

# CARACTERIZACION MINERALOGICA Y QUIMICA DE ROCAS FOSFORICAS CHILENAS

Eduardo Besoain M.<sup>1</sup>  
Gloria Sepúlveda W.<sup>2</sup>  
Rosa Molina M.<sup>3</sup>

## INTRODUCCION

El fósforo es un elemento esencial para el desarrollo de las plantas, sin embargo, en muchos suelos no existe la disponibilidad suficiente para asegurar un desarrollo adecuado. Esta situación se da en Chile, país que debe importar fertilizantes fosfatados por un valor superior a los \$US 60 millones anuales (Rojas, 1988) para aplicarlos principalmente a los suelos volcánicos (Andisoles, Entisoles, Ultisoles) de la zona central-sur del país. Estos suelos comprenden alrededor del 65% de la superficie arable de Chile, que alcanza a las 5,4 millones de has. (Peralta, 1976). En los Andisoles, que constituyen la gran masa de los suelos volcánicos, la retención de fósforo medida en el laboratorio supera el 90% (Sadzawka et al, 1982) y como la disponibilidad de P en estos suelos es limitada, resulta indispensable la fertilización fosfórica para obtener producciones adecuadas. Esta dependencia del fósforo de una parte importante de la agricultura chilena ha motivado la búsqueda de alternativas tecnológicas que disminuyan los costos y aumenten la eficiencia de los fertilizantes y una de ellas ha sido la opción de uso directo de las rocas fosfóricas (RF).

Las RF constituyen el medio más simple de suministrar P al suelo y es por eso que en los últimos años se ha puesto atención en

- 
1. Ing. Agrónomo, Dr. INIA-LA PLATINA, Casilla 439, Correo 3, Santiago Chile.
  2. Químico. INIA-LA PLATINA, Casilla 439, Correo 3, Santiago, Chile
  3. Químico Laboratorista. INIA-LA PLATINA, Casilla 439, Correo 3, Santiago, Chile

estos recursos que resultan más económicos por unidad de P aplicada. Debido a que Chile posee algunos yacimientos de fosforita de cierta importancia, la validación agronómica del uso de las RF ha adquirido interés económico y tecnológico actual.

Aparte de su costo unitario más bajo, las RF pueden ser excelentes fertilizantes en suelos ácidos y, además, potenciales fertilizantes de entrega lenta, hecho que posibilita el abastecimiento sostenido en el tiempo. Esta última cualidad resulta ser de mayor interés en los suelos volcánicos alofánicos.

En la actualidad se conocen más o menos bien los principios que determinan la eficiencia fertilizante de las RF, de modo que la potencialidad de tales minerales pueden deducirse con cierta precisión. El uso fertilizante de las RF depende de sus características físicas y químicas, de las propiedades del suelo como la composición mineralógica, el pH, el contenido de Ca y la disponibilidad y capacidad de sorción de P de los suelos; depende también del tipo de cultivo. Es importante entonces conocer la composición y propiedades de las rocas y los suelos, comprobar su efecto mediante ensayos de invernadero y campo y poder así formular un pronóstico realista de su aplicabilidad agrícola.

Este trabajo está referido al estudio mineralógico, químico, cristalográfico y a la determinación de algunas propiedades de las RF de tres yacimientos de Chile, siendo su objetivo predecir si estas rocas tienen potencialidad para ser usadas directamente en la agricultura. Para efectos de comparación hemos incluido algunas rocas fosfóricas extranjeras de reconocida calidad, como son las RF de North Carolina y Florida (EE:UU) y Bayovar (Perú).

## MATERIALES Y METODOS

### Rocas fosfóricas utilizadas.

La figura 1 muestra la distribución y localización de los principales yacimientos de rocas fosfóricas de Chile.

La RF de Bahía Inglesa corresponde a un depósito situado en la proximidad de Caldera, Calderilla y Bahía Inglesa, a 72 km al N-O de Copiapó. Es una fosforita de origen sedimentario marino, de edad terciaria superior que contiene una elevada proporción de restos fósiles de cetáceos y dientes de selaquios se trata de un yacimiento importante, con una reserva probable de  $100 \times 10^6$  TM y leyes variables entre 7 y 20% de  $P_2O_5$ . El mineral contiene entre 20-61 ppm de uranio. El banco fosfático está constituido por oolitos fosfóricos en una matriz estéril, con un espesor medido de 0,5 m. que cubre una superficie aproximada de  $15 \text{ Km}^2$ . De este yacimiento se estudiaron 5 muestras respectivas.

La RF de Mejillones se identifica con el yacimiento llamado Fosinige, situado en las cercanías de Antofagasta. Corresponde a una formación sedimentaria marina de aguas tranquilas, v. gr., francolita y colofano, con leyes de 3,8 y 11,0 % de  $P_2O_5$ , en promedio 6,2 % (Guarachi, 1989). El depósito sedimentario inconsolidado tiene un espesor medio de 3 m; es de edad terciaria y está constituido por areniscas, limolitas y bancos de lumaquelas. Los niveles de fosfáticos se concentran en los primeros 40 cm de profundidad y las reservas alcanzan a  $56 \times 10^6$  TM aproximadamente (Guarachi, 1989). De este yacimiento se estudiaron 2 muestras representativas.

La RF de La Serena estudiada corresponde a depósitos de apatita localizados en una extensa faja de más de 300 km, desde Vallenar hasta el sur de Coquimbo, entre la III y IV Regiones. Se trata de depósitos lentiformes, veteados irregulares, dispuestos en franja alargadas, con leyes variables entre 4 y 22% de  $P_2O_5$ , asociado a rocas fosfóricas ígneas y metamórficas y relacionados a la Serie Carillanca N° 29

