

Depósitos de minerales de hierro en aguas de manantiales

M.T. BARRAL, M. ARIAS, R. PÉREZ & F.E. GUITIÁN

*Departamento de Edafología e Química Agrícola. Facultad de Farmacia
Universidade de Santiago. 15706 Santiago de Compostela*

(Recibido, marzo de 1995. Aceptado, octubre de 1995)

Resumen

BARRAL, M.T., ARIAS, M., PÉREZ, R. & GUITIÁN, F.E. (1996). Depósitos de minerales de hierro en aguas de manantiales. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, 6: 69-81

Diversos tipos de concentraciones ferruginosas aparecen asociadas a surgencias de aguas ricas en hierro en la ladera SW del Monte Marco da Curra (Monfero, A Coruña). De acuerdo con las características físico-químicas de estas aguas, en ellas debe producirse, al menos en algún período del año, la precipitación de formas de hierro de bajo grado de cristalinidad, lo que concuerda con la frecuente observación de unos precipitados gelatinosos de color pardo anaranjado, constituidos por materia orgánica y óxidos hidratados de hierro de baja cristalinidad, de tipo ferrihidrita o protoferrihidrita. Otro tipo de precipitados forman costras en los lechos de los arroyos e impregnaciones en taludes; están constituidos mayoritariamente por óxidos de hierro cristalinos, fundamentalmente goethita, y en algunas muestras también hematites. Se discute la formación de estos óxidos cristalinos, teniendo como posible precursora a la ferrihidrita; la transformación de ferrihidrita en goethita solo puede ocurrir previa disolución y posterior reprecipitación, mientras que la evolución hacia hematites se produce dentro del estado sólido. Esta última transformación, que parece ser poco frecuente en medios templado húmedos ricos en materia orgánica, puede estar en este caso favorecida por la desecación que sufren los precipitados amorfos expuestos al aire en los períodos de estiaje.

Palabras clave: Hierro, ferrihidrita, óxidos cristalinos de hierro, aguas minerales.

Abstract

BARRAL, M.T., ARIAS, M., PÉREZ, R. & GUITIÁN, F.E. (1996). Deposits of iron minerals from springs. *Nova Acta Científica Compostelana (Biología)*, 6: 69-81

Various types of ferruginous deposits occur in association with Fe rich springs in the SW slope of Monte Marco da Curra (Monfero, A Coruña). Water analyses suggest that an iron oxide of low crystallinity could precipitate in some periods of the year. This prediction is in accordance with the common occurrence of ochreous gel-like precipitates consisting of poorly crystalline hydrated oxides, ferrihydrite or its precursor protoferrihydrite, and organic matter. Other deposits that form crusts in spring beds or in talus are mostly formed by crystalline iron oxides, mainly goethite and sometimes also hematite. Both oxides could originate from ferrihydrite, either by a dissolution-reprecipitation mechanism when goethite forms, or by a solid state transformation when ferrihydrite evolves to hematite. This latter type of evolution seems not to be frequent in temperate humid environments rich in organic matter, but it could be favoured by the rapid drying of the amorphous precipitates exposed to the air during low water periods.

Key words: Iron, ferrihydrite, crystalline iron oxides, springs.

INTRODUCCIÓN

En los depósitos de minerales secundarios formados en cursos de agua se presentan a menudo muestras relativamente puras, en las que resulta más fácil conocer la estructura y la composición del mineral. Los precipitados de hierro formados en estas condiciones frecuentemente están constituidos por ferrihidrita, un óxido de hierro de baja cristalinidad para el que se ha propuesto la fórmula $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Este mineral ha sido citado en aguas de manantiales en volcanes andesíticos (HENMI *et al.*, 1980; CHILDS *et al.*, 1982), donde precipita por oxidación aérea de hierro ferroso derivado de la alteración del material volcánico; la ferrihidrita silíceo se forma por oxidación de aguas subterráneas en Finlandia (CARLSON & SCHWERTMANN, 1981); así mismo, se ha identificado en horizontes plácicos (CAMPBELL & SCHWERTMANN, 1984) en suelos formados sobre cenizas volcánicas (PARFITT *et al.*, 1988; CHILDS *et al.*, 1991) y en arenas cuaternarias cementadas (ROSS *et al.*, 1989). En Galicia, GARCÍA-RODEJA *et al.* (1982) han encontrado ferrihidrita de baja cristalinidad como principal constituyente de precipitados ferruginosos formados a partir de aguas ricas en hierro; así mismo, este mineral parece ser común en diversas acumulaciones de hierro de suelos y sedimentos de Galicia como orlas, placas y concreciones (BARRAL, 1988), si bien su presencia se deduce más bien de datos químicos (elevada solubilidad del hierro en oxalato) que de su identificación mineralógica, que resulta difícil cuando este óxido coexiste con otros minerales.

La ferrihidrita es termodinámicamente inestable y con el tiempo se convierte en otros óxidos de hierro estables, normalmente en goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) cuando el clima es húmedo y templado o frío. Los precipitados recientes en surgencias de aguas frías estudiadas por CARLSON *et al.* (1980) en Finlandia contenían ferrihidrita, frecuentemente asociada con cantidades menores de goethita; otros precipitados que impregnaban arenas y gravas de sedimentos glaciofluviales presentaban goethita y lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$), si bien algunas de las muestras contenían

ferroxihita ($\delta\text{-FeOOH}$), un mineral de hierro de baja cristalinidad que se diferencia de la ferrihidrita por su menor solubilidad en oxalato y, en las muestras más ordenadas, por el patrón de difracción de RX.

En este trabajo se analizan química y mineralógicamente distintos tipos de precipitados ferruginosos, de diversa composición y grado de cristalinidad, que aparecen asociados a surgencias de aguas ricas en hierro, y se discuten las posibles vías de evolución de los óxidos de hierro en estas condiciones ambientales.

