



TRABAJO FINAL INTEGRADOR

**TÍTULO: ASPECTOS GEOLÓGICOS, ECONÓMICOS Y
AMBIENTALES DE LAS ROCAS FOSFÁTICAS. IMPORTANCIA
COMO RECURSO MINERO EN LA REPÚBLICA ARGENTINA**

Autor: Lic. Constantino Karkanis

Directora: Dra. Liliana N. Castro

Codirector: MSc. Luis Lopez



2020

ASPECTOS GEOLÓGICOS, GEOECONÓMICOS Y AMBIENTALES DE LAS ROCAS FOSFÁTICAS. IMPORTANCIA COMO RECURSO MINERO EN LA REPÚBLICA ARGENTINA

Resumen

El presente TFI ha revisado los aspectos geológicos, geoeconómicos y ambientales más relevantes del fósforo y fue reconocida su importancia como materia prima para la Argentina. El fósforo además de bioconstituyente esencial suele ser el nutriente de más baja biodisponibilidad en suelos sometidos a una agricultura intensiva. La provisión de recursos fosfáticos en la producción de fertilizantes hoy hace a la seguridad alimentaria global, dado el reducido número de países productores y una demanda mundial creciente. No obstante, la necesidad de aplicación de fertilizantes en dichos suelos, es imprescindible también considerar aquellas cuestiones ambientales asociadas a su producción y uso para evitar consecuencias negativas a la salud y al ambiente. En la Argentina el uso de fertilizantes fosfatados es deficitario, lo cual ha generado suelos con una baja biodisponibilidad en fósforo, sobre todo en la zona núcleo Pampeana. No se han reconocido aún depósitos económicos de rocas fosfáticas en la Argentina y por tanto nuestra dependencia a la provisión externa es completa. Consecuentemente, se ha considerado oportuno para este trabajo analizar químicamente 24 muestras de 3 zonas con manifestaciones fosfáticas conocidas, y aplicar técnicas de análisis de datos multivariante sobre los resultados para interpretar el potencial de dichas áreas. De las 3 áreas analizadas las más promisorias son Cordillera Oriental y los Depósitos Patagónicos, con contenidos promedio en fósforo cercanos a los de las fosforitas e importantes correlaciones con varios elementos potencialmente aprovechables por recuperación secundaria en una eventual explotación por fosfatos, estos son principalmente U y ETRs.

Abstract

This work reviewed the most relevant geological, geoeconomic and environmental aspects of phosphorus as raw material and recognized the importance of these resources for Argentina. Phosphorus, in addition to being an essential bioconstituent, is usually the nutrient with the lowest bioavailability in soils subjected to intensive agriculture. The supply of phosphate resources in fertilizers production today impacts in global food security, given the small number of producing countries and a growing world demand. Despite the necessity to apply fertilizers to these soils, it is essential to consider also the environmental issues associated with the production and use of fertilizers to avoid negative consequences for health and environment. In Argentina the use of phosphate fertilizers is deficient, which has generated soils with a low phosphorus bioavailability, especially in the Pampean main zone. So far, no economic phosphate rock deposits have been recognized in Argentina and its dependence on external supply is complete. Consequently, it has been considered appropriate for this work to analyse 24 samples from 3 areas with known phosphate occurrences, and apply multivariate data analysis techniques on results to interpret their mining potential. From 3 areas analysed, the most promising are the Eastern Cordillera and the Patagonian Deposits, with average phosphorus contents close to phosphorites and important correlations with various elements potentially exploitable by secondary recovery, mainly U and REE.

ÍNDICE

1. Introducción	1
2. Objetivos	2
3. Materiales y Métodos	3
4. El Fósforo	5
4.1. Generalidades	
4.2. Ciclo geoquímico del fósforo	
5. Fosfogénesis y Tipos de Yacimientos	13
5.1. Rocas fosfáticas de origen ígneo	
5.2. Fosforitas	
5.2.1. Génesis y ambiente de formación	
5.2.2. Tipología de los depósitos	
5.2.3. Geoquímica de las fosforitas	
5.2.4. Algunos elementos traza típicos de las fosforitas	
6. Métodos de Explotación, Tratamiento e Industrialización	24
6.1. Métodos de explotación y tratamiento mineral	
6.2. Industrialización de las menas fosfáticas	
7. Aspectos Geoeconómicos y Disponibilidad de las Rocas Fosfáticas	29
7.1. Recursos y reservas	
7.2. Mercado, escenarios y proyecciones	
7.3. Recuperación secundaria de elementos traza	
7.4. Clasificación general de los fertilizantes	
7.5. Mercado argentino de fertilizantes fosfatados	
8. Cuestiones Relativas a la Salud y el Ambiente	37
8.1. El rol fundamental del fósforo en los procesos biológicos	
8.2. Alteraciones antrópicas al ciclo geoquímico del fósforo	
8.3. Aplicación de fertilizantes fosfatados	
8.3.1. Aplicación de fertilizantes fosfatados en la Argentina	
8.4. Radiación natural y empleo de materiales NORM y TENORM	
8.5. Elementos contaminantes en la producción de fertilizantes fosfatados	
9. Manifestaciones de Rocas Fosfáticas en la Argentina	49
10. Resultados: Análisis de Algunas Manifestaciones Fosfáticas en la Argentina	52
10.1. Análisis estadístico de las muestras de Cordillera Oriental	
10.2. Análisis estadístico de las muestras de Cuenca Neuquina	
10.3. Análisis estadístico de las muestras de Depósitos Patagónicos	
11. Consideraciones Finales	71
Agradecimientos	73
Referencias	74
Anexo I - Resultados Analíticos	83
Anexo II - Parámetros Estadísticos	90

1. INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Final Integrador (TFI), requisito para finalizar la Carrera de Especialización en Geología Minera de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, se encuadra dentro del Contrato de Investigación (RC) CNEA - UBA - OIEA “Assessment of the Uranium Potential of Phosphate Rocks and Testing Low-Grade Phosphate Ores Extraction”- Proyecto de Investigación Coordinada (CRP) OIEA “Uranium - Thorium Fuelled High Temperature Gas-cooled Reactor (HTGR) Applications for Energy Neutral Sustainable Comprehensive Extraction and Mineral Product Development” - Code: T11006”. Todos los materiales ensayados, resultados analíticos y procesamiento de datos, son propiedad intelectual del citado RC, y cualquier eventual publicación futura será acordada con los correspondientes responsables científicos (López *et al.*, 2018; López *et al.*, en revisión final).

El fósforo elemental es un constituyente esencial de toda actividad biológica, más aún, es uno de los nutrientes de más baja disponibilidad en suelos sometidos a una agricultura intensiva, tornándose de este modo imprescindible la aplicación de fertilizantes fosfatados a fin de mantener su productividad. En la actualidad, dado el indispensable y permanente requerimiento del suministro de fertilizantes fosfatados, la disponibilidad de los recursos de rocas fosfáticas para la producción de fertilizantes se ha transformado en un tema que hace a la seguridad alimentaria global (Cordell y White, 2014).

Los contenidos medios en fósforo de las rocas son bajos, en tanto que el recurso está restringido casi totalmente a un determinado grupo de rocas sedimentarias marinas ricas en fósforo, denominadas fosforitas, y a un grupo particular de rocas ígneas con contenidos elevados en fósforo, denominadas carbonatitas. La formación de ambos tipos de depósitos económicos se limita a ciertos ambientes geológicos muy específicos (Jarvis *et al.*, 1994).

Más allá de la necesidad de la utilización de fertilizantes, es ineludible considerar previamente aquellas cuestiones ambientales asociadas a la producción y uso de los mismos para evitar consecuencias negativas a la salud y el ambiente (Alloway *et al.*, 2005).

Hasta el momento, no se han reconocido depósitos económicos de rocas fosfáticas en la Argentina y su dependencia a la provisión externa es completa. La situación del mercado es compleja debido a la gran concentración en pocos países productores y una demanda mundial creciente. En la Argentina, la utilización de fertilizantes fosfatados está relacionada a las deficiencias propias de los suelos o a causa de la aplicación de una agricultura intensiva. El problema de la deficiencia en fósforo se centraliza sobre todo en la región pampeana, la zona agrícola-ganadera más productiva del país (Sainz Rozas, *et al.*, 2012).

Consecuentemente, con el objeto de sumar al conocimiento de los recursos de fósforo en nuestro país, se prospectaron tres zonas con manifestaciones fosfáticas. Las muestras recolectadas se han analizado químicamente y se han aplicado técnicas de análisis de datos multivariante para interpretar el potencial de estas áreas, tanto por fosfatos como por otros elementos por recuperación secundaria.

2. OBJETIVOS

El presente TFI tiene como objetivo aportar al conocimiento de los recursos de los minerales fosfáticos ya reconocidos en la Argentina, y al eventual aprovechamiento de otros elementos como subproductos en una hipotética producción de fosfatos.

En primer lugar, será necesario ahondar en el conocimiento geoquímico de las rocas fosfáticas de las distintas áreas de exploración en la Argentina y revisar todos los aspectos relacionados a su génesis y prospección. Por otra parte, será necesario además abordar los aspectos referidos a la provisión, uso y sustentabilidad de los fertilizantes fosfatados, considerando asimismo las actuales tendencias del mercado mundial, sus proyecciones y expectativas futuras, lo cual involucra contemplar integralmente tanto los aspectos geoeconómicos como ambientales.

Para llevar a cabo el objetivo general planteado se han concretado los siguientes objetivos específicos:

- Realizar una revisión bibliográfica sobre los procesos de génesis, los ambientes de sedimentación y las características de los depósitos fosfáticos.
- Sintetizar la información sobre métodos de explotación, tratamiento, recursos, reservas y de los mercados locales e internacionales de las rocas fosfáticas.
- Presentar los aspectos ambientales y los relacionados a la geología médica vinculados al fósforo y los fosfatos.
- Presentar una síntesis de las manifestaciones fosfáticas en la Argentina.
- Incorporar la nueva información geoquímica de los depósitos seleccionados.
- Plantear ante la posibilidad de explotación los recursos fosfáticos de algunos elementos adicionales como subproductos en estos depósitos, fundamentalmente el uranio y los elementos de tierras raras y con la posibilidad de otros elementos traza más.
- Indicar, ante una eventual producción, los métodos de extracción, concentración y tratamiento más adecuados que aprovechen integralmente el recurso mineral y minimicen los impactos ambientales, tales como las escombreras con fosfoyeso.
- Plantear un posible escenario social, ambiental y económicamente sustentable de los recursos.
- Interpretar los resultados obtenidos y mediante la redacción de un informe cumplimentar con las exigencias del Trabajo Final Integrador, a fin de obtener el título de Especialista en Geología Minera de la Universidad de Buenos Aires.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Inicialmente se realizó una revisión bibliográfica referida a los fosfatos, su génesis, ambientes de formación y su importancia como recurso minero. Se exponen los aspectos vinculados a lo económico, lo ambiental y en particular sobre la salud. Se han sintetizado los resultados de la prospección de depósitos fosfáticos en la Argentina, y se ha caracterizado y evaluado el mercado y uso de fertilizantes fosfatados en el país.

En el presente trabajo se evaluarán los resultados del análisis de 24 muestras, pertenecientes a 3 cuencas con gran favorabilidad a la presencia de depósitos fosfáticos, a saber:

- 1) 9 muestras de formaciones ordovícicas de la Cordillera Oriental (Salta y Jujuy);
- 2) 8 muestras de la Formación Vaca Muerta (Jurásico) en la Cuenca Neuquina (Neuquén);
- 3) 7 muestras de Depósitos Patagónicos (Mioceno) (Chubut).

El procedimiento de toma de muestras y procesamiento posterior fue el siguiente. Se seleccionaron los sitios de muestreo siguiendo criterios geológicos, en los cuales se tomaron muestras y se realizaron mediciones en su entorno de las energías características de los elementos radiactivos naturales principales con dos espectrómetros gamma, *RS-125* y *RS-230 BGO*. Esto ha permitido estimar *in situ* las concentraciones de K, a partir del ^{40}K , y del U y Th “equivalentes” (eU y eTh, respectivamente), términos que significan que las estimaciones del contenido del U y Th están basadas en la suposición de la condición de equilibrio radiactivo en la serie de desintegración del ^{238}U y del ^{232}Th . La prospección espectrométrica fue realizada en cada punto de muestreo de las litologías seleccionadas tomando de tres a cinco mediciones de tres minutos cada una, cuyos valores fueron luego promediados. Las mediciones de espectrometría gamma permiten estimar el contenido de sólo tres elementos, K, U y Th. En una condición de equilibrio radiactivo, es decir, en un sistema cerrado sin pérdida ni ganancia de masa, esta estimación suele ser bastante buena, además de ser una técnica muy práctica, ya que permite estimar, *grosso modo*, el contenido de estos elementos directamente durante las tareas de campo.

Las muestras fueron luego molidas y prensadas en pastillas para ser analizadas por su contenido elemental con dos equipos de fluorescencia de rayos X (XRF), *S8 Tiger* y *Niton XL3T*, en el Laboratorio de la División de Servicios Analíticos de la Gerencia Química de la CNEA del Centro Atómico Constituyentes. Se utilizaron dos equipos ya que con el primero se midieron los contenidos de los elementos mayoritarios y con el segundo se midió el contenido de elementos traza, utilizándose en ambos casos materiales de referencia para validar y ajustar congruentemente los resultados.

Con el objeto de reconocer algunos elementos adicionales que no pudieron ser determinados por XRF, las muestras de Salta, Jujuy y Neuquén fueron analizadas por Activación Neutrónica (NAA) en el reactor RA3 del Centro Atómico Ezeiza por el Departamento Química Nuclear de la CNEA. La parada prolongada del reactor RA3 por motivos técnicos hasta febrero del presente año, y la posterior cuarentena a raíz de la pandemia del covid-19 no permitió a la fecha de este TFI analizar por NAA las muestras de Patagonia. Los resultados analíticos totales obtenidos hasta el momento de todas las

técnicas analíticas mencionadas y las estadísticas básicas respectivas se encuentran agrupados en los respectivos anexos.

Las técnicas analíticas multielementales, tales como XRF y NAA, llevan más tiempo que la espectrometría gamma, pero barren con una medición gran parte de los elementos químicos de interés. En este trabajo se utilizaron ambas técnicas analíticas debido a que se complementan en gran medida, pudiendo entre ambas analizar en total 47 elementos. Algunos elementos fueron analizados únicamente por una de las dos técnicas y otro grupo de elementos por ambas, lo cual no es un dato redundante, ya que es útil para el testeo y ajuste de las mismas. Cuando en el análisis estadístico de los datos un elemento fue analizado por ambas técnicas se ha seguido el criterio de promediar ambos resultados, en tanto los rangos de incertidumbre del elemento analizado sean equivalentes; caso contrario se decidió tomar directamente el valor que resulta de la técnica con el menor nivel de incertidumbre y menor límite de detección del elemento en cuestión.

A partir de los resultados analíticos obtenidos de ambas técnicas se han utilizado *softwares* de análisis estadístico (*Geochemical Analyst*, *Statistica*, *Excel*) para calcular los parámetros estadísticos. Específicamente, se calcularon, además de los parámetros estadísticos básicos, los coeficientes de correlación bivalente *rho de Spearman* de todos los elementos analizados (Corder y Foreman, 2009). Se escogieron estos coeficientes debido a que se ven poco afectados por valores extremos y no requieren un tipo de distribución específica, como es el caso de los coeficientes *r de Pearson*, ni tampoco necesitan que la relación sea exclusivamente lineal entre las variables para que exista correlación (Reimann *et al.*, 2008). Estos coeficientes tienen el mismo rango de valores que los coeficientes *r de Pearson*, de 1 a -1, 1 para la máxima correlación positiva, 0 para una correlación nula, y -1 para la máxima correlación negativa. Asimismo, se realizó un análisis de componentes principales (CPA) para reconocer los factores que representan la mayor variabilidad del fósforo y los elementos que correlacionan conjuntamente con él en cada factor (Riemann *et al.*, 2008). El CPA es un método estadístico que permite simplificar la complejidad de espacios muestrales de muchas dimensiones condensando la información más relevante aportada por las múltiples variables originales o manifiestas en un número más reducido de factores, también llamados variables latentes. Los factores resultantes son ortogonales entre sí en el espacio multidimensional, por lo que son completamente independientes, los cuales además tienen la propiedad de que entre todos suman la variabilidad total del sistema. Por definición, el primer factor es el que contiene la varianza más elevada, el segundo factor contiene la segunda más importante y así sucesivamente. Cada uno de estos factores puede representar algún tipo de proceso o una combinación de procesos en el cual intervienen preferentemente una serie de elementos, especies mineralógicas o variables en especial. El grado de vinculación del fósforo con los demás elementos puede corroborarse, tanto por su correlación bivalente con cada elemento en la matriz de coeficientes de *rho de Spearman*, como también en la correlación multivalente con los demás elementos. Particularmente, en el análisis multivalente se verifica en la matriz de coordenadas de los factores de CPA respecto de las variables (*loading*) y en los gráficos *biplot* con la proyección de las variables sobre los ejes de los factores que suman la mayor variabilidad del fósforo.

4. EL FÓSFORO

4.1. Generalidades

El fósforo elemental fue descubierto de manera fortuita por Hennig Brand, un alquimista y comerciante alemán del siglo XVII, mientras destilaba orina buscando la piedra filosofal. Al final del proceso de destilación siempre quedaba un residuo sólido blanco ceroso que brillaba en la oscuridad, el cual era espontáneamente incandescente con una llama blanca muy brillante cuando se lo exponía al aire. Dadas estas peculiaridades lo bautizó “fósforo”, que en griego significa “portador de luz”. Si bien no es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, ya que se ubica en el 11° lugar en orden de abundancia, cumple un rol esencial en el desarrollo de todas las formas de vida, participando en gran cantidad de procesos biológicos (Westheimer, 1987).

El fósforo está presente en la mayoría de las rocas de la corteza y el manto, aunque en cantidades minoritarias, casi siempre menores al 1%, fundamentalmente formando parte de los minerales de fosfatos pertenecientes al grupo de la apatita, cuya composición química aproximada es:



Los minerales de fosfatos están presentes en una amplia gama de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, en general, como minerales accesorios. En cantidades bastante menores también se encuentra como sustitución iónica de otros elementos, pero fundamentalmente del silicio en los feldespatos. La principal especie mineral es básicamente la apatita, aunque la misma aparece con gran cantidad de variedades, incluso de gemas, la cual dependiendo del anión que predomine en la segunda parte de la fórmula [1] se definen tres especies distintas: fluorapatita, clorapatita, e hidroxiapatita (Fig. 1a). Si bien, en general, se dan bajos contenidos de fósforo en las rocas, existen importantes acumulaciones económicas en algunos tipos especiales de rocas fosfáticas. El grupo más importante de rocas son las llamadas fosforitas, rocas sedimentarias de origen marino, cuyo mineral característico es la francolita (Fig. 1b), las cuales presentan un contenido de P_2O_5 que excede el 18%, muy por encima del promedio de las rocas de la corteza, y que puede, en ocasiones, llegar al 40%. Asimismo, existe un segundo grupo el cual ocurre debido a un enriquecimiento extremo de fósforo que se da en algunos magmas alcalinos con altos contenidos en carbonato que dan lugar a las carbonatitas. (Jarvis *et al.*, 1994).

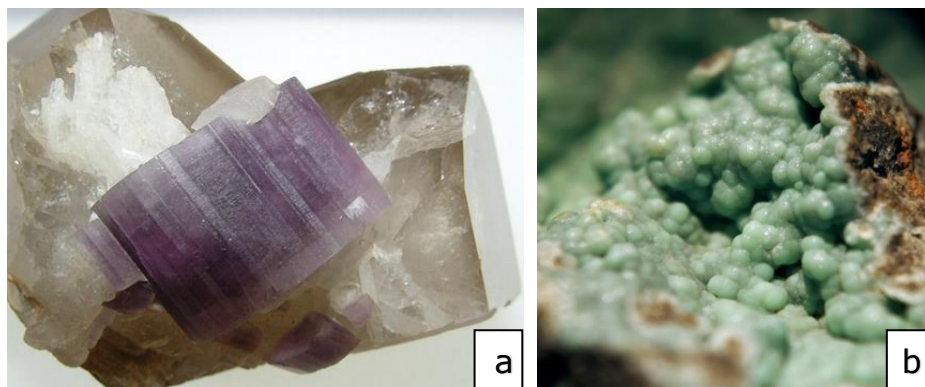


Figura 1. (a) Mineral de apatita; (b) Agregado mineral de francolita (Tomado de:
(a) [http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1281&target=Apatite-\(CaF\).X9mT5thKjIV](http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1281&target=Apatite-(CaF).X9mT5thKjIV)
(b) <https://mineralcollectionblog.wordpress.com/2016/07/05/apatites/francolite/>).

La importancia del fósforo radica en que además de ser un constituyente esencial de toda actividad biológica es casi siempre el nutriente de más baja disponibilidad. Por consiguiente, resulta ser uno de los elementos químicos limitantes en el crecimiento y desarrollo de la vida y, particularmente, también lo es de la producción agropecuaria. Junto al nitrógeno y al potasio forman el complejo de nutrientes primarios llamado NPK. El fósforo de los tres es el más crítico en términos de disponibilidad ya que sólo es obtenible en cantidades importantes vía la explotación de los depósitos fosfáticos. Los otros dos elementos, aunque mucho más abundantes que el fósforo en la naturaleza, necesitan del mismo modo ser suministrados adicionalmente en los suelos de alta producción agrícola. El potasio por su alta solubilidad es fácilmente lixiviable y se pierde fácilmente del suelo por disolución. Por este motivo es extraído a gran escala de las evaporitas, e incluso podría extraerse en grandes cantidades del agua de mar. En el caso del nitrógeno, este es muy abundante en la atmósfera, aunque solo algunos vegetales son capaces de captarlo directamente del estado gaseoso, y además los nitratos de los suelos también son sales muy solubles y fácilmente lixiviables. El principal recurso del nitrógeno han sido históricamente los depósitos de nitratos de las salinas con los climas más secos del planeta (ej. norte de Chile), aunque hoy el mercado lo reemplazó principalmente por urea, la cual se produce con gas natural como materia prima.

En consecuencia, típicamente estos tres elementos son siempre deficitarios y deben reponerse en los suelos sometidos a una producción agrícola intensiva. En el marco de las necesidades alimentarias de una población mundial creciente, se hace imprescindible aportar al suelo suplementariamente estos nutrientes, también llamados abonos, ya que su incidencia es directa en la fertilidad de los suelos agrícolas (Castro y Melgar, 2005).

El fósforo además tiene una enorme variedad de usos y aplicaciones más, siendo un elemento indispensable en numerosas industrias, tales como: la química, la cerámica, el tratamiento de aguas, los productos de limpieza y cosméticos, insecticidas, la farmacéutica, el tratamiento de aguas, las curtiembres, en la producción de baterías de vehículos eléctricos y muchas otras. Sin embargo, fundamentalmente es utilizado en la producción de alimentos (ej.: en el procesamiento de productos cárnicos, quesos, bebidas, complementos nutricionales, entre otros) y en la actividad agropecuaria como abono fosfatado, la que en suma consume cerca del 90% de la producción mundial de fosfatos (Al Rawashdeh y Maxwell, 2011).

4.2. Ciclo geoquímico del fósforo

El fósforo, como ocurre con todos los elementos que constituyen la corteza, es reciclado permanentemente, es decir se mueve de un lugar (reservorio) a otro, en forma de un flujo más o menos continuo. Para comprender el desarrollo de los sistemas sedimentarios fosfáticos resulta fundamental definir los mayores reservorios y flujos de fósforo en la biosfera. Sin embargo, es importante tener en cuenta que estos son modelos generales ignoran las variaciones locales o estacionales y que a raíz de los cambios climáticos producidos estos flujos pueden haber variado mucho a lo largo de la historia del planeta.

El ciclo geoquímico global del fósforo en la corteza terrestre (Fig. 2) se puede definir esquemáticamente como una secuencia de 4 etapas (Ruttenberg, 2003):

- 1) La elevación tectónica y la erupción de magmas y volátiles exponen las rocas portadoras de fósforo a los procesos exógenos;
- 2) Los fenómenos de meteorización física, química y bioquímica actúan sobre rocas con contenido de fósforo quedando así en solución, disponible para ser incorporado a los suelos y la biota;
- 3) Los procesos fluviales transportan el detrito y el fósforo disuelto que no fue absorbido por la biota a las aguas superficiales y subterráneas, en tanto que el particulado fino es arrastrado por los vientos hacia los valles y llanuras;
- 4) Se suceden la precipitación y sedimentación final en los lagos y océanos del fósforo transportado por los procesos fluviales y eólicos, tanto sea el fósforo de origen químico como el asociado a la materia orgánica. El soterramiento y la posterior diagénesis de los sedimentos finalizan el ciclo, pudiendo este nuevamente comenzar con la elevación tectónica, el flujo de magma y volátiles a la superficie y vuelta a los procesos exógenos.

Este ciclo del fósforo involucra un tramo continental y un tramo oceánico ya que, al no formar compuestos volátiles, a diferencia de otros elementos esenciales para la actividad biológica, no hay circulación del mismo en la atmósfera (Fig. 2). Consecuentemente, dada su baja reactividad, su funcionalidad en los procesos biológicos por su carácter biófilo, al no formar compuestos fácilmente solubles que puedan desplazarse en las aguas a elevadas concentraciones, ni tampoco formar compuestos volátiles que le permitan circular en la atmósfera, tiene un ciclo geoquímico global sumamente lento.

Aunque algunos aspectos del ciclo del fósforo en la corteza siguen siendo poco comprendidos, varios autores han realizado cálculos y estimaciones de los contenidos promedio de fósforo en los distintos ambientes, de sus tiempos de residencia y de las tasas o velocidades de transferencia (Mackenzie *et al.*, 1993; Glenn *et al.*, 1994; Filippelli y Delaney, 1992; Filippelli y Delaney, 1994; Filippelli, 1997; Ruttenberg, 2003) (Tabla 1; Fig. 3). Se entiende por tiempo de residencia el tiempo promedio que una especie mineral o complejo soluble con fósforo permanece en un determinado reservorio, valor que se obtiene dividiendo el volumen del reservorio por el flujo anual. A modo de ejemplo se mencionan algunos tiempos de residencia calculados, de 0,75 años en las aguas costeras, 8,8 años en la superficie del océano y 39 años en los suelos orgánicos. Estos tiempos se incrementan a valores de 11.000 años en los sedimentos marinos someros, en los cuales existen las tasas máximas de enterramiento.

Los mayores reservorios de fósforo en su ciclo natural están en los océanos profundos, los sedimentos marinos someros y los suelos. Los mayores flujos tienen lugar entre la superficie del océano y la biota oceánica, y entre los suelos y la biota terrestre. En estas 2 "bio-cuplas" se recicla prácticamente el 90% del fósforo móvil.

La principal transferencia del fósforo del continente a los lagos y océanos se realiza como detrito o en solución a través de los ríos y las descargas de los acuíferos, en tanto el transporte del particulado y de aerosoles atmosféricos constituyen un componente mucho menor (Tabla 1; Fig. 3) (Mackenzie *et al.*, 1993; Glenn *et al.*, 1994; Filippelli y Delaney, 1992; Filippelli y Delaney, 1994; Filippelli, 1997; Ruttenberg, 2003).

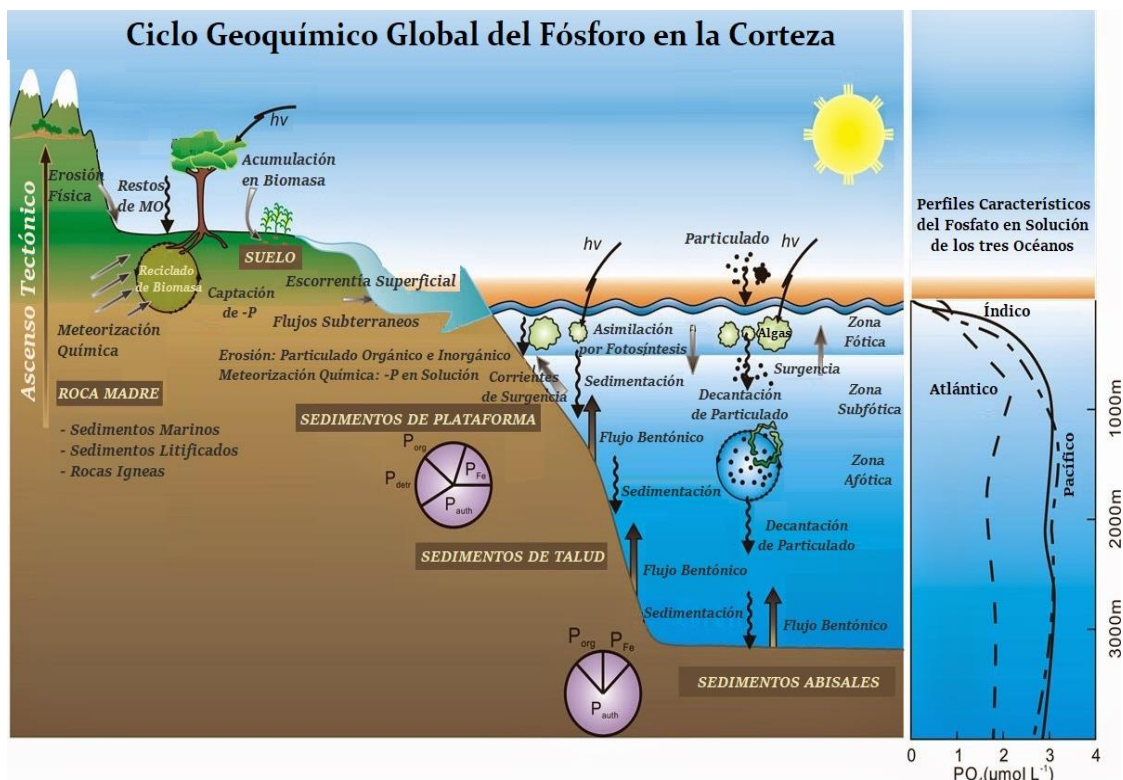


Figura 2. Ciclo geoquímico global del fósforo en la corteza. Distribución de los distintos ambientes y las transferencias del fósforo asociadas. Los diagramas de torta muestran la relación en los ambientes marinos entre las diferentes formas químicas/mineralógicas del fósforo; fósforo orgánico (P_{org}), fósforo ligado a los oxihidróxidos férricos (P_{Fe}), apatita detrítica (P_{detr}), apatita biogénica/autigénica (P_{auth}). El perfil de la derecha muestra la variación típica de la concentración del fosfato en solución de los distintos océanos (Tomado de Ruttenberg, 2003).

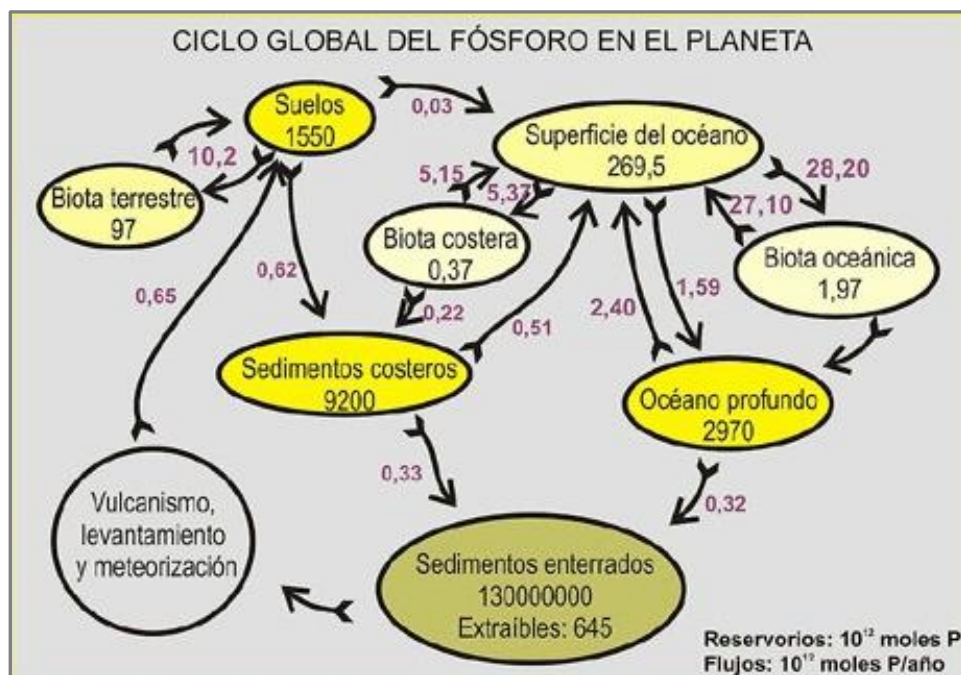


Figura 3. Esquema que sintetiza las transferencias en el ciclo del fósforo entre los distintos reservorios de la litósfera, hidrósfera y biósfera. Cada globo representa un reservorio con una estimación del contenido de fósforo y las flechas con valores indican el sentido y caudal anual de flujo entre los distintos reservorios (Tomado de <http://fosfatos.gl.fcen.uba.ar/index.php/generalidades/ciclo-del-fosforo/>).

Tabla 1. Valores de descarga de fósforo en los océanos actuales en millones de toneladas/año (tomado de Baturin *et al.*, 1982).

Precipitación de polvo atmosférico	3 a 4
Disuelto en ríos	1,5
Suspendido en ríos	9 a 14
Glaciares	1
Erosión costera	0,2
Vulcanismo	2 a 3

El tramo continental del ciclo comienza la recarga del fósforo a la superficie como consecuencia del ascenso tectónico y del vulcanismo en forma de gases volcánicos y de minerales magmáticos. Seguidamente, el ciclo continúa con la descomposición de la roca madre, fuente principal de fósforo para los suelos y la vegetación.

El fósforo contenido en las rocas de la corteza se encuentra como se ha mencionado fundamentalmente en los minerales del grupo de la apatita y como sustitución iónica en feldespatos a muy bajas cantidades, siendo en ambos casos especies bastante insolubles. Sin embargo, gracias a la acción de ácidos naturales y a la actividad microbiana puede ser en parte solubilizado (Frossard *et al.*, 1995). De esta manera, queda disponible para su absorción por los vegetales y, seguidamente pasa a los animales herbívoros cuando se alimentan de ellos. Posteriormente, por la descomposición de los organismos, los excrementos, la caída de hojas, etc., el fósforo es devuelto al suelo en forma de fosfatos orgánicos de donde las plantas pueden volverlo a tomar. El fosfato del suelo en solución se mantiene en bajos niveles también como resultado de la captura por adsorción en varios constituyentes de los suelos, particularmente en los óxidos y oxihidróxidos de hierro férrico y aluminio (Lajtha y Harrison, 1995). Los oxihidróxidos férricos, a diferencia de los oxihidróxidos de aluminio, están sujetos a disolución reductora bajo condiciones anóxicas, y por lo tanto las condiciones redox de los suelos pueden jugar un papel importante en la biodisponibilidad del fósforo. Los compuestos de hierro y aluminio, junto a la materia orgánica, suelen ser los sumideros más importantes para fosfato en los suelos, y si bien los compuestos orgánicos y las arcillas también retienen parte del fosfato, comparativamente son menos eficientes. Asimismo, en este aspecto, también hay que considerar la composición mineralógica y la morfología de los oxihidróxidos, ya que depende en gran medida la eficiencia en la retención del fósforo, por ejemplo, es mucho mayor en la goethita que en la hematita (McLaughlin *et al.*, 1981; Torrent, *et al.*, 1990; Filho y Torrent, 1993; Frossard *et al.*, 1995; Filippelli, 2002).

Las plantas tienen diferentes estrategias fisiológicas para obtener el fósforo en solución, a pesar de las bajas concentraciones en los suelos. Algunas plantas lo consiguen aumentando el tamaño de las raíces o bien asociándose a micorrizas, microorganismos fúngicos que pueden producir en la vecindad de las raíces ácidos, enzimas y compuestos quelantes que provocan la liberación del fósforo que está unido al hierro férrico, al aluminio y al calcio. De esta manera, los hongos micorrícicos que habitan las raíces de la mayoría de las plantas tienen como función principal mejorar la absorción de nutrientes. A medida que se desarrollan nuevas raíces, los hongos micorrícicos se propagan y desarrollan estructuras extensas que se extienden dentro y más allá de la rizosfera. Cuando existe una baja disponibilidad de nutrientes en el suelo las raíces en simbiosis con las micorrizas exploran un volumen de suelo sustancialmente mayor de donde absorber los

nutrientes necesarios, y entre ellos el fósforo. El aprovechamiento del fósforo es tan elevado y el reciclaje tan eficiente que en los suelos extremadamente deficientes la capa superficial prácticamente no contiene fósforo; todo el fósforo está ligado a la biomasa (Lajtha y Harrison, 1995; Vitousek y Farrington, 1997; Havlin *et al.*, 2005).

En las cuencas fluviales el fósforo disuelto se encuentra como fosfato simple (ácido fosfórico) o formando complejos solubles orgánicos e inorgánicos con Mg, Na y Ca (Ruttenberg, 2003); mientras que las especies químicas del detrito con fósforo transportado son variables y dependen de la geología, del área de aporte en la cuenca de drenaje, de la extensión de la meteorización del sustrato, y de las características del mismo río. Si bien hay una gran proporción entre las partículas transportadas con contenido de fósforo de tipo orgánico, el detrito inorgánico es el que predomina bajo dos formas principales, los oxihidróxidos férricos y la apatita, aunque también pueden ser portadores significativos de fósforo los oxihidróxidos de aluminio, feldespatos y las arcillas.

En la interfaz continente-océano, en ambientes propiamente de estuario, la concentración de fósforo en solución y suspensión disminuyen típicamente debido a que el sistema sufre la floculación de los complejos húmicos y los oxihidróxidos de hierro, además de un aumento en la absorción biológica. Esta concentración vuelve a aumentar en el agua de mar debido a una combinación de procesos: (i) la desorción del fósforo de partículas en las aguas marinas con alta fuerza iónica, (ii) la movilización del fósforo de los sedimentos bentónicos, y (iii) la disolución de parte del detrito al entrar al océano (Fox, *et al.*, 1990; Lebo, 1991; Berner y Rao, 1994).

El conjunto de los microorganismos autótrofos de los ecosistemas acuáticos conforma el fitoplancton, el cual tiene la capacidad de sintetizar la materia orgánica a partir del carbono, el nitrógeno y el fosfato disuelto, siendo el NADPH (nicotín adenín dinucleótido fosfato) y el ATP (adenosín trifosfato) las primeras moléculas donde queda almacenada la energía química fruto de la fotosíntesis. Posteriormente, el poder reductor del NADPH y el potencial energético del grupo fosfato del ATP se usan para la síntesis de hidratos de carbono promoviendo la reducción del dióxido de carbono. De esta manera el ciclo del fósforo en el tramo marino está estrechamente ligado a los ciclos del carbono y del nitrógeno a través de la fijación fotosintética de estos elementos por el fitoplancton, que constituye la base de la red alimentaria de los ecosistemas marinos y lacustres (Mackenzie *et al.*, 1993).

El contenido de fósforo libre en las aguas de la superficie del océano es bajo, ya que los organismos consumen grandes cantidades de fósforo. Por lo contrario, las aguas más profundas por debajo de la zona fótica son más ricas en fósforo, porque la materia orgánica que cae al fondo como producto de la muerte de los organismos supera el consumo en ese lugar. En ciertos casos, la estratificación térmica o salina de las aguas impide la mezcla con las aguas superficiales y por lo tanto se produce anoxia en el fondo por la consumición del oxígeno que eleva la concentración de fósforo de las aguas.

Las fuentes de origen de fósforo de los sedimentos marinos comprenden: (i) los detritos inorgánicos y orgánicos terrígenos, (ii) el material biogénico producido en toda la columna de agua del mar, y (iii) el polvo y aerosoles atmosféricos que decantan sobre los océanos y luego en el fondo marino, aunque la proporción de estas fuentes es variable según cada ambiente en particular. El flujo de sedimentos terrígenos que reciben la plataforma submarina y el talud continental superan por mucho a la que reciben las

planicies abisales. Esta alta tasa de precipitación de sedimentos terrígenos, principalmente en las áreas costeras, contribuyen con gran cantidad de materia orgánica y de otros nutrientes, entre ellos, en particular el fósforo, tanto orgánico como inorgánico, que estimula especialmente el desarrollo de la biota (Ruttenberg, 1993; Delaney, 1998). La actividad microbiana de los sedimentos enterrados promueve un flujo bentónico del fósforo atrapado en los sedimentos, quedando en solución o desarrollando minerales autigénicos secundarios. Los sucesivos ciclos de precipitación y removilización del fósforo en los sedimentos aumentan la eficiencia del soterramiento del fósforo y progresivamente van impidiendo su retorno a la columna de agua. En el ambiente marino profundo el único aporte importante de fósforo externo al sistema es la liberación por desorción o reacciones redox del fósforo retenido en los oxihidróxidos férricos de los sistemas hidrotermales de los MORB, ya que el aporte terrígeno es insignificante. Las tasas de sedimentación son mucho más bajas y de esta manera el fósforo no es retirado fácilmente del sistema, por ende, los minerales de fósforo son principalmente autigénicos.

A raíz de todos estos fenómenos se da una acumulación progresiva del fosfato en ambientes marinos profundos, en tanto que en niveles más superficiales pero asociados a áreas de surgencia (*upwelling*) se caracterizan por una alta productividad biológica (fitoplancton) debido al aporte adicional de fósforo y otros nutrientes. El agua superficial de las áreas de surgencia está enriquecida en fósforo con respecto al agua normal del océano en un factor de 10 a 20. Esto se ve favorecido además por las bajas tasas de aportes de material terrígeno (Ruttenberg, 2003). También se verifica, en general, que el contenido de fósforo orgánico e inorgánico disuelto en el agua superficial del océano se incrementa en las zonas costeras y polares (<http://fosfatos.gl.fcen.uba.ar/index.php/generalidades/ciclo-del-fosforo/>).

