

«FOSFATOS ORGANOGENOS EN LOS RECUBRIMIENTOS DE LOS GRANITOS DE MONTE LOURO».

Por F. Macías Vázquez (*), R. Vidal Romaní (***) y F. Guitián Rivera (*).

R E S U M E N

Se realiza la identificación por métodos químicos e instrumentales de un fosfato magnésico hidratado localizado en forma de recubrimientos y costras en las rocas graníticas de Monte Louro (La Coruña). La determinación del comportamiento de este mineral durante su deshidratación permite comprobar el estrecho paralelismo existente entre la pérdida de agua y la destrucción de la newberyita.

Teniendo en cuenta la escasa estabilidad de la newberyita en los medios de alteración y su frecuente asociación con la «struvita» se atribuye a este mineral un origen organógeno, discutiéndose la posibilidad de que se encuentre estabilizado por la presencia de recubrimientos de fosfatos cálcicos (Brushita y/o Monetita).

S U M M A R Y

The identification of a hydrated magnesian phosphate is carried out by chemical and instrumental methods. This is found the shape of overlap and crust on the granitic rocks on Monte Louro.

The determination of its behaviour during the dehydration is performed, let us check the closed parallelism between the loss of water and the destruction of the newberyite structure. This mineral is imputed to have an organic origin taking into account its short stability in weathering environments and its frequent association with the «struvite». It is presumed the possibility of becoming stabilized by the presence of calcium phosphate coatings (Brushite and/or Monetite).

La química del fósforo, en las condiciones propias de los medios de alteración, es una de las más complejas debido a la facilidad que presenta para formar combinaciones fosfatadas con un gran número de elementos del sistema periódico, y la escasa diferencia existente entre sus campos de estabilidad demostrada por Nriagu (1976), Lindsay (1977) y otros autores. Con estas características no es extraño que pequeñas modificaciones en pH, Eh, actividad de los distintos iones, naturaleza de las superficies coloidales, etc., modifiquen los equilibrios y como consecuencia se produzca una transformación de un compuesto fosfatado a otro, incluso a escala de microsistemas.

Por otra parte en los sistemas superficiales una parte del ciclo del fósforo se realiza dentro de los seres vivos y por tanto se va a producir una mineralización de estos restos orgánicos ricos en fósforo. De este tipo de transformaciones las más conocidas son las de los restos de

(*) Departamento de Edafología. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago.
(***) Laboratorio de Laxe (La Coruña).

tipo óseo (Goldberg, 1975) y las producidas a partir de depósitos de guano (Cohen y Ribbe, 1966).

En Galicia se han identificado algunos fosfatos correspondientes a los grupos de la «**eosforita**» (Martín Cardoso y Parga Pondal, 1934), diversos fosfatos férricos (Parga Pondal, Martín Cardoso, 1951) y líticos (Hensen, 1967), «**dufrenita**» (Asensio Amor, 1955), «**Autunita, o micas de uranio**» «**evansita**» (Iglesias Iglesias, 1927 y Parga Pondal, 1927 y **variscita** (Gui-tián Rivera, Vázquez Varela, 1975).

En todos los casos se trata de fosfatos de origen inorgánico, no conociendo los autores hasta ahora ninguna cita de minerales fosfatados procedentes de la mineralización de materiales organógenos.

En el curso de un estudio de la sedimentología de cuevas graníticas realizado en la zona del Monte Louro (ver. Fig. 1), hemos identificado fosfatos, ricos en Mg, cuyo origen parece ser biogénico.

Sobre el relieve granítico de Monte Louro se desarrolla un micro-modelado característico y bien diferenciado. Las denominadas **cacholas** (Vidal Romani, et al, 1979), **taffoni** o **cavernous weathering** (Twidale, 1971). Se trata de cavidades desarrolladas en el interior de bloques paralelepípedicos que se originan durante el proceso de desmantelamiento del macizo granítico.

El vaciado de un bloque, que va a dar lugar posteriormente a una cachola, se inicia en un plano de diaclasa situado por lo general en su base. A partir de él por desagregación granular de los minerales de la roca y despegue de delgadas escamas de la misma se va agrandando la cavidad, siempre en sentido antigravitatorio según una superficie curva. Más adelante el avance del proceso se desequilibra y se rompe la superficie única, siendo sustituida por una superficie múltiple formada por numerosas cavidades secundarias (honeycomb, alveolar weathering) que se esculpen en la primitiva.

Estas nuevas cavidades evolucionan agrandándose igualmente por desagregación granular y despegue de escamas de roca, alcanzando tamaños que van desde algunos metros a varios milímetros, si bien no es frecuente que sobrepasen los 30 cm. de diámetro.

Es en estas cavidades secundarias en donde aparece el tipo de depósito que denominamos «**costras blancas**» y que son el motivo de este trabajo.