MATERIAL Y MÉTODOS

Los precipitados fueron recogidos en la ladera SW del Monte Marco da Curra (Monfero, A Coruña, $43^\circ 20' \text{N} - 7^\circ 53' \text{W}$) a una altitud entre 575 y 700 m. Basándonos en los datos de las estaciones meteorológicas más próximas (A Capela (387 m) y Fraga Vella (710 m)), la precipitación anual se puede estimar en unos 1800-1900 mm y la temperatura media se encuentra dentro del intervalo $10\text{-}13^\circ\text{C}$. El material geológico es una filita del Ordovícico, constituida mayoritariamente por clorita y moscovita, que presenta abundantes filoncillos de cuarzo y algunas concentraciones locales de hierro.

Los suelos de la zona tienen elevados contenidos de materia orgánica (entre un 12 y 16%), pH ácido (entre 4.5 y 5.5), textura franco-arcillosa a franca, con moderada permeabilidad al agua y profundidad variable según la pendiente. La vegetación natural de tojo y retama ha sido eliminada por quemado para implantar un pasto de gramíneas que es utilizado por ganado bovino y ovino.

En la ladera existen abundantes surgencias de agua relacionadas con una intensa fracturación, que propician la aparición local de zonas hidromorfas y dan lugar a pequeños cursos de agua que en unos casos son de caudal regular, mientras que en otros son readsorbidos a poca distancia del afloramiento. Aunque estas surgencias permanecen durante el período de estiaje, disminuyen apreciablemente su caudal,

quedando reducidas en algunos casos a unas pequeñas acumulaciones de agua en las proximidades del punto de emergencia. En estos cursos de agua se forman precipitados gelatinosos de color pardo anaranjado y aparecen también costras más endurecidas que cementan el suelo o la roca sobre los que discurre el agua.

Se tomó una muestra representativa de precipitados esponjosos y diez muestras de las impregnaciones ferruginosas más consistentes procedentes de varias surgencias. La primera se liofilizó y las segundas se secaron al aire. En las muestras se realizaron las siguientes determinaciones: carbono total en autoanализador CHN; nitrógeno total por el método Kjeldahl modificado (GUITIÁN & CARBALLAS, 1976), hierro total por fluorescencia de RX; extracciones selectivas de Fe y Al con ditionito-citrato-bicarbonato (MEHRA & JACKSON, 1960), oxálico-oxalato durante 4 h en oscuridad (MCKEAGUE & DAY, 1966; SCHWERTMANN, 1964) y pirofosfato sódico (MCKEAGUE, 1967). En el precipitado esponjoso se efectuaron también extracciones con tetraborato de sodio (BRUCKERT & SOUCHIER, 1975), carbonato-bicarbonato de sodio (JEANROY, 1983) y EDTA-Na₄ (BORGGAARD, 1976), además de otras determinaciones, como el test del NaF (FIELDES & PERROTT, 1966) y estimación de la superficie específica por adsorción de EGME (HEILMAN *et al.*, 1965).

La caracterización mineralógica se efectuó mediante difracción de RX, análisis térmico diferencial (ATD) y espectroscopía IR, complementada con la observación de algunas muestras al microscopio electrónico de barrido.

Los análisis de aguas incluyeron la determinación simultánea en el campo del pH y Eh, conductividad eléctrica, hierro ferroso disuelto cuantificado por colorimetría con 2-2' bipyridina (VIZIER, 1969) y Fe total mediante espectrofotometría de absorción atómica de la muestra filtrada a 0.45 µm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características físico-químicas de las aguas

A partir de las medidas de Eh, pH, actividad de Fe(II) y fuerza iónica, realizadas en varias de estas surgencias, se ha calculado la estabilidad termodinámica aparente (pQ) (WHITTEMORE & LANGMUIR, 1975) de las formas de hierro que se encontrarían en equilibrio en estas aguas, obteniéndose valores próximos a 37 (Tabla I).

Comparando estos valores con los pK de diferentes óxidos de hierro (Tabla II) se deduce que, teóricamente, estas aguas o bien están en equilibrio con formas de hierro de bajo grado de cristalinidad, o bien en ellas se está produciendo su precipitación, según el afloramiento y época del año.

Precipitados de baja cristalinidad

Coincidiendo con esta predicción, es frecuente observar en los pequeños cursos de agua de la zona unos precipitados esponjosos de color pardo anaranjado (5YR 4/6), que al secarse se oscurecen (7.5YR 4/4) y reducen considerablemente su volumen, transformándose en un material pulverulento. Examinando la muestra fresca al microscopio óptico se distinguen unas pequeñas partículas rojo-anaranjadas e isótropas, que pueden aparecer agregadas y que están inmersas en un gel transparente e incoloro. No se distinguen estructuras vegetales, pero ocasionalmente se encuentran diatomeas y nematodos. Observando estos precipitados con microscopio electrónico se distinguen abundantes formas esféricas (Fig. 1) que, analizadas con microsonda electrónica, aparecen constituídas mayoritariamente por hierro (72% Fe₂O₃) y en menor cantidad por silicio (16% SiO₂) y aluminio (12% Al₂O₃). Se observan también algunas formas irregulares agregadas y minerales micáceos incluidos en el precipitado.

TABLA I. Condiciones químico-físicas de las aguas, y estabilidad termodinámica aparente (pQ) de la forma de Fe en equilibrio

Muestra	Mes	Eh mV	pH	Fe _{II} mg l ⁻¹	Fe _I mg l ⁻¹	conductividad eléctrica (25°C) μs cm ⁻¹	PQ*(25°C)	
							a	b
1	Enero	550	4.5	2.1	4.1	121.7	37.6	37.3
2	Enero	350	5.5	2.5	5.4	121.7	38.1	37.8
3	Enero	400	5.1	8.0	8.2	215.9	39.9	39.6
4	Junio	408	5.1	13.0	-	140.6	37.2	37.0

$$pQ^* = -\log\{(Fe^{+3})(OH^{-})^3\}$$

$$pQ = \{(E_0 - Eh)/1,9842 \times 10^{-4}T\} - \log(Fe^{+2}) - 3(\log Kw + pH) \quad (\text{WHITTEMORE \& LANGMUIR, 1975}).$$

a = calculado para 5°C (Enero) o 10°C (Junio); b = calculado para 10°C (Enero) o 15°C (Junio).