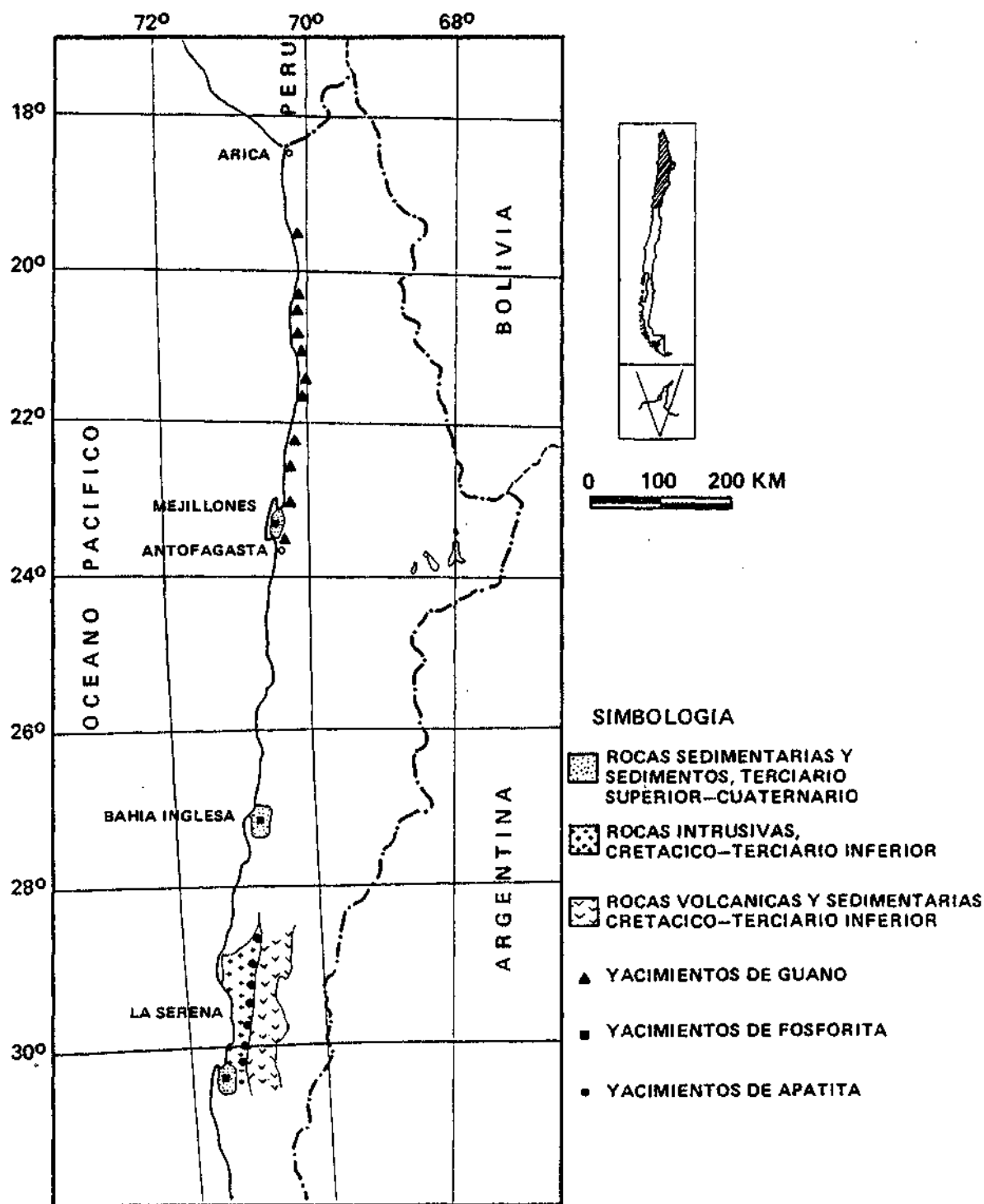


FIGURA 1. Distribución de los principales yacimientos de rocas fosfóricas en Chile. Diagnóstico de la minería no-metálica de Chile. CORFO, 1989.

FIGURE 1. Distribution of the principal deposits of phosphoric rocks in Chile. CORFO, 1989.

intrusión de plutones graníticos del Cretáceo superior y Terciario inferior. Genéticamente, los depósitos de apatita se asocian a yacimientos de hierro del metamorfismo de contacto del Cretáceo superior (Guarachi, 1989), y a diversos minerales metamórficos como granate, anfíbola y muscovita (Vila, 1953). Las dimensiones de los cuerpos son modestas y la explotación muy rudimentaria: de los mismos trozos se separan manualmente componentes accesorios silícicos o férricos lográndose concentraciones que llegan al 30% de  $P_2O_5$ . De esta formación ígnea-metamórfica de la Serena estudiamos 6 muestras, con énfasis en la muestra del yacimiento Gilda IV, que es la que presentamos en este trabajo. No se conocen a cuanto ascienden las reservas de estos depósitos, pero se estima que podrían alcanzar a 4 millones de TM con leyes entre 12 y 30% (Guarachi, 1989).

A efectos de comparación se estudiaron tres RF extranjeras de reconocida importancia: roca fosfórica de Florida (Tampa) y North Carolina, ambas de EE.UU. y la roca de Bayovar, de Perú.

La RF de Florida constituye un depósito sedimentario, de origen marino, de edad Miocena-Pliocena tardía, que incluye numerosos restos-dientes-fósiles de tiburones prehistóricos. Los yacimientos de fosfato de la península de Florida producen cerca del 25% del total mundial de RF, y es un abastecedor de importancia para Chile, que usa esta roca para fabricar el superfosfato normal.

La RF de North Carolina corresponde a un gran yacimiento de francolita de edad Miocena media, mezclado con materiales como dolomita, arenas y arcilla. Usualmente se presenta en forma de pellets esferoidales, con granulometías que van desde 0,1 a 1,0 mm. Las reservas están constituidas por cientos de millones de TM, estimándose los recursos totales en miles de millones de TM (Cathcart, 1980). Las leyes de este yacimiento varían entre 11-30%  $P_2O_5$ .

La RF de Bayovar constituye un enorme depósito situado en el desierto de Sechura, Departamento de Piura, en el Perú. De edad Miocena media, los fosfatos se presentan como concentraciones oolíticas formando capas que intercalan principalmente diatomitas. Las reservas se estiman en  $1000 \times 10^6$  TM con una ley media de 30%  $P_2O_5$ . (Rizo-Patrón, 1972).

#### **Análisis mineralógico y cristalográfico**

Difracción de rayos X. Se usó un difractómetro automático, con sistema PHA (Pulse High Analyzer), radiación Ka-Cu; tensión de 30 KV, corriente de 20 mA; filtro de Ni, velocidad de barrido de  $28^\circ/\text{min}$ . Las muestras fueron molidas y tamizadas bajo 100 mesh, registrándose difractogramas de la muestra total (polvo al azar) entre  $3$  y  $55^\circ$  ( $2\theta$ ). Una serie paralela se analizó luego de eliminar los carbonatos mediante el método de Silverman et al (1952). El contenido de carbonatos libres se determinó con un calcímetro comparando las muestras originales con aquellas tratadas con el reactivo de Silverman. Los otros componentes fueron semi-cuantificados según la intensidad de los máximos de difracción, expresándose en base a índices de frecuencia.

