

Caracterización de minerales de uranio con espectroscopía de reflectancia de laboratorio: estudio del yacimiento de fósiles de Córcoles, Guadalajara

Uranium-bearing minerals characterization with laboratory reflectance spectroscopy: study of Córcoles fossil site, Guadalajara

Juncal A. Cruz^{1,2}, Ismael Coronado², Montserrat Ferrer-Juliá², Lourdes Fernández-Díaz³, Eduardo García-Meléndez², Elena Colmenero-Hidalgo², Esperanza Fernández-Martínez²

¹Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ Jose Antonio Novais 12, 28041, jcruzmartinez@ucm.es

²Grupo de Investigación Geología Ambiental, Cuaternario y Geodiversidad (Q-GEO), Facultad de Ciencias Biológicas y Ambientales, Universidad de León, Campus de Vegazana, s/n, 24071, León. icorv@unileon.es, mferj@unileon.es, egarm@unileon.es, e.colmenero@unileon.es, e.fernandez@unileon.es

³Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ Jose Antonio Novais 12, 28041, lfidiaz@geo.ucm.es

ABSTRACT

Uranyl ion is commonly associated with arsenates, phosphates and vanadates; one of the most frequent secondary origins of uranium is associated with biogenic calcium phosphates (bones and teeth) in nature. In this study different uranium minerals have been characterized with laboratory VNIR-SWIR reflectance spectroscopy (400–2500 nm). The samples studied included the secondary uranium minerals: metatorbernite, metaautunite and metauranocircite. Calcium phosphates (biogenic and inorganic) and fossil remains coexisting with metatyuyamunite mineralization found in the Lower Miocene fossil vertebrate deposit of Córcoles (Tajo Basin, Guadalajara, Spain) have also been studied. This deposit represents a remarkable example of the formation of secondary uranium minerals of the phosphate type. Its origin is the result of the interaction of fossils with groundwater or other uranyl (UO_2^{2+}) bearing mineralizing fluids during diagenesis. The uranyl-bearing minerals show absorption features at 1100, 1330 and 1672 nm attributed to uranyl anions. The characterization of uranium-bearing minerals provides valuable information with great potential for application in remote sensing, given the scarcity of pre-existing information. The obtained data can be useful in the exploration, characterization and/or protection of uranium deposits.

Key-words: diffuse reflectance, fossil bones, Ca- phosphates, uranyl micas.

RESUMEN

En la naturaleza, el ion uranilo se asocia comúnmente a arseniatos, fosfatos y vanadatos; uno de los orígenes secundarios más frecuentes del uranio está asociado a fosfatos cálcicos biogénicos. En este estudio se han caracterizado minerales de uranio con espectroscopía de reflectancia VNIR-SWIR de laboratorio (400–2500 nm). Entre las muestras estudiadas se han incluido los minerales secundarios de uranio: metatorbernita, metaautunite y metauranocircita, así como fosfatos cálcicos (biogénicos e inorgánicos) y fósiles coexistentes con mineralizaciones de metatyuyamunite encontrados en el yacimiento de vertebrados del Mioceno inferior de Córcoles (Cuenca del Tajo, Guadalajara, España). Este yacimiento representa un ejemplo de la formación de minerales secundarios de uranio de tipo fosfatos. Su origen es el resultado de la interacción de los fósiles con aguas subterráneas u otros fluidos mineralizadores portadores de uranilo (UO_2^{2+}) durante la diagénesis. Los minerales con uranilo muestran rasgos de absorción a 1100, 1330 y 1672 nm atribuidos a los aniones uranilo. Dada la escasa información preexistente, la caracterización de los minerales que contienen uranio aporta valiosa información con gran potencial para ser aplicada en teledetección. Los datos obtenidos pueden ser de utilidad en la exploración, caracterización y/o protección de los yacimientos de uranio.

Palabras clave: reflectancia difusa, huesos fósiles, fosfato cálcico, micas de uranio.