Se trata de acúmulos reniformes que ocupan superficies reducidas, unos 40 cm² en el caso máximo, situados en las zonas menos inclinadas de los alvéolos.

El espesor de esos depósitos no sobrepasa los 2 cm. En corte fresco se distingue una capa externa blanca de unos 2 mm. de espesor, bajo la que aparece un material marrón oscuro de fractura concoidea. A veces puede adivinarse un fino bandeado en zonas alternativamente claras y oscuras.

El material está fuertemente consolidado y su unión al fondo rocoso del alvéolo es muy fuerte. En un examen de la superficie de la costra se observan fragmentos de roca que probablemente se han desprendido desde el techo en el proceso de evolución del alvéolo y han ido a caer sobre el depósito, quedando finalmente incrustadas en él. Esto parece

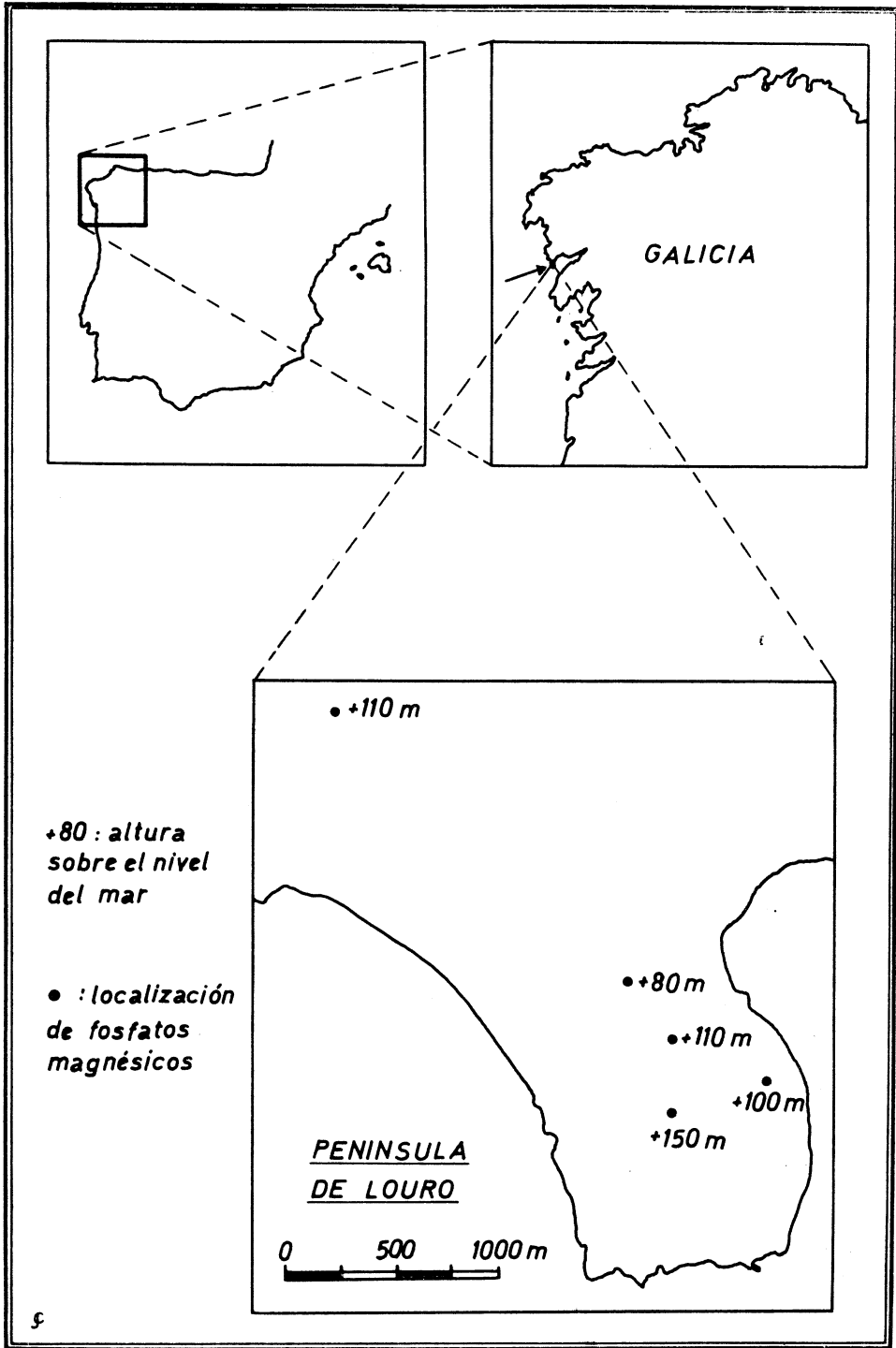


Fig. 1.—Localización de las «costras blancas», de Louro

indicar que en aquel momento la «costra blanca» se hallaba en estado fluido-viscoso, lo que justificaría también su morfología.