Análisis químico elemental. Se efectuó por el procedimiento de Pruden y King (1969) que implica una etapa de fusión alcalina, para determinar la sílice ( $SiO_2$ ) y otra de digestión con una mezcla de  $H_2SO_4 + HF$  para determinar en solución los elementos P, Ca, Mg, Na, Fe, Al, Mn. Con este análisis no se logra precisar, sin embargo, la composición de la apatita. En efecto, en las carbonatos-apatitas, la diadocia  $PO_4/CO_3$  determina un desbalance electrostático que es parcialmente compensado por substitución de F en sitios de vacancia de oxígeno, lo que exige el cambio de Ca por un catión monovalente para mantener la electroneutralidad. McClellan (1978) considera que usualmente el reemplazo del Ca se hace por Na, Mg y K y corresponde a una substitución sistemática. Ya que en las RF estos elementos existen en componentes accesorios a la apatita, la composición de esta no puede ser conocida a menos que aislen sus

Serie Carillanca N° 29

constituyentes propios. Ello se logró tratando la RF con HCl 3N en caliente, según la sugerencia de McClellan (1978) y analizando el filtrado para determinar la composición de la apatita. En ambos procedimientos, métodos de Pruden y King y disolución con HCl, el P fue determinado por el método de John (1970).

Solubilidad de las rocas fosfóricas. Se determinó la solubilidad de las RF tamizando bajo 100 mesh mediante diversos extractantes como ácido cítrico al 2%; citrato-NH<sub>4</sub>, a pH 7,0 y pH 3,0; ácido acético 2M y en ácido fórmico al 2%. La determinación de la solubilidad constituye una primera aproximación para predecir la reactividad química. La metodología empleada fue la del AOAC (1984).

Fotometría infrarroja (FT-IR). Aparte de la posibilidad de identificar componentes, el espectro infrarrojo de una carbonato-apatita permite calcular razonablemente el grado de sustitución isomórfica de fosfato (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) por carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) mediante el llamado "índice de CO<sub>2</sub>". Para ello, las RF fueron tratadas con el procedimiento de Silverman et al (1952) para eliminar carbonatos libres. Con la roca así tratada, se prepararon pastillas de KBr con una relación sal:muestra de 300=1, comprimidas a 10.000 Kg/cm<sup>2</sup> in vacuo. Las determinaciones se efectuaron con un espectrofotómetro FT-IR en el rango de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. El "índice de CO<sub>2</sub>" se obtiene a partir de la relación de intensidades de absorción de las bandas C-O y P-O y está en proporción directa a la relación de peso entre los grupos CO<sub>3</sub>/PO<sub>4</sub>, independientemente de la concentración de la apatita. La absorción C-O es el promedio de las intensidades de las bandas de 1453 y 1420 cm (bandas D<sub>1</sub> y D<sub>2</sub> respectivamente) medidas desde la base a 1800 cm. La intensidad de absorción del enlace P-O (banda D<sub>3</sub>) común a todas la apatitas, se mide a 602 cm<sup>-1</sup>, situándose la base a 700 cm<sup>-1</sup>. El "índice de CO<sub>2</sub>" viene dado, en consecuencia, por la ecuación:

$$\text{Índice de CO}_2 = 0,5 (D_1 + D_2) / D_3$$

El "índice de CO<sub>2</sub>" se correlaciona directamente con la dimensión Serie Carillanca N° 29

a. de la celda unitaria de la carbonato-apatita a través de este parámetro, con la relación molar  $\text{CO}_3/\text{PO}_4$  (McClellan y Gremillon, 1980).

## RESULTADOS

### Composición mineralógica

El difractograma de la RF de La Serena Gilda IV (Figura 2 a) muestra preponderantemente reflexiones de clor-apatita  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{E})$ : 2,77A; 2,63A; 1,95A; 2,84A; 1,81A;... reflexiones de calcita  $\text{CaCO}_3$  a 3,04A y de un anfíbol: 8,4A; 3,13A; 2,73A; que probablemente corresponden a tremolita. Se presume, además, la existencia de un caolín (7,4A).

En referencia a la apatita de esta muestra (Gilda IV), Valdebenito (1986) sugirió que se trataba de una clorhidroxil-apatita. Se trata de una especie rara que se ha encontrado sólo en dientes y huesos fósiles y como componentes minoritario de esmalte de dientes de vertebrados contemporáneos. La presencia de clorhidroxil-apatita en un yacimiento de cierta magnitud constituiría un hecho singular. Valdebenito determinó la celda unitaria de este mineral refinando las distancias interplanares ( $d_{\text{obs}}$ ) obtenidas por difracción de rayos X por el método de los mínimos cuadrados. Las características cristalográficas de esta clorhidroxil-apatita eran las siguientes: Grupo espacial =  $P6/3m$ ; parámetros:  $a = 9,5015\text{A}$ ;  $b = 5015\text{A}$ ;  $c = 6,8749\text{A}$ ;  $d = 90^\circ$ ;  $\beta = 120^\circ$ . Volumen de la celda =  $537,5\text{A}^3$ . En tal apatita la sustitución de OH por Cl alcanzaba al 70%.

En difractograma de la RF de Mejillones (Figura 2,b) indica que el componente fosfórico es fluorcarbonato-apatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{15}(\text{OH})_{05}$  en baja proporción como lo señalan las pobres reflexiones a 3,43A, 3,04A, 2,85A, 2,79A, 2,77A, 2,69A... Entre los minerales acompañantes se encuentra cuarzo (4,27A, 3,33A, 2,45A, 1,93A...) plagioclasa (3,18A, 3,20A, 3,13A, 2,94A, 2,53A, 2,13A...), biotita (10,048A, 5,0A, 3,33A...), calcita (3,04A, 2,54A, 2,28A...),



