

# ROCAS FOSFORICAS NACIONALES. I. CARACTERIZACION MINERALOGICA Y QUIMICA<sup>1</sup>

## Phosphoric rocks of Chile. I. Mineralogical and chemical characterization

Eduardo Besoain M.<sup>2</sup>, Gloria Sepúlveda W.<sup>2</sup> y Rosa Molina M.<sup>2</sup>

### SUMMARY

From the principal phosphate field of Chile, i.e. Mejillones (23°06'S; 70°27'W), Bahía Inglesa (27°04'S; 70°49'W) and La Serena (30°20'S; 71°22'W) representative samples were characterized chemically and mineralogically in order to evaluate its suitability for direct application. The phosphoric constituent of rocks from Mejillones and Bahía Inglesa is carbonate-fluorapatite including accessory minerals. Apatites from both places of sedimentary marine origin have a high degree of isomorphic substitution of phosphate by carbonate. The phosphoric constituent of the rock from La Serena is dominantly chlorapatite of igneous/metamorphic origin, including hydroxyapatite and other accessory minerals.

Chemical composition of the rocks is variable; the content of  $P_2O_5$  reaches 33.0%, 18.4% and 5.0% in rocks of La Serena, Bahía Inglesa and Mejillones respectively. Solubility index indicate that rocks from Bahía Inglesa and Mejillones are highly reactives, but not the one of La Serena, which shows a very low reactivity degree.

Chemical composition and reactivity qualify the phosphoric rock of Bahía Inglesa as a very reactive phosphorite, with evident potential fertility capacity. In reference to the rock of Mejillones although its high reactivity, the low contents of  $P_2O_5$ , about 5%, limited the use of the rock. The rock of La Serena has not option of direct application.

Phosphoric rocks could be an interesting option of fertilizer use for Chilean soils, particularly for volcanic ash soils with pH below 6.0.

**Key words:** phosphoric rocks, mineralogy, chemical composition, direct application.

### INTRODUCCION

Para satisfacer sus requerimientos agrícolas, Chile importa fertilizantes fosfatados por un valor superior a los US\$60 millones anuales (Rojas, 1988). El mayor uso de estos fertilizantes se efectúa en suelos volcánicos (Andisoles, Entisoles, Ultisoles) de la zona central-sur del país. Estos suelos comprenden alrededor del 55% de la superficie arable del país, la que, según Peralta (1976), llega a 5.400.000 ha. La necesidad de fósforo en los suelos no volcánicos de la zona central y norte de Chile es mucho más reducida. La retención de P en los Andisoles, medida en el laboratorio, supera usualmente el 90% (Sadzawka, Sepúlveda y Besoain, 1982) y como la disponibilidad

de P de estos suelos es limitada, resulta indispensable la fertilización fosfórica para obtener producciones satisfactorias. Esta dependencia del fósforo de una parte importante de la agricultura chilena ha motivado la búsqueda de alternativas que puedan disminuir los costos y optimizar la eficiencia de los fertilizantes; una de ellas ha considerado la opción de uso de las rocas fosfóricas (RF) para su aplicación ya sea en forma directa, aciduladas o concentradas.

Las RF constituyen el medio más simple de suministro de P al suelo y es por ello que en los últimos años se ha puesto atención en estos recursos que resultan más económicos por unidad de P aplicada. Debido a que Chile posee algunos yacimientos de fosforita de cierta importancia, los estudios de validación agronómica de las RF adquieren indudable interés económico y tecnológico.

Aparte de su costo unitario más bajo, las RF pueden ser excelentes fertilizantes en suelos ácidos y, además, potenciales fertilizantes de entrega lenta, circunstancia

<sup>1</sup>Recepción de originales: 26 de enero de 1990.

Proyecto Economía del fósforo en suelos volcánicos, VIII-X Región (1987-90). Financiado por el Fondo de Investigaciones Agropecuarias (FIA). Se agradece al señor Aníbal Gajardo, del Depto. de Geología, Universidad de Chile, la revisión y crítica de este trabajo.

<sup>2</sup>Estación Experimental La Platina (INIA), Casilla 439, Correo 3, Santiago, Chile.

que posibilita el abastecimiento sostenido de P en el tiempo. Esta última cualidad resulta ser muy interesante para los suelos volcánicos alofánicos.

El uso fertilizante de las rocas fosfóricas (RF) depende de las características químicas y físicas de las rocas, del tipo de cultivo y de propiedades como la mineralogía, el pH, el contenido de Ca, la disponibilidad y capacidad de adsorción de P de los suelos. El balance de estos factores, determina finalmente, el uso exitoso de las RF. Resulta, entonces, importante conocer con precisión la composición y propiedades de las rocas y los suelos, comprobar su efecto mediante ensayos de invernadero y campo y así poder formular un pronóstico realista de su aplicabilidad agrícola.

En Chile, el uso de las RF como fertilizante se conoce desde hace algunas décadas, pese a lo cual, los estudios sistemáticos son relativamente recientes. Letelier (1957) y Goic (1967) evaluaron la RF de Gafsa y demostraron que en cultivos anuales, en suelos de la X Región, el comportamiento de éstas era inferior al de los fertilizantes fosfatados solubles, pero en las praderas se comparaba con ellos. Fernández y Ruíz (1982) ensayaron un concentrado fosfórico de la RF de Mejillones (CFM = 21-22% de  $P_2O_5$ ) en suelos volcánicos del centro-sur y en suelos no volcánicos de la zona central de Chile. Demostraron que el CFM era mejor que el superfosfato triple (SFT) en la producción de materia seca, en la absorción de P por las plantas y en la eficiencia de uso en los suelos volcánicos, en tanto que en los suelos no volcánicos, con pH alrededor de 7,0, la respuesta del CFM era baja o nula. Posteriormente, Rodríguez y Avila (1985) evaluaron las RF de Caldera y Mejillones en suelos volcánicos de la X Región, demostrando que eran reactivas y adecuadas para ser usadas en forma directa o parcialmente aciduladas.

El Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA), ha abordado el estudio sobre rocas fosfóricas a través de dos Proyectos financiados por el Fondo de Investigaciones Agropecuarias (FIA). En el primero, Proyecto de Suelos Volcánicos (1981-1986), se ensayó principalmente RF de La Serena, y los resultados obtenidos fueron negativos o contradictorios; sin embargo, algunos ensayos efectuados con RF de Mejillones, dieron respuestas satisfactorias. En el segundo, Proyecto de Economía del Fósforo (1987-1990), los estudios se centraron en las RF de Mejillones y Bahía Inglesa, con el propósito de caracterizarlas, determinar los factores de suelos que influyen su comportamiento, desarrollar tecnologías capaces de mejorar el uso de las rocas y determinar su eficiencia agronómica relativa comparándolas con fuentes fosfatadas solubles.

Este trabajo se refiere a aspectos de caracterización, esto es, la determinación de la composición mineralógica, el comportamiento químico y las propiedades de RF de tres yacimientos del país; su objetivo es comprobar si las rocas tienen potencialidad para ser usadas directamente en agricultura.

## MATERIALES Y METODOS

### Rocas fosfóricas utilizadas

La Figura 1 muestra la distribución de los principales yacimientos de rocas fosfóricas de Chile.

La RF de Bahía Inglesa corresponde a un depósito situado en las proximidades de Caldera, Calderilla y Bahía Inglesa, a 72 km al noroeste de Copiapó. Es una fosforita de origen sedimentario marino, de edad terciaria superior, que contiene una elevada cantidad de restos fósiles de cetáceos y dientes de selaquios. Se trata de un yacimiento importante para Chile, con una reserva superior a 100 millones de ton métricas y leyes variables entre 7 y 20% de  $P_2O_5$ . El mineral contiene, además, entre 20 y 61 ppm de uranio. El banco fosfático está constituido por oolitos fosfóricos en una matriz estéril; tiene un espesor medio de 0,5 m y cubre una superficie aproximada de 15 km<sup>2</sup> (Osses, 1987). De este yacimiento se estudiaron cinco muestras representativas.

La RF de Mejillones corresponde al yacimiento llamado Fosinige, situado en las cercanías de Antofagasta. Se trata de una formación sedimentaria marina de aguas tranquilas, de carbonato-apatita y colofano, con leyes entre 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 constituida por areniscas, limolitas y bancos de lumaquelas. Los niveles de fosfato se concentran en los primeros 40 cm de profundidad y las reservas alcanzan 56 millones de ton métricas, aproximadamente (Guarachi, 1989). De este yacimiento se estudiaron dos muestras representativas.

La RF de La Serena está representada por depósitos localizados en una extensa faja de más de 300 km, desde Vallenar hasta al sur de Coquimbo, entre la III y IV Región. Se trata de depósitos lentiformes, veteados e irregulares, dispuestos en franjas alargadas, con leyes variables entre 4 y 22% de  $P_2O_5$ , asociado a rocas ígneas y metamórficas y relacionado a la intrusión de plutones graníticos del Cretácico superior-Terciario inferior. Genéticamente, los depósitos se asocian a yacimientos de hierro del metamorfismo de contacto del Cretácico superior (Guarachi, 1989) y a minerales metamórficos como anfíbola, granate y muscovita (Vila, 1953). Las dimensiones de los cuerpos son modestas

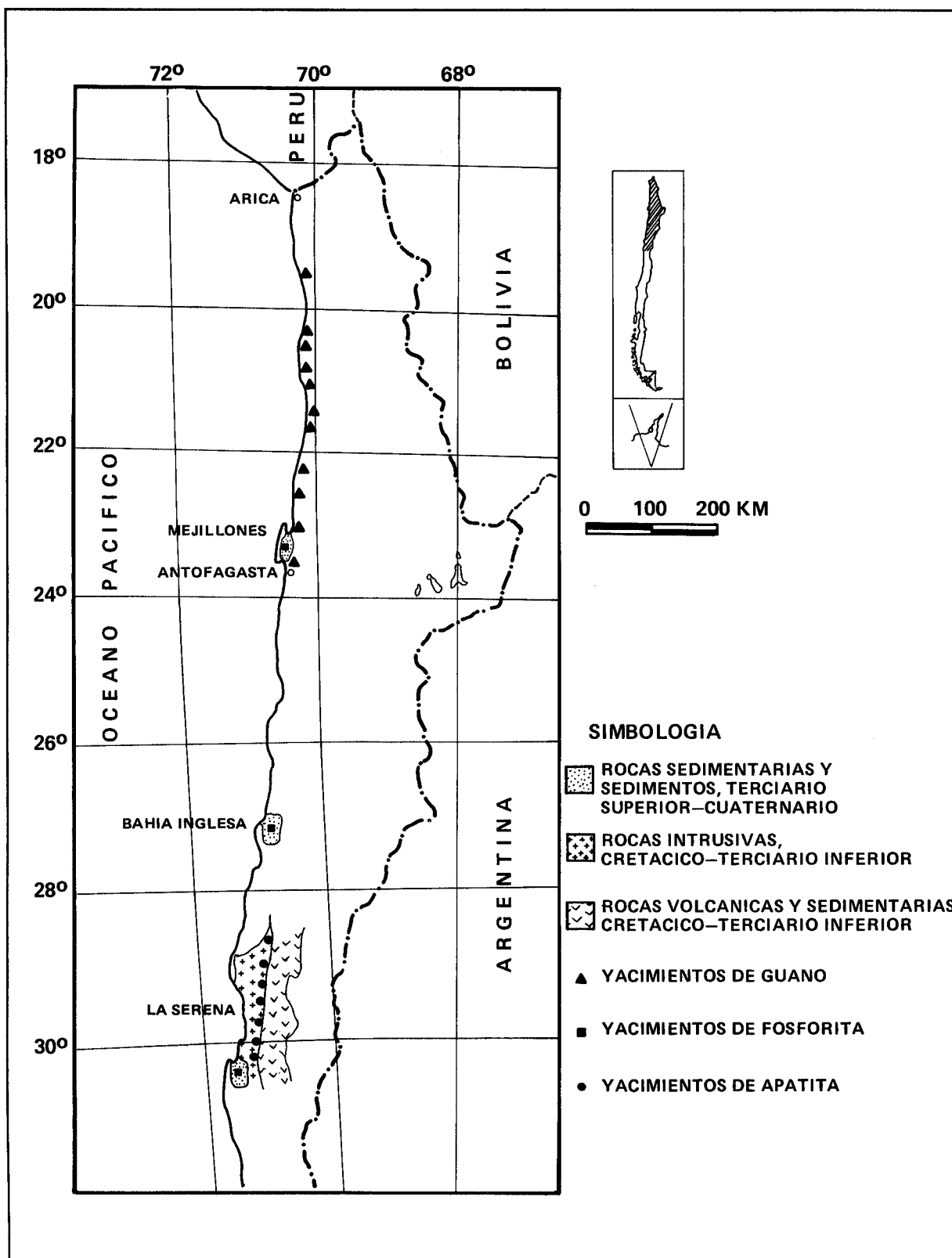


FIGURA 1. Distribución de los principales yacimientos de rocas fosfóricas en Chile. Diagnóstico de la minería no-metálica de Chile. CORFO, 1989.

