

M. AGUS *, G. ALFANO **

NOTIZIE SULLE CARATTERISTICHE PETROGRAFICHE DI UN AFFIORAMENTO DI ROCCE FOSFATICHE IN PUGLIA E SULLA POSSIBILITÀ DI VALORIZZAZIONE MINERALURGICA

RIASSUNTO. — La memoria riferisce sui risultati di un'indagine petrografica e sulle possibilità di valorizzazione di un affioramento di roccia fosfatica nella penisola Salentina. In particolare analisi microscopiche, diffrattometriche e chimiche con la microsonda elettronica hanno messo in evidenza che la fase fosfatica si concentra essenzialmente all'interno di ciottoli di dimensioni variabili sottoforma di pellets, coproliti, ooliti e finemente dispersa in una matrice micritica. Accanto alla fase fosfatica è costantemente presente una fase glauconitica sia come riempimento dei numerosi gusci di microorganismi presenti, sia sottoforma di granuli irregolari ed ovoidali. Attorno ai ciottoli fosfatici, inclusi in uno strato calcarenitico friabile giallastro, sono presenti patine goethitiche di diverso spessore.

Sulla base di queste indicazioni dello studio petrografico, è stato impostato lo studio di valorizzazione del minerale. In particolare, una serie di prove sistematiche ha consentito di ottimizzare i processi di frantumazione selettiva in frantoio ad urto Hazemag, di macinazione selettiva, di « attrition » e di separazione elettrostatica. Sulla base dei risultati ottenuti sono stati messi a punto alcuni diagrammi di trattamento che consentono di ottenere, a seconda delle tecniche utilizzate, un prodotto finale con tenori compresi tra il 59 ed il 72 % in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e recuperi superiori al 60-65 %.

ABSTRACT. — This paper reports on the results of the petrographic examination and on the beneficiation possibilities of a phosphatic rock outcrop in the Salentina peninsular. In particular, microscopic, diffractometric and chemical analyses with electron probe microanalyser revealed that the phosphatic phase is concentrated essentially inside pebbles, of various sizes in the form of pellets, coprolites and oolites and finely dispersed in a micritic gangue. Alongside the phosphatic phase a glauconite phase is also constantly present both as a filling of the numerous microfossiles, as well as in the form of irregular ovoid granules. Around the phosphatic pebbles, included in a weak calcarenite yellowish layer, goethitic coating of varying thicknesses have also been found.

On the basis of the indications of the petrographical study a beneficiation study of the mineral was planned. In particular, a series of systematic tests enables the optimization processes of selective crushing in a Hazemag impact crusher, selective grinding, attrition and of electrostatic separation. On the basis of the results obtained, a few flowsheets were set up which enabled, according to the technique employed, a final product to be obtained with grades comprised between 59 and 72 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and recoveries exceeding 60-65 %.

Introduzione

Il crescente fabbisogno di concimi fosfatici determinatosi in questi ultimi quindici anni, in conseguenza anche di una razionalizzazione delle tecniche agricole

* Centro Studi Geominerari e Mineralurgici del C.N.R. presso l'Istituto di Arte Mineraria dell'Università di Cagliari. ** Istituto di Arte Mineraria dell'Università di Cagliari.

non solo nei Paesi industrialmente sviluppati ma ormai anche nei Paesi del Terzo Mondo, ha creato inevitabili problemi sia per quanto concerne le possibilità di approvvigionamento dei grezzi fosfatici, sia per quanto concerne i loro prezzi di vendita che, dopo il 1974, hanno subito notevoli maggiorazioni. Questo stato di cose ha notevolmente contribuito allo sviluppo degli studi sui fosfati sedimentari e sulle possibilità di sfruttamento anche di giacimenti considerati, fino a pochi anni fa, di scarso interesse industriale (M. CARTA, 1974).

Nel quadro di tali ricerche, che il Centro Studi Geominerari e Mineralurgici del C.N.R. e l'Istituto di Arte Mineraria e Preparazione dei Minerali dell'Università di Cagliari perseguono ormai da svariati anni, si è portata l'attenzione sulle manifestazioni fosfatiche della penisola Salentina. Tale interessamento è scaturito sia dalle informazioni bibliografiche esistenti (TARULLI G. e MARCUCCI A., 1928; MARTELLI A., 1931; MERLA G., 1945; CONTINI E., 1957; MARTINIS B., 1970), sia dalle notizie affluite in sede di censimento preparatorio della Relazione Mineraria Nazionale, le quali indicavano, per la regione di Leuca, disponibilità di una decina di milioni di tonnellate di minerale fosfatico povero con tenore in P_2O_5 tra il 10 ed il 20 % (Ministero Industria, Commercio e Artigianato, 1974). Tra l'altro quelle riserve furono oggetto di uno studio di valorizzazione (Soc. An. SODEREC, 1969) che, mediante trattamento in reattore per la soluzione del calcare, la separazione per filtrazione del fosfato insolubile e la precipitazione dal filtrato di carbonato di calcio di elevata purezza concludeva con la fornitura di due prodotti industriali possibili:

- prodotto fosfatico con 32,28 % di P_2O_5 (70,4 % TCP);
- carbonato di calcio con 99,4 % di $CaCO_3$ e tenore di bianco 95,8 determinato con filtro R 457 mm.

Nel bilancio dei ricavi il carbonato di calcio contava allora per l'86 %.

Di quel progetto non si è fatto nulla, nè intendiamo discuterne la validità o meno, certo comunque non attuale.

Nel 1975 la Sezione III del Centro Studi Geominerari e Mineralurgici del C.N.R. ha effettuato una campagna di prospezione e di primo campionamento (M. AGUS, M. CARTA) i cui risultati non sono stati incoraggianti sia dal punto di vista giacimentologico, sia dal punto di vista della coltivabilità di quegli adunamenti confermando così antiche valutazioni. In effetti gli orizzonti fosfatici sono caratterizzati da strati di modesto spessore che affondano, per lo più, sotto terreni agrari di elevato valore o in zone di costante sviluppo turistico ed edilizio. Tuttavia i campioni acquisiti hanno fatto oggetto di studi petrografici e di possibilità di arricchimento di interesse anche generale (¹). Alla luce di queste considerazioni il Centro decise di effettuare un'ulteriore campagna di campionamento (M. AGUS, G. ALFANO) e di approfondire gli studi predetti.

(¹) Giacimenti fosfatici del tipo di quelli da noi esaminati costituiscono depositi anche notevoli in altri paesi del Mediterraneo, ad esempio in Francia, ove fanno oggetto di studi approfonditi.

La presente memoria, preceduta da un'altra dove si illustravano alcuni risultati preliminari (M. AGUS, G. ALFANO, 1977) dà conto dello stato attuale della ricerca soffermandosi sulle caratteristiche petrografiche del minerale fosfatico e sui diversi aspetti del processo di valorizzazione mineralurgica adottato.

Il minerale campionato

L'affioramento di roccia mineralizzata è situato a pochi chilometri dal centro di Santa Maria di Leuca in località denominata «Canalone Pirelli». Il banco si presenta con giacitura sub-orizzontale con un fronte di circa 55-60 m ed un'altezza media attorno a 1,60 m; al suo interno si distingue un orizzonte di circa 80 cm di spessore costituito da ciottoli di colore giallo ocraceo e grigio brunastro inclusi in una calcarenite friabile giallastra. La stratificazione è spesso indistinta ed, in

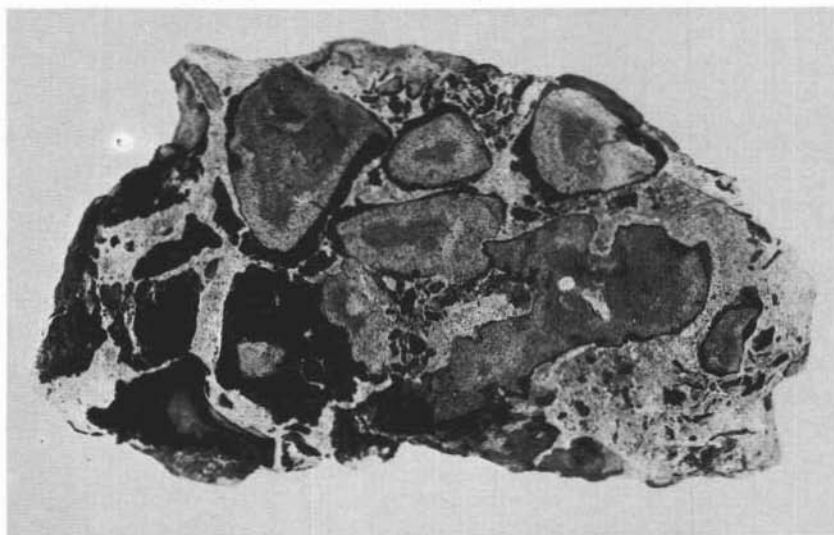


Fig. 1. — La roccia fosfatica; $\frac{1}{2}$ X.

taluni punti, alla calcarenite friabile si sostituisce un calcare compatto con abbondanti resti fossili.

