mediante microscopía óptica y electrónica de barrido Philips XL-30 con analizador de dispersión de energía EDAX PV 9900.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el estudio mineralógico del relleno

sedimentario se han observado dos asociaciones mineralógicas. La primera asociación (A) se presenta en las unidades I y II y está formada por: calcita (24-79%), filosilicatos (5-53%), hidroxiapatito + whitlockita (6-41%), cuarzo (3-13%) y dolomita (0-18%). La segunda asociación (B) se presenta en la unidad III diferenciada y está constituida por: calcita (31-62%), filosilicatos (22-52%), hidroxiapatito (6-11%), cuarzo (5-14%) y trazas de dolomita. La distribución de las fases minerales en la sección estratigráfica se recoge en la figura 1.

La presencia de whitlockita se ha detectado también en los restos óseos estudiados. Aunque la identificación de las diferentes fases fosfáticas mediante DRX es bastante compleja, los picos diagnóstico de la whitlockita han sido fácilmente identificables, estando caracterizados por los espaciados: 2,85 (100), 2,58 (85), 3,18 (64), 5,17 (42), 1,71 (40), 3,42 (36), 6,44 (29), 8,07 (7) (Calvo y Gopal, 1975). La fórmula ideal de la whitlockita es $[Ca_9 (Mg, Fe^{2+}) (PO_4)_6 (PO_3OH)]$, mineral que cristaliza en el sistema trigonal (R3c).

El estudio de los filosilicatos en la fracción arcilla pone de manifiesto diferencias significativas entre las muestras de las asociaciones A y B. En la asociación B se identifica esmectita (59-81%), Illita (12-34%) y caolinita (6-9%) con una cristalinidad buena a moderada. En la asociación A se observa la existencia de filosilicatos degradados que en la unidad I y parte de la II son fases irreconocibles posiblemente ligadas a integrados. En la parte inferior de la unidad II

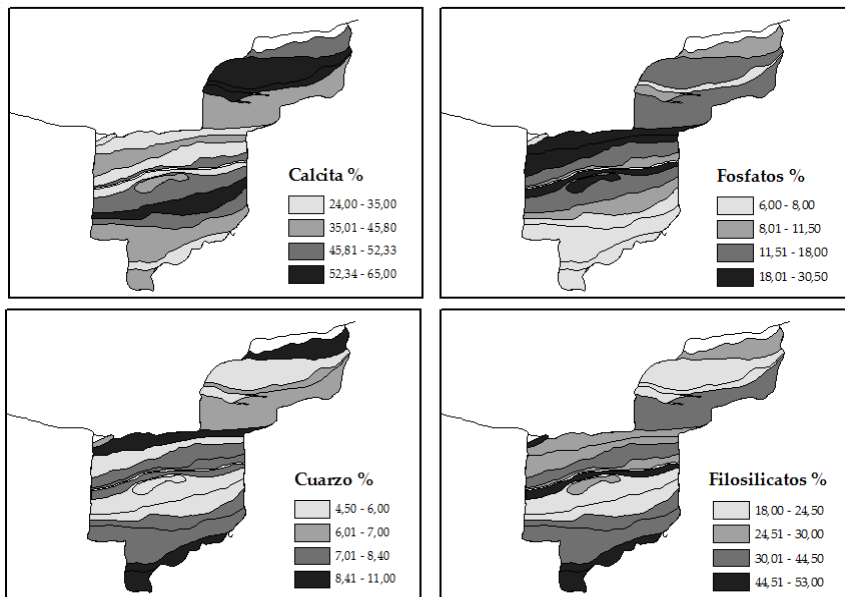


Figura 1. Distribución mineralógica en la sección estratigráfica J/K del relleno sedimentario estudiado.

diferenciada y a pesar de la deficiente cristalinidad se han podido identificar esmectita (49-78%), illita (12-34%) y caolinita (0-5%) acompañados de interestratificados irregulares illita-esmectita.

El estudio del contenido en P del relleno estudiado muestra una mayor acumulación en las unidades I y II con valores entre 1,11 y 7,56%, mientras que en la unidad III la proporción de P es inferior al 2%. El estudio petrográfico de las muestras ha puesto de manifiesto que los fosfatos presentes se relacionan principalmente con la presencia de los restos óseos, algunos de ellos con evidencias de disolución y casi todos con signos de haber estado sometidos a la acción de un foco térmico.