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

y la explotación rudimentaria: de los mismos trozos se separan manualmente componentes accesorios silíceos o férricos, lográndose concentraciones que alcanzan 30 a 35% de  $P_2O_5$ . De esta formación se estudiaron seis muestras (Don Jote; Berenguela 1 y 2; Elisa; Aurora), pero el énfasis fue puesto en muestras del yacimiento Gilda IV, que se presenta en este trabajo. No se conoce con precisión a cuanto ascienden las reservas de estos depósitos, pero se estima que podrían alcanzar a 4 millones de toneladas métricas, con leyes de 12-30% de  $P_2O_5$  (Guarachi, 1989).

La RF de Tampa, fue utilizada como estándar de comparación. Esta roca proviene de un gran yacimiento de fosforita, en parte residual y transportado, situado en Tampa, Florida, Estados Unidos. En Chile, esta RF se usa para la confección del superfosfato normal.

### Análisis mineralógico y cristalográfico

**Difracción de rayos X.** Se usó un difractor automático con sistema PHA (Pulse High Analyzer), bajo las condiciones siguientes: tensión, 30 KV; corriente 20 mA radiación  $K\alpha$ -Cu; ranuras de  $1^\circ$ ; 0,5 y  $1^\circ$  filtro de Ni; velocidad,  $2^\circ \theta/\text{min}$ . Las muestras se molieron bajo 100 mesh, registrándose diagramas de la muestra total como polvo al azar, entre  $3$  y  $55^\circ (2\theta)$ . Una serie paralela se analizó luego de eliminar carbonatos mediante reactivos de Silverman (Silverman, Fukat y Weiser, 1952). El contenido de carbonatos libres se determinó mediante calcímetro, comparando las muestras con aquellas tratadas con el reactivo de Silverman; los otros componentes fueron semicuantificados por la intensidad de los máximos de difracción, expresándose en base a índices de frecuencia.

### Análisis químico elemental (AQE)

Este análisis se llevó a cabo mediante el método de Pruden y King (1969), que implica una etapa de fusión con NaOH para determinar sílice ( $SiO_2$ ) y otra de digestión con una mezcla de  $H_2SO_4 + HF$ , para determinar en solución los elementos P, Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Mn. Con este análisis, sin embargo, no se logra precisar la composición de la apatita. En efecto, en las carbonato-apatitas, la diadocia  $PO_4/CO_3$  determina un desbalance electrostático que es parcialmente corregido por sustitución 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 de Ca se hace por Na, Mg y  $K^+$  y corresponde a una sustitución sistemática. Ya que en las RF estos elementos existen en componentes accesorios a la apatita, la composición de ésta no se puede conocer si no se aíslan sus 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, método de Pruden y King y disolución con HCl, el P se determinó por el método de John (1970).

### Disolución de las rocas fosfóricas

Se determinó la solubilidad de las RF tamizadas bajo 100 mesh en soluciones extractantes, como ácido cítrico al 2%, citrato- $NH_4$  a pH 7,0 y 3,0, ácido acético 2M y ácido fórmico al 2%, lo que constituye una primera aproximación para predecir la reactividad química. En estas determinaciones se usó la metodología del AOAC (1984).

### Fotometría infrarroja

Aparte de la identificación de componentes, el espectro infrarrojo (IR) de una carbonato apatita permite conocer razonablemente el grado de sustitución isomórfica de fosfato ( $PO_4^{-3}$ ) por carbonato ( $CO_3^{-2}$ ) mediante el llamado "índice de  $CO_2$ ". Para ello, las RF fueron previamente tratadas con reactivo de Silverman a fin de eliminar los carbonatos libres. Con la roca así tratada, se prepararon pastillas de KBr con una relación sal: muestra de 300:1, comprimidos a 10.000  $kg/cm^2$  *in vacuo*; las determinaciones se efectuaron con un espectrofotómetro IR (FT-IR) en el rango 4.000-400  $cm^{-1}$ .

El "índice de  $CO_2$ ", 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  $CO_3/PO_4$ , independiente de la concentración de la apatita. La absorción C-O, es el promedio de las intensidades de las bandas a 1.453 y 1.420  $cm^{-1}$  (bandas  $D_1$  y  $D_2$ , respectivamente), medidas desde la base a 1.800  $cm^{-1}$ . La intensidad de absorción del enlace P-O (Banda  $D_3$ ), común a todas las apatitas, se mide a 602  $cm^{-1}$ , situándose la base a 700  $cm^{-1}$ . El índice  $CO_2$  viene dado, en consecuencia, por la ecuación:

$$\text{Índice } CO_2 = 0,5 (D_1 + D_2)/D_3$$

El índice de  $CO_2$  se correlaciona directamente con la dimensión  $a_0$  de la celda unitaria de la carbonato apatita y a través de ese parámetro con la relación molar  $CO_3/PO_4$  (McClellan y Gremillion, 1980).

## RESULTADOS

### Difracción de Rayos X

El difractograma de la RF de La Serena (Gilda IV) (Figura 2a), muestra preponderantemente reflexiones de clorapatita  $Ca_5(PO_4)_3Cl$ : 3,43; 2,86; 2,78; 2,77Å;

2,63; 2,315; 2,311; 2,05; 1,96Å; etc... Simultáneamente se aprecian también líneas de hidroxilapatita  $Ca_5(PO_4)_3(OH,Cl,F)$  a 2,77; 2,63; 1,95; 1,84; 1,81Å... de calcita (3,04Å) y un anfíbol (8,4; 3,13; 2,73Å) probablemente tremolita. Se presume, además, la presencia de un caolín (7,4Å).