TABLA II. pK de los óxidos de hierro más comunes en sistemas superficiales (LANGMUIR, 1969)

Oxidos de hierro	pK	
	1	2
Fe amorfo	37.1 ± 0.6	39.3
Goethita	39.7	41.2±0.4
Hematites	40.8	41.9±0.4

1: precipitados recientes. 2: material envejecido o forma más estable.

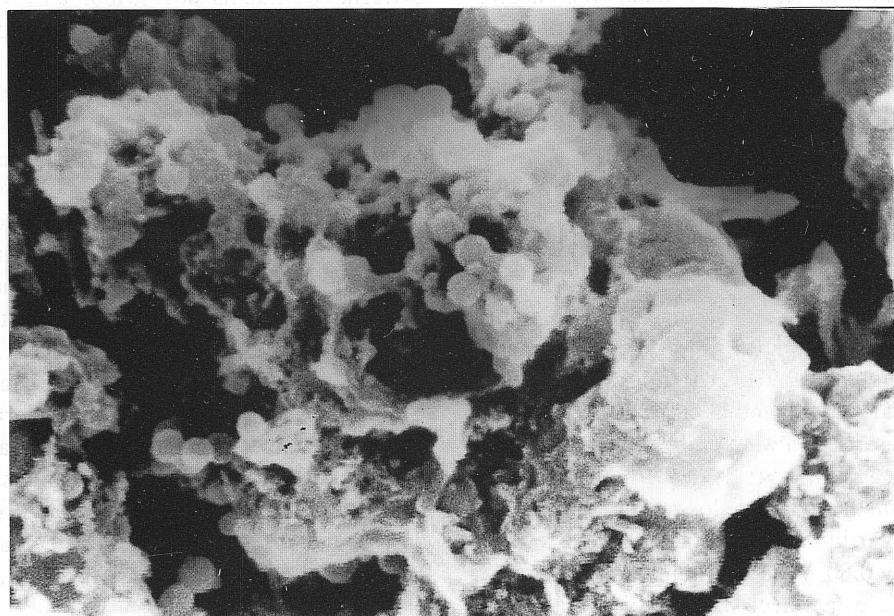


Fig. 1. Aspecto al microscopio electrónico de barrido de un precipitado no cristalino (x10.000).

TABLA III. Composición del precipitado no cristalino expresado en %, excepto cuando se indican $\mu\text{g g}^{-1}$

M.O.	C_t	C_p	C_{tb}	C_c	N	C/N		
33.07	19.18	6.27	1.28	3.14	0.67	29		
Fe_t	Fe_d	Fe_o	Fe_p	$Fe_{e(1)}$	$Fe_{e(2)}$	$Fe_{tb}(\mu\text{g g}^{-1})$	$Fe_c(\mu\text{g g}^{-1})$	
38.50	29.83	28.33	3.36	2.10	4.39	420	800	
Fe_d/Fe_t		Fe_o/Fe_d		Fe_p/C_p		Fe_{tb}/C_{tb}		Fe_c/C_c
0.77		0.95		0.54		0.03		0.02
Al_d	Al_o	Al_p	$Al_{e(1)}$	$Al_{e(2)}$	$Al_{tb}(\mu\text{g g}^{-1})$	$Al_c(\mu\text{g g}^{-1})$	Si_d	Si_o
0.31	0	0.05	0.01	0.04	320	150	0.22	0

t = total; d = extraíble con ditionito-citrato-bicarbonato sódicos; o = oxalato amónico ácido (pH 3, 4 h en oscuridad); p = pirofosfato sódico; tb = tetraborato sódico; c = carbonato-bicarbonato sódicos; e = EDTA- Na_4 ; extracción 3 semanas (1), 3 meses (2).

Los datos analíticos de estos precipitados se recogen en la Tabla III. Sus constituyentes principales son hierro y materia orgánica; ésta presenta una elevada relación C/N y sólo se solubiliza parcialmente al extraer los metales por medio de pirofosfato, carbonato y tetraborato, siguiendo este orden decreciente de extractabilidad. Ello parece indicar que sólo una pequeña parte de la materia orgánica (alrededor del 30%) está formando algún tipo de complejo con metales, predominando los de menor movilidad, que suelen ser los de mayor carga metálica.

El hierro presenta una solubilidad muy similar en ditionito y en oxálico ($Fe_o/Fe_d = 0.95$), lo que se suele atribuir a la presencia de formas de hierro de bajo grado de orden. El mineral de hierro de baja cristalinidad más común en ambientes naturales parece ser el óxido hidratado ferrihidrita ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) o algún precursor aún menos ordenado, como la protoferrihidrita. Diversos autores (SCHWERTMANN & FISCHER, 1973; CARLSON & SCHWERTMANN, 1981, entre otros) consideran como uno de los rasgos característicos de la ferrihidrita una relación Fe_o/Fe_d elevada, entre 0.80 y 0.97, mientras que para la ferroxihita esta relación sería próxima a 0.5 (CARLSON & SCHWERTMANN, 1980).

Los extractantes que se consideran selectivos para las formas de hierro asociadas a materia orgánica (pirofosfato, tetraborato, carbonato) son en este caso poco eficaces. Además, es relativamente más abundante la fracción extraíble con pirofosfato y no soluble en los otros dos extractantes, que ha sido atribuida a complejos de adsorción hierro-materia orgánica o complejos hidroxiférricos en los que predomina la parte mineral (JEANROY, 1983); también hay que tener en cuenta que partículas finas de óxido pueden ser peptizadas por el pirofosfato en presencia de materia orgánica, pudiendo fijarse en la superficie de los minerales de hierro (MADEIRA & JEANROY, 1983). La naturaleza fundamentalmente mineral de esta forma de hierro (aunque pueda estar asociada superficialmente a la materia orgánica) parece confirmarse por la similar solubilidad del precipitado en pirofosfato y en EDTA- Na_4 ; este último es considerado un extractante selectivo de las formas amorfas inorgánicas de hierro. Los bajos valores de hierro extraíble en carbonato confirman la escasez de auténticos quelatos que se caracterizarían por el predominio de los ligandos orgánicos sobre el metal.