Macroscopicamente si distinguono attorno ai ciottoli, le cui dimensioni medie sono comprese tra i 2 mm ed i 6 cm (talvolta si osservano ciottoli che raggiungono i 15 cm di diametro), patine di alterazione color cioccolato. Tali patine hanno un'estensione valutabile, in sezione, nell'ordine del 3-4 % della superficie totale dei ciottoli, mentre le percentuali relative tra calcarenite friabile e calcare compatto sono valutabili mediamente nell'ordine di 9/1. All'interno dei ciottoli, sui tagli freschi, sono distinguibili minuscoli elementi di colore verde e rossastro la cui particolare concentrazione crea, in certe zone, delle vere e proprie plaghe.

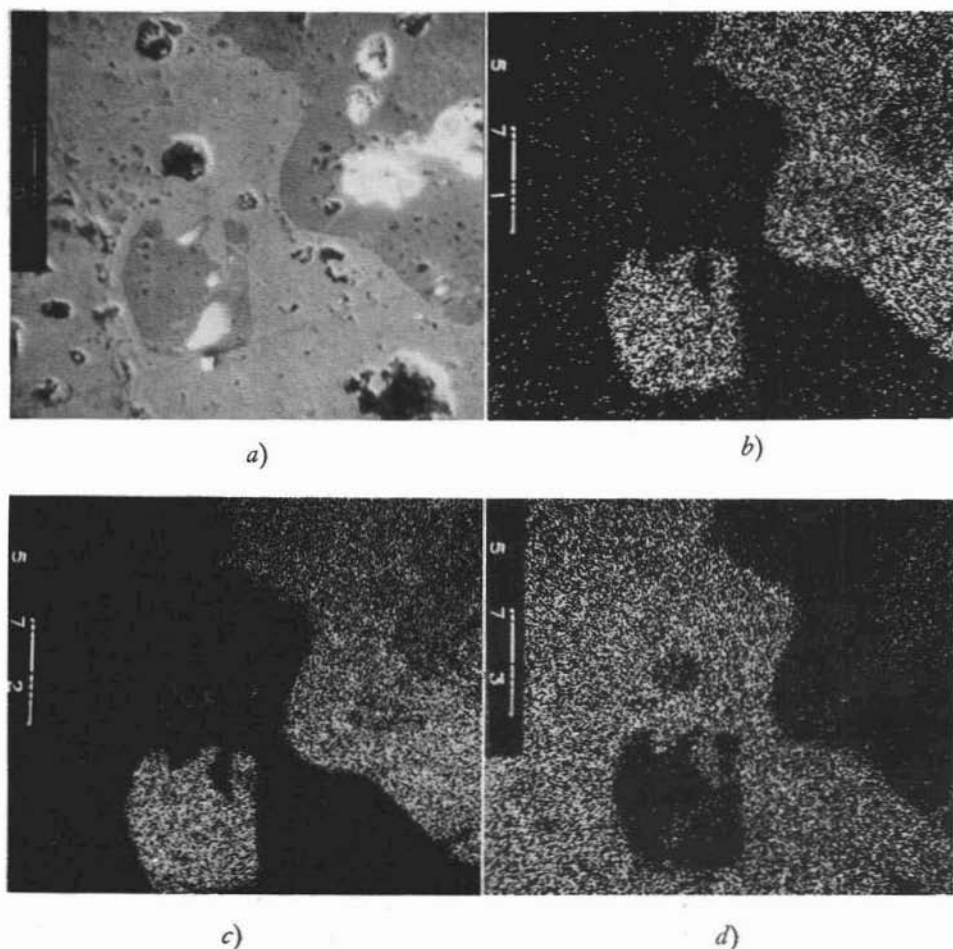


Fig. 2. — *a*) Immagine da elettroni secondari, 400 X; *b*) immagine di distribuzione del fosforo; *c*) immagine di distribuzione del calcio; *d*) immagine di distribuzione del ferro.

Metodo di indagine

L'impostazione dei processi di valorizzazione mineralurgica del grezzo rende necessaria un'analisi approfondita dei suoi componenti al fine di stabilire:

- in quale dei componenti si concentra la fase fosfatica;
- le caratteristiche morfologico-tessiturali di quest'ultima;
- i rapporti tra la fase fosfatica e le altre fasi mineralogiche presenti.

L'osservazione macroscopica finalizzata all'obiettivo mineralurgico ha pertanto evidenziato nella roccia la presenza di tre componenti: ciottoli, patine che li circondano e calcarenite che li include. Su tali componenti è stato fatto lo studio minero-petrografico di dettaglio utilizzando strumentazioni quali la microsonda elettronica, il diffrattometro ed il microscopio polarizzatore. I risultati di tali indagini sono riportati nel paragrafo seguente.

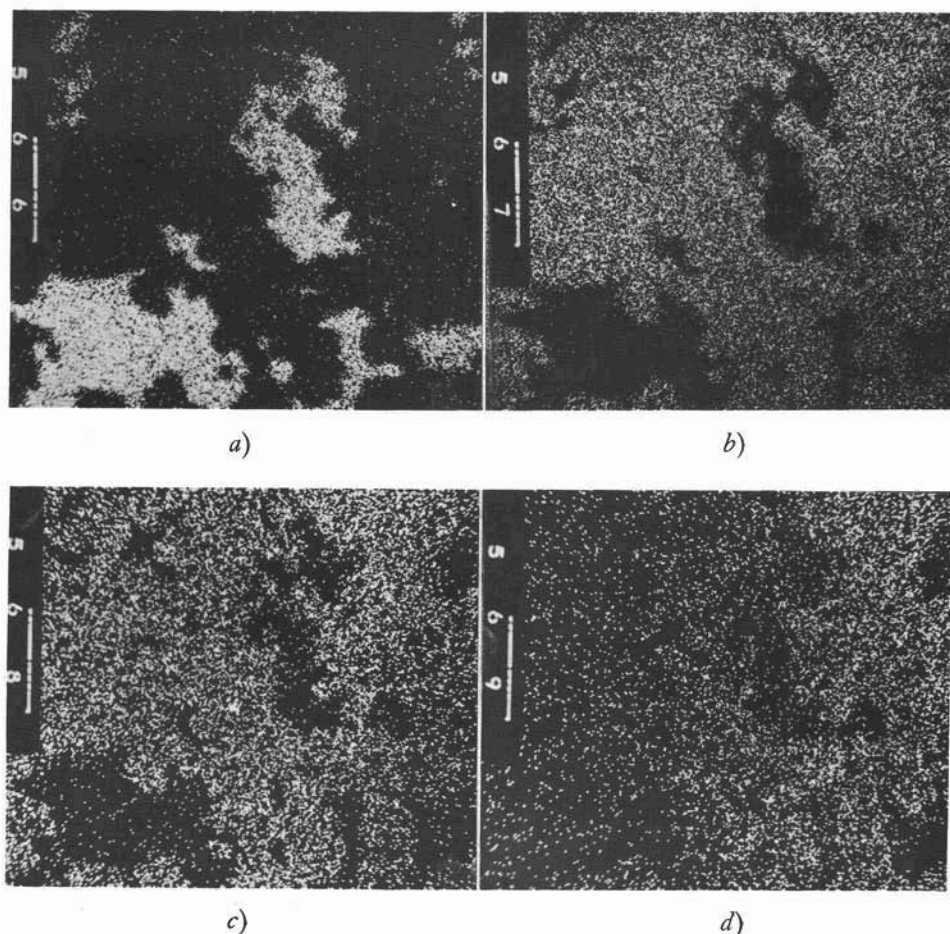


Fig. 3. — *a*) Immagine di distribuzione del calcio; *b*) immagine di distribuzione del ferro; *c*) immagine di distribuzione del silicio; *d*) immagine di distribuzione del magnesio.