El material particulado en la interfaz sedimento-agua en la etapa diagenética temprana está sujeto a una serie de procesos biogeoquímicos que incluyen: (i) la acción microbiana y la disolución química que descomponen el fósforo orgánico e inorgánico, (ii) la incorporación de fosfato por fenómenos de adsorción, y (iii) la recristalización de fosfato autigénico o secundario, preferentemente durante la transición entre la descomposición orgánica de los ácidos fúlvicos y húmicos (Ruttenberg, 2003). Cuando la diagénesis produce gran cantidad de fosfatos autigénicos da lugar finalmente a los depósitos de fosforitas que en muchos casos llegan a tener interés económico (Fig. 4). El mineral más característico es la francolita (CFA), una fluorapatita muy rica en carbonato que puede sustituir tanto al ion fosfato como al ion fluoruro, lo cual le otorga una solubilidad mayor y por ende una mayor reactividad y biodisponibilidad. La estructura cristalina de la apatita genérica se acomoda de manera muy flexible con distintos tipos de aniones y cationes, y de ahí que su composición sea tan variable. Por tal motivo, la francolita como mineral autigénico preserva la condición química del fluido de los poros de los sedimentos marinos donde precipitó, por lo que su composición química es capaz de reflejar la característica del fluido y el ambiente donde fue precipitada (Jarvis *et al.*, 1994).

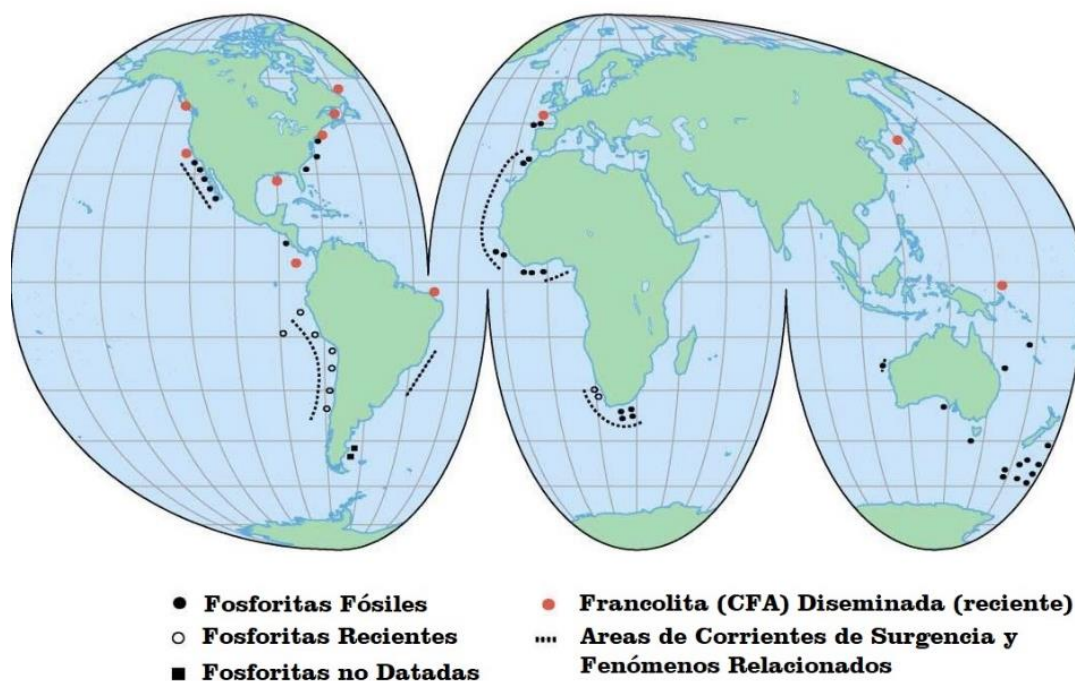


Figura 4. Distribución mundial de fosforitas fósiles y recientes, de los sedimentos actuales con francolita diseminada (CFA) y su relación con las áreas de surgencia (*upwelling*) (tomado de Ruttenberg, 2003).

5. FOSFOGÉNESIS Y TIPOS DE YACIMIENTOS

Los minerales de fosfatos tienen amplia expresión, aunque en bajas concentraciones, en una amplia gama de rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias, en las cuales generalmente se presentan como minerales accesorios. El fósforo como materia prima sólo se puede extraer económicamente vía de la explotación de depósitos fosfáticos, y como ya se ha mencionado, se reconocen dos grupos principales de rocas: (i) Rocas fosfáticas de origen ígneo, particularmente carbonatitas y otras rocas alcalinas; y (ii) Fosforitas.

5.1. Rocas fosfáticas de origen ígneo

Entre las rocas ígneas, salvo excepciones, como en las pegmatitas y algunos skarns, su concentración es baja. Su abundancia es una indicación general del contenido de fósforo del magma, ya que el fósforo tiene baja solubilidad en magmas con alto contenido en sílice. Sin embargo, puede darse un enriquecimiento extremo de fósforo en algunos magmas alcalinos con altos contenidos en carbonato, los cuales dan lugar a las carbonatitas.

Este grupo de rocas está asociado a los complejos alcalino-carbonatíticos y difieren sustancialmente de las fosforitas tanto por su mineralogía, como en su textura y características químicas. Suelen contener entre 5 y 15% de P_2O_5 , aunque en ocasiones puede alcanzar el 30% de P_2O_5 con pocos oligoelementos y contaminantes asociados (Pufahl y Groat, 2016). En estos depósitos el mineral de fósforo más importante es la apatita, y en menor medida monacita, xenotima y otros fosfatos con elementos de tierras raras (ETRs). La fuente de este tipo de magmatismo se encuentra en sectores de la astenósfera que han sido previamente sometidos a un metasomatismo carbonático y enriquecidos en elementos alcalinos y volátiles.

Varios autores han postulado algunas hipótesis respecto al origen de las carbonatitas. Las principales son: (i) haber evolucionado directamente de la fusión de una calcita primaria; (ii) a partir de la diferenciación como producto de cristalización fraccionada de un magma silíceo muy alcalino; o bien, (iii) fruto de un proceso de inmiscibilidad de un magma nefelínico rico en carbonato durante su ascenso desde la fuente en el manto (Pufahl y Groat, 2016).

Las carbonatitas típicamente son las partes más pequeñas y jóvenes de un complejo alcalino-carbonatítico que siempre va acompañado por un halo bastante más extenso de alteración fenítica que se forma cuando son expulsados fluidos alcalinos altamente reactivos en la fase carbonatítica. La alteración queda expresada en el metasomatismo alcalino de la roca huésped, con un enriquecimiento en Na y K y, en menor medida en, Fe, Ba, Sr, Sc, V y Zn. Los complejos de rocas alcalino-carbonatíticas comúnmente muestran una estructura zonal concéntrica que se postula se debe a un vulcanismo de tipo caldera. Los complejos alcalino-carbonatíticos no son muy numerosos, sin embargo, en ocasiones constituyen grandes menas de fósforo y otros elementos. Los más grandes depósitos ígneos de rocas alcalinas y carbonatitas que se explotan en la actualidad se encuentran en la península de Kola en Rusia, en Goiás y San Paulo en Brasil, y en el complejo ígneo de Palabora en Sudáfrica (Bell, 1989; Harmer y Gittins, 1998; Woolley, 2003; Mitchel, 2005; Le Bas, 2008).

5.2. Fosforitas

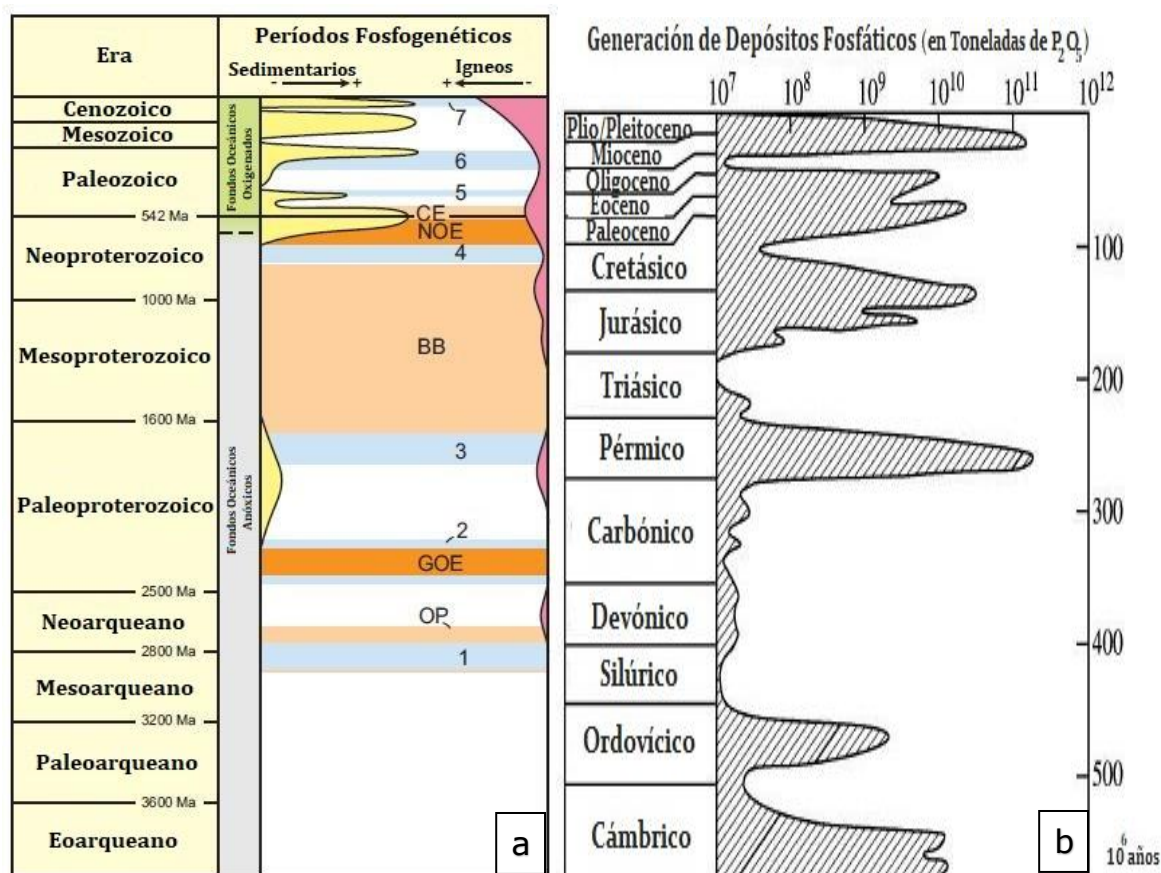
Las fosforitas suelen presentarse en mantos sedimentarios de gran extensión con espesores que van desde láminas delgadas de unos pocos milímetros hasta estratos de algunos metros de espesor que generalmente se encuentran interestratificados con bancos de lutitas, cherts, calizas o areniscas. Poseen texturas semejantes a las calizas, es decir, pueden estar conformadas de peloides, ooides, bioclastos y de clastos remplazados por apatita, pero en algunos casos pueden carecer de texturas granulares y estar compuestas únicamente por una textura de tipo micrítica. La granulometría más común de las fosforitas es de tamaño arena, aunque pueden estar presentes partículas de mayor tamaño, conocidas como nódulos, que pueden variar en tamaño hasta varias decenas de centímetros. La asociación mineral característica es del mineral francolita junto a ópalo, calcedonia, calcita, dolomita, glauconita, sulfuros (pirita), sulfatos (yeso), minerales arcillosos (caolinita, illita, esmectitas, palygorskita) y materia orgánica. El tipo y la cantidad de minerales que acompañan la mena pueden tener implicancias en la posibilidad del aprovechamiento económico del depósito (Jarvis *et al.*, 1994).

5.2.1. Génesis y ambiente de formación

A lo largo de la historia geológica se han formado gran variedad de depósitos de fosforitas en una vasta cantidad de ambientes sedimentarios marinos, quedando expresado en sus diferentes características texturales, estructurales y de concentración. El estudio de la edad y la distribución global de las fosforitas ha llevado a la identificación de los eventos fosfogenéticos más importantes desde el Proterozoico a la actualidad como se muestra en la figura 5 (Cook y McElhinny, 1979; Pufahl, 2010).

De todas las fosforitas, las más antiguas son las que presentan los mayores problemas de interpretación, al haber estado sometidas a una mayor cantidad de procesos de diagénesis, deformación y metamorfismo que han enmascarado las condiciones originales de los depósitos. De todos modos, se han podido identificar las primeras fosforitas ya desde el Paleoproterozoico, exclusivamente como delgados depósitos estratiformes de bajo grado paralelos a las paleocostas, en ambientes sedimentarios de planicies de marea (Pufahl, 2010).

Las elevadas concentraciones en fósforo se producen en el Fanerozoico relacionadas con la aparición de un evento de gran oxigenación en el Neoproterozoico tardío que dio lugar a cambios globales en los océanos con la aparición de las corrientes de surgencia ricas en fósforo. La formación de los depósitos de fosforitas dio lugar a una cantidad de episodios fosfogenéticos, principalmente en el Precámbrico tardío, en el Cámbrico-Ordovícico, en el Pérmico, en el Cretácico superior y Paleógeno y en el Mioceno-Plioceno. Estos quedan representados en los picos de las figuras 5a y 5b por las edades con los mayores volúmenes de depósitos fosfáticos. La surgencia, junto con la mayor cantidad de fitoplancton, la expansión de las zonas de oxígeno mínimo y los cambios en la circulación oceánica han sido los factores de mayor importancia en el desarrollo de las fosforitas (Glenn *et al.*, 1994).



En el Fanerozoico los depósitos de fósforo se han centrado en los ambientes de plataforma distal y margen continental (Fig. 6a), aunque también aparecen depósitos de gran tenor en otros ambientes más alejados de las corrientes de surgencia. En sectores interiores poco profundos de los mares epicontinentales y en la plataforma interior se originaron también depósitos de fosforitas promovidos por una mayor evaporación y el aporte de fósforo de los sedimentos terrígenos con gran contenido de materia orgánica los cuales generaron ambientes localizados de mayor anoxia (Fig. 6b) (Pufahl, 2010).

Los ambientes de formación de las fosforitas están condicionados a ciertas características paleoclimáticas, de emplazamiento tectónico y ubicación paleogeográfica como puede verse en la figura 7. Éstos están ubicados en mares epicontinentales, en los bordes de la plataforma continental y en las mesetas submarinas, asociados a zonas de corrientes ascendentes (Pufahl, 2010).

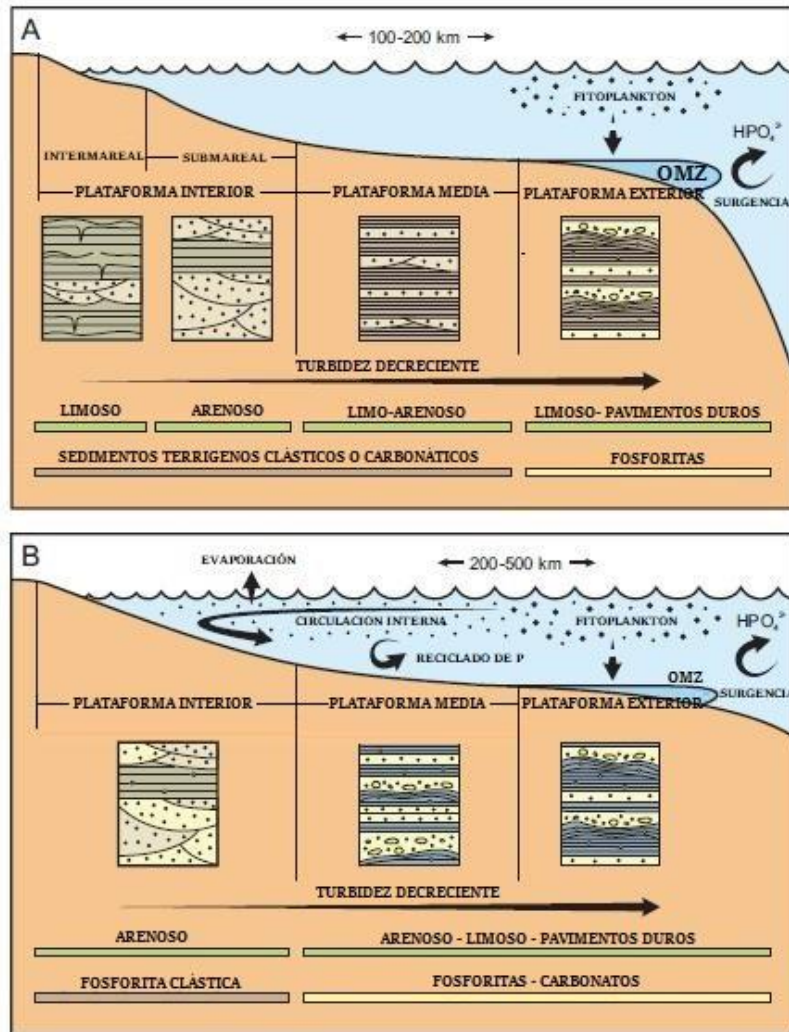


Figura 6. Ambientes de formación de fosforitas asociados a áreas de plataforma y talud y corrientes de surgencia. **(A)** En las áreas de plataforma distal y margen continental gracias al aporte de nutrientes de las corrientes de surgencia se produce una zona mínima de oxígeno (OMZ) por degradación microbiana en los sedimentos subyacentes que estimula la fosfogénesis. **(B)**. En áreas más distales a las corrientes de surgencia se forman depósitos de fosforitas en mares epíricos y en la plataforma interior impulsados por la mayor evaporación y las corrientes internas con nutrientes. (Tomado de Pufahl, 2010).

El origen de los depósitos fosfáticos marinos como ya se detalló está principalmente vinculado a las zonas de surgencia, las cuales generan allí una mayor productividad orgánica, básicamente en forma de plancton. Esta mayor productividad orgánica a su vez puede generar aguas anóxicas cerca del fondo, cuando la materia orgánica se degrada y consume el oxígeno disuelto en el agua. La presencia de "zonas de contenido de oxígeno mínimo" (OMZ) en las plataformas submarinas permite la sedimentación de la materia orgánica que, al degradarse por la acción de las bacterias, libera el fósforo. La precipitación del fósforo se produce luego a partir de soluciones o, más probablemente, a partir de la impregnación y reemplazo de un sustrato por parte de coloides ricos en fosfatos. Esto da origen a los nódulos y costras que se forman en el fondo marino o a pocos centímetros de profundidad por debajo del mismo. Los cambios bruscos en las condiciones con zonas de

mayor anoxia suelen producir una mortalidad en masa de los peces, lo que contribuye a la formación de horizontes más enriquecidos en fosfato.

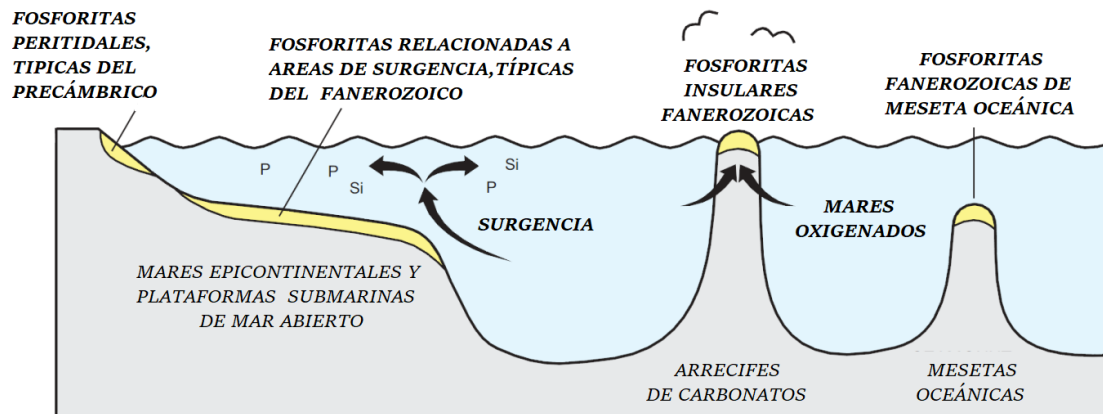


Figura 7. Tipos de depósitos de fosforitas y ambientes asociados. Durante el Fanerozoico se formaron grandes depósitos re TRABAJADOS en márgenes continentales pasivos asociados a áreas de surgencia (*upwelling*). Contrariamente, en gran parte del Precámbrico no se formaron fosforitas re TRABAJADAS relacionadas con corrientes de surgencia, aunque si pequeños cuerpos estratiformes sobre planos de marea a lo largo de las costas. Las fosforitas insulares en islas y atolones carbonáticos son acumulaciones de guano neógenas vinculadas a corrientes de surgencia. Los depósitos en mesetas submarinas se desarrollan generalmente en el ambiente submarino, en costras de oxihidróxido de hierro y manganeso asociadas a corrientes de surgencia, o bien, en algunos, casos pueden tener origen en la subsidencia de islas oceánicas (tomado de Pufahl, 2010).

La surgencia es un rasgo típico de latitudes medias y se desarrolla fundamentalmente a lo largo del talud continental, aunque también puede darse por el efecto de las corrientes marinas sobre las zonas donde el fondo marino muestra una topografía irregular. Sin embargo, para que el fosfato pueda concentrarse más aún, y así configurar horizontes o capas fosfáticas, es necesario el re trabajo de los sedimentos por parte de la acción de tormentas o de corrientes oceánicas que eliminan las partículas más finas dando lugar a la concentración de los fosfatos en forma de nódulos, pellets y coprolitos (Glenn *et al.*, 1994; <http://fosfatos.gl.fcen.uba.ar/index.php/generalidades/sedimentologia-y-ambiente-de-sedimentacion/>).

Básicamente, las dos características fundamentales para la formación de los depósitos de fosforitas, son un alto flujo de materia orgánica marina y un bajo aporte detrítico continental. Debido a los vientos predominantes, las márgenes continentales adyacentes a las corrientes de surgencia se caracterizan por tener climas que tienden a ser áridos, de modo que el transporte de material detrítico del continente al océano por la escorrentía es relativamente bajo, lo que minimiza la posible dilución del contenido de fósforo en los sedimentos. Estos dos factores combinados, el clima árido junto a un área de surgencia contigua han posibilitado el desarrollo de los más grandes depósitos de fosforitas, no habiendo otro proceso geológico que permita una concentración tan elevada de fósforo (Cook y McElhinny, 1979; Bentor, 1980; Föllmi, 1996).

Los episodios transgresivos y regresivos del mar también pueden favorecer la concentración de los fosfatos. Durante los primeros, la baja tasa de sedimentación permite la acumulación de fosfatos en secuencias condensadas, junto con cherts, fangos orgánicos, glauconita, calizas pelágicas y fondos duros (*hardgrounds*). Durante las regresiones se producen situaciones favorables para el re trabajo mecánico y la concentración de las

partículas fosfáticas. La mayor parte de las fosforitas del registro geológico se originaron con niveles del mar relativamente altos o asociadas con transgresiones de corta duración. Es evidente que las transgresiones pudieron ser un factor que favoreció la formación de los depósitos de fosforitas al crear las condiciones ambientales en sectores restringidos de la cuenca con un mayor aporte rico en nutrientes, que suelen dar como resultado una columna de agua estratificada con un fondo anóxico. Consecuentemente, la formación de mares someros y fértiles dio lugar a la existencia de fondos marinos poco oxigenados, en los cuales pudo acumularse materia orgánica con su consiguiente contenido de fósforo.

También se verifica, a grandes rasgos, una correlación entre el desarrollo de un clima global cálido y estable, y la formación de fosforitas. En estos casos, la meteorización química en el continente fue muy intensa e incrementó el flujo de fósforo a los mares. En consecuencia, se produjeron fosforitas en cuerpos de agua costeros o estuarios debido a la alta concentración de fosfatos por lavado y aporte desde el continente. Por otra parte, la circulación oceánica se debilita, lo que conlleva la formación de aguas marinas estratificadas, con las capas inferiores pobres en oxígeno y por lo tanto anóxicas y adecuadas para la precipitación de fosfatos. En estas condiciones se expresan también periodos de depositación, reactivación del flujo y retrabajo de los sedimentos, y redepositación (<http://fosfatos.gl.fcen.uba.ar/index.php/generalidades/sedimentología-y-ambiente-de-sedimentacion/>).

Las glaciaciones importantes han sido un factor más que pudo contribuir al desarrollo de la fosfogénesis, ya que durante el periodo postglacial se pudieron desarrollar periodos transgresivos luego de la descongelación que produce un ascenso del nivel del mar y la afluencia de las aguas profundas ricas en fósforo. La actividad tectónica es otro factor que puede intervenir en la fosfogénesis ya que expone grandes masas a la erosión y su posterior transporte a los océanos aumentando el aporte de sedimentos al mar que traen consigo también más fósforo. Si se combinan sinérgicamente los factores mencionados, puede aumentar aún más el suministro de fósforo y su concentración en los océanos, provocando un mayor impacto en el proceso de fosfogénesis (Föllmi, 1996; Filippelli, 1997).

En síntesis, los ambientes sedimentarios en los cuales estos depósitos pueden formarse son muy variados. Estos incluyen las plataformas submarinas regresivas o transgresivas, las zonas costeras y los canales estuáricos, mareales o aún fluviales. En las áreas de plataforma distal y margen continental se forman gracias al aporte de nutrientes de las corrientes de surgencia donde se genera por degradación microbiana una zona mínima de oxígeno en los sedimentos subyacentes que estimula la fosfogénesis, en tanto que en áreas más distales a las corrientes de surgencia se forman depósitos de fosforitas en los mares epíricos y en la plataforma interior, impulsados por la mayor evaporación y las corrientes internas con nutrientes (Pufahl, 2010).

5.2.2. Tipología de los depósitos

De acuerdo a su constitución y estructura las fosforitas se clasifican en: (i) Primarias o Prístinas, (ii) Granulares o Condensadas, y (iii) Alóctonas (Glenn *et al.*, 1994; Pufahl, 2010).

- 1) Prístinas o Primarias: Son rocas formadas típicamente por precipitados de minerales de composición química genérica de carbonato-fluorapatita, formados in situ fisicoquímica o bioquímicamente y que muestran poca o

ninguna evidencia significativa de transporte o bioturbación. Las fosforitas primarias pueden aparecer en cualquiera de los cuatro entornos representados en la figura 7, pero generalmente son más comunes en los entornos insulares y en las mesetas submarinas. Son dominantes en el Proterozoico en secuencias de costras, suelos cementados y de estromatolitos fosfatizados.

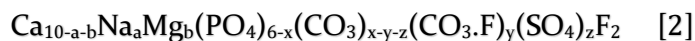
2) Granulares o Condensadas: Son dominantes en las ocurrencias del registro fanerozoico y se han desarrollado en las antiguas plataformas y mares epíricos, preferentemente (Fig. 7). Las fosforitas granulares o condensadas están compuestas principalmente de partículas fosfáticas, muchas de las cuales son producto de la meteorización, el transporte y el retrabajo mecánico de las partículas y su posterior redepositación. Es importante considerar la geometría y la estructura interna de estos depósitos ya que allí se observan la suma de procesos al que fueron sometidos. Las configuraciones que suelen tener las fosforitas son cuerpos estratificados, concreciones y nódulos, así como también costras multicapa u horizontes condensados. Se ha sugerido que desempeñan un papel importante para su concentración los procesos de separación selectiva por tamaño o la eliminación de finos por procesos de eluviación.

3) Alóctonas: Son aquellas cuyos sedimentos han sufrido transporte y depositación producto de flujos gravitacionales y turbidíticos.

Existe además un pequeño grupo de depósitos de fosfato con escaso interés económico derivados del guano o excremento de aves y murciélagos depositado en grandes sistemas de cavernas, los cuales representan solo una muy pequeña proporción de los recursos mundiales de rocas fosfáticas. Los depósitos insulares de guano son comunes en sitios con grandes poblaciones de aves en la actualidad o en el pasado reciente, en áreas costeras, islas o atolones oceánicos cerca de los centros de surgencia, y con preferencia en regiones cálidas y semiáridas para su mejor preservación (Bremmer y Rogers, 1990).

5.2.3. Geoquímica de las fosforitas

Las fosforitas presentan un contenido de P_2O_5 que excede el 18%, muy por encima del promedio de las rocas de la corteza, y que puede, en ocasiones, llegar al 40% (Jarvis *et al.*, 1994). Como fue mencionado, el mineral característico denominado francolita, es una especie de fluorapatita muy enriquecida en carbonato, cerca del 10% (Trappe, 1998), cuya fórmula estequiométrica aproximada es:



Donde, $x = y + a + 2c$; donde, $c = a + b$; siendo c el número de vacancias de Ca.

La fórmula [2] se torna más compleja aún ya que puede presentar gran cantidad de sustituciones tanto de aniones como de cationes. El catión Ca^{2+} puede ocasionalmente ser sustituido por Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , $ETRs^{3+}$, Bi^{3+} , U^{4+} ; en tanto el anión PO_4^{3-} por CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $CO_3.F^{3-}$, $CO_3.OH^{3-}$, AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SiO_4^{4-} ; y el anión F^- puede ser remplazado por OH^- , Cl^- , Br^- y O^{2-} . Las sustituciones dobles con balance de cargas generan importantes anomalías en la red cristalina posibilitando numerosas inclusiones de gran cantidad de oligoelementos a la estructura de la red, y pueden por

tanto generar de esta manera grandes variaciones en la concentración de ciertos elementos traza en un depósito determinado (Jarvis *et al.*, 1994; Castro y Melgar, 2005).

La composición de elementos traza en las fosforitas tiene suma importancia desde dos puntos de vista. Por un lado, sirve para evaluar la economicidad de explotar algunos elementos como subproductos (Emsbo *et al.*, 2015; Hein *et al.*, 2016; Al-Khaleedi *et al.*, 2019), y por el otro conocer y controlar la toxicidad en el ambiente tanto en los fertilizantes como en el residuo generado (ej. Cd, Pb, Co, radionucleidos derivados del U y Th) (Jarvis *et al.*, 1994; Jiao *et al.*, 2012; Schnug y Haneklaus, 2012).

Ciertamente, se podría definir la fosfogénesis como la suma de procesos geoquímicos y biogeoquímicos que producen la precipitación de la francolita. El enriquecimiento primario en fósforo de los sedimentos que da lugar a las fosforitas se produce durante la diagénesis temprana a partir de las aguas de poro enriquecidas en fósforo con la acción de los siguientes procesos: (i) la descomposición anaeróbica de materia orgánica, (ii) la liberación de fosfatos adsorbidos en oxihidróxidos de hierro y manganeso por fenómenos de desorción o redox, y (iii) la precipitación directa de fosfato inorgánico.

Los factores coadyuvantes que intervienen en estos procesos son: (i) la actividad bacteriana, (ii) el potencial redox y la acidez del agua del fondo marino y de los poros de los sedimentos, (iii) las concentraciones de las especies químicas disueltas y (iv) la tasa de sedimentación.

Un factor determinante para la precipitación del fosfato, más allá de los valores de concentración de las especies químicas como el fósforo, calcio o la presión parcial del CO₂ en las aguas de poro, es el pH. Las condiciones de precipitación exclusivamente del fosfato en el agua de mar tienen lugar a un valor de pH cercano a 7,1, en tanto que con valores de pH entre 7,1 y 7,8 se da la coprecipitación junto al carbonato de calcio, y ya en condiciones cercanas a pH el carbonato de calcio precipita masivamente y se inhibe la precipitación de fosfato (Trappe, 1998; Dornbos, 2011). De esta manera, las condiciones específicas para que el fosfato pueda precipitar se dan cuando el pH de las aguas de poro se reduce hasta valores cercanos a 7 lo que desestabiliza el carbonato de calcio y permite que el fosfato comience a precipitar más densamente. Las condiciones fluctuantes de pH requeridas para la precipitación alternante entre el carbonato y el fosfato que se observa en los depósitos de fosforitas pueden generarse por varios procesos. Entre los más evidentes podemos mencionar el efecto de los ciclos de marea. Asimismo, existen otros, no necesariamente excluyentes, como las mezclas en proporciones cambiantes, estacional o periódicamente, del agua dulce derivada del continente (pH ~ 6,5) con el agua de mar abierto (pH ~ 8,1) para dar un agua de neutra a alcalina, y que precipiten alternativamente los minerales de carbonato y fosfato. La alternancia de eventos de mayor o menor aporte de aguas de surgencia es otro factor que puede producir una mezcla variable de aguas que desarrolla un gradiente de valores de pH por el aporte diferencial de aguas de surgencia con menor pH. Se cree también que los procesos metabólicos bacterianos actúan positivamente en la precipitación de la francolita ya que sirven para reducir el pH y la presión parcial del CO₂ de las aguas de poro, como así también favorecen la liberación de fosfato que está ligado a los hidróxidos férricos (Dornbos, 2011).

El hierro, aunque no forma parte de la composición química de la francolita, se vincula estrechamente con la disponibilidad del fósforo y, por consiguiente, de su precipitación. Los oxihidróxidos férricos en un entorno muy oxidante capturan el fosfato, lo que hace

que esté disponible solo una pequeña cantidad de fosfatos para que se forme francolita. En tanto que en un ambiente anóxico la materia orgánica no se degrada y así tampoco se libera el fósforo retenido en ella. En suma, los ambientes subóxicos son los más aptos para que quede liberado el fosfato en solución, tanto el que se separa de la materia orgánica como de los oxihidróxidos férricos, y precipite la francolita autigénica. La respiración microbiana durante el enterramiento del sedimento secuencialmente va consumiendo especies aceptoras de electrones de las más a las menos oxidantes. Primero el O_2 , luego el nitrato (NO_3^-), los oxihidróxidos de hierro y manganeso y finalmente el sulfato (SO_4^{2-}). El fosfato es liberado en los poros del sedimento a partir de la descomposición de la materia orgánica y de la disolución por redox del $FeOOH$, además del Fe^{2+} y el F^- liberados, resultando en un aumento de la concentración del agua de poro en estas especies. Si las concentraciones alcanzan los niveles de saturación de la francolita, esta precipita. El exceso de fosfato que difunde hacia arriba es atrapado y readsorbido por los oxihidróxidos nuevamente. El hierro ferroso (Fe^{2+}) que difunde hacia abajo termina precipitando como FeS en la zona anóxica mientras que el hierro que difunde hacia arriba es oxidado y precipita como $FeOOH$ en la zona oxidante. La dupla Fe y PO_4^{3-} en este sistema es retenida efectivamente en los sedimentos en la zona subóxica, promoviendo así la precipitación de la francolita autigénica (Jarvis *et al.*, 1994). El esquema de la figura 8 muestra el proceso (Jarvis *et al.*, 1994).

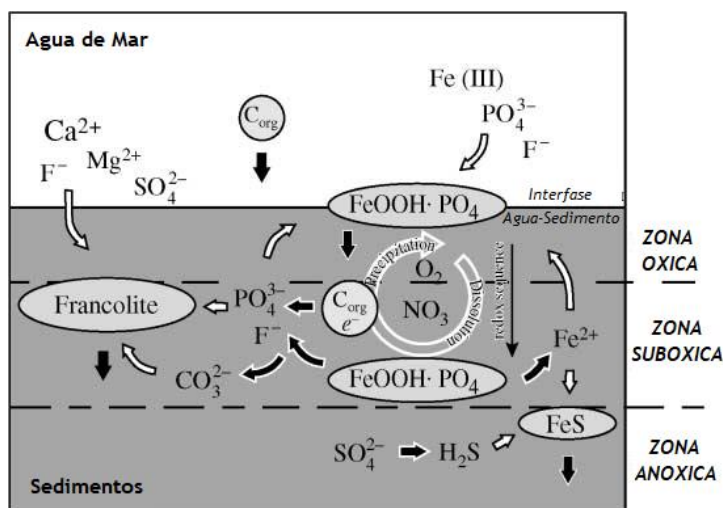


Figura 8. Esquema de interacción del hierro y el fósforo en la diagénesis temprana de los sedimentos marinos. Los círculos y elipses de color gris claro representan las fases sólidas y las flechas negras indican los flujos de las fases sólidas. Las flechas blancas con borde negro indican las reacciones químicas y las flechas blancas la dirección de los flujos de las especies en solución. Los oxihidróxidos férricos ($FeOOH$) precipitados en la columna de agua y en la interfase agua-sedimento capturan el fosfato (PO_4^{3-}) y algo del fluoruro (F^-) del agua de mar. La respiración microbiana durante el enterramiento del sedimento secuencialmente va consumiendo especies aceptoras de electrones de las más a las menos oxidantes. Primero el O_2 , seguido del nitrato (NO_3^-), los oxihidróxidos de hierro y manganeso y finalmente el sulfato (SO_4^{2-}). El fosfato es liberado en los poros del sedimento a partir de la descomposición de la materia orgánica y de la disolución por redox del $FeOOH$, además del Fe^{2+} y el F^- liberados, resultando en un aumento de la concentración del agua de poro en estas especies. Si las concentraciones alcanzan los niveles de saturación de la francolita, esta precipita. El exceso de fosfato que difunde hacia arriba es atrapado y readsorbido por los oxihidróxidos nuevamente. El hierro ferroso (Fe^{2+}) que difunde hacia abajo termina precipitando como FeS en la zona anóxica mientras que el hierro que difunde hacia arriba es oxidado y precipita como $FeOOH$ en la zona oxidante. La dupla Fe y PO_4^{3-} en este sistema es retenida efectivamente en los sedimentos en la zona subóxica, promoviendo así la precipitación de la francolita autigénica (Tomado de Jarvis *et al.*, 1994).

5.2.4. Algunos elementos traza típicos de las fosforitas

❖ *Cadmio – Zinc*

El par Cd-Zn forma una dupla de elementos traza asociados en muchos tipos de roca. El Cd está mucho más enriquecido en las fosforitas que en otras litologías, con tenores cerca de los 20 ppm, bastante elevados si se compara con los 0,3 ppm de una pelita promedio.

El Cd además se correlaciona fuertemente con el Zn en muchas fosforitas, por lo que se interpreta que poseen un comportamiento geoquímico similar. Sin embargo, el Cd muestra una afinidad aun mayor que el Zn en las fosforitas, ya que este último muestra un enriquecimiento relativo menor comparado con otros tipos sedimentarios; típicamente alrededor de 200 ppm en las fosforitas promedio, frente a 95 ppm de los valores de las lutitas promedio. Muchos autores sugieren que el mayor enriquecimiento de Cd en las fosforitas es debido en gran parte a la más eficiente sustitución del Ca^{+2} en la estructura de la apatita; en contraste el Zn con un radio iónico comparativamente menor hace esta incorporación mucho más desfavorable. El Cd junto con Cu, Cr, V muestran una distribución de nutrientes similar en los océanos, deficiente en la superficie del agua debido a la extracción diferencial por el plancton durante la fotosíntesis, pero enriquecido en profundidad, por degradación bacteriana de la materia orgánica en la columna de agua y retornando a ella como solución (Jarvis *et al.*, 1994).

❖ *Elementos de Tierras Raras e Ytrio*

Una Fosforita promedio contiene alrededor de 462 ppm de tierras raras totales (ΣETRs) y 275 ppm de Y, mientras que en una pelita promedio alcanza los 220 ppm y 30 ppm respectivamente. La mayor parte de las ETRs e Y aparecen en la francolita como sustitución del Ca^{2+} . Generalmente las fosforitas granulares exhiben una alta relación ETRs/P, más que las equivalentes nodulares. Tradicionalmente las fosforitas han sido consideradas para caracterizar lo que se denomina patrón "agua de mar", con un fuerte empobrecimiento en Ce y un enriquecimiento en ETRs pesadas (HETRs; Ho-Lu) cuando se lo compara con las pelitas. Este patrón particularmente de empobrecimiento en Ce es un rasgo en muchos sedimentos oceánicos, por lo que, para compararlos entre sí, es común expresarlo como una anomalía de Ce (Ce^*), el cual se calcula según la formula [3], donde el subfijo sn representa la concentración normalizada a una pelita normal.

$$\text{Ce}^* = \log [\text{Ce}_{\text{sn}} / (2\text{La}_{\text{sn}} + \text{Nd}_{\text{sn}})] \quad [3]$$

El valor del patrón de "agua de mar" se puede correlacionar con la paleo-profundidad del agua, a mayor profundidad se registra una mayor anomalía negativa en Ce^* y aumento del contenido de tierras raras pesadas. Las variaciones en las anomalías de Ce^* pueden en muchos casos ser controladas por los niveles de oxigenación; como lo demuestran los restos de peces de cuencas anóxicas y plataformas que exhiben muy pequeña anomalía negativa o moderadamente positiva de Ce, mientras que la plataforma externa y los depósitos oceánicos profundos bien oxigenados muestran una mayor anomalía negativa de Ce^* . Algunos depósitos muestran una distribución cóncava-convexa de ETRs en zonas mixtas de ríos y agua de mar. Las ETRs en las francolitas pueden derivar a partir de: (i) directamente del agua de mar, (ii) de partículas de óxido Fe-Mn-materia orgánica, (iii) sílice biogénica, (iv) restos silicoclásticos, particularmente minerales arcillosos, y (v) precursores carbonáticos.

Existen opiniones convergentes de que su incorporación se produce durante la diagénesis temprana, debido a la liberación de las ETRs a partir de las fases transportadas

disueltas, particularmente de los oxi-hidróxidos de Fe y Mn y de las pátinas de granos y de la materia orgánica, las cuales previamente extrajeron grandes cantidades de ETRs de la columna de agua. La baja tasa de sedimentación favorece la incorporación de ETRs en la francolita, porque cuanto más tiempo el mineral esté en un ambiente óxico-subóxico, mayor será la posibilidad que incorpore ETRs. El mecanismo de incorporación de ETRs parece estar íntimamente ligado con la degradación de la materia orgánica con una fuerte participación de los procesos redox durante los procesos de fosfogénesis. Sin embargo, la probabilidad de que el diseño de ETRs refleje no sólo el ambiente depositacional, sino también la impronta de la diagénesis y meteorización, debe ser tomada en cuenta al hacer una interpretación de las mismas (Jarvis *et al.*, 1994; Jiang *et al.*, 2007; Garnit *et al.*, 2012, Fazio *et al.*, 2013).