En referencia a la apatita de esta muestra (Gilda IV), Valdebenito (1986) sugirió que se trataba de una clorhidroxilapatita. Esta especie se ha encontrado sólo en dientes y huesos fósiles y como componente minoritario del esmalte de dientes de vertebrados contemporáneos. La presencia de clorhidroxilapatita en un yacimiento de cierta magnitud constituiría un hecho singular, ya que es una especie que aún no figura en el índice de fases inorgánicas del Joint Committee for Diffraction Standards (JCPDS, 1984). Valdebenito (1986) determinó la celda unitaria de esa clorhidroxilapatita refinando las distancias interplanares ( $d_{obs}$ ) obtenidas por difracción de rayos X por el método de los mínimos cuadrados. Las características cristalográficas eran los siguientes: Sistema cristalino: hexagonal; grupo espacial:  $p6\ 3/m$ ;  $a_o = 9,5015\text{Å}$ ;  $b_o = 9,5015\text{Å}$ ;  $c_o = 6,8749\text{Å}$ ;  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 120,00^\circ$ ; volumen de la celda  $537,5\text{Å}^3$ . En esta apatita, la sustitución de  $OH^-$  por  $Cl^-$  alcanzaba al 70%.

**Roca fosfórica de Mejillones.** El difractograma (Figura 2b) indica que el componente fosfórico está constituido por carbonato-fluorapatita  $Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1,5}(OH)_{0,5}$  en baja proporción, como lo señalan las pobres reflexiones a 3,43; 3,04; 2,85; 2,79; 2,77; 2,69Å... Entre los minerales acompañantes se encuentra cuarzo (4,27; 3,34; 2,45; 1,93; 1,88Å...), plagioclasa (3,18; 3,20; 3,13Å...), biotita (10,048; 5,0; 3,33Å...), calcita (3,02; 2,45; 2,28Å), anfíbol actinolita (8,42Å), yeso (7,6Å), ilmenita (2,53Å), siendo además probable la presencia de clorita (14; 4,72Å) y nahcolita (2,97Å). El difractograma de la misma muestra exenta de carbonatos libres (no se muestra) presenta una intensificación de las reflexiones excepto aquellas de la calcita/nahcolita que desaparecen.

**Roca fosfórica de Bahía Inglesa.** El difractograma (Figura 2c) muestra que el componente fosfórico, como en la RF de Mejillones, corresponde a una carbonato fluorapatita, como lo indican las reflexiones específicas a 3,43; 3,05; 2,79; 2,69; 2,62; 2,24; 1,93; 1,88Å... Entre los minerales acompañantes, se encuentran cuarzo, albita, calcita, trazas de un anfíbol y probablemente una pequeña cantidad de caolín, por ejemplo, haloisita-7Å en baja proporción (7,4; 3,4Å...). El difractograma de esta roca sin carbonatos libres (no se muestra), exhibe una mayor exaltación de las reflexiones, sin mayores diferencias con la muestra total.

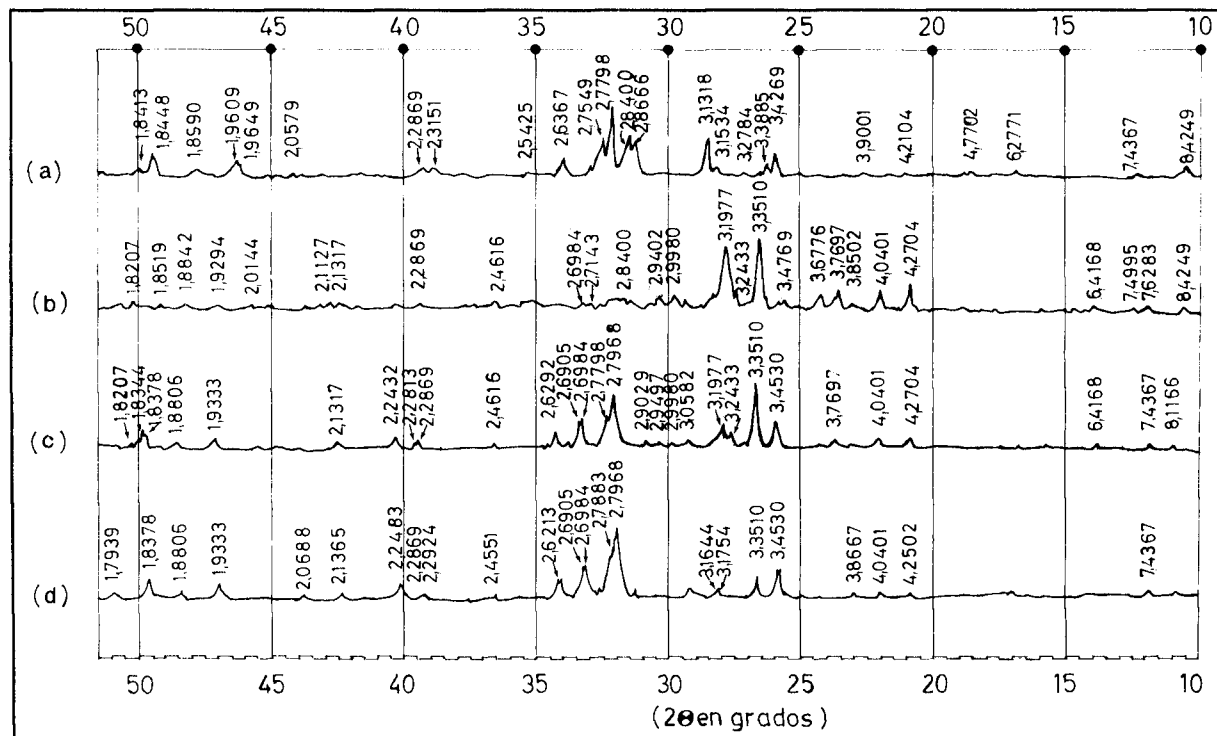
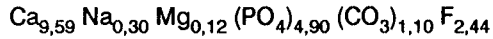


FIGURA 2. Difractogramas de las rocas fosfóricas: (a) La Serena, (b) Mejillones, (c) Bahía Inglesa, (d) Florida (Tampa), EE.UU. Muestras exentas de carbonatos libres, extraídos por el procedimiento de Silverman.

