

GENESIS DE LA FRANCOLITA EN LOS NODULOS FOSFÁTICOS DEL SURESTE DE SICILIA (ITALIA)

G. CULTRONE ⁽¹⁾, G. ANFUSO ⁽²⁾ Y E. SEBASTIÁN ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada

⁽²⁾ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias del Mar, Universidad de Cádiz

INTRODUCCIÓN

El interés sobre los depósitos fosfáticos ha ido creciendo en las últimas décadas tanto por su utilidad en las reconstrucciones paleogeográficas, en cuanto representan lagunas en las secuencias estratigráficas, como por el importante valor económico que tienen, especialmente para la industria de fertilizantes (Zapata y Roy, 2004). Por estas razones, se han buscado e investigado depósitos fosfáticos en diversos lugares del mundo, especialmente en los fondos oceánicos: en la costa norte de España (Lucas et al., 1978), en Marruecos, en Sudáfrica, en Australia (Southgate, 1980) y en California (Dietz et al., 1942). Depósitos actuales y recientes de fosfatos se han descubierto en los sedimentos diatomíticos ricos en materia orgánica en las costas de Sudáfrica, de Perú y Chile (Kim y Burnett, 1988), de India y del sur de California (Schuffert et al., 1994). En Italia se pueden encontrar rocas calcáreas ricas en fosfatos en los estratos miocenos de los Apeninos centro-meridionales, en Apulia y en Sicilia en el Plateau Ibleo (Pedley y Bennett, 1985).

En este trabajo se describen las características petrográficas y la génesis de tres afloramientos fosfáticos del suroeste de Sicilia localizados cerca de los ríos Biddemi e Irminio y en el acantilado activo de Donnalucata. Los nódulos presentan un espesor de 20 cm

y están dispersos en una matriz friable (packstone) dentro del Miembro Irminio de la Formación Ragusa. Estos fosfatos están relacionados con condiciones de series condensadas (hardground) datadas al comienzo del Mioceno (Anfuso et al., 2003).

MATERIALES Y MÉTODOS

El análisis químico de los nódulos se ha llevado a cabo mediante fluorescencia de rayos X (FRX; Philips PW 1480). La difracción de rayos X (DRX) ha permitido conocer la composición mineralógica de los nódulos; para ello se ha utilizado un difractómetro Philips PW 1710 equipado con rendija automática. La interpretación de los datos se ha llevado a cabo mediante programas informáticos (Martín Ramos, 2004). Se han refinado los parámetros de la celdilla unidad de la francolita porque la longitud del eje *a* suele variar dependiendo del contenido en carbonato en la fase mineral (LeGeros, 1965). La textura de los nódulos se ha estudiado mediante microscopía óptica de polarización (MOP) con un equipo Olympus BX-60 y microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FESEM) mediante un microscopio Leo Gemini 1530 que tiene incorporado un microanálisis Oxford INCA-200. Se han obtenido, además, mapas de rayos X de los siguientes elementos: Ca, P y F.