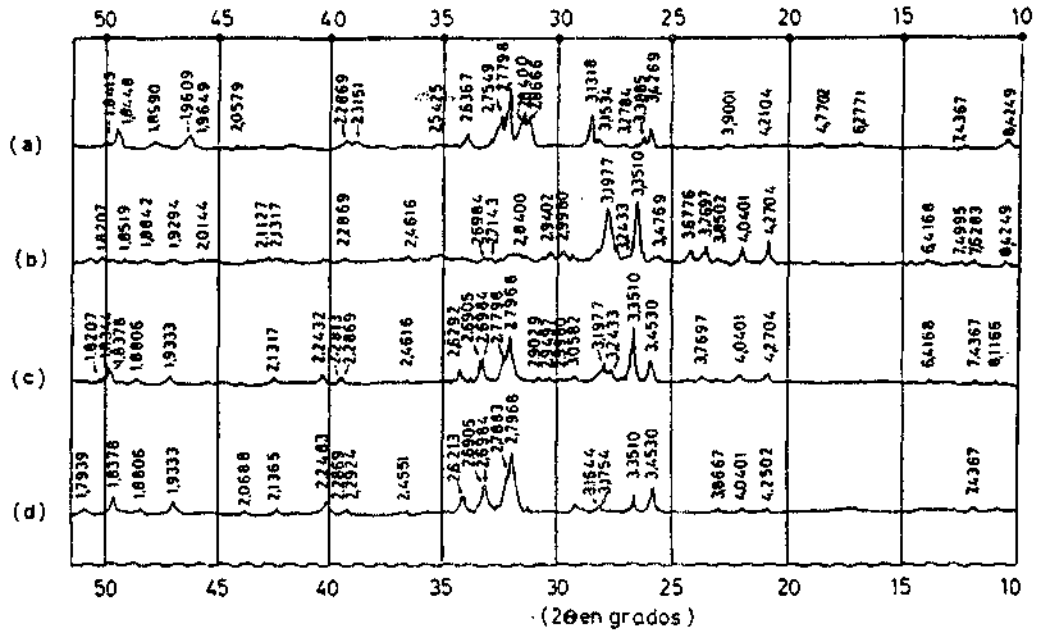


Figura 2. Difractogramas de rocas fosfóricas de: (a) La Serena, (b) Mejillones, (c) Bahía Inglesa y (d) Florida (EE.UU), exentas de carbonatos libres.

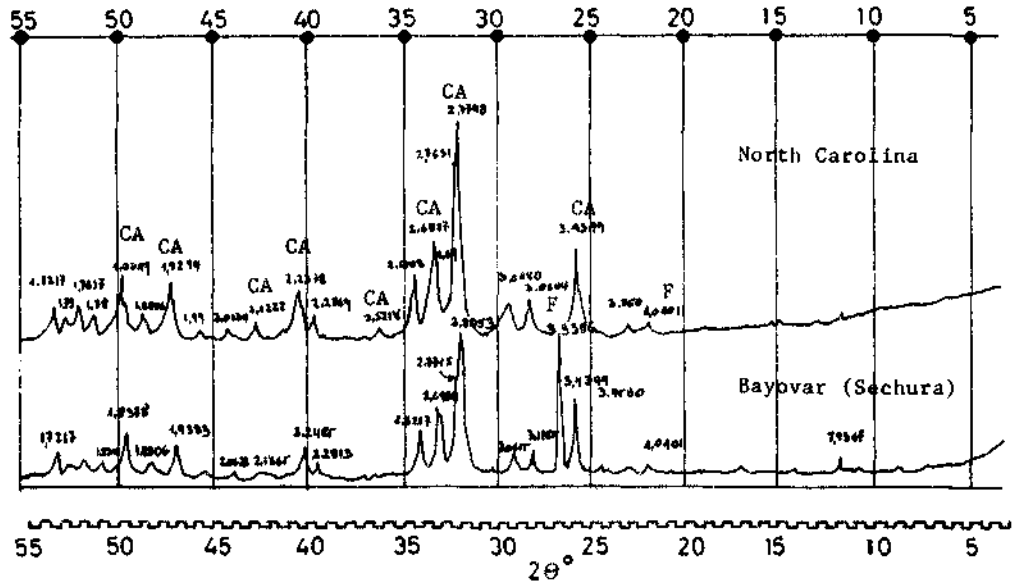


Figura 3. Difractogramas de las rocas fosfóricas de North Carolina (EE.UU) y Bayovar (Perú), exentas de carbonatos libres.

actinolita (8,42A), yeso (7,64A), ilmenita (2,53A), siendo también probable la presencia de clorita (14,04A, 4,72A....) y nahcolita-NaHCO<sub>3</sub> - (2,97A). el difractograma de la misma roca, pero sin carbonatos libres, muestra una intensificación de las reflexiones excepto aquellas de la calcita/nahcolita que desaparecen. No se muestra este último röntgenograma.

El difractograma de la RF de Bahía Inglesa (Figura 2, c) muestra que el componente fosfórico, al igual que la RF de mejillones, corresponde a una fluorcarbonato-apatita como lo confirman las reflexiones específicas a 3,43A, 3,05A, 2,79A, 2,62A, 2,24A, 1,93A, 1,88A.... Entre los minerales acompañantes se detectó cuarzo, albita, calcita, trazas de un anfíbol y probablemente trazas de una kandita, probablemente heloisita-7A (7,4A, 3,4A...). El difractograma de esta RF sin carbonatos libres (no se muestra) intensifica las reflexiones, sin que hayan diferencias con la muestra original. En esta misma RF, un estudio de caracterización efectuado por el IFDC (1984) definió para la fluorcarbonato-apatita una celda unitaria con los siguientes parámetros :  $a = 9,328 + 0,001A$ ;  $c = 8,887 + 0,001A$  y una fórmula empírica  $Ca_{9,59} Na_{0,30} Mg_{0,12} (PO_4)_{4,90} (CO_3)_{1,20} F_{2,44}$  con un contenido teórico de 36,68% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (16,13% P), una relación CO<sub>3</sub>/PO<sub>4</sub> de 0,224. Esta fórmula es ligeramente diferente de aquella que calculamos en este trabajo (Ver Cuadro 4).

El difractograma de la RF de Florida (Tampa, EE.UU) (Figura 2, d) indica que el componente mayoritario es también fluorcarbonato-apatita, con reflexiones a 3,45A, 3,17A, 2,79A.... similares a aquellas de Bahía Inglesa y Mejillones. Entre los minerales acompañantes se identificó algo de cuarzo, calcita y trazas de caolín.

Los difractogramas de las RF de North Carolina y Bayovar se muestran en la Figura 3. Ambos difractogramas son muy semejantes, con reflexiones características a 3,43A, 2,77A, 2,68A, 2,23A... Ambas contienen feldespato y calcita y otros componentes poco

definidos.

El Cuadro 1 resume la composición mineralógica de las rocas estudiadas. El espectro infrarrojo de estas muestras se observa en las Figuras 4 y 5. El espectro, FT-IR, de la roca fosfórica de La Serena (Gilda IV) exhibe 14 bandas de absorción de las cuales aquellas a 465, 568, 605, 760, 920, 957, 920, 957, 1042 y 1090  $\text{cm}^{-1}$  son vibraciones "stretching" del anión ortofosfato  $\text{PO}_4^{-3}$  en tanto que las bandas a 3770, 3676 y 3432  $\text{cm}^{-1}$  son propias de la vibración del grupo  $\text{OH}^-$ . Las demás bandas corresponden a vibraciones "stretching" o "bending" de enlaces Si-O o Si-O-Si propios de componentes silícicos.

