

COMPOSICION QUIMICA DE ROCAS FOSFORICAS DE MEXICO Y SU UTILIZACION COMO FUENTE DE MINERALES EN NUTRICION ANIMAL

Q.F.B. IRMA TEJADA DE HERNÁNDEZ¹
M.V.Z., M.S. HÉCTOR MERINO ZÚÑIGA¹

Resumen

Se analizaron 319 rocas fosfóricas, procedentes de San Luis Potosí, Zacatecas y Nuevo León, a las cuales se determinó el calcio y fósforo y en algunos casos también se determinó el manganeso, aluminio y flúor, siguiendo los métodos recomendados por la A.O.A.C. (1960) para los dos primeros elementos; el flúor se calculó siguiendo el método de Sen Gupta (1968), el manganeso y aluminio por el análisis sistemático de Wilson (1962).

De acuerdo con los datos encontrados puede decirse que:

- a) El contenido en calcio y fósforo en las diferentes rocas fosfóricas presenta grandes variaciones.
- b) Las rocas fosfóricas procedentes de Nuevo León fueron las que presentaron los contenidos más altos en calcio, fósforo y manganeso.
- c) El contenido en elementos indeseables por ser tóxicos como el flúor o por acelerar el enranciamiento de raciones balanceadas como el manganeso, fue también muy variable en las rocas estudiadas.
- d) Es necesario que una estricta reglamentación entre en vigencia para que los productores o distribuidores de rocas fosfóricas garanticen la composición de las mismas, en cuanto a contenido de calcio y fósforo así como de minerales tóxicos o detrimentales de las raciones para animales.

El calcio y el fósforo son elementos indispensables para la vida animal, por lo cual deben formar parte integral de las raciones para animales domésticos en proporciones adecuadas para llenar los requisitos de mantenimiento, crecimiento y/o producción; por lo tanto, es necesario conocer las fuentes de calcio y fósforo de que se dispone. Entre los compuestos de calcio más importantes que se encuentran en forma natural, el carbonato de calcio o calcita (CaCO_3) es quizá el más abundante. El fósforo se presenta en la naturaleza principalmente en los minerales: Apatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; roca fosfórica o fosforita, cuya composición varía desde fosfato tricálcico $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ hasta hidroxiapatita.

El consumo que el hombre hace de los fosfatos, 89 millones de toneladas en 1953, revela la importancia que para éste tienen; y puede servir como indicador del desarrollo económico de un país, lo que se aprecia por las cifras comunicadas por Mc Kelvey (1967), quien indica que en los países altamente desa-

rollados el consumo per cápita es de 9-22 kg, contra 0.9 de los países subdesarrollados.

Hace aproximadamente 100 años que se reconoció en Francia y Alemania la existencia de deficiencia de fósforo en ciertas localidades, en las que se presentaba con frecuencia "debilidad ósea" en el ganado. En 1861, Von Gahren informó que la debilidad ósea en vacas, que pastaban en lugares cercanos al río Rhin, podía ser prevenida adicionando pequeñas cantidades de hueso. Análisis posteriores revelaron deficiencias de fósforo muy marcadas en la tierra de esa zona.

El empleo de roca fosfórica para alimentación animal no se generalizó sino hasta después de 1914, debido a la creencia de que por lo menos una parte del fósforo necesario para animales debería ser proporcionada en forma orgánica (Ohio, Agr. Exp. Sta. Bull. N° 5 Technical series 1959).

La roca fosfórica por ser un mineral natural se encuentra frecuentemente asociada con sales de otros elementos que han sustituido el calcio como: aluminio, manganeso, magnesio, estroncio, plomo, uranio y algunas tierras raras; o sustituido al fósforo formando: carbonatos, sulfatos o fluoruros (Guldbrandsen, 1966). Algunas de estas sales pueden ser dañinas para el animal que las consume, y entre los elementos tóxicos más frecuentemente en-

Recibido para su publicación el 30 de julio de 1970.

¹ Técnico del Departamento de Bioquímica y Nutrición Animal del Instituto Nacional de Investigaciones Pecuarias, S.A.G. Km. 15½ de la carretera México-Toluca, México 10, D. F.

contrados está el flúor, el cual en cantidades superiores a 0.3% en la ración total es ya peligroso (Jones, 1959). Los límites de seguridad en la ración total de flúor en p.p.m. sugeridos por el NRC (1955) son de 60 a 100 para bovinos, 100 a 200 para ovinos y cerdos, siendo los pollos los más resistentes, pues soportan cantidades del orden de 300 a 400 p.p.m. El efecto acumulativo del flúor es variable también según la especie de que se trate. En experimentos llevados a cabo en Tennessee en raciones que contenían únicamente 37 p.p.m. de flúor, pero que fueron consumidas durante un tiempo (aproximadamente dos años), causaron manchado en los dientes y aun daños en las encías de las vacas sometidas a experimentación (Morrison, 1959).