MATERIAL Y METODOS

Se han estudiado varias «costras blancas» (fig. 1) por los métodos usuales en las determinaciones mineralógicas. Estudios ópticos, difracción de rayos X, análisis térmico, espectroscopía de I. R. y determinaciones analíticas. La medida de Si, Al, Ca, Mg, Na, K y Fe, se ha realizado por espectrofotometría de absorción atómica y el P por colorimetría del complejo molíbdico azul (Gutián Ojea y Carballas, 1975).

DATOS EXPERIMENTALES

1. Análisis químico.

Se ha realizado el análisis químico de una de las costras localizadas en el Monte Louro, encontrándose los datos obtenidos junto con los porcentajes correspondientes a la newberyita en la tabla 1.

TABLA NUM. 1.—Composición química de las costras blancas de Monte Louro

	<i>Costras blancas</i>	<i>Newberyita</i>	<i>Roca fresca de Monte Louro</i>
P ₂ O ₅	37,2 %	40,8 %	0,44
H ₂ O	33,5	36,2	1,11
MgO	17,0	23,0	0,10
CaO	3,3	—	1,87
SiO ₂	6,6	—	73,25
Al ₂ O ₃	1,2	—	13,39
K ₂ O	0,25	—	4,91
Na ₂ O	0,28	—	3,29
Fe ₂ O ₃	0,15	—	1,43
TiO ₂	Trazas	—	0,19

A partir de la consideración de estos resultados puede deducirse que hay unas pequeñas cantidades de impurezas silicatadas, granos de cuarzo y pequeños fragmentos de roca desagregada asociadas a un fosfato magnésico. Dado que la mayor parte de los fosfatos magnésicos no se presentan en la naturaleza y que sólo la forma hidratada, **newberyita** presenta una cierta estabilidad, se ha supuesto que se trataba de este mineral comprobándolo posteriormente por métodos de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

Si se supone que todo el Mg de la muestra está en la newberyita la cantidad de P₂O₅ que se encuentra combinada en esta forma es solo de un 30,2 %; esto nos obliga a pensar en la existencia de otros fosfatos y dados los porcentajes de los distintos elementos que aparecen en la muestra debe tratarse bien de especies individuales de fosfatos cálcico-

cos y aluminicos o bien de una mezcla poco definida de fosfatos complejos formados a partir de la alteración y evolución de los fosfatos magnésicos hacia las formas cálcicas, férricas y aluminicas mucho más estables en las condiciones de los medios de alteración.

TABLA NUM. 2.—Comparación de los datos de difracción de los fosfatos de Louro con las difracciones catalogadas para la newberyita según los datos de las fichas ASTM y Cohen y Ribben (1966).

LOURO		Newberyita		Newberyita	
dob.	l/lo	ASTM d	(1-0597) l/lo	Cohen y Ribben (1966) d	(1966) l/lo
7,5	24	—	—	—	—
5,86	82	5,9	40	5,94	30
5,28	63	5,3	20	5,34	100
5,07	10	—	—	5,10	5
4,67	81	4,7	40	4,71	60
4,55	51	—	—	4,60	20
4,44	40	—	—	4,49	10
4,23	11	—	—	—	—
4,21	15	—	—	—	—
4,11	30	4,15	24	4,14	10
3,66	11	—	—	3,69	10
3,63	16	3,64	8	3,65	5
3,55	10	—	—	3,57	5
3,43	100	3,45	100	3,46	40
3,31	29	—	—	3,44	10
3,16	12	—	—	3,19	20
3,06	83	3,05	80	3,08	40
3,02	91	—	—	3,04	30
2,94	10	—	—	2,97	1
2,79	15	2,80	32	2,81	10
2,77	37	—	—	2,79	20
2,70	33	2,71	24	2,72	20
2,56	50	2,57	32	2,58	40
2,51	11	—	—	2,55	5
2,49	10	—	—	2,52	10
2,41	10	—	—	2,50	10
2,40	17	2,39	24	2,41	10
2,37	17	—	—	2,38	10
2,35	18	—	—	2,37	10
2,29	11	—	—	2,30	5
2,22	8	2,20	12	2,21	5
2,3	5	—	—	2,14	5
2,08	7	—	—	2,09	5
2,06	7	2,05	12	2,07	5
2,03	13	—	—	2,04	5
1,96	7	1,97	4	1,97	5
1,92	20	1,92	16	1,93	20
1,88	7	—	—	1,89	5
1,87	13	1,87	8	1,87	5
1,79	11	1,79	4	1,79	5
1,75	11	1,75	8	1,76	5
1,71	5	—	—	1,71	5
1,67	20	—	—	1,68	20
1,65	14	—	—	1,66	5

2. Difracción de rayos X.

En la tabla n.º 2 se encuentran los datos correspondientes a las distintas difracciones y sus intensidades relativas obtenidas para el material que constituye las costras de Louro, comparadas con los datos catalogados para la newberyita sintética en las ASTM Powder Data File (ficha 1-0597) y los encontrados por Cohen y Ribben (1966) para este mineral formado en depósitos de guano.