❖ *Uranio*

El valor promedio de concentración de U en una fosforita es de 120 ppm, comparado con apenas 3,7 ppm de una pelita promedio muestra un alto valor de enriquecimiento relativo. Como el enriquecimiento generalmente es muy alto, en ocasiones se utilizan mediciones radimétricas y espectrométricas como un parámetro útil para mapear la distribución de fosforitas en muchas partes del mundo. Uno de los usos adicionales del U es en las técnicas para efectuar dataciones radimétricas que sirven muchas veces como indicadores de diagénesis y también como marcadores de potencial paleo-redox.

Aunque existe en general una fuerte correlación positiva entre U y P es poco claro si el U está incorporado a la red cristalina de la francolita, adsorbido dentro de la superficie cristalina y/asociado con fases accesorias relacionadas, particularmente con la materia orgánica. El mapeo de las trazas de fisión demostró convincentemente que el U está relacionado con la francolita a una escala microscópica, pero en algunos casos el uranio se acompleja con la materia orgánica y puede no estar presente en la estructura de la apatita en cantidades importantes.

El U puede aparecer tanto como U^{4+} y U^{6+} variando en proporción en las diferentes fosforitas. En muchos depósitos existe una fuerte relación $U-P_2O_5$, con alto porcentaje de U^{4+} , esto se debe a que el U^{4+} se acomoda más fácilmente en la estructura de la apatita, y que sólo posteriormente se convierte en U^{6+} por oxidación. También se sugiere que una incorporación diferencial posterior de U puede estar dada por: (i) Efectos cinéticos provocados por el rápido crecimiento de francolitas; (ii) Aporte disfuncional de U, siendo reducido por la declinación de la porosidad durante la litificación; (iii) Un aporte variable de U^{4+} , posiblemente debido a condiciones redox diferenciales y a la disponibilidad de materia orgánica lábil durante la precipitación inicial y tardía de francolita.

El U aparece en el agua de mar con valores muy bajos, cercanos a los 3 ppb, pero se fija y se concentra por complejos orgánicos. La oxidación de la materia orgánica conduce a la removilización del U en especies solubles de U^{6+} , el cual puede difundirse para ser reprecipitado como U^{4+} dentro de la interfase subóxica-óxica. Consecuentemente, queda claro que el ciclo redox tiene un importante rol en el control del aporte de U a las fosforitas.

Contrariamente, una baja concentración de U puede deberse a procesos diagenéticos, a la acción de soluciones hidrotermales o metamórficas, o bien fruto de la meteorización. Sin embargo, las altas concentraciones de U y las elevadas proporciones de U^{4+} en las fosforitas no siempre indican que la precipitación de la francolita ocurrió bajo condiciones anóxicas, ni tampoco necesariamente deba vincularse siempre con la depositación de sedimentos ricos en materia orgánica (Jarvis *et al.*, 1994).

6. MÉTODOS DE EXPLOTACIÓN, TRATAMIENTO E INDUSTRIALIZACIÓN

6.1. Métodos de explotación y tratamiento mineral

La explotación de yacimientos fosfáticos puede realizarse, dependiendo de las características propias del yacimiento, tanto a cielo abierto (*open pit*) como de modo subterráneo. Sin embargo, más del 75% de la roca fosfática económicamente explotable de origen sedimentario se extrae a cielo abierto, utilizando para ello diferentes tecnologías de extracción, adecuadas para cada caso particular. La explotación a cielo abierto es la más utilizada fundamentalmente debido a que los costos de la explotación son en general muchos más bajos que los de la explotación subterránea.

Los parámetros a tomar en cuenta para el desarrollo de la explotación y beneficio del depósito son:

- 1) La proporción, distribución, tamaño de granos y características texturales;
- 2) El contenido de fosfato en los depósitos explotables;
- 3) La relación de los constituyentes mineralógicos y químicos presentes. Un criterio general de evaluación mineralo-metalúrgica que usualmente se utiliza es la relación $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$. En el caso de apatitas puras de origen ígneo esa relación es 1,32 en tanto que en la francolita el rango varía entre 1,66 a 1,32;
- 4) Las características superficiales de las menas. Deben clasificarse según áreas de favorabilidad de la mena a fin de diagramar las estrategias de exploración y explotación;
- 5) Cálculo de consumo de energía y reactivos químicos. En los depósitos de baja ley el consumo de energía y reactivos químicos son mayores por tonelada de fosfatos producida, por lo que en una ecuación de costos este parámetro debe considerarse especialmente. La explotación a cielo abierto implica la removilización de gran cantidad de material para lo cual es necesario en la mayoría de los casos el consumo de grandes cantidades de agua y energía.

El contenido de arcillas es uno de los problemas más grandes asociados al proceso explotación/beneficio. Las arcillas como material muy fino tienen una gran superficie lo que hace que sus características de decantación sean muy exiguas. Sin tratamiento pueden requerir décadas para decantar solo entre el 5 y el 20% del total (Jarvis *et al.*, 1994). En la actualidad se utilizan en algunos países, técnicas de deshidratación utilizando floculantes y coagulantes que producen una decantación del 25% del contenido sólido en pocos minutos (Mc Farlin, 1992; Jarvis *et al.*, 1994).

En una explotación a cielo abierto desde el inicio hasta su remediación es necesario efectuar en una secuencia esquemática de 5 pasos (Fig. 9 y 10) con las siguientes tareas:

- 1) Limpieza y preparación del área. Esta tarea consiste en el retiro de plantas y otros vegetales del sector a explotar y la remoción de la sobrecarga o nivel de sedimentos estéril por encima del horizonte de fosfato. El material estéril se apila y acondiciona en escombreras para ser utilizado luego en la Remediación.
- 2) Explotación del horizonte fosfático. Luego de ser removida la sobrecarga se extrae el horizonte fosfático (matrix). Se denomina matrix a la mezcla

inconsolidada de pellets fosfáticos, gravas, calizas fosfatizadas, cuarzo, limo, arcilla u otros componentes líticos o fósiles.

- 3) Arranque hidráulico. Se hace con mangueras a alta presión formando así una pulpa (*slurry*) compuesta por agua más el material extraído, la cual es llevada por cañerías a la planta. El material removido es llevado a los "lavaderos" y pasado por clasificadores donde la matrix se separa en los clastos o nódulos y las arcillas.
- 4) Tratamiento del material. El material separado puede beneficiarse por varios métodos, en general se utilizan métodos combinados tales como separación granulométrica, flotación y en algunos casos calcinación, aunque en la mayoría de los casos se utiliza el método de flotación con aminoácidos para llegar al producto final concentrado.
- 5) Remediación. Una vez que termina la explotación comienza la remediación, es decir se intenta volver a las condiciones lo más cercanas posibles a las existentes antes de la explotación. El horizonte superior estéril que había sido removido en la etapa inicial se usa para cubrir el terreno minado al que se le agrega una sobrecarga (arena-arcilla) y una capa de suelo para replantar árboles y arbustos.

Asimismo, es posible alternatively continuar con el uso anterior o dar a estos terrenos recuperados nuevos usos como canchas de golf, áreas de caza y pesca, lagos con un hábitat de vida silvestre, pasturas, granjas, parques, centros comerciales, u otros usos alternativos.



Figura 9. Esquema de procesos de extracción y tratamiento de rocas fosfáticas. (i) Arranque hidráulico; (ii) Lavado y separación de estériles; (iii) Separación por tamaños de grano; (iv) Almacenamiento de concentrado de rocas fosfáticas y del desecho de arcillas estériles en pilas (Tomado de Castro y Melgar, 2005).

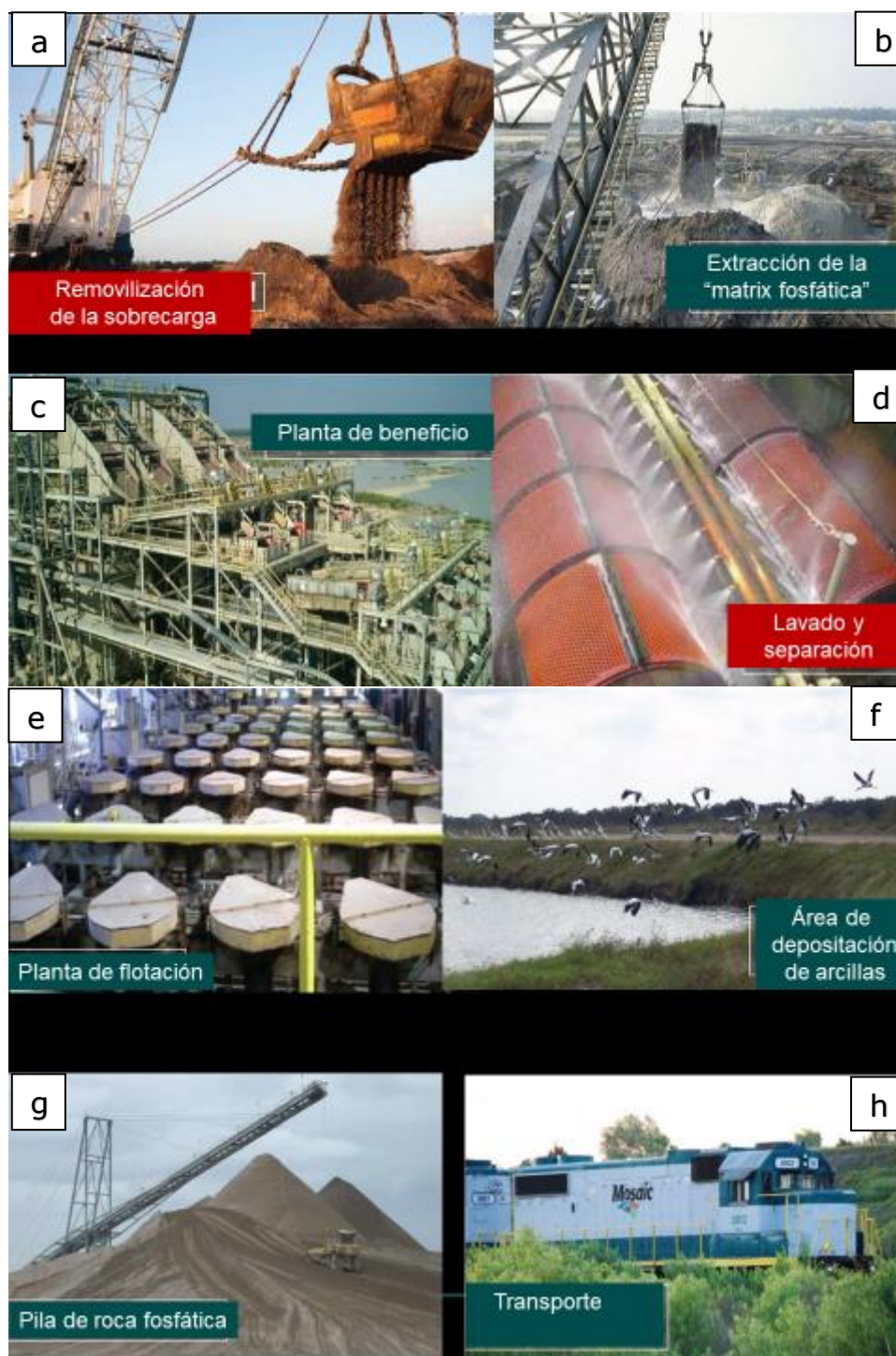


Figura 10. Fotografías de las distintas etapas de la extracción y tratamiento de las rocas fosfáticas. (a) Limpieza y destape del sitio a minar; (b) Extracción de matriz fosfática; (c) Planta de beneficio donde se preconcentra el material; (d) Lavado y separación de finos estériles; (e) Planta de flotación con la separación del concentrado de roca fosfática; (f) Lugar de desecho de arcillas estériles; (g) Deposito en pilas del concentrado de roca fosfática; (h) Transporte del concentrado a la planta para la producción de fertilizantes y ácido fosfórico (Fotos tomadas de <http://www.mosaicco.com/florida/mining.htm>).

En las explotaciones subterráneas altamente mecanizadas, así como en la minería a cielo abierto varían las tecnologías aplicadas de labores subsuperficiales a explotaciones altamente mecanizadas (UNIDO, 1998).

Un ejemplo de este tipo de explotación está en Baja California, Méjico, en la mina San Juan de la Costa. Se trata de un yacimiento sedimentario fosfático moderadamente bien cementado, subhorizontal, donde se aplica para la explotación el método de cámaras y pilares dentro de una configuración de espina de pescado (*herringbone*). Los bancos explotables son continuos con un espesor promedio de 1 m y el porcentaje de extracción alcanza al 65% de la mena. El mineral es trasladado en vagonetas a la estación de alimentación y de ahí una cinta transportadora lleva el mineral a una de las entradas de la mina. Cintas transportadoras o camiones llevan la roca fosfática a la planta de beneficio. La cercanía de la planta de beneficio y el puesto simplifica la tarea de transporte y carga sobre barco (UNIDO, 1998).

6.2. Industrialización de las menas fosfáticas

La aplicación directa de rocas fosfáticas en los suelos sin ser tratadas previamente con algún tipo de proceso industrial, además del obvio beneficio económico por el menor costo que significa su producción, reduce de manera significativa el impacto ambiental provocado por la explotación del recurso. Otro beneficio adicional de la aplicación directa, implícito en el menor costo de producción, es que incidiría en la factibilidad de explotación de muchos depósitos. La solubilidad de la apatita es el parámetro fundamental a tener en cuenta para un uso directo y el mismo está fuertemente relacionado con el grado de sustitución por CO_2 y el tamaño de grano. Sin embargo, existen muchos factores a considerar cuando se utiliza aplicación directa de rocas fosfáticas. Sucintamente, podemos mencionar los más relevantes:

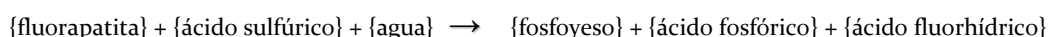
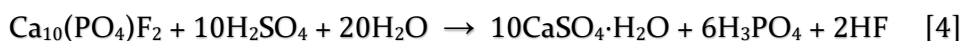
- 1) Características del suelo (pH, disponibilidad de P, granulometría, proporción y tipo de arcillas);
- 2) Características de la roca fosfática (tenor de P, solubilidad del fosfato, mineralogía);
- 3) Características climáticas (cantidad y régimen de lluvias, humedad y temperatura media);
- 4) Tipo de cultivo a aplicar.

Estos factores han sido extensamente cuantificados en varios trabajos (Chien, 1992; Chien y Friesen, 1992; Chien y Van Kauwenbergh, 1992; Chien y Menon, 1995; Rajan *et al.*, 1996; Zapata, 2002; Castro y Melgar, 2005).

El uso directo de la roca fosfórica tiene aplicaciones bien recomendadas y apropiadas en numerosos escenarios de producción. Su aplicación es más justificada donde no se requiere una disponibilidad inmediata, o durante un único ciclo de cultivo. Los cultivos perennes frutícolas, las pasturas tanto naturales como cultivadas, son ejemplos. También aquellos sistemas de producción donde se pretenda elevar los niveles de fósforo biodisponible de base, y complementar las aplicaciones anuales de fósforo de fertilizantes solubles es otro posible uso. Sin duda esto será posible en cuanto se combinen condiciones favorables de suelos, ácidos y deficientes en fósforo, con rocas reactivas, de buena solubilidad en ácidos débiles (Castro y Melgar, 2005).

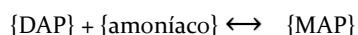
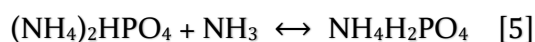
Mientras solo algunas rocas fosfáticas, las más solubles, pueden ser utilizadas sin ningún proceso previo, la gran mayoría deben ser transformadas por un proceso industrial

en un producto de fácil disolución. La importancia estratégica que merece la roca fosfática es debido principalmente a que es la materia prima para fabricar fertilizantes fosfatados, la cual mayormente se obtiene a través de un producto intermedio o precursor, el ácido fosfórico. De hecho, la capacidad de las plantas de ácido fosfórico es tan elevada que la industria de fertilizantes fosfáticos es la mayor consumidora de ácido sulfúrico en el mundo. Más allá que el ácido fosfórico se puede fabricar de varias maneras el método más común es aquél donde la roca fosfática se la hace reaccionar con ácido sulfúrico por vía húmeda. El ácido fosfórico se obtiene según la siguiente ecuación simplificada sobre el mineral de fluorapatita:



El Superfosfato Simple (SSP) o normal es el más sencillo de producir, y como tal se ha producido en grandes cantidades desde hace más de 140 años. La práctica más común de producción de SSP consiste simplemente en mezclar la roca fosfática molida con ácido sulfúrico puro o diluido. Después de permitir que la reacción progrese en toda la masa de mineral (curado) el producto puede usarse directamente una vez seco, granularse para uso directo como tal o utilizarse como ingrediente en fertilizantes complejos. El SSP ha sido por décadas el principal fertilizante fosfático, pero fue desplazado del mercado debido a su baja concentración de fósforo, aunque recientemente ha cobrado una mayor demanda por su aporte de azufre, que ha sido revalorizado como nutriente.

En otros casos, para fabricar los fertilizantes fosfatados más difundidos lo que se utiliza es el ácido fosfórico [4] como precursor, principalmente los fosfatos de amonio, Fosfato Monoamónico (MAP), Fosfato Diamónico (DAP) y el Superfosfato Triple (TSP), aunque también es utilizado como precursor en otras industrias, fundamentalmente la alimenticia. El ácido fosfórico para producir tanto el MAP como el DAP se lo hace reaccionar con amoníaco, según la siguiente reacción:



Asimismo, existen otros fertilizantes de tipo complejo, como por ejemplo los polifosfatos de amonio, fosfato-sulfatos de amonio, y otros más de uso minoritario. Además, pueden obtenerse otros tipos de fertilizantes fosfatados haciendo reaccionar directamente la roca fosfática con otros ácidos, como nítrico (nitrofosfatos) o clorhídrico.

7. ASPECTOS GEOECONÓMICOS Y DISPONIBILIDAD DE LAS ROCAS FOSFÁTICAS

7.1. Recursos y reservas

Los depósitos económicos de las rocas fosfáticas en el mundo se componen fundamentalmente de fosforitas, en más del 85 %, y de carbonatitas, con cerca del 13 %, mientras que el resto de los recursos de fósforo son fuentes menores de guano y abono vegetal y animal (Jarvis *et al.*, 1994; Pufahl y Groat, 2016).

En la actualidad cerca de 30 países están produciendo rocas fosfáticas para abastecer, tanto los mercados locales como internacionales, sin embargo, estos recursos no se encuentran distribuidos de modo regular en el mundo (Fig. 11). Los primeros 12 países productores ocupan casi 95% de la producción total del fosfato. Los 4 principales productores, China, Marruecos, Estados Unidos y Rusia, producen cerca del 80% de la producción mundial, en tanto que China por si sola produce cerca del 50% (Fig. 12 y 13).

Las reservas probadas de Marruecos y del territorio ocupado del ex Sahara español representan casi el 75% del total mundial. Si se incluye a todos los países del Magreb y Medio Oriente superan el 85 % de las reservas mundiales. En tanto, si consideramos los recursos inferidos hasta este momento, los países del África noroccidental representan aproximadamente el 60% de los recursos totales del mundo, mientras que los recursos de dos de los mayores consumidores de fertilizantes fosfatados, los Estados Unidos y China, representan cerca de un 20% de los recursos mundiales y el 20% de recursos restante se encuentra en Medio Oriente, Brasil, Canadá, Finlandia, Rusia y Sudáfrica (Fig. 11, 12 y 13) (USGS, 2020). Existen además importantes recursos submarinos, no suficientemente explorados, en costras de óxidos sobre el lecho oceánico, principalmente en áreas de plataforma y borde continental y sobre las mesetas oceánicas. Los recursos mundiales se estima que suman en total más de 300 Gigatoneladas (USGS, 2020).

Es importante tener en cuenta que los conceptos de recursos y reservas no son valores fijos sino dinámicos ya que pueden crecer o decrecer en volumen dependiendo de varios factores, como son: (i) el descubrimiento de nuevos recursos; (ii) los cambios en los precios de mercado del mineral y de los costos de procesamiento o logística; (iii) la optimización de procesos por cambios tecnológicos en la extracción y procesamiento; por lo cual seguramente los valores mencionados se verán modificados en el futuro.



Figura 11. Reservas mundiales de rocas fosfáticas en miles de toneladas métricas (tomado de USGS, 2020).

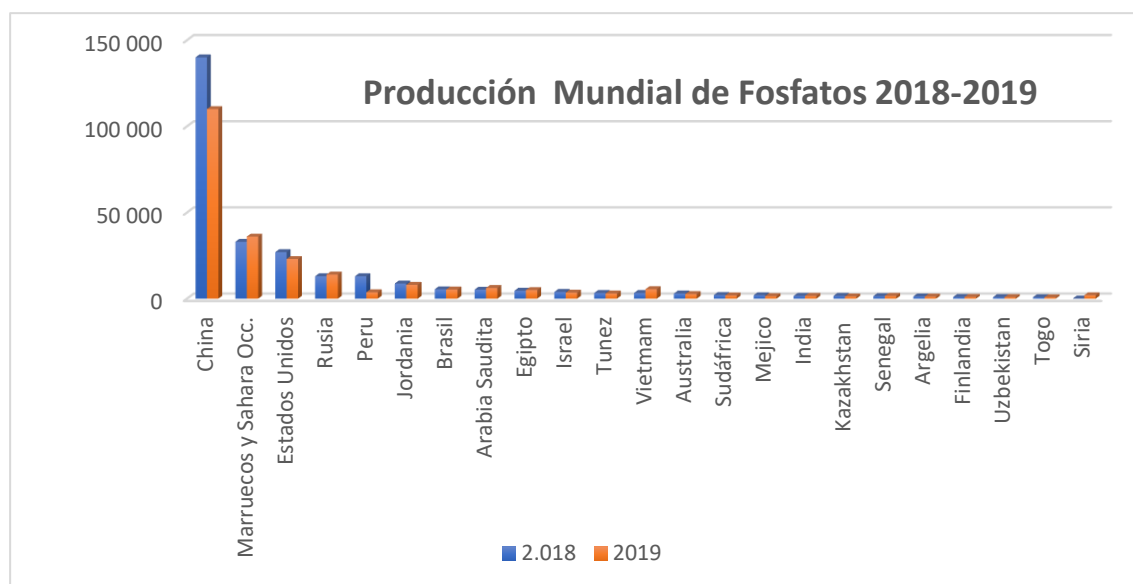


Figura 12. Producción Mundial de fosfatos años 2018/2019 fosfáticas (tomado de USGS, 2020).

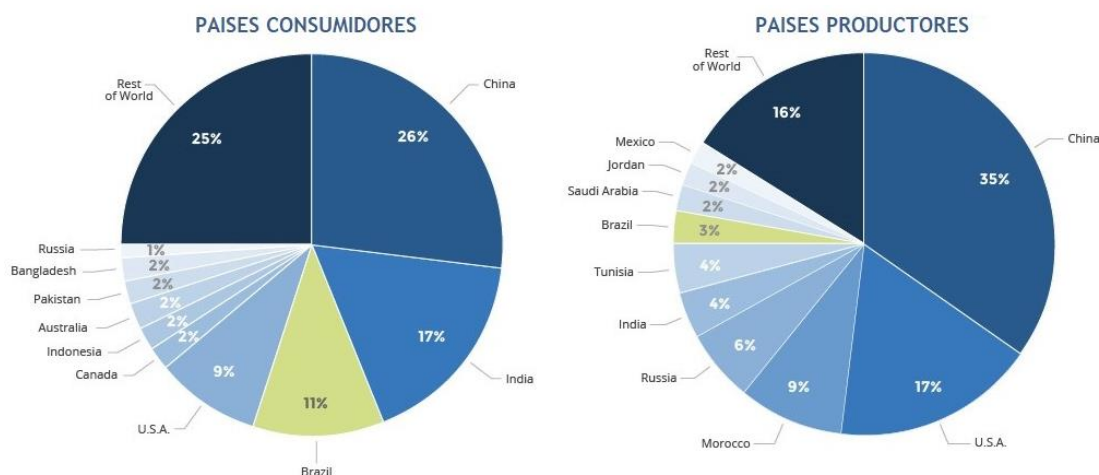


Figura 13. Gráficos en torta de países productores y consumidores de rocas fosfáticas. Obsérvese el nivel de concentración tanto de los países productores y consumidores. Solo 3 países concentran más del 50 % del consumo mundial y solo 3 países concentran casi el 70 % de la producción mundial de fosfatos (tomado de <https://www.fertilizer.org/>).

7.2. Mercado, escenarios y proyecciones

En un mundo que alberga actualmente a casi 8 mil millones de personas, con poblaciones proyectadas de, entre 10 y 12 mil millones para mediados de siglo, y por encima de 15 mil millones a fines del presente siglo (<https://ourworldindata.org/world-population-growth>), la necesidad de producir suficientes alimentos y otros recursos vitales será un desafío sustancial para la humanidad. El fósforo es uno de esos recursos vitales ya que, junto con el nitrógeno y el potasio, forma parte de los nutrientes esenciales en los suelos de alta producción agrícola. El fósforo no tiene sustitutos en la producción agropecuaria, por lo que, asegurar su disponibilidad y accesibilidad a largo plazo es crucial para la seguridad alimentaria global (Elser, 2012). Hasta el momento, las rocas fosfáticas son las principales fuentes de fósforo en la producción de los fertilizantes fosfatados cuya producción desde la postguerra no ha parado de crecer y, siendo un recurso no renovable

deben considerarse especialmente los posibles escenarios acerca de su merma o agotamiento eventual.

En los años 2007 y 2008 hubo un impulso importante en los precios de mercado del mineral de rocas fosfáticas, con aumentos de precios que llegaron a superar el 350 %, y con picos de 900%, a raíz de lo cual surgió la pregunta de si este comportamiento del mercado podría significar una señal de una inminente escasez de las rocas fosfáticas. Teniendo en cuenta la importancia que guarda para la seguridad alimentaria, se generó cierta preocupación al respecto. Con posterioridad a esta suba repentina de los precios surgieron algunos trabajos científicos que alertaban sobre la posibilidad de que se diera el “pico máximo” de producción de fosfatos promovido por la falta de oferta o escasez estructural de las reservas de fósforo hacia el año 2033 (Cordell *et al.*, 2009). El término "pico máximo de fósforo" denota un punto en el que la producción de fertilizantes alcanzaría su máximo valor debido a la reducción estructural de reservas de depósitos de roca fosfática y contracción de la oferta resultante, y de ahí en adelante continuaría disminuyendo de manera constante (Cordell *et al.*, 2009).

A raíz de un aumento muy significativo de las reservas posterior a esta fecha, sobre todo de parte de Marruecos que prácticamente las multiplico por diez, el mismo autor ajustó sus pronósticos del pico de fósforo en consecuencia (Cordell *et al.*, 2011). Otros autores también han realizado diferentes estimaciones del pico máximo de fósforo y lo sitúan en un rango que va desde unos 50 años en las previsiones más pesimistas hasta unos 300 años en las más optimistas (Fig. 14) (Cordell y White, 2015).

Más allá de la dispersión de estas estimaciones, todos los autores coinciden en que la extracción de roca fosfática es insostenible en el largo plazo. Se ha sugerido que, a menos que se descubran nuevos depósitos de mineral o que se logren métodos de producción más eficientes, la disminución del suministro podría amenazar la seguridad alimentaria mundial antes del final de este siglo (Cordell y White, 2015; Daneshgar *et al.*, 2018). De este modo, debería incentivarse especialmente la exploración en el mundo, estimulada en gran medida por un esperable aumento futuro en el precio de este *Commodity*.

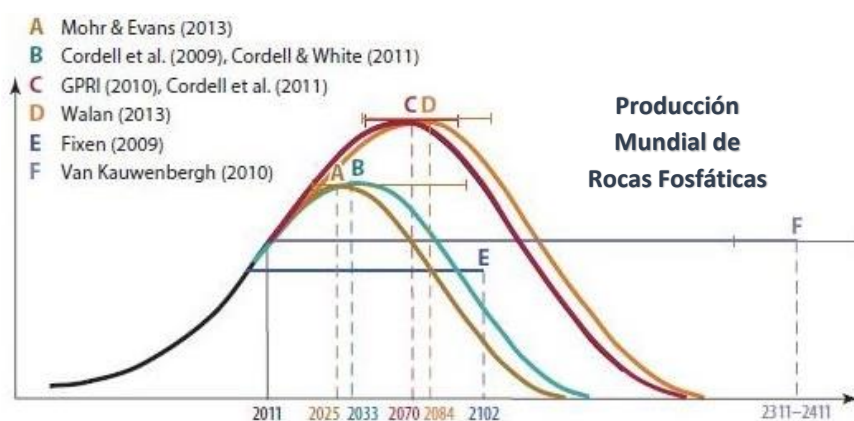


Figura 14. Estimaciones de las fechas límite de picos máximos o agotamiento de los recursos de rocas fosfáticas según distintos autores (Tomado de Cordell y White, 2015).

A pesar de que pareciera no ser el escenario más probable un eventual agotamiento de las reservas mundiales, ni un evento de pico máximo en el futuro inmediato, existen otros factores más cercanos en el tiempo que podrían generar episodios de gran inestabilidad en los precios y en la disponibilidad del recurso. Esto es así cuando se

considera eventuales conflictos geopolíticos que podrían incidir negativamente en la provisión y en los precios de mercado, como disputas o guerras comerciales, o directamente conflagraciones bélicas. En la actualidad existe un conflicto de soberanía sobre el territorio del ex Sahara español, hoy Sahara occidental, el cual sigue reclamando su independencia desde 1975, cuando fue ocupado por el reino de Marruecos luego del proceso de descolonización español (Gangas Geisse y Santis Arenas, 2011). Podría tratarse de un territorio más en disputa si no fuera porque se encuentra emplazado sobre las reservas y recursos conocidos de mineral fosfático más grande del mundo. Además de cualquier otro potencial conflicto en los países productores, ya de por sí la distribución tan concentrada de la producción y de los recursos del mineral fosfático puede representar, sobre todo para algunos países muy dependientes de la provisión externa de fertilizantes, una amenaza para la seguridad alimentaria debido a la volatilidad del precio, que podría ser provocada simplemente por una sobredemanda o por maniobras oligopólicas.

Cualquiera sea el escenario futuro no cabe duda sobre la finitud de cualquier recurso no renovable a mediano o largo plazo. Evidentemente, la solución definitiva sería reciclar la mayor cantidad de fósforo, tal como lo hace la naturaleza, es decir, pasar de un sistema abierto a uno de ciclo cerrado. Con el mejoramiento o la aparición de nuevas tecnologías destinadas a la recuperación y reciclaje del fósforo de las aguas servidas, cloacales, de escorrentía agrícola, o de cualquier otro residuo que contenga una concentración importante de fósforo, se contribuirá a engrosar las reservas con nuevos tipos de fuentes de fósforo (Fig. 15) (Parsons y Smith, 2008).

Otros aspectos importantes serían, por ejemplo: (i) optimizar el uso de los fertilizantes en la actividad agrícola; (ii) optimizar el uso del fósforo en las industrias alimenticias y demás industrias que requieran el insumo de fósforo; y (iii) cambios culturales y de tipo de alimentación, etc. De esta manera se podría extender de forma prácticamente indefinida en el tiempo el pico de máxima producción de fósforo (Fig. 15) (Castro *et al.*, 1998; Manning, 2008; Veneklaas *et al.*, 2012; Cordell y White, 2014; Pufahl y Groat, 2016; Wang *et al.*, 2020).

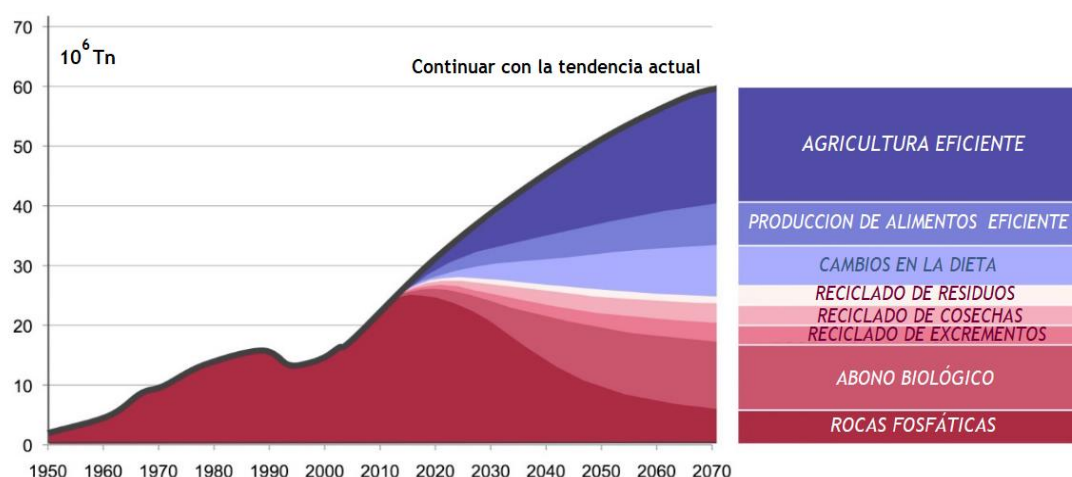


Figura 15. Gráfico representando los efectos de las medidas para lograr sustentabilidad del suministro de fertilizantes fosfatados. En tonos azules las acciones y en tonos rojos los recursos alternativos (tomado de Cordell y White, 2011).

7.3. Recuperación secundaria de elementos traza

Como se mencionó existe una amplia gama de elementos traza en las rocas fosfáticas, algunos de los cuales con posibilidad de ser aprovechados como subproductos y generar un beneficio económico adicional a la producción de fertilizantes. La recuperación secundaria de los elementos traza en los depósitos de fosforitas que contengan concentraciones aprovechables y de gran interés en el mercado actual cobra suma importancia debido a que puede potenciar una gran cantidad de proyectos mineros.

La abundancia de los elementos traza en las fosforitas varía ampliamente entre los diferentes depósitos, pero en un mismo depósito suele haber muchos elementos con concentraciones bastante uniformes que superan en más de un orden el promedio de su abundancia en la corteza. Los elementos traza que tienen mayor potencial de ser extraídos de las rocas fosfáticas son: Sc, Y, Hf, Be, Ga, Ge, Se, Bi, U y los ETRs, sin embargo, dada la variabilidad y diversidad de elementos que pueden contener no debe tomarse de ninguna manera esta lista de elementos como exhaustiva (Chen y Graedel, 2015).

La conveniencia de la recuperación secundaria de estos elementos dependerá de la composición química y mineralógica de la misma roca, de los procesos aplicados desde la concentración mineral hasta la producción de los fertilizantes, y de las opciones tecnológicas que permitan una recuperación económicamente viable de cada elemento en particular.

Un grupo importante entre los elementos con potencial de recuperación secundaria lo componen los ETRs, con una gran cantidad de aplicaciones emergentes de alta tecnología, como son los vehículos híbridos, turbinas eólicas, teléfonos celulares, etc. (Graedel *et al.*, 2013). Los contenidos de Σ ETRs en las fosforitas son muy variables, típicamente suelen fluctuar entre 500 y 2000 ppm, pero dependiendo del depósito puede llegar a tener valores de Σ ETRs superiores al 1% (Emsbo *et al.*, 2015; Hein *et al.*, 2016; Al-Khaledi *et al.*, 2019).

Otro elemento de gran potencial de recuperación secundaria es el uranio, material combustible indispensable para producir energía nuclear. La concentración del uranio en las fosforitas varía, en general, entre los 50 y 200 ppm, pero puede ser tan alta como 3.000 ppm, convirtiéndola en una fuente alternativa de uranio para la industria nuclear (López *et al.*, 2011; Schnug y Haneklaus 2014; López *et al.*, 2018; López *et al.*, 2019; López *et al.*, en revisión final).

7.4. Clasificación general de los fertilizantes

Un fertilizante es cualquier tipo de sustancia orgánica o inorgánica que contenga nutrientes en formas asimilables por las plantas, con el objeto de mantener o incrementar el contenido de estos elementos en el suelo, mejorar la calidad del sustrato a nivel nutricional y estimular el crecimiento vegetativo de las plantas. Se los puede dividir en abonos y enmiendas. Los abonos son sustancias que se aplican al suelo o cultivos con el fin de enriquecerlos en elementos químicos activos, en cambio, las enmiendas son sustancias que mejoran las propiedades físicas o físico-químicas del suelo.

Los abonos se clasifican a su vez en minerales y orgánicos. La figura 16 muestra la subclasificación de los abonos minerales en primarios, secundarios y micronutrientes. Los minerales, corresponden a mezclas o compuestos nitrogenados, fosfatados, potásicos, con participación de otros elementos en menores proporciones. Existen trece nutrientes que

deben adicionarse al suelo, categorizados como primarios (nitrógeno, fósforo y potasio); secundarios (calcio, magnesio y azufre) y micronutrientes (boro, hierro, manganeso, cobre, zinc, molibdeno y cloro). Esta clasificación está basada en la distinta cantidad de nutrientes que necesitan las plantas en general.



Figura 16. Esquema de la clasificación general de los fertilizantes.

En particular, el fósforo, como fue mencionado, de todos los nutrientes es el elemento más crítico y, por lo tanto, es vital su suministro para continuar produciendo la cantidad y calidad de alimentos que necesitamos actualmente consumir. Se prevé que la demanda de fertilizantes fosfatados aumentará entre un 50% y un 100% para 2050 asociado al aumento de la demanda mundial de alimentos y el cambio de dietas (Steen, 1998).

La figura 17 muestra el desarrollo de las distintas fuentes históricas de fósforo para su uso como fertilizante, incluyendo estiércol, excretas humanas, guano y rocas fosfáticas (1800-2010). La confiabilidad de las fuentes de datos varía, por lo tanto, los puntos de datos para excretas humanas, guano y estiércol deben interpretarse como indicativos en lugar de precisos (Cordell *et al.*, 2009).

Según Ashley *et al.* (2011) se han extraído 0,6 BTn de roca fosfática en la segunda parte del siglo XX, con una extracción anual de 20 MTn/año y estima que la producción anual se incremente anualmente a un ritmo de 2,5% en los próximos años (Fig. 17 y 18).

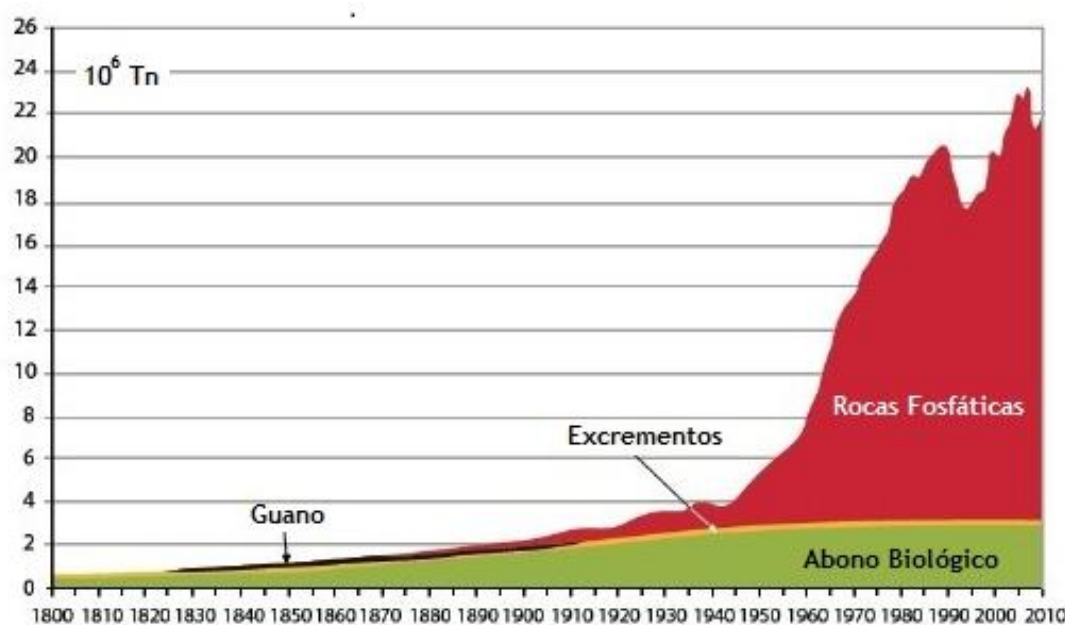


Figura 17. Producción histórica (1800-2010) de las distintas fuentes para elaborar los fertilizantes fosfatados (Guano: Gris / Abono y Estiércol: Verde / Rocas Fosfáticas: Bordo). Obsérvese el significativo aumento en la producción de a partir de mediados del siglo XX (Tomado de: Ashley *et al.*, 2011).

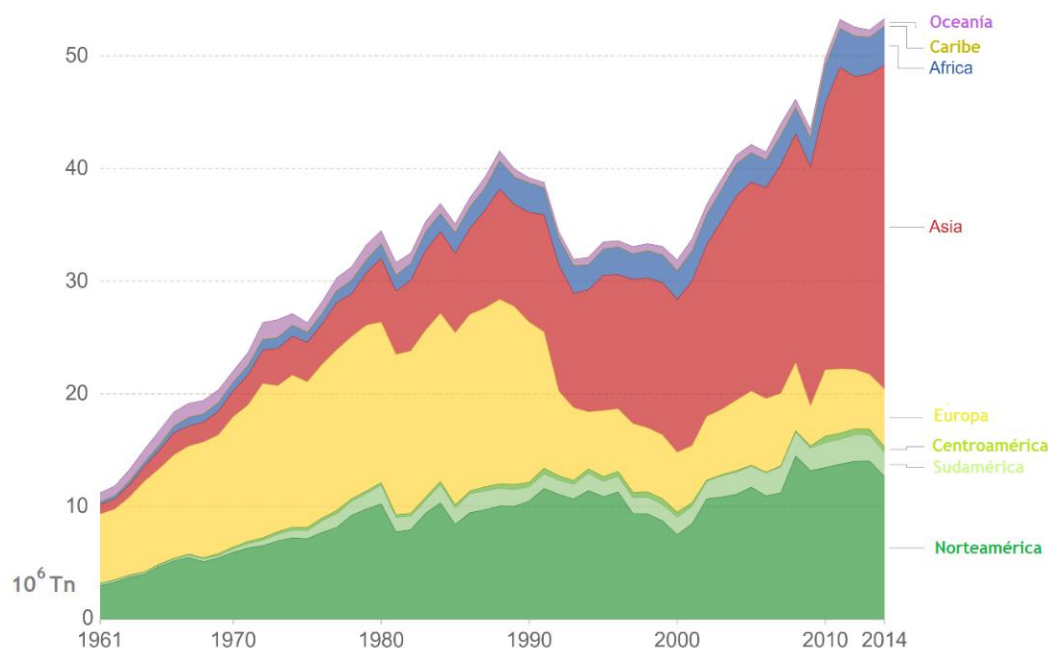


Figura 18. Producción mundial de fertilizantes fosfatados agrupada por regiones o subcontinentes (1961-2014). Fuente: (<http://www.fao.org/faostat/en/#data/RA>) (Tomado de <https://ourworldindata.org/fertilizers>).