El peligro de intoxicaciones por flúor proveniente de rocas fosfóricas fue reconocido en 1930, pero no fue sino hasta 1940 en que se empezó a tratar de eliminar. El procedimiento de defluorinación se basa en la formación de fluoruros volátiles por calentamiento de la roca a altas temperaturas en presencia de agua y catalizadores (Scheel Kurt, 1957, y Hallingsworth, 1958).

Entre las fuentes de calcio y fósforo más empleadas en México están la harina de hueso y la roca fosfórica. Los primeros depósitos naturales de fosfatos del país fueron descubiertos en 1905 por el doctor Carlos Burckhardt, quien los identificó en Zacatecas. Posteriormente Teodoro Flores (1953) notificó depósitos en los estados de Coahuila y Nuevo León; estos yacimientos quedan comprendidos dentro de los paralelos 24°30' y 27°00' de latitud norte y los meridianos 99°30' y 102°00' de longitud al oeste de Greenwich.

Rogers *et al.* (1961) realizaron para el Consejo Nacional de Recursos no Renovables un estudio en una área de más o menos 26,000 km.² que abarca principalmente la región norte de Zacatecas y sur de Coahuila, prolongándose hacia el oriente, penetrando en los estados de Nuevo León y San Luis Potosí; en esta zona los autores mencionados encontraron cuatro tipos principales de fosfatos marinos que son: fosforita calcárea, caliza fosfatada, pedernal fosfatado y limolita calcárea, esta última fosfatada en grado variable. Las reservas de fosforita calcárea, que es el tipo de roca más abundante del miembro

fosfórico y el más rico también, fueron calculadas en 77 millones de toneladas, con un promedio de 18.4% de P₂O₅ y más o menos 76 millones de toneladas de roca fosforítica submarginal, con un promedio de 13.3% de P₂O₅.

Existen depósitos de importancia secundaria en los estados de Durango, Baja California, Yucatán y Aguascalientes, cuya riqueza no ha sido aún determinada.

Los depósitos de fosfatos de México han mostrado gran variabilidad en el contenido de fosfato de calcio, Flores (1953) encontró en muestras procedentes de yacimientos de Mazapil y Concepción del Oro, Estado de Zacatecas, cantidades que fluctuaban entre 15 y 58% de fosfato tricálcico, Ca₃(PO₄)₂; alcanzando un máximo de 70%; muestras de Topo Chico entre 27 y 43%; las de Minas Viejas (Cañón de Encinas) entre 22.9 y 37.9% y las muestras de Rincón de Arizmendi entre 7.1 y 33.9% en el Estado de Nuevo León.

En el estudio realizado por Rogers *et al.* (1961) citado anteriormente, los análisis acusaron una variabilidad entre 15 y 27% de P₂O₅.

El presente trabajo fue realizado con el objeto de evaluar químicamente las rocas fosfóricas del país en un esfuerzo por contribuir al uso más razonado de las mismas, en la alimentación de animales domésticos.

Material y métodos

Algunas de las rocas fosfóricas fueron obtenidas directamente en las minas y el resto a través de distribuidores.

El contenido de minerales totales se determinó según el método recomendado por la A.O.A.C. (1960). El calcio fue analizado por el método del oxalato de amonio A.O.A.C. (1960). El fósforo se analizó siguiendo el método del molibdovanadato A.O.A.C. (1960). El flúor fue determinado según el método de Sen Gupta (1968). Para los otros elementos se siguió el método de análisis sistemático, sugerido por Wilson (1962), determinando posteriormente el aluminio con alizarina "S" (Jackson, 1959).