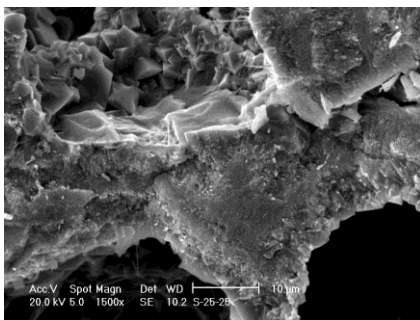


Figura 2. Fragmento óseo con whitlockita autigénica en cavidades.

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido con análisis puntual EDX muestra que el hidroxiapatito es el constituyente principal de los restos óseos, pero en sedimento y huesos se identifican también otros fosfatos con hábito distinto y composición diferente, que por

sus características texturales se consideran autigénicos. Entre ellos destaca por su abundancia los agregados de cristales romboédricos (figura 2). Estos cristales presentan tamaños pequeños (<10µm) y una composición con P, Ca y Mg que junto a su morfología es coherente con el mineral whitlockita, identificado previamente mediante DRX (Forti et al. 2006). Aunque este fosfato es un mineral relativamente raro se ha encontrado en diversos materiales incluyendo pegmatitas graníticas, depósitos fosfáticos, rocas lunares y meteoritos en general. Denominándose merrillita a la variedad de origen extraterrestre que se caracteriza por la ausencia de H en su estructura. Como mineral biogénico se ha identificado también en diversas mineralizaciones patógenas como las litiasis.

En lo que se refiere a cavidades kársticas, la whitlockita se ha citado como mineral biogénico secundario siempre como producto de la alteración del guano (Hill y Forti, 1997). Curiosamente en la Cueva del Ángel no se ha constatado la existencia de guano en ninguno de los niveles estratigráficos estudiados, por lo que el origen de este mineral autigénico tiene que estar relacionado con otros procesos genéticos que pueden favorecer la autigénesis de fosfatos, tales como la oxidación, la disolución de restos óseos o bien los procesos diagenéticos.

El Mg²⁺ procedente de la disolución de dolomías y el fósforo procedente de la disolución de restos óseos podría justificar la formación diagenética de whitlockita en los sedimentos e incluso en las superficies o cavidades de los

huesos. Experimentalmente se ha observado que un medio rico en Mg²⁺ favorece la formación de whitlockita sobre hidroxiapatito tras la precipitación de fosfato cálcico amorfo (Hamad y Heughebaert, 1986). Esta posibilidad explicaría la existencia de este mineral en el sedimento, y en rellenos de poros en los restos óseos. La presencia de whitlockita en huesos quemados sugiere además la posibilidad de un segundo mecanismo de formación ligado al efecto de la temperatura. La formación de whitlockita por degradación térmica de hidroxiapatito ha sido citada por diversos autores, pero con discrepancias en las temperaturas de formación que oscilan entre los 400-550°C y los 800°C. En el yacimiento estudiado existe la evidencia de hogares en los que estas temperaturas habrían sido fácilmente alcanzables. Asimismo la existencia de fases degradadas en la mineralogía de la arcilla de las unidades I y II (posiblemente relacionadas con un evento térmico) que es donde se presenta la whitlockita, apoyaría el papel jugado por la temperatura en la formación de este fosfato autigénico, afirmación que deberá ser confirmada con futuros estudios.

CONCLUSIONES

La presencia de whitlockita se justifica por la existencia de Mg²⁺ en el medio como resultado de la disolución de dolomías que son la roca encajante del complejo kárstico donde se ubica el relleno sedimentario. El fósforo sería aportado por la disolución de restos óseos o por la acción sobre los huesos de efectos térmicos a temperaturas entre 450 y 800°C, procedentes de la actividad antrópica desarrollada en la cueva. Los resultados indican que la presencia de whitlockita en este tipo de depósitos podría utilizarse como indicador de la presencia de hogares en el registro arqueológico.

REFERENCIAS

- Calvo, C., Gopal, R., (1975). The crystal structure of whitlockite from the Palermo quarry. *American Mineralogist*, 60, 120-133.
- Forti, P., Galli, E., Rossi, A., (2006). Peculiar mineralogical cave environments of Mexico: The Cuatro Ciénegas Area. *Acta Carsologica* 35/1, 79-98.
- Hamad, M., Heughebaert, J.C., (1986). The growth of whitlockite. *Journal of crystal growth*, v. 79, p. 192-197.
- Hill, C., and P. Forti, P., (1997). *Cave minerals of the world, 2 vols: Huntsville, Alabama, National Speleological Society*, 463 p.p.
- Monge, G., (2012). *Caracterización mineralógica, geoquímica y textural del relleno Pleistoceno de la Cueva del Ángel en Lucena (Córdoba)*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla. 287 p.