FIGURE 2. X-ray diffraction patterns of phosphoric rocks: (a) La Serena, (b) Mejillones, (c) Bahía Inglesa, (d) Florida (Tampa), EE.UU. Samples without free carbonates, according Silverman procedure.

Un estudio de caracterización efectuados por el IFDC (1984), en muestras de RF de Bahía Inglesa, definió para la carbonatofluorapatita una celda unitaria con los siguientes parámetros cristalinicos:  $a_0 = 9,328 + 0,001\text{Å}$ ;  $c_0 = 6,887 + 0,001\text{Å}$ , cuya fórmula empírica es:



con un contenido teórico de 36,68% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (16,13% de P), una relación  $\text{CO}_3/\text{PO}_4$  de 0,224. Esta fórmula es ligeramente diferente de aquella calculada en este trabajo (Cuadro 4).

**Roca fosfórica de Tampa, Florida (EE.UU.).** El difractograma de esta roca (Figura 2d), indica que el componente principal es también carbonato fluorapatita,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5 \text{CO}_3\text{F}_{15} (\text{OH})_{0,5}$  (3,45; 3,17; 2,79Å...), similar a las apatitas de Mejillones y Bahía Inglesa. Entre los minerales acompañantes, se detectó algo de cuarzo, calcita y trazas de caolín.

El Cuadro 1 resume la composición mineralógica de las diferentes rocas fosfóricas estudiadas.

#### Espectrofotometría infrarroja (FT-IR)

El espectro FT-IR de la roca fosfórica de La Serena, Gilda IV (Figura 3), exhibe 14 bandas de absorción. De éstas, aquellas a 568, 605, 465, 1090 y 1.042, 957, 920 y 760  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones "stretching" del anión ortofosfato  $\text{PO}_4^{3-}$ , en tanto que las bandas a 3.770, 3.676 y 3.432  $\text{cm}^{-1}$  son propias de vibración de grupos OH y se trata de una clorapatita. Las otras bandas corresponden a vibraciones "stretching" o "bending" Si-O u Si-O-Si, propias de componentes silícicos.

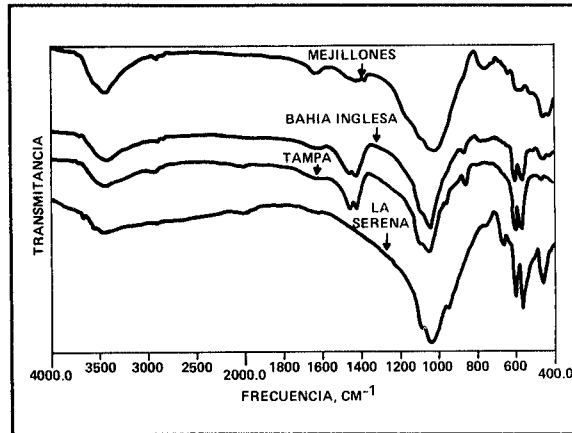


FIGURA 3. Espectros de absorción infrarroja (FT-IR) de rocas fosfóricas nacionales seleccionadas de los yacimientos de Mejillones, Bahía Inglesa y La Serena, además de una fosforita de Florida (Tampa), EE.UU. Los carbonatos libres se extrajeron mediante el reactivo de Silverman.

FIGURE 3. Infrared absorption spectra (FT-IR) of selected native phosphoric rocks from deposits of Mejillones, Bahía Inglesa and La Serena including a sample from Florida, Tampa, EE.UU. Free carbonates were extracted by means of Silverman procedure.

El espectro FT-IR de la roca fosfórica de Mejillones (Figura 3), muestra 17 bandas a 3.770, 3.432, 2.925, 2.855, 1.634, 1.428, 1.385, 1.036, 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 1.453 y 1.428  $\text{cm}^{-1}$ , pero característico de las carbonato-apatitas. La banda del enlace P-O a 602  $\text{cm}^{-1}$ , por el contrario, es común a todas las apatitas. Las otras bandas son propias de silicatos o cuarzo, abundantes en esta muestra.

### CUADRO 1. Composición mineralógica de las rocas fosfóricas

TABLE 1. Mineralogical composition of the phosphoric rocks

Componente	Roca fosfórica			
	La Serena	Mejillones	B. Inglesa	Tampa (EE.UU.)
Carbonato apatita		+++	+++++	+++++
Clorapatita	+++++			
Hidroxiapatita	+			
Cuarzo	tr	+++	++	++
Plagioclasa	-	+++++	++	++
Biotita	-	+		tr
Anfibol	++	+	tr	tr
Clorita		+		
Yeso	+	+		
Ilmenita		+		
Calcita	+	+	+	+
Otros*	+	+	+	+

Coefficientes de frecuencia: +++++ dominante; ++++ abundante; +++ común; ++ presente; + raro o escaso.

\*Halita, epsomita, caolín.

tr: Trazas.

El espectro FT-IR de la roca fosfórica de Bahía Inglesa (Figura 3), presenta 23 bandas de absorción. Destaca el doblete muy acusado del enlace C-O a 1.461 y 1.429  $\text{cm}^{-1}$ , diversas bandas de silicatos a 1.100, 1.044 y el doblete P-O a 607 - 573  $\text{cm}^{-1}$ , propios de la carbonato-apatita.

El espectro FT-IR de la roca fosfórica de Tampa, Florida, presenta 26 bandas y es muy parecido a las rocas de Bahía Inglesa y Mejillones, siendo coincidentes la mayoría de las bandas que identifican la carbonato-apatita.