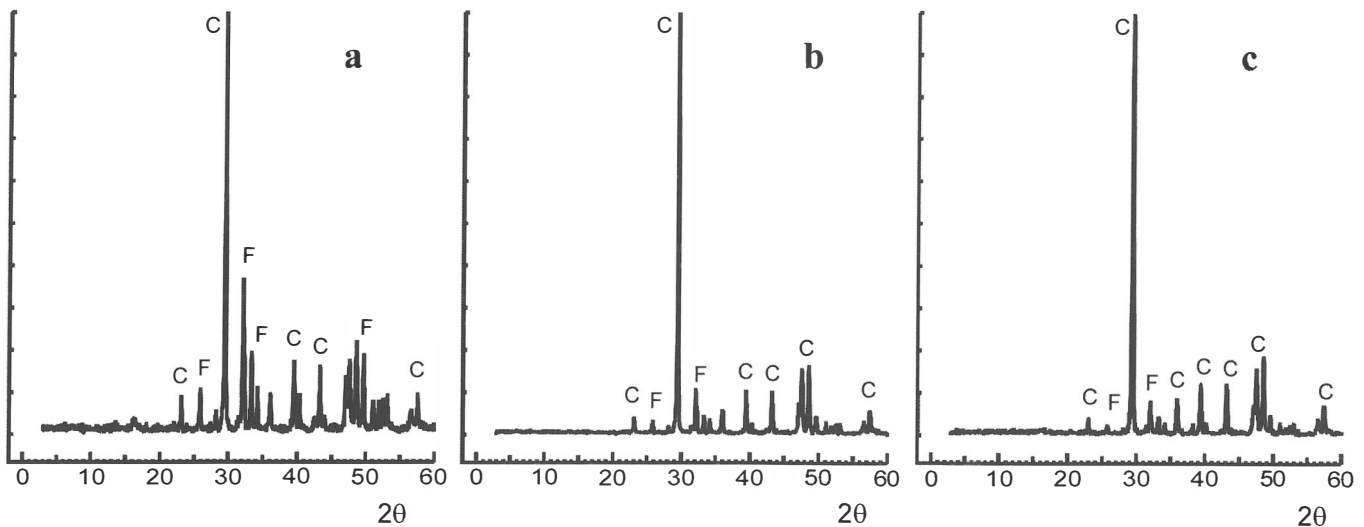


Figura 1: Difractogramas de los nódulos fosfáticos procedentes de los ríos Biddemi (a) e Irminio (b) y del acantilado de Donnalucata (c). Leyenda: F = francolita; C = calcita.