7.5. Mercado argentino de fertilizantes fosfatados

La producción agropecuaria y la agroindustria constituyen un componente central de nuestra economía por lo que el aseguramiento del suministro de los fertilizantes fosfatados y su sustentabilidad será fundamental por su elevado requerimiento en muchos de sus cultivos principales.

De todos los tipos de fertilizantes fosfatados más importantes, MAP, DAP, SSP y TSP, la Argentina cubre únicamente con producción doméstica sus necesidades de SSP, que representa cerca de un 20% del mercado de todos los fertilizantes fosfatados, el cual además se produce a partir de roca fosfática importada principalmente de Perú y Marruecos (<https://www.fertilizar.org.ar>; <https://www.ciafa.org.ar>; López *et al.*, 2011; López *et al.*, 2019; <http://informacionminera.produccion.gob.ar/>). Respecto al resto de los fertilizantes, la Argentina los importa principalmente de los Estados Unidos, Rusia, China, Perú y Marruecos. La figura 19 muestra la evolución reciente de los volúmenes de los principales países proveedores de rocas fosfáticas en la Argentina para ser utilizados en la producción local de fertilizantes fosfatados, mientras que la tabla 2 exhibe la fuerte dependencia a las importaciones de los fertilizantes, en particular de los fosfatados (<https://www.fertilizar.org.ar>).

La carencia de yacimientos de rocas fosfáticas coloca a la Argentina en una condición de vulnerabilidad semejante a otros grandes consumidores de fertilizantes que son fuertemente dependientes de las importaciones, como son la India y la Unión Europea. Tanto es así que ellos han definido recientemente como crítico a este recurso natural por el impacto que representaría una eventual escasez o sobreprecio en su capacidad de producción de alimentos (Mathieux *et al.*, 2017; Gupta *et al.*, 2019). Más allá de la vulnerabilidad mencionada, el no poseer una producción local de rocas fosfáticas también trae aparejada una permanente erogación y pérdida de divisas para el país, por lo que se

hace imperioso impulsar fuertemente la exploración de rocas fosfáticas en la Argentina (<https://www.fertilizar.org.ar>; <https://www.ciafa.org.ar>).

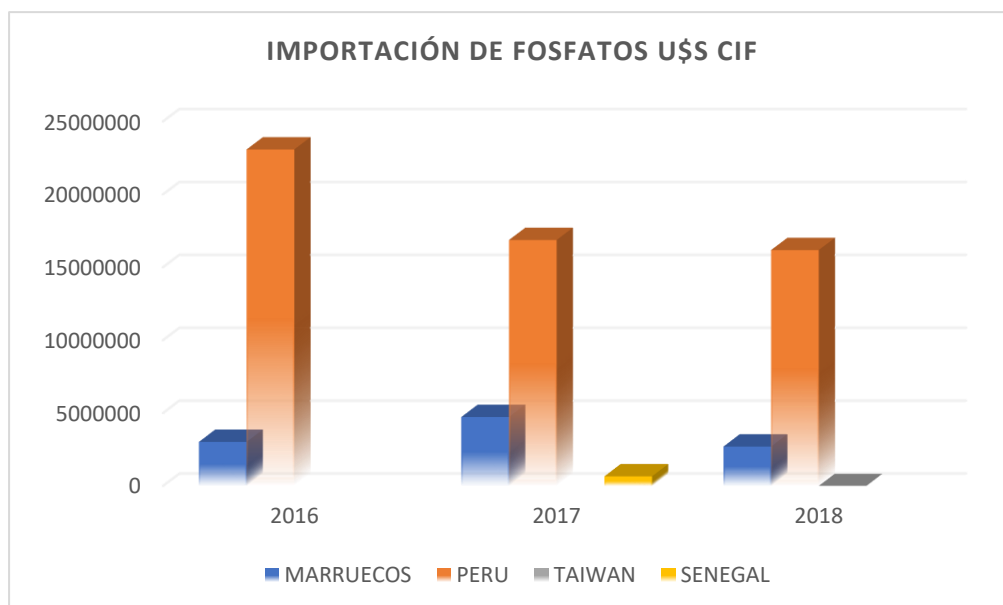


Figura 19. Importación de fosfatos (Fuente- CIMA: <http://informacionminera.produccion.gob.ar/>).

Tabla 2. Volúmenes en toneladas de los distintos tipos de fertilizantes consumidos en la Argentina, discriminados según el origen sea nacional o importado (2019) (Fuente: <https://www.fertilizar.org.ar>).

Fertilizantes	Fosfatados	Nitrogenados	Azufrados	Potásicos	Otros	Total
Importaciones	1.396.428	1.594.703	82.239	47.842	61.331	3.182.543
Producción local	432.700	1.170.000	123.000	3.000		1.728.700
Exportaciones	130.024	150.114	7.454	958	328	288.878
Consumo Agropecuario	1.724.728	2.618.215	198.878	66.092	78.655	4.686.567

8. CUESTIONES RELATIVAS A LA SALUD Y EL AMBIENTE

La geología médica es la disciplina que vincula directamente los conceptos de salud y ambiente en un solo marco de análisis. Podría definirse como el estudio de los efectos de materiales y procesos geológicos, tanto los de origen natural como aquellos modificados por la actividad humana, a la salud del hombre, los animales y las plantas.

En sentido amplio, la geología médica estudia los efectos a la salud por la exposición o deficiencia de elementos traza y minerales en agua, suelo y aire; por la inhalación de polvos de distinto tipo u origen; la acción de las emisiones volcánicas y los sismos; o la exposición a los radionucleidos naturales, para citar algunos ejemplos.

Aunque existen evidencias de que los factores geológicos naturales afectan directamente al bienestar de miles de millones de personas en todo el mundo, esta relación todavía no es comprendida con total claridad debida en gran parte a su complejidad, ya que numerosos son los factores a tener en cuenta a la hora de establecer esta relación.

El suelo, el polvo, el aire y el agua son los principales medios que interaccionan directamente o indirectamente con el ser humano y pueden condicionar su salud por ser vehículo de elementos unas veces necesarios y otras veces perjudiciales. Hay que tener en cuenta que los elementos químicos que el organismo requiere se encuentran en su entorno natural y su déficit o exceso pueden generar estados de salud diferentes. Los impactos de los elementos químicos y la radiación que de modo natural están presentes en el aire, el polvo natural, en las aguas subterráneas y superficiales, en los suelos, etc., pueden ocurrir tanto dentro del ámbito laboral como en la actividad cotidiana (Alloway *et al.*, 2005; Centeno *et al.*, 2013).

8.1. El rol fundamental del fósforo en los procesos biológicos

A pesar de no ser el fósforo uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre está presente en gran cantidad de procesos biológicos siendo un componente esencial e irremplazable en todas las formas de vida. Es componente y partícipe clave en las reacciones bioquímicas fundamentales que involucran material genético donde el anión fosfato forma un puente entre las unidades de nucleótidos para formar macromoléculas como el ácido ribonucleico (ARN) y el ácido desoxirribonucleico (ADN) las cuales son portadoras del código genético necesario para producir las proteínas y otros compuestos esenciales en la transferencia genética. (Fig. 20).

El ion fosfato participa, además, en casi todas las reacciones metabólicas de importancia. Entre las reacciones más relevantes están la síntesis de moléculas que intervienen en la transferencia de energía a nivel celular (ej.: adenosina trifosfato, ATP; adenosina difosfato, ADP; adenosina monofosfato quinasa-activada, AMPK). La energía liberada durante la glucólisis, la respiración o la fotosíntesis es utilizada en la síntesis de enlaces pirofosfato, los cuales pueden eficientemente almacenar y luego transferir grandes cantidades de energía a otras moléculas (Fig. 21). Otra función fundamental del fósforo como ion fosfato a nivel celular es como constituyente de la estructura de distintos tipos de tejidos y membranas (ej.: fosfolípidos) pero fundamentalmente está presente como constituyente básico de los tejidos duros como los huesos y dientes. Los cristales de fosfato de calcio, principalmente bajo la forma de hidroxiapatita biomineral, al depositarse en una matriz de colágeno conforman el tejido óseo (Westheimer, 1987).

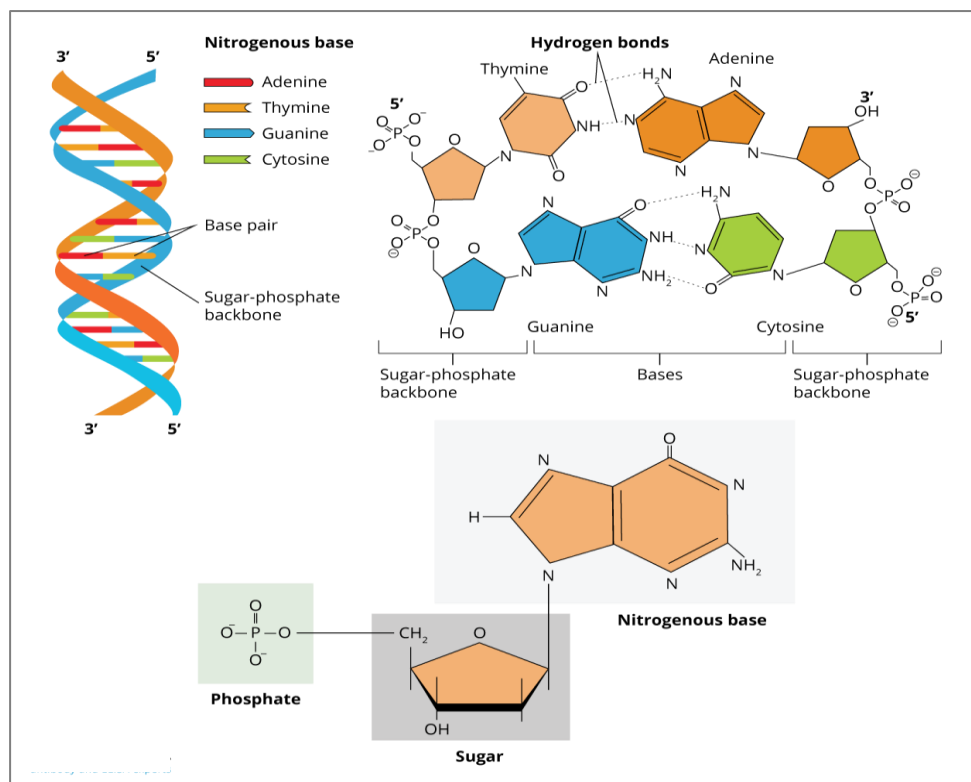


Figura 20. Estructuras de los nucleótidos y del DNA. Los enlaces diésteres de los fosfatos sirven para formar puentes y ligar la estructura del DNA (Tomado de <https://www.bosterbio.com/protocol-andtroubleshooting/molecular-biology-principle-fundamental-review#introduction>).

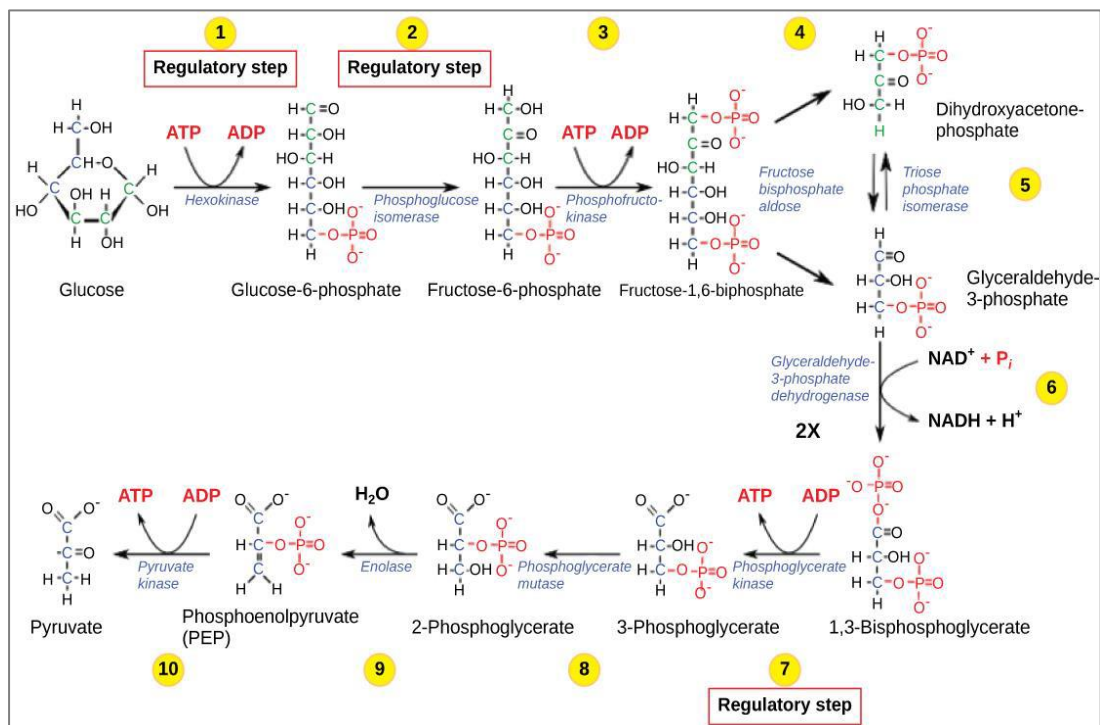


Figura 21. Etapas de la reacción de glucólisis de conversión de la glucosa a piruvato. La reacción produce gran cantidad de energía donde el fósforo, aunque indispensable, actúa prácticamente como catalizador ya que el ATP consumido es devuelto al final de la reacción (Tomado de <https://biochemistry3rst.wordpress.com/category/glycolysis>).

Los organismos fotosintéticos utilizan la energía solar para construir sus tejidos a partir del carbono, el nitrógeno, el fósforo disuelto y otros nutrientes esenciales. Toda la actividad biológica se sustenta en la disponibilidad de fósforo con que cuenten los organismos simples que constituyen la base de la pirámide trófica, tanto en los ambientes terrestres como acuáticos.

Asimismo, para las plantas superiores también el fósforo es un elemento crucial y lo obtienen a través de sus raíces del fosfato que se encuentra en solución en los suelos. El contenido de fosfato de las células de la raíz y la savia siempre es varios órdenes superior al que se encuentra en solución en el suelo. Esto denota que las células vegetales absorben el fosfato contra un gradiente de concentración muy elevado. La absorción de fósforo es, por tanto, un proceso metabólico activo, es decir, requiere energía (Mengel y Kirkby, 2001). Cuando las raíces de las plantas entran en contacto con el fosfato en solución del suelo, este es absorbido a una tasa elevada y la solución del suelo en la vecindad de la raíz va quedando agotada. Este agotamiento va empujando aún más el gradiente que regula la tasa de difusión del fosfato hacia la raíz de la planta dificultando su absorción. La capacidad de las plantas para absorber fosfato siempre varía entre las distintas especies, ya que está definida genéticamente. No obstante, dada la enorme necesidad de suministro de fósforo a las raíces de las plantas, estas desarrollan diversas estrategias de adaptación para aumentar la absorción de fósforo (Mengel y Kirkby, 2001; Havlin *et al.*, 2005).

En lo que respecta a su valor nutritivo para el ser humano, el fósforo es un elemento esencial para su crecimiento y desarrollo. El fósforo se concentra fundamentalmente en los tejidos duros, tanto es así que entre el 70% y el 85% del fósforo del cuerpo se encuentra en los huesos y dientes. No obstante, aunque en el resto de los tejidos se encuentra en menor proporción, cumple igualmente funciones esenciales específicas, por ejemplo: formando parte de la estructura de los fosfolípidos, componentes fundamentales de las membranas celulares, los cuales dado su carácter anfipático o anfipático (tienen un extremo o cabeza polar hidrófilo o lipófilo y otro extremo apolar hidrófobo o lipófilo) le permite, entre otras funciones, actuar como regulador de la entrada y salida de los distintos tipos de moléculas en la membrana celular, además de participar en la comunicación celular activando enzimas que transmiten señales al interior de las células (Mengel y Kirkby, 2001).

Es claro que una deficiencia en fósforo se verá reflejada en el normal funcionamiento del organismo y de la salud en general, y debido a ello es que los fosfolípidos son ampliamente usados como complementos nutricionales. La deficiencia de fósforo leve se presenta como pérdida del volumen de huesos, pero puede incluir otros síntomas como debilidad, anorexia y dolores. La hipofosfatemia crónica puede inducir raquitismo en niños y osteomalacia en adultos. Otro efecto de la deficiencia de fósforo es una significativa reducción de la secreción de insulina por el páncreas. Esto parece deberse a un defecto en el metabolismo de la glucosa, debido particularmente al cambio de la actividad de fosfofructokinasa (Tomassi, 2002). En la figura 22 se resumen estas patologías, y se indican además las recomendaciones de la ingesta diaria de fósforo en adultos, embarazadas y niños, y la composición en elementos constituyentes primarios del cuerpo humano.

P: Macronutriente esencial

El fósforo cumple funciones esenciales:

Hidroxiapatita, Aminoácidos, Ácidos Nucléicos
Fosfolípidos, ATP, Fosfocreatina

Los Adultos necesitan ingerir 0.7 g por día
Los niños y embarazadas necesitan consumir
1.25 g por día

Síntomas de deficiencia en fósforo (hipofosfemia):
pérdida de apetito, debilidad muscular, dolores óseos
raquitismo, fragilidad de los huesos, alta susceptibilidad
a las infecciones, entumecimiento y hormigueo de las
extremidades, dificultad para caminar

La hipofosfemia severa provoca la muerte

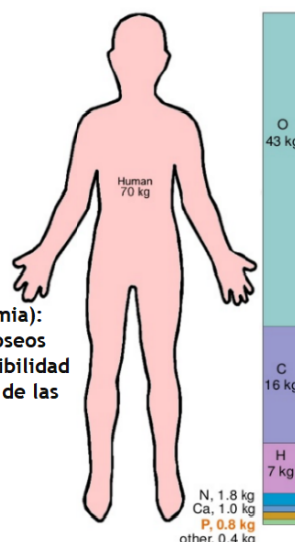


Figura 22: Patologías relacionadas a la deficiencia en fósforo, recomendaciones de ingesta diaria de fósforo y composición en elementos constituyentes primarios.

8.2. Alteraciones antrópicas al ciclo geoquímico del fósforo

En los últimos dos siglos se han producido muchísimos cambios en la actividad antrópica que no solo han transformado nuestra vida cotidiana sino también la de nuestro entorno natural. Podemos mencionar brevemente algunas de las más importantes megatendencias que reflejan estos cambios, a saber: grandes cambios tecnológicos y culturales, modificaciones sustanciales de los volúmenes y los modos de producción y consumo y un aumento exponencial de la población mundial con la implantación de grandes aglomeraciones urbanas que concentran la mayor parte de la población del planeta. Estos cambios han logrado impactar fuertemente en todos los ecosistemas naturales en general y lo han hecho específicamente también en varios aspectos del ciclo geoquímico global del fósforo, produciendo en general efectos negativos al ecosistema. El aumento de la superficie cultivada en el mundo trajo aparejada una mayor deforestación con un aumento concomitante de la erosión en estas superficies, incrementando el material particulado transportado por procesos fluviales y eólicos y, por ende, también el contenido de fósforo transportado. A esto hay que agregar una mayor cantidad y diversidad de residuos urbanos e industriales, la mayoría con contenidos de fósforo por encima de los contenidos promedio naturales. La extracción de fosforitas y su uso intensivo como fertilizante agrícola es otro factor que suma al aumento del fósforo transportado por ríos y acuíferos (Ruttenberg, 2003). El fósforo no captado por oxihidróxidos, arcillas o la materia orgánica de los suelos, ni tampoco asimilado por la vegetación, se descarga también en los acuíferos y ríos.

Todos estos procesos combinados tienen como efecto incrementar el transporte y el contenido de fósforo en los sistemas naturales terrestres y acuáticos, a menudo con efectos nocivos. El efecto general ha sido un aumento de al menos un 75% y hasta un 300 % del flujo del fósforo que se descarga en los océanos por encima de los niveles naturales previos a la revolución industrial (Watson *et al.*, 2017). Este fenómeno en muchos casos dio lugar a la eutrofización en lagos y zonas costeras, con floraciones de algas que luego de su descomposición provocan ambientes subóxicos o anóxicos que son dañinos o letales para las poblaciones naturales locales (Howarth *et al.*, 1995; Bennett *et al.*, 2001). La figura 23

esquematiza transferencias del ciclo del fósforo entre litósfera, hidrósfera y biósfera afectado por la introducción de fertilizantes en la agricultura (Fig. 23).

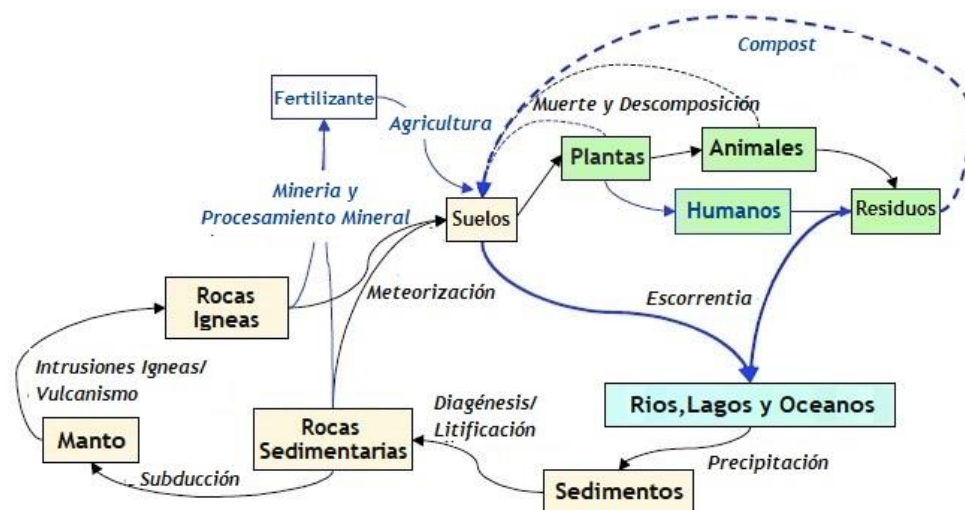


Figura 23. Esquema de las transferencias del ciclo del fósforo entre litósfera, hidrósfera y biósfera afectado por la acción antrópica con la introducción de fertilizantes en la agricultura (Tomado de https://serc.carleton.edu/integrate/teaching_materials/mineral_resources/student_materials/unit6/reading.html).

8.3. Aplicación de fertilizantes fosfatados

Si bien la cantidad de fósforo disponible en los suelos generalmente es determinante para el nivel de crecimiento y desarrollo de las plantas, tampoco estas pueden absorber cantidades ilimitadas de fósforo. Cuando se aplica en el suelo el fertilizante, el excedente de fósforo no asimilado por las plantas no solo puede escurrir y dispersarse sino también puede quedar retenido en los oxihidróxidos o en las arcillas, el cual, dependiendo de las características de los suelos, puede convertirse en un componente completamente insoluble reduciendo así su biodisponibilidad. Es más, la práctica de aplicar durante varias décadas excesivas cantidades de fósforo en las tierras sometidas a la actividad agrícola intensiva ha resultado en una acumulación elevada de fósforo adsorbido en suelos, lo que ha generado en muchos casos son mayores riesgos de liberación abrupta de grandes cantidades de fósforo con infiltraciones periódicas y acumulaciones excesivas en los cuerpos de agua produciendo fenómenos de eutrofización recurrentes (Lemercier *et al.*, 2008). Por otra parte, el uso deficiente de fertilizantes fosfatados en suelos con producción agrícola intensiva tiene implicancias serias sobre la producción de cultivos y en el empobrecimiento progresivo del suelo en fósforo biodisponible. En consecuencia, tanto el uso excesivo de fertilizantes fosfatados como el uso deficiente tienen repercusiones económicas y ambientales. Asimismo, como se ha visto, este recurso natural no es ilimitado y su uso debe ser responsable, aplicando las mejores prácticas para lograr los mejores resultados tanto económicos como ambientales.

El procedimiento adecuado cuando se aplican los fertilizantes fosfatados consiste en tres pasos básicos: (i) medición de la disponibilidad del fósforo en el suelo, (ii) clasificación del nivel de fertilidad del fósforo en el suelo y (iii) estimación de la dosis recomendada de fósforo (Jordan-Meille *et al.*, 2012). Si en los dos primeros pasos los parámetros no son evaluados correctamente se pueden producir errores, por exceso o por defecto, en la aplicación del fertilizante fosfatado con los efectos negativos que pueda acarrear.

8.3.1. Aplicación de fertilizantes fosfatados en la Argentina

En la Argentina, al inicio de la colonización agrícola los suelos de la región pampeana poseían niveles de fósforo variables y en muchas zonas eran por demás adecuados. Sin embargo, la agricultura intensiva trajo aparejado un aumento considerable de los rendimientos de la producción, pero con un bajo nivel de reposición de fertilizantes, lo cual ha generado una situación de deficiencia en fósforo biodisponible en gran parte de la región más productiva del país, al menos para la mayoría de los cultivos extensivos (Sitio de la Fundación Fertilizar: <https://www.fertilizar.org.ar/>; Sitio de la Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos: <https://www.ciafa.org.ar/>).

Hoy en día, existen grandes zonas cuyos niveles de fósforo están muy por debajo de los niveles críticos para la producción de cualquier cultivo. La extracción del fósforo del suelo continúa actualmente sin la reposición suficiente, ya que existen importantes desbalances en cuanto a lo extraído anualmente por las cosechas y lo repuesto con los fertilizantes. Es conocido que los suelos con más de 20 mg/kg de fósforo son los adecuados para obtener producciones de alto potencial, eficientes y agronómicamente sustentables (Sitio de la Fundación Fertilizar: <https://www.fertilizar.org.ar/>; Sitio de la Cámara de la Industria Argentina de Fertilizantes y Agroquímicos: <https://www.ciafa.org.ar/>).

La realidad es que en la zona núcleo Pampeana está lejos de esa situación ya que el promedio de fósforo del suelo oscila entre 7 y 15 mg/kg, y la mayor parte del fósforo está en forma insoluble y no disponible para las plantas. El deterioro del nivel de fósforo biodisponible en los suelos del núcleo más productivo de la Argentina deberá ser corregido en el mediano plazo por conciencia de los productores agropecuarios o porque los niveles de suelo van a estar mayoritariamente por debajo de los umbrales requeridos para los respectivos cultivos.

El método más difundido para poder determinar el fósforo biodisponible en los suelos de la región Pampeana con pH subácido a neutro es el P-Bray (García *et al.*, 2007). En los mapas de las figuras 24 y 25 puede verse la evolución declinante de esta variable en los últimos decenios. Se comprueba que la mayor parte de los suelos de la región Pampeana presentan hoy rangos de P-Bray de bajos a muy bajos. Por el contrario, la mayoría de los suelos de la región Extra Pampeana presentan contenidos de fósforo biodisponible moderados o altos. Asimismo, se verifica que la disminución sostenida de los contenidos de P-Bray en los últimos decenios ha sido general, pero más importante hacia el oeste y norte de la región Pampeana (Fig. 24 y 25) (Sainz Rozas, *et al.*, 2012).

El consumo mundial de fertilizantes fosfatados actualmente tiene un volumen cercano a los 70 Mt/año (<https://www.dtnpf.com/agriculture/web/ag/crops/article/2018/12/07/global-phosphorous-market-balanced-2>), en tanto el consumo local ronda las 1.7 Mt/año (2019). Es notable que, a pesar de la importancia de la producción agropecuaria de la Argentina en el mundo, el consumo de fertilizantes fosfatados no represente una fracción más importante del consumo mundial (Fig. 13 y 17) y esto se ve reflejado y puede corroborarse en el empobrecimiento progresivo en fósforo biodisponible de los suelos de la zona Pampeana (Sitio de la Fundación Fertilizar: <https://www.fertilizar.org.ar/>; Sitio de la Cámara de la Industria de Fertilizantes y Agroquímicos: <https://www.ciafa.org.ar/>).

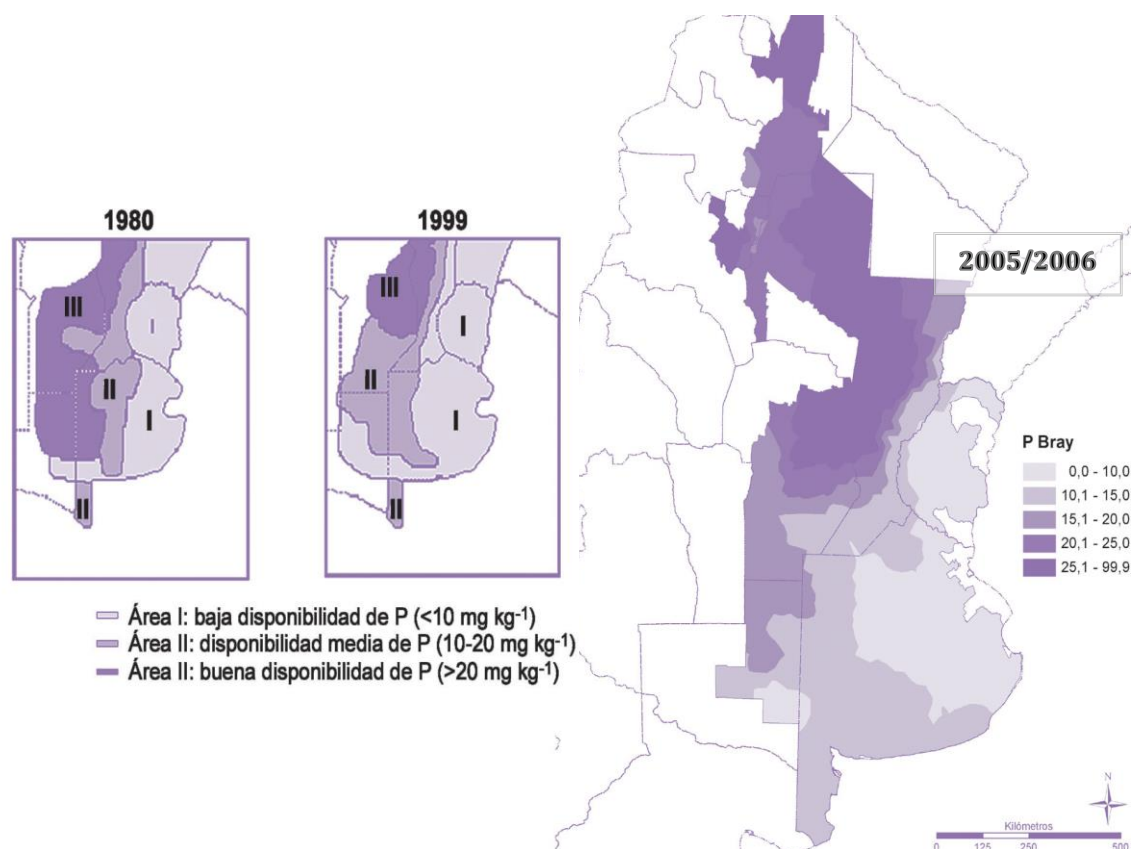


Figura 24. Zoneografías de la concentración de P-Bray (mg/kg) en el horizonte superficial (0-20 cm) de suelos agrícolas de la zona núcleo Pampeana y Extra Pampeana. Los mapas de la izquierda corresponden a los años 1980 (Darwich, 1983) y 1999 (Darwich, 1999). Los mapas de la izquierda corresponden a los años 1980 (Darwich, 1983) y 1999 (Darwich, 1999), y se definieron 3 rangos. El mapa de la derecha corresponde a los años 2005-2006 (Sainz Rozas *et al.*, 2012), y se definieron 5 rangos (Tomado de: Sainz Rozas *et al.*, 2012).

Niveles de fósforo extractable (P-Bray) en los primeros 20 cm en suelos con prolongada historia agrícola. Comparativo en 2011 y 2018

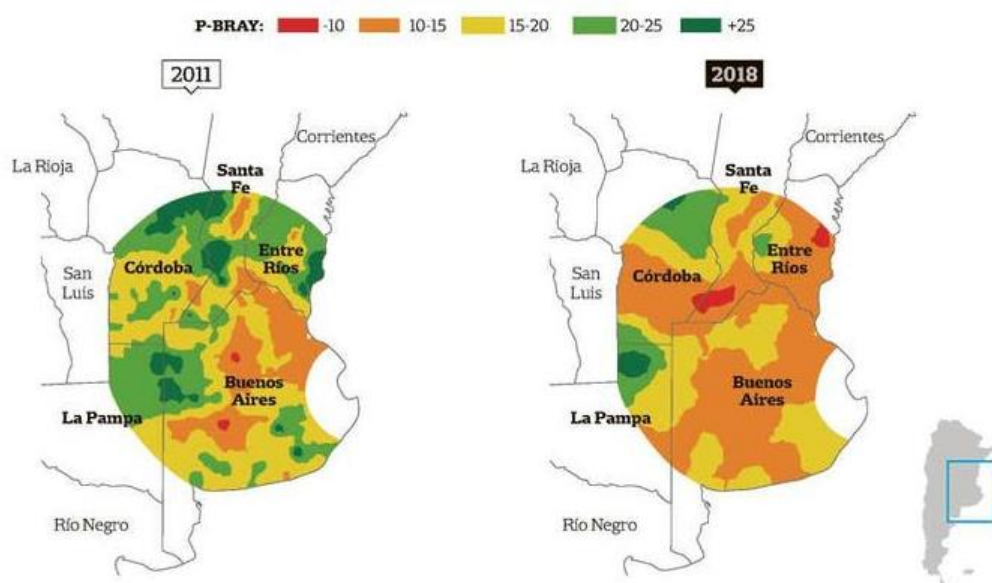


Figura 25. Mapas de niveles de fosforo biodisponible de zona pampeana medidos en mg/kg (P-Bray) de 2011 (izquierda) y 2018 (derecha) (Tomado de <https://www.lanacion.com.ar/economia/campo/suelos-los-datos-revelan-que-algo-no-se-esta-haciendo-bien-nid2250994>). Fuente: INTA/LA NACION.

8.4. Radiación natural y empleo de materiales NORM y TENORM

En el medio natural estamos sometidos permanentemente a la radiación de las fuentes radiactivas naturales. En particular, la radiación de tipo ionizante emana de los radioisótopos naturales cosmogénicos y geogénicos, los cuales se distribuyen en modo desigual en las distintas formaciones geológicas, en los suelos, las plantas, el agua y el aire. Los de origen geogénico incluyen los elementos radiactivos primordiales con periodos de semidesintegración comparables a edad de la tierra. Los más importantes de este grupo son los radionucleidos de las series de decaimiento de ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th y el radioisótopo ^{40}K . Los cosmogénicos en cambio tienen periodos de semidesintegración mucho más cortos, pero son permanentemente generados por el bombardeo de nucleídos estables con rayos cósmicos. Existen hasta ahora una veintena de radionucleidos identificados como cosmogénicos, aunque solo dos, el ^{14}C y el ^3H (tritio), poseen alguna relevancia por el aporte de dosis que tienen para el ser humano.

La dosis total originada en la radiación de fuentes naturales, independientemente de su origen, se recibe por dos vías: (i) por las fuentes radiactivas externas y (ii) por la exposición interna de los radionucleidos incorporados por inhalación e ingestión. La dosis efectiva anual es la suma de ambas, la cual mundialmente en promedio es de 2,4 mSv/año, aunque suele ser bastante variable, pero por lo general inferior a 10 mSv/año, ya que depende del sitio geográfico considerado, actividad ocupacional, hábitos personales, contextura, edad, género y la dieta particular (Fig. 26) (UN Environment, 2016).

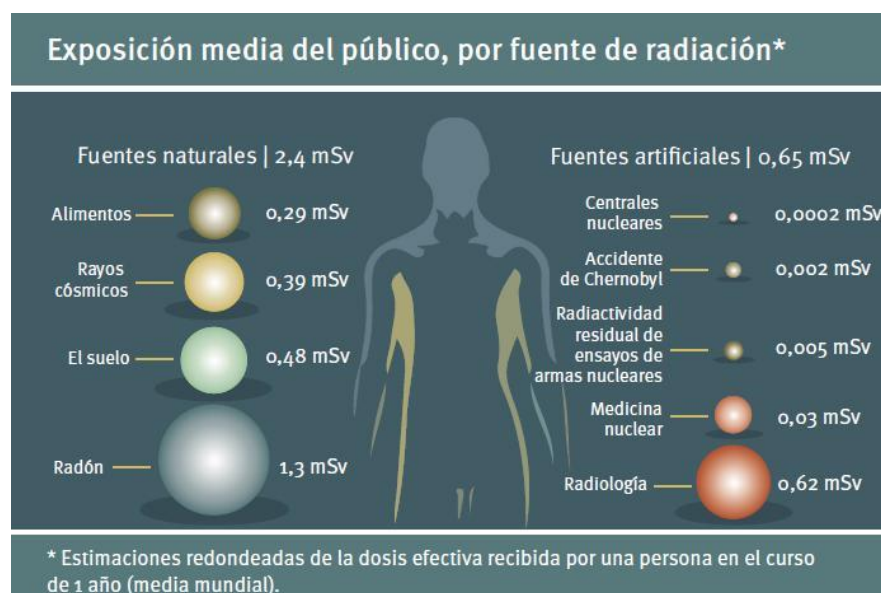


Figura 26. Valores promedio globales de dosis efectiva individual anuales, discriminado según las distintas fuentes naturales y artificiales (Tomado de UN Environment, 2016).

Los materiales radiactivos naturales (NORM, *Naturally Occurring Radioactive Material*) se convirtieron en el foco de interés regulatorio hace ya algunos años. A partir de algunos artículos de la OIEA sobre temas regulatorios (IAEA, 1996 y reportes regulatorios posteriores) comenzó a cambiar completamente la concepción de la protección radiológica, aumentando la conciencia regulatoria de la radiación natural y las actividades industriales involucradas.

Se definen como materiales tipo TENORM (*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*) aquellos que han sido producidos por algún proceso

industrial a partir de los materiales NORM. Existen varias industrias que eventualmente pueden tratar con este tipo de materiales por lo que requieren una atención especial al respecto. La extracción de fosfatos y la industria de fertilizantes es una de ellas, aunque existen muchas otras como la del carbón, petróleo y gas; la extracción, el procesamiento y la metalurgia de muchos minerales tales como U, Th, Zr, Hf, Fe, Sn, Cu, Mo, Au, Ti, Nb, Ta, Al, K y ETRs. Asimismo, se incluyen en esta extensa lista la producción geotérmica, el tratamiento y potabilización de las aguas, los materiales áridos para la construcción y la industria de cerámicos y sanitarios.

Existe una gran variación en el contenido de radioelementos de los distintos materiales naturales y los diversos procesos industriales subsiguientes (Fig. 27). Por consiguiente, siempre es conveniente realizar en cada caso particular una evaluación de las características de los materiales NORM y TENORM involucrados, el monitoreo de su concentración en elementos tóxicos y radiotóxicos y un análisis de todas las potenciales vías de exposición y de los modelos y cálculos de dosis efectivas ocupacionales y del público general, las cuales en total no deben superar, según las recomendaciones de la OIEA, el límite anual de 20 mSv en el primer caso y 1 mSv en el segundo caso (IAEA, 2013; UN Environment, 2016). A tal fin se realizan los modelos y cálculos de dosis que consideran los factores físicos químicos y biológicos vinculados, tales como el tamaño de grano y la potencial dispersión del particulado fino, la reactividad química, la capacidad de ser lixiviado o adsorbido, y la asimilación biológica de las distintas especies químicas.

Los radionucleidos de origen natural contenidos o liberados de los materiales NORM y TENORM pueden significar niveles de radiación con riesgo potencial para la salud o afectación al medio ambiente, por lo que requieren evaluación y control de parte de los organismos estatales pertinentes (Wymer, 2008; IAEA, 2013). En la Argentina la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN) es el organismo encargado de regular y controlar lo relativo a la protección radiológica ocupacional y del público general.

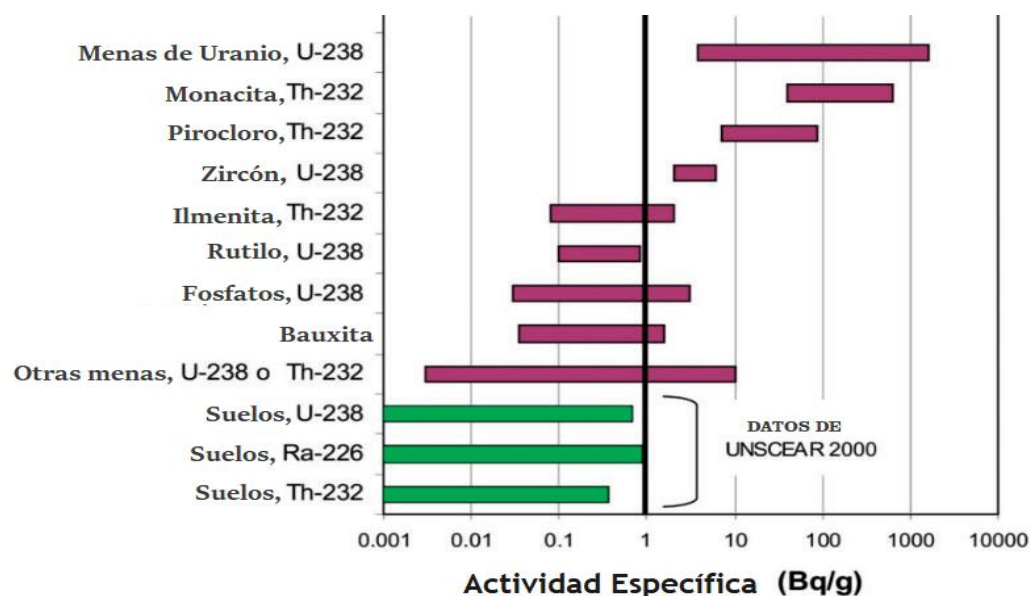


Figura 27. Rangos de actividad en Bq/g de los radioisótopos de ^{238}U , ^{232}Th y ^{226}Ra en suelos y menas minerales (Tomado de Wymer, 2008).