Geogaceta, 72 (2022), 55–58
ISSN (versión impresa): 0213-683X
ISSN (Internet): 2173-6545

Fecha de recepción: 07/02/2022
Fecha de revisión: 22/04/2022
Fecha de aceptación: 27/05/2022

Introducción

La caracterización de los minerales que contienen uranio (U) mediante diferentes tecnologías de teledetección es un reto debido su complejidad. Sin embargo, el U resulta un elemento estratégico dada la gran variedad de aplicaciones tecnológicas y científicas que presenta (Dittmar, 2012).

Esta versatilidad del uranio deriva de la complejidad de su química, al poder existir en tres estados de oxidación principales (U^{4+} , U^{5+} y U^{6+}). Esto explica el

gran número de minerales con uranio que se encuentra en la naturaleza (más de 100 minerales uraníferos y más de 500 especies mineralógicas que contienen uranio (Sánchez y López, 2020)). El uranio hexavalente migra fácilmente por el medio ambiente, interactuando con los suelos y las aguas subterráneas, y puede incorporarse en los minerales, principalmente como catión uranilo (UO_2^{2+}) (Čejka, 1999). En la naturaleza, el uranilo se asocia comúnmente a arseniatos, fosfatos y vanadatos, conocidos como micas de uranio (Frost, 2004). Entre los orígenes secunda-

rios de estos minerales están los grandes yacimientos de fósiles de vertebrados (Weeks y Thompson, 1954). Los huesos fósiles pueden contener hasta un 1 % en peso (% p/p) de uranio como resultado de su interacción durante la diagénesis con aguas subterráneas u otros fluidos mineralizadores ricos en uranilo (Trueman y Turross, 2002). Un ejemplo notable de la asociación de vertebrados fósiles y micas de uranio se encuentra en el yacimiento de fósiles de Córcoles (Guadalajara).

Aunque se han realizado algunos esfuerzos en la aplicación de teledetección

hiperespectral en la detección de uranio (Rajendran *et al.*, 2018), escasean los estudios centrados en la caracterización de los compuestos de UO_2 en el laboratorio y no se han encontrado los que aplican espectrómetros de reflectancia difusa manuales UV-vis-NIR a la caracterización de los minerales de uranio. Este trabajo pretende llenar ese hueco al presentar un enfoque novedoso de la caracterización de minerales portadores de U, aplicando espectroscopia de reflectancia de laboratorio al estudio de micas de uranio y de fosfatos cálcicos seleccionados, entre ellos, los encontrados en fósiles de vertebrados.

Material y Métodos

En este trabajo se ha estudiado un total de 13 muestras de micas de uranio y fosfatos cálcicos. Para comparar las características espectrales del uranio en diferentes muestras se seleccionaron apatito inorgánico, huesos fósiles con mineralizaciones de uranio, huesos fósiles sin mineralizaciones de uranio de Paracuellos III (Unidad Intermedia II, Madrid, España (Alberdi *et al.*, 1985)), y huesos recientes.

El yacimiento de fósiles con mineralización de uranio es Córcoles, situado en la Fm. Córcoles (Guadalajara), de edad Mioceno inferior (Aragoniense) (Fig. 1). La Fm. Córcoles se compone de depósitos lacustres pertenecientes al Segundo Ciclo de la Unidad Neógena de la Cuenca del Tajo (Alfárez *et al.*, 1982). Los sedimentos albergan una mineralización de uranio-vanadato (metatyuyamunita) asociada a huesos fósiles de mamíferos. Esta mineralización se formó a través de la deshidratación de la tuyamunita (Cruz

et al., 2010) y se acumula en la superficie de los huesos y dientes fósiles, probablemente asociada a la sustitución isomórfica vanadato-fosfato en el hidroxiapatito (Cruz *et al.*, 2010).