El espectro FT-IR de la RF de Mejillones (Figura 4) presenta 15 bandas (3540, 3432, 1634, 1453, 1428, 1385, 1036, 782, 761, 647, 602, 585, 534, 463 y 433  $\text{cm}^{-1}$ ). El espectro muestra la banda de absorción C-O con un doblete poco definido a 1453 y 1428  $\text{cm}^{-1}$ , pero característico de las carbonato-apatita. La banda del enlace P-O a 602  $\text{cm}^{-1}$ , por el contrario, es común a todas las apatitas y por ello también se observa en forma destacada en el espectro de RF de La Serena (605  $\text{cm}^{-1}$ ). Las otras bandas son propias de silicatos o cuarzo, abundantes en esta muestra.

El espectro IR de la RF de Bahía Inglesa (Figura 4) muestra las mismas bandas que el espectro de la RF de Mejillones, pero mucho mejor definido el doblete a 1461 y 1429  $\text{cm}^{-1}$  al igual que el doblete P-O a 607 y 573  $\text{cm}^{-1}$ , propios de la carbonato-apatita. Las demás bandas son propias de silicatos.

El espectro IR de la roca de Florida (Figura 5) es semejante a los espectros anteriores de Mejillones y Bahía Inglesa siendo muy acusados las bandas C-O y P-O.

Los espectros de la RF de North Carolina y Bayovar (Figura 5) son muy semejantes con 10 bandas de absorción, siendo bastante más acentuadas las de Bayovar, especialmente las bandas C-O y P-O así

como aquella a  $1040\text{ cm}^{-1}$ .

Exceptuando la RF de La Serena, que es una cloroapatita, con los espectros de las otras rocas se intentó calcular el grado de sustitución isomórfica de fosfato ( $\text{PO}_4^{-3}$ ) por carbonato ( $\text{CO}_3^{-2}$ ). Primeramente se determinó el "índice de  $\text{CO}_2$ " de acuerdo al procedimiento de McClellan y Gremillion (1980) según las relaciones de intensidad de las bandas de absorción de los enlaces C-O a  $1453$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$  y P-O a  $602\text{ cm}^{-1}$ . Luego, los valores "índice de  $\text{CO}_2$ " se correlacionaron con el valor de la longitud del eje a (A) de la celda unitaria (McClellan y Gremillion, 1980). Con estos parámetros así obtenido, se observó la relación molar  $\text{CO}_3 : \text{CO}_2$ , usando la ecuación de MacClellan y Lehr (1969) la cual es indicativa del grado de sustitución isomórfica de fosfato por carbonato. Los resultados de estas relaciones pueden verse en el Cuadro 2.

Cuadro 1. Composición mineralógica de las rocas fosfóricas

| Componente        | Rocas fosfóricas |            |           |            |                 |   |
|-------------------|------------------|------------|-----------|------------|-----------------|---|
|                   | La Serena        | Mejillones | B.Inglesa | N.Carolina | Florida Bayovar |   |
| Carbonato apatita |                  | 3          | 5         | 5          | 5               | 5 |
| Clorapatita       | 5                |            |           |            |                 |   |
| Hidroxilapatita   | 1                |            |           |            |                 |   |
| Cuarzo            | tr               | 3          | 2         | 1          | 2               | ? |
| Plagioclasa       |                  | 5          | 2         | 1          | 2               | 1 |
| Biotita           |                  | 1          |           |            | tr              |   |
| Anfíbol           | 2                | 1          | tr        | ?          | tr              |   |
| Clorita           |                  | 1          |           |            |                 |   |
| Yeso              | 1                | 1          |           |            |                 |   |
| Ilmenita          |                  | 1          |           |            |                 |   |
| Calcita           | 1                | 1          | 1         | 1          | 1               | 1 |
| Otros*            | 1                | 1          | 1         | tr         | 1               |   |

Coeficientes de frecuencia: 5 = dominante; 4 = abundante; 3 = Común; 2 = presente; 1 = raro o escaso; tr = trazas

\* Halita, epsomita, caolinita

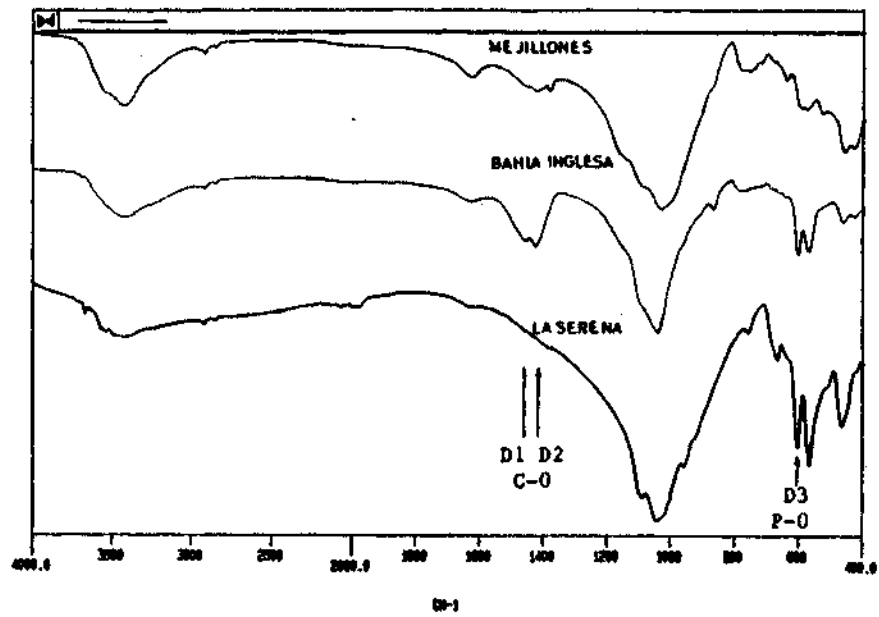


Figura 4. Espectros infrarrojos (FT-IR) de rocas fosfóricas nacionales: Mejillones, Bahía Inglesa y La Serena, exentas de carbonatos libres.