El precipitado posee una elevada superficie específica ($167 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), si bien es algo menor que

los valores que se citan para la ferrihidrita, lo que podría deberse a la adsorción de materia orgánica. Según SCHWERTMANN & FISCHER (1973) la superficie específica de este mineral se relaciona directamente con el contenido de hierro e inversamente con el de materia orgánica, que actuaría como floculante. La reactividad al NaF es negativa, tal como ha sido señalado por GARCÍA-RODEJA *et al.* (1982) para precipitados de similar naturaleza y como parece ser el comportamiento común de las formas no cristalinas de hierro (GARCÍA-RODEJA, 1983).

El difractograma de RX de la muestra sin tratamiento previo presenta un perfil con pocos accidentes, a excepción de las impurezas de tipo mica incluídas en el precipitado (Fig. 2A). Un tratamiento con H_2O_2 permite distinguir unas reflexiones a 2.5, 2.2 y 1.5 Å, propias de la ferrihidrita, si bien no se aprecian otras a 1.9 y 1.7 Å que presentan las formas más ordenadas de este mineral. Puesto que la protoferrihidrita sólo presenta dos reflexiones a 2.5 y 1.5 Å, los precipitados estudiados parecen ser formas intermedias en la evolución de protoferrihidrita a ferrihidrita propiamente dicha.

El diagrama de ATD de la muestra natural calentada en atmósfera de aire presenta un endotérmico alrededor de 100°C, producido por la deshidratación de la muestra, que da paso a un importante exotermo que se mantiene hasta unos 350°C, que se atribuye a la combustión de la materia orgánica presente en la muestra. Cuando ésta se elimina previamente con H_2O_2 se puede distinguir (Fig. 2B) un efecto exotermo con máximo a 258°C que MCKENZIE (1972) atribuyó a la formación de hematites por coalescencia de una «protohematites» preexistente (uno de los nombres con los que se ha designado a los materiales de tipo ferrihidrita).

Con espectroscopía IR (Fig. 2C) los precipitados presentan algunas bandas amplias de máximos poco definidos; la que se produce a 3400 cm^{-1} es debida a moléculas de agua; la de 1600 cm^{-1} al agua y a compuestos orgánicos; el efecto a 1400 cm^{-1} se debe a grupos -COO-; el de 1030 cm^{-1} es producido por los enlaces Si-O, que han de ser atribuídos fundamentalmente a impurezas

silicatadas, puesto que los bajos valores de silicio soluble en oxálico no indican ninguna adsorción importante de sílice sobre los óxidos de hierro; finalmente, a 475 cm^{-1} aparece otra banda ancha que parece ser un efecto característico de los compuestos amorfos inorgánicos de hierro (IWASA, 1965), que permite distinguirlos de los complejos organo-metálicos, con los que sin embargo comparten las bandas a 3400, 1600 y 1400 cm^{-1} (KODAMA & SCHNITZER, 1977).

Precipitados cristalinos

Se encuentran formando costras en los lechos de pequeños arroyos e impregnaciones en taludes por donde temporalmente discurre el agua. Su contenido en hierro total (Tabla IV) es muy variable (de 8.5 a 56%), prácticamente en su totalidad es soluble en ditionito, tratándose por lo tanto de una forma de hierro «libre», es decir, que no forma parte de la estructura de silicatos. De su baja solubilidad en oxalato se deduce que la fracción hierro amorfo inorgánico es en general escasa, siendo también prácticamente inexistente la fracción ligada a la materia orgánica (Fe_p), lo que concuerda con los bajos valores tanto de carbono total como del extraíble con pirofosfato. El aspecto al microscopio electrónico de barrido de dos de estos precipitados se puede observar en las Figs. 3 y 4.

Estos precipitados, por lo tanto, están constituídos mayoritariamente por óxidos de hierro cristalinos. De acuerdo con los análisis mineralógicos (Tabla V) el mineral más abundante es la goethita, que se identifica por sus picos de difracción a 4.18, 2.69, 2.50 y 2.45 Å, bandas de absorción en IR a 800 y 900 cm^{-1} y efecto endotérmico en ATD entre 279 y 300°C. Este mineral se presenta en cristales medianamente desarrollados y de tendencia isodiamétrica (Tabla VI); con un porcentaje de sustitución aluminosa que varía entre 1.7 y 7.6% molar, cuando se estima a partir del desplazamiento de las líneas de difracción de RX (SCHULZE, 1984); si el cálculo se basa en la solubilidad diferencial del aluminio en ditionito y en oxálico (GUILLET & JEANROY, 1985) se obtienen valores similares de