Exceptuando la RF Gilda IV de La Serena (clorapatita), con los espectros de las otras rocas (carbonato-apatita), se intentó calcular el grado de sustitución isomórfica de  $\text{PO}_4^-$  por  $\text{CO}_3$ . Primeramente, se determinó el "índice de  $\text{CO}_2$ " (Cuadro 2), según las relaciones de intensidad de las bandas de absorción de los enlaces C-O a 1.453 y 1.420  $\text{cm}^{-1}$  y P-O a 602  $\text{cm}^{-1}$ . Luego, los valores del "índice de  $\text{CO}_2$ ", se correlacionaron con la longitud del eje  $a_0$  (Mc Clellan y Gremillion, 1980) que, para las carbonato-apatitas de Bahía Inglesa, Mejillones y Tampa, dan valores de  $a_0$  de 9,328; 9,336 y 9,333Å, respectivamente. Con esos parámetros así obtenidos, se obtuvo la relación molar  $\text{CO}_3:\text{PO}_4$ , usando la ecuación de McClellan y Lehr (1969) que, para estas mismas muestras, alcanzan valores de 0,23; 0,18 y 0,20, respectivamente, y que indican el grado de sustitución isomórfica de  $\text{PO}_4$  por  $\text{CO}_3$ .

aplicación directa de las RF a Andosoles del sur de Chile. El Al es justamente el elemento que determina, en gran medida, la retención del fósforo por los suelos, ya sea en forma directa, si forma parte de una red alofánica, o indirecta cuando forma puentes entre los aniones  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  y componentes húmicos. Sin embargo, como en las RF, gran parte del Al se encuentra formando parte de los feldespatos, arcillas y escasos minerales ferromagnéticos asociados, su peligrosidad potencial es muy baja.

El Cl presenta niveles de 0,93 y 0,2% en las RF de Mejillones y Bahía Inglesa, respectivamente, una cifra elevada que podría inducir problemas si las RF se sometiesen a procesos químicos.

Por otra parte, la relación  $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$  de 1,59 y 1,41, en las RF de Bahía Inglesa y La Serena, respectivamente, es alta si estas rocas se consideran para la fabricación de ácido fosfórico. En la roca de Mejillones, esta relación es de 1,86, más alta que en las restantes, influyendo directamente en este valor el bajo contenido de fósforo.

El contenido de  $\text{SiO}_2$  en la RF de Mejillones, dado por el cuarzo y feldespatos, es muy elevado (53%), comparado con las RF de Bahía Inglesa (32,4%), La Serena (9%) y Tampa (5,9%). Si a ello se agrega el contenido de aluminio (12,2% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y sodio (3,9% de  $\text{Na}_2\text{O}$ ) y sobre todo el bajo contenido de fósforo (5,0% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), la calidad fertilizante de la roca de Mejillones disminuye.

**CUADRO 2. Relaciones de intensidad entre las bandas de absorción C-O y P-O del espectro FT-IR, el índice de  $\text{CO}_2$ , la relación  $\text{CO}_3:\text{PO}_4$  y la longitud de la distancia  $a_0$  de la celda elemental de apatita**

**TABLE 2. Intensity relationship between the absorption bands C-O and P-O, "CO<sub>2</sub> index", the mole ration  $\text{CO}_3:\text{PO}_4$  and the length of the  $a_0$  axis of the elemental cell of apatite**

Roca fosfórica	Bandas de absorción			Índice de $\text{CO}_2$ ( $D_1 + D_2$ ) x 0,5 $D_3$	Relación long.	
	$D_1$ ; C-O (1.453 $\text{cm}^{-1}$ )	$D_2$ ; C-O (1.420 $\text{cm}^{-1}$ )	$D_3$ ; P-O (602 $\text{cm}^{-1}$ )		$\text{CO}_3:\text{PO}_4$	Eje $a_0$ (Å)
Bahía Inglesa	5,8	6,2	7,2	0,83	0,23	9,328
Mejillones	4,0	4,5	6,0	0,71	0,18	9,336
Tampa	7,4	7,7	9,7	0,77	0,20	9,333

### Composición química elemental

El mayor contenido de fósforo lo exhibe la RF de La Serena, con 33,0% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , seguido por la de Bahía Inglesa, con 18,4%, y Mejillones, con sólo 5,0% (Cuadro 3); por su parte, la roca de Tampa contiene 32,4% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El mayor contenido de aluminio se encuentra en las RF de Mejillones y Bahía Inglesa con 12,2 y 5,7%, respectivamente. El aluminio es un elemento potencialmente perjudicial, si se considera la

La relación  $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}):\text{P}_2\text{O}_5$  en las RF de Bahía Inglesa alcanza un valor medio de 0,49, que es considerablemente más elevado que el valor 0,12, que se estima como el límite para las RF de grado ácido. Para las RF de La Serena, Mejillones y Tampa, la relación es de 0,16; 3,75 y 0,08, respectivamente. Como en el caso del valor Bone Lime Phosphate (BPL), en la última relación, influye directamente el contenido de fósforo.

**CUADRO 3. Composición química elemental de las rocas fosfóricas****TABLE 3. Chemical composition of phosphoric rocks**

Componente	Roca fosfórica			
	La Serena	Mejillones	Bahía Inglesa	Tampa (EE.UU.)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	33,0	5,0	18,4	32,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	12,2	5,7	1,1
SiO <sub>2</sub>	9,0	53,0	32,4	5,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	3,9	2,2	1,2
CaO	46,5	9,3	29,3	50,0
MgO	3,3	42,6	71,1	0,24
Na <sub>2</sub> O	0,1	63,9	42,2	0,46
K <sub>2</sub> O	0,1	41,4	41,2	0,13
F <sup>-</sup>	0,08	0,40	1,35	3,60
Cl <sup>-</sup>	3,03	0,93	0,20	0,02
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,26	0,88	2,59	9,0
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,39	1,32	1,00	0,99
C	0,27	0,20	0,12	0,29
TiO <sub>2</sub>		0,76		
Relaciones ponderales:				
CaO: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,41	1,86	1,59	1,54
(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>	0,16	3,75	0,49	0,08
BPL	72,6	11,00	40,52	71,36

BPL: Bone Lime Phosphate.

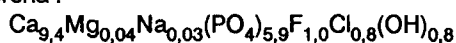
Respecto a la composición de las apatitas de las RF (Cuadro 4), ésta se obtuvo disolviendo RF en HCl 3N en caliente, con lo cual se minimizó la interferencia de arcillas, feldespatos y otros componentes accesorios.