En 311 rocas fosfóricas de tres estados de la República (cuadro 1), se determinó el por-

CUADRO 1

COMPOSICION QUIMICA DE ROCAS FOSFORICAS DEL PAIS

Procedencia	Número de observaciones	Media	Desviación estándar	Valor mínimo observado	Valor máximo observado	Coefficiente de variación	Intervalo y probabilidad (estimada)
% CALCIO							
San Luis Potosí	9	23.54	7.97	8.7	31.2	33.86	_____
Zacatecas	2	26.55	2.62	24.7	28.4	9.85	_____
Nuevo León	240	27.03	3.64	4.5	34.4	13.47	P = (23.6-%Ca-31.0) =0.7792.
No identificada	60	16.96	7.44	1.1	31.6	43.87	P = (8.00-%Ca-23.99) =0.7167.
% FOSFORO							
San Luis Potosí	9	13.43	4.49	7.0	18.3	33.43	_____
Zacatecas	2	15.95	1.43	15.0	16.9	8.40	_____
Nuevo León	240	14.27	2.09	7.8	18.7	14.65	P = (10.2-%P-18.4) =0.9417.
No identificada	60	8.87	3.37	2.8	17.4	37.99	P = (3.80-%P-11.79) =0.7667.
% MANGANESO							
San Luis Potosí	6	0.21	0.41	0.13	0.10	61.50	_____
Nuevo León	129	0.11	0.85	0.12	0.00	109.09	P = (00-%Mn-0.02) =0.1395.
RELACION CALCIO/FOSFORO							
San Luis Potosí	9	1.78	0.42	1.17	2.35	23.60	_____
Zacatecas	2	1.66	0.02	1.65	1.68	1.20	_____
Nuevo León	240	1.92	0.39	0.35	4.24	20.31	P = (1.80-Ca/P-2.50) =0.5083.
No identificada	60	2.11	1.21	0.15	9.21	57.35	P = (1.50-Ca/P-2.99) =0.7167.

centaje de calcio, fósforo, manganeso y se calculó la relación Ca/P.

El cuadro 1 indica además el número de observaciones, la media, desviación estandar, y el intervalo y probabilidad estimada para cada procedencia.

Cien muestras fueron analizadas por nosotros y las demás por los laboratorios de las Compañías Ralston Purina de México y Consolmex, S. A., quienes amablemente nos proporcionaron los datos que aquí resumimos.

Se cuantificó flúor y aluminio en ocho rocas fosfóricas de diferentes partes del país (cuadro 2).

Resultados y discusión

Con respecto a los resultados presentados en el cuadro 1, pueden hacerse las siguientes consideraciones:

El contenido de calcio y fósforo presentó grandes variaciones, siendo la media semejante en las rocas procedentes de San Luis Potosí, Zacatecas y Nuevo León, e inferior en aquellas de procedencia no identificada. En las rocas de procedencia no identificada se observó el menor valor de fósforo.

La probabilidad estimada de obtener rocas fosfóricas procedentes de Nuevo León con un

contenido de calcio entre 23.6 y 31.0% es aproximadamente del 78.9%; un contenido de fósforo entre 10.2 y 18.1% tiene una probabilidad de aproximadamente 94.0%, rocas fosfóricas, cuyo contenido en fósforo y calcio esté dentro de los límites antes citados, pueden considerarse como de "buena calidad".

El contenido de manganeso alcanzó el valor más alto y también el más pequeño en las rocas de Nuevo León. La probabilidad estimada de obtener una roca fosfórica de Nuevo León con un contenido de manganeso entre 0.00 y 0.02% es aproximadamente de 14.0%.

Es necesario conocer la cantidad de manganeso contenida en rocas fosfóricas que van a emplearse en raciones balanceadas, debido a que aparentemente cantidades superiores a 0.02% de manganeso en las rocas aceleran los procesos de enranciamiento de las raciones en las que se incluye (Brambila S., 1970).

La explicación a esto puede ser que el manganeso actúe como catalizador en reacciones de óxido-reducción de los ingredientes que componen la ración.

La relación Ca/P, como era de esperarse en base a las diferencias observadas en el contenido de calcio y fósforo en las rocas fosfóricas estudiadas, es también muy variable, y son las rocas de procedencia no identificada las que presentan el mayor coeficiente de variación. La probabilidad estimada de obtener una roca fosfórica de Nuevo León con una relación Ca/P entre 1.8 y 2.5 es aproximadamente de 51.0%.

El cuadro 2 indica los porcentajes encontrados de flúor y aluminio en rocas fosfóricas

procedentes de San Luis Potosí, Zacatecas y Nuevo León.

Debido a que ha sido demostrado que cantidades excesivas de sales de aluminio dentro del tracto intestinal pueden arrastrar, por formación de sales insolubles, otros elementos minerales, como el fósforo, hierro, etc., y provocar deficiencias en estos elementos (Adamstone, 1949), se cuantificó este elemento en algunas de las rocas fosfóricas estudiadas, encontrándose el mayor valor en una roca de San Luis Potosí, éste, sin embargo, no es lo suficientemente alto para ofrecer algún peligro inmediato a los animales.