El origen geográfico y la composición de estas muestras se resumen en la Tabla 1. La composición mineralógica de las muestras se ha obtenido mediante difracción de rayos X. Todas las muestras se molieron con un mortero de ágata y se tamizaron utilizando un tamiz de malla de acero con un tamaño de apertura de 25 μm .

La respuesta espectral de las diferentes muestras se estudió con un espectrorradiómetro ASD- Fieldspec® 4 Standard-Res (Analytical Spectral Devices, Inc., Boulder, CO, USA), cubriendo el intervalo de longitud de onda de 350 a 2500 nm. Las resoluciones espectrales de este instrumento son de 3 nm (350-1000 nm) y 10 nm (1000-2500 nm), registrando 2151 bandas en cada espectro. La calibración se realizó con un panel Spectralon®, cada tres mediciones. Cada muestra se separó en tres alícuotas y se promedió un total de 15 espectros para cada una. Las mediciones de las tres alícuotas se promediaron después para incluir todas las heterogeneidades intrínsecas de la muestra.

Adicionalmente, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (FRX) Bruker S2 Ranger para medir los elementos principales y traza de las muestras, además de la estimación de los compuestos volátiles, como el agua, mediante pérdida por calcinación (LOI), calculada por termogravimetría de 25°C a 1050°C usando un SDT-Q600 de TA Instruments.

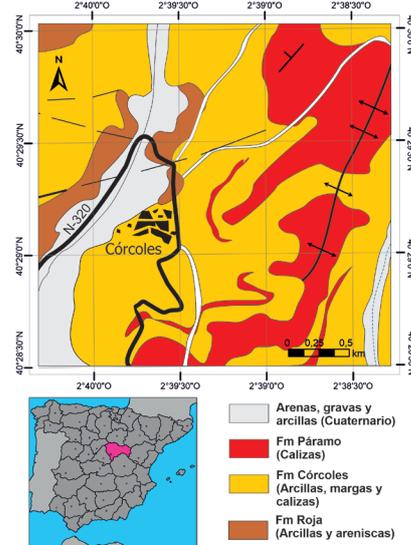


Fig. 1.- Mapa geológico esquemático y de localización del yacimiento de Córcoles.

Fig. 1.- Basic geological map and localization of Córcoles site.

Resultados

Los espectros de reflectancia evidencian similitudes entre los rasgos de absorción de todas las muestras (Figs. 2-5). Los minerales portadores de uranio (es decir, las micas de uranio y los fósiles de la Fm. Córcoles) muestran efectos de transferencia de carga en las longitudes de onda más bajas, que pueden estar asociados al ion uranio y a otros elementos como el Fe (Hunt, 1977). Las muestras de fosfato cálcico (Fig. 2) presentan rasgos de absorción típicos del anión fosfato a 576, 586, 735, 750, 805 nm (Turner *et al.*, 2016) y bandas de absorción a 1430, 1930, 1995 y 2214 nm debidas a los grupos hidroxilo estructurales (OH⁻). Estas

Mineral	Composición	Localidad geográfica
Metatorbernita	$Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	Calo, Vimianzo, A Coruña, Galicia, España
Metautunita	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Mina Assunção en Aldeia Nova, Sátão, Viseu, Portugal
Metautunita + furcalita	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O + Ca_2(UO_2)_3(PO_4)_2O_2 \cdot 7H_2O$	Mina Assunção mine en Aldeia Nova, Sátão, Viseu, Portugal
Metauranocircita (2 muestras)	$Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$	Mina Diéresis en El Cabril, Hornachuelos, Córdoba, Andalucía, España
Fluorapatito (FAP)	$Ca_5(PO_4)_3F$	Mina Panasqueira en Aldeia de São Francisco de Assis. Covilhã, Castelo Branco, Portugal
Fluorapatito (FAP, hueso fósil, 2 muestras)	$Ca_5(PO_4)_3F$	Yacimiento de Paracuellos III (Aragoniense) en Paracuellos del Jarama. Madrid, España
Carbonato-hidroxiapatito (CHAP) + metatyuyamunita. 3 muestras (hueso y dentina)	$Ca_5(PO_4)_3(OH) / Ca(UO_2)_2(V_2O_8) \cdot 3H_2O$	Yacimiento de Córcoles (Aragoniense) en Córcoles. Guadalajara, España Fragmentos indeterminados de huesos y un molar de <i>Gomphotherium angustidens</i>
Hydroxyapatito (HAP)	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	Huesos y dientes recientes de oveja (<i>Ovis orientalis aries</i>)

Tabla 1. Muestras de minerales analizadas y su relación de composición y localización.