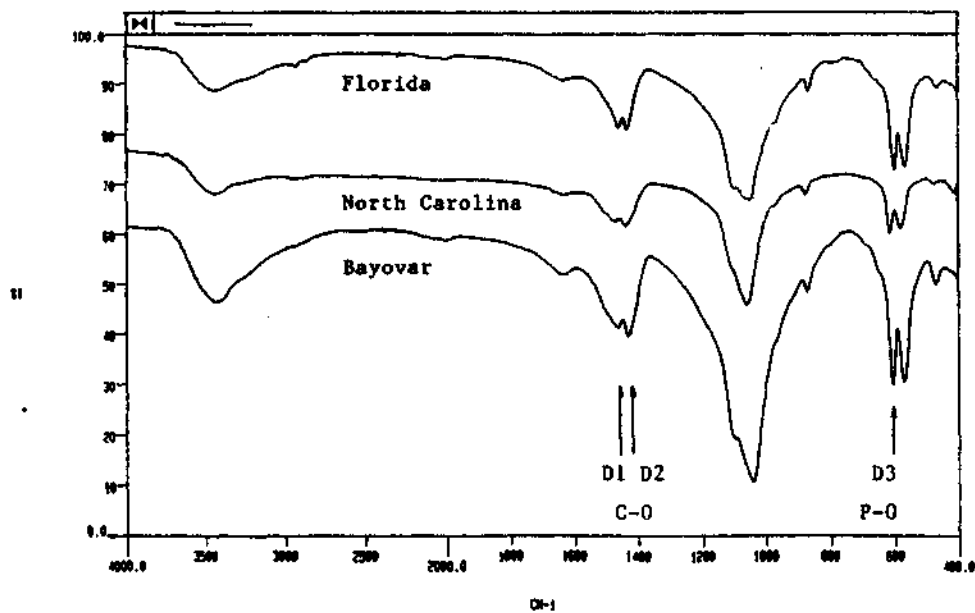


Figura 5. Espectros infrarrojos (FT-IR) de rocas fosfóricas extranjeras: Florida y North Carolina (EE.UU) y Bayovar (Perú), exentas de carbonatos libres.

demás rocas a niveles muy moderados. Es evidente que si las RF de La Serena y Mejillones fuesen sometidas a procesos químicos industriales, el elevado contenido de Cl podría inducir problemas.

Cuadro 3. Composición química elemental de las rocas fosfóricas

| Componente  | R o c a F o s f ó r i c a |            |           |            |         |         |
|---|---------------------------|------------|-----------|------------|---------|---------|
|   | La Serena                 | Mejillones | B.Inglesa | N.Carolina | Florida | Bayovar |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 33,0                      | 5,0        | 18,4      | 29,5       | 32,4    | 31,8    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,4                       | 12,2       | 5,7       | 0,4        | 1,1     | 0,85    |
| SiO <sub>2</sub>  | 9,0                       | 53,0       | 32,4      | 1,8        | 5,9     | 2,25    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1,4                       | 3,9        | 2,2       | 0,6        | 1,2     | 0,63    |
| CaO   | 46,5                      | 9,3        | 29,3      | 48,2       | 50,0    | 47,80   |
| MgO   | 3,34                      | 2,67       | 1,1       | 0,5        | 0,24    | 0,76    |
| Na <sub>2</sub> O   | 0,16                      | 3,94       | 2,2       | 1,2        | 0,46    | 1,74    |
| K <sub>2</sub> O  | 0,14                      | 1,44       | 1,2       | 0,1        | 0,13    |         |
| F   | 0,08                      | 0,40       | 1,35      | 3,2        | 3,60    | 2,11    |
| Cl  | 3,03                      | 0,93       | 0,20      |            | 0,02    |         |
| CO <sub>2</sub>   | 0,26                      | 0,88       | 2,59      |            | 9,0     |         |
| SO <sub>3</sub>   | 0,39                      | 1,32       | 1,00      |            | 0,99    | 0,10    |
| C   | 0,27                      | 0,20       | 0,12      | 2,0        | 0,29    |         |
| TiO <sub>2</sub>  |                           | 0,76       |           |            |         |         |
| CaO:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                     | 1,41                      | 1,86       | 1,59      | 1,63       | 1,54    | 1,50    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO | 0,16                      | 3,75       | 0,49      | 0,05       | 0,08    | 0,07    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   |                           |            |           |            |         |         |
| B.P.L.  | 72,6                      | 11,0       | 40,52     | 65,0       | 71,36   | 70,00   |

La relación CaO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 1,59 y 1,41 en las RF de Bahía Inglesa y La Serena es al-si estas rocas se consideraran para una eventual fabricación de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En la RF de Mejillones, esta relación es de 1,86, más elevadas que las anteriores, influyendo en este valor el menor contenido de fósforo.

El contenido de SiO<sub>2</sub> de la RF de Mejillones es muy elevado (53%) y está dado por el gran contenido de cuarzo y feldespato; en las otras rocas, el contenido de SiO<sub>2</sub> BAJA A 32,4% y 9% en las rocas de Bahía Inglesa y La Serena. En las RF extranjeras, el contenido de

SiO<sub>2</sub> baja considerablemente: 1,8%, 5,9%, y 2,25% para las rocas de N.Carolina, Florida y Bayovar respectivamente. Si aparte del elevado contenido de SiO<sub>2</sub> de la RF de Mejillones se agrega al elevado contenido de aluminio (12,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sodio (3,94% Na<sub>2</sub>O) y sobre todo, el bajo tenor de fósforo (5,0% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), la calidad fertilizante de esta roca disminuye considerablemente.

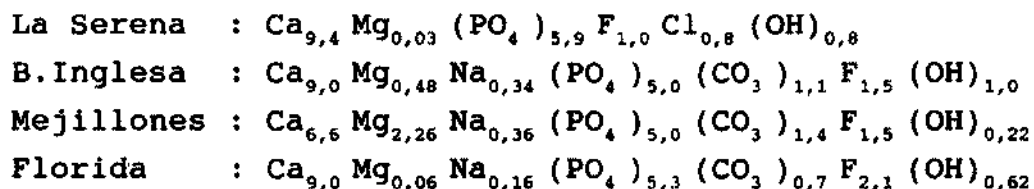
La relación (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO):P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la RF de Bahía Inglesa es de 0,49, considerablemente más elevado que el valor 0,12 que se estima ser el valor límite para las RF de grado ácido. Para las RF de La Serena y Mejillones esta relación es de 0,16 3,75 en tanto que para las RF de N. Carolina y Boyovar esta relación alcanza valores de 0,05, 0,08 y 0,07 respectivamente. Al igual que con el valor BPL (Bone Lime Phosphate), en la relación (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgO)/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> influye directamente el contenido de fósforo.

La composición de la apatita se determinó sólo para las RF nacionales y la RF de Florida, empleando para ello el método de MacClellan (1978) disolviendo las rocas con HCl 3N en calientes, con lo cual se minimiza la interferencia de los componentes accesorios como arcillas, feldespatos y otros. Los resultados se muestran en el Cuadro 4.