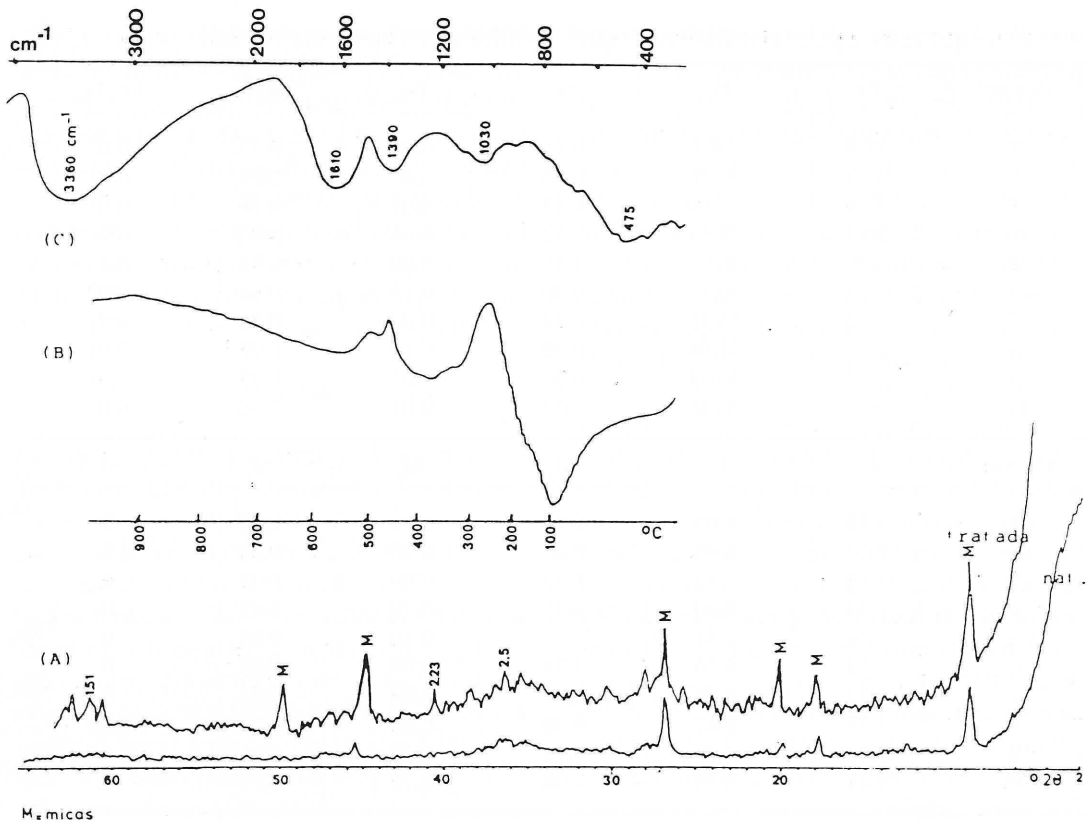


Fig.2. Análisis mineralógicos de un precipitado de baja cristalinidad. (A) Difractograma de RX de la muestra natural y tratada con H_2O_2 . (B) Diagrama de ATD de un precipitado tratado con H_2O_2 . (C) Espectro IR de muestra natural.

sustitución para las muestras en las que se han podido aplicar ambos procedimientos (Tabla VII).

En algunas muestras la goethita coexiste con hematitas de elevada cristalinidad (Tabla VIII), que es responsable de su tonalidad más rojiza (índice RR más elevado) y se distingue de la goethita por sus picos de difracción a 3.69 y 2.52 Å, y por una banda de absorción en IR a 545-560 cm^{-1} . La lepidocrocita sólo se identificó en uno de los precipitados en cantidades traza.

Propuesta sobre la génesis de los óxidos de hierro

Consideramos que el estudio de estos depósitos es interesante para identificar la evolución

de los óxidos de hierro. La evolución parece ocurrir con rapidez siguiendo las variaciones de las condiciones ambientales, especialmente las microclimáticas, a las que estos precipitados superficiales se hayan expuestos.

A continuación se expone la génesis más probable de los óxidos de hierro de estos depósitos, en base al esquema de evolución propuesto por SCHWERTMANN (1985) y que según este autor es adecuado para explicar su distribución en los suelos (Fig. 5).

a) Génesis de la ferrihidrita

Al producirse la oxidación del hierro éste puede precipitar bien como ferrihidrita o como goethita, según se sobrepase el producto de

TABLA IV. Concentración de los precipitados de mayor cristalinidad, expresada en porcentaje

Muestra	Fe _t	Fe _d	Fe _o	Fe _p	Fe _d /Fe _t	Fe _o /Fe _d
1	17.5	16.3	0.46	0.00	0.93	0.03
2	38.4	38.08	0.40	0.00	0.99	0.01
3	55.6	55.00	0.47	0.01	0.99	0.01
4	20.5	18.55	0.22	0.01	0.90	0.01
5	8.5	6.88	1.58	0.09	0.81	0.23
6	42.5	40.95	0.90	0.13	0.96	0.02
7	36.5	35.75	0.24	0.00	0.98	0.01
8	43.0	41.04	0.30	0.10	0.95	0.01
9	39.3	36.65	0.50	0.05	0.93	0.01
11	56.6	56.45	1.63	0.01	1.00	0.03

Muestra	C _t	C _p	Al _d	Al _o	Al _p	Si _o
1	1.86	0.82	0.85	0.00	0.00	0
2	1.62	0.55	0.66	0.10	0.01	0
3	1.19	0.52	0.42	0.00	0.01	0
4	1.43	0.00	0.40	0.10	0.02	0
5	2.08	1.31	-	0.10	0.05	0
6	2.08	0.26	1.75	0.00	0.05	0
7	1.71	0.27	0.65	0.20	0.01	0
8	1.51	0.42	0.30	0.20	0.02	0.06
9	2.81	0.27	0.95	0.10	0.06	0
11	1.41	0.55	1.08	0.15	0.01	0

TABLA V. Variación del color (según código Munsell) e índice de rojez (RR) (según TORRENT *et al.*, 1980) de las muestras en función del mineral predominante

Muestra	Min. Fe	Color	RR
1	G	5YR 5/8	8
2	G=H	5YR 4/6	7.5
3	G>H	2.5YR 4/6	11.2
4	G<H	2,5YR 3/6	15
5	L(Tr)	2.5Y 5/4	0
6	G	7.5YR 5/8	4
7	G	10YR 5/8	0
8	G	7.5YR 5/8	4
9	G=H	2.5YR 4/6	11.2
11	G>H	2.5YR 4/6	11.2

G = Goethita; H = Hematites; L = Lepidocrocita; Tr.= Trazas.