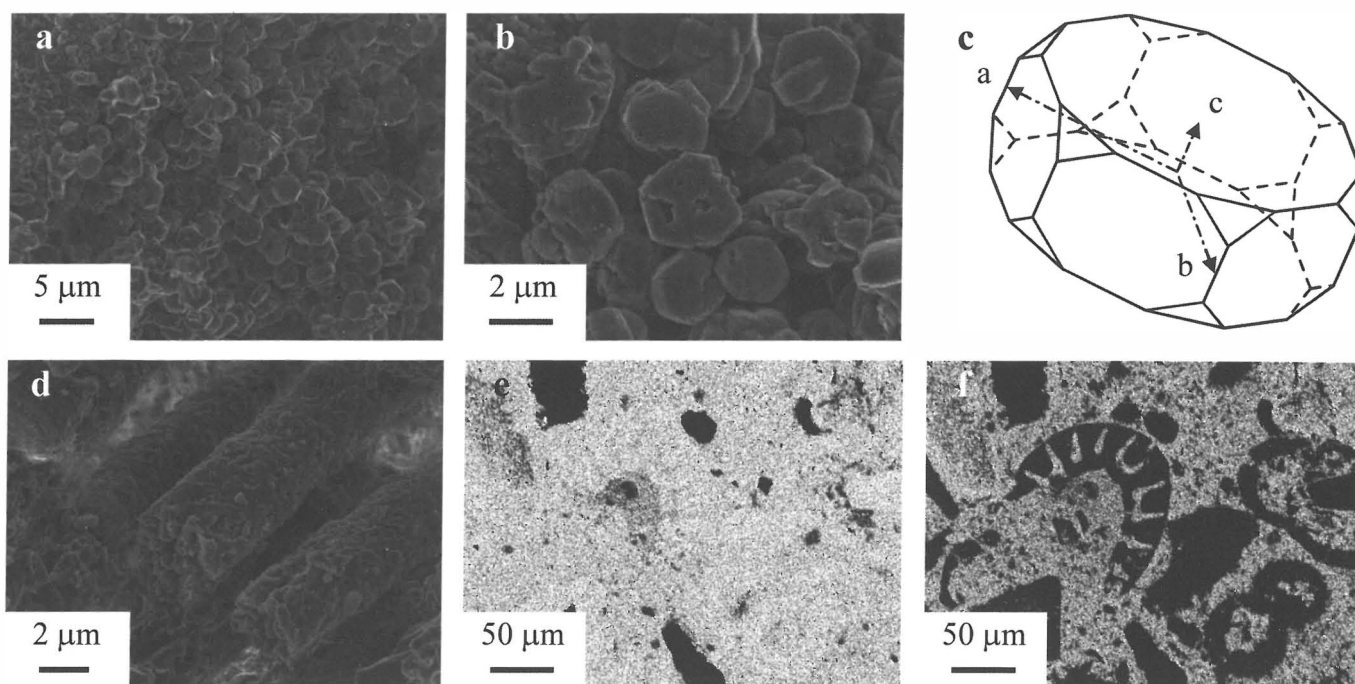


Figura 2: Aspecto general de los cristales de francolita (a); imagen de detalle de un cristal de francolita: nótese las imperfecciones en su caras (b); reconstrucción de la morfología de estos cristales (c); desarrollo de cristales de francolita en el interior de antiguas perforaciones por parte de microorganismos (d); mapas de distribución de Ca (e) y P (f) en los nódulos fosfáticos.

RESULTADOS

Geoquímicamente se trata de calizas fosfáticas que presentan un contenido en P_2O_5 comprendido entre 3,02 y 16,75%. Están compuestas mayoritariamente por calcita (64-90%) y en menor cantidad por francolita (Fig. 1). Los análisis llevados a cabo después de la eliminación del contenido de calcita mediante ácido clorhídrico diluido al 10%, han revelado la presencia de pequeñas cantidades de siderita, esmectita, clinocloro y cuarzo.

El refinamiento de la celdilla-unidad de la francolita ha permitido establecer su parámetros: $a = b = 9,3218 \text{ \AA}$; $c = 6,9146 \text{ \AA}$; $Z = 2$; volumen = $520,35 \text{ \AA}^3$. Considerando que la dimensión a de la celdilla-unidad de la francolita puede variar entre $9,32$ y $9,37 \text{ \AA}$ debido a la sustitución de CO_3^{2-} por PO_4^{3-} (Zapata y Roy, 2004), el bajo valor calculado indica un alto contenido en carbonato, hecho común en los sedimentos Mio-Pliocenos.

Las observaciones al microscopio óptico han revelado la presencia de abundantes foraminíferos bentónicos y planctónicos y, en menor cantidad, de placas de equinoides y briozoos bien cementados por calcita esparítica. Son también visibles zonas no carbonatadas y de color marrón, aunque no es posible especificar su naturaleza. La fauna observada es esencialmente la misma que la descrita por Carbone et al., (1987). Incluye *Miogypsina* sp., *Amphistegina* sp., *Globigerinoides trilobus*, *Globigerinoides siakensis* y *Praeorbulina glomerosa* que confieren una edad Burdigaliense tardío a estos depósitos. La microscopía óptica no ha permitido distinguir ningún cristal de francolita debido a su tamaño tan pequeño.

Mediante FESEM se han reconocido los cristales de francolita (Fig. 2a). La observación general de estos cristales hace presuponer la presencia de formas euhédricas, pero a mayores aumentos debemos descar-

tar esta hipótesis ya que todos los cristales muestran imperfecciones (Fig. 2b). La ausencia de cristales euhédricos de francolita sugiere que su génesis sea orgánica más que inorgánica. Además, todos los cristales presentan el mismo tamaño, aproximadamente $1 \mu\text{m}$, que es similar al de las bacterias; sin embargo en una precipitación inorgánica se esperaría una mayor variedad de tamaños. Por otro lado, si las bacterias favorecieron la fosfogénesis, es más razonable asumir que los cristales de francolita tuvieran el mismo tamaño. En efecto, suponemos que las bacterias, ricas en fósforo, favorecieron el desarrollo de la francolita, pero las paredes celulares representaron el límite a su crecimiento. Mediante el programa informático Kristall 2000® y utilizando las imágenes de FESEM y los parámetros a , b y c de la celdilla unidad obtenidos por DRX se ha podido reconstruir la morfología de la francolita (Fig. 2c). Finalmente, se ha observado como estos cristales se concentran en microespacios confinados (huecos, fisuras, etc.) donde es más fácil la acumulación de materia orgánica y, por tanto, es más probable la presencia de bacterias (Fig. 2d). La Fig. 2e muestra el contenido en Ca de estos nódulos. Su distribución es bastante homogénea, siendo casi imposible distinguir entre bioclastos y matriz. En cuanto al P (Fig. 2f), su presencia se limita a la matriz, lo que indica que la fosfogénesis del sedimento tuvo lugar en la matriz (en los microespacios confinados) y no en las conchas de los microorganismos.