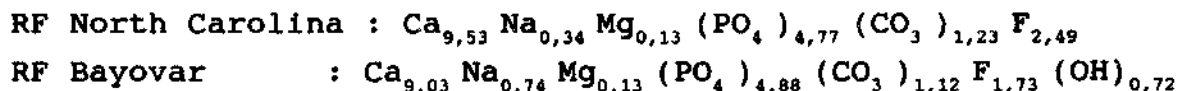
Cuadro 4. Composición química de las apatitas por tratamiento de las rocas fosfóricas con HCL 3N en calientes, según el método de McClellan (1978).

| COMPONENTE                    | APATITA   |            |            |         |
|-------------------------------|-----------|------------|------------|---------|
|                               | LA SERENA | MEJILLONES | B. INGLESA | FLORIDA |
|                               | (%)       | (%)        | (%)        | (%)     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 34,40     | 5,0        | 16,60      | 33,40   |
| CaO                           | 42,60     | 5,3        | 24,10      | 45,40   |
| F                             | 0,08      | 0,4        | 1,35       | 3,60    |
| MgO                           | 0,14      | 1,32       | 0,92       | 0,23    |
| CO <sub>2</sub>               | 0,26      | 0,88       | 2,33       | 3,00    |
| Na <sub>2</sub> O             | 0,05      | 0,16       | 0,50       | 0,34    |

Con estos datos se calcularon las formas empíricas aproximadas siguientes:



En base a la longitud del parámetro  $a$  de la celda unitaria de la carbonatoapatita, Hammond et al (1986) ha calculado la fórmula empírica de las apatitas de North Carolina y Bayovar, aplicando las ecuaciones de Khasawneh y Doll (1978), sobre la base de  $a = 9,322 \text{ \AA}$  y  $a = 9,337 \text{ \AA}$  para las RF de N. Carolina y Bayovar respectivamente. Estas fórmulas empíricas son las siguientes:



En base al contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de la RF original, los contenidos teóricos de apatita para las rocas fosfóricas estudiadas son las siguientes : (\*)

La Serena 80 %; Mejillones 13,0 %; Bahía Inglesa 47,0 %; Florida 80,0 %; North Carolina 75,0 %; Bayovar 79,0 %.

Para ello se admitió que el único componente fosfórico en la RF de La Serena era cloropatita y en las otras rocas fluorcarbonatoapatita.

#### Bone Lime Phosphate : BPL

El BPL es un valor que expresa el grado comercial que en fósforo tiene una roca fosfórica expresado como el porcentaje de fósforo tricálcico  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  y en igual a la expresión :  $\% \text{P}_2\text{O}_5 = 0,45 \times \% \text{BPL}$ . En las RF comerciales el BPL varia entre 60 y 83 %.



contenidos de  $P_2O_5$  de 30,2 % y 31,8 % respectivamente tienen un BPL de 66,5 y 70 %. La RF de Florida tiene el BPL más alto el que alcanza al 71,3 %. De las RF nacionales la única que cumple con estos valores es la RF de La Serena, con un BPL de un 72,6 %. Sin embargo, pese al buen valor BPL de esta roca, debido a que el componente fosfórico es clorapatita de origen ígneo/metamórfico, su reactividad es demasiado baja para que llegue a constituir una alternativa agrícola como fertilizante de uso directo. El valor de BPL puede verse en el Cuadro 3.

#### **Solubilidad de las Rocas Fosfóricas.**

Los valores de solubilidad de las rocas en diversos extractantes se muestran en el Cuadro 5 además de los contenidos de  $P_2O_5$ . En la determinación de los índices de solubilidad se considera el contenido de fósforo original de la roca. Por ejemplo, en el caso de RF de Mejillones, la extracción con ácido cítrico al 2% fue de 4,8 % de  $P_2O_5$  y como esta roca contiene 5,0 % de  $P_2O_5$ , el porcentaje de fósforo solubilizado llega al 96 % del  $P_2O_5$  total. Debe considerarse también que aunque el valor de pronóstico de reactividad más importante lo constituya la solubilidad en citrato- $NH_4$  neutro, es un valor no confiable si los contenidos de  $P_2O_5$  son inferiores a 20%, como ocurre con las RF de Mejillones y Bahía Inglesa.

-----

(\*) En base a la composición de la carbonato-fluorapatita  $Ca_{10}(PO_4)_5Co_3F_{1,5}(OH)_{0,5}$  de Staffel, Alemania, tarjeta 31-266 JCPDS (1981). Para la clorapatita de La Serena se usó la tarjeta 33.271 JCPDS, 1983, correspondiente a clorapatita sintética.

Cuadro 5. Índice de solubilidad de las rocas fosfóricas en diversos extractantes.

| ROCA FOSFORICA  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | INDICES DE SOLUBILIDAD (% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )* |                                 |      |                   |                   |
|-----------------|-------------------------------|--|---------------------------------|------|-------------------|-------------------|
|                 |                               | Ac. cítrico<br>2%  | citrato-NH <sub>4</sub><br>pH 7 | pH3  | Ac. acético<br>2M | Ac. fórmico<br>2% |
| La Serena       | 33,0                          | 20,0   | 1,0                             |      | 14,5              | 23,6              |
| Mejillones      | 5,0                           | 96,0   | 12,0                            |      | 56,0              | 78,0              |
| Bahia Inglesa   | 18,4                          | 49,0   | 29,3                            | 56,5 | 36,6              | 51,1              |
| Florida (EE.UU) | 32,4                          | 20,0   | 2,0                             |      | 14,8              | 24,1              |
| North Carolina  | 30,2                          | 53,1   | 22,3                            |      |                   | 86,3* *           |
| Bayovar         | 31,8                          | 47,0   | 18,5                            |      |                   | 73,1* *           |

\* Los índices de solubilidad se expresan como % del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total de la RF.

\*\* Datos de solubilidad según determinaciones de L.L. Hammond (1989)

Chien y Hammond (1978) consideran que un valor de solubilidad de 5,4% en citrato NH<sub>4</sub> a pH 7,0 o sobre 10% en ácido cítrico y citrato-NH<sub>4</sub> a pH 3,0 diferencia a las RF reactivas de las que no lo son. Según ese criterio, las RF de Bahía Inglesa y Mejillones están sobre los niveles señalados por Chien y Hammond, en tanto que la roca de La Serena no sería reactiva.