Risultati dell'indagine minero-petrografica

Su numerosi campioni di roccia sono state effettuate analisi chimiche qualitative e semiquantitative su microvolumi con la microsonda elettronica ⁽²⁾. La figura 2 rappresenta i risultati di tali analisi in un'area del campione rispettivamente per gli elementi P, Ca ed Fe.

Dall'osservazione delle immagini a raggi X relative (*2 b*, *2 c*, *2 d*) si può notare che il fosforo, accompagnato dal calcio è presente quasi esclusivamente all'interno dei ciottoli, distinguibili nella fig. *2 a*, dovuta ad emissione di elettroni secondari, per il loro colore grigio scuro rispetto alle patine di alterazione che li circondano

⁽²⁾ È stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione (S.E.M.) marca Jeol tipo JXA-50 A provvisto di spettrometro a raggi X a dispersione di energia a fuoco pieno.

di colore grigio chiaro; in corrispondenza di tali patine si osserva una massima concentrazione dell'elemento Fe.

La fig. 3 rappresenta i risultati di altre analisi chimiche, rispettivamente gli elementi Ca, Fe, Si ed Mg effettuate in un'area della roccia priva di ciottoli; l'analisi chimica qualitativa e quella semiquantitativa su microvolumi all'interno di tale area non ha rilevato alcuna presenza di fosforo.

Analisi diffrattometriche x (radiazione CuK_α , filtro Ni, 40 KV 30 mA) effettuate sui ciottoli opportunamente isolati hanno mostrato che la fase fosfatica è costituita principalmente da un termine della serie dell'apatite; studi diffrattometrici x più approfonditi tendenti a precisare meglio tale termine od eventualmente più termini presenti nel minerale leccese sono in corso di approfondimento.

L'analisi microscopica in luce trasmessa ha permesso di osservare che la frazione fosfatica è presente, all'interno dei ciottoli, sotto forma di:

- elementi figurati;
- piccoli cristallini dispersi nella matrice.

Tra gli elementi figurati si distinguono elementi sferoidali ed ovalari (pellets) di dimensioni comprese tra i 60 ed i 300 μm (fig. 4a - 4b) che, al solo polarizzatore, appaiono incolori e ricoperti da leggere patine giallo brunastre. Alcuni pellets sono costituiti da una fase mineralogica che appare otticamente isotropa ⁽³⁾ mentre altri manifestano, seppur deboli, fenomeni di birifrangenza con polarizzazione di aggregato; in numerosi casi si distingue chiaramente una struttura da cripto a microcristallina.

A seconda delle differenze di tessitura della frazione fosfatica e della natura della loro endoganga si distinguono pellets omogenei, privi totalmente di endoganga e pellets a endoganga prevalentemente carbonatica costituita da gusci di foraminiferi e bioclasti in genere che spesso fanno da supporto ai pellets stessi. Tali gusci possono essersi più o meno epigenizzati in fosfato mentre le logge sono quasi sempre riempite da fase fosfatica da cripto a microcristallina (fig. 5 e 6). In certi pellets la precipitazione della fase fosfatica microcristallina sembra essersi orientata lungo il guscio e la materia organica del microorganismo. Fini disseminazioni di pirite possono talvolta presentarsi all'interno di pellets dove vi è come endoganga della materia organica ⁽⁴⁾. Sottili strati di apatite ialina o microcristallina rivestono talvolta i pellets.

Sempre tra gli elementi fosfatici figurati segnaliamo la presenza di coproliti di forma da ellissoidale a circolare a seconda del taglio della sezione; le dimensioni sono comprese tra i 0,3 ed i 2 mm. Le coproliti sono costituite da una fase otticamente isotropa ed, in alcuni casi si può distinguere, al loro interno, una tessitura fluidale; spesso presentano delle sottili linee di frattura che denotano una

⁽³⁾ Spesso questa isotropia è solo apparente; infatti è dovuta alle dimensioni estremamente fini dei cristalli fosfatici.

⁽⁴⁾ La presenza di materia organica all'interno di alcuni pellets dimostra che questi non hanno subito un processo di ossidazione secondaria troppo spinto.

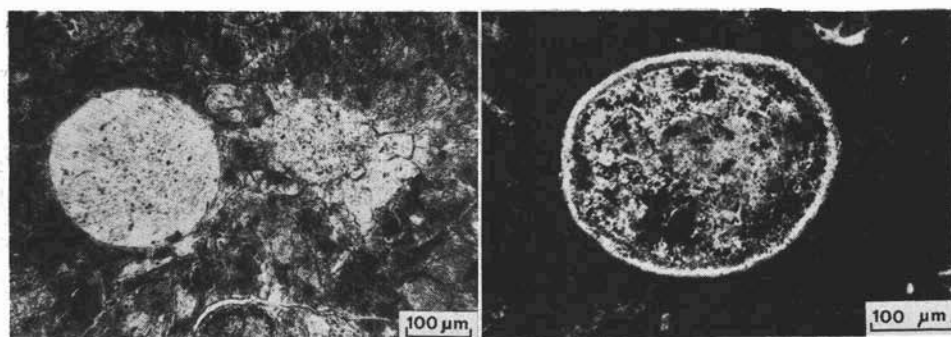
*a)**b)*

Fig. 4. — *a)* e *b)*: pellets fosfatici (solo polarizzatore).

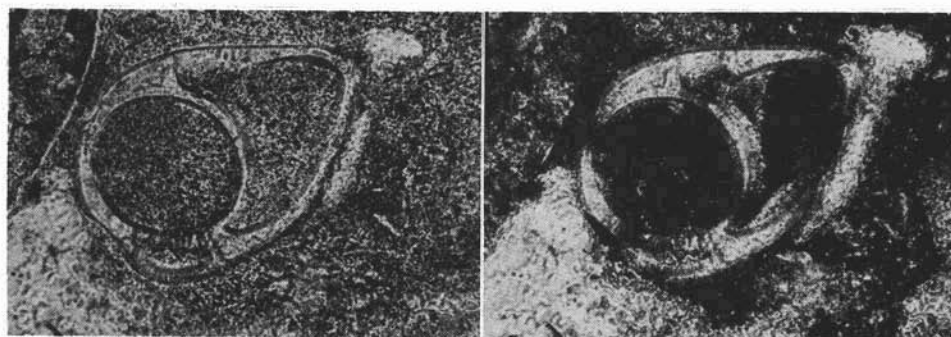
*a)**b)*

Fig. 5. — *a)* guscio di foraminifero con logge riempite da fase fosfatica (solo polarizzatore); *b)* la stessa immagine a nicols incrociati.

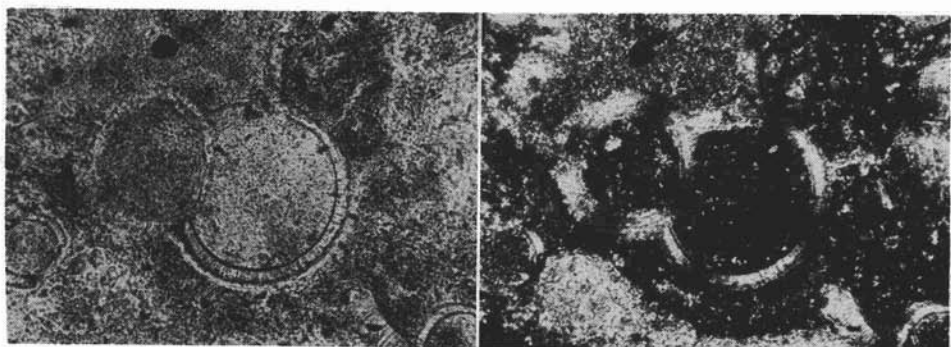
*a)**b)*

Fig. 6. — *a)* e *b)*: foraminifero a guscio calcitico riempito e circondato da fase fosfatica (6 *a* solo polarizzatore; 6 *b* nicols incrociati).

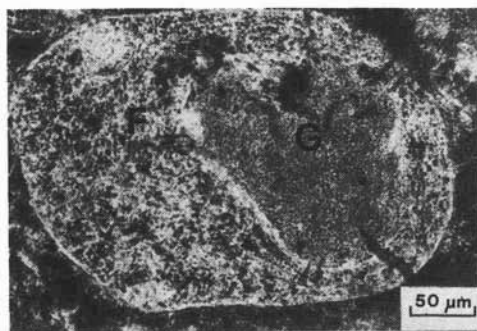


Fig. 7. — Pellet a forma allungata costituito al centro da fase glauconitica (*c*) ed esternamente da fase fosfatica (*F*) (solo polarizzatore).

