



ESTADO DE OXIDACIÓN DEL HIERRO Y MINERALOGÍA DE SUELOS GLEY DE LA LLANURA COSTERA DEL RÍO DE LA PLATA

IRON OXIDATION STATUS AND MINERALOGY OF GLEY SOILS IN THE COASTAL PLAIN OF THE RÍO DE LA PLATA

Gómez Samus, Mauro¹; Comerio, Marcos²; Boff, Laura³, Montes, M. Luciana⁴, Mercader Roberto C.⁴ y Bidegain, Juan Carlos⁵

¹ICPA/UNTDF, ²CETMIC/CONICET/CICUNLP, ³IGS/UNLP, ⁴Instituto de Física La Plata/UNLP/CONICET, ⁵LEMIT/CIC

mlgomezsamus@untdf.edu.ar

Resumen

Se estudian los agentes cromógenos (pigmentos) que originan los colores gley de los suelos. Estos colores son de matices fríos, generalmente verdosos (gris oliva). Se dan en suelos con drenaje deficiente, con acumulación prolongada de agua. Para este fin, se analizaron muestras de horizontes Bssg de vertisoles hidromórficos de la llanura costera del estuario del Río de la Plata. Se efectuaron análisis de rutina, químicos, espectroscopia Mössbauer, parámetros magnéticos, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial-termogravimétrico y microscopía de barrido electrónico. Esto permitió comprobar que en los pigmentos que determinan los colores gley de estos suelos domina el hierro férrico, conformando minerales como esmectitas ricas en hierro (nontronita/Fe-beidellita), de color verde a amarillo, y goethita muy fina, de color amarillo. Estos minerales, combinados con componentes grises/negros (ej. compuestos de manganeso y/o materia orgánica), contribuyen a la generación de los típicos matices verdosos.

Palabras clave: hidromorfismo, goethita, nontronita/beidellita, vertisol.

Introducción

El color es una característica de relevancia en los suelos. Su determinación tiene importancia diagnóstica y taxonómica, incluyéndose en la lista de procedimientos obligatorios para la descripción de los suelos en clasificaciones de uso internacional, como *Soil Taxonomy* y *WRB*. Los agentes cromógenos (pigmentos) más importantes de los suelos corresponden al humus, que provee oscurecimiento, y a los óxidos y oxihidróxidos de hierro férrico, que otorgan una gama variada de colores, que oscilan entre el rojo y el amarillo. Sales como el CaCO_3 o CaSO_4 otorgan colores blanquecinos, mientras que la aparición de compuestos con manganeso oscurece el suelo.

En este trabajo se aborda el estudio de los pigmentos que dan origen a los colores gley de suelos de la llanura costera del estuario del Río de la Plata. Estos colores son de matices fríos, generalmente verdosos (gris oliva). Se dan en suelos de zonas bajas del paisaje, con drenaje deficiente y periodos prolongados de acumulación de agua. Existen distintas propuestas para explicar la génesis de estos colores. La explicación tradicional los atribuye a la presencia de compuestos con hierro ferroso. Entre éstos cabe considerar a las llamadas *green rust*, que comprenden una variedad compleja de hidróxidos de hierro ferroso y férrico, con participación de aniones como Cl^- , CO_3^{2-} o SO_4^{2-} . También fue propuesto el fosfato de hierro ferroso llamado *vivianita* como originador de colores gley. Otras propuestas han indicado que la presencia de compuestos con hierro ferroso no es estrictamente necesaria para que el suelo presente dicho color. Por ejemplo, fueron atribuidos a la eliminación o empobrecimiento en hierro bajo condiciones anóxicas (Vepraskas y Wilding 1983). En este caso, el matiz frío está controlado por el color de las partículas de silicatos, desprovistas de pátinas óxidos u oxihidróxidos de hierro férrico (Zaidelman 1994). Otro ejemplo corresponde a Vodyanitskii *et al.* (2005), quienes indicaron que en ambientes hidromórficos se favorece la formación de especies hidratadas, como la goethita (parda a amarilla), en detrimento de la formación de óxidos anhidros como la hematita, de color rojo y con poder de tinción mucho más elevado que los oxihidróxidos de hierro. Así, en este caso, los colores gley responden a una disminución de la componente roja y un incremento de la amarilla.