8.5. Elementos contaminantes en la producción de fertilizantes fosfatados

Como ya fue mencionado, la producción de fertilizantes fosfatados se realiza mayormente a partir de fosforitas que se explotan en general en minas a cielo abierto y en menor medida en rocas fosfáticas ígneas. Los principales temas ambientales relativos a considerar en estos casos son:

- 1) La generación de grandes cantidades de material estéril extremadamente fino en las explotaciones de fosforitas, las cuales requieren grandes superficies y un uso intensivo de agua;
- 2) La generación de residuos de las pilas y relaves que necesitan ser monitoreados tanto por los contenidos en elementos tóxicos y radiactivos como por eventuales emanaciones de Rn;
- 3) El manejo y monitoreo de los residuos de fosfoyeso de la planta de producción de ácido fosfórico, el cual puede concentrar varios elementos tóxicos y radiactivos, y eventualmente producir emanaciones de Rn.

El fosfoyeso es un residuo compuesto esencialmente de yeso y de otras especies químicas en cantidades minoritarias, que se generan en el proceso de producción del ácido fosfórico a partir de una roca fosfática (Fig. 28).



Figura 28. Acumulaciones de residuos de fosfoyeso en la península de Florida, Estados Unidos. Por cada tonelada de ácido fosfórico producido se producen alrededor de 3 toneladas de fosfoyeso (Tomado de Cordell y White, 2014).

Específicamente, cuando se considera la industria de fosfatos y fertilizantes, las rocas fuente fosfáticas son definidas como materiales de tipo NORM, en tanto que el fertilizante producido, el ácido fosfórico y el residuo de fosfoyeso se definen como materiales TENORM. Como se mencionó, la materia prima de fósforo para la industria de los fertilizantes se obtiene de dos tipos de fuentes muy diferentes, una de origen ígneo y otro sedimentario. A pesar de que la composición química y mineralógica difiere, en ambos casos contienen radioisótopos de las cadenas naturales de desintegración de los isótopos naturales de U y Th y el ^{40}K .

En principio, la radiactividad natural en los suelos sin ningún agregado proviene fundamentalmente de estos mismos radioisótopos naturales contenidos en los minerales

presentes. Si se agregan fertilizantes o cualquier producto que contenga esencialmente potasio el suelo aumenta el nivel de radiactividad natural local debido al aumento del ^{40}K , cuya abundancia natural respecto del potasio elemental se encuentra siempre cercana al 0,012%. Contrariamente, en la producción de fertilizantes fosfatados los elementos tóxicos y los radionucleidos presentes en la roca fosfática no se incorporan totalmente en el fertilizante, ya que se distribuyen parte en el ácido fosfórico y parte en el residuo de fosfoyeso [4], permitiendo de esta manera reducir la concentración en el fertilizante de los elementos nocivos que originalmente se encuentren en la roca fosfática.

Los principales radionucleidos que pueden contener las fosforitas, ^{226}Ra , ^{238}U y ^{232}Th , tienden a fraccionarse en la reacción [4] según las siguientes proporciones (Jarvis *et al.*, 1994; LeMone *et al.*, 2009): (i) el ^{226}Ra se distribuye un 80% en el fosfoyeso y un 20% en el ácido fosfórico; (ii) el ^{238}U se distribuye un 14% en el fosfoyeso y un 86% en el ácido fosfórico; y (iii) el ^{232}Th se distribuye un 30% en el fosfoyeso y un 70% en el ácido fosfórico.

El aporte de fertilizantes al suelo soluciona el problema de reponer el fósforo reducido por la actividad agrícola, sin embargo, paralelamente incorpora algunos elementos traza que eventualmente pueden ser nocivos, ya sea por su toxicidad inherente o por ser radiactivos. Las rocas fosfáticas suelen contener algunos elementos potencialmente tóxicos, típicamente Cd, Ni, Co, As, Se, U y Pb, con niveles variables, aunque en ocasiones elevados, pudiéndose, según sea el proceso y el elemento, incorporarse parcialmente al fertilizante. El agregado de fertilizantes con niveles elevados en estos elementos sostenido en el tiempo puede producir una acumulación importante en los suelos, y de esta manera ser asimilado por la vegetación e incorporado a la cadena de alimentos (Jiao *et al.*, 2012). Adicionalmente, aquellos elementos más solubles, típicamente As y U, pueden infiltrarse y dispersarse en ríos, acuíferos y cuerpos de agua. Además de la toxicidad química, el aporte de modo intensivo y prolongado en el tiempo de fertilizantes con contenidos elevados en U o Th, puede elevar significativamente el fondo de radioelementos del suelo y en parte dispersarse en el medio (Rogasik *et al.*, 2008).

Por consiguiente, un uso racional de los fertilizantes fosfatados implicaría maximizar el beneficio económico debido al aporte del fósforo, pero minimizando los impactos de radioisótopos y elementos tóxicos en el ambiente. Para cumplir este doble objetivo el fertilizante no deberá superar valores máximos en los elementos nocivos para el medio ambiente y la salud. Muchos países ya han avanzado en este sentido, desarrollando legislaciones que impulsan la protección de los suelos agrícolas, con reglamentaciones que definen valores máximos permitidos de varios elementos en los fertilizantes para poder ser aprobados (Taylor, 2007; Roberts, 2014). La observancia de estas reglamentaciones y el uso correcto de los fertilizantes deben considerarse como parte de las buenas prácticas agrícolas generales necesarias para un uso sustentable de los suelos agrícolas. Consecuentemente, el fertilizante debiera cumplir con normativas ambientales previo a su aprobación y uso.

El fosfoyeso en tanto, debe contemplarse el almacenamiento a largo plazo en grandes pilas, las cuales suelen plantear problemas tanto económicos como ambientales. En ese sentido se ha tratado de encontrar una solución, utilizando el fosfoyeso como material de relleno en la construcción de carreteras, como materia prima en la producción de cemento o como enmienda de suelos (Tayibi *et al.*, 2011). Sin embargo, la manipulación y uso del fosfoyeso puede conducir a un aumento de las dosis de radiación ocupacional o al público

general, por lo que deberá evaluarse previamente el eventual impacto químico o radiológico, tanto para su preservación como para su uso potencial (Saadaoui *et al.*, 2017).

Con la finalidad de tener una referencia de los fertilizantes utilizados actualmente en la Argentina, se ha realizado un análisis químico con un equipo XRF *Niton XL3T* de una muestra de fertilizante facilitado por un productor de la provincia de Entre Ríos (Fert1, Anexo I). El fertilizante analizado fue comprado a granel a *brockers* locales y no se tiene información de marca u origen. La muestra no pretende ser representativa ya que es una única muestra y no un muestreo sistemático, pero el resultado del uranio (230 ppm) es indicativo de la necesidad de considerar el tema de controlar el contenido de elementos traza en los fertilizantes comercializados en la Argentina (Taylor, 2007; Rogasik *et al.*, 2008).

9. MANIFESTACIONES DE ROCAS FOSFÁTICAS EN LA ARGENTINA

En la Argentina, la prospección sistemática de fosfatos comenzó en los años 70 por el Servicio Geológico Minero Argentino (SEGEMAR) (Leanza *et al.*, 1989) y luego continuó bajo proyectos de investigación, de la Universidad de Buenos Aires (UBACYT), Ministerio de Ciencia y Técnica (MINCYT), Consejo de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y otros proyectos internacionales: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), *International Geoscience Programme* (IGP-UNESCO), *International Atomic Energy Agency* (IAEA). A partir de estas prospecciones se registraron más de 80 manifestaciones en varias cuencas con formaciones sedimentarias marinas con potencial fosfático, aunque de momento ninguna es considerada económicamente explotable. Las principales manifestaciones fosfáticas se disponen en varias cuencas sedimentarias marinas del Fanerozoico de la Argentina, cuyas edades son correlacionables con los principales eventos fosfogenéticos globales. (Fig. 29) (Castro *et al.*, 1998; Castro y Melgar, 2005; Castro *et al.*, 2009, entre otros). Se presenta a continuación una síntesis de algunas de las manifestaciones más importantes reconocidas hasta el momento en la Argentina:

1) En Precordillera aparecen las primeras manifestaciones del Cámbrico medio en la Formación San Isidro, la cual presenta algunos delgados niveles de mudstones con nódulos fosfáticos con tenores entre 2 y 5 % de P_2O_5 . En la Formación Santa Cruz (Cámbrico Superior) en cambio, aparecen niveles fosfáticos asociados a calizas de 2 metros de espesor, intercaladas con lutitas en secuencias rítmicas. Los niveles fosfáticos se componen de peloides de clastos fosfáticos y de recubrimiento de granos, con tenores entre 2 y 7 % de P_2O_5 . Estas secuencias han sido interpretadas como parte de un ambiente subóxico de plataforma externa y de suave talud (García *et al.*, 1986; di Pasquo y Castro, 1994).

2) Dentro del ámbito de Cordillera Oriental y Sierras Subandinas en formaciones sedimentarias ordovícicas existen niveles fosfáticos, de hasta 20 % de P_2O_5 , expresados en lentes discontinuas de coquinas portadoras de llingulas, de 10 a 60 cm de espesor. Estos niveles se encuentran intercalados en las lutitas de la Formación Floresta (Tremadociano) y la Formación San Bernardo (Tremadociano-Floiano), en las areniscas cuarzosas de la Formación Mojotoro (Dapingiano-Darriwiliano) y en lutitas y calizas de la Formación Santa Gertrudis (Darriwiliano-Sandbiano). El ambiente de formación se interpreta como depósitos de tempestitas acumuladas en ambientes marinos costeros, dentro de la transición entre zonas intermareales y submareales (Saiz Cobbe y Moya, 2008; Castro *et al.*, 2011; Moya *et al.*, 2012; Eveling *et al.*, 2016).

3) Los niveles de fosfatos más significativos en la Cuenca Neuquina están conformados por coquinas y calizas bioclásticas fosfáticas intercaladas en las lutitas negras de la Formación Vaca Muerta, con edad del Tithoniano al Berriasiano temprano (Legarreta y Uliana, 1996). Los niveles fosfáticos tienen un grosor de hasta 50 cm y muestran anomalías entre 1 y 10% de P_2O_5 en roca total. Las lutitas negras y bien laminadas que constituyen la mayor parte de la Formación Vaca Muerta en el centro de la cuenca son ricas en materia orgánica. Las facies cambian

hacia el este, en las márgenes de la cuenca donde se intercalan calizas bioplásticas, fosfáticas y sedimentos silicoclásticos acumulados sobre una pendiente marina poco profunda. La Formación Vaca Muerta y otros depósitos temporalmente equivalentes se acumularon principalmente en ambientes de fondo marino subóxico a anóxico en un mar parcialmente cerrado, durante un nivel global del mar elevado (Legarreta y Uliana, 1996; Castro *et al.*, 2014; Medina *et al.*, 2016).

4a) Las capas fosfáticas en la parte inferior del Miembro Gama de la Formación Santa Marta (Cretácico Tardío) en la Isla James Ross (Península Antártica) están compuestas de concreciones de fosfato diseminadas, con 13% de P_2O_5 en promedio, junto con restos óseos, restos vegetales fosfatados, trazas de fósiles y conchillas, que se producen dentro de una sucesión de 85 m de areniscas intercaladas con lutitas carbonosas y algunos conglomerados y areniscas. Se interpreta que el intervalo fosfático se depositó en un entorno marino poco profundo, que varía desde ambientes de estuarios restringidos a transicionales de alta mar. La parte media de la sección se caracteriza por un conglomerado de fósiles clasto soportado, donde los elementos fosfáticos se concentraron por múltiples eventos de retrabajo. El conglomerado se interpreta como un horizonte que representa un depósito de lag en la base de un ciclo transgresivo en el Campaniano tardío (Castro y Scasso, 2005).

4b) En el ámbito de la Meseta Patagónica existen importantes niveles aislados con concreciones fosfáticas en trazas de fósiles, huesos, dientes de tiburón y nódulos, con un contenido en las concreciones de hasta 20% de P_2O_5 . Aparecen en la parte superior de los depósitos marinos granocrecientes de barras de marea o en coquinas y conglomerados intraformacionales sobre superficies de denudación, en secuencias silicoclásticas pertenecientes a la Formación Lefipán. La Formación Lefipán se compone de areniscas y lutitas marinas a marino-marginales, fosilíferas y bioturbadas, con algunas coquinas y conglomerados intercalados, que abarcan desde el Maastrichtiano al Paleoceno (Daniano). Estas secuencias han sido interpretadas como pertenecientes a facies de deltas sometidas a fuertes corrientes de marea, las cuales formaron los depósitos más gruesos de barras de marea (Fazio *et al.*, 2002; Pereira y Scasso, 2002; Fazio *et al.*, 2013).

4c) En la Cuenca Austral existen secuencias de sedimentos fosfáticos compuestos de conglomerados, coquinas y areniscas sabulíticas intercaladas con gruesos paquetes de mudstones, donde las concreciones contienen hasta un 20% de P_2O_5 , en tanto que la roca total alcanza valores del 2% de P_2O_5 . Estas secuencias pertenecen a un lecho fosfático de tipo condensado, producto de la erosión y retrabajo de concreciones desarrolladas en sedimentos finos asociados a abundante glauconita. Se han interpretado en esta secuencia marcadas interrupciones en la sedimentación indicando importantes perturbaciones tectónicas en la columna sedimentaria de la Cuenca Austral. Las características sedimentarias y estratigráficas del Maastrichtiano al Eoceno atestiguan la coexistencia tanto de una extensión tectónica como de un episodio fosfogenético a latitudes altas en el hemisferio sur (Olivero *et al.*, 1998).

5) La Formación Gaiman y las unidades equivalentes del Mioceno temprano de la Meseta Patagónica están compuestas por estratos fosfáticos con concreciones desarrolladas in situ dentro de los tramos transgresivos tempranos y también por la acción de denudación y retrabajo asociado a superficies transgresivas que presentan una alta concentración de concreciones fosfáticas, de ooides, huesos de vertebrados, dientes y conchillas. El contenido de P_2O_5 de las concreciones alcanza a veces el 20%, en tanto que en la roca total en promedio es alrededor del 3%. El análisis paleoambiental muestra que la mayor parte de la sucesión local se depositó en un entorno marino poco profundo, dominado por tormentas. El desarrollo de las fosforitas habría ocurrido en momentos de transición climática global y aumento de la circulación oceánica, probablemente durante el Oligoceno tardío-Mioceno temprano (Scasso y Castro, 1999; Castro *et al.*, 2004; Fazio *et al.*, 2007).

6) Finalmente, sobre la vasta Plataforma Continental Argentina existe un territorio prácticamente inexplorado de recursos naturales. Sin embargo, hay algunos datos de interés de un muestreo realizado sobre la plataforma frente a la costa de la provincia de Santa Cruz el cual revela que el 50% de los sedimentos son arenas bioclásticas calcáreas y arenas de guijarros con gránulos de glauconita y nódulos de fosfatos ampliamente dispersos. Los resultados del contenido de P_2O_5 en roca total arroja valores promedio del 1,5% (Castro, 1992). La Figura 29 sintetiza las manifestaciones fosfáticas en la Argentina y su correlación con los eventos fosfogénicos globales.

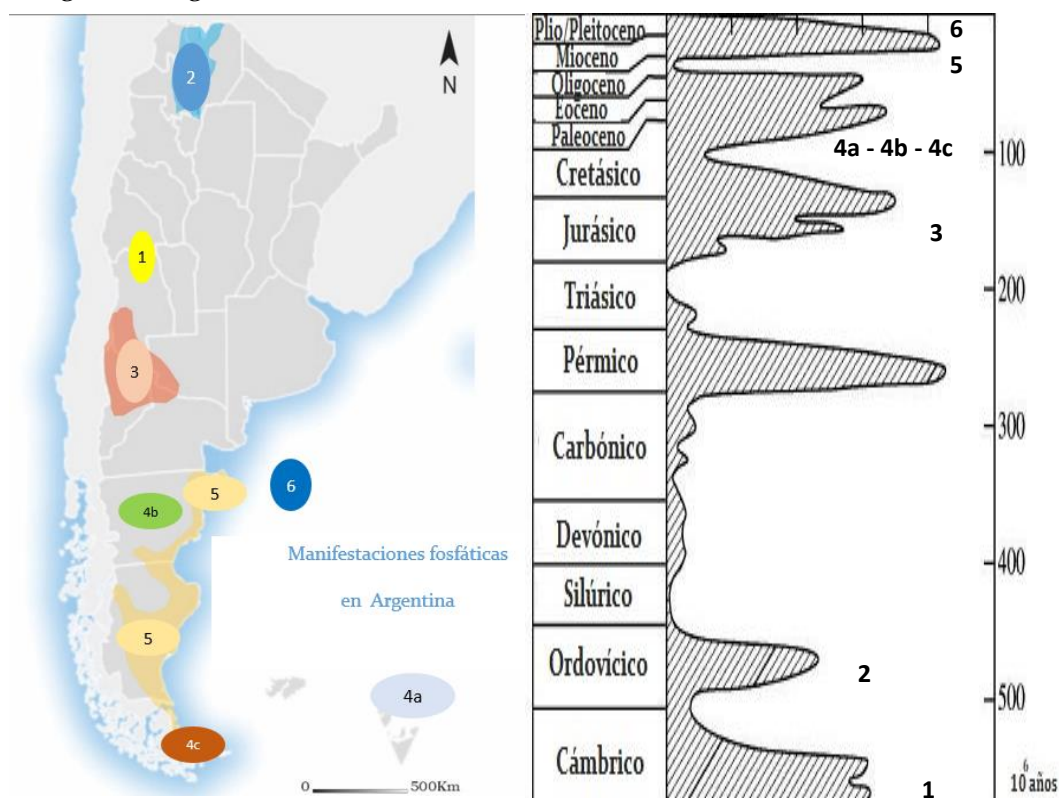


Figura 29. Manifestaciones fosfáticas en la Argentina y su correlación con los eventos fosfogénicos globales. 1) Precordillera; 2) Cordillera Oriental y Sierras Subandinas; 3) Cuenca Neuquina; 4a) Isla de Ross (Antártida Argentina); 4b) Meseta Patagónica, Formación Lefipan; 4c) Cuenca Austral; 5) Meseta Patagónica, Formación Gaiman y equivalentes; 6) Plataforma continental argentina, sedimentos recientes (tomado de Castro *et al.*, 2009).

10. RESULTADOS: ANÁLISIS DE ALGUNAS MANIFESTACIONES FOSFÁTICAS EN LA ARGENTINA

Se han considerado, para el presente TFI, los resultados de los análisis químicos por XRF y NAA y de la espectrometría gamma de 24 muestras, pertenecientes a 3 cuencas con gran favorabilidad por la presencia de depósitos potencialmente económicos de fosforitas (Fig. 30). Se han volcado los resultados en un sistema de información geográfica (SIG) y se han tomado para el análisis estadístico las muestras de estas 3 cuencas en grupos separados de: 9 muestras de la Cordillera Oriental, 8 muestras de Cuenca Neuquina, 7 muestras de Depósitos Patagónicos.

A partir de los resultados analíticos y su distribución geográfica se han delineado *prima facie* ciertas áreas, formaciones o pisos relativamente más favorables y otros menos favorables a la presencia de recursos fosfáticos potencialmente económicos. Asimismo, del análisis estadístico de los resultados también surgen ciertas tendencias interesantes de los elementos que acompañan la mineralización y que pueden orientar la prospección. No obstante, debido al limitado número de muestras el análisis estadístico el trabajo no contiene conclusiones definitivas. Si en cambio, es útil como procedimiento de análisis y sus resultados tienen un carácter indicativo y orientativo para futuros trabajos.

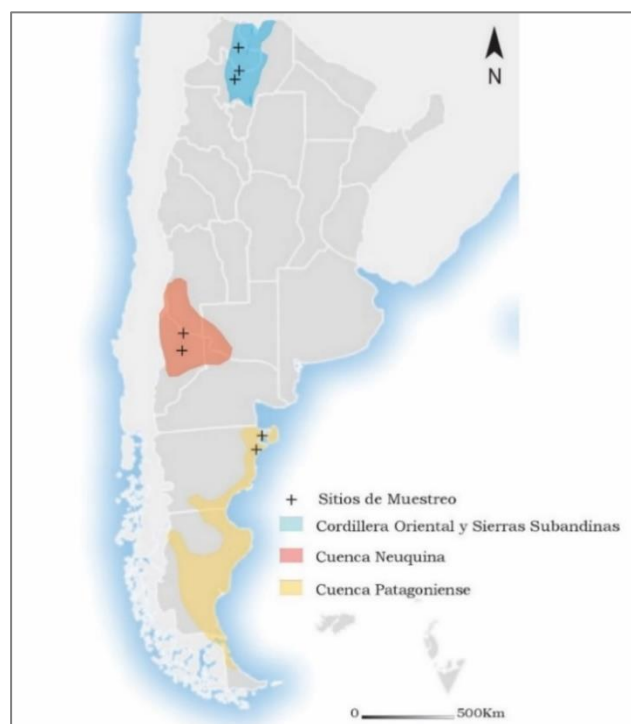


Figura 30. Ubicación de los sitios de muestreo y sus cuencas asociadas.

El análisis estadístico de la geoquímica de las manifestaciones de rocas fosfáticas puede contribuir en la definición de guías de exploración de rocas fosfáticas y evaluar por anticipado la posibilidad del aprovechamiento de algunos elementos adicionales como subproductos, o bien, la presencia de elementos no deseados. Consecuentemente, en futuros trabajos sería conveniente, además de analizar un mayor número de muestras, que el análisis estadístico agrupe las mismas por formación, nivel estratigráfico o por sector para que los resultados estadísticos sean más representativos y, por ende, las conclusiones más ajustadas. Asimismo, es fundamental que el análisis geoquímico resultante sea luego correlacionado con las características mineralógicas y sedimentológicas de las formaciones fosfáticas consideradas ya que esto contribuirá a su mejor interpretación.

10.1. Análisis estadístico de las muestras de Cordillera Oriental

Las muestras de Cordillera Oriental presentan en promedio valores cercanos al umbral de los contenidos mínimos en P de las fosforitas, $P_2O_5 > 18 \%$. Incluso llega a tener un valor máximo de casi 30 % en la muestra SW-2, donde esta muestra también alcanza los valores máximos en varios elementos, estos son Ca, Sr, Zn, Cd, Te, Ag y U (ver Anexos).

Por otra parte, varios elementos son los que se encuentran enriquecidos en sus respectivos contenidos en relación a una fosforita promedio. Estos son principalmente, Au (x657), Zr (x12), Mo (x5,2), Ag (x4,8), Cr (x4,5) y Ce (x3,7). Por el contrario, es notable el empobrecimiento respecto una fosforita promedio de algunos elementos característicos de las fosforitas, como son el U (x0,2), V (x0,3), Zn (x0,6) e Y (x0,7) (Tabla 3; Fig. 31).

Asimismo, el P presenta una fuerte correlación bivalente positiva con Ce, Ca, Sr, S, Ag, Ni, Zn, Cd, Te, La y Sb, en tanto que presenta una correlación más moderada con As, U y Fe. Los elementos Hg, Se y Au, aunque presentan contenidos muy interesantes e importantes correlaciones positivas, no pueden evaluarse adecuadamente y son excluidos del análisis por tener valores muy próximos al límite de detección. Tendencias similares se observan en la matriz de coordenadas de CP y en los gráficos *biplot* donde el P en el primer factor (F_1) correlaciona fundamentalmente con Ca, Sr, U, Zn, sulfuros, sulfosales, telurios y ETRs, especialmente las livianas (LETRs). El segundo factor (F_4) muestra una correlación también con Zn, U, Sb, S, Sr y Ca, pero además con Zr, Hf, Ti, Nb y Ta, los cuales son formadores de los minerales Zircón, Columbita, Titanita e Ilmenita. El tercer factor (F_2), ya con bastante menos porcentaje de varianza, vuelve a correlacionar con Zn, Ca y sulfuros, sulfosales y telurios (Tablas 4, 5 y 6; Fig. 32).

Los contenidos anómalos de los elementos observados pueden corresponder en parte a la mineralización vinculada al P, y tener una relación cogenética con la fosfogénesis, o en otros casos pertenecer a otros eventos mineralizantes más recientes, como por ejemplo la Faja Estañífera del Mioceno medio, la cual se extiende por el sudeste de Perú, Bolivia y noroeste de la Argentina, con una asociación metalífera característica: Sn, W, Bi, Pb, Zn, Au, Ag, As y Mo (Ramos Collorana *et al.*, 2011). Para resolver este dilema sería necesario hacer un estudio más exhaustivo en el área conjuntamente con un análisis mineralógico.

Del análisis surge que existen varios elementos potencialmente tóxicos para el ser humano ante una eventual explotación de fosforitas. Se destacan dos grupos de elementos: (i) los elementos que tienen contenidos promedio elevados pero baja correlación con el P, por lo que ante una concentración mayor de P a la observada no deberían al menos aumentar su contenido, estos son: Cr y Pb; y (ii) un segundo grupo con contenidos medios pero con alta correlación con el P, por lo que ante una mayor concentración de P debería incrementarse su concentración, estos son: Cd, As, Te y U. Evidentemente, ante una eventual explotación el segundo grupo presenta la mayor preocupación ambiental.

Ante una explotación eventual por P existe un grupo de elementos que podría ser plausible su recuperación secundaria. En este grupo los elementos no solo presentan contenidos interesantes, sino que además poseen fuertes correlaciones con el P, por lo que ante una mayor concentración de P debieran aumentar más su contenido, estos son: Au, Ag y ETRs. El caso del U es dudoso ya que no presenta contenidos elevados, aunque si una interesante correlación, aunque no tan fuerte, con el P, y por tanto sólo sería posible que pudiera alcanzar valores compatibles con una recuperación secundaria si la tendencia de la correlación se mantiene o se incrementa a mayores concentraciones de P.

Tabla 3. Los valores promedio \bar{X}_5 de algunos elementos de las muestras de Cordillera Oriental [F_1] son comparados con valores de los mismos elementos de las Pizarra Promedio y Fosforita Promedio (Tomadas de Altchuler, 1980).

Elem	Pizarra Promedio [P_0]	Fosforita Promedio [F_0]	Factor de Enriq [F_0/P_0]	Rocas Fosfáticas NOA [F_1]	Factor de Enriq [F_1/P_0]	Factor de Enriq [F_1/F_0]	Unid
Ag	0,07	2	x 29	9,6	x 137	x 4,8	ppm
Cd	0,3	18	x 60	18,7	x 62	x 1	ppm
Se	0,6	4,6	x 7,7	2,5	x 4,2	x 0,5	ppm
Au	1,4	7	x 5,0	4600	x 3286	x 657	ppb
Mo	2,6	9	x 3,5	46,6	x 18	x 5,2	ppm
Yb	2,6	14	x 5,4	16,9	x 6,5	x 1,2	ppm
U	3,7	120	x 32	23,9	x 6,5	x 0,2	ppm
Th	6,5	11,8	x 1,8	16,9	x 2,6	x 1,4	ppm
As	13	23	x 1,8	31,2	x 2,4	x 1,4	ppm
Co	19	7	x 0,4	11,4	x 0,6	x 1,6	ppm
Pb	20	50	x 2,5	91,6	x 4,6	x 1,8	ppm
Y	32	270	x 8,4	196	x 6,1	x 0,7	ppm
La	40	140	x 3,5	190	x 4,8	x 1,4	ppm
Cu	48	75	x 1,6	86,4	x 1,8	x 1,2	ppm
Ni	68	53	x 0,8	83,1	x 1,2	x 1,6	ppm
Cr	90	125	x 1,4	566	x 6,3	x 4,5	ppm
Ce	91	104	x 1,1	383	x 4,2	x 3,7	ppm
Zn	95	195	x 2,1	115	x 1,2	x 0,6	ppm
V	130	100	x 0,8	25,1	x 0,2	x 0,3	ppm
Zr	160	70	x 0,4	812	x 5,1	x 12	ppm
Sr	300	750	x 2,5	962	x 3,2	x 1,3	ppm
Ba	580	350	x 0,6	594	x 1	x 1,7	ppm
Mn	850	1230	x 1,4	1248	x 1,5	x 1	ppm
Ti	4600	640	x 0,1	1358	x 0,3	x 2,1	ppm

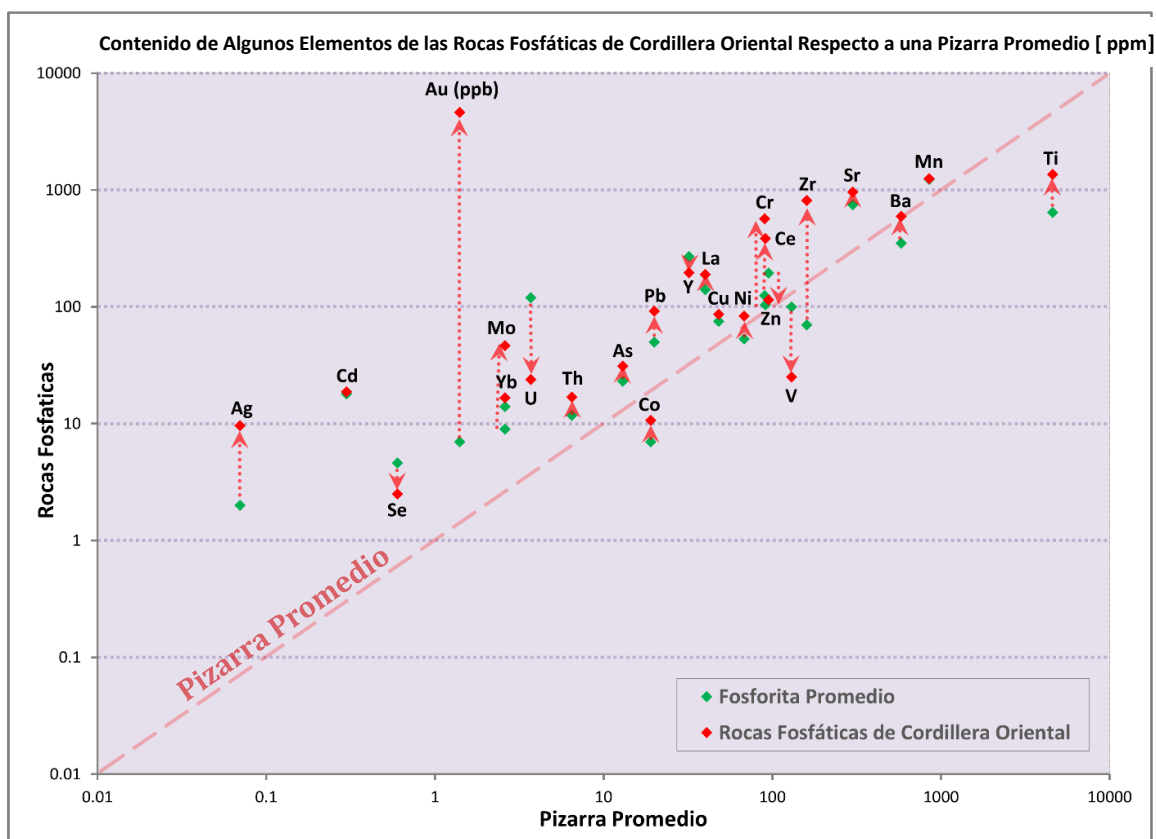
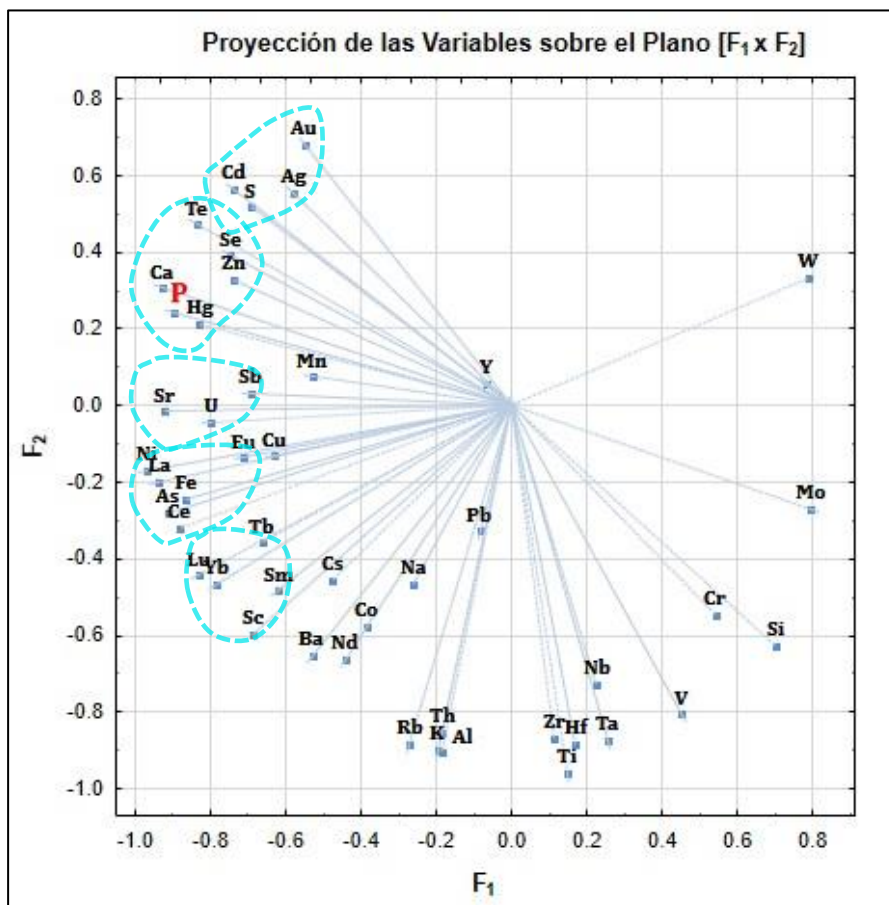


Figura 31. Los valores promedio \bar{X}_5 de algunos elementos de las muestras de Cordillera Oriental son comparados con valores de los mismos elementos de las Pizarra Promedio y Fosforita Promedio (Tomadas de Altchuler, 1980).

Tabla 4. Matriz de coeficientes de correlación *rho* de *Spearman* de los resultados analíticos de Cordillera Oriental.

	P										
Si	-0,90	Si									
Al	-0,33	0,30	Al								
Ca	0,90	-0,93	-0,22	Ca							
Na	-0,17	0,17	0,59	-0,09	Na						
K	-0,21	0,20	0,63	-0,26	0,82	K					
Fe	0,70	-0,57	-0,03	0,68	0,24	-0,01	Fe				
S	0,80	-0,73	-0,32	0,82	-0,01	-0,35	0,88	S			
Mn	0,22	-0,42	0,32	0,53	0,38	0,04	0,53	0,53	Mn		
Ti	-0,43	0,47	0,80	-0,53	0,53	0,73	-0,17	-0,48	-0,15	Ti	
Zr	-0,05	0,17	0,42	-0,32	0,23	0,56	0,15	-0,18	-0,27	0,78	
Hf	-0,18	0,32	0,37	-0,47	0,13	0,47	-0,02	-0,32	-0,45	0,80	
Ba	0,02	-0,12	0,62	0,27	0,70	0,43	0,57	0,33	0,82	0,30	
Sr	0,83	-0,83	-0,05	0,87	-0,01	-0,01	0,55	0,60	0,48	-0,38	
Rb	-0,07	0,05	0,62	-0,13	0,79	0,98	0,03	-0,27	0,05	0,72	
Cs	0,06	-0,19	0,54	0,30	0,60	0,56	0,39	0,09	0,62	0,23	
U	0,73	-0,72	0,05	0,72	-0,16	-0,16	0,43	0,55	0,43	-0,25	
Th	-0,15	0,15	0,60	-0,30	0,64	0,84	0,05	-0,23	-0,07	0,88	
V	-0,60	0,73	0,75	-0,62	0,63	0,61	-0,18	-0,50	-0,15	0,82	
W	-0,50	0,72	-0,08	-0,72	0,16	0,18	-0,13	-0,30	-0,38	0,23	
Mo	-0,47	0,57	-0,28	-0,70	-0,23	-0,08	-0,22	-0,30	-0,55	0,22	
Cr	-0,13	0,32	-0,13	-0,38	-0,18	-0,08	0,22	0,03	-0,38	0,30	
Ni	0,86	-0,85	-0,18	0,95	0,05	-0,09	0,73	0,75	0,44	-0,45	
Co	-0,10	0,10	0,73	0,08	0,86	0,58	0,43	0,17	0,60	0,48	
Zn	0,83	-0,78	-0,08	0,85	0,08	-0,13	0,77	0,85	0,62	-0,38	
Cu	0,45	-0,47	0,32	0,53	-0,28	-0,19	0,45	0,37	0,45	0,00	
Pb	-0,43	0,35	0,58	-0,17	0,83	0,49	0,07	-0,10	0,50	0,33	
As	0,75	-0,67	0,00	0,80	0,12	0,08	0,77	0,62	0,42	-0,27	
Au	0,61	-0,61	-0,42	0,63	-0,15	-0,24	0,29	0,49	0,34	-0,70	
Hg	0,79	-0,68	-0,24	0,78	0,04	-0,14	0,91	0,87	0,51	-0,44	
Ag	0,88	-0,92	-0,52	0,92	-0,43	-0,49	0,57	0,77	0,33	-0,72	
Cd	0,83	-0,83	-0,65	0,85	-0,39	-0,47	0,45	0,67	0,13	-0,78	
Se	0,83	-0,83	-0,33	0,83	0,12	-0,07	0,82	0,89	0,55	-0,47	
Te	0,88	-0,82	-0,23	0,90	-0,17	-0,27	0,62	0,73	0,43	-0,57	
Sb	0,77	-0,67	-0,25	0,66	-0,27	-0,32	0,52	0,63	-0,06	-0,18	
Nb	-0,31	0,31	0,70	-0,46	0,25	0,57	-0,22	-0,46	-0,19	0,92	
Ta	-0,28	0,44	0,50	-0,56	0,27	0,58	-0,14	-0,44	-0,48	0,89	
Sc	-0,12	0,13	0,88	0,08	0,54	0,44	0,15	-0,10	0,45	0,48	
Y	0,03	0,27	-0,23	-0,02	-0,21	-0,37	0,10	0,07	-0,38	-0,25	
La	0,80	-0,73	-0,03	0,83	0,17	0,14	0,57	0,53	0,35	-0,33	
Ce	0,93	-0,80	-0,23	0,90	0,03	-0,09	0,77	0,78	0,28	-0,42	
Nd	0,06	0,08	0,45	0,05	0,58	0,43	0,44	0,18	0,07	0,52	
Sm	0,42	-0,15	0,22	0,33	0,17	0,03	0,47	0,35	-0,10	0,18	
Eu	0,58	-0,53	0,15	0,72	0,00	-0,04	0,55	0,43	0,33	-0,18	
Yb	0,48	-0,22	0,20	0,42	0,08	-0,03	0,48	0,37	-0,07	0,10	
Tb	0,57	-0,30	0,10	0,48	0,04	-0,08	0,60	0,48	-0,03	0,03	
Lu	0,49	-0,21	0,25	0,45	0,15	-0,08	0,54	0,47	0,10	0,05	
	P	Si	Al	Ca	Na	K	Fe	S	Mn	Ti	



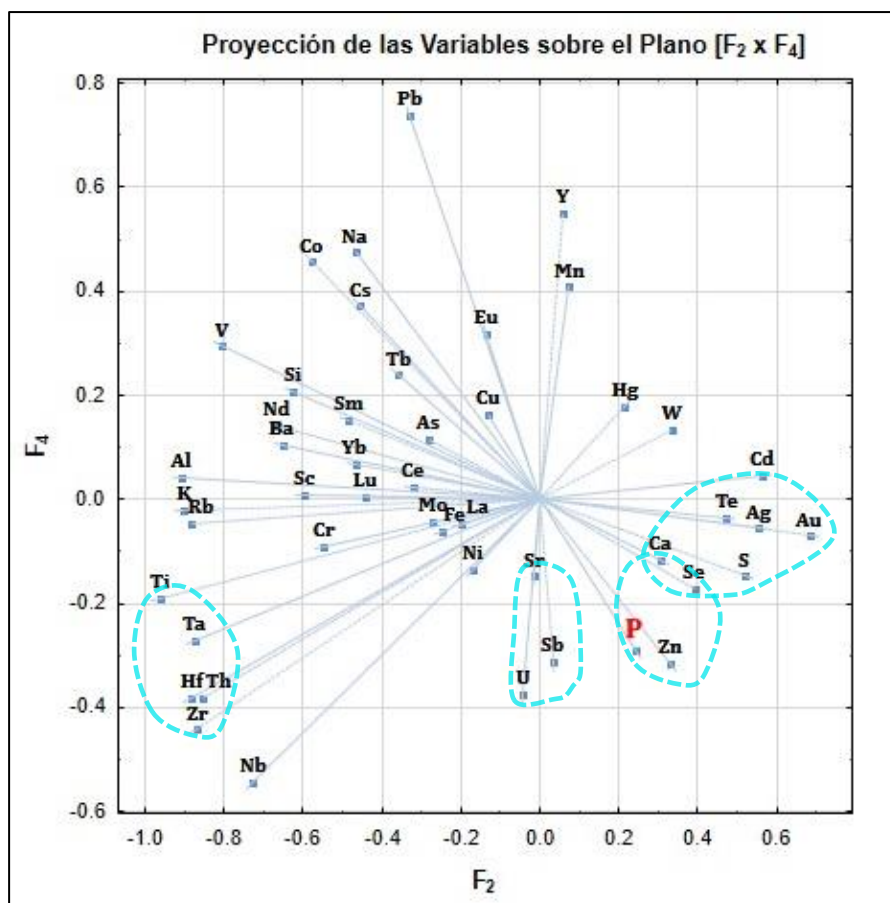


Figura 32. Se representan en 3 graficos *biplot* las proyecciones de las variables de los elementos analizados de Cordillera Oriental. Sobre los 3 planos formados por los 3 factores de CPA que suman la mayor variabilidad del P donde se destacan las variables con la mayor vinculación con el P y sus agrupamientos según su grado de correlación conjunta.