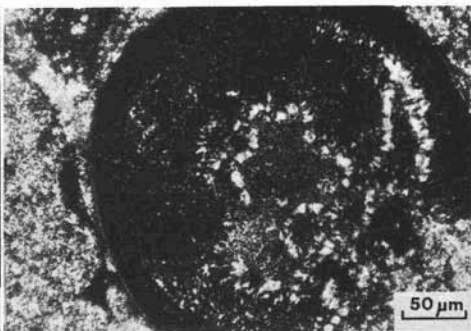


Fig. 8. — Altro pellets costituito da un'intima associazione di fase fosfatica e fase glauconitica; in questo caso i cristallini di fosfato seguono i contorni della glauconite criptocristallina (nicols incrociati).



Fig. 9. — Tipici lumps di varia dimensione (solo polarizzatore).

loro relativa fragilità confermata anche dalla presenza di numerosi brandelli dispersi nella matrice micritica. L'endoganga all'interno delle coproliti è costituita da elementi carbonatici e placche glauconitiche.

Insieme ai pellets ed alle coproliti si distinguono, tra gli elementi figurati, rare ooliti per lo più di tipo superficiale di dimensioni comprese tra i 100 ed i 300 µm.

Fase fosfatica microcristallina è pure osservabile all'interno di cavità appartenenti a strutture algari ⁽⁵⁾.

Associata alla fase fosfatica l'analisi microscopica ha permesso di osservare quasi costantemente una fase glauconitica ⁽⁶⁾ peraltro già rilevata dalle analisi diffrattometriche X (radiazione $\text{CuK}\alpha$, filtro Ni, 40 KV 30 mA) effettuate sui ciottoli.

Numerosi sono infatti i pellets costituiti da un'intima associazione di cristallini

⁽⁵⁾ Cavità algari riempite da fase fosfatica sono diffuse in numerosi giacimenti fosfatici; a tal proposito ricordiamo le fosforiti della piattaforma continentale del Nord-Ovest della Spagna dove LAMBOY (1976) considera tali cavità come vere e proprie cellule di fosfatizzazione.

⁽⁶⁾ La glauconite è rara nei minerali fosfatici economicamente più importanti, mentre è assai frequente nei livelli fosfatici di meno buona qualità (M. SLANSKY, 1980).

di fosfato e di glauconite (fig. 7 e 8). Pellets costituiti da sola glauconite sono pure assai diffusi; il loro colore varia da verde chiaro a verde scuro, la struttura è prevalentemente criptocristallina, il pleocroismo debole da verde a giallastro, la birifrangenza è media. Attorno ai pellets glauconitici si osservano spesso aloni di alterazione di colore bruno rossastro. Pellets fosfatici e pellets glauconitici, insieme a bioclasti e matrice, sono riuniti in elementi unici (lumps) di varia dimensione (fig. 9).

Alla frazione fosfatica costituita dagli elementi figurati finora descritti, si aggiunge una frazione fosfatica finemente dispersa nella matrice. In questo caso i cristallini di fosfato, di dimensioni inferiori ai 10 μm , sono intercompensati con i cristallini di carbonato che costituiscono la matrice essenzialmente micritica. In certe zone dei ciottoli tale frazione fosfatica è più diffusa rispetto ai corpi figurati; questo fatto è spiegabile, in certi casi, con la quasi totale epigenizzazione subita dai gusci carbonatici dei microorganismi di cui rimangono solo minuti brandelli; in altri casi invece, la fase fosfatica criptocristallina forma dei letti e delle plaghe ben circoscritte o riempie cavità e fratture in genere. Si segnala infine, all'interno dei ciottoli, la presenza di rari clasti di quarzo (dimensioni comprese tra i 70 ed i 200 μm) e di una fase cementante sparitica.

Analisi microscopiche in luce riflessa e, più efficacemente, analisi diffrattometriche X (radiazione CuK_{α} , filtro Ni, 40 KV 30 mA) hanno permesso di rilevare che le patine attorno ai ciottoli sono costituite prevalentemente da goethite. La frazione fosfatica, peraltro scarsa, presente all'interno di tali patine, è legata a rari e minuti relitti di ciottoli.

Indicazioni dello studio petrografico

Lo studio petrografico del grezzo ha precisato che:

- la fase fosfatica è concentrata essenzialmente all'interno dei ciottoli sotto forma di elementi figurati (pellets, coproliti ecc.) e minuti cristallini (dimensioni al di sotto dei 10 μm) disseminati in una matrice micritica. Valutare percentualmente la presenza delle due frazioni è assai problematico data l'estrema variabilità che si riscontra da ciottolo a ciottolo nell'ambito dello stesso banco campionato;
- piccole percentuali di fase fosfatica sono pure riscontrabili all'interno delle patine costituite da ossidi di ferro che avvolgono comunemente i ciottoli;
- le analisi microscopiche e chimiche qualitative e semiquantitative con la microsonda elettronica non hanno invece rilevato la presenza di fase fosfatica nella componente calcarenitica della roccia.

Trattamento del minerale

Il minerale tal quale, rappresentato almeno episodicamente dal campione prelevato, è povero (12 % in P_2O_5) e, in principio, non suscettibile, salvo destinazione a particolari problemi, di utilizzazione diretta.

Si è posto quindi il problema di studiare le possibilità di arricchimento del predetto minerale ricercando prima un processo di preconcentrazione poco oneroso, eventualmente valido come fine a se stesso, e poi un altro processo di finitura per portare i prodotti ai tenori mercantili normali. Di seguito si riferisce sui risultati ottenuti.

Preconcentrazione del minerale

Lo studio è stato affrontato sulla base di un'indagine preliminare sulle caratteristiche mecano-strutturali del minerale nei confronti della comminuzione selettiva. In particolare, è stato studiato, in prove preliminari di comminuzione selettiva, il comportamento dei singoli componenti del grezzo e di associazioni di essi tali da riprodurre la composizione del T.V. nel giacimento.

Le risultanze di questa indagine hanno evidenziato il diverso comportamento delle varie specie. Infatti, mentre i ciottoli di fosfato ed il calcare compatto presentano caratteristiche di difficile macinabilità sia per automacinazione sia per comminuzione, le frazioni friabili (calcarenite e goethite) tendono a rompersi facilmente ed a concentrarsi, quasi totalmente nelle frazioni fini.

La composizione mineralogica del grezzo, richiamata in precedenza, e le conclusioni delle prove preliminari di comminuzione selettiva hanno, pertanto, suggerito le direttrici per la ricerca delle condizioni ottimali di trattamento del grezzo, in grado di fornire un preconcentrato ad alto contenuto di ciottoli di fosfato. In pratica sono state sperimentate le tecniche di comminuzione selettiva, tra cui, in particolare, la macinazione e la frantumazione.

Macinazione selettiva

Un campione del grezzo è stato frantumato in circuito chiuso sotto 30 mm ed il prodotto ottenuto è stato classificato, rispettivamente a 10, a 4 e a 0,7 mm ottenendo 4 frazioni: — 30 + 10 mm (56,10 % in peso al 15,42 % in P_2O_5); — 10 + 4 mm (11,64 % in peso e 14,45 % in P_2O_5); — 4 + 0,7 mm (16,46 % in peso e 9,59 % in P_2O_5); — 0,7 mm (15,80 % in peso al 2,62 % in P_2O_5). Quest'ultima classe è praticamente priva di ciottoli di fosfato e la presenza di P_2O_5 è da imputare alla fase fosfatica legata alle frazioni tenere (goethite) ed in parte al cemento legante le pellets che è costituito da una fase fosfatizzata. Quel prodotto, pertanto, agli effetti di un possibile diagramma di trattamento si deve considerare sterile.

Sulle altre frazioni granulometriche sono state effettuate prove sistematiche di automacinazione e di macinazione selettiva in un mulino cilindrico di porcellana di 4500 cc. occupato per 1/6 del suo volume da una carica costituita da una percentuale variabile di minerale e di corpi macinanti (ciottoli di quarzo) di caratteristiche granulometriche adeguate alle frazioni da trattare.

Questi esperimenti hanno fornito, prelevando ad intervalli regolari di tempo il prodotto macinato e classificandolo a 0,7 mm, i risultati indicati nelle figure n. 10 e n. 11.