Table 1. Mineral samples analyzed, their composition and location relationship.

muestras presentan rasgos espectrales característicos a 513 y 526 nm, que atendiendo a los análisis de FRX, se asumen probablemente del Fe, ya que el contenido en Fe_2O_3 de estas muestras es de 0,23 – 0,16 % p/p (Hunt, 1977; Morrozzini *et al.*, 2021). Además, algunos rasgos de absorción débiles a 874, 1081, 1234, 1378, 1485 y 1523 nm corresponden a Tierras Raras (REE) según Turner *et al.* (2016). Los análisis de FRX muestran contenidos significativos, entre 0,10 – 0,50 % p/p de La, Nd, Ce y Gd. Sin embargo, los rasgos de absorción del uranio no se muestran claramente en los espectros. Probablemente porque los rasgos atribuidos al UO_2 están disimulados por las REE y porque el contenido en UO_2 (FRX) está por debajo del límite de detección en las muestras de fluorapatito fósil, y es de 0,02 % p/p en el fluorapatito inorgánico. A partir de los 2200 nm se observan rasgos débiles que pueden deberse a contaminación por arcillas de la matriz puesto que estas muestras presentan un contenido variable en SiO_2 (desde 3,48 a 3,85% p/p) y Al_2O_3 (desde 0,82 a 1,09% p/p) según los análisis de FRX.

Los espectros de las micas de uranio (Fig. 3) muestran similitudes notables en las principales características y tendencias de absorción a pesar de su diferente composición química, siendo el espectro de la metatorbernita el más diferente. Estos espectros muestran rasgos de absorción que pueden ser atribuidos a múltiples elementos dada la composición mineral tan variable de este tipo de minerales (Weeks y Thompson, 1954). Entre 400 y 500 nm se observan rasgos distintivos en todos los espectros que coinciden con los procesos de transferencia de carga del U (Hunt *et al.*, 1972) ya que el UO_2 se encuentra en una proporción superior al 50% en todas las micas. Además, estas muestras exhiben una marcada variabilidad espectral entre 400 y 500 nm, que puede estar condicionada por la presencia de algunos elementos con rasgos de absorción en este rango. Según los análisis de FRX todas las muestras tienen contenidos variables de Fe_2O_3 (entre 0,15 a 1,5 % p/p) y MnO (presente en una muestra de uranocircita, otra de autunita y en la metatorbernita, entre 0,01 a 0,11 % p/p). La metatorbernita presenta fuertes rasgos de absorción de Cu^{2+} a 665 y 870 nm. Este metal ha sido identificado mediante FRX, con un contenido de 0,34 % p/p. Cabe destacar que sólo se reconoce la banda de absorción del PO_4