### CONCLUSIONES

El estudio de las RF de tres yacimientos de Chile-Bahía Inglesa, Mejillones y La Serena-revela que entre ellas existen diferencias importantes. En tanto el componente fosfórico de las RF de Mejillones y Bahía Inglesa en fluorcarbonato-apatita, con elevado reemplazo isomórfico de fosfato (PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>) por carbonato (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>) de alrededor del 20%, en la RF de La Serena hay predominio de clorapatita de muy baja reactividad. En las RF extranjeras, la especie fosfórica dominante es también carbonato-apatita, altamente reactiva, siendo la RF de Florida notoriamente menos reactiva que las rocas de Bayovar o N.Carolina.

La RF de Mejillones, particularmente reactiva, tiene un contenido de fósforo excesivamente bajo, 5%  $P_2O_5$ , lo que limita severamente su posibilidad de uso agrícola.

Sin duda, el yacimiento de Bahía Inglesa constituye el mayor potencial de recursos fosfatados que tiene Chile, tanto por sus reservas, alrededor de  $100 \times 10^6$  TM como por sus leyes, entre 7-20%  $P_2O_5$ . Son RF altamente reactivas y pese a su bajo contenido de  $P_2O_5$ , son comparables por su comportamiento a rocas de excelente calidad como las de Bayovar o North Carolina.

Desde el punto de vista agrícola debe considerarse que el abastecimiento de fósforo que puede proporcionar una roca fosfórica a los cultivos en función de su contenido en la roca, del grado de disolución, de las condiciones y propiedades del suelo y de las plantas. En el caso de las RF reactivas, la actividad de los iones  $H^+$  de los suelos ácidos es suficiente para acidular y liberar aniones  $H_2PO_4^-$ , y es por tal motivo que el uso de las RF en aplicación directa será más exitoso en suelos con pH inferiores a 6,0 y con un nivel de humedad adecuado, como lo son, por ejemplo, los suelos volcánicos del centro-sur de Chile. El clima puede ser también un factor limitante, lo que significa que la disolución de una roca se retardará en suelos que experimenten un período de sequía prolongado, como ocurre con los suelos de secano situados al norte de la VII Región.

Finalmente, el precio de venta de la RF, en comparación con el precio de la unidad de fósforo de los fertilizantes comerciales solubles, será el factor decisivo que determinará su uso y comercialización. El rendimiento comparativo de los cultivos conjuntamente con el precio que deba pagar el agricultor, constituirá el elemento de juicio definitivo sobre la conveniencia de uso de las rocas fosfóricas como fertilizantes de aplicación directa.

## LITERATURA CITADA

- AOAC. 1984. Methods of analysis of the AOAC (Ed. by S. Williams). 14th Edition, Arlington, USA. Fertilizers:8-34.
- CATHCART, J.B. 1980. The phosphate industry of the United States. Chapter 2:19-41. In: The Role of phosphorous in Agriculture (Ed. F.E. Khasawneh; E.C. Sample and E.J. Kamprath). ASA. CSSA SSSA. Madison, Wisc. USA.
- CHIEN, S.H., and HAMMOND, L.L. 1978. A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potential of phosphate rocks for direct application. Soil Sci. Soc. Am. J. 42:935-939.
- GUARACHI, P.L. 1989. Diagnóstico de la minería no-metálica de Chile. 2da Ed. INTEC/CORFO. 503p.
- HAMMOND, L.L., CHIEN, S.H. and Mokuwunye, A.U. 1986. Agronomic value of unacidulated and partially acidulated phosphate rocks indigenous to the tropics. In: Advances in Agronomy, Vol. 40: 89-140. Academic Press, Inc. N.York.
- HAMMOND, L.L. 1989. Use of reactive Carolina phosphate rock as a fertilizer for food crops on acid soils. Seminar on "Direct use of phosphate for production of economic crops". Soil and Fertilizer Society of Thailand, Bangkok. 15pp. Mimeograph.
- INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER, I.F.D.C. 1984. Characterization and beneficiation studies of phosphate rock from Bahia Inglesa, Chile. International Fertilizer Development Center. Muscle Shoals, Alabama (USA). For CORFO, Chile. 15p.

JOINT COMITEE POWDER DIFFRACTION STANDARDS, JCPDS. 1983. Powder Diffrraction File. Inorganic Phases. Alphabetica Index. International Centre for Diffraction Data. JCPDS. Park Lane, Swasthmore, USA. 1023 p.

JOHN, K.M.1970. Colorimetric determination of phosphosrous in soil and plant material with ascorbic acid. Soil Science 109:214-220.

KHASAWNEH, F.E., and Doll, E.C. 1978. The use of phosphate rocks for direct application to soils. Advance in Agronomy 30:159-206.

MCCLEALLAN, G.H, and Gremillion, L.R. 1980. Rvaluation of phosphatic raw materials: 43-79.In: The role of phosphorous in agriculture (Ed.F.E.Khasa wneh; E.C.Sample and E.J.Kampreth). ASA, CSSA & SSSA.Madison,Wisc.USA.

OSSES,L. 1987. Exploración geológica de rocas fosfóricas sedimentarias (Fosforitas) en Chile. Minería Chilena 72: 69-79.

PERALTA,M. 1976. Clasificación y Conservación de Suelos. Servicio Agrícola y Ganadero (SAG). Depto. de Comunicación. 337p.

PRUDEN,G. and KING, H.G. 1969. A scheme of semimicro analysis for the major elements in clay minerals based of mofication to conventional methods of silicate analysis. Clay Minerals 8: 1-13.

RIZO-PATRON A, 1972. Rol de los fosfatos peruanos en la cuenca del Pacífico. XII. Convención de Minería. Lima Perú: Abril, 1972. Comisión Especial de Mayovar: Prognosis hasta el año 2000. Complejo Industrial Bayovar. 32p.

- ROJAS, C.W. 1988. Fertilizantes : Consumo y producción en Chile. Próxima Década, 67:26-29.
- SADZAWKA, M.A., SEPULVEDA, G. y BESOIAN, E. 1982. Isotermas de adsorción de fosfato. Informe Anual. Proyecto de Suelos Volcánicos. Fondo de Investigaciones Agropecuarias, FIA. 43p. (Mimeo.).
- SILVERMAN, S.R., FUYAT, R. and WEISER, J.D. 1952. Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. Am. Mineralogist 37: 211-222.
- VALDEBENITOS, S. 1985. Caracterización de apatitas de la IV Región y sus posibilidades de uso fertilizante en suelos volcánicos de Chile. Universidad de Chile. Fac. de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. 79p. (Tesis para optar al título de Químico).
- VILA, T. 1953. Recursos no-metálicos de Chile. CORFO. Ed. Universitaria.