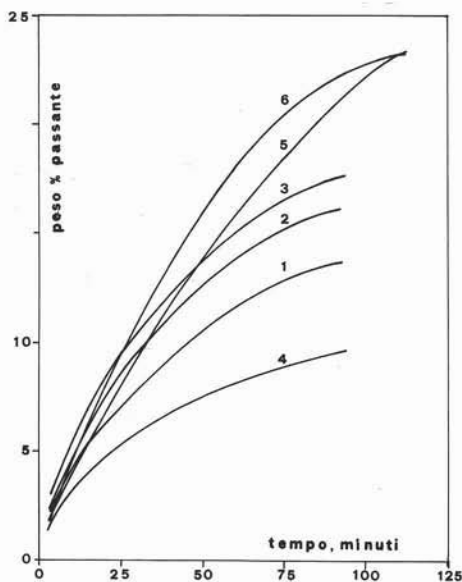


Fig. 10. — Automacinazione e macinazione selettiva del grezzo fosfatico. Variazione della % in peso passante a 0,7 mm in funzione del tempo di macinazione. Classe granulometrica — 30 + 10 mm: automacinazione (1); 80 % di T.V. e 20 % di corpi macinanti (2); 50 % di T.V. e 50 % di corpi macinanti (3). Classe granulometrica — 10 + 4 mm: automacinazione (4); 50 % di T.V. e 50 % di corpi macinanti (5); 33 % di T.V. e 67 % di corpi macinanti (6).

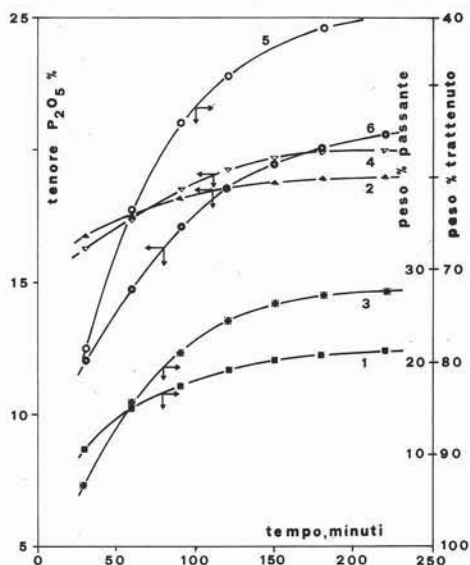


Fig. 11. — Macinazione selettiva del grezzo fosfatico. Variazione del tenore in P₂O₅ delle frazioni trattenute a 0,7 mm, della % in peso cumulata e passante a 0,7 mm in funzione del tempo di macinazione (50 % di T.V. e 50 % di corpi macinati). Classe granulometrica — 30 + 10 mm (1, 2); classe granulometrica — 10 + 4 mm (3, 4); classe granulometrica — 4 + 0,7 mm (5, 6). In ascisse è riportato il tempo e in ordinate rispettivamente le rese in peso ed i tenori.

Si può osservare che:

- le quantità di — 0,7 mm, eliminate dopo ogni intervallo di tempo, diminuiscono all'aumentare del tempo di macinazione, in conseguenza della diminuzione delle frazioni friabili presenti;
- il contenuto di P₂O₅ delle diverse frazioni — 0,7 mm cresce all'aumentare del tempo di macinazione in conseguenza dell'eliminazione iniziale delle fasi friabili, quasi prive di fosfato, e successivamente della rottura dei ciottoli di fosfato e la macinazione sia di qualche pellets sia, soprattutto, del cemento legante le pellets, che, come già accennato, è costituito da una fase fosfatizzata. Una conferma indiretta è fornita, tra l'altro, dai tenori più elevati ottenuti in seguito al trattamento delle frazioni più fini;
- l'azione di comminuzione risulta più efficace in presenza di una più alta percentuale di corpi macinanti.

In definitiva, un'azione di comminuzione, configurata così come le prove di macinazione suggeriscono, comporta l'eliminazione di uno sterile a basso contenuto di fosfato, senza sensibili perdite di minerale utile. La tabella n. 1 riferisce sui risultati ottenuti.

Il rendimento dell'operazione è molto alto (circa il 98 %), il rendimento globale della preconcentrazione è superiore al 94 % ed il tenore del preconcentrato aumenta di 5,4 punti (circa il 9 % in più rispetto all'alimentazione). Considerato che il fosfato è quasi totalmente concentrato nei ciottoli, il cui tenore medio è del 20,62 %, il prodotto ottenuto è costituito da circa il 93 % in peso dei ciottoli esistenti nel campione. In pratica è stata raggiunta una fase in cui i ciottoli di fosfato sono stati liberati quasi del tutto dalla patina esterna friabile, costituita da calca-renite e goethite, con una perdita di fosfato assai limitata.

TABELLA 1
*Macinazione selettiva delle classi — 30 + 4 mm e — 4 + 0,7 mm
del grezzo frantumato in circuito chiuso*

Prodotti	Peso %	P ₂ O ₅ %	Ricupero %
Preconcentrato	59,38	19,35	94,54
Sterile macinazione	24,82	1,00	2,05
Sterile primario	15,80	2,62	3,41
Alimentazione	100,00	12,15	100,00

Frantumazione selettiva

Un campione del grezzo è stato frantumato in circuito aperto in un frantoio a mascelle e successivamente classificato, rispettivamente a 20 e 8 mm, ottenendo tre frazioni: +20 mm (58,05 % in peso al 14,34 % in P₂O₅); — 20 + 8 mm (21,16 % all'11,15 % in P₂O₅); — 8 mm (20,79 % in peso e 7,56 % in P₂O₅). Sulle prime due classi granulometriche sono state condotte prove sistematiche di frantumazione selettiva in frantoio ad urto Hazemag OP 100 con l'intento di ottimizzare il processo mediante la messa a punto dei parametri funzionali dell'apparecchiatura. Nelle figure n. 12 e n. 13 sono stati riportati, a titolo d'esempio, i risultati più significativi ottenuti con la frantumazione selettiva della frazione +20 mm, che prevedeva il ricupero di un preconcentrato (+8 mm) mediante una classificazione a valle del trattamento.

L'esame dei risultati, del tutto analoghi a quelli ottenuti con la frantumazione selettiva della frazione — 20 + 8 mm, che comportava a valle del processo una classificazione a 2,5 mm, consente di osservare che:

- al crescere del numero di giri del rotore aumenta il tenore del sopravaglio, mentre diminuiscono il ricupero e la resa in peso. In effetti l'azione di rottura, che è più elevata a più alto numero di giri, crea una maggiore liberazione dei ciottoli di fosfato, ma determina nel contempo una perdita più sensibile di fosfato nel sottovaglio, che è dovuta al cemento legante le pellets ed alla rottura di qualcuna di esse;
- al diminuire della distanza del primo martello dalla piastra di frammentazione, aumenta il tenore del sopravaglio, mentre diminuiscono la resa in peso ed il ricupero, in conseguenza di un'azione di rottura più accentuata.

In definitiva, nelle condizioni ottimali, suggerite dall'analisi delle prove prece-

denti, è possibile ottenere, trattando le due frazioni granulometriche, un preconcentrato al 19,82 % in P_2O_5 con un ricupero del 59,52 %, eliminando uno sterile — 0,7 mm, comprensivo dei fini primari, all'1,61 % in P_2O_5 con una perdita del 2,32 % di fosfato.

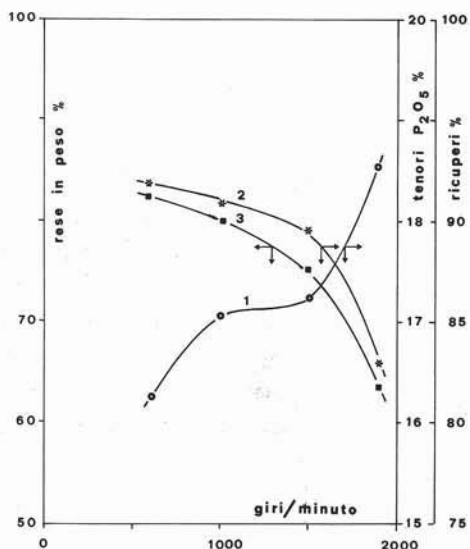


Fig. 12. — Frantumazione selettiva del grezzo fosfatico. Variazione del tenore in P_2O_5 (1), del ricupero in P_2O_5 (2) e della resa in peso (3) della frazione +8 mm in funzione del numero di giri del frantoio ad urto Hazemag OP 100. Distanza del 1° martello dalla piastra di frantumazione: 25 mm.