Las difracciones e intensidades obtenidas en las muestras de Monte Louro están en general de acuerdo con los datos propuestos para la newberyita. Es importante señalar que la relación de intensidades que hemos obtenido es más próxima, especialmente en las difracciones más intensas, a los datos de la newberyita sintética (ASTMA, 1-0597) que a los datos encontrados por Cohen y Ribbe. Estos autores justificaban las diferencias que habían encontrado por la perfecta exfoliación según planos (010) que presentaban las muestras por ellos analizadas, lo que impedía obtener un diagrama de muestra desorientada. En nuestro caso, los datos obtenidos con la radiación $K\alpha$ del Cu, parecen confirmar que en las muestras de Monte Louro este problema no se plantea, ya que las principales difracciones coinciden con las de la newberyita sintética.

La presencia de otros fosfatos acompañando a la newberyita resulta difícil de confirmar; hay algunas evidencias como la existencia de difracciones a 7.5, 4.21 y la gran intensidad de la difracción a 3,01 Å que podrían explicarse por la presencia de «**Brushita**» ($\text{CaH PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mineral que junto con su forma deshidratada la «**monetita**» se encuentran frecuentemente asociadas a la **newberyita** en los depósitos de guano. Cohen y Ribbe (1966) señalan que una pequeña película de monetita recubriendo a los cristales de newberyita es la causante de la aparente estabilidad de este material.

En las muestras de Monte Louro no hemos podido identificar de modo definitivo si hay o no fosfatos cálcicos, pero dados los datos analíticos y la frecuente paragénesis de estos minerales consideramos como muy probable la existencia de dichos fosfatos.

En cuanto a los posibles fosfatos aluminicos, estos se encontrarían en un porcentaje muy bajo, tal como se deduce del escaso contenido en Al_2O_3 (1,2 %) que, por otra parte, puede encontrarse formando parte de las impurezas aluminosilicatadas.

3. Análisis térmico.

El diagrama de ATD correspondiente a la muestra de Monte Louro presenta únicamente dos efectos. Uno endotérmico muy intenso con máximo a 169 °C y otro exotérmico cuyo máximo se presenta a 625 °C.

No hemos encontrado en la bibliografía diagramas de ATD correspondientes a newberyitas naturales, pero sí datos correspondientes a fosfato magnésico dibásico trihidratado (Manly, 1950). Según este autor, este producto se caracteriza por dar una reacción fuertemente endotérmica con un pico a 255° y una reacción exotérmica que comienza a 620° y culmina en un máximo a 680°, datos que se alejan de los encontrados por