Materiales y métodos

Se analizaron diez muestras de horizontes subsuperficiales (Bssg) de vertisoles hidromórficos (Imbellone y Mormeneo 2011), en siete sitios de la llanura costera del estuario del Río de la Plata (zona de Ensenada y Berisso) (Fig. 1; Tabla 1).

La caracterización general de los materiales incluyó la determinación de color con tabla Munsell, expansión libre, granulometría, materia orgánica (digestión húmeda), pH y resistividad eléctrica en pasta saturada. Los ensayos específicos incluyeron análisis químicos por fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopia Mössbauer, medición de parámetros magnéticos, difracción de rayos X (DRX) incluyendo el test de Greene-Kelly, análisis térmico diferencial-termogravimétrico (ATD-TG) y análisis por microscopía de barrido electrónico (SEM-EDAX). Parte de los datos utilizados en este trabajo corresponden a Gómez Samus *et al.* (2017), donde se analiza el paleoambiente que se originó el material parental de los suelos en cuestión.



Figura 1. Fotografías de suelos analizados en la llanura costera del Río de la Plata.

Resultados

Los análisis de rutina (Tabla 1) permitieron la caracterización general de los materiales. Los colores son gris oliva, consistente con el patrón de colores gley. Los matices van desde 2,5Y a 5Y. El matiz no varió luego de que las muestras se secaron al aire durante algunos días, sólo hubo incremento en la luminosidad y una ligera disminución de la intensidad. La granulometría fue relativamente homogénea; con elevada proporción de arcilla (>65%) y bajo contenido de arena (<2%). Los valores de expansión libre resultaron elevados, evidencia de una importante participación de minerales expandibles. La materia orgánica está presente en todas las muestras, en general con valores relativamente bajos (<1%). El pH tendió a la alcalinidad moderada, con valores por encima de 7 en la mayoría de las muestras. Finalmente, la resistividad eléctrica presentó valores bajos, lo que indica la presencia de sales.

SiO₂ y Al₂O₃ fueron los elementos (expresados como óxidos) predominantes (prom. 54 y 19% respectivamente) (Tabla 2). Siguió el Fe₂O₃, cuyos valores resultaron relativamente elevados (promedio 10%). Por su parte, el análisis de los espectros Mössbauer permitió determinar tres entornos de hierro, que incluyeron dos fases de Fe³⁺ y una de Fe²⁺, además de la relajación paramagnética, asociada a la presencia de caolinita. En todas las muestras dominó el hierro férrico, superando el 90% del hierro total. Los álcalis presentaron una variación relativamente baja, con promedios de 4% (Na₂O) y 3% (K₂O). El CaO presentó mayor variación (0,7 a 5,6%) que el MgO (3,9 a 4,8%); el primero estaría en relación con concentraciones locales de carbonatos/bicarbonatos/sulfatos. Se detectó también la presencia de TiO₂, SO₃, PO₂O₅ y MnO, en proporciones bajas (<1,5 %).

La intensidad de la señal magnética, dada por los parámetros χ_{bf} , χ_{MRA} y $MRI_{2,4T}$, resultó baja a pesar del contenido de hierro relativamente elevado. Por su parte, los parámetros intensivos como la H_{cr} , Coef. S y RRM, que dependen principalmente de la mineralogía magnética, fueron indicativos de una destacable participación relativa de especies antiferromagnéticas.

Tabla 1. Análisis de rutina de las muestras de horizontes subsuperficiales de la llanura costera del Río de la Plata.