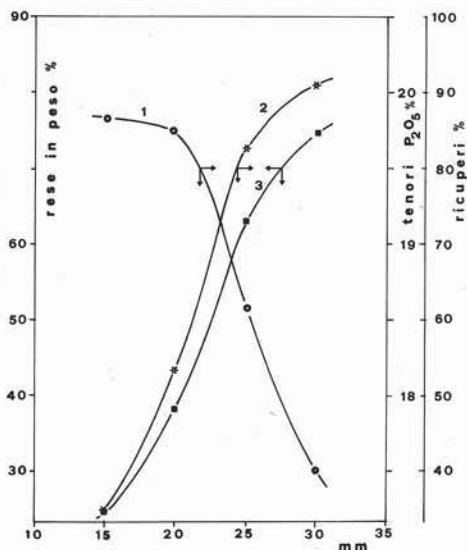


Fig. 13. — Frantumazione selettiva del grezzo fosfatico. Variazione del tenore in P_2O_5 (1), del ricupero in P_2O_5 (2) e della resa in peso (3) della frazione +8 mm in funzione della distanza del 1° martello dalla piastra di frantumazione del frantoio ad urto Hazemag OP 100. Velocità del rotore 1900 giri/minuto.

Nei confronti della macinazione selettiva si ottiene, dunque, un preconcentrato a più alto tenore con un ricupero, comunque, nettamente inferiore per la presenza di una frazione intermedia di dimensioni comprese tra 8 e 0,7 mm al 10 % in P_2O_5 che non è possibile considerare sterile, in quanto costituita da una certa aliquota di ciottoli di fosfato o di frammenti di essi, che possono essere recuperati con la macinazione selettiva, configurata come è stato indicato in precedenza. La combinazione dei due processi ha portato ai risultati indicati nella tabella n. 2, da cui si rileva la possibilità di ottenere, in complesso, un preconcentrato di 57,32 % in peso al 19,93 % in P_2O_5 (circa il 95,5 % di ciottoli) con un ricupero del 93,86 %, mentre lo sterile complessivo titola 1,75 % in P_2O_5 .

I risultati concordano sostanzialmente con quelli ottenuti con il processo di sola macinazione selettiva; pertanto, la prima fase di comminuzione può essere considerata intercambiabile. La frantumazione selettiva potrebbe, forse, essere più vantaggiosa in relazione sia alla frantumazione primaria che, in questo caso, avviene in circuito aperto, sia alla maggiore capacità di trattamento dell'eventuale impianto, sia al costo del processo.

Arricchimento del minerale

I preconcentrati ottenuti con la comminuzione selettiva devono essere ulteriormente arricchiti. Le possibilità offerte a tale proposito sono, nel campo mineralurgico, diverse (AA.VV., 1975; SAINT GUILHEM R., 1975; AA.VV., 1975; GHIANI M., MASSACCI P., SATTA F., CURRELI L., 1975; CICCÙ R., DEL FÀ C., ALFANO G.B., CARBINI P., CURRELI L., SABA P., 1975; CARTA M., 1975). Pertanto, partendo da quei prodotti, sono state sperimentate varie tecniche, intese come processi di finitura, al fine di realizzare un concentrato di buona qualità in relazione sia alla complessità del minerale trattato sia al suo basso contenuto di fosfato sia alle sue caratteristiche mineralogiche e strutturali.

a) Il preconcentrato ottenuto con la sola macinazione selettiva, è costituito essenzialmente da ciottoli di fosfato di cui occorre provocare la rottura per liberare le pellets e successivamente concentrarle. Per realizzare ciò si può ricorrere all'azione specifica di un mulino a cilindri lisci, che determina da una parte la rottura dei ciottoli e dall'altra la formazione di un'aliquota limitata di fini.

Una serie di prove sistematiche, i cui risultati più significativi sono riassunti nella figura n. 14, hanno indicato che uno scartamento di 4 mm tra i cilindri del mulino, dà luogo, per le diverse granulometrie di alimentazione sperimentale, a prodotti finali pressocchè simili. In tali condizioni, il trattamento del preconcentrato — 30 + 4 mm (tabella n. 1) consente di recuperare un prodotto pari al 46,06 % in peso e titolante 20,86 % in P_2O_5 con un ricupero, sull'operazione, del 95,41 % e di rigettare uno sterile (— 0,15 mm) titolante 7,26 % in P_2O_5 .

Il tenore cresce di circa 1,5 punti, mentre il ricupero globale resta ancora elevato. La perdita di fosforo nei fini, a parte qualche pellets, è dovuta soprattutto al cemento legante le pellets.

Il preconcentrato così ottenuto può essere successivamente sottoposto ad un processo di macinazione selettiva secondaria, con le stesse modalità operative richiamate in precedenza, salvo l'eliminazione di una frazione sterile — 0,15 mm. In pratica si ottiene un prodotto al 24,06 % in P_2O_5 , con una resa in peso, riferita al grezzo, del 34,97 % con un rendimento dell'operazione dell'87,82 %; contemporaneamente si elimina uno sterile al 10,52 % in P_2O_5 . Il tenore

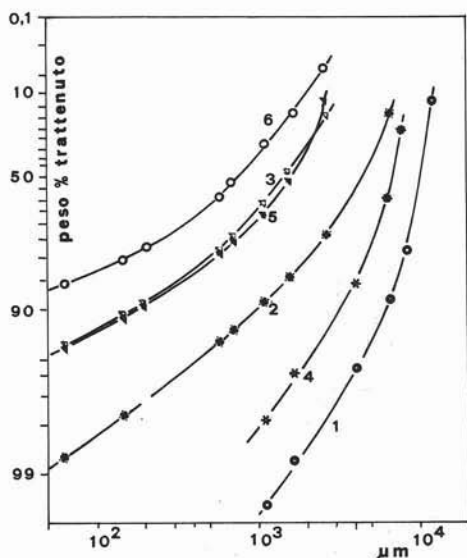


Fig. 14. — Macinazione selettiva con mulino a cilindri lisci. Analisi granulometrica dell'alimentazione e dei prodotti finali ottenuti in diverse condizioni operative: classe granulometrica +10 mm: T.V. (1); scartamento dei cilindri: 6 mm (2); scartamento dei cilindri: 4 mm (3). Classe granulometrica — 10 + 4 mm: T.V. (4); scartamento dei cilindri: 4 mm (5); scartamento dei cilindri: 2 mm (6).

crebbe di oltre 3 punti, mentre il recupero, pur registrando, rispetto alle operazioni precedenti, una certa flessione, resta ancora soddisfacente.

TABELLA 2

Comminuzione selettiva del grezzo frantumato in circuito aperto

Prodotti	Peso %	P ₂ O ₅ %	Ricuperi %
Preconcentrato	57,32	19,93	93,86
Sterile comminuzione	38,78	1,77	5,63
Sterile primario	3,90	1,61	0,51
Alimentazione	100,00	12,17	100,00

In definitiva, riassumendo in tabella n. 3 i risultati ottenuti, si può osservare che il preconcentrato titola 23,48 % in P₂O₅ con un recupero globale dell'81,13 % ed un rapporto di concentrazione, riferito all'alimentazione, di 1,93/1. La perdita di fosfato nello sterile è da imputare principalmente alla fase legante le pellets.

TABELLA 3

Macinazione selettiva primaria e secondaria del grezzo frantumato in circuito chiuso

Prodotti	Peso %	P ₂ O ₅ %	Ricuperi %
Preconcentrato	41,93	23,48	81,13
Sterile macin. second.	17,45	9,33	13,41
Sterile	40,62	1,63	5,46
Alimentazione	100,00	12,14	100,00

Naturalmente il tenore raggiunto non è sufficiente per la commercializzazione del prodotto ed occorre pertanto incrementarlo ulteriormente.

Un esame microscopico del preconcentrato ha mostrato che esso è costituito da ciottoli di fosfato ancora integri, con la presenza, in subordine, di pellets parzialmente o totalmente libere. È, pertanto, necessario procedere ad una maggiore liberazione delle pellets mediante, ad esempio, un'operazione di macinazione.