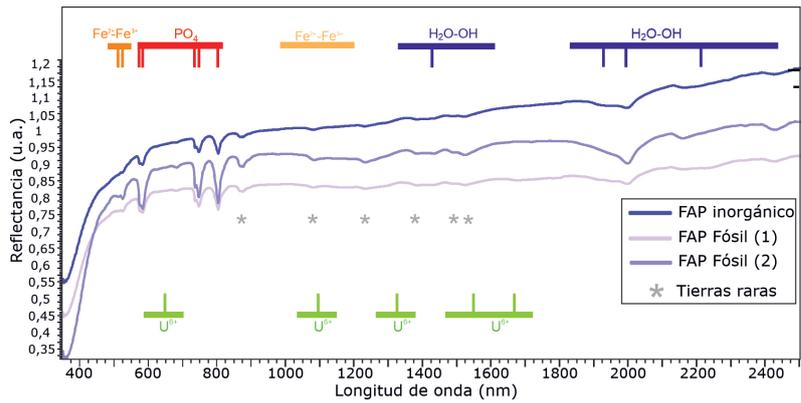


Fig. 2. Espectros de reflectancia medidos en las muestras de fosfato cálcico.
Fig. 2. Reflectance spectra of Ca-phosphate samples.

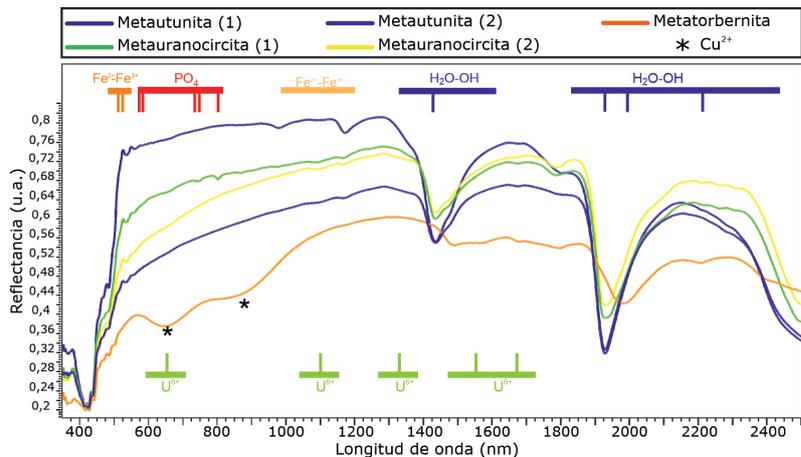


Fig. 3. Espectros de reflectancia medidos en las muestras de minerales de uranilo.
Fig. 3. Reflectance spectra of uranyl micas.

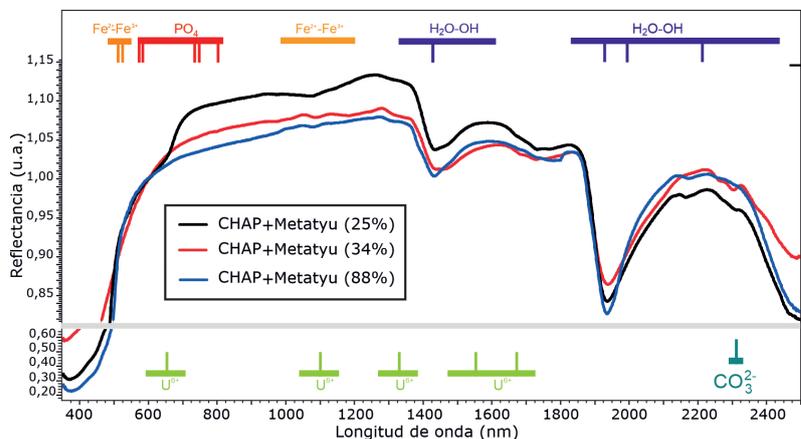


Fig. 4. Espectros de reflectancia medidos en las muestras de fósiles del yacimiento de Córcoles.
Fig. 4. Reflectance spectra of Córcoles Fm fossil bones and tooth.

