

## Contribución al conocimiento de la anapaíta de la Cerdanya

J. BECH y V. R. VALLEJO

Universidad de Barcelona.

### RESUMEN

Se estudian mineralógicamente los fosfatos miocénicos de Bellver de la Cerdanya (Lérida). Para ello, se emplean las técnicas siguientes: difracción de rayos X, espectroscopia de emisión y absorción de infrarrojos.

Mediante el estudio roentgenológico determinamos que la especie mineral en estudio es la Anapaíta ( $\text{FeCa}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). La espectroscopia de emisión confirma, por una parte, la existencia de los elementos constituyentes de la fórmula química: P, Ca y Fe con líneas bien marcadas y, por otra parte, la presencia de Mn, Al, Si, Mg, Na y Cu como contaminantes. Finalmente, el estudio del espectro de absorción de rayos infrarrojos detecta el grupo fosfato, básico, y la presencia de agua de absorción.

### ABSTRACT

The Miocenic phosphates from Bellver de la Cerdanya (Lérida) are studied mineralogically. For this purpose the following techniques are used: X-ray diffraction, emission spectroscopy and Infra-red absorption spectroscopy. By means of the X-ray study we discover that the mineral is Anapaíta ( $\text{FeCa}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). On one hand the emission spectroscopy confirms the existence of the constituent elements of the chemical formula: P, Ca and Fe with lines well defined and on the other hand the presence of Mn, Al, Si, Mg, Na and Cu like contaminate elements. Finally, the study of the IR-spectra detects the presence of the phosphate group, basic, and of water of absorption.

Dentro del importante campo de la mineralogía de suelos, paleosuelos y sedimentos se está prestando creciente atención a las relaciones tanto de paragénesis como de diagénesis entre arcillas y fosfatos (NRIAGU y DELL, 1974; NRIAGU, 1976).

Los fosfatos estables más frecuentes en medios reductores de agua dulce son la vivianita, la reddingita y la anapaíta.

Este último mineral que se halla en sedimentos la-

custres pontienses de la Cerdanya, ha sido objeto de un estudio cristalográfico (FABREGAT, 1948) pero nunca se ha abordado ni el estudio mineralógico descriptivo completo ni tampoco el mineralogénico.

Esta temática centra una de nuestras líneas de investigación. En el presente trabajo damos a conocer algunas de las características mineralógicas, inéditas hasta el presente, de la anapaíta de Bellver (Lérida). Concretamente, se ha identificado por difracción roentgenológica y estudiado el espectro de absorción de rayos infrarrojos. Complementariamente se ha realizado un análisis de espectroscopia de emisión.

### GENERALIDADES

La anapaíta, de fórmula  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , a pesar de ser un fosfato bastante estable en medios reductores ha sido poco citado en la bibliografía científica.

Su nombre se debe a haber sido hallado por primera vez en la península de Taman, provincia de Kuban, minas de Zelesnyj Rog, cerca de la localidad de Anapa, al sur de Rusia.

SACHS (1902) le dio el nombre de anapaíta y POPOW (1902) la describe como tamanita, aunque prevalece el primer nombre.

En 1924, PARDILLO da a conocer la anapaíta de Prats-Sampson, recogida por VIDAL y depositada en el Museo Martorell realizando su estudio óptico. Incluye análisis químico.

PALACHE y HINTZE dan sendas síntesis monográficas, en el año 1933.

En 1948 FABREGAT publica un estudio roentgenológico sobre la estructura cristalina de la anapaíta, que constituye su tesis doctoral, partiendo de los ejemplares de Prats Sampson existentes en el Museo Martorell.

STRUNZ (1941) sitúa dicho mineral en la sección C de su clase VII, fosfatos, grupo Roselita-Fairfieldita.

KOSTOV la sitúa en el mismo grupo atribuyéndole

un peso específico de 2,81 (2,71 según PARDILLO). Pertenece a la holodría triclinica.