Tabla 5. Matriz de coeficientes de los eigenvalue, del % de la varianza total del sistema y del % de la varianza vinculada al P de los 8 factores de los CPA de Cordillera Oriental. En negrita las varianzas de los factores que suman la mayor variabilidad del P.

Factores	Eigenvalue	Eigenvalue Acumulado	% de la Varianza Total	% Acumulado de la Varianza Total	% de la Varianza Total del P	% Acumulado de la Varianza del P
F ₁	19,26	19,26	40,98	40,98	47,59	47,59
F ₂	13,68	32,94	29,11	70,08	12,80	60,39
F ₃	4,45	37,39	9,48	79,56	6,23	66,62
F ₄	3,48	40,87	7,40	86,96	15,36	81,98
F ₅	2,17	43,04	4,61	91,57	7,31	89,29
F ₆	1,56	44,60	3,32	94,89	0,69	89,98
F ₇	1,25	45,84	2,65	97,54	4,89	94,87
F ₈	1,16	47,00	2,46	100,00	5,13	100,00

Tabla 6. Matriz de coordenadas de los factores de los CP (*Loading*) de Cordillera Oriental.

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	F ₈
P	-0,898	0,242	-0,118	-0,290	0,138	0,013	0,092	-0,097
Si	0,702	-0,626	-0,171	0,207	0,015	0,107	-0,154	-0,091
Al	-0,187	-0,906	0,266	0,042	-0,258	0,061	-0,041	0,014
Ca	-0,929	0,306	0,057	-0,116	-0,032	0,132	0,047	0,072
Na	-0,260	-0,468	0,378	0,475	0,499	0,201	0,214	-0,098
K	-0,196	-0,901	0,228	-0,022	-0,132	0,279	-0,016	0,045
Fe	-0,866	-0,245	-0,085	-0,061	0,308	0,017	-0,204	0,205
S	-0,693	0,518	-0,143	-0,148	0,336	-0,245	-0,068	0,179
Mn	-0,529	0,075	0,704	0,408	0,161	0,017	-0,112	0,112
Ti	0,149	-0,960	0,081	-0,192	-0,030	0,050	-0,078	-0,050
Zr	0,112	-0,869	-0,063	-0,443	0,115	0,089	-0,089	-0,054
Hf	0,170	-0,882	-0,100	-0,381	0,102	0,105	-0,119	-0,050
Ba	-0,530	-0,652	0,238	0,103	0,247	-0,290	-0,132	0,255
Sr	-0,922	-0,016	0,270	-0,148	-0,171	0,079	-0,031	-0,135
Rb	-0,270	-0,883	0,241	-0,048	-0,084	0,263	0,059	0,086
Cs	-0,475	-0,456	0,399	0,371	-0,247	0,421	-0,118	0,130
U	-0,799	-0,043	0,241	-0,376	-0,022	-0,328	-0,004	-0,230
Th	-0,183	-0,853	0,132	-0,382	0,154	0,016	0,163	0,159
V	0,449	-0,806	-0,226	0,294	0,048	-0,020	0,089	-0,019
W	0,786	0,333	-0,107	0,134	0,220	0,266	-0,187	-0,295
Mo	0,795	-0,271	-0,363	-0,043	0,266	0,161	-0,255	-0,014
Cr	0,540	-0,548	-0,432	-0,090	0,313	0,104	-0,322	0,038
Ni	-0,968	-0,170	0,049	-0,135	0,036	0,091	0,040	0,050
Co	-0,385	-0,575	0,139	0,456	0,299	-0,376	-0,249	0,002
Zn	-0,738	0,330	0,134	-0,317	0,404	-0,118	-0,125	-0,190
Cu	-0,628	-0,132	0,332	0,165	-0,433	-0,147	-0,487	-0,063
Pb	-0,084	-0,328	0,361	0,739	0,334	-0,123	0,284	0,052
As	-0,910	-0,281	-0,185	0,114	-0,053	0,198	0,057	0,010
Au	-0,549	0,682	0,277	-0,071	0,221	0,087	0,041	-0,304
Hg	-0,828	0,213	-0,056	0,178	0,249	0,180	-0,348	-0,138
Ag	-0,578	0,555	-0,250	-0,056	0,037	0,162	-0,295	0,421
Cd	-0,736	0,563	-0,237	0,045	-0,053	0,217	0,163	0,077
Se	-0,748	0,392	0,010	-0,172	0,304	0,400	-0,060	-0,033
Te	-0,837	0,472	-0,011	-0,036	-0,009	0,190	-0,024	-0,197
Sb	-0,693	0,032	-0,506	-0,313	-0,077	-0,133	0,044	0,375
Nb	0,226	-0,728	0,312	-0,543	-0,078	-0,074	0,040	-0,111
Ta	0,256	-0,876	-0,236	-0,272	0,139	0,044	0,000	-0,130
Sc	-0,689	-0,596	0,292	0,009	-0,100	-0,256	-0,009	-0,094
Y	-0,065	0,058	-0,786	0,551	-0,115	-0,033	-0,068	-0,227
La	-0,936	-0,198	-0,104	-0,047	-0,091	0,153	0,141	-0,140
Ce	-0,883	-0,320	-0,258	0,023	-0,073	0,109	0,160	-0,095
Nd	-0,439	-0,664	-0,471	0,141	0,185	0,096	0,251	0,138
Sm	-0,619	-0,484	-0,565	0,151	0,084	-0,095	0,157	-0,011
Eu	-0,711	-0,136	-0,286	0,319	-0,520	0,041	-0,141	0,031
Yb	-0,784	-0,466	-0,304	0,067	-0,069	-0,159	-0,028	-0,200
Tb	-0,663	-0,358	-0,583	0,239	-0,019	-0,158	0,000	-0,102
Lu	-0,830	-0,443	-0,197	0,005	-0,064	-0,171	-0,022	-0,206

10.2. Análisis estadístico de las muestras de Cuenca Neuquina

Las muestras de Cuenca Neuquina presentan en comparación valores en P bastante más bajos, en promedio cercanos al 2 % en P_2O_5 , lo cual definiría a estas rocas como ligeramente fosfáticas. El valor máximo alcanzado en P_2O_5 llega al 8 % con la muestra NQ-1, la cual, sin embargo, no muestra un contenido interesante en casi ningún elemento, salvo el del contenido de Ag con 7.5 ppm (ver Anexos).

Los contenidos de las trazas son bajos o muy bajos respecto a una fosforita promedio, salvo el caso de la Ag que es casi 4 veces mayor (x3.9). Todos los demás elementos se encuentran empobrecidos por un factor a veces de hasta un orden de magnitud (Tabla 7; Fig. 33).

Examinando los coeficientes de correlación bivariantes se destaca la muy fuerte correlación positiva del P con el U y algo menor o moderada con Mo, Cu, Pb, Y, As, Zn y ETRs, sobre todo las pesadas (HETRs). En la matriz de coordenadas de CP y en los gráficos *biplot* se observa que el primer factor (F_3) con el mayor porcentaje de varianza de P, el P se correlaciona con Zn, U, Y, Ag y As, en tanto quedan excluidos de la evaluación los elementos Au, Hg, Pb, W, Nb y Se por tener contenidos próximos o debajo del límite de detección. Los otros dos factores con bastante menos porcentaje de varianza no muestran un patrón adicional (Tablas 8, 9 y 10; Fig. 34).

Las zonas muestreadas de la cuenca muestran un interés prospectivo bajo, tanto por P como por los demás elementos. Esto se debe fundamentalmente a los bajos tenores en P y en casi todos los demás elementos. El único elemento que presenta cierto interés prospectivo es la Ag, aunque de todos modos no registra una correlación destacable con el P. No obstante los bajos tenores de U registrados, es posible utilizar el contenido de U para reconocer en el ámbito de la Cuenca Neuquina algún sector o nivel estratigráfico con mayor potencial a través de mediciones del eU con espectrometría gamma. Debido a la fuerte asociación que presenta el U con el P, especialmente en las muestras de Cuenca Neuquina, la espectrometría gamma puede ser de gran utilidad como guía o variable *proxy* si se la emplea sistemáticamente en la prospección de rocas fosfáticas de la cuenca.

Tabla 7. Los valores promedio \bar{X}_5 de algunos elementos de las muestras de Cuenca Neuquina son comparados con valores de los mismos elementos de las Pizarra Promedio y Fosforita Promedio (Tomadas de Altchuler, 1980).

Elem	Pizarra Promedio [P ₀]	Fosforita Promedio [F ₀]	Factor de Enriq [F ₀ /P ₀]	Rocas Fosfáticas NQN [F ₁]	Factor de Enriq [F ₁ /P ₀]	Factor de Enriq [F ₁ /F ₀]	Unid
Ag	0,07	2	x 29	7,8	x 111	x 3,9	ppm
Cd	0,3	18	x 60	14,4	x 48	x 0,8	ppm
Se	0,6	4,6	x 7,7	1,6	x 2,7	x 0,3	ppm
Au	1,4	7	x 5	ND	ND	ND	ppb
Mo	2,6	9	x 3,5	5,7	x 2,2	x 0,6	ppm
Yb	2,6	14	x 5,4	4,3	x 1,7	x 0,3	ppm
U	3,7	120	x 32	7,0	x 1,9	x 0,1	ppm
Th	6,5	11,8	x 1,8	7,9	x 1,2	x 0,7	ppm
As	13	23	x 1,8	9,5	x 0,7	x 0,4	ppm
Co	19	7	x 0,4	3,9	x 0,2	x 0,6	ppm
Pb	20	50	x 2,5	25,2	x 1,3	x 0,5	ppm
Y	32	270	x 8,4	47,8	x 1,5	x 0,2	ppm
La	40	140	x 3,5	44,9	x 1,1	x 0,3	ppm
Cu	48	75	x 1,6	27,5	x 0,6	x 0,4	ppm
Ni	68	53	x 0,8	40,0	x 0,6	x 0,8	ppm
Cr	90	125	x 1,4	11,8	x 0,1	x 0,1	ppm
Ce	91	104	x 1,1	110	x 1,2	x 1,1	ppm
Zn	95	195	x 2,1	160	x 1,7	x 0,8	ppm
V	130	2	x 0,8	23,7	x 0,2	x 0,2	ppm
Zr	160	70	x 0,4	131	x 0,8	x 1,9	ppm
Sr	300	750	x 2,5	362	x 1,2	x 0,5	ppm
Ba	580	350	x 0,6	334	x 0,7	x 0,9	ppm
Mn	850	1230	x 1,4	1044	x 1,2	x 0,8	ppm
Ti	4600	640	x 0,1	1290	x 0,3	x 2,0	ppm

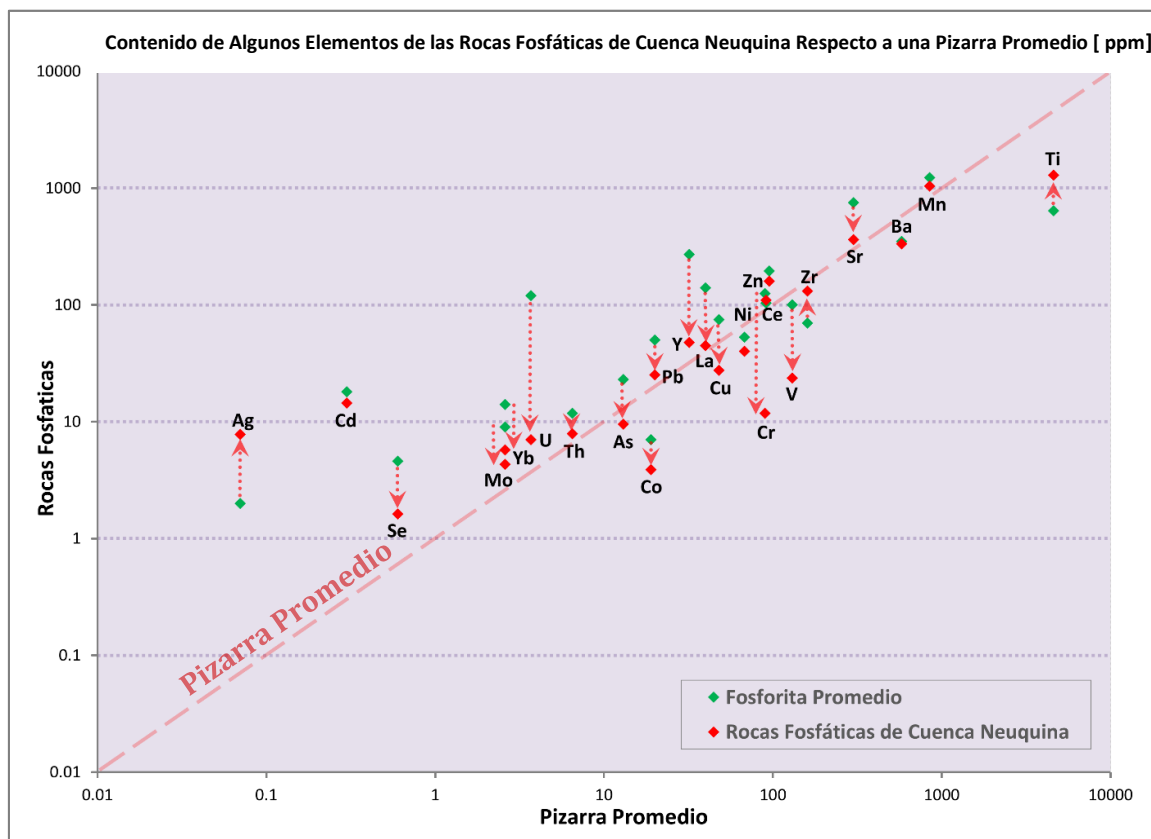
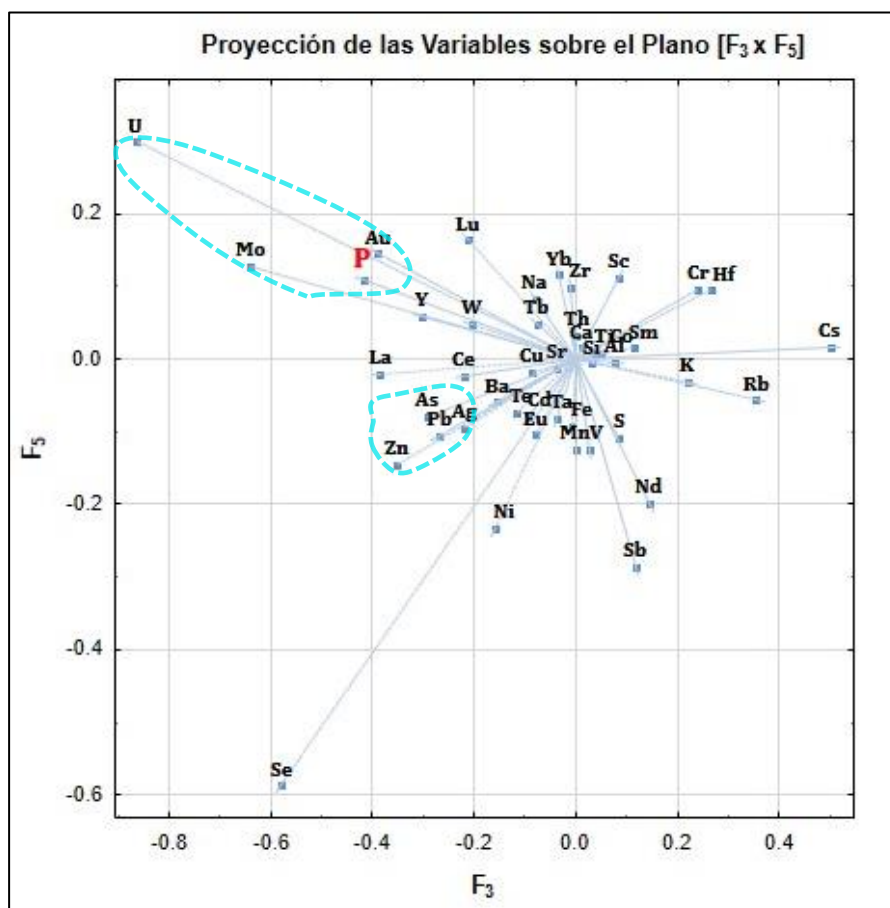
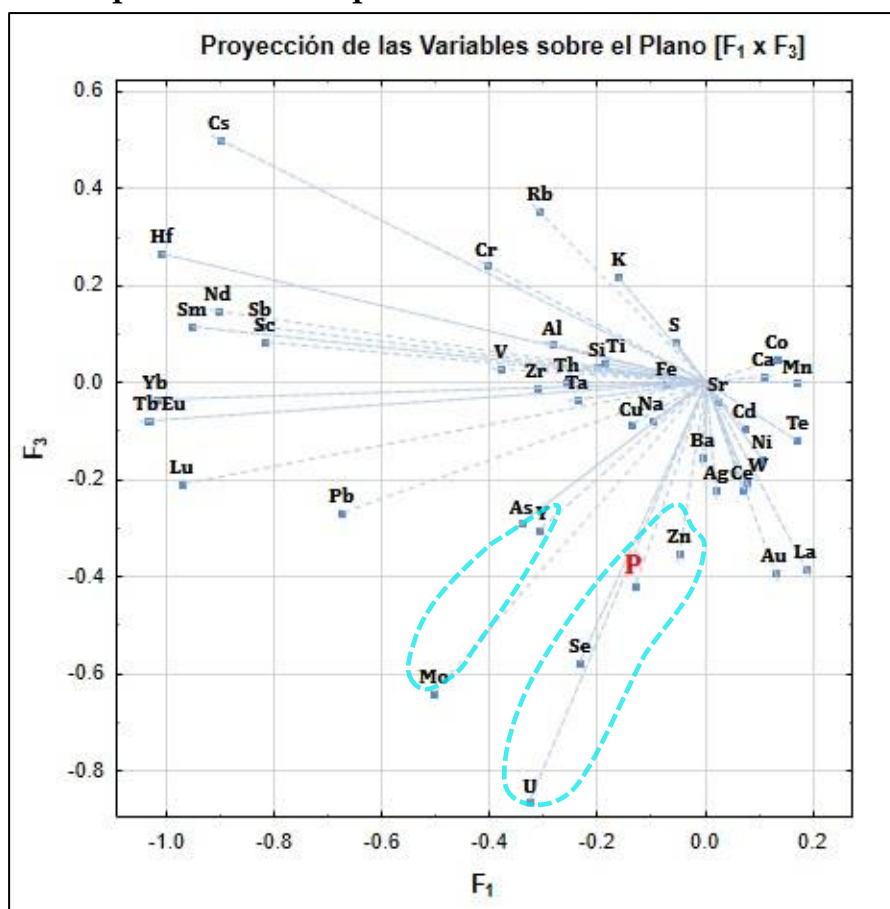


Figura 33. Los valores promedio \bar{X}_5 de algunos elementos de las muestras de Cuenca Neuquina son comparados con valores de los mismos elementos de las Pizarra Promedio y Fosforita Promedio (Tomadas de Altchuler, 1980).

Tabla 8. Matriz de coeficientes de correlación *rho de Spearman* de los resultados analíticos de Cuenca Neuquina.

	P										
Si	0,52	Si									
Al	0,38	0,98	Al								
Ca	-0,45	-0,93	-0,90	Ca							
Na	0,38	0,60	0,62	-0,62	Na						
K	-0,19	0,71	0,79	-0,71	0,40	K					
Fe	0,43	0,67	0,55	-0,79	0,14	0,45	Fe				
S	0,23	0,40	0,31	-0,30	-0,43	0,31	0,56	S			
Mn	-0,48	-0,62	-0,64	0,40	-0,64	-0,29	0,05	0,04	Mn		
Ti	0,24	0,90	0,95	-0,90	0,71	0,86	0,50	0,17	-0,52	Ti	
Zr	0,33	0,88	0,93	-0,86	0,81	0,76	0,38	0,07	-0,64	0,98	
Hf	0,36	0,90	0,95	-0,81	0,76	0,74	0,33	0,11	-0,71	0,95	
Ba	0,45	0,21	0,14	-0,43	-0,02	-0,17	0,60	0,16	0,17	0,07	
Sr	0,33	-0,47	-0,60	0,58	-0,25	-0,81	-0,26	-0,19	0,05	-0,72	
Rb	-0,24	0,67	0,74	-0,74	0,38	0,98	0,52	0,25	-0,14	0,83	
Cs	-0,02	0,83	0,90	-0,76	0,48	0,95	0,43	0,30	-0,50	0,90	
U	0,98	0,50	0,36	-0,50	0,43	-0,17	0,48	0,19	-0,40	0,26	
Th	0,40	0,72	0,68	-0,89	0,77	0,55	0,69	-0,07	-0,24	0,78	
V	0,19	0,84	0,88	-0,92	0,67	0,81	0,60	0,08	-0,31	0,95	
W	0,14	-0,41	-0,41	0,63	-0,46	-0,65	-0,57	0,03	0,03	-0,55	
Mo	0,71	0,71	0,69	-0,79	0,60	0,24	0,50	0,11	-0,43	0,67	
Cr	0,10	0,83	0,88	-0,81	0,71	0,90	0,43	0,12	-0,60	0,93	
Ni	0,17	-0,12	-0,19	-0,14	-0,38	-0,24	0,48	0,32	0,55	-0,19	
Co	-0,14	0,24	0,29	-0,55	0,52	0,43	0,38	-0,35	0,10	0,48	
Zn	0,57	0,17	0,07	-0,31	-0,19	-0,29	0,52	0,37	0,21	-0,02	
Cu	0,71	0,79	0,71	-0,88	0,69	0,38	0,69	0,16	-0,36	0,74	
Pb	0,70	0,91	0,84	-0,91	0,68	0,47	0,70	0,21	-0,47	0,80	
As	0,69	0,68	0,59	-0,84	0,55	0,29	0,78	0,20	-0,18	0,61	
Au	0,19	-0,33	-0,33	0,52	-0,44	-0,57	-0,49	0,14	0,05	-0,44	
Ag	0,44	-0,20	-0,26	0,14	-0,18	-0,66	0,00	-0,13	0,30	-0,32	
Cd	0,05	-0,64	-0,74	0,57	-0,62	-0,81	-0,10	-0,07	0,69	-0,79	
Se	0,41	-0,05	-0,15	0,19	-0,25	-0,48	0,04	0,08	0,16	-0,29	
Te	-0,07	-0,79	-0,83	0,67	-0,64	-0,81	-0,31	-0,06	0,69	-0,81	
Sb	0,39	0,93	0,88	-0,93	0,56	0,76	0,81	0,34	-0,39	0,85	
Ta	-0,06	0,23	0,34	-0,23	0,17	0,31	-0,09	0,02	0,05	0,45	
Sc	0,63	0,93	0,89	-0,83	0,74	0,59	0,53	0,24	-0,72	0,84	
Y	0,66	0,72	0,67	-0,81	0,85	0,31	0,54	-0,16	-0,46	0,71	
La	0,55	0,10	0,00	-0,33	0,31	-0,33	0,43	-0,28	0,14	0,02	
Ce	0,52	0,21	0,14	-0,48	0,52	-0,12	0,43	-0,29	0,02	0,24	
Nd	0,60	0,90	0,86	-0,81	0,57	0,50	0,62	0,23	-0,52	0,76	
Sm	0,71	0,90	0,86	-0,79	0,74	0,45	0,48	0,16	-0,71	0,79	
Eu	0,69	0,88	0,83	-0,76	0,67	0,40	0,50	0,13	-0,64	0,74	
Yb	0,71	0,90	0,86	-0,79	0,74	0,45	0,48	0,16	-0,71	0,79	
Tb	0,71	0,90	0,86	-0,79	0,74	0,45	0,48	0,16	-0,71	0,79	
Lu	0,71	0,89	0,84	-0,75	0,77	0,44	0,43	0,12	-0,77	0,77	
	P	Si	Al	Ca	Na	K	Fe	S	Mn	Ti	

Análisis de Componentes Principales de las Muestras de Cuenca Neuquina



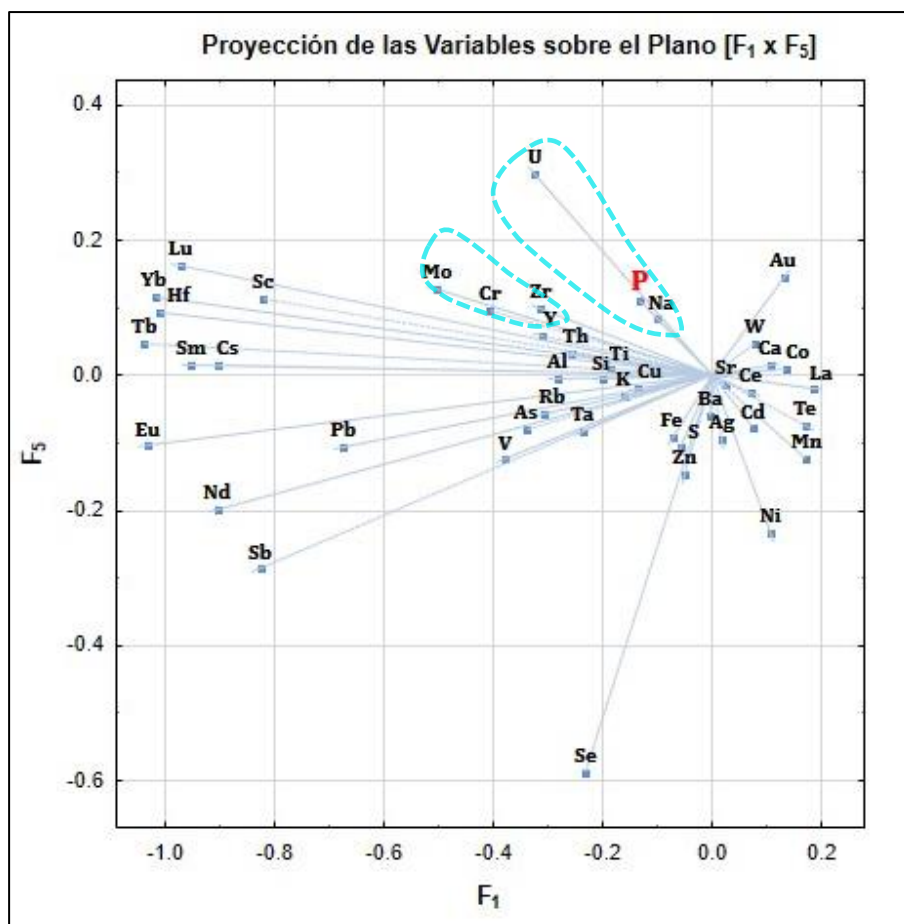


Figura 34. Se representan en 3 graficos *biplot* las proyecciones de las variables de los elementos analizados de Cuenca Neuquina. Sobre los 3 planos formados por los 3 factores de CPA que suman la mayor variabilidad del P donde se destacan las variables con la mayor vinculación con el P y sus agrupamientos según su grado de correlación conjunta.

Tabla 9. Matriz de coeficientes de los eigenvalue, del % de la varianza total del sistema y del % de la varianza vinculada al P de los 7 factores de los CPA de Cuenca Neuquina. En negrita las varianzas de los factores que suman la mayor variabilidad del P.

Factores	Eigenvalue	Eigenvalue Acumulado	% de la Varianza Total	% Acumulado de la Varianza Total	% de la Varianza Total del P	% Acumulado de la Varianza Total del P
F₁	11,11	11,11	53,18	53,18	16,88	16,88
F₂	3,96	15,08	18,96	72,14	1,12	18,00
F₃	3,25	18,33	15,57	87,72	53,49	71,49
F₄	1,15	19,48	5,50	93,22	8,27	79,76
F₅	0,89	20,37	4,28	97,49	14,01	93,77
F₆	0,39	20,76	1,84	99,34	4,60	98,37
F₇	0,14	20,90	0,66	100,00	1,63	100,00

Tabla 10. Matriz de coordenadas de los factores de los CP (*Loading*) de Cuenca Neuquina.

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇
P	-0,132	0,009	-0,418	-0,065	0,109	-0,036	-0,013
Si	-0,201	0,066	0,032	0,040	-0,006	0,035	0,023
Al	-0,282	0,010	0,078	0,038	-0,005	0,038	0,020
Ca	0,107	-0,099	0,014	0,010	0,015	-0,009	0,008
Na	-0,100	0,072	-0,079	0,016	0,083	-0,067	-0,002
K	-0,162	0,132	0,220	0,100	-0,030	0,022	0,029
Fe	-0,073	0,081	-0,005	0,000	-0,092	0,054	0,005
S	-0,056	-0,041	0,085	0,008	-0,107	0,190	0,036
Mn	0,171	0,033	-0,001	0,060	-0,124	0,030	0,022
Ti	-0,188	0,091	0,039	0,058	0,009	-0,012	-0,002
Zr	-0,313	0,219	-0,011	0,106	0,098	0,003	0,068
Hf	-1,008	-0,097	0,267	0,151	0,094	-0,038	0,005
Ba	-0,004	0,163	-0,154	-0,001	-0,059	0,123	-0,154
Sr	0,024	-0,027	-0,037	-0,045	-0,013	0,028	0,015
Rb	-0,308	0,374	0,355	0,160	-0,057	0,007	0,041
Cs	-0,901	-0,210	0,501	0,141	0,016	0,078	-0,047
U	-0,325	0,139	-0,865	-0,053	0,299	-0,096	-0,005
Th	-0,258	0,523	0,001	0,103	0,033	0,041	0,151
V	-0,380	0,415	0,029	0,077	-0,124	-0,062	-0,057
W	0,077	-0,476	-0,205	0,133	0,047	0,045	-0,010
Mo	-0,503	0,304	-0,640	0,183	0,128	0,107	-0,088
Cr	-0,406	0,303	0,241	0,093	0,096	-0,061	0,007
Ni	0,105	0,101	-0,159	-0,054	-0,234	0,159	-0,037
Co	0,135	0,758	0,050	0,169	0,009	-0,180	-0,014
Zn	-0,049	0,120	-0,353	0,168	-0,146	0,233	-0,077
Cu	-0,137	0,135	-0,088	-0,007	-0,018	0,009	0,030
Pb	-0,673	0,330	-0,267	-0,144	-0,106	0,005	-0,026
As	-0,340	0,480	-0,290	0,062	-0,079	0,233	0,154
Au	0,129	-0,877	-0,390	0,300	0,145	0,141	0,053
Ag	0,018	-0,060	-0,221	0,118	-0,094	-0,009	-0,007
Cd	0,074	-0,055	-0,095	-0,019	-0,078	-0,012	-0,001
Se	-0,232	-0,523	-0,578	0,013	-0,587	-0,232	0,105
Te	0,170	-0,043	-0,119	0,005	-0,073	0,058	0,042
Sb	-0,824	0,433	0,117	-0,095	-0,286	0,067	-0,010
Ta	-0,237	-0,032	-0,036	0,832	-0,081	-0,121	-0,038
Sc	-0,819	-0,150	0,083	0,031	0,113	0,013	0,044
Y	-0,310	0,250	-0,303	-0,096	0,058	-0,060	0,008
La	0,185	0,336	-0,385	0,014	-0,021	-0,065	-0,054
Ce	0,070	0,266	-0,220	-0,018	-0,024	-0,044	0,023
Nd	-0,901	-0,282	0,146	-0,042	-0,198	-0,041	-0,103
Sm	-0,951	-0,345	0,116	-0,077	0,015	-0,007	-0,002
Eu	-1,032	-0,140	-0,079	-0,171	-0,104	0,003	-0,031
Yb	-1,018	-0,238	-0,033	-0,024	0,116	0,031	0,037
Tb	-1,036	-0,156	-0,077	-0,113	0,047	-0,069	0,008
Lu	-0,971	-0,014	-0,211	-0,112	0,163	-0,010	0,020

10.3. Análisis estadístico de las muestras de Depósitos Patagониenses

Las muestras de Depósitos Patagониenses presentan, al igual que las de Cordillera Oriental, valores en promedio cercanos a los contenidos mínimos en P de las fosforitas, $P_2O_5 > 18\%$. El valor máximo de en P_2O_5 registrado alcanza los 18,7 % con la muestra PA-5, la cual también alcanza los valores máximos de varios elementos más. Estos son Ca, Sr, As, V, Mn, La, Ag, Cd y Te (ver Anexos).

Por otra parte, gran parte de los elementos analizados se encuentran enriquecidos muy por encima respecto a una fosforita promedio. Los enriquecimientos más notables son: Au ($\times 671$), As ($\times 8,3$), Co ($\times 7,2$), Ag ($\times 4,9$), Ce ($\times 3,6$), Zr ($\times 2,6$), Mo ($\times 2,4$), La ($\times 2,3$) e Y ($\times 2,1$) (Tabla 11; Fig. 35).

El P presenta además una fuerte correlación bivalente positiva con los elementos Ca, Ag, As, Cd, Se y Te, y algo más débil o moderada con Sb, S y La. El caso del Au, aunque con una fuerte correlación positiva, no puede ser evaluado correctamente y es excluido del análisis por tener valores muy próximos al límite de detección. En la matriz de *loading* correspondiente se observa que el primer factor con la mayor variabilidad (F_1) tiene una tendencia clara de correlación del P con los elementos Ag, As, Te, Cd, Sb, Ca, La, Se, Co, Sr, S y V. El segundo factor (F_2) correlaciona con casi estos mismos elementos más U, Ba, Cu, Mo, Pb, Zn, Ni, Y, Ce y W. El tercer factor con bastante menos porcentaje de varianza no muestra un patrón específico o este es más débil e indefinido, seguramente debido al escaso número de muestras analizadas (Tablas 12, 13 y 14; Fig. 36).

El problema de la falta de muestras para el análisis estadístico en este trabajo se refleja también en el hecho que debido a la escasez de muestras no ha habido una sectorización apropiada y se han analizado conjuntamente sectores que tal vez deban ser analizados por separado. Un caso paradigmático es el U que las muestras PA-1 y PA-2, las cuales se encuentran al norte de la ciudad de Puerto Madryn, difieren en su correlación respecto del U con el P con el resto de las muestras que se encuentran al sur de dicha ciudad, sesgando así el resultado.

En una hipotética explotación de fosforitas en el área del muestreo los elementos que podrían significar un problema ambiental por su toxicidad, debido a que muestran concentraciones importantes y correlacionan positivamente con el P, son: As, Cd, Te, Co, Se y Sb.

Por otra parte, los elementos que presentan el mayor potencial de ser explotados como subproductos son: Ag, Au, U y ETRs. En el caso de los elementos Au, Ag y La, presentan tenores importantes y una fuerte correlación positiva con el P, con la salvedad de que los tenores medidos de Au están próximos al límite de detección. El caso del U y el Ce, a pesar de no mostrar una correlación bivalente positiva, en el segundo factor del CPA si muestran una correlación positiva importante. Esto puede significar que existen otros procesos que intervienen en estos dos elementos por sobre el resto. Asimismo, la relativa movilidad del Ce y el U en el ambiente superficial puede afectar el patrón principal y verse modificado además por una distribución diferencial en distintos sectores. El U es evidente que sufre ese efecto ya que las mediciones de campo con espectrometría gamma del eU difieren en 2 órdenes de magnitud con las mediciones del U con XRF (ver Anexo I).

Tabla 11. Los valores promedio \bar{X}_5 de algunos elementos de las muestras de Depósitos Patagónicos son comparados con valores de los mismos elementos de las Pizarra Promedio y Fosforita Promedio (Tomadas de Altchuler, 1980).

Elem	Pizarra Promedio [P ₀]	Fosforita Promedio [F ₀]	Factor de Enriq [F ₀ /P ₀]	Rocas Fosfáticas PAT [F ₁]	Factor de Enriq [F ₁ /P ₀]	Factor de Enriq [F ₁ /F ₀]	Unid
Ag	0,07	2	x 29	9,7	x 138	x 4,8	ppm
Cd	0,3	18	x 60	16,5	x 55	x 0,9	ppm
Se	0,6	4,6	x 7,7	6,2	x 10,4	x 1,4	ppm
Au	1,4	7	x 5	4700	x 3357	x 671	ppb
Mo	2,6	9	x 3,5	21,5	x 8,3	x 2,4	ppm
Yb	2,6	14	x 5,4	ND	ND	ND	ppm
U	3,7	120	x 32	108	x 29	x 0,9	ppm
Th	6,5	11,8	x 1,8	5,7	x 0,9	x 0,5	ppm
As	13	23	x 1,8	190	x 14,6	x 8,3	ppm
Co	19	7	x 0,4	50,1	x 2,6	x 7,1	Ppm
Pb	20	50	x 2,5	23,6	x 1,1	x 0,5	ppm
Y	32	270	x 8,4	580	x 18	x 2,1	ppm
La	40	140	x 3,5	325	x 8,1	x 2,3	ppm
Cu	48	75	x 1,6	42,5	x 0,9	x 0,6	ppm
Ni	68	53	x 0,8	109	x 1,6	x 2,1	ppm
Cr	90	125	x 1,4	49,2	x 0,6	x 0,4	ppm
Ce	91	104	x 1,1	374	x 4	x 3,6	ppm
Zn	95	195	x 2,1	87,8	x 0,9	x 0,5	ppm
V	130	100	x 0,8	97	x 0,7	x 1	ppm
Zr	160	70	x 0,4	181	x 1,1	x 2,6	ppm
Sr	300	750	x 2,5	994	x 3,3	x 1,3	ppm
Ba	580	350	x 0,6	555	x 1	x 1,6	ppm
Mn	850	1230	x 1,4	1270	x 1,5	x 1	ppm
Ti	4600	640	x 0,1	1244	x 0,3	x 1,9	ppm

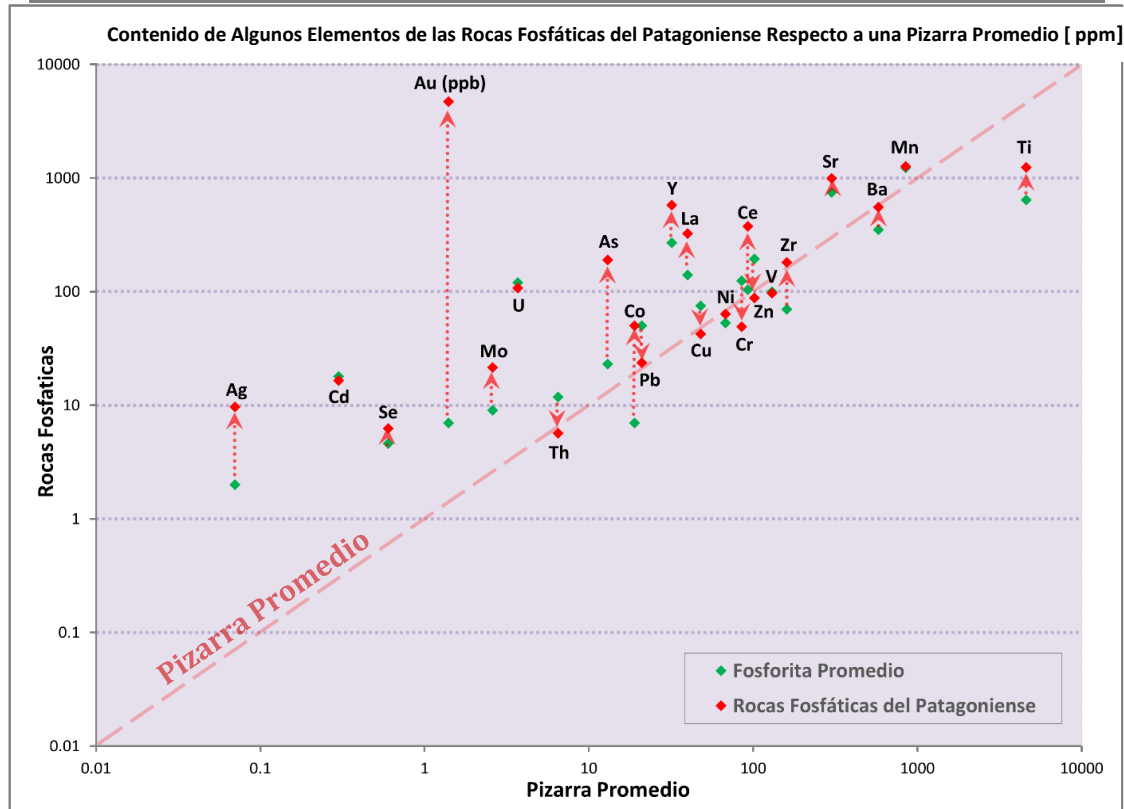
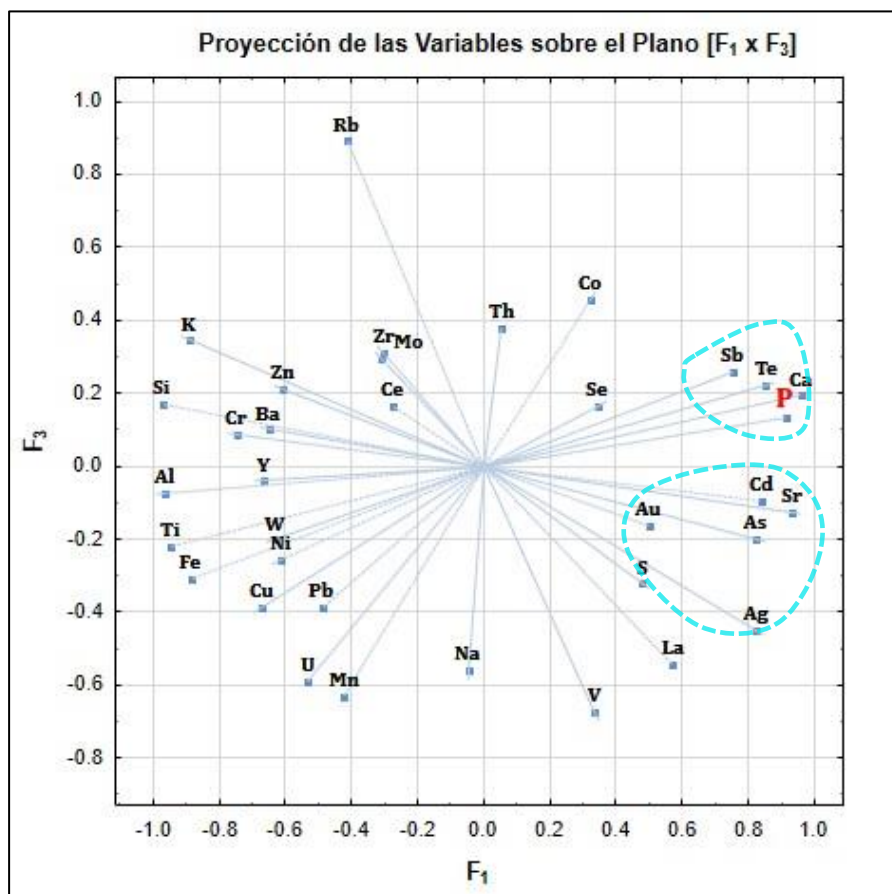
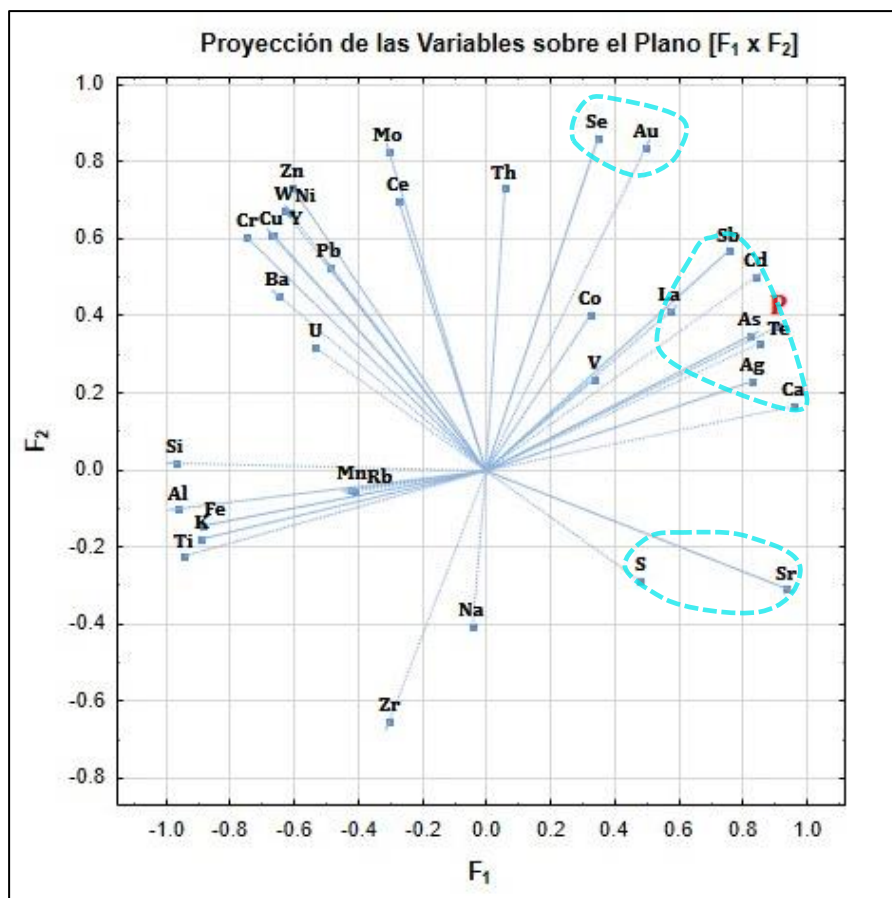


Figura 35. Los valores promedio \bar{X}_5 de algunos elementos de las muestras de Depósitos Patagónicos son comparados con valores de los mismos elementos de las Pizarra Promedio y Fosforita Promedio (Tomadas de Altchuler, 1980).