ATD

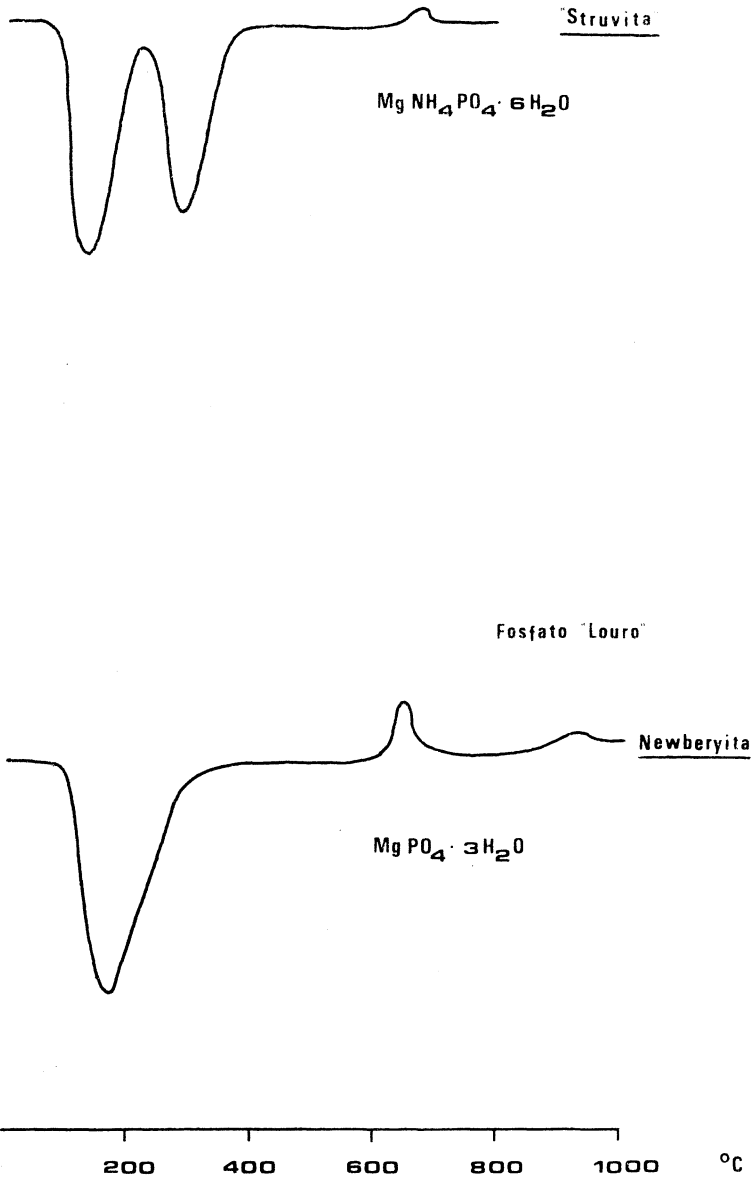


Fig. 2.—Diagramas de ATD del fosfato de Louro (newberyita) y de la Struvita según Liptay (1975)

nosotros para el efecto endotérmico. No obstante, Cohen y Ribbe (1966) consideran que el dato de Manly no debe pertenecer a unas condiciones de equilibrio, sino que se trataría de un efecto en el que intervendrían la velocidad del calentamiento, el tamaño de partícula (que en la muestra de Manly era de grano fino) y la atmósfera en que se realiza el diagrama. Por otra parte, estos autores demuestran que la pérdida de agua de la newberyita se produce en porcentajes superiores a las 2/3 partes antes de los 110 °C, por lo que no parece lógico que el efecto endotérmico aparezca tan desplazado hacia temperaturas más elevadas (255 °C).

A esto debemos añadir que Kiehl y Hardt's (1933) observaron que el $\text{Mg H PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se descompone dando pirofosfato a la temperatura de 158 °C, temperatura que coincide con el efecto endotérmico presente en la muestra de Louro.

A idéntico resultado se llega si se considera el diagrama de ATD propuesto para la «struvita» ($\text{Mg NH}_4 \text{ PO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) (Liptay, 1975) en el que aparecen dos efectos endotérmicos y un exotérmico (fig. 2), siendo el efecto con máximo a 300 °C originando por la pérdida de 1 molécula de agua de cristalización y amoníaco. Dado que la newberyita se forma en los depósitos de guano por desamonificación de la struvita, su comportamiento frente al calor debe ser similar al de este mineral excepto en los efectos relacionados con la pérdida NH_3 .

4. Espectroscopía de I.R.

El espectro de I.R. del fosfato del Monte Louro (fig. 3) nos permite comprobar, una vez más, la existencia de la newberyita como mineral dominante ya que todas las absorciones coinciden con las propuestas para este mineral por Lehr et al (1967), 3513, 3475, 3370, 3270 y 2900 para las vibraciones O-H; 1704, 1652 cm^{-1} para los HOH bending; 1231 y 675 cm^{-1} para las vibraciones O-H bending; 1162, 1057, 1017,554, 509 y 398 cm^{-1} para los correspondientes a los grupos PO_4^{3-} y 890 y 879 cm^{-1} para las vibraciones stretching P-OH.

Deshidratación de la newberyita

El proceso de deshidratación del fosfato de Louro facilita la comprensión del dato encontrado para el endotérmico en el diagrama de ATD y permite realizar una discusión sobre la relación que existe entre el contenido en agua de la newberyita y su grado de cristalinidad.

En la fig. 4 se representa las pérdidas de peso que experimenta la muestra de Monte Louro durante el calentamiento. Puede apreciarse que a 150 °C ya se ha perdido la totalidad del agua existente y a 130 °C la pérdida de peso representa más de las 2/3 partes del contenido en agua.

Paralelamente a la pérdida de peso, que ya se inicia entre 60 y 90°, se produce una disminución en la cristalinidad de la newberyita. Esto se ha comprobado realizando un diagrama de difracción de rayos X de muestras

I.R.

Fosfato "Louro"
Newberyita



Fig. 3.—Espectro de I.R. del fosfato de Louro.