TABLA I

MATERIAL

Se ha partido de los cristalitos dispuestos en geodas situadas en el núcleo de unos nódulos. Estos nódulos proceden del interior de los sedimentos margosos de la cuenca neógena de Bellver de la Cerdanya. El yacimiento, situado próximo a la ermita de Talló queda localizado por las siguientes coordenadas aproximadamente:

5° 27' 30'' Longitud Este  
42° 22' Latitud Norte

La mayor parte de autores están de acuerdo con la edad pontiense de este nivel de facies lacustre.

Los nódulos citados presentan formas de tendencia esferoidal y tamaño variable. Abarcan desde algunos milímetros hasta un decímetro, con predominio de los de 3 a 5 cm. Son de un color verde grisáceo y tacto suave, algo untuoso, en su corteza externa.

Al romper por percusión dichos nódulos aparecen fisuras geodiformes o cavidades más o menos ramificadas, cuyas superficies están tapizadas de pequeños cristales de color verde oscuro y brillo vítreo resinoso, no siendo extraña la disposición en masas fibroso-radiadas.

MÉTODOS

Roentgenografía

*Técnica.* — Se ha utilizado un difractómetro Philips PW 1010, equipado con un tubo PW 1016, cátodo de Cu, goniómetro vertical PW 1050 y panel electrónico registrador PW 1057.

Condiciones experimentales:

Radiación  $K\alpha$  Cu,  $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ , Filtro Monoc.

RM:  $4 \times 102$ , KV: 40, mM: 20

Ventanas:  $1^\circ - 0,1 \text{ mm} - 1^\circ$ , TC: 4

*Resultados.* — En la tabla I se exponen los resultados obtenidos que, a la vista de la ficha ASTM, nos confirman que el mineral en estudio es la anapaíta.

Espectroscopia de emisión

*Técnica.* — Con este método ponemos de manifiesto la presencia de los elementos que componen los cristales de la anapaíta de Bellver desde fracciones de ppm.

Se ha utilizado un espectrógrafo Bausch-Lomb modelo 338305-11, realizando el análisis en la zona espectral del ultravioleta (desde  $\lambda 2327,39 \text{ \AA}$  hasta  $\lambda 4528,62 \text{ \AA}$  armstrong) y de excitación arco con soporte de carbones tipo JM 220 6/442.

Diagrama obtenido		Diagrama ASTM		
d(Å)	I	d(Å)	I	d
6.350	32	6.26	50	.090
5.945	29	5.93	20	.015
5.644	25	5.643	10	.001
4.534	30	4.51	30	.024
3.817	20	3.79	10	.027
3.754	78	3.72	60	.034
3.398	38	3.371	30	.027
3.237	31	3.221	20	.016
3.186	45	3.169	50	.017
3.153	58	3.135	100	.018
3.058	18	3.053	40	.005
2.880	61	2.866	70	.014
2.831	26	2.819	10	.012
2.771	26	2.766	20	.005
2.722	20	2.703	30	.019
2.633	29	2.620	20	.031
2.515	4	2.553	10	-.038
2.442	30	2.439	55	.003
2.270	29	2.275	10	-.005
2.238	20	2.234	30	.004
2.217	12	2.210	10	.007
2.146	10	2.130	10	.016
2.080	18	2.074	20	.006
1.993	36	1.982	60	.011
1.956	10	1.952	10	.004
1.914	8	1.908	10	.006
1.880	20	1.875	20	.005
1.815	6	1.828	10	-.013
1.777	20	1.774	55	.003

ASTM: 15-583

Anapaíta

Para identificar las rayas de los distintos elementos se ha empleado un Densitómetro Hilger-Watts Ltd.

La película suprasensible usada es Kodak Eastman grano fino tipo 5302.

*Resultados.* — El análisis espectrográfico nos señala la clara presencia de Ca, Fe, P, Mn, Al, Si y Mg y en concentraciones traza Na y Cu.