La maglia di liberazione ottimale, come indicano le dimensioni delle pellets e conferma lo studio microscopico, si aggira intorno a 0,15 mm. Una riduzione completa del preconcentrato sotto questa dimensione comporterebbe, tuttavia, la formazione di un'aliquota di finissimi troppo alta e conseguentemente una perdita di fosfato inaccettabile. Pertanto, occorre limitare la dimensione massima dei grani ad almeno 0,3 mm, granulometria per la quale il grado di liberazione è ancora soddisfacente. Il prodotto, macinato in circuito chiuso sotto 0,3 mm, è stato successivamente classificato per ciclonatura con dimensione di taglio (d_{50}) eguale a 0,04 mm. L'operazione consente, nel complesso, di recuperare un « under » al 25,20 % in P₂O₅ con una resa in peso, rispetto al grezzo, del 36,26 % e di rigettare uno sterile al 12,42 % in P₂O₅. Il processo, per il quale il recupero è del 92,84 %, dà luogo ad un ulteriore aumento del tenore di 1,5 punti.

Un'esame microscopico dell'« under » ha evidenziato una discreta liberazione

delle pellets, per quanto queste, per lo più, risultino circondate da una patina di ganga, che è necessario eliminare con un processo di « attrition ». L'operazione, protratta per 30 minuti, fornisce un concentrato avente un peso del 31,36 % sul totale, un tenore del 26,70 % con un ricupero del 91,93 %. Le perdite nello sterile diventano, come testimonia il suo tenore (13,62 % in P_2O_5), importanti e si devono imputare in parte all'eliminazione di alcune pellets; un'ulteriore macinazione del prodotto, pertanto, non sarebbe consigliabile.

Il trattamento globale del T.V. con lo schema descritto fornisce i risultati indicati nella tabella n. 4.

TABELLA 4

Macinazione selettiva ed « attrition » del grezzo frantumato in circuito chiuso

Prodotti	Peso %	P_2O_5 %	Ricupero %
Concentrato	31,36	26,70	69,19
Sterile "attrition"	10,57	13,62	11,90
Sterile macinazione	58,07	3,94	18,91
Alimentazione	100,00	12,10	100,00

Il ricupero globale del 69,19 % è più che accettabile in considerazione sia della composizione del grezzo, sia del suo tenore, sia delle sue caratteristiche meccanostutturali. Il tenore del concentrato pari a 58,35 % in $Ca_3(PO_4)_2$ è ai limiti di commercializzazione del prodotto tal quale, ma ancora valido per l'utilizzazione diretta in agricoltura. Un suo ulteriore incremento potrebbe essere tentato per altra via, così come la letteratura suggerisce (SAINT GUILHEM R., 1975; GHIANI M., MASSACCI P., SATTA F., CURRELI L., 1975; CICCÙ R., DEL FÀ C., ALFANO G.B., CARBINI P., CURRELI L., SABA P., 1975; CARTA M., 1975; AGUS M., GARBARINO C., ROSSI G., 1975); in particolare, ci siamo occupati della separazione magnetica e della calcinazione.

Prove di separazione magnetica, ad alta intensità di campo, effettuate per l'eliminazione delle frazioni glauconitiche presenti, non hanno fornito risultati soddisfacenti, soprattutto dal punto di vista rendimenti. In effetti, mentre il tenore del concentrato passa dal 26,70 % al 28,42 % in P_2O_5 , il rendimento dell'operazione raggiunge a stento il 50 %, per cui il ricupero globale diventa di circa il 35 %, valore del tutto inaccettabile.

L'eliminazione dell'acqua legata alla molecola di fosfato, mediante riscaldamento fino a 500° C, non dà luogo, in termini di tenore, a miglioramenti apprezzabili. In effetti, procedendo al riscaldamento del minerale secco in un forno statico per 15 minuti a temperatura prefissata, sono stati ottenuti i seguenti risultati:

200° C	perdita in peso 0,27 %; P_2O_5	26,77 %
300° C	perdita in peso 0,88 %; P_2O_5	26,94 %
400° C	perdita in peso 1,61 %; P_2O_5	27,14 %
500° C	perdita in peso 2,52 %; P_2O_5	27,39 %

Viceversa, una prova di calcinazione a 850° C ha dato luogo ad un prodotto al 32,69 % in P_2O_5 pari al 71,43 % in $Ca_3(PO_4)_2$.

b) Per il preconcentrato ottenuto con la comminuzione selettiva si potrebbe seguire la stessa strada indicata nel caso precedente. Abbiamo preferito sperimentare un processo alternativo che comporta la riduzione del minerale tutto al di sotto di 0,4 mm ed il trattamento successivo con la separazione elettrostatica in ciclone tribo-elettrico (CICCU R., DEL FÀ C., ALFANO G.B., CARBINI P., CURRELI L., SABA P., 1975).

TABELLA 5

Comminuzione selettiva e separazione elettrostatica del grezzo frantumato in circuito aperto

Prodotti	Peso %	P_2O_5 %	Ricuperi %
Concentrato	26,93	28,51	63,65
Sterile elettrostatico	30,39	11,97	30,16
Sterile comminuzione	42,68	1,75	6,19
Alimentazione	100,00	12,06	100,00

La riduzione del minerale sotto 0,4 mm e la successiva classificazione hanno consentito di eliminare una frazione di finissimi pari al 9,88 % in peso con un tenore del 7,81 % in P_2O_5 e di recuperare un « under » al 22,45 % in P_2O_5 , con una resa in peso del 47,44 % e con un ricupero dell'operazione del 93,24 %. In tal modo si raggiunge il duplice obiettivo di aumentare il tenore del prodotto da trattare successivamente e di eliminare le frazioni finissime che potrebbe produrre inconvenienti nel processo di separazione elettrostatica.

La separazione elettrostatica è stata effettuata secondo le modalità suggerite dalla letteratura (CICCU R., DEL FÀ C., ALFANO G.B., CARBINI P., CURRELI L., SABA P., 1975), ed in particolare è stato utilizzato un ciclone in acciaio « inox » per il caricamento triboelettrico delle particelle di minerale, la tensione agli elettrodi del separatore è stata fissata a 26 kV e la temperatura del forno rotante a 120° C; la separazione è stata effettuata con un ripasso del primo sterile al fine di incrementare il ricupero dell'operazione.

La tabella n. 5 indica i risultati globali del trattamento del T.V. con la comminuzione selettiva e la separazione elettrostatica. Da essa si rileva la possibilità di ottenere:

- un concentrato complessivo con un contenuto discreto di fosfato (62,29 % in $Ca_3(PO_4)_2$. Questo tenore rappresenta nel caso particolare un limite, in quanto ulteriori ripassi del prodotto, ripetutamente tentati in diverse condizioni operative, fanno aumentare il tenore di circa lo 0,5 % a prezzo però di un notevole sacrificio dei rendimenti (dell'ordine del 40-50 %);
- uno sterile a tenore elevato e ciò in conseguenza sia del processo di trattamento, sia del fatto che il legante le pellets è costituito da una fase fosfatizzata,