Es interesante el hecho de que sólo una roca presentó elevada cantidad de flúor 1.27%; sin embargo, Roger *et al.* (1961) encontraron cantidades fluctuantes entre 1.4 y 2.2% en diez rocas fosfóricas analizadas por ellos, lo cual sugiere que deben intensificarse estos estudios, dada la importancia que el exceso de flúor tiene para la alimentación animal.

El comercio actual de rocas fosfóricas en México se realiza casi sin ningún control, en cuanto a su contenido en calcio y fósforo o a la presencia de elementos nocivos como el flúor, ya que no se realiza ningún proceso para defluorinarlas.

En el *Diario Oficial* del 29 de mayo de 1963, CCLVIII, página 2, aparecen las especificaciones que debe reunir una roca fosfórica que va a emplearse para alimentación animal:

Definición: Es el producto obtenido de la molienda y beneficio del mineral conocido como fosforita (fosfato tricálcico).

CUADRO 2
Contenido de aluminio y flúor de rocas fosfóricas del país

Procedencia	Número de observaciones	Valor máximo observado	Valor mínimo observado
% Aluminio			
San Luis Potosí	4	0.44	0.17
Zacatecas	2	0.26	0.21
Nuevo León	2	0.25	0.23
% Flúor			
San Luis Potosí	4	1.27	0.14
Zacatecas	2	0.74	0.43
Nuevo León	2	0.52	0.38

Análisis:

Humedad.....	8% máximo
Fósforo soluble.....	12% mínimo
Calcio.....	24% mínimo
Flúor.....	0.5% máximo

Estas especificaciones desafortunadamente no se aplican como ha podido observarse en los cuadros presentados antes y se expenden como rocas fosfóricas otros minerales de composición desconocida o en ocasiones aunque sean miembros del grupo fosforítico, no son propiamente fosforitas y su composición química, por lo tanto es diferente. Entre las muestras analizadas se encontraron dos cuyo contenido en calcio y fósforo era de 0.0% y una que tenía 0.0% de calcio y 8.2% de fósforo. No se incluyeron estos resultados en el cuadro presentado, ya que no se les puede considerar como rocas fosfóricas.

Lo anterior trae como consecuencia que se presenten deficiencias de calcio y fósforo en explotaciones ganaderas que no cuentan con el auxilio de laboratorios que determinen el contenido de estos elementos en las rocas que se emplean para la alimentación de animales.

La única diferenciación que hacen los distribuidores de roca fosfórica es: rocas de "baja ley", con un contenido según el fabricante de 20% de calcio y 10.0% de fósforo, y rocas de "alta ley", con un contenido de calcio de 28.0% y 13.0% de fósforo; con un precio aproximado de \$425.00/ton. para la de "baja ley", y \$550.00/ton. para la de "alta ley", aunque, ya se ha visto en ocasiones, esta diferencia no existe más que en el precio.

En vista de los hechos expuestos anteriormente, pueden hacerse las siguientes sugerencias:

Los distribuidores de minerales deben garantizar la composición de sus rocas, ya sea mediante el mezclado de rocas con diferente contenido o mediante la venta de lotes, cuya riqueza sea homogénea.

En el caso de minerales con contenidos elevados de flúor debe someterse a las rocas a algún procedimiento para defluorinarlas, evitando así no sólo el peligro de intoxicaciones agudas, sino también acumulaciones peligrosas para los animales que los consumen.

Es necesario, sin embargo, vigilar cuidadosamente la cantidad de calor que va a aplicar-

se a las rocas por defluorinar, con el objeto de no formar compuestos insolubles, cuya disponibilidad para los animales sea baja, como sucede en los pirofosfatos y metafosfatos.

La eliminación del manganeso o la inactivación del mismo cuando así lo requiera, permitirá el empleo de las rocas fosfóricas con mayor seguridad en raciones balanceadas.

Es necesario que se vigile la calidad en el mercado de estos minerales, mediante la aplicación de leyes, ya que el decreto presidencial del 29 de mayo de 1963 no fue firmado por el C. Presidente de la República.

Por último, debe intensificarse la búsqueda de nuevos yacimientos dada la importancia que los fosfatos tienen para la agricultura y la ganadería en México.

Agradecimiento

Agradecemos la gentil colaboración del doctor Sergio Brambila por el aporte de datos y sugerencias, y al ingeniero Jorge A. Escobar por los estudios estadísticos para la realización de este artículo.