Los elementos detectados con rayas más fuertes (Ca, Fe y P) concuerdan con los componentes de la fórmula química de la anapaíta, pudiendo considerarse el resto elementos contaminantes.

Espectroscopia de absorción de infrarrojos

*Técnica.* — El espectrofotómetro utilizado es modelo Perkin-Elmer 257.

Los espectros de absorción se registran en amplitud de frecuencia de 625 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ .

Empleamos aproximadamente 2 mg de la muestra

porfirizada que mezclamos homogéneamente con BrK, haciendo una pastilla de muy poco espesor, prácticamente transparente, con la que se realiza el espectrograma.

Trabajamos a velocidad media y con rendija normal.

**Resultados.**— Observamos en el espectrograma obtenido (fig. 1) que la zona de máxima absorción está

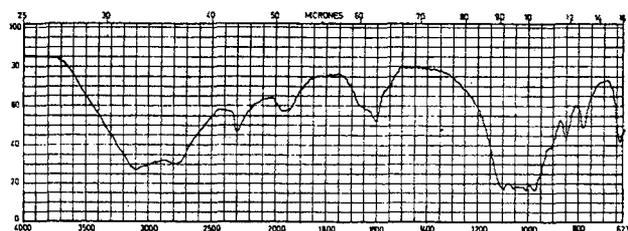


Fig. 1. — Espectrograma de absorción

comprendida entre frecuencias de 8,7 a 10,5 micras aproximadamente, banda que nos indica la presencia del grupo fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) tal como vemos en los espectros de la vivianita y leucofosfita (figs. 2, a y b, respectivamente), difiriendo en la amplitud de banda del co-

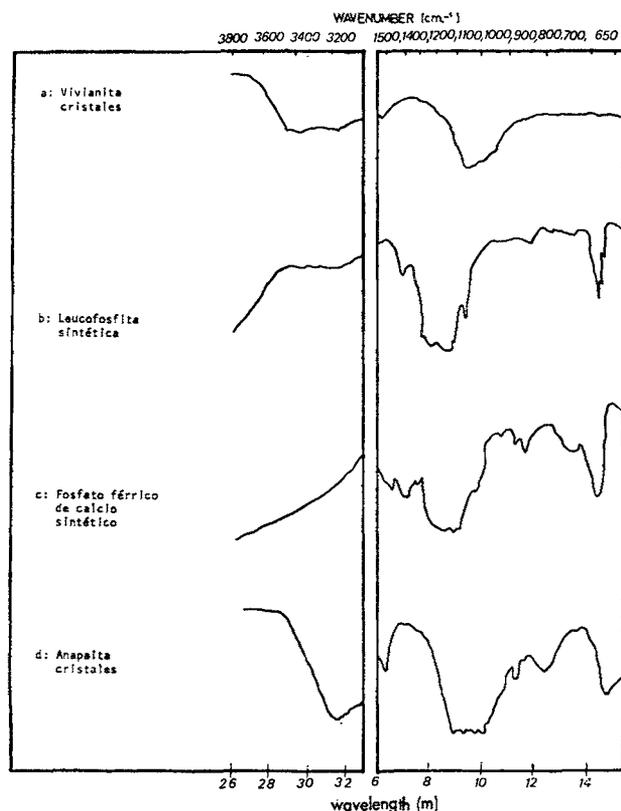


Fig. 2. — Espectrograma de absorción de infrarrojos

rrespondiente al fosfato ácido de hierro y calcio (figura 2, c) en el que aparece el grupo  $\text{PO}_4\text{H}^{-2}$  o  $\text{PO}_4\text{H}_2^{-}$  que presenta picos entre 7,5 y 11 micras.

Dentro de las frecuencias que indican la vibración del grupo fosfato, vemos que las absorciones a 1098 y 1052  $\text{cm}^{-1}$  son producidas por alargamiento asimétrico de los átomos de dicho grupo, mientras que el pico a 969  $\text{cm}^{-1}$  viene dado por la vibración polisimétrica de estiramiento del anión fosfato.