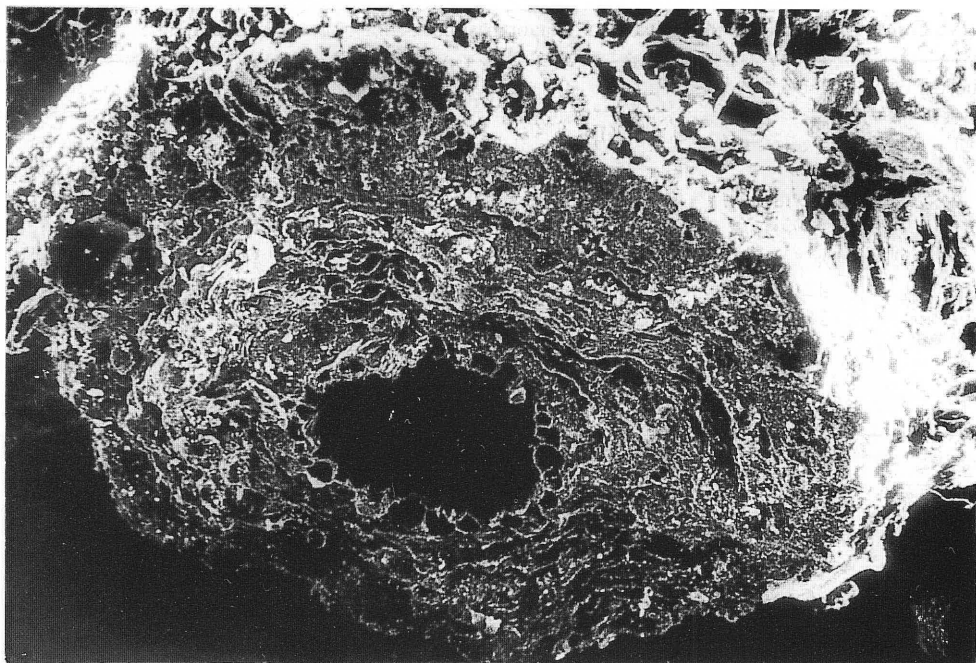


Fig. 3. Cristales de goethita sobre granos minerales (impregnaciones en taludes) (x1500).

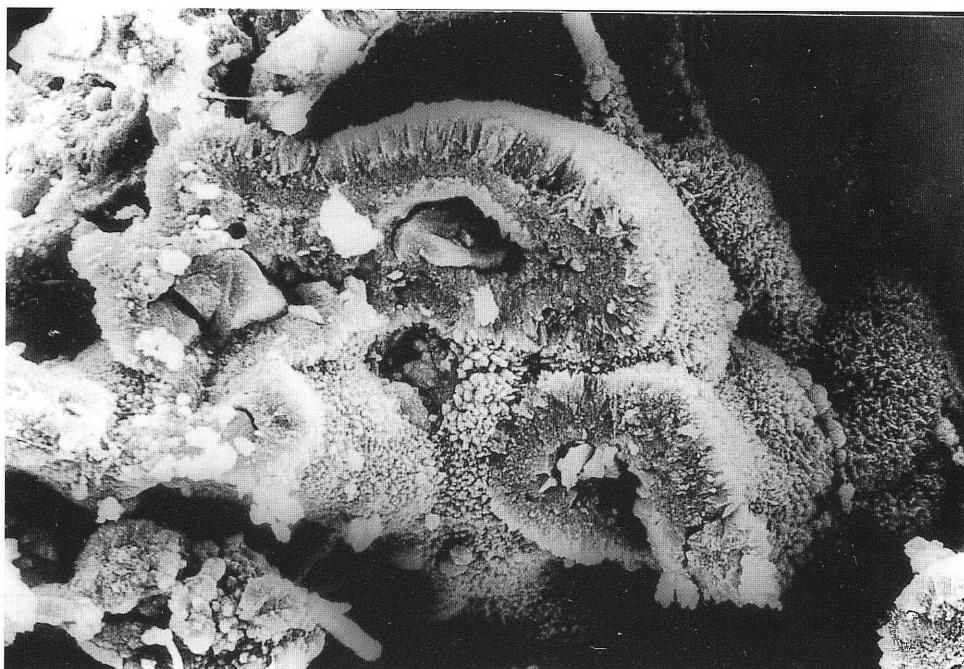


Fig. 4. Precipitados de hierro concéntricos alrededor de una estructura vegetal (x150).

TABLA VI. Tamaño medio de cristal (MCD nm) de goethita en dirección perpendicular a los planos (111), (110) y (130), y área superficial (AS) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) calculada a partir de la anchura a media altura de la reflexión (111), corregido el ensanchamiento experimental

Muestra	MCD ₁₁₁	MCD ₁₁₀	MCD _{130*}	AS
1	37	27	34	44.1
2	37	45	64	44.1
3	31	30	46	52.5
4	67	40	42	23.0
6	20	28	25	86.3
7	41	37	42	39.9
8	36	23	57	46.2
9	37	58	60	44.1
11	48	24	40	33.5

* Línea común con hematites.

TABLA VII. Sustitución de Fe/Al en goethita, estimada a partir de extracciones selectivas sobre la muestra completa (química) y por desplazamiento de las líneas de difracción de RX de la goethita (DRX)

Muestra	Sustitución de Al (% molar de Al)	
	Química	DRX (Goethita)
1	10.0	7.6
2	3.0	2.6
3	1.6	1.7
4	3.3	-
6	8.3	7.1
7	3.1	2.2
8	0.5	-
9	5.2	4.4
11	5.7	5.1

TABLA VIII. Tamaño medio de cristal de hematites (nm)