ATG del Fosfato de "Louro"

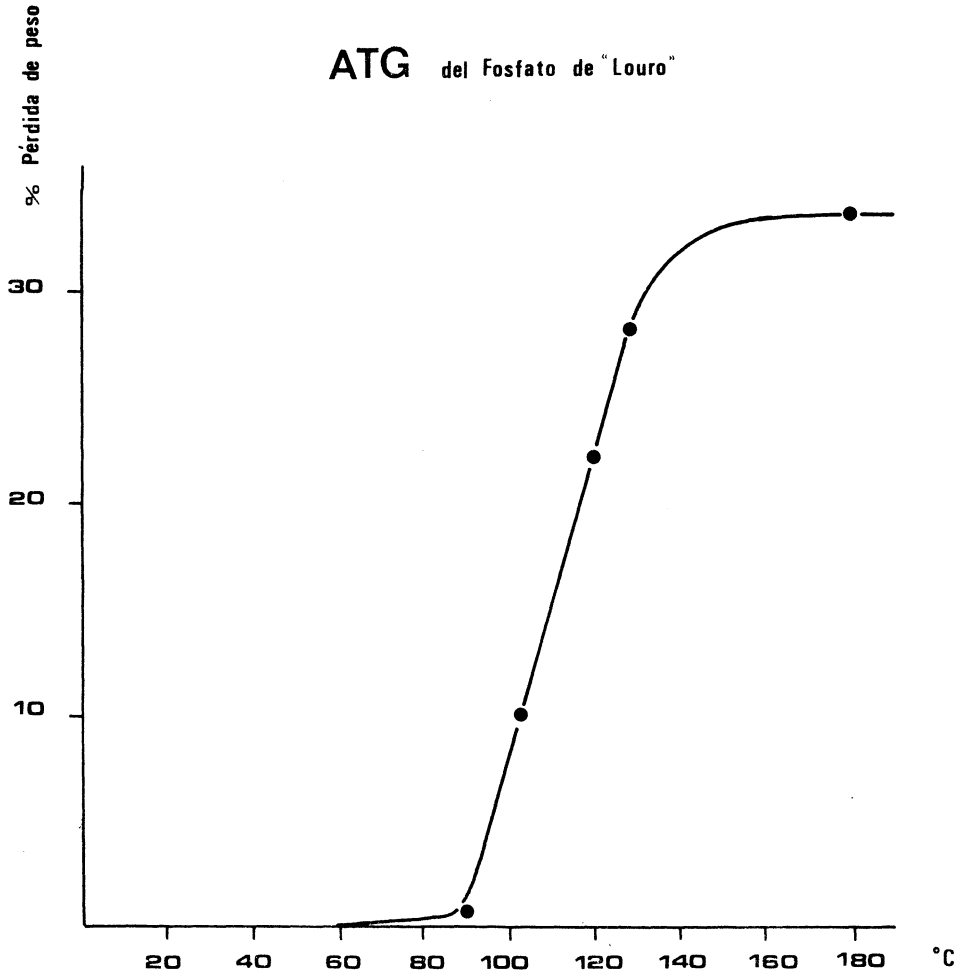


Fig. 4.—ATG del fosfato de Louro

del fosfato de Monte Louro equilibradas a temperaturas comprendidas entre 80 y 180 °C. La pérdida de cristalinidad de la newberyita, medida por la intensidad del máximo de difracción a 3,43 Å, sigue una secuencia idéntica a la de la pérdida de H₂O, llegando a anularse ámbas a una temperatura entre 160 y 180 °C (fig. 5).

La destrucción de la red de la newberyita, medida por la desaparición de sus principales difracciones, se produce entre 120 y 130 °C (fig. 6), cuando la cantidad de agua perdida se encuentra entre el 60 y el 90 % del contenido total de agua.

A temperaturas más elevadas se produce la reordenación de la estructura cristalina en forma de pirofosfato magnésico Mg₂P₂O₇.