Por otra parte, reconocemos algunas bandas que corresponden a moléculas de agua y que además nos permiten afirmar que esta agua está débilmente absorbida a la red del mineral. La absorción a 1620-1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación de las moléculas de agua, mientras que la banda de 3094 y 2780  $\text{cm}^{-1}$  posiblemente indique la vibración por variación en la distancia interatómica de la molécula de agua que en la bibliografía consultada, referida a otros fosfatos, comprende la banda de 2,75 a 3 micras (3650 a 3350  $\text{cm}^{-1}$ ). Finalmente, las bandas de 2300, 1964, 850, 777 y 635  $\text{cm}^{-1}$  que quedan libres, corresponden a grupos sulfato que probablemente han sustituido al fosfato en pequeña proporción.

En todo caso, como la identificación básica se ha hecho roentgenológicamente, el diagrama que aquí presentamos es el original correspondiente a la anapaíta de Bellver.

## CONCLUSIONES

Las muestras estudiadas procedentes de Bellver corresponden a la anapaíta,  $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Se ha establecido la identidad del mineral mediante análisis por rayos X y posterior comparación con la ficha ASTM.

En el espectro de emisión, además de la presencia de Ca, Fe y P, hay que anotar la de Mn, Si, Al y Mg y a niveles traza la de Na y Cu.

Se obtiene por primera vez, al igual que el espectro de emisión, el espectro de absorción de rayos infrarrojos de la anapaíta de Bellver. Dicho diagrama nos confirma la presencia del grupo fosfato, su carácter básico y la existencia de agua de absorción débilmente ligada a la estructura del mineral. Por otra parte, aparecen algunas bandas que corresponderían a sulfatos cuya identidad no se ha podido definir por roentgenología posiblemente por su baja concentración, no siendo, además, detectable el S por espectroscopia de emisión.

## AGRADECIMIENTO

A los compañeros A. Travería, M. Baucells y S. Juliá por la colaboración gentilmente prestada.

## BIBLIOGRAFÍA

- ARLIDGE, E. Z. y cols. (1963): Infrared, X-ray and Thermal analysis of some aluminium and ferric phosphates. *J. of Applied Chem.*, 13.
- CORBRIDGE, D. E. C., y LOWE, E. J. (1954): Infrared spectra of some inorganic phosphorous compounds. *J. Chem. Soc.*, 76, 493-502.
- FABREGAT, J. F. (1948): *Estructura de la Anapaita*. Secret. Public. Univ. Barcelona.
- FISHER, D. J. (1965): Dickinsonites, Fillowite and Allaudites. *Am. Min.*, 50, II, 1647.
- KARPOVA, M. I., y VARFOLENEYEVA, Y. e K. (1975): Mineralogical Characteristics of phosphorites from eastern European USSR and Urals. *Internat. Geology Rev.*, 18, 12.
- KOSTOV, I. (1968): *Mineralogy*. Oliver and Boy, London.
- NRIAGU, J. O., y DELL, C. I. (1974): Diagenetic formation of iron phosphates in recent lake sediments. *Am. Miner.*, 59, 934-946.
- NRIAGU, J. O. (1976): Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments. *Canadian J. Earth Sci.*, 13, 6, 717-736.
- PALACHE, C.; BERMAN, H., y FRONDEZ, C. (1951): *Dana's system of mineralogy*, 2. Wiley. New York.
- PARDILLO, F. (1924): Dades per a la Mineralogia de Catalunya. 4. anapaita. *Treb. Museu Cienc. Nat. de Barcelona*, IX, 14.
- SMITH, J. P., y LEHR, J. R. (1966): An X-ray investigation of carbonate apatites. *J. Agr. Food Chem.*, 14, 4, 342-349.
- VAN DER MAREL, H. W., y BEUTELSPACHER, H. (1976): *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier. Amsterdam.

---

Recibido para su publicación: septiembre 1977.