Muestra	MCD ₁₁₀
1	362
2	362
3	127
4	362
9	181
11	77

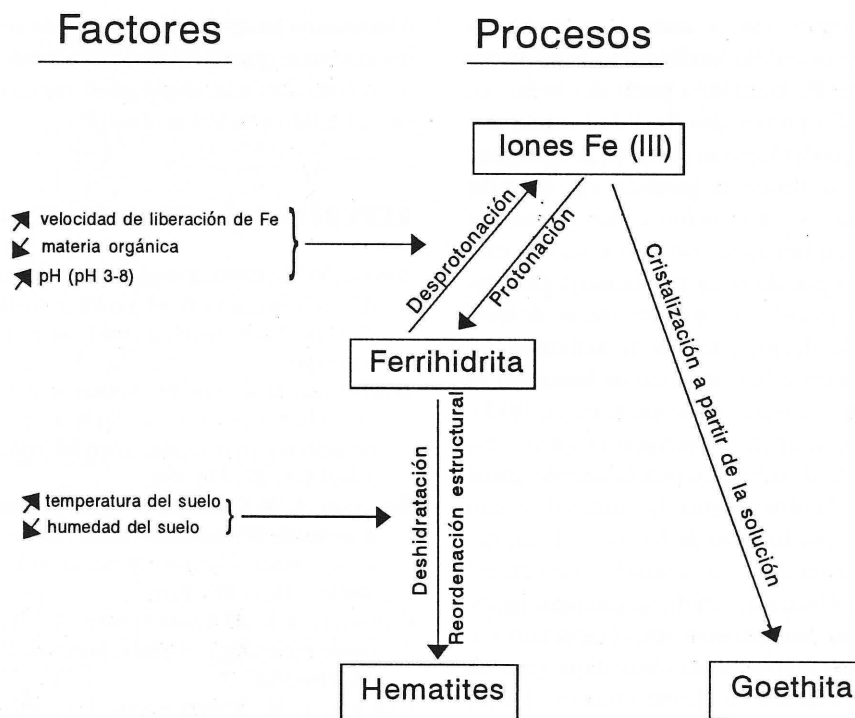


Fig. 5. Representación esquemática del proceso competitivo de formación de goethita y hematites, según SCHWERTMANN (1985). Las flechas pequeñas (\uparrow / \downarrow) indican que un incremento o disminución del correspondiente factor favorece la formación de hematites y tienen el efecto contrario sobre la goethita.

solubilidad de la primera (10^{-38}) o sólo el de la segunda (10^{-42}). Así, la ferrihidrita ha sido frecuentemente citada como constituyente de precipitados formados a partir de aguas de manantiales y pequeños arroyos con elevadas concentraciones de hierro, al producirse una oxidación rápida de la forma ferrosa, reacción en la que pueden participar microorganismos autótrofos del ciclo del hierro, como *Thiobacillus ferrooxidans*. CHUKHROV *et al.* (1972) suponen que, en la mayoría de los casos, los microorganismos aceleran tanto la oxidación que la formación de compuestos más cristalinos, como goethita o lepidocrocita, resulta inhibida.

En el caso que se estudia, los datos termodinámicos indican que la precipitación de ferrihidrita puede producirse por vía exclusivamente química a partir de aguas sobresaturadas, pudiendo estar catalizada por microorganismos.

Aunque no se han llevado a cabo estudios microbiológicos, se ha observado la presencia de unas películas irisadas en la superficie de las aguas donde se han recogido los precipitados, que pueden corresponder a colonias bacterianas. Además, es posible que parte de la materia orgánica asociada a los precipitados corresponda a biomasa microbiana como parte del gel incoloro en el que están inmersas las partículas más ricas en hierro, lo que justificaría su escasa extractabilidad mediante los reactivos alcalinos y complejantes.

b) Génesis de la goethita y hematites

La formación de hematites requiere la existencia previa de ferrihidrita y se produce por reordenamiento interno y deshidratación dentro de los agregados de ferrihidrita. La formación de

goethita compete con la anterior e implica la disolución previa de la ferrihidrita y la posterior precipitación de goethita a partir del hierro en disolución. La proporción final de hematites y goethita dependerá, por lo tanto, de la velocidad con la que se forme la goethita vía solución compitiendo con la transformación directa de ferrihidrita en hematites, lo que a su vez está determinado por diversas condiciones del ambiente de formación; así, un incremento de temperatura o la disminución de la actividad del agua favorecerían la formación de hematites al facilitar la deshidratación (SCHWERTMANN, 1988). Este comportamiento, observado *in vitro*, concuerda con la distribución prácticamente zonal de ambos óxidos, tanto latitudinal como altitudinal y por lo tanto de base climática, habiéndose encontrado que la relación Hematites/(Hematites+Goethita) está directamente relacionada con el incremento de temperatura e inversamente con el agua disponible para la infiltración (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1983). Además, la materia orgánica también parece ejercer un efecto «antihematítico» que aún no ha sido explicado satisfactoriamente.

Estas razones pueden justificar el que la goethita sea el óxido de hierro más común en los medios superficiales de clima templado-húmedo con abundante materia orgánica, como es el caso de la mayoría de los suelos y sedimentos recientes de Galicia. Aunque falta todavía un estudio detallado de la mineralogía del hierro en muchos de los suelos gallegos, puede considerarse que la hematites es un mineral poco común que, cuando aparece, frecuentemente es heredado de la roca. Su presencia en algunos de los precipitados aquí estudiados parece estar ligada a una rápida descomposición de la materia orgánica inicialmente asociada a los precipitados y a la desecación progresiva que éstos sufren al quedar expuestos al aire en las épocas de menor pluviosidad, cuando cesa la escorrentía sobre los taludes y se secan algunos de los pequeños cursos de agua. Estas condiciones de baja actividad de agua, que raramente se producen en el interior de los suelos bajo nuestro clima, favorecerían la deshidratación directa de la ferrihidrita