Tabla 12. Matriz de coeficientes de correlación *rho de Spearman* de los resultados analíticos de Depósitos Patagónicos.

	P									
Si	-0,82	Si								
Al	-0,61	0,79	Al							
Ca	0,89	-0,96	-0,78	Ca						
Na	-0,29	0,36	0,61	-0,41	Na					
K	-0,96	0,89	0,64	-0,96	0,32	K				
Fe	-0,57	0,79	0,50	-0,70	0,57	0,64	Fe			
S	0,39	-0,68	-0,25	0,52	-0,18	-0,46	-0,89	S		
Mn	0,00	-0,21	-0,36	0,19	0,04	-0,11	0,04	0,04	Mn	
Ti	-0,93	0,96	0,68	-0,96	0,29	0,96	0,75	-0,64	-0,14	Ti
Zr	-0,71	0,46	0,11	-0,59	0,14	0,75	0,43	-0,32	-0,14	0,64
Ba	-0,29	0,71	0,50	-0,52	0,00	0,36	0,61	-0,75	-0,14	0,57
Sr	0,71	-0,95	-0,93	0,92	-0,51	-0,80	-0,69	0,51	0,35	-0,85
Rb	-0,45	0,43	0,09	-0,45	-0,45	0,52	0,09	-0,27	-0,59	0,52
U	-0,36	0,57	0,54	-0,48	0,79	0,39	0,89	-0,71	-0,04	0,50
Th	0,20	0,02	-0,11	0,02	-0,72	-0,09	-0,40	0,13	-0,31	-0,05
V	0,18	0,11	-0,14	0,07	0,25	-0,14	0,64	-0,75	0,25	0,04
W	-0,21	0,68	0,79	-0,59	0,43	0,36	0,50	-0,39	-0,29	0,46
Mo	-0,04	0,57	0,36	-0,37	0,00	0,18	0,57	-0,75	-0,29	0,39
Cr	-0,36	0,75	0,82	-0,70	0,32	0,50	0,43	-0,32	-0,36	0,57
Ni	-0,27	0,68	0,63	-0,56	0,22	0,36	0,52	-0,50	0,04	0,50
Co	0,43	0,00	0,18	0,15	-0,21	-0,32	-0,14	-0,07	-0,79	-0,18
Zn	-0,11	0,61	0,46	-0,41	-0,07	0,21	0,46	-0,64	-0,32	0,43
Cu	-0,39	0,79	0,82	-0,70	0,50	0,50	0,64	-0,50	-0,11	0,61
Pb	-0,04	0,49	0,61	-0,45	0,67	0,23	0,56	-0,38	-0,38	0,29
As	0,89	-0,68	-0,71	0,82	-0,46	-0,86	-0,36	0,04	-0,04	-0,75
Au	0,81	-0,38	-0,31	0,52	-0,20	-0,70	-0,18	-0,02	0,05	-0,58
Ag	0,93	-0,86	-0,68	0,93	-0,36	-0,96	-0,61	0,43	0,32	-0,93
Cd	0,95	-0,74	-0,58	0,80	-0,34	-0,90	-0,56	0,38	0,14	-0,86
Se	0,81	-0,45	-0,45	0,58	-0,56	-0,70	-0,41	0,09	-0,22	-0,59
Te	0,82	-0,71	-0,79	0,85	-0,54	-0,86	-0,39	0,07	0,29	-0,75
Sb	0,79	-0,43	-0,46	0,56	-0,57	-0,68	-0,39	0,07	-0,11	-0,57
Y	-0,18	0,64	0,82	-0,56	0,46	0,32	0,46	-0,36	-0,50	0,43
La	0,75	-0,64	-0,43	0,63	0,04	-0,71	-0,39	0,43	0,50	-0,75
Ce	-0,11	0,36	0,43	-0,33	-0,14	0,18	-0,07	0,07	0,04	0,21
	P	Si	Al	Ca	Na	K	Fe	S	Mn	Ti

Análisis de Componentes Principales de las Muestras de Depósitos Patagónicos



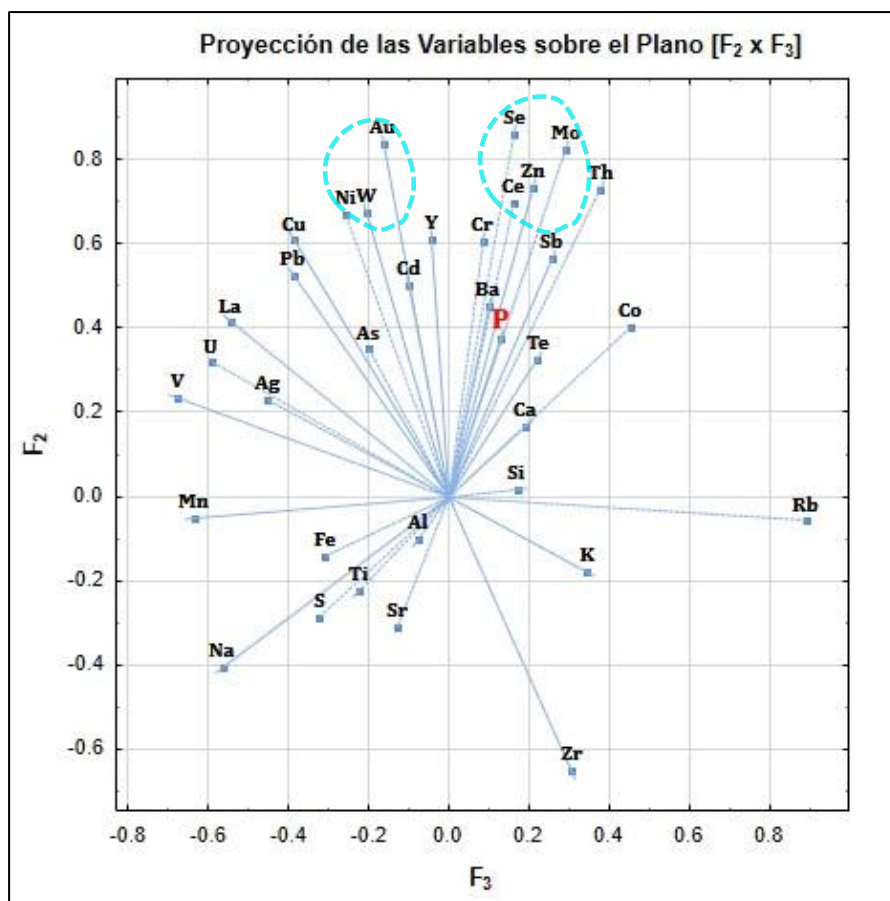


Figura 36. Se representan en 3 graficos *biplot* las proyecciones de las variables de los elementos analizados de Depósitos Patagónicos. Sobre los 3 planos formados por los 3 factores de CPA que suman la mayor variabilidad del P donde se destacan las variables con la mayor vinculación con el P y sus agrupamientos según su grado de correlación conjunta.

Tabla 13. Matriz de coeficientes de los eigenvalue, del % de la varianza total del sistema y del % de la varianza vinculada al P de los 6 factores de los CPA de Depósitos Patagónicos. En negrita las varianzas de los factores que suman la mayor variabilidad del P.

Factores	Eigenvalue	Eigenvalue Acumulado	% de la Varianza Total	% Acumulado de la Varianza Total	% de la Varianza Total del P	% Acumulado de la Varianza Total del P
F ₁	15,62	15,62	44,64	44,64	57,66	57,66
F ₂	8,57	24,20	24,50	69,13	23,68	81,34
F ₃	4,52	28,72	12,93	82,06	8,33	89,67
F ₄	3,30	32,02	9,42	91,48	1,60	91,27
F ₅	1,87	33,88	5,34	96,81	4,86	96,13
F ₆	1,12	35,00	3,19	100,00	3,87	100,00

Tabla 14. Matriz de coordenadas de los factores de los CP (*Loading*) de Depósitos Patagónicos.

	F₁	F₂	F₃	F₄	F₅	F₆
P	0,912	0,375	0,132	-0,025	0,077	0,061
Si	-0,971	0,018	0,172	0,130	0,040	0,095
Al	-0,964	-0,103	-0,076	-0,172	0,143	0,069
Ca	0,959	0,167	0,194	0,075	0,099	0,009
Na	-0,046	-0,404	-0,560	-0,683	0,137	-0,188
K	-0,891	-0,179	0,345	-0,057	-0,209	-0,092
Fe	-0,886	-0,143	-0,307	0,263	0,063	-0,167
S	0,480	-0,287	-0,322	-0,761	0,046	-0,057
Mn	-0,422	-0,053	-0,633	0,060	-0,643	0,038
Ti	-0,945	-0,226	-0,222	-0,017	0,076	-0,033
Zr	-0,303	-0,652	0,309	0,091	-0,190	-0,586
Ba	-0,650	0,453	0,100	0,466	-0,366	0,104
Sr	0,932	-0,309	-0,127	0,014	-0,102	0,096
Rb	-0,414	-0,059	0,891	0,003	-0,170	-0,046
U	-0,533	0,318	-0,591	0,434	0,278	-0,007
Th	0,054	0,731	0,380	-0,500	-0,162	-0,205
V	0,333	0,234	-0,672	0,576	0,091	-0,208
W	-0,632	0,674	-0,202	-0,123	0,207	0,218
Mo	-0,308	0,826	0,294	0,356	-0,058	-0,082
Cr	-0,749	0,606	0,087	-0,245	0,023	0,062
Ni	-0,615	0,669	-0,255	-0,149	-0,292	0,028
Co	0,321	0,403	0,456	0,023	0,726	-0,002
Zn	-0,610	0,732	0,212	0,196	-0,031	-0,089
Cu	-0,670	0,609	-0,385	-0,156	-0,086	-0,014
Pb	-0,490	0,525	-0,385	-0,087	0,255	-0,514
As	0,822	0,350	-0,199	0,380	0,040	-0,127
Au	0,498	0,836	-0,162	0,154	-0,040	-0,029
Ag	0,825	0,230	-0,450	0,230	-0,106	0,004
Cd	0,841	0,502	-0,097	-0,149	-0,020	-0,094
Se	0,344	0,862	0,164	-0,142	0,060	-0,295
Te	0,852	0,326	0,222	0,153	-0,301	0,071
Sb	0,754	0,567	0,259	-0,033	-0,193	-0,067
Y	-0,666	0,610	-0,040	-0,129	0,262	0,312
La	0,570	0,414	-0,542	-0,386	-0,203	0,137
Ce	-0,277	0,697	0,163	-0,615	-0,182	-0,018

CONSIDERACIONES FINALES

El presente trabajo ha querido dejar constancia del rol fundamental que tiene el fósforo como constituyente básico de la actividad biológica y en su aplicación actual en la agricultura moderna. Los niveles actuales de producción de alimentos para una población mundial creciente y un concomitante uso intensivo del suelo, hacen de la aplicación de fertilizantes una necesidad ineludible a fin de reponer los nutrientes extraídos y mantener la productividad y fertilidad de los suelos. Sin embargo, existen cuestiones ambientales asociadas a la producción de fertilizantes fosfatados y a su posterior uso que es necesario sean atendidas ya que sencillamente estas se agravan cuando no se adoptan buenas prácticas ambientales.

La composición natural de las fosforitas incluye en ciertos casos algunos elementos potencialmente tóxicos y/o radiotóxicos para el ser humano. Consecuentemente, el fertilizante para un uso sustentable y responsable de los suelos agrícolas debiera cumplir con normativas ambientales previo a su aprobación. Respecto a los residuos generados, básicamente el fosfoyeso, debiera contemplarse su almacenamiento a largo plazo en condiciones ambientales óptimas o, mejor aún, darle un destino útil con las precauciones necesarias a la salud y al ambiente. Otro factor ambiental muy importante es la aplicación misma del fertilizante ya que un uso incorrecto, tanto por exceso o defecto en la dosis, puede generar fenómenos de eutrofización recurrentes o, caso contrario, el empobrecimiento progresivo del suelo en fósforo biodisponible.

Los depósitos de fosfatos económicamente explotables no son frecuentes en la naturaleza. Los ambientes de formación de las fosforitas están vinculados a ciertas condiciones paleoclimáticas, de emplazamiento tectónico, edad y ubicación geográfica, las cuales no se dan con ubicuidad. Por esta razón, dada la creciente demanda mundial muchos países han definido como crítico a este recurso por el impacto que representaría una eventual escasez en la capacidad de producción de alimentos y en la seguridad alimentaria global. A pesar de que no pareciera existir la posibilidad cierta en un horizonte cercano de una eventual escasez o merma del suministro, la distribución tan concentrada de la producción y los recursos conocidos y del consumo mundial en un número limitado de países suma un importante factor de incertidumbre.

La agricultura intensiva en la Argentina ha generado un aumento considerable de los rendimientos por hectárea, pero al mismo tiempo ha generado una situación de deficiencia en fósforo biodisponible en gran parte de la región más productiva del país, debido fundamentalmente a la reposición insuficiente del fósforo con fertilizantes fosfatados. Por otra parte, la completa dependencia del recurso de rocas fosfáticas coloca a la Argentina en una condición de gran vulnerabilidad debido a que gran parte de su economía está orientada al sector agrícola y que esta, en gran medida, forma parte del sector exportador y generador de divisas. Consecuentemente, la exploración de recursos fosfáticos debiera considerarse de suma prioridad a la vez de caracterizar a los fosfatos como minerales estratégicos para la Argentina.

Hasta el momento en la Argentina no se han reconocido depósitos económicos de rocas fosfáticas. Para poder contrarrestar este problema, se han prospectado y registrado gran cantidad de manifestaciones en varias cuencas sedimentarias marinas,

correlacionables con los principales eventos fosfogenéticos globales con expectativas de hallar nuevos recursos fosfáticos explotables económicamente.

La recuperación secundaria de los elementos traza que acompañan muchos depósitos de fosforitas cobra suma importancia debido que puede potenciar una gran cantidad de proyectos mineros. Existen una amplia gama de elementos traza en las rocas fosfáticas, algunos de los cuales con posibilidad de ser aprovechados como subproductos y generar un beneficio económico adicional a la producción de fertilizantes y, de esta manera, compatibilizar los objetivos económicos y el cuidado ambiental.

En el marco de la necesidad de disponer de recursos propios de rocas fosfáticas, se ha considerado oportuna, además de los fosfatos, la realización una prospección paralela por otros elementos adicionales de interés económico y plausibles de ser explotados. Por este motivo, se ha analizado con técnicas multielementales el contenido en 47 elementos de 24 muestras de 3 zonas manifestaciones conocidas con favorabilidad fosfogenética y en las cuales se han aplicado técnicas de análisis multivariante para su evaluación. Debido al limitado número de muestras, el resultado del análisis estadístico no contiene conclusiones definitivas. Si en cambio, es útil como procedimiento de análisis y sus resultados tienen su utilidad por su carácter indicativo y orientativo en las tareas de prospección. Sería conveniente en futuros trabajos extender el área de muestreo en los sectores con los tenores más elevados registrados, tanto por fósforo como por los elementos que acompañan la mineralización. Además, sería necesario aumentar significativamente la cantidad de muestras como para permitir agruparlas por formación, por sectores, pisos o niveles estratigráficos para que los resultados estadísticos sean más representativos. Asimismo, sería recomendable además un análisis integral geoquímico-mineralógico en conjunción con el análisis sedimentológico-paleogeográfico de las áreas para una mejor interpretación de los resultados.

En resumen, de las 3 áreas analizadas las más promisorias son Cordillera Oriental y los Depósitos Patagónicos con valores en promedio cercanos al umbral inferior de las fosforitas de $P_2O_5 > 18\%$. Respecto a los elementos potencialmente aprovechables en una eventual explotación por fosfatos en la Cordillera Oriental podemos mencionar primeramente a Au, Ag y ETRs, mientras que el U es algo más incierto. Las muestras de los Depósitos Patagónicos presentan los mismos elementos con potencial de ser explotados por recuperación secundaria que en Cordillera Oriental, pero en este caso los cuatro elementos muestran un potencial similar. Consecuentemente, dados los resultados positivos de Cordillera Oriental y los Depósitos Patagónicos, serán necesarios futuros trabajos que confirmen y amplíen el conocimiento geoquímico de dichas áreas.

Contrariamente, las muestras correspondientes a la Cuenca Neuquina no presentan un interés prospectivo particular, ya que los tenores registrados son muy bajos y además no existen elementos que acompañen la mineralización de fosfatos que despierten algún interés mayor. De todos modos, a pesar de los magros resultados en Cuenca Neuquina no significa que en todo el ámbito de la cuenca esta no presente una favorabilidad positiva respecto a la existencia de depósitos económicos. Por tal motivo, en futuros trabajos la espectrometría gamma podría ser de gran utilidad empleándola sistemáticamente como variable *proxy* para detectar eventuales niveles o sectores con mineralización fosfática, dada la fuerte correlación observada del U con el P, al menos en el sector muestreado de la Cuenca Neuquina.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer al Departamento de Ciencias Geológicas de la FCEN-UBA, y en particular a todos los profesores de la Carrera de especialización por su entrega y disposición en transmitir sus conocimientos y experiencias. Quisiera agradecer igualmente a la CNEA, institución a la que estoy ligado desde hace 20 años, y a mis jefes directos Carlos Ninci y Humberto Nieves que me alentaron y posibilitaron que cursara la Especialidad en Geología Minera. Quisiera agradecer a los directores de este trabajo, Liliana Castro y Luis López, por sus aportes y sugerencias. A la colega Gabriela Peñalva por su colaboración en la descripción de los sitios de muestreo e información de campo. A los compañeros de la División de Servicios Analíticos de la Gerencia Química de la CNEA por facilitar las instalaciones y la asistencia en las tareas analíticas realizadas, y al departamento Química Nuclear de la CNEA por las muestras analizadas por NAA en el reactor RA3 del Centro Atómico Ezeiza.

REFERENCIAS

- Alloway, B., Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., y Smedley, P., 2005. Essentials of medical geology (p. 519). O. Selinus (Ed.). Academic Press.
- Altschuler, Z. S., 1980. The geochemistry of trace elements in marine phosphorites Part I. Characteristic abundances and enrichment. In Marine Phosphorites-Geochemistry, Occurrence, Genesis; Bentor, Y. K., Ed.; Society of Economic Paleontologists and Mineralogists: Tulsa, OK; pp. 19–30.
- Al-Bassam, K. S., Al-Dahan, A. A., y Jamil, A. K., 1983. Campanian-Maastrichtian phosphorites of Iraq. *Mineralium Deposita* 18, 215–233.
- Al-Khaledi, N., Taha, M., Hussein, A., Hussein, E., Yahyaoui, A., y El, Haneklaus, N., 2019. Direct leaching of rare earth elements and uranium from phosphate rocks. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Al-Rawashdeh, R., Maxwell, P., 2011. The evolution and prospects of the phosphate industry. *Mineral Economics* 24, 15–27.
- Ashley, K., Cordell, D., y Mavinic, D., 2011. A brief history of phosphorus: from the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, 84 (6), 737–746.
- Baturin, G. N., 1982. Fosforitas en el fondo marino: origen, composición y distribución. Elsevier, Amsterdam, 343 pp.
- Bell, K., ed., 1989. Carbonatites: Genesis and Evolution. Chapman & Hall, London.
- Bennett, E. M., Carpenter S. R., y Caraco, N. F., 2001. Human Impact on Erovable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective: Increasing accumulation of phosphorus in soil threatens rivers, lakes, and coastal oceans with eutrophication, *BioScience*, Volume 51, Issue 3, 227–234.
- Bentor, Y. K., 1980. Phosphorites the unsolved problems, In Marine phosphorites (Bentor, Y. K. Ed.) SEPM Spec. Pub., No. 29, 3-18.
- Berner, B., y Rao, J. L., 1994. Phosphorus in sediments of the Amazon River and estuary: Implications for the global flux of phosphorus to the sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47: 855-862.
- Bremmer, J. M., y Rogers, J., 1990. Phosphorite deposits on the Namibian continental shelf. In: Burnett, W. C., Riggs S. R. (eds). Phosphate deposits of the world, Vol 3: Neogene to Modern Phosphorites. Cambridge University Press, Cambridge, 143-152.
- Castro, L. N., 1992. Phosphorites deposits on the continental shelf of Argentina. Continental margin environment and mineral resources workshop. Ocean Science non living resources, COMEMIR-UNESCO. Porto Alegre, Brasil. 2 p.
- Castro, L. N., Scasso, R. A., y Alonso, M., 1996. Caracterización y génesis de los fosfatos sedimentarios "Patagónicos" del valle del río Chubut. 3° Reunión de Mineralogía y Metalogenia 1: 87-90. La Plata.
- Castro, L. N., Scasso, R. A., y del Dago E., 1998. Nuevos resultados de la prospección de fosfatos sedimentarios marinos en la República Argentina. 10° Congreso

- Latinoamericano de Geología y 6° Congreso Nacional de Geología Económica 3: 88-94. Buenos Aires.
- Castro, L. N., Zubillaga, M., Lavado, R., Scasso, R. A., Miretsky, P., y Fazio, A., 1998. Efectividad agronómica de la aplicación directa de rocas fosfáticas comparada con la del superfosfato. 10° Congreso Latinoamericano de Geología y 6° Congreso Nacional de Geología Económica 3:314-319, Buenos Aires.
- Castro, L. N., y Tourn, S., 2003. Direct application of phosphate rocks and glauconite as alternative sources of fertilizer in Argentina. SUM 21 special issue of Exploration and Mining Geology on sustainable development in the minerals industry. Geological Society of Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum Vol 12.
- Castro, L. N., Fazio, A. M., Scasso, R. A., y Tourn, S., 2004. Geoquímica y diseños de distribución de tierras raras en los niveles fosfáticos de la Formación Gaiman (Mioceno inferior), Chubut, Argentina. 4° Congreso Uruguayo de Geología.
- Castro, L. N., y Melgar, R., 2005. Coordinadores Generales. Minerales para la Agricultura en Latinoamérica Eds. Nielson y Sarudiansky ISBN 987-22647-0-8 CYTED y CEPES. 574 p.
- Castro, L. N., y Scasso, R. A., 2005. Evidence of the Late Cretaceous Phosphogenesis event in the Gama Member of the Santa Marta Formation, James Ross Island, Antarctica. XVI Congreso Geológico Argentino, Actas 3, 247-254. La Plata.
- Castro, L. N., Scasso, R. A., y Moya, M. C., 2009. Phosphate deposits in Argentina: State of the art. COVAPHOS III The third international conference on the valorization of phosphates and phosphorus compounds: Phosphate Fundamentals, Processes and Technologies in a Changing World, Marruecos, Po1-05. ISBN: 9954-8734-1-4.
- Castro, L. N., Moya, M. C., Fazio, A. M., Scasso, R. A., y Zelaya, A. M., 2011. Geoquímica y distribución de tierras raras en los niveles fosfáticos del ordovícico del noroeste argentino.
- Castro, L. N., Scasso, R. A., y Fazio, A. M., 2014. Fosfogénesis y geoquímica de tierras raras en niveles fosfáticos la Formación Quintuco, área Cerro Salado, provincia del Neuquén XIX Congreso Geológico Argentino. Córdoba.
- Centeno, J. A., Finkelman, R. B., Fuge, R., Lindh, U., & Smedley, P., 2013. Essentials of medical geology. Earth Sciences & Geography Geology. Springer publishing, New York, USA, 820.
- Chen, M., y Graedel, T. E., 2015. The potential for mining trace elements from phosphate rock. Journal of Cleaner Production 91, 337-346.
- Chien, S. H., 1992. Reactions of phosphate rock with humid tropical soils. In: Phosphorus Sources for Acid Soils of Humid Tropics of Asia, pp 18-29. Malaysian Soc. of Soil Sci. Kuala Lumpur: Malaysia.
- Chien, S. H. y Friesen, D. K., 1992. Phosphate rock for direct application. In: Workshop on Future Directions for Agricultural Phosphorus Research: 47-52. TVA Bull. Y-224. Tennessee Valley Authority, Muscle Shoals, AL.

- Chien, S. H. y Menon, R. G., 1995. Factors affecting the agronomic effectiveness of phosphate rock for direct application. *Fertilizer Research*, v.41, p.227-234.
- Chien S. H. y Van Kauwenbergh S. J., 1992. Chemical and mineralogical characteristics of phosphate rock for direct application. En: Campillo R Camillo (ed.) *First National Seminar on Phosphate Rocks in Agriculture: 3-31*. Serie Carillanca No. 29. INIA, Temuco, Chile.
- Cook, P. J., y McElhinny, M. W., 1979. An Evaluation of the spatial and temporal distribution of sedimentary phosphate deposits in the light of plate tectonics. *Economic Geology* 74: 315-330.
- Cordell, D., Drangert, J. O., y White, S., 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19, 292-305.
- Cordell, D., Rosemarin, A., Schröder, J., y Smit, A., 2011. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, 84(6), 747-758.
- Cordell, D., y White, S., 2011. Peak phosphorus: clarifying the key issues of a vigorous debate about longterm phosphorus security. *Sustainability* 3(10): 2027-49.
- Cordell, D., y White, S., 2014. Sustainable Phosphorus Measures: Strategies and Technologies for Achieving Phosphorus Security. *Agronomy*, 3, 86-116.
- Cordell, D., y White, S., 2015. Tracking Phosphorus Security: Indicators of Phosphorus Vulnerability in the Global Food System. *Food Security*, 7, 337-350.
- Corder, G. W., y Foreman, D. I., 2009. *Nonparametric statistics for non-statisticians: a step-by-step approach*. Hoboken, N.J., Wiley. 247 p.
- Daneshgar, S., Callegari, A., Capodaglio, A. G., y Vaccari, D., 2018. The Potential Phosphorus Crisis: Resource Conservation and Possible Escape Technologies: A Review. *Resources*; 7: 37.
- Delaney, M. L., 1998. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 12: 563-572.
- di Pasquo, M., y Castro, L. N., 1994. Niveles fosfáticos en los depósitos del Cámbrico superior en el área de San Isidro, Precordillera de la Provincia de Mendoza, Argentina. *Revista de la Asociación Sedimentológica Argentina* 2:91-102.
- Dornbos, S. Q., 2011. *Phosphatization through the Phanerozoic, Taphonomy*. Springer, Netherlands, 435-456 pp.
- Elser, J. J., 2012. Phosphorus: A limiting nutrient for humanity? *Current Opinion in Biotechnology*, 23(6), 833-838.
- Emsbo, P., McLaughlin, P. I., Breit, G. N., du Bray, E. A., y Koenig, A. E., 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: solutions to the global ETRs crisis? *Gondwana Research* 27, 776-785.
- Eveling, E., Moya, M. C., Zelaya, A., Scasso, R. A., Castro, L. N., López, L., Gorustovich, L. y Peñalva, G., 2016. Anomalías de uranio, torio y tierras raras asociadas a coquinas fosfáticas en el Ordovícico de la Cordillera Oriental. *XI Congreso Argentino de Geología Económica*, Salta.

- Fazio, A. M., Castro, L. N., y Scasso, R. A., 2002. Fraccionamiento de tierras raras en rocas fosfáticas de la Formación Lefipán, Chubut, Argentina. 15º Congreso Geológico Argentino 1: 395-400. El Calafate.
- Fazio, A. M., Scasso, R. A., Castro, L. N., y Carey, S., 2007. L. Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic Miocene phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: phosphogenetic implications. Deep Sea Research. Part II. 54, 1414-1432.
- Fazio, A. M., Castro, L. N., y Scasso, R. A., 2013. Geoquímica de tierras raras y fosfogénesis en un engolfamiento marino del Cretácico Tardío-Paleoceno de Patagonia, Provincia de Chubut. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. 30 (3): 582-600.
- Filho, M. V., de Mesquita, y Torrent, J., 1993. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosquence of soils from the Cerrado region (Brazil). Geoderma 58, 107-123.
- Filippelli, G. M., y Delaney, M. L., 1992. Similar phosphorous fluxes in ancient phosphorite deposits and a modern phosphogenic environment. Geology 20: 724-712.
- Filippelli, G. M., y Delaney, M. L., 1994. The oceanic phosphorous cycle and continental weathering during the Neogene. Paleoceanography, 9: 643-652.
- Filippelli, G. M., 1997. Controls on phosphorus concentration and accumulation in oceanic sediments. Marine Geology 139: 231-240.
- Filippelli, G. M., 2002. The Global Phosphorus Cycle: En: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, V.48, M.J. Kohn, J. Rakovan and J.M. Hughes (Eds.). Blacksburg, Virginia, Mineralogical Society of America, pp 391-425.
- Föllmi, K. B., 1996. The phosphorous cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. Earth Science Review. 40, 55-124.
- Fox, T. R., Comerford, N. B., y McFee, W. W., 1990. Phosphorous and aluminium release from sporadic horizon mediated by organic acids. Soil Science Society of America journal 54: 1763-1767.
- Frossard, E., Brossard, M., Hedley, M. J., y Metherell, A., 1995. Reactions controlling the cycling of P in soils. In: Tiessen H (ed) Phosphorus cycling in terrestrial and aquatic ecosystems: a global perspective. SCOPE/Wiley, New York, 107-137.
- Gangas Geisse, M., y Santis Arenas, H., 2011. El Conflicto del Sáhara Occidental, Nadir: revista electrónica geografía. Austral, ISSN: 0718-7130.
- García, F. O., Picone, L. I., y Berardo, A., 2007. Fósforo. En: Echeverría, H. E., García, F. O., (Eds.). Fertilidad de Suelos y Fertilización de Cultivos. Ediciones INTA, Buenos Aires, Argentina, pp. 99-121.
- García, H. H., Rossello, E. A., y Morelli, J. R., 1986. Petrología de un pseudoconglomerado fosfático en el Grupo Tucunuco, al sudoeste de Niquivil, San Juan. In: Primeras Jornadas Geológicas de la Precordillera (San Juan, Argentina, 1985), Asociación Geológica Argentina, Serie "A" (Monografías y Reuniones), 2, 277-282.
- Garnit, H., Bouhlef, S., Barca, D., Johnson, C. A, y Chtara, C., 2012. Phosphorite hosted zinc and lead mineralization in the Sekarna deposit (central Tunisia). Mineral Deposita 47: 545-562.
- Glenn, C. R., Föllmi, K. B., Riggs, S. R., Baturin, G. N., Grimm, K. A., Trappe, J., Abed, A. M., Galli-Oliver, C., Garrison, R. E., Ilyan, A., Jehl, C., Rohrlisch, V., Sadaqah, R. M.,

- Schidlowski, M., Sheldon, R. E., y Siegmund, H., 1994. Phosphorus and phosphorites: sedimentology and environments of formation: *Eclogae Geologicae Helvetiae*, v. 87, p. 747–788.
- Graedel, T. E., Harper, E. M., Nassar, N. T., Nuss, P. y Reck, B. K., 2015. Criticality of metals and metalloids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112 (14) 4257-4262.
- Gupta, V., Biswas, T., y Ganeshan, K., 2019. "Critical Non-Fuel Mineral Resources for India's Manufacturing Sector." Department of Science and Technology, Government of India. July 2016.
- Harmer, R. E., y Gittins, J., 1998. The case for primary, mantled-derived carbonatite magma. *Journal of Petrology*. 39, 1895-1903.
- Havlin, J. L., Beaton, J. D., Tisdale, S. L., y Nelson, W.L., 2005. Soil Fertility and Nutrient Management. 7th Edition. Pearson Prentice Hall. Upper Saddle River, NJ.
- Hein, J., Koschinsky, A., Mikesell, M., Mizell, K., Glenn, C., y Wood, R., 2016. Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium, *Minerals* 6, 88.
- Hiatt, E. E., y Budd, D. A., 2001. Sedimentary phosphate formation in warm shallow waters: new insights into the palaeoceanography of the Permian Phosphoria Sea from analysis of phosphate oxygen isotopes. *Sedimentary Geology* 145 (1-2): 119-133.
- Howarth R. W., Jensen, H. S., Marino, R., y Postma, H., 1995. Transport to and processing of P in near-shore and oceanic waters. Pages 323–345 in Tiessen H, ed. *Phosphorus in the Global Environment: Transfers, Cycles, and Management*. New York: John Wiley and Sons.
- IAEA, 1996. International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, Safety Series No. 115, Vienna.
- IAEA, 2013. Radiation Protection and Management of NORM Residues in the Phosphate Industry. Safety Reports Series. No. 78. Vienna.
- Jarvis, I., Burnett, W., Nathan, J., Almabaydin, F., Attia, A., Castro, L. N., Husain V., Qutawna, A., Serjani, A., y Zanin, Y., 1994. Phosphorites geochemistry. State of the art environmental concern. *Journal of Swiss Geological Society, Eclogae Geologicae Helvetiae* 87: 643-700.
- Jiang, S. Y., Zhao, H. X., Chen, Y. Q., Yang, T., Yang, J. H., y Ling, H.F., 2007. Trace and rare earth element geochemistry of phosphate nodules from the lower Cambrian black shale sequence in the Mufu Mountain of Nanjing, Jiansu province China, *Chemical Geology*. 244, 584-604.
- Jiao, W. T., Chen, W. P., Chang, A. C., y Page, A. L., 2012. Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: a review. *Environmental Pollution*, 168: 44–53.
- Jordan-Meille, L., Rubæk, G. H., Ehlert, P., Genot, V., Hofman, G., Goulding, K., Recknagel, J., Provolo, G., y Barraclough, P., 2012. An overview of fertilizer-P recommendations

- in Europe: Soil testing, calibration and fertilizer recommendations. *Soil Use and Management*, 28, 419–435.
- Lajtha, K., y Harrison, A. F., 1995. Strategies of phosphorous acquisition and conservation by plant species and communities. In *Phosphorous in the Global Enviroment*. SCOPE 54, chap 8 (ed. H. Tiessen) Wiley, New York, pp 139-147.
- Leanza, H., Spiegelman, A., Hugo, C., Mastandrea, O., y Oblitas, C., 1989. Phanerozoic sedimentary phosphatic rocks of Argentina. In *Phosphate Rocks Resources*. Edited by J. Notholt, R. Sheldon and D. Davidson. Cambridge, 2, p.147-158.
- Le Bas, M. J., 2008. Fenites associated with carbonatites. *Canadian Mineralogist*. 46, 915-932.
- Lebo, M. E., 1991. Particle-bound phosphorus along an urbanized coastal plain estuary. *Marine Chemistry* 34: 225-246.
- Legarreta, L., y Uliana, M. A., 1996. The Jurassic succession in west-central Argentina: stratal patterns, sequences and paleogeographic evolution. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 120: 303-330.
- Lemercier, B., Gaudin, L., Walter, C., Arousseau, P., Arrouays, D., y Schvartz, C., 2008. Soil phosphorus monitoring at the regional level by means of a soil test database. *Soil Use and Management*, 24 (2), 131–138.
- LeMone, D. V., Goodell, P. C., Harris, A. H., y Winston, J. W., 2009. Phosphate Rocks: Sustainable Secondary Source for Uranium and their Agricultural Impact. 2009 Waste Management Symposium, Mixed, Hazardous Wastes and Environmental Management-Waste Management for the Nuclear Renaissance, United States.
- López, L., Castro, L. N., Scasso, R. A., y Fazio, A. M., 2011. Uranium from unconventional resources and perspectives of phosphates in Argentina. Presented at the Technical Meeting on Uranium Production from Phosphate Rocks. Vienna (Austria), 26-29.
- López L., Castro L., Scasso R., Zelaya A., Peñalva G., Moya C., Eveling E., Tapia Sosa M., 2018. Perspectives of Phosphate-Uranium Comprehensive Extraction Projects in Argentina. International Symposium on Uranium Raw Material for the Nuclear Fuel Cycle: Exploration, Mining, Production, Supply and Demand, Economics and Environmental Issues (URAM2018). Vienna, Austria, 25-29 June 2018. Book of abstracts and extended abstracts: 238-241.
- López, L., Castro, L. N., Scasso, R. A., Grancea, L., Tulsidas, H., y Haneklaus, N., 2019. Uranium supply potential from phosphate rocks for Argentina's nuclear power fleet. *Resources Policy*, 62, 397-404.
- López L., Castro L., Scasso R., Peñalva G., Franzoni M. E., Moya C., Eveling E., Tapia Sosa M., Zelaya A., Plá R., Hasan, R., Ivernazzi R., Ferreiro V., Karkanis C, Páez M., Vázquez V., León G., Oddino H., Pérez Arisnabarreta, S., en revisión final. Perspectives of phosphate - uranium comprehensive recovery projects in Argentina. New characterization studies. In: IAEA-TECDOC "Uranium - Thorium fuelled HTGRs Applications for Energy Neutral Sustainable Comprehensive Extraction and Mineral Products Development (T110066)".
- Mackenzie, F. T., Ver, L. M., Sabine, C., Lane, M., y Lermn, A., 1993. C, N, P, S global biogeochemical cycles and modelling of global change. In "Interactions of C, N, P

- and S Biogeochemical Cycles and Global Change” (R. Wollast, F. T. Mackenzie, and L. Chou, eds), pp. 1-61. Springer-Verlag, Nueva York.
- Manning, D. A. C., 2008. Phosphate Minerals, Environmental Pollution and Sustainable Agriculture. *Elements*, 4: 105-108.
- Mathieux, F., Ardente, F., Bobba, S., Nuss, P., Blengini, G., Alves Dias, P., Blagoeva, D., Torres De Matos, C., Wittmer, D., Pavel, C., Hamor, T., Saveyn, H., Gawlik, B., Orveillon, G., Huygens, D., Garbarino, E., Tzimas, E., Bouraoui, F. y Solar, S., 2017. Critical Raw Materials and the Circular Economy – Background report. JRC Science-for-policy report, EUR 28832 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, ISBN 978-92-79-74282-8.
- Mitchel, R. H., 2005. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. *Canadian Mineralogist*, 43, 2049-2068.
- McFarlin, R. F., 1992. Current and anticipated research priorities for the utilization and management of phosphate process by products. In: Schultz JJ (ed) Phosphate Fertilizers and the Environment, Proceedings of an International Workshop, IFDC paper series IFDC-SP-18, Muscle Shoals, AL.
- McLaughlin, R. R., Ryden, J. C., y Syers, J. R., 1981. Sorption of inorganic phosphate by iron and aluminium containing components. *Journal Soil Science*, v.32, 365-377.
- Medina, R. A., Scasso, R. A., y Medina, F. A., 2016. Geología y Estratigrafía de los Bancos Fosfáticos del Cretácico Inferior en el Área del Cerro Salado, Cuenca Neuquina, Argentina. *RAGA* 73 (4): 520 - 537.
- Mengel, K., y Kirkby, E. A., 2001. Principles of plant nutrition. *Annals of Botany* vol. 93, 4: 479-480.
- Moffet, J. W., 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature* 345, 421-423.
- Moya, M. C., Scasso, R. A., Castro, L. N., y Fazio, A. M., 2012. Los fosfatos en el Ordovícico del Norte Argentino. En: Aportes sedimentológicos a la geología del noroeste argentino (Eds. Marquillas, R.A., Sánchez, M.C. y Salfity, J.A.). *Relatorio de la 13° Reunión Argentina de Sedimentología*, 145-167.
- Olivero, E. B., Castro, L. N., Scasso, R. A., Fazio, A. M., y Miretzky, P., 1998. Fosfatos marinos del Paleógeno de Tierra Del Fuego. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 53 (2) 239-246.
- Parsons, S. A., y Smith, J. A., 2008. Phosphate removal and recovery from municipal wastewaters. *Elements* 4: 109-112.
- Pereira, D., y Scasso, R. A., 2002. Procedencia de las areniscas fosfáticas de la Formación Lefipán, valle medio del Río Chubut, provincia de Chubut. 15° Congreso Geológico Argentino, El Calafate, Argentina. 1: 684-689.
- Pufahl, P. K., 2010. Bioelemental sediments. In *Facies Models*, 4th ed. N. P. James and R. W. Dalrymple, Geological Association of Canada, St. Johns.
- Pufahl, P. K., y Groat, L. A., 2016. Sedimentary and igneous phosphate deposits: formation and exploration: an invited paper. *Economic Geology*. 112 (3), 483-516.