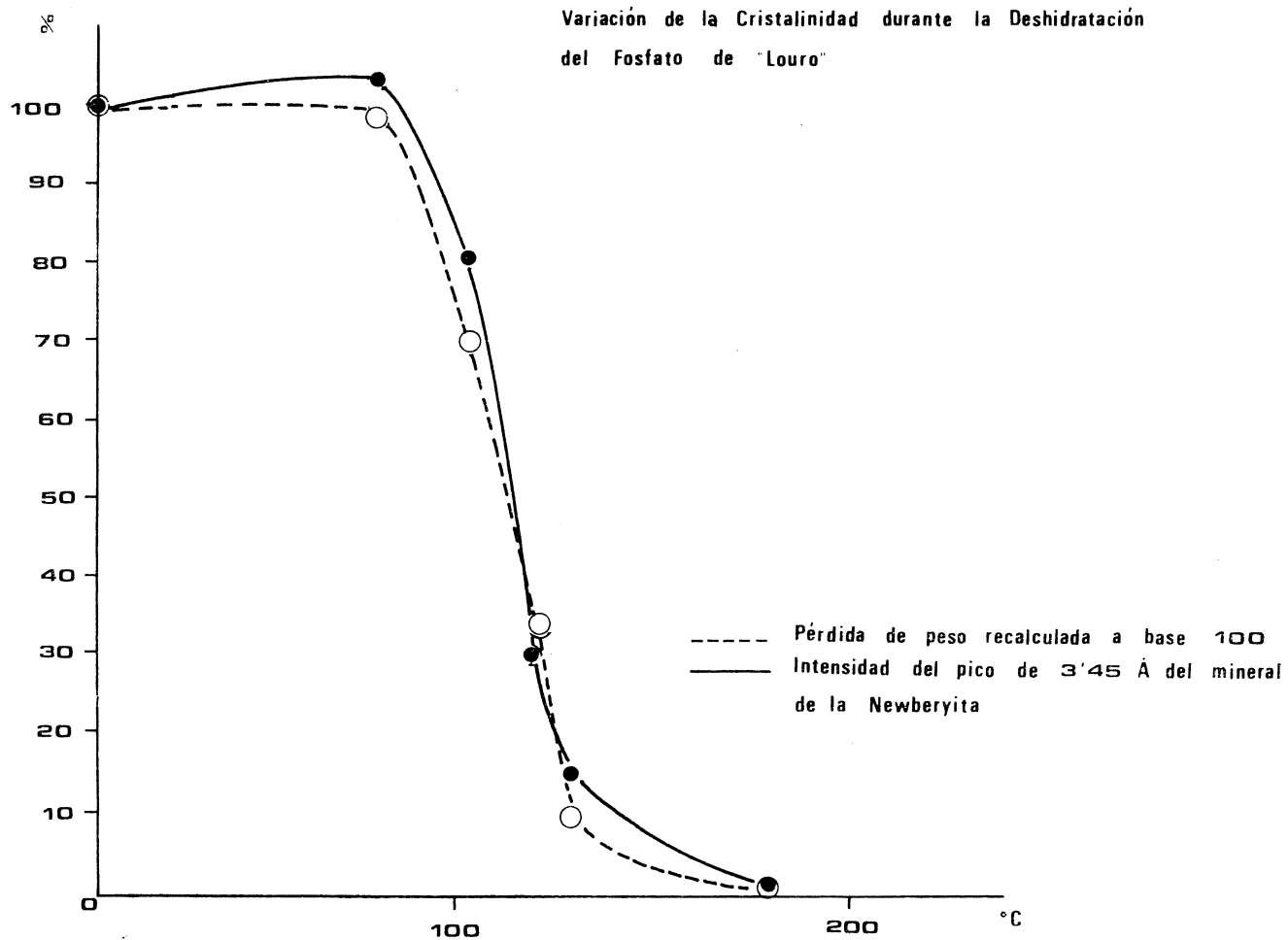
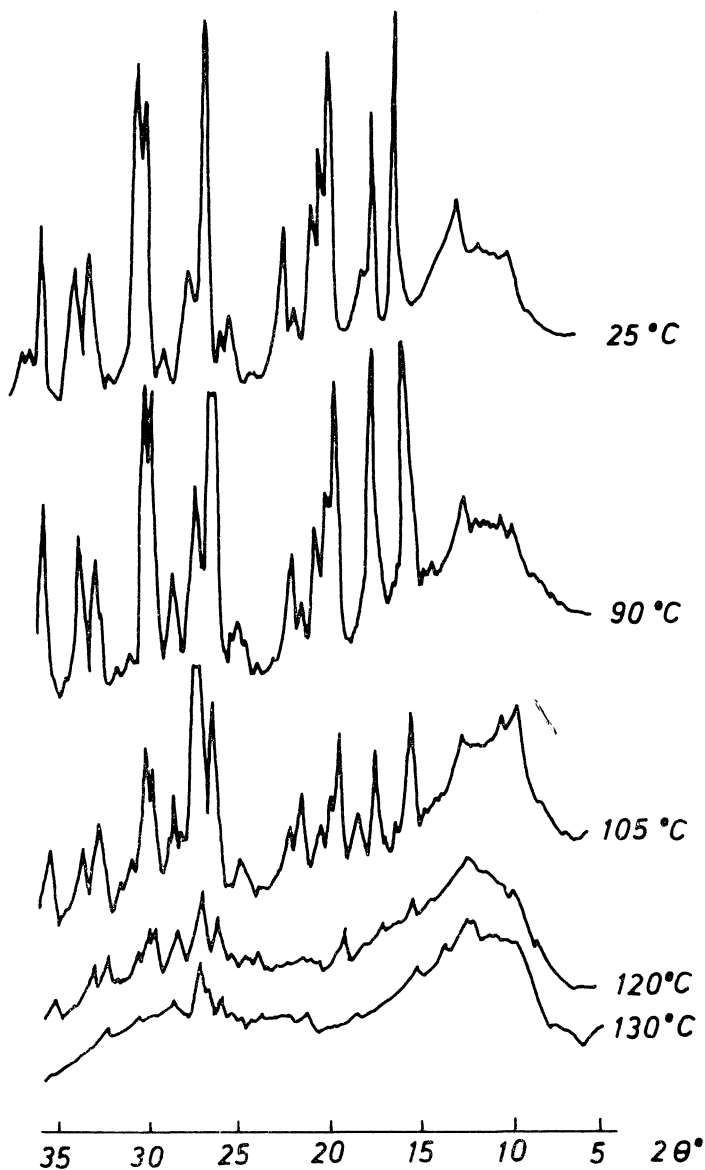