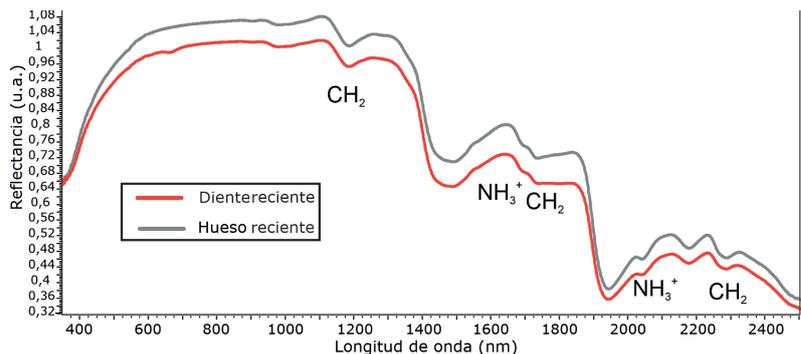


Figura 5. Espectros de reflectancia medidos en las muestras de hueso y dentina actuales
Figura 5. Reflectance spectra of Recent bone and tooth of *Ovis orientalis aries*

a 586 nm en todas las muestras, mientras que las bandas a 735, 750 y 805 nm son escasamente visibles en las muestras de metauranocircita. Es significativo que ninguno de los rasgos característicos de PO_4 es observado en la metatorbernita, probablemente acotados por las prominentes características de absorción del Cu^{2+} . Adicionalmente a lo ya comentado, en todos los espectros se observan rasgos de absorción a 653, 1100, 1330 y 1672 nm en todos los espectros, atribuibles a la molécula de uranilo (UO_2^{2+}). Los valores de uranio en los análisis FRX varían entre las muestras: en la metatorbernita es de 53,39 % p/p, en la metaautunita varía entre 67,24 – 68,70 % p/p y en la metauranocircita entre 62,99 – 63,86 % p/p. Todas las muestras presentan fuertes rasgos de absorción a 1430 y 1930 nm, que se asignan a moléculas de agua. Además, los minerales con uranio están altamente hidratados, mostrando rasgos espectrales típicos del contenido de agua estructural. Cabe destacar que en los espectros de la metatorbernita los rasgos asignados al agua libre se desplazan sistemáticamente a longitudes de onda mayores (1482 y 1982 nm). Además, se observan rasgos de absorción por los iones hidroxilo (OH^-) a 2214 y 2260 nm en todas las muestras, siendo estos comunes en minerales del grupo de las arcillas o las micas, lo que es coherente con los contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 de entre 23,05 a 2,5 % p/p y entre 4,4 y 0,51 % p/p observados en estos minerales (Hunt *et al.*, 1970; Hunt, 1977).

Los espectros de los fósiles de la Fm. Córcoles (Fig. 4), a pesar de estar constituidos por carbonato-hidroxiapatito, no presentan los rasgos de absorción de fosfatos característicos a 500 nm y a longitudes de onda más largas. Sin embargo, se observan fuertes rasgos de absorción asignados al agua a 1430 y 1930 nm y se han reconocido rasgos de absorción más débiles relacionados con los iones hidroxilo (OH^-) a 2214 y 2260 nm. Todas las muestras presentan rasgos de absorción centrados en 1100, 1330 y 1672 nm, asignados a aniones uranilo (UO_2^{2+}), mientras que las muestras con menor contenido de metatuyamunita presentan un rasgo de absorción a 2310 nm relacionado con iones carbonato. Los valores de uranio (UO_2) en FRX están determinados por la concentración de metatuyamunita en las muestras fósiles (es decir, 88 %, 34 %,

25 %, obtenido mediante difracción de rayos X), siendo 8,10, 1,23 y 0,04 % p/p.

En las muestras de huesos recientes (Fig. 5) disminuye la reflectancia hacia longitudes de onda más altas, lo que es típico de las muestras enriquecidas en compuestos orgánicos (Gaffey, 1988). De hecho, muestran fuertes rasgos de absorción atribuidos a los grupos NH_3^+ y CH_2 , lo cual es una característica distintiva del colágeno óseo.