Sitio	Coordenadas	Muestra	Prof. (cm)	Horizonte	Color (Munsell)	Granulometría (%)			Expansión Libre (%)	Materia Orgánica (%)	pH	Resistividad (Ohms/cm)
						Arena	Limo	Arcilla				
1	34°51'35.0"S 57°59'12.7"O	PC1	23-51	2Bssg1	5Y 4/2	0,5	26,9	72,7	320	0,39	8,1	75
		PC2	51-74	2Bssg2	5Y 3/2	0,8	31,7	67,6	280	0,73	6,2	205
2	34°51'27.6"S 57°59'25.8"O	PC4	20-30	Bssg	5Y 3/2	0,8	11,1	88,1	250	0,55	7,9	115
3	34°51'53.4"S 57°59'21.4"O	PC5	40-68	3Bssg	2.5Y 4/2	1,0	12,7	86,3	230	0,48	7,5	50
4	34°51'55.9"S 57°59'18.1"O	PC6	26-51	Bssg1	2.5Y 4,5/2	0,8	22,5	76,8	300	0,39	8,4	30
5	34°49'05.0"S 57°59'23.0"O	PC7	35-70	Bssg	5Y 5/1	1,0	28,6	70,4	230	0,51	6,5	100
		PC8	70-107	Bssg	5Y 4/1	2,6	28,7	68,8	180	0,38	7,9	70
6	34°49'05.0"S 57°59'48.5"O	PC9	36-60	Bssg	5Y 5/1	0,5	23,3	76,2	240	0,91	7,2	90
		PC10	60-105	Bssg	2,5Y 3/4	2,6	19,2	74,6	200	0,53	8,2	90
7	34°54'17.1"S 57°55'7.46"O	PC11	50-70	Bssg	5Y 5/2	2	26,8	71,2	246	0,68	8,1	85

Las curvas ATD y TG indicaron una banda endotérmica en torno a los 260 - 280°C, con una leve pérdida de masa (< 3%) que se interpreta como la deshidroxilación de óxihidróxidos de hierro. De este modo, teniendo en cuenta la importante participación de fases antiferromagnéticas, es evidente que se trata de la goethita, y a juzgar por los resultados del análisis Mössbauer (ausencia del sextete característico), se encontraría con tamaños de partícula menores a 15 nm. Entre 480 - 495°C, se observó una banda endotérmica, en concordancia con una pérdida de masa de 5 - 8%, producto de la deshidroxilación de los argilominerales.

Tabla 2. Porcentaje de elementos químicos expresados como óxidos.

Muestra	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	PO ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
PC1	4,2	4,2	18,3	53,5	0,4	0,3	2,9	2,4	0,9	0,1	12,0
PC2	3,6	3,9	18,2	53,8	0,5	0,7	2,7	4,8	0,7	0,1	9,8
PC4	4,2	4,6	19,4	49,8	0,3	1,1	2,9	5,1	0,7	0,2	9,8
PC6	4,2	4,4	19,0	53,2	0,3	0,9	2,8	3,0	1,4	0,2	9,0
PC7	4,8	4,9	19,3	54,7	0,5	0,2	3,2	0,8	0,8	0,1	9,9
PC8	4,1	3,7	18,3	59,0	0,3	0,1	3,5	0,9	0,6	0,1	7,5
PC10	3,6	4,6	18,8	56,9	0,3	0,0	3,6	0,7	0,7	0,1	9,7
PC11	3,3	3,9	17,4	54,2	0,2	0,2	2,9	2,4	0,7	0,1	11,8

La composición mineralógica determinada por DRX polvo total (Fig. 2) indicó una predominancia de argilominerales (alrededor del 65%), y fases secundarias tales como cuarzo (20%), plagioclasas (14%) y feldespatos alcalinos (13%) y, en menor medida, calcita (<2%) y óxihidróxidos de hierro como goethita/ferrihidrita (<3%). En los difractogramas de muestra orientada se advierte el predominio de esmectitas (32%), seguido por illita (23%) y caolinita (10%). El ensayo de saturación con litio y calcinación a 200 °C -8 h (test de Greene-Kelly) muestra la permanencia de la estructura, ya que durante la posterior solvatación con vapores de glicerol se mantiene la línea de difracción 17,8 Å, confirmando la presencia de esmectitas ricas en hierro férrico, como nontronita o beidelita rica en hierro. Esto permite explicar la elevada presencia de hierro en las muestras, además de la disminución de la temperatura de deshidroxilación en las curvas ATD-TG, ya que este proceso en montmorillonitas ricas en aluminio se produce en torno a los 600 - 700°C y a medida que se incorpora Fe³⁺ en la estructura cristalina, esta temperatura disminuye significativamente hasta 400 - 500°C para Fe-esmectitas. Las observaciones en microscopio electrónico de barrido confirman la presencia de hierro en las láminas de esmectitas.