- Rajan, S. S. S., Watkinson, J. H. y Sinclair, A.G., 1996. Phosphate rock for direct application to soils. *Ad. Agron.*, 57: 78-159.
- Ramos Collorana, W., Fernandez R. R., y Lehmann B., 2011. Intrusion-related gold mineralization in the Galan Volcanic Complex (southwest Bolivia) and exploration model for the Central Andes. 22nd LAK 2011, Heidelberg, Alemania, 149 p.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R., y Dutter, R., 2008. *Statistical Data Analysis Explained. Applied Environmental Statistics with R*. Hoboken, NJ, Wiley & Sons Ltd. 362p.
- Roberts, T. L., 2014. Cadmium and phosphorous fertilizers: the issues and the science. *Procedia Engineering*, 83, 52-59.
- Rogasik, J., Kratz, S., Funder, U., Panten, K., Baumecker, M., Gutser, R. y Lausen, P., 2008. Uranium in soils of German long-term fertilizer experiments, in: De Kok, L. J. S.,(Ed.). *Loads and Fate of Fertilizer Derived Uranium*. Backhuys Publishers, Leiden, pp. 135-146.
- Ruttenberg, K. C., 1993. Reassessment of the oceanic residence time of phosphorus. *Chemical Geology* 107: 405-409.
- Ruttenberg, K. C., 2003. The Global Phosphorus Cycle, *Treatise on Geochemistry*, edited by: Schlesinger, W., Elsevier, 8. 585-643.
- Saadaoui, E., Ghazel, N., Ben Romdhane, C., y Massoudi, N., 2017. Phosphogypsum Potential uses and problems a review, *International Journal Environmental Studies*, Vol 74, 558-567.
- Sainz Rozas, H., Echeverría, H., y Angelini, H., 2012. Fósforo biodisponible en suelos agrícolas de la región Pampeana y Extra Pampeana argentina. *Revista Investigaciones Agropecuarias*. 38. 33-39.
- Saiz Cobbe, M. L., y Moya, M. C., 2008. Exploración de fosfatos en el Ordovícico de la Sierra de Mojotoro (Salta-Jujuy) 12ª Reunión Argentina de Sedimentología, Buenos Aires 1:159. *COVAPHOS III Volume 5*, 22-29.
- Scasso, R. A., y Castro, L. N., 1999. Cenozoic phosphatic deposits in North Patagonia, Argentina. Phosphogenesis, sequence-stratigraphic and paleoceanographic meaning. *Journal of South America Earth Sciences*. Elsevier, 12: 471-487.
- Schnug, E., y Haneklaus, N., 2012. Environmental Prospects of Uranium from Mineral Phosphates. *International Journal for Nuclear Power*. 57(12): 750-752.
- Schnug, E., y Haneklaus, N., 2014. "Uranium the hidden treasure in phosphates", *Conf. Proc. 2nd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry (Symphos 2013)*. *Procedia Engineering* 83: 265-269.
- Steen, I., 1998. Phosphorus availability in the 21st century: Management of a non-renewable resource. *Phosphorus and Potassium* 217: 25-31.
- Tayibi, H., Gascó, C., Navarro, N., López-Delgado, A., Álvarez, A., Yagüe, L., Alguacil, F. J., y López, F. A., 2011. Valorization of phosphogypsum as building material: Radiological aspects. *Materiales de Construcción* (304), 61, 503-515.
- Taylor, M. D., 2007. "Accumulation of Uranium in Soils from Impurities in Phosphate Fertilizers", *Landbauf. Volkenrode* 57, 133-139.

- Tomassi, G., 2002. Fósforo: un nutriente esencial en la dieta humana. *Informaciones Agronómicas* (Ecuador). 47, 8-9.
- Torrent, J., Barron, V., y Schwertmann, U., 1990. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology. *Soil Science Society of America Journal*. 54 (4), 1007-1012.
- Trappe, J., 1998. Phanerozoic Phosphorite Depositional Systems. A Dynamic Model for a Sedimentary Resource System. *Lecture Notes in Earth Sciences* 76, Springer Verlag, 316 pp, Berlin y Heidelberg.
- UN Environment, 2016. Radiation Effects and Sources: What is Radiation? What does Radiation do to us? Where does Radiation come from? UN, New York.
- UNIDO, 1998. <https://www.unido.org/resources/publications/flagship-publications/annual-report/annual-report-1998>.
- USGS, 2020. Mineral commodity summaries, 200 p.
- Veneklaas, E. J., Lambers, H., Bragg, J., Finnegan, P. M., Lovelock, C. E., Plaxton, W. C., Price, C. A., Scheible, W. R., Shane, M. W., White, P. J., y Raven, J. A., 2012. Opportunities for improving phosphorus-use efficiency in crop plants. *New Phytologist*, 195(2): 306-320.
- Vitousek, P. M., y Farrington, H., 1997. Nutrient limitation and soil development: experimental test of a biogeochemical theory. *Biogeochemistry* 37: 63-75.
- Wang, H., Tian, Z., y Yan, Q., 2020. Optimization and reaction kinetics analysis for phosphorus removal in struvite precipitation process [published online ahead of print, 2020 Feb 18]. *Water Environment Research*, doi:10.1002/wer.1311.
- Watson, A. J., Lenton, T. M., y Mills, B. J. W., 2017. Ocean deoxygenation, the global phosphorus cycle and the possibility of human-caused large-scale ocean anoxia. *Philos. Trans. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* 375: 20160318.
- Westheimer, F. H., 1987. Why nature chose phosphates. *Science* 235, 1173-1178.
- Woolley, A. R., 2003. Igneous silicate rocks associated with carbonatites: their diversity, relative abundances and implications for carbonatite genesis. *Periodico di Mineralogia*. 72, 9-17.
- Wymer, D. G., 2008. Managing Exposure to NORM-Consensus or Chaos. Keynote Address in Proceedings of an International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V), Sevilla.
- Zapata, F. ed., 2002. Utilisation of phosphate rocks to improve soil status for sustainable crop production in acid soils. Special issue. *Nut. Cyc. Agroecosys.*, 63(1):1-98.

Anexo I

RESULTADOS ANALÍTICOS

Tabla de resultados analíticos por XRF de Cordillera Oriental

Elem	SW-1	SW-2	SW-3	SW-4	SW-5	SW-6	SW-7	SW-8	SW-9	Unid
P₂O₅	18,00	28,85	10,49	7,60	15,96	10,21	8,93	4,88	13,92	%
P	7,86	12,60	4,58	3,32	6,97	4,46	3,90	2,13	6,08	%
Si	13,70	4,28	17,70	18,30	15,00	20,20	21,80	23,00	7,83	%
Al	1,77	0,74	2,37	2,58	2,14	2,63	3,30	0,73	2,48	%
Ca	12,80	24,05	6,90	5,90	14,50	7,00	5,13	3,10	20,27	%
Na	0,96	0,72	0,27	1,52	1,63	1,44	1,58	0,59	0,86	%
K	0,93	0,10	0,79	1,29	1,04	0,79	1,54	0,11	0,91	%
Fe	1,60	1,70	1,30	1,10	1,55	1,48	1,02	0,71	1,37	%
S	792	1800	529	550	669	727	320	426	657	ppm
Mn	990	1220	370	1390	920	1530	890	610	2740	ppm
Ti	1950	280	2540	2550	1210	2050	3610	490	810	ppm
Zr	1700	122	1595	1160	460	693	1520	149	183	ppm
Ba	701	614	599	1070	793	1320	637	247	794	ppm
Sr	870	1040	480	340	720	580	590	130	1700	ppm
Rb	37,7	9,2	31,9	53,2	43,4	31,6	53,5	7,2	36,7	ppm
U	20,9	36,6	18,8	12,9	13,3	22,7	22,3	5,5	25	ppm
Th	27,3	9,8	27,2	49,8	19	17,8	35,2	3,3	12,4	ppm
V	19,7	<15	36,5	49	47,7	52,4	58,3	30,1	11,6	ppm
W	82,2	45,8	48,1	52,2	50,7	55,4	67,3	203	44,3	ppm
Mo	90,4	12,6	77	71,5	41,8	60,7	49,4	193	11	ppm
Cr	894	86	844	787	410	854	471	867	74,7	ppm
Ni	85	93	46,2	44,6	98,5	58,4	42,2	10,2	93	ppm
Co	<30	53,7	<30	<30	<30	51,4	45	<30	<30	ppm
Zn	157	233	32,5	40,7	48,3	69,6	43,5	24,2	72,5	ppm
Cu	65,6	61,7	73,5	46,2	59,4	122	59,6	36,1	172	ppm
Pb	55,4	85,5	32,1	220	170	218	165	86	115	ppm
As	22	19,1	15	10,9	52,9	18,5	12,9	3,7	24,1	ppm
Se	2,8	2,7	2,0	2,1	2,5	2,1	2,0	2,0	2,5	ppm
Au	4,9	6,3	3,0	3,3	3,9	3,7	3,9	3,9	5,1	ppm
Ag	9,2	13	6,6	4,9	9,1	5,6	<3	5,2	10,3	ppm
Hg	3,4	3,0	<3	<3	3,0	3,0	<3	<3	3,0	ppm
Cd	14,8	25,3	12	9,8	22,4	10,7	9,1	11,2	18,8	ppm
Te	83,2	116	45,6	34,6	82,2	53,5	46,3	40,5	98,5	ppm
Y	142	172	192	105	336	254	151	232	137	ppm
Nb	6,0	<3	8,8	7,8	<3	3,3	14,4	<3	<3	ppm
La	221	258	132	73	305	129	149	<50	279	ppm
Ce	370	419	278	180	607	293	285	92	410	ppm

Tabla de resultados analíticos por NAA de Cordillera Oriental

Elem	SW-1	SW-2	SW-3	SW-4	SW-5	SW-6	SW-7	SW-8	SW-9	Unid
Ca	15,90	30,45	7,05	5,75	15,55	8,60	6,15	2,75	25,45	%
Na	0,77	0,26	0,08	1,31	1,03	0,94	1,07	0,16	0,63	%
Fe	1,77	1,36	1,21	1,68	1,69	1,79	1,12	0,93	1,45	%
Ba	535	455	460	965	475	1175	544	188	485	ppm
Sr	915	1160	510	ND	735	630	590	ND	1865	ppm
Rb	38	ND	36,5	48,5	43,5	32,5	46,5	ND	39	ppm
U	23,4	39,2	17,4	11,1	12,1	19,8	20,5	4,7	24,5	ppm
Th	27,9	7,0	26,9	51,4	16,4	16,6	34,2	2,9	7,6	ppm
W	74,7	ND	64	56,3	36	47,2	29,7	58,8	ND	ppm
Mo	87,5	ND	75	72,3	44,2	80	ND	65,2	ND	ppm
Cr	1394	121	1181	974	643	1166	550	1020	104	ppm
Co	10,7	9,8	8,3	14,8	13,4	34,1	12,6	6,4	11,5	ppm
Zn	144	228	35,2	35,6	41	72	41,5	22	71,5	ppm
As	23,5	22,5	15,8	12,1	67	25,6	14,1	3,6	30	ppm
Sb	1,8	3,3	3,3	1,5	2,9	1,6	0,8	0,7	1,5	ppm
Sc	5,6	5,8	6,0	6,4	6,7	14,2	11,0	0,9	10,6	ppm
La	121	113	124	107	227	144	131	44,8	99	ppm
Ce	292	284	330	256	570	363	311	144	249	ppm
Nd	116	98,5	122	130	218	135	116	66,4	81,4	ppm
Sm	25,9	28,3	30,2	23,6	49,2	35,8	26,0	15,3	20,3	ppm
Eu	4,5	5,4	7,2	3,5	10,4	7,5	4,4	3,4	9,2	ppm
Yb	14,5	15,2	16,2	9,0	24,4	23,5	15,1	5,0	13,3	ppm
Tb	3,4	4,0	4,2	2,6	6,9	5,7	3,3	2,1	3,0	ppm
Lu	2,6	2,8	2,7	1,6	3,8	3,9	2,7	0,8	2,5	ppm
Cs	1,4	0,6	0,9	1,6	2,3	1,6	1,4	0,6	3,8	ppm
Hf	44,1	2,0	44,6	30,1	12,0	19,2	39,8	3,8	3,7	ppm
Ta	0,8	ND	1,0	0,7	0,5	0,6	1,2	0,2	ND	ppm

Tabla de resultados de la espectrometría gamma de Cordillera Oriental

Muestra	Formación/Localidad	K (gamma) (%)	eU (ppm)	eTh (ppm)	Dosis (nGy/h)
SW-1	Fm. Floresta	2,94	6,0	17,9	119
SW-2	Fm. Floresta	2,28	15,0	15,0	152
SW-3	Sierra Mojotoro	1,95	5,3	15,5	96
SW-4	Fm. San Bernardo	2,26	4,8	20,1	110
SW-5	Transición Fms. Floresta/Áspero	2,80	4,6	16,3	105
SW-6	Fm. San Bernardo	1,10	9,5	12,7	100
SW-7	Transición Fms. Floresta/Áspero	2,28	11,1	36,8	189
SW-8	Gallinato Ravine	1,83	3,1	8,5	64
SW-9	El Arenal Ravine	1,97	10,9	18,6	135

Tabla de resultados analíticos por XRF de Cuenca Neuquina

Elem	NQ-0	NQ-1	NQ-2	NQ-3	NQ-4	NQ-5	NQ-6	NQ-7	Unid
P₂O₅	2,24	8,02	6,11	3,66	3,00	2,70	0,71	0,07	%
P	0,98	3,50	2,67	1,60	1,31	1,18	0,31	0,03	%
Si	2,44	18,80	20,00	12,80	6,27	2,49	16,50	8,93	%
Al	0,32	5,74	6,22	3,73	2,16	0,93	5,80	3,32	%
Ca	20,80	7,80	6,90	17,00	29,00	37,50	12,20	20,00	%
Na	1,25	2,42	2,19	1,12	1,44	1,38	2,28	0,70	%
K	0,15	0,37	0,44	0,33	0,20	0,08	1,20	1,00	%
Fe	2,80	5,52	5,22	4,78	1,39	1,60	2,61	4,52	%
S	250	406	536	697	390	316	250	1100	ppm
Mn	2850	860	640	1800	720	1200	820	1960	ppm
Ti	630	1760	1920	1340	870	560	2400	1060	ppm
Zr	65	195	199	129	102	30	223	67	ppm
Ba	467	286	818	477	191	288	157	247	ppm
Sr	360	370	340	340	370	390	240	340	ppm
Rb	12	22,1	24,7	15,4	9,9	4,9	48,5	33,9	ppm
U	4,6	11,1	10	6,3	5,4	3,0	<3	<3	ppm
Th	8,8	11,7	10,5	7,5	5,8	2,5	10,5	6,7	ppm
V	16	39,2	39,2	20	<15	<15	40,3	17,3	ppm
W	<15	<15	<15	20	17	22	<15	<15	ppm
Mo	3,3	6,4	9,5	7,8	3,0	2,0	3,6	<3	ppm
Cr	21,5	45,2	57	<15	<15	<15	<15	<15	ppm
Ni	63	43	46,3	53,3	20,1	37,3	16,9	43,4	ppm
Co	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30	ppm
Zn	138	101	189	425	43,2	59,5	40,3	45,2	ppm
Cu	25	36,9	33	27,5	21,6	18,3	26	20,6	ppm
Pb	<10	57,7	45,7	12,6	<10	<10	12,6	<10	ppm
As	8,2	16,3	15,3	12,3	6,7	3,6	7,9	5,9	ppm
Se	<2	2,0	<2	2,0	<2	2,1	<2	<2	ppm
Au	<3	<3	<3	3,5	3,0	3,2	<3	<3	ppm
Ag	7,7	7,5	6,6	10,3	6,4	8,1	6,4	5,6	ppm
Hg	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	ppm
Cd	15,6	14,5	12,4	15,4	12,8	17,1	11,4	13	ppm
Te	89	51,6	42,2	75,8	56,4	68,7	32,4	54,9	ppm
Y	31	91	73	31	25	19	33	11	ppm
Nb	<3	<3	<3	<3	<3	<3	3,2	<3	ppm
La	247	56	<50	82	<50	51	<50	<50	ppm
Ce	322	161	103	138	70	87	<50	73	ppm

Tabla de resultados analíticos por NAA de Cuenca Neuquina

Elem	NQ-0	NQ-1	NQ-2	NQ-3	NQ-4	NQ-5	NQ-6	NQ-7	Unid
Ca	ND	9,40	7,62	15,90	27,20	35,30	11,80	18,50	%
Na	ND	2,16	2,05	1,34	1,56	0,34	2,70	0,16	%
Fe	ND	5,84	5,33	4,31	1,40	1,73	2,55	4,65	%
Ba	ND	182	639	267	60,5	125	178	116	ppm
Sr	ND	146	123	127	179	376	182	126	ppm
Rb	ND	10	9,0	7,8	9,5	3,8	49,3	36,2	ppm
U	ND	10,3	8,7	6,0	5,2	3,5	2,5	0,3	ppm
Th	ND	13,6	12,3	7,8	5,4	2,1	10	4,1	ppm
W	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ppm
Mo	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ppm
Cr	ND	16,1	19,0	9,4	9,7	4,9	29,1	13,1	ppm
Co	ND	5,5	5,7	3,8	2,7	1,9	10,2	4,5	ppm
Zn	ND	86	193	403	43	55,3	37	41,4	ppm
As	ND	13,6	12,7	10,4	3,3	1,0	3,5	4,0	ppm
Sb	ND	1,2	1,0	0,3	0,1	0,1	0,5	0,4	ppm
Sc	ND	11,3	10,8	7,0	7,0	4,0	9,9	4,5	ppm
La	ND	71,8	62,4	31,2	25,8	18,9	34,6	15,1	ppm
Ce	ND	193	159	77,1	67,1	45,4	88,9	33,8	ppm
Nd	ND	98	61,8	25,2	5,0	21,4	42,8	17,1	ppm
Sm	ND	16,1	12	5,2	4,9	4,4	8,2	3,3	ppm
Eu	ND	8,5	5,8	1,9	1,0	1,3	2,0	0,9	ppm
Yb	ND	7,6	6,6	3,1	2,8	1,4	3,6	1,0	ppm
Tb	ND	2,3	1,7	0,8	0,7	0,6	1,1	0,4	ppm
Lu	ND	1,3	1,2	0,5	0,5	0,3	0,6	0,2	ppm
Cs	ND	1,8	2,7	1,6	1,3	0,8	4,1	2,6	ppm
Hf	ND	3,5	3,7	2,0	1,5	0,7	5,9	1,4	ppm
Ta	ND	0,1	0,1	0,9	0,1	0,1	0,6	0,1	ppm

Tabla de resultados de la espectrometría gamma de Cuenca Neuquina

Muestra	Formación	K (gamma) (%)	eU (ppm)	eTh (ppm)	Dosis (nGy/h)
NQ-0	Fm. Vaca Muerta (No dif.)	ND	ND	ND	ND
NQ-1	Fm. Vaca Muerta (Nivel IV)	0,87	6,4	13,8	86
NQ-2	Fm. Vaca Muerta (Nivel IV)	0,70	6,6	11,5	84
NQ-3	Fm. Vaca Muerta (Nivel IV)	1,40	4,7	12,8	87
NQ-4	Fm. Vaca Muerta (Nivel I)	0,56	3,6	5,2	46
NQ-5	Fm. Vaca Muerta (No dif.)	0,73	3,7	6,3	52
NQ-6	Fm. Vaca Muerta (No dif.)	1,22	2,5	12,5	71
NQ-7	Fm. Vaca Muerta (No dif.)	1,23	1,5	8,9	53

Tabla de resultados analíticos por XRF de Depósitos Patagónicos

Elem	PA-0	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	Unid
P₂O₅	16,12	10,44	11,45	14,89	17,68	18,66	17,11	%
P	7,04	4,56	5,00	6,50	7,72	8,15	7,47	%
Si	12,90	15,00	14,90	9,79	10,20	7,44	9,75	%
Al	2,96	4,43	4,55	2,84	3,12	2,28	3,04	%
Ca	18,00	11,00	13,00	18,00	18,00	21,50	18,50	%
Na	0,05	2,57	2,92	1,85	1,99	2,02	1,95	%
K	0,97	1,14	1,05	1,00	0,89	0,69	0,82	%
Fe	1,83	2,91	2,74	1,52	1,54	1,62	1,38	%
S	3300	5100	5200	6800	6700	6600	7200	ppm
Mn	1040	1000	940	1060	1020	1920	1310	ppm
Ti	1320	2800	2670	1300	1280	1060	1260	ppm
Zr	179	193	197	224	170	176	156	ppm
Ba	799	768	542	463	553	471	487	ppm
Sr	710	580	580	1090	700	1380	1090	ppm
Rb	48,1	39,8	41,4	48,1	40,6	30	37,3	ppm
U	138	190	192	50	109	151	91	ppm
Th	5,6	5,1	4,6	5,3	7,7	4,6	5,2	ppm
V	76,7	69,4	57,6	29,6	54,9	280	43,6	ppm
W	56	63	60	35	65	43	54	ppm
Mo	53,3	16,7	12,1	6,6	30	9,5	8,1	ppm
Cr	57,6	69,3	58,8	35,3	74,7	31,1	47,4	ppm
Ni	118	160	105	82,8	143	94	105	ppm
Co	62,5	<30	59,6	34	67,8	40,3	46	ppm
Zn	140	110	91,6	55,6	123	58	62,2	ppm
Cu	44,2	64,9	47,3	30,5	57,8	38,6	41,2	ppm
Pb	13,1	39,5	44,4	<10	74,5	20,5	<10	ppm
As	113	11,7	12,8	28,8	77	684	46,7	ppm
Se	5,8	2,1	2,1	2,4	15,7	4,5	2,8	ppm
Au	5,0	4,0	3,6	3,6	5,4	5,2	4,4	ppm
Ag	8,7	7,7	6,7	7,9	8,9	13,4	9,4	ppm
Hg	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	ppm
Cd	15,1	12,7	12,3	14,6	18,4	18,4	16,1	ppm
Sb	32,4	20,3	18	27,7	36,4	31,7	28,4	ppm
Te	94,1	64,2	55,7	85,4	86,3	95,7	86,5	ppm
Y	717	764	802	307	834	366	675	ppm
Nb	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	ppm
La	266	308	246	273	362	367	357	ppm
Ce	358	397	329	332	518	290	374	ppm

Tabla de resultados de la espectrometría gamma de Depósitos Patagónicos

Muestra	Formación	K (gamma) (%)	eU (ppm)	eTh (ppm)	Dosis (nGy/h)
PA-0	Fm. Gaiman	ND	ND	ND	ND
PA-1	Fm. Gaiman	1,3	2,2	4,7	47
PA-2	Fm. Gaiman	1,3	2,2	4,7	47
PA-3	Fm. Gaiman	1,2	2,4	7,2	60
PA-4	Fm. Gaiman	1,6	1,9	8,9	68
PA-5	Fm. Puerto Madryn	1,9	2,7	6,2	65
PA-6	Fm. Gaiman	1,7	2,3	7,6	67

Tabla de resultados analíticos por XRF de una muestra de fertilizante fosfatado utilizado en Argentina

Muestra	Fert-1	Unid
P ₂ O ₅	32,11	%
P	14,02	%
Si	0,40	%
Al	0,21	%
Ca	0,51	%
K	0,15	%
Fe	0,60	%
S	1,3	%
Mn	180	ppm
Ti	330	ppm
Zr	37	ppm
Ba	390	ppm
Sr	49	ppm
Rb	6,5	ppm
U	230	ppm
Th	<2	ppm
V	168	ppm
Mo	7,9	ppm
Cr	176	ppm
Ni	<20	ppm
Co	<30	ppm
Zn	510	ppm
Cu	48,6	ppm
Pb	<2	ppm
As	17	ppm
Se	<2	ppm
Cd	8,6	ppm
Y	51	ppm

Anexo II

PARÁMETROS ESTADÍSTICOS

Datos estadísticos de las muestras analizadas por XRF de Cordillera Oriental

Elem	N	Max	\bar{X}_T	\bar{X}_5	σ_T	σ_5	CV _T (%)	CV ₅ (%)	Unid
P ₂ O ₅	9	28,85	13,20	17,44	7,17	6,95	54	40	%
P	9	12,60	5,77	7,62	3,13	3,04	54	40	%
Si	9	23,00	15,76	11,70	6,31	5,50	40	47	%
Al	9	3,30	2,08	1,90	0,87	0,70	42	37	%
Ca	9	24,05	11,07	15,70	7,31	6,67	66	42	%
Na	9	1,63	1,06	0,89	0,50	0,49	47	55	%
K	9	1,54	0,83	0,75	0,48	0,38	58	51	%
Fe	9	1,70	1,31	1,50	0,32	0,17	24	11	%
S	9	1800	719	889	432	517	60	58	ppm
Mn	9	2740	1184	1248	687	890	58	71	ppm
Ti	9	3610	1721	1358	1105	899	64	66	ppm
Zr	9	1700	842	812	658	774	78	95	ppm
Ba	9	1320	753	700	304	94	40	13	ppm
Sr	9	1700	717	962	457	461	64	48	ppm
Rb	9	53,5	33,8	31,8	16,6	13,3	49	42	ppm
U	9	36,6	19,8	22,9	8,8	8,7	44	38	ppm
Th	9	49,8	22,4	19,1	14,2	8,1	63	42	ppm
V	9	58,3	35	25,1	18,2	16,4	52	65	ppm
W	9	203	72,1	54,2	50,5	15,8	70	29	ppm
Mo	9	193	67,5	46,6	54,3	36,4	80	78	ppm
Cr	9	894	588	462	337	396	57	86	ppm
Ni	9	98,5	63,5	83,1	30,4	21,2	48	26	ppm
Co	9	53,7	26,7	22,7	17,7	17,3	66	76	ppm
Zn	9	233	80,1	109	69,6	84,5	87	78	ppm
Cu	9	172	77,3	86,4	42,8	48,1	55	56	ppm
Pb	9	220	127	91,6	68,8	53,8	54	59	ppm
As	9	52,9	19,9	26,6	13,8	15,1	69	57	ppm
Se	9	2,8	2,3	2,5	0,3	0,3	13	12	ppm
Au	9	6,3	4,2	4,6	1,0	1,3	24	28	ppm
Ag	9	13	7,3	9,6	3,5	2,3	48	24	ppm
Hg	9	3,4	2,4	2,8	0,8	0,7	33	25	ppm
Cd	9	25,3	14,9	18,7	5,9	5,4	40	29	ppm
Te	9	116	66,7	85,1	29,0	26,0	43	31	ppm
Y	9	336	191	196	71,9	81,5	38	42	ppm
Nb	9	14,4	5,3	4,1	4,4	3,2	83	78	ppm
La	9	305	175	239	96	67,2	55	28	ppm
Ce	9	607	326	417	149	120	46	29	ppm

[N]: Numero de muestras analizadas; [Max]: Valor máximo registrado; [\bar{X}_T]: Valor Promedio de todas las muestras; [\bar{X}_5]: Valor Promedio de las 5 muestras con mayor contenido en P; [σ_T]: Desvio Estandar de todas las muestras; [σ_5]: Desvio Estandar de las 5 muestras con mayor contenido en P; [CV_T]: Coeficiente de Variación Porcentual de todas las muestras, [$\sigma_T/\bar{X}_T * 100$]; [CV₅]: Coeficiente de Variación Porcentual de las 5 muestras con mayor contenido en P, [$\sigma_5/\bar{X}_5 * 100$].

Datos estadísticos de las muestras analizadas por NAA de Cordillera Oriental

Elem	N	Max	\bar{X}_T	\bar{X}_5	σ_T	σ_5	CV _T (%)	CV ₅ (%)	Unid
Ca	9	30,45	13,07	21,84	9,58	7,35	73	34	%
Na	9	1,31	0,69	0,67	0,44	0,32	64	48	%
Fe	9	1,79	1,44	1,57	0,31	0,19	22	12	%
Ba	9	1175	587	488	298	34	51	7	ppm
Sr	7	1865	915	1169	474	496	52	42	ppm
Rb	7	48,5	40,6	40,2	5,7	2,9	14	7	ppm
U	9	39,2	19,2	24,8	9,9	11,1	52	45	ppm
Th	9	51,4	21,2	14,7	15,5	9,8	73	67	ppm
W	7	74,7	52,4	55,4	15,8	27,4	30	49	ppm
Mo	6	87,5	70,7	65,9	15	30,6	21	46	ppm
Cr	9	1394	795	566	467	606	59	107	ppm
Co	9	34,1	13,5	11,4	8,1	1,5	60	13	ppm
Zn	9	228	76,8	121	67,4	83,3	88	69	ppm
As	9	67	23,8	35,8	18,1	21,1	76	59	ppm
Sb	9	3,3	1,9	2,4	1,0	0,9	53	38	ppm
Sc	9	14,2	7,5	7,2	3,9	2,3	52	32	ppm
La	9	227	123	140	47,9	58,7	39	42	ppm
Ce	9	570	311	349	115	149	37	43	ppm
Nd	9	218	120	128	43,0	61,3	36	48	ppm
Sm	9	49,2	28,3	30,9	9,8	12,6	35	41	ppm
Eu	9	10,4	6,2	7,4	2,5	2,9	40	39	ppm
Yb	9	24,4	15,1	16,9	6,1	5,1	40	30	ppm
Tb	9	6,9	3,9	4,3	1,5	1,8	38	42	ppm
Lu	9	3,9	2,6	2,9	1,0	0,6	38	21	ppm
Cs	9	3,8	1,6	2,0	1,0	1,4	63	70	ppm
Hf	9	44,6	22,1	15,5	17,9	19,6	81	126	ppm
Ta	7	1,2	0,7	0,7	0,3	0,2	43	29	ppm

[N]: Numero de muestras analizadas; [Max]: Valor máximo registrado; [\bar{X}_T]: Valor Promedio de todas las muestras; [\bar{X}_5]: Valor Promedio de las 5 muestras con mayor contenido en P; [σ_T]: Desvio Estandar de todas las muestras; [σ_5]: Desvio Estandar de las 5 muestras con mayor contenido en P; [CV_T]: Coeficiente de Variación Porcentual de todas las muestras, [$\sigma_T/\bar{X}_T * 100$]; [CV₅]: Coeficiente de Variación Porcentual de las 5 muestras con mayor contenido en P, [$\sigma_5/\bar{X}_5 * 100$].

Datos estadísticos de las muestras analizadas por XRF de Cuenca Neuquina

Elem	N	Max	\bar{X}_T	\bar{X}_5	σ_T	σ_5	CV _T (%)	CV ₅ (%)	Unid
P ₂ O ₅	8	8,02	3,31	4,70	2,65	2,29	80	49	%
P	8	3,5	1,45	2,05	1,16	1,00	80	49	%
Si	8	20	11,03	12,07	7,05	7,65	64	63	%
Al	8	6,22	3,53	3,76	2,28	2,27	65	60	%
Ca	8	37,5	18,90	19,64	10,48	13,38	55	68	%
Na	8	2,42	1,60	1,71	0,62	0,56	39	33	%
K	8	1,2	0,47	0,28	0,41	0,14	87	50	%
Fe	8	5,52	3,56	3,70	1,65	2,03	46	55	%
S	8	1100	493	469	288	150	58	32	ppm
Mn	8	2850	1356	1044	781	474	58	45	ppm
Ti	8	2400	1318	1290	659	577	50	45	ppm
Zr	8	223	126	131	72	70	57	53	ppm
Ba	8	818	366	412	216	250	59	61	ppm
Sr	8	390	344	362	46	22	13	6	ppm
Rb	8	48,5	21,4	15,4	14,3	8,2	67	53	ppm
U	8	11,1	5,4	7,2	3,6	3,3	67	46	ppm
Th	8	11,7	8,0	7,6	3,0	3,7	38	49	ppm
V	8	40,3	24,0	23,7	13,3	14,7	55	62	ppm
W	8	22	10,5	13,8	7,7	8,2	73	59	ppm
Mo	8	9,5	4,6	5,7	2,9	3,2	63	56	ppm
Cr	8	57	21,7	26,4	18,8	22,9	87	87	ppm
Ni	8	63	40,4	40,0	15,6	12,5	39	31	ppm
Zn	8	425	130	164	130	157	100	96	ppm
Cu	8	36,9	26,1	27,5	6,3	7,7	24	28	ppm
Pb	8	57,7	18,6	25,2	21	24,8	113	98	ppm
As	8	16,3	9,5	10,8	4,6	5,5	48	51	ppm
Se	8	2,1	1,4	1,6	0,5	0,6	36	38	ppm
Au	8	3,5	2,2	2,5	0,9	1	41	40	ppm
Ag	8	10,3	7,3	7,8	1,5	1,6	21	21	ppm
Cd	8	17,1	14,0	14,4	1,9	1,9	14	13	ppm
Te	8	89	58,9	58,9	18,3	13,4	31	23	ppm
Y	8	91	39,3	47,8	27,8	32,1	71	67	ppm
La	8	247	67	47,8	75,6	23,9	113	50	ppm
Ce	8	322	122	112	90,9	37,2	75	33	ppm

[N]: Numero de muestras analizadas; [Max]: Valor máximo registrado; [\bar{X}_T]: Valor Promedio de todas las muestras; [\bar{X}_5]: Valor Promedio de las 5 muestras con mayor contenido en P; [σ_T]: Desvio Estandar de todas las muestras; [σ_5]: Desvio Estandar de las 5 muestras con mayor contenido en P; [CV_T]: Coeficiente de Variación Porcentual de todas las muestras, [$\sigma_T/\bar{X}_T * 100$]; [CV₅]: Coeficiente de Variación Porcentual de las 5 muestras con mayor contenido en P, [$\sigma_5/\bar{X}_5 * 100$].

Datos estadísticos de las muestras Analizadas por NAA de Cuenca Neuquina

Elem	N	Max	\bar{X}_T	\bar{X}_5	σ_T	σ_5	CV _T (%)	CV ₅ (%)	Unid
Ca	7	35,3	17,96	19,08	10,07	11,88	56	62	%
Na	7	2,7	1,47	1,49	0,94	0,73	64	49	%
Fe	7	5,84	3,69	3,72	1,78	2,05	48	55	%
Ba	7	639	224	255	194	228	87	89	ppm
Sr	7	376	180	190	90	106	50	56	ppm
Rb	7	49,3	17,9	8,0	17,5	2,5	98	31	ppm
U	7	10,3	5,2	6,7	3,5	2,7	67	40	ppm
Th	7	13,6	7,9	8,2	4,3	4,8	54	59	ppm
Cr	7	29,1	14,5	11,8	7,9	5,7	54	48	ppm
Co	7	10,2	4,9	3,9	2,7	1,7	55	44	ppm
Zn	7	403	123	156	135	150	110	96	ppm
As	7	13,6	6,9	8,2	5,1	5,7	74	70	ppm
Sb	7	1,2	0,5	0,5	0,4	0,5	80	100	ppm
Sc	7	11,3	7,8	8,0	3,0	3,0	38	38	ppm
La	7	71,8	37,1	42,0	21,7	23,5	58	56	ppm
Ce	7	193	94,9	108	59,2	64,0	62	59	ppm
Nd	7	98	38,8	42,3	32	37,4	82	88	ppm
Sm	7	16,1	7,7	8,5	4,7	5,3	61	62	ppm
Eu	7	8,5	3,1	3,7	2,9	3,3	94	89	ppm
Yb	7	7,6	3,7	4,3	2,5	2,7	68	63	ppm
Tb	7	2,3	1,1	1,2	0,7	0,7	64	58	ppm
Lu	7	1,3	0,7	0,8	0,4	0,5	57	63	ppm
Cs	7	4,1	2,1	1,6	1,1	0,7	52	44	ppm
Hf	7	5,9	2,7	2,3	1,8	1,3	67	57	ppm
Ta	7	0,9	0,3	0,3	0,3	0,4	100	133	ppm

[N]: Numero de muestras analizadas; [Max]: Valor máximo registrado; [\bar{X}_T]: Valor Promedio de todas las muestras; [\bar{X}_5]: Valor Promedio de las 5 muestras con mayor contenido en P; [σ_T]: Desvio Estandar de todas las muestras; [σ_5]: Desvio Estandar de las 5 muestras con mayor contenido en P; [CV_T]: Coeficiente de Variación Porcentual de todas las muestras, [$\sigma_T/\bar{X}_T * 100$]; [CV₅]: Coeficiente de Variación Porcentual de las 5 muestras con mayor contenido en P, [$\sigma_5/\bar{X}_5 * 100$].

Datos estadísticos de las muestras analizadas por XRF de los Depósitos Patagónicos

Elem	N	Max	\bar{X}_T	\bar{X}_5	σ_T	σ_5	CV _T (%)	CV ₅ (%)	Unid
P ₂ O ₅	7	18,66	15,19	16,89	3,15	1,45	21	9	%
P	7	8,15	6,63	7,38	1,37	0,63	21	9	%
Si	7	15	11,43	10,02	2,88	1,94	25	19	%
Al	7	4,55	3,32	2,85	0,85	0,33	26	12	%
Ca	7	21,5	16,86	18,80	3,59	1,52	21	8	%
Na	7	2,92	1,91	1,57	0,91	0,85	48	54	%
K	7	1,14	0,94	0,87	0,15	0,12	16	14	%
Fe	7	2,91	1,93	1,58	0,63	0,17	33	11	%
S	7	7200	5843	6120	1384	1593	24	26	ppm
Mn	7	1920	1184	1270	345	382	29	30	ppm
Ti	7	2800	1670	1244	734	105	44	8	ppm
Zr	7	224	185	181	22	26	12	14	ppm
Ba	7	799	583	555	141	141	24	25	ppm
Sr	7	1380	876	994	311	289	36	29	ppm
Rb	7	48,1	40,8	40,8	6,3	7,7	15	19	ppm
U	7	192	132	108	52,1	40	40	37	ppm
Th	7	7,7	5,4	5,7	1,1	1,2	20	21	ppm
V	7	280	87,4	97,0	86,3	104	99	107	ppm
W	7	65	53,7	50,6	11	11,7	20	23	ppm
Mo	7	53,3	19,5	21,5	16,9	20,2	87	94	ppm
Cr	7	74,7	53,5	49,2	16,4	17,6	31	36	ppm
Ni	7	160	115	109	27,4	23,3	24	21	ppm
Co	7	67,8	46,5	50,1	18,6	14,5	40	29	ppm
Zn	7	140	91,5	87,8	34,0	40,4	37	46	ppm
Cu	7	64,9	46,4	42,5	11,7	10,0	25	24	ppm
Pb	7	74,5	28,9	23,6	25,5	29,2	88	124	ppm
As	7	684	139	190	243	278	175	146	ppm
Se	7	15,7	5,1	6,2	4,9	5,5	96	89	ppm
Au	7	5,4	4,5	4,7	0,8	0,7	18	15	ppm
Ag	7	13,4	9,0	9,7	2,2	2,2	24	23	ppm
Cd	7	18,4	15,4	16,5	2,5	1,8	16	11	ppm
Te	7	95,7	81,1	89,6	15,2	4,9	19	5	ppm
Sb	7	36,4	27,8	31,3	6,6	3	24	10	ppm
Y	7	834	638	580	213	231	33	40	ppm
La	7	367	311	325	50,9	50,8	16	16	ppm
Ce	7	518	371	374	73,4	86,3	20	23	ppm

[N]: Numero de muestras analizadas; [Max]: Valor máximo registrado; [\bar{X}_T]: Valor Promedio de todas las muestras; [\bar{X}_5]: Valor Promedio de las 5 muestras con mayor contenido en P; [σ_T]: Desvio Estandar de todas las muestras; [σ_5]: Desvio Estandar de las 5 muestras con mayor contenido en P; [CV_T]: Coeficiente de Variación Porcentual de todas las muestras, [$\sigma_T/\bar{X}_T * 100$]; [CV₅]: Coeficiente de Variación Porcentual de las 5 muestras con mayor contenido en P, [$\sigma_5/\bar{X}_5 * 100$].