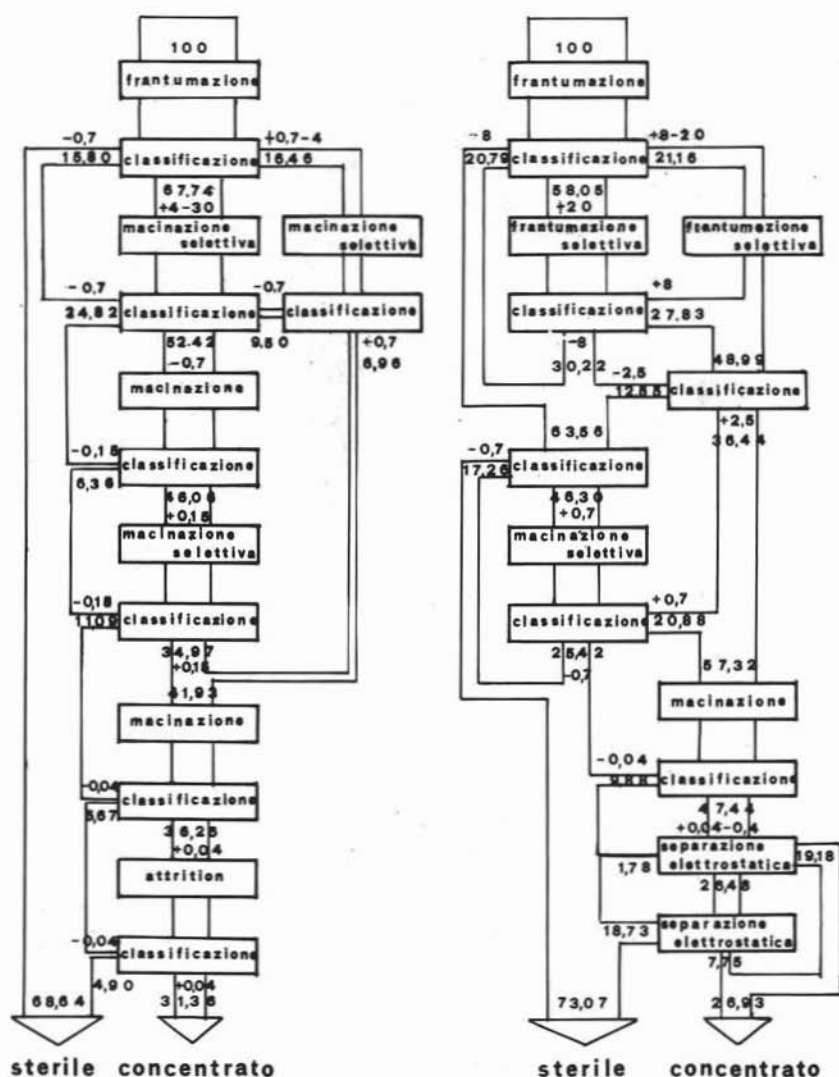


Fig. 15. — Diagrammi di trattamento del grezzo per macinazione selettiva e « attrition » (a sinistra) e per comminuzione selettiva e separazione elettrostatica (a destra). I limiti granulometrici delle diverse classi sono espressi in mm; le rese in peso in percentuale riferita al T.V.

sia in quanto la maglia di liberazione, come è stato in precedenza accennato, non è quella ideale.

In effetti, applicando la separazione elettrostatica al prodotto finale ottenuto nel caso precedente (concentrato al 26,70 % in P_2O_5), le cui caratteristiche sono più favorevoli a questo tipo di trattamento sia per la dimensione massima dei grani che era di 0,3 mm, sia dal punto di vista mineralogico a causa dell'eliminazione di gran parte delle spalmature di sterile esistenti sulle pellets, non è

azzardato prevedere un incremento di tenore rispetto all'alimentazione di almeno il 15 % contro il 25 % circa realizzato nel caso concreto testè descritto; di conseguenza il tenore finale dovrebbe essere del 30-31 % in P_2O_5 (65-67 % in $Ca_3(PO_4)_2$). Ipotizzando un rendimento dell'operazione dell'80 %, il ricupero globale del trattamento sarebbe del 55-60 % contro il 63,65 % realizzato in questo caso.

La figura n. 15 indica, sotto forma di diagrammi di flusso, le diverse fasi del processo di trattamento del grezzo per macinazione selettiva ed « attrition » e per comminuzione selettiva e separazione elettrostatica.

Conclusioni

Le diverse soluzioni proposte per il trattamento del grezzo fosfatico di Leuca indicano la possibilità di ottenere concentrati a tenori compresi tra il 59 ed il 72 % in $Ca_3(PO_4)_2$ a seconda delle tecniche utilizzate.

Il significato di questi risultati è costituito dal fatto che è possibile trattare, con buoni ricuperi, minerali fosfatici a ganga carbonatica, poveri e mineralogicamente complessi, con schemi abbastanza semplici ed in taluni casi nemmeno troppo onerosi.

Il risultato ha, naturalmente, una validità per tutti quei grezzi di caratteristiche mineralogiche e mecano-strutturali simili al nostro, il cui sfruttamento, attualmente, non è in atto e che, comunque, può costituire una riserva strategica da non trascurare.

Per il nostro caso ed in particolare per l'affioramento campionato valgono le considerazioni svolte nell'introduzione circa l'evidente incoltivabilità del giacimento lì esistente e ricadente, nel tratto campionato, in zona in parte residenziale e per il resto interessata da importanti culture agricole. Tuttavia è da segnalare che l'orizzonte fosfatico si estende ben oltre la zona dell'affioramento; e questo sia detto senza voler sottolineare possibilità industriali allo stato attuale inesistenti.

Ringraziamenti. — Gli Autori desiderano manifestare la più viva riconoscenza al Prof. MARIO CARTA per i numerosi suggerimenti, le fruttuose discussioni ed il costante incoraggiamento nell'impostazione e nell'esecuzione della presente ricerca.

BIBLIOGRAFIA

- AGUS M., ALFANO G. (1977) - *Studio minero-petrografico e delle possibilità di valorizzazione di un minerale fosfatico della Puglia*. Atti della Fac. Ing. Univ., Cagliari, 8, I, 77-98.
- AGUS M., GARBARINO C., ROSSI G. (1975) - *Etudes photomicrographiques et microélectroniques de quelques minerais de phosphate*. Seminar on beneficiation on lean phosphates with carbonate gangue. Cagliari, 23-24 aprile 1975, 101-123.
- BALENZANO F., DELL'ANNA L., DI PIERRO M. (1974) - *Ricerche mineralogiche su alcuni fosfati rinvenuti nelle grotte di Castellana (Bari): strengite alluminifera, vivianite, taranakite, brushite e idrossiapatite*. Rend. Soc. Ital. Miner. Petr., 30, II, 543-573.

- BALENZANO F., DELL'ANNA L., DI PIERRO M. (1974) - *Un nuovo fosfato acido idrato di Al e $KH_2K_2Al_2(PO_4)_3 \cdot 13 H_2O$ nelle grotte di Castellana (Bari)*. Rend. Soc. Ital. Miner. Petr., 30, II, 575-577.
- CARTA M. (1975) - *Considerations sur la valorisation et l'utilisation integrales des gisements et des mineraux phosphates pauvres et a gangue carbonatée*. Seminar on beneficiation on lean phosphates with carbonate gangue. Cagliari, 23-24 aprile 1975, 289-299.
- CICCU R., DEL FÀ C., ALFANO G., CARBINI P., CURRELI L., SABA P. (1975) - *Some tests of electrostatic separation applied to phosphates with carbonate gangue*. Seminar on beneficiation on lean phosphates with carbonate gangue. Cagliari, 23-24 aprile 1975, 125-137.
- CONTINI E. (1957) - *Le fosforiti italiane*. L'Ind. Min., 5, 1957.
- DELL'ANNA L. (1964) - *La glauconite nei calcari cretacei della penisola Salentina*. Per. Mineral., 33, 521-549.
- DELL'ANNA L. (1966) - *La glauconite nei sedimenti calcarei della penisola Salentina (Puglia)*. Per. Mineral., 35, I, 273-314.
- GHIANI M., MASSACCI P., SATTA F., CURRELI L. (1975) - *Contribution à la separation par flottation des mineraux phosphates à gangue carbonatée*. Seminar on beneficiation on lean phosphates with carbonate gangue. Cagliari, 23-24 aprile 1974, 157-165.
- MARTELLI A. (1931) - *Sui fosfati del Leccese*. Boll. Soc. Geol. Ital., 50, II, 171-188.
- MARTINIS B. (1969) - *Depositi oolitici nelle calcareniti di Leuca (Salento)*. Acc. Naz. Lincei, Rend. Cl. Sc. Fis. Mat., 47, 348-352.
- MARTINIS B. (1970) - *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia. Foglio 223 - Capo S. Maria di Leuca*.
- MERLA G. (1945) - *Origine dei conglomerati fosfatici di S. Maria di Leuca*. Boll. Soc. Geol. Ital., 64, 39-40.
- MINISTERO PER L'INDUSTRIA, COMMERCIO E ARTIGIANATO (1974) - *Appunti per la Relazione Generale Mineraria*.
- SAINT GUILHEM R. (1975) - *Situation actuelle et possibilités générales de la valorisation des mineraux phosphatés à gangue carbonatée*. Seminar on beneficiation on lean phosphates with carbonate gangue. Cagliari, 23-24 aprile 1975, 3-15.
- SLANSKY M. (1980) - *Géologie des phosphates sédimentaires*. Mémoire du B.R.G.M., n. 114.
- SOC. AN. SODEREC (1969) - *Procédé d'enrichissement de mineraux de phosphate calcique*. Brevet d'invention.
- TARULLI G., MARCUCCI A. (1928) - *Minerali fosfatici della provincia di Lecce*. Ann. Chim. Appl., 18, I, 40-46.
- TRIPLEHORN D.M. (1966) - *Morphology, internal structure and origin of glauconite pellets*. Sedimentology, 6, 247-266.