**CUADRO 4. Composición química de las apatitas obtenido por disolución con HCl 3N en caliente (%)****TABLE 4. Chemical composition of apatitas obtain by dissolution with hot HCl 3N from the original rock (%)**

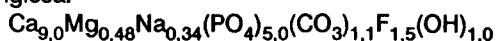
Componente	Apatitas			
	La Serena	Mejillones	Bahía Inglesa	Tampa (EE.UU.)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	34,40	5,00	16,60	33,40
CaO	42,60	5,30	24,10	45,40
F	0,08	0,40	1,35	3,60
MgO	0,14	1,32	0,92	0,23
CO <sub>2</sub>	0,26	0,88	2,33	3,00
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,16	0,50	0,34

Con estos análisis se calcularon las fórmulas empíricas aproximadas siguientes:

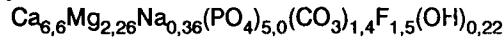
La Serena :



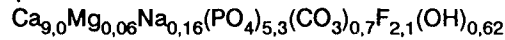
B. Inglesa:



Mejillones:



Tampa:



De acuerdo al contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de la RF original los contenidos teóricos de apatita, para las RF de La Serena, Mejillones, Bahía Inglesa y Tampa, fueron 79,1; 13,0; 54,0 y 77,0%, respectivamente.

### Bone Lime Phosphate (BPL)

El BPL es un valor que expresa el grado comercial que tiene, en fósforo, una roca fosfórica expresado como porcentaje de fosfato tricálcico Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> y es igual a: % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0,454 x % BPL.

En las RF comerciales el BPL varía entre 60 y 83%. Por ejemplo, las muy conocidas RF de North Carolina (EE.UU.) y Bayovar (Perú) con 30,4 y 30,6% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente, tienen un BPL de 66,5 y 67%. Entre las RF nacionales, la única que cumple con estos valores, es la RF de La Serena con un BPL de 72,6% y es similar al BPL de la roca de Tampa, Florida (71,4%); las RF restantes, Mejillones y Bahía Inglesa, sólo llegan a 11,0 y 40,5%, respectivamente. Sin embargo, pese al buen BPL de la RF de La Serena, debido a que el componente fosfórico es una clorapatita de origen ígneo, su reactividad es demasiado baja para que constituya una alternativa de interés agrícola.

### Índice de solubilidad de las rocas fosfóricas

El Cuadro 5 presenta, junto al contenido de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total de las rocas, los índices de solubilidad determinados con diferentes extractantes.

**CUADRO 5. Índices de solubilidad de las rocas fosfóricas con diferentes solventes****TABLE 5. Solubility indexes of phosphate rocks under different solvents**

Roca fosfórica	Índices de solubilidad (% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )*					
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> total (%)	Ac. cítrico 2%	Citrato-NH <sub>4</sub>		Ac. acético 2M	
			pH 7	pH 3		
La Serena	33,0	20	< 1		14,5	23,6
Mejillones	5,0	96	12		56,0	78,0
Bahía Inglesa	18,4	49	29,3	56,5	36,6	51,1
Tampa, Florida	32,4	20	2		14,8	24,1

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



El cálculo de índices de solubilidad considera el contenido de  $P_2O_5$  original de la RF. Por ejemplo, en el caso de la RF de Mejillones, 4,8% de  $P_2O_5$  es extraído con ácido cítrico, pero debido a que esta roca contiene un total de 5% de  $P_2O_5$ , el porcentaje de fósforo que se solubiliza, alcanza al 96%.

Aunque el valor más importante en el pronóstico de reactividad de una RF es la disolución con citrato- $NH_4$  neutro, debe considerarse que este valor no es confiable bajo contenidos inferiores a 20% de  $P_2O_5$ , como ocurre con las RF de Mejillones y Bahía Inglesa. Los valores de solubilidad se muestran en el Cuadro 5.

De acuerdo a Chien y Hammond (1978) un valor sobre 5,4% en citrato- $NH_4$  a pH7, o sobre 10% en ácido cítrico y citrato- $NH_4$  a pH3, diferencia las rocas fosfóricas reactivas de aquellas que no lo son. Conforme a este criterio, las RF de Mejillones y Bahía Inglesa están sobre los niveles señalados, en tanto que la de La Serena no presenta reactividad.

### CONCLUSIONES

El estudio de RF provenientes de tres yacimientos del país, Bahía Inglesa, Mejillones y La Serena, confirmó que entre ellas existen diferencias importantes. El componente fosfórico en las rocas de Bahía Inglesa y Mejillones, es fluorcarbonato apatita, con elevado reemplazo isomórfico de  $PO_4^{-3}$  por  $CO_3^{-2}$  (20%) y alta reactividad, en tanto que en las RF de La Serena es principalmente clorapatita de reactividad muy baja. Las características de solubilidad y mineralogía indican que las RF de Bahía Inglesa y Mejillones tienen potencialidad fertilizante y que podrían ser usadas en aplicación directa. La apatita de Mejillones es particu-

larmente reactiva, sin embargo, su bajo contenido de fósforo, alrededor de 5% de  $P_2O_5$ , menoscaba fuertemente su posibilidad de uso.

El yacimiento de RF de Bahía Inglesa, constituye el mayor potencial de recursos fosfatados que el país dispone, tanto por sus reservas, alrededor de 100 millones de ton métricas, como por sus leyes de 7 a 20% de  $P_2O_5$ . Son rocas altamente reactivas y pese a su más bajo contenido de  $P_2O_5$ , son comparables, según sus índices de solubilidad con citrato- $NH_4$  y ácido fórmico, con RF de reconocida calidad como Carolina del Norte (EE.UU.) o Bayovar (Perú).

Desde una perspectiva agrícola, debe considerarse que el abastecimiento de P que pueda proporcionar una RF a los cultivos, es función de su contenido y grado de disolución y de las condiciones del suelo. En el caso de rocas reactivas, la actividad de los iones  $H^+$  en suelos ácidos es suficiente para acidularlas y liberar aniones fosfato y es por ello que su uso fertilizante resultará más adecuado en suelos con pH inferiores a 6,0 y con un nivel de humedad suficiente, como son, por ejemplo, los suelos volcánicos del centro-sur de Chile. El clima será también un factor limitante, lo cual significa que la disolución será retardada en suelos que experimenten un período de sequía prolongado, como ocurre en los suelos de secano situados al norte de la VII Región.