Fig. 5.—Variación del grado de cristalinidad del fosfato de Louro durante el proceso de deshidratación

D.R.X

Fosfato "Louro"



§

Fig. 6.—Efecto de la T.^a sobre el fosfato de Louro

CONCLUSION

El estudio de algunas costras blancas existentes en formaciones de alteración del granito de Monte Louro nos ha permitido realizar la identificación y caracterización de un fosfato magnésico, la **newberyita**, de origen organógeno.

La formación de este fosfato debe atribuirse a la localización en las cavidades secundarias de las cacholas (Vidal Romaní et al 1979) de lugares de nidificación de diversas aves, a partir de cuyos excrementos y probablemente a través de una fase previa de **struvita** se ha originado este mineral.

La presencia de fosfatos cálcicos o de composición compleja parece deducirse de los datos analíticos pero no ha podido ser comprobada de modo definitivo en las diversas determinaciones instrumentales. Sin embargo, parece lógico pensar que la newberyita, a no ser que se encuentre protegida por una capa más insoluble de fosfato cálcico, debería ser rápidamente solubilizada pasando el fósforo a combinaciones fosfatadas de mayor estabilidad en los sistemas de alteración.

BIBLIOGRAFIA

1. ASENSIO AMOR, I. (1955). Investigación por rayos X de algunos fosfatos de origen secundario hallados en «Puerto de Son» (Coruña) Estudios Geológicos, XI, 43-51.
2. COHEN, L. H.; RIBBE, P. H. (1966). Magnesium phosphate mineral replacement at MonoLake, California. The American Mineralogist, vol. 51, 1755-1765.
3. GOLDBERG, P. S. (1975). The phosphate mineralogy of et-Tabun cave, Mount Carmel, Israel. Mineralogical Magazine. 40, 253-258.
4. GUITIAN OJEA, F.; CARBALLAS, T. (1975). Técnicas de Análisis de suelos. Ed Pico Sacro, 2.ª Ed. Santiago de Compostela.
5. GUITIAN RIVERA, F.; VAZQUEZ VARELA, J. M. (1975). Estudio radiológico de cuentas de «calaita» gallegas (en prensa).
6. HENSEN, B. J. (1967). Mineralogy and petrography of some Albite-Pegmatite. Leid. Geol. Med, 39, 249-259.
7. IGLESIAS IGLESIAS, I. (1927). Descripción de tres yacimientos gallegos de Evansita. Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. XXVII, 319-323.
8. KIEHL, S. J.; HARDT, H. B. (1933). The dissociation pressures of magnesium ammonium phosphate hexahydrate and some related substances, VII. Jour. Am. Chem. Soc. 55, 605-618.
9. LEHR, J. R.; BROWN, E. H. & FRAZIER, A. W. (1967). Crystallographic properties of fertiliser compounds. Tennessee Valley Authority, Chem. Eng. Bull. n.º 6.
10. LINDSAY, X. L.; VLEK, P. L. G. (1977). Phosphate minerals. In «Minerals. In «Minerals in Soil Environments. Ed. by Soil Science Society of America. pp. 639-672.
11. LIPTAY, G. (1975). Atlas of Thermoanalytical curves N.º 4. Heyden & Son LTD. London.
12. MANLY, R. L. Jr. (1950). The differential thermal analysis of certain phosphates Am. Mineral. 35, 108-115.
13. MARTIN CARDOSO, G.; PARGA PONDAL, I. (1934). Hallazgo de la Eosforita en el Son (Coruña). Rev. Las Ciencias. I, 4.849-850.
14. NRIAGU,, J. O. (1976). Phosphate-clay minerals relations in soils and sediments. Can. Jour. of Earth. Sci., 13, 6, 717-736.
15. PARGA PONDAL, I. (1927). Descripción de tres yacimientos gallegos de Evansita. Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. XXVII, 319-323.
16. PARGA PONDAL, I.; MARTIN CARDOSO, G. (1951). Un yacimiento de columbita en Boiro (Coruña). Bol. Real. Soc. Esp. Hist. Nat. XLIX, 101-103.
17. TWIDALE, C. R. (1971). Structural Landforms. The Mit Press. Univ. of Melbourne, Australia.
18. VIDAL ROMANÍ et al. (1979). Procesos actuales: Micromodelado en el granito de Monte Louro, Galicia, España (Proyecto Louro). Actas de la IV Reunión del Grupo de Trabajo del Cuaternario. 246-266.