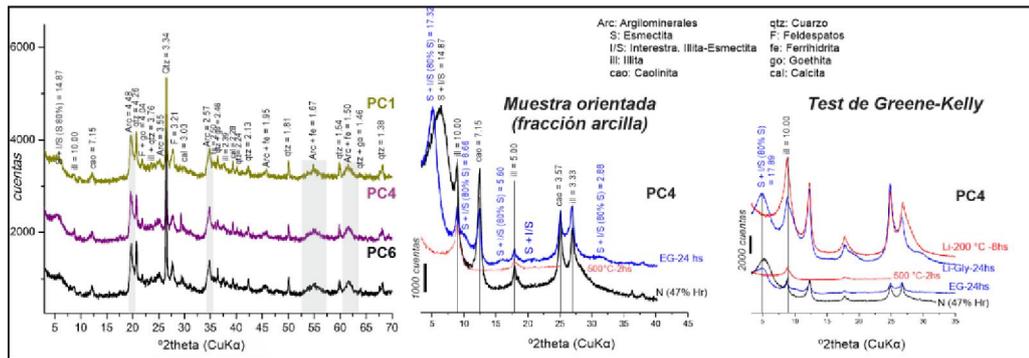


Figura 2. Difractogramas de polvo total, muestra orientada y test de Greene-Kelly

Conclusiones

Se descarta como pigmentos gley de estos suelos compuestos de hierro ferroso como las *green rust*, dada la permanencia del color luego de extraídas las muestras, ya que se oxidan rápidamente cuando se exponen al aire, adquiriendo matices rojizos. También se descarta la influencia de vivianita, dada la escasa proporción de fósforo. Dado que el Fe^{3+} domina respecto al Fe^{2+} , es posible efectuar consideraciones que incluyen a minerales con hierro férrico como pigmentos gley, como esmectitas ricas en hierro y goethita muy fina. Las primeras, que incluyen nontronita y Fe-beidellita, presentan color verde, verde oliva, verde amarillo a amarillo. En la figura 3a se indica una fotografía de una muestra de Fe-beidellita, donde se puede apreciar claramente su color verde. Por su parte, la goethita en estado puro suele ser de color amarillo. En la industria, pigmentos amarillos con adición de negros o grises se usan para la fabricación de pinturas verdes (Fig. 3b). Así, estos minerales, en combinación con materia orgánica o compuestos de manganeso, estarían contribuyendo al patrón de colores gley. De esta manera, el origen de los colores gley en los vertisoles de la llanura costera del Río de la Plata se asemeja a la propuesta de Vodyanitskii *et al.* (2005), relacionada con la presencia de goethita en detrimento de hematita, pero además se destaca la importante influencia de esmectitas ricas en hierro férrico, de color verde a amarillo.



Figura 3. a) Fotografía de beidellita rica en hierro (cortesía de Fermananda Cravero); b) Reproducción de colores gley (5Y) a partir del oscurecimiento de amarillo (nótese el aspecto verdoso que se obtiene).

Bibliografía

- Gómez Samus, M.L.; Comerio, M.; Boff, L.D.; Montes, M.L.; Ontivero, P.E.; Mercader, R.C. y Bidegain J.C. 2017. Minerales con hierro en arcillas vinculadas a la ingresión marina holocena en la llanura costera del estuario del Río de la Plata (Argentina): Implicancias paleoambientales. *Latin American Journal of Sedimentology and Basin Analysis* 24: 61-83.
- Imbellone, P. y Mormeneo L. 2011. Vertisoles hidromórficos de la planicie costera del Río de la Plata, Argentina. *Ciencias del Suelo* 29:107-127.
- Vepraskas, M.J., Wilding, L.P. 1983. Aquic moistures regimes in soils with and without low chroma colors. *Soil Science Society of America Journal* 47: 280-285 .
- Vodyanitskii, Y.N., Shishov, L.L., Vasil, A.A, Sataev, E.F. 2005. An Analysis of the Color of Forest Soils on the Russian Plain. *Eurasian Soil Science* 38:11-22