Conclusiones

Este trabajo representa una nueva aportación en la caracterización de los rasgos espectrales del uranio con espectroscopia de reflectancia de laboratorio. A pesar de los «efectos de carga» del uranio, se pueden confirmar rasgos de absorción característicos del uranilo a 1100, 1330 y 1672 nm en todas las micas de uranilo, en los huesos fósiles de Córcoles. En las muestras de fluorapatito fósil e inorgánico las bandas de absorción del uranio están disimuladas por los rasgos espectrales de los REE. Este hecho complica su reconocimiento y determina que sean necesarias más investigaciones al respecto. Las firmas espectrales de las micas de uranilo, en especial, las características espectrales del agua líquida y de los iones hidroxilo (OH^-) parecen ser distintivas de cada fase mineral.

Contribución de los autores

La contribución individual de cada autor al trabajo ha sido: planteamiento del estudio, J.A.C., I.C.V., M.F.J. y E.G.-M.; metodología y obtención de datos, J.A.C., I.C.V., M.F.J. y E.G.-M.; análisis y discusión de los resultados, J.A.C., I.C.V. M.F.J., L.F.D., E.G.-M., E.C.H. y E.F.M.; figuras, J.A.C., y I.C.V.; elaboración del manuscrito, J.A.C. y I.C.V.; revisión del manuscrito, J.A.C., I.C.V., M.F.J., L.F.D., E.G.-M., E.C.H. y E.F.M..

Agradecimientos y financiación

La investigación ha sido financiada por FEDER/ Ministerio de Ciencia e Innovación –Agencia Estatal de Investigación/Proyectos ESP2017-89045-R y CGL2016-77138-C2-1-P; y por el proyecto PDC2021-121352-100 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea “NextGenerationEU”/

PRTR. J.A.C. agradece el contrato derivado de la convocatoria del Ministerio de Universidades para la Recualificación del Personal Doctor en la UCM (2021) modalidad Margarita Salas. Se agradece la ayuda presutada por el CAI de Técnicas Geológicas de la UCM. Se agradece la ayuda y comentarios de los dos revisores anónimos que han contribuido a la mejora de este trabajo.

Referencias

- Alberdi, M. T., Cerdeño, E. y Herráez, E. (1985). En: *Geología y Paleontología del Terciario Continental de la Provincia de Madrid*, 61–80.
- Alfárez, F., Molero, G., Brea, P. y Santafer, J. (1982). *Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* 76(2), 249–276.
- Čejka, J. (1999). *Review in Mineralogy and Geochemistry* 38.
- Cruz Martínez, J., Coronado Vila, I. y Fernández Díaz, L. (2010). *Macla* (13), 73–74.
- Dittmar, M. (2012). *Energy* 37(1), 35–40.
- Frost, R.L. (2004). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 60(7).
- Gaffey, S.J. (1988). *Journal of Sedimentary Research* 58(3), 397–414.
- Hunt, G.R. y Salisbury, J.W. (1970). *Modern Geology* (1), 283–300.
- Hunt, G.R., Salisbury, J.W. y Lenhof, J. (1972). *Modern Geology* (3), 121–132.
- Hunt, G.R. (1977). *Geophysics* 42(3), 501–513.
- Morrozzi, P., Ballarin, B., Arcozzi, S., Brattich, E., Lucarelli, Fr., Nava, S., Gómez-Gascales, P.J., Orza, J.A.G. y Tositti, L. (2021). *Atmospheric Environment* (252) 118297.
- Rajendran, K., Desikan, R. y Pandalai, H.S. (2018). *9th Work. Hyperspectral Image Signal Processing: Evolution in. Remote Sensing*, 1–4.
- Sánchez, E.M. y López, S.M. (2020). *Historia del uranio en España. De la minería a la fabricación del combustible nuclear, c. 1900-1986*. Madrid, *Sociedad Nuclear Española*, 188 pp.
- Turner, D. J., Rivard, B. y Groat, L. A. (2016). *American Mineralogist* 101, 2264–2278.
- Trueman, C.N. y Tuross, N. (2002). *Review in Mineralogy and geochemistry* 48(1), 489–521.
- Weeks, A.D. y Thompson, M.E. (1954). *U S Geological Survey Bulletin* 1009-B, 62 p