Es importante recordar que la precipitación directa del fluorapatito tiene lugar solamente en condiciones de sobresaturación de dicha fase (Van Capellen y Berner, 1991) hecho muy difícil de alcanzar en un medio natural, donde las concentraciones de P alcanzan apenas valores de $0,09 \text{ mgL}^{-1}$ (Ehrlich, 2002). Aunque asumiendo que el proceso de precipitación sucediera, de acuerdo con Krajewski et al. (1994), el crecimiento cinético sería muy lento porque las tasas de precipitación del fluorapatito son muy bajas.

CONCLUSIONES

Los depósitos fosfáticos se formaron durante condiciones de hardground en ambientes disóxicos. La actividad de bacterias sería la causa de la fosfatización del sedimento liberando fosfatos al morir. Las paredes de las células de las bacterias reaccionaron químicamente facilitando de esta manera la nucleación y el crecimiento de las fases minerales (Ferris, 1997). En estos microambientes, sobresaturados en fósforo, el fósforo soluble reaccionó con los iones de calcio formando compuestos de fosfato de calcio insoluble, como la francolita.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación de los Grupos de Investigación RNM179 y RNM 328 de la Junta de Andalucía. Agradecemos a Agustín Martín Algarra por sus comentarios y revisión del manuscrito.

REFERENCIAS

- Anfuso, G., Cultrone, G. y Sebastián, E. (2003). *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, 26A, 27-28.
- Carbone, S., Grasso, M., Lentini, F. y Pedley, H.M. (1987). *Paleogeogr. Paleoecol.*, 58, 35-53.
- Dietz, R.S., Emery, K.O. y Shepard, F.R. (1942). *B. Geol. Soc. Am.*, 53, 815-847.

- Ehrlich, H.L. (2002). *Geomicrobiology*, Marcel Dekker, Inc., New York, p.1-768.
- Ferris, F.G. (1997). Formation of authigenic minerals by bacteria. McIntosh J.M. y Groat L.A., eds., *Biological – Mineralogical Interactions*, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 25, 187-208.
- Lucas, J., Prévôt, L. y Lamboy, M. (1978). *Oceanographic Acta*, 1, 55-72.
- Kim, K.H. y Burnett, W.C. (1988). *Mar. Geol.*, 80, 181-194.
- Krajewski, K.P., Van Cappellen, P., Trichet, J., Kuhn, O., Lucas, J., Martín Algarra, A., Prévôt, L., Tewari, V.C., Gaspar, L., Knight, R.I. y Lamboy, M. (1994). *Eclogae Geol. Helv.*, 87, 701-745.
- LeGeros, R.Z. (1965). *Nature*, 24, 403-404.
- Martín Ramos, J.D. (2004). X Powder, a software package for powder X-ray diffraction analysis: Legal Deposit GR 1001/04.
- Pedley, M. y Bennett, S.M. (1985). *Sediment. Geol.*, 45, 1-34.
- Schuffert, J.D., Jahnke, R.A., Kastner, M., Leather, J., Sturz, A. y Wing, M.R. (1994). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 5001-5010.
- Southgate, P.N. (1980). *Nature*, 285, 395-397.
- Van Cappellen, P. y Berner, R.A. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1219-1234.
- Zapata, F. y Roy, R.N. (2004). Introduction. Zapata, F. y Roy, R.N., eds., *Use of phosphate rocks for sustainable agriculture*, FAO Fertilizers and Plant Nutrition Bulletin, 13, 1-9.