Summary

The results of 319 rock phosphate analysis from the States of San Luis Potosí, Zacatecas, Nuevo León are presented as a summary.

The analysis conducted were from calcium, phosphorus and in some samples manganese, aluminium, calcium and phosphorus. The fluorine was evaluated following the method of Sen Gupta (1968) and the aluminium and manganese by the systematic analysis of Wilson (1962).

Most of the data presented were given by the private industry, or by organizations connected with feed manufacturers.

The most important conclusions of this study are the following:

a) The amounts of calcium and phosphorus presented great variations.

b) The rock phosphate from Nuevo León presented the higher amount in calcium, phosphorus and manganese.

c) The content of undesirable elements like toxic fluorine or manganese that accelerates the oxidation of rations, was also very variable in the rocks studied.

d) It is highly recommended that strict

regulations are applied for a better control of the rock phosphate which guarantees its composition in calcium and phosphorus and low content of toxic or detrimental minerals in the rations.

Literatura citada

- ADAMSTONE, F. B. 1949. *The Role of Plumbium*. Ann. N. Y. Acad. Sci. 52, p. 260.
- A.O.A.C. 1960. *Official Methods of Analysis* (9th Ed). Association of Official Agricultural Chemists. Washington, D.C. p. 10-11, 292.
- BRAMBILA, S. 1970. Comunicación personal.
- FLORES, TEODORO. 1953. *Los yacimientos de fosfato de calcio en México*. Congr. Geol. Intern. Compt. rend. 19th session Algiers, pp. 11, 65-75.
- GULDBRANDSEN, R. A. 1966. *Chemical Composition of Phosphorites of the Phosphoria Formation*. Geochimica et cosmochimica acta vo. 30 pp. 769-778.
- GULDBRANDSEN, R. A. 1969. *Physical and Chemical Factors in the Formation of Marine Apatite*. Economic Geology, vol. 64, N° 4, June-July, pp. 365-382.
- HALLINGSWORTH, C. y J. C. WILLIAMS. 1958. *To Smith Douglas, Co. Inc. Defluorination of Phosphate Rock*. U.S. 2,839, 361.
- JACKSON A., WILLIAMS. 1959. *Colorimetric Determination of Aluminum in Acid Solutions of Phosphate Rock*. J. Agr. Food Chem. 7, pp. 628-630.
- JONES L., MEYER. 1959. *Farmacología y terapéuticas veterinarias*. 1ª ed. Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, México, D. F., pp. 783-787.
- KASAKOV, A. V. 1937. *The Phosphorite Facies and the Genesis of Phosphorites in Geological Investigations of Agricultural Ores*. Citado por R. A. Gulbrandsen, 1969. Economic Geology, vol. 64, N° 4, June-July, pp. 365-382.
- MC KELVEY, V. E., R. W. SWANSON y R. P. SHELDON. 1953. *The Permian Phosphorite Deposits of Western United States*. Internat. Geol. Cong., 19th algiers comptes rendus sec. 11, pt. 11, pp. 45-64.
- MC KELVEY, V. E. 1967. *Phosphate Deposits*. U. S. Geol. Survey Bull. 1252 D. p. 21.
- MORRISON, B. F. 1959. *Feeds and Feeding*, 22th edition. The Morrison Publishing Company, Clinton, Iowa, pp. 88-102.
- Ohio Agr. Exp. Sta. Bull. N° 5. Technical series. Citado por L. Jones, 1959, *Farmacología y terapéutica veterinaria*, 1ª ed. Unión Tipográfica Americana. México, pp. 744-761.
- ROGERS L. CLEAVES, ZOLTAN DE CZERNA, EUGENIO TAVERA, ROGELIO VON VLATEN y JESÚS OJEDA RIVERA. 1961. *Reconocimiento geológico y depósitos de fosfatos del norte de Zacatecas y áreas adyacentes en Coahuila, Nuevo León y San Luis Potosí*. Cons. Mex. de Rec. Nat. no Ren. Boletín N° 56, pp. 1-322.
- SEN GUPTA, J. G. 1968. *Determination of Fluorine in Silicate and Phosphate Rocks Micas and Stony Meteorites*. Anal. Chem. Acta 42, pp. 119-125.
- SCHEEL, KURT. 1967. *Defluorination of Phosphate Rock*. Kali-chemie akt, Ges. Ger. Aug. 8, pp. 966-264.
- WILSON, A. D. 1962. *A Scheme for the Quantitative Analysis of Phosphate Rock Including the Use of a Benzoate Separation*. Analyst, vol. 88, pp. 18-25.