a hematites en los precipitados más superficiales, mientras que en las épocas húmedas y frías, o en el interior de las impregnaciones, prevalecería la transformación en goethita.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARRAL, M.T. (1988). *Estudio de las separaciones de hierro y manganeso en suelos y sedimentos de Galicia*. Tesis doctoral (inéd.). Universidad de Santiago.
- BORRGAARD, O.K. (1976). Selective extraction of amorphous iron oxide by EDTA from a mixture of amorphous iron oxide, goethite and hematite. *J. Soil Sci.*, **27**: 478-486.
- BRUCKERT, S. & SOUCHIER, B. (1975). Mise au point d'un test de différentiation des horizons cambiques et spodiques. *Comptes Rendues Acad. Sciences*, **280D**: 1361-1364. Paris.
- CAMPBELL, A.S. & SCHWERTMANN, U. (1984). Iron oxide mineralogy of placic horizons. *J. Soil Sci.*, **35**: 569-582.
- CARLSON, L. & SCHWERTMANN, U. (1980). Natural occurrence of feroxyhite (δ -FeOOH). *Clays and Clay Min.*, **28**: 272-280.
- CARLSON, L. & SCHWERTMANN, U. (1981). Natural ferrihydrites in surface deposits from Finland and their association with silica. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **45**: 421-429.
- CARLSON, L., SCHWERTMANN, U. & MURAD, E. (1980). Young iron oxides from ferrihydrous waters in Finland. *IV Meet. European Clay Group*: 34-35. Freising, Germany.
- CHILDS, C.W., DOWNES, C.J. & WELLS, N. (1982). Hydrous iron oxide minerals with short range order deposited in a spring/stream system, Tongariro National Park, New Zealand. *A. J. Soil Res.*, **20**: 119-129.
- CHILDS, C.W., MATSUE, N. & YOSHINAGA, N. (1991). Ferrihydrite in volcanic ash soils of Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **37**: 299-311.
- CHUKHROV, F.V., ZVYAGIN, B.B., ERMILOVA, L.P. & GORSHKOV, A.I. (1972). New data on iron oxides in the weathering zone. *Proc. Int. Clay Conf.* Madrid. I: 331-341.
- FIELDES, M. & PERROTT, K.W. (1966). The nature of allophane in soils. III. Rapid field and laboratory test for allophane. *New Zealand J. Sci.*, **9**: 623-629.
- GARCÍA-RODEJA, E. (1983). *Componentes no cristalinós en suelos de Galicia. Distribución, naturaleza*

- y propiedades. Tesis doctoral (iné.). Universidad de Santiago.
- GARCÍA-RODEJA, E., MACÍAS, F. & GUTIÁN, F. (1982). Precipitados no cristalinos de hierro en sistemas naturales de Galicia. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, **3**: 363-386.
- GUILLET, B. & JEANROY, E. (1985). Note sur une méthode chimique d'évaluation des substitutions alumineuses dans les oxydes et/ou oxyhydroxydes de fer. *Sci. du Sol*, **1985** (1): 37-40.
- GUTIÁN, F. & CARBALLAS, T. (1976). *Técnicas de análisis de suelos* (2ª ed.). Pico Sacro, Santiago de Compostela.
- HEILMAN, M.D., CARTER, D.L. & GONZÁLEZ, C.L. (1965). The ethylene-glycol-monoethyl-ether (EGME) technique for determining soils surface area. *Soil Sci.*, **100**: 409-413.
- HENMI, T., WELLS, N., CHILDS, C.W. & PARFITT, R.L. (1980). Poorly-ordered iron-rich precipitates from springs and streams on andesitic volcanoes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 365-372.
- IWASA, U. (1965). Mineralogical studies of iron minerals in soils. *Bull. Nat. Inst. Agric. Sci. Ser B15*: 187-244. Japan.
- JEANROY, E. (1983). *Diagnostique des formes de fer dans les pédogenèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mossbauer*. Thèse. Université de Nancy.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. (1983). Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. *Geoderma*, **29**: 27-39.
- KODAMA, H. & SCHNITZER, M. (1977). Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe(III) oxides. *Geoderma*, **19**: 279-291.
- LANGMUIR, D. (1969). Geochemistry of iron in a coastal-plan ground water of the Camden, New Jersey Area. *Geological Survey Research*, **650C**: 224-235.
- MADEIRA, M. & JEANROY, E. (1983). Anomalies d'extractabilité du fer par les réactifs alcalins dans les sols gréseux du Portugal. *C. J. Soil Res.*, **64**: 505-514.
- MCKEAGUE, J.A. (1967). An evaluation of 0.1M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in podzols and some other soils. *C. J. Soil Sci.*, **47**: 95-99.
- MCKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. (1966). Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as an aids in differentiation of various classes of soils. *C. J. Soil Sci.*, **46**: 13-22.
- MCKENZIE, R.M. (1972). *Differential Thermal Analysis. II. Applications*. Academic Press, London.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Swineford, A. (Ed.), *Clays and Clay Minerals*: 317-327. Proc. 7th Natl. Conf., Washington, D. C.
- PARFITT, R.L., CHILDS, C.W. & EDEN, D.N. (1988). Ferrihydrite and allophane in four Andepts from Hawaii and implications for their classification. *Geoderma*, **41**: 223-241.
- ROSS, C.W., MEW, G. & CHILDS, C.W. (1989). Deep cementation in Late Quaternary sands near Westport, New Zealand. *A. J. Soil Res.*, **27**: 275-288.
- SCHULZE, D.G. (1984). The influence of Al in iron oxides. VIII. Unit cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay Min.*, **32**: 36-44.
- SCHWERTMANN, U. (1964). Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch extraktion mit Ammonium oxalat lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng Bodenkunde*, **105**: 194-202.
- SCHWERTMANN, U. (1985). The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. *Advances in Soil Science*, **1**: 171-200.
- SCHWERTMANN, U. (1988). Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki, J.W., Goodman B.A. & Schwertmann U. (Eds.), *Iron in soils and clay minerals XI*: 267-308. NATO ASI Series, Holland.
- SCHWERTMANN, U. & FISCHER, W.R. (1973). Natural «amorphous» ferric hydroxide. *Geoderma*, **10**: 237-247.
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U. & SCHULZE, D.G. (1980). Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. *Geoderma*, **23**: 191-208.
- VIZIER, J.F. (1969). Choix et mise au point d'une méthode de dosage du fer ferreux applicable aux sols hydromorphes minéraux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédologie*, **7**: 435-445.
- WHITTEMORE, D.O. & LANGMUIR, D. (1975). The solubility of ferric oxyhydroxides in natural waters. *Groundwater*, **13**: 1-6.