El precio de la roca fosfórica, en comparación con el precio de la unidad de fósforo de los fertilizantes solubles, será un factor decisivo que se considerará en su comercialización y uso. El rendimiento comparativo, simultáneamente al precio que deba pagar el agricultor, constituirá el elemento de juicio definitivo sobre el uso de las rocas fosfóricas como fertilizantes directos.

### RESUMEN

Muestras representativas de tres yacimientos de rocas fosfóricas de Chile, Mejillones (23°06' S; 70°27' W), Bahía Inglesa (27°04' S; 70°49' W), y La Serena (30°20' S; 71°22' W), fueron caracterizadas mineralógica y químicamente, para evaluar sus posibilidades de aplicación directa. El constituyente fosfórico de las rocas de Mejillones y Bahía Inglesa es fluorcarbonato-apatita, que incluye varios minerales acompañantes. En ambos casos las apatitas, de origen sedimentario marino, tienen un elevado grado de sustitución isomórfica de fosfato por carbonato. La roca fosfórica de La Serena está constituida predominantemente por clorapatita de origen ígneo/metamórfico, incluyendo varios minerales accesorios, entre otros, hidroxilapatita.

Las rocas fosfóricas tienen una composición química variable, con contenidos de  $P_2O_5$  de 33,0; 18,4 y 5,0%, para las rocas de La Serena, Bahía Inglesa y Mejillones, respectivamente.

Los índices de solubilidad indican que las RF de Mejillones y Bahía Inglesa son altamente reactivas, pero no aquella de La Serena, que exhibe un grado de reactividad muy bajo.

La composición química y reactividad califica la RF de Bahía Inglesa como una fosforita muy reactiva, con evidente potencial de capacidad fertilizante. En referencia a la roca de Mejillones, aunque es altamente

reactiva, el contenido de  $P_2O_5$ , de sólo 5,0%, limita su opción de uso agrícola. La roca de La Serena no tiene opción para aplicación directa.

Las rocas fosfóricas como fertilizantes pueden constituir una alternativa de interés para Chile, particu-

larmente, en suelos de cenizas volcánicas con pH bajo 6,0.

**Palabras claves:** rocas fosfóricas, mineralogía, composición química, aplicación directa.

#### LITERATURA CITADA

- AOAC - Association of Official Agricultural Chemist. 1984. Methods of Analysis of the AOAC. S. Williams (ed.). 14th Edition. Arlington, EUA. Fertilizers:8-34.
- CHIEN, S.H. and HAMMOND, L.L. 1978. A comparison of various laboratory methods for predicting the agronomic potencial of phosphate rocks for direct application. Soil Sci. Soc. Am. J. 42:935-939.
- FERNANDEZ DEL P., MIGUEL y RUIZ SCH., RAFAEL. 1982. Evaluación agronómica de concentrados fosfóricos de Mejillones mediante ensayos de macetas. Contrato INIA/Comité de Sales Mixtas, CORFO. 57 p. (Informe de circulación restringida).
- GOIC M., LJUGO. 1967. Tipos de fosfatos en el establecimiento de praderas en Osorno. Instituto de Investigaciones Agropecuarias (Chile), Subestación Experimental Barro Blanco (Osorno), Circular Informativa Nº 2.
- GUARACHI P., LUIS. 1989. Diagnóstico de la Minería no-metálica de Chile. 2da. Ed. INTEC-CORFO. 503 p.
- IFDC - INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER, EE.UU. 1984. Characterization and beneficiation studies of phosphate rock from Bahía Inglesa, Chile. International Fertilizer Development Center. Muscle Shoals, Alabama, (EE.UU.). For CORFO. 15 p.
- JOHN, K.M. 1970. Colorimetric determination of phosphorus in soil and plant material with ascorbic acid. Soil Sci. 109: 214-220.
- LETELIER, ELIAS. 1957. Interacción de nitrógeno y fósforo en trigo. Agricultura Técnica (Chile) XVII(1): 5-15.
- MacCLELLAN, G.H. 1978. Mineralogy and reactivity of phosphate rocks. In: Seminar on Phosphate rock for direct application. Haifa, Israel: 57-81.
- MacCLELLAN, G.H. and GREMILLION, L.R. 1980. Evaluation of phosphatic raw materials: 43-79. In: M.Stelly and R.C. Dinauer (ed.). The role of phosphorous in Agriculture. A.S.A.; C.S.S.A.; S.S.S.A.. Madison, Wisconsin, EUA. 910 p.
- MacCLELLAN, G.H. and LEHR, J.R. 1969. Crystal chemical investigation of natura apatites. Am. Mineralogist 54: 1.374-1.391.
- OSSES A., LEONIDAS. 1987. Exploración geológica de rocas fosfáticas sedimentarias (fosforitas) en Chile. Minería Chilena Nº 72: 69-79.
- PERALTA P., MARIO. 1976. Clasificación y Conservación de Suelos. Servicio Agrícola y Ganadero (SAG). Departamento Comunicaciones. 337 p.
- PRUDEN, G. and KING, H.G. 1969. A scheme of semimicro analysis for the mayor elements in clay minerals based of modification to conventional methos of silicate analysis. Clay Minerals 8: 1-13.
- RODRIGUEZ, JOSE y AVILA, P. 1985. Evaluación de rocas fosfóricas de Mejillones y Caldera para su uso en aplicación directa. Ciencia e Investigación Agraria 12: 3-13.
- ROJAS W., CARLOS. 1988. Fertilizantes: consumo y producción en Chile. Próxima Década 67: 26-29.
- SADZAWKA R., ANGELICA, SEPULVEDA W., GLORIA, BESOAIN M., EDUARDO. 1982. Isotermas de adsorción. Informe Anual. Proyecto de Suelos Volcánicos. Fondo de Investigaciones Agropecuarias. p.: 43 (mimeo).
- SILVERMAN, S.R., FUYAT, R.K. and WEISER, J.D. 1952. Quantitative determination of calcite associated with carbonate-bearing apatites. Am.Mineral 37: 211-222.
- VILA, TOMAS. 1953. Recursos no metálicos de Chile. CORFO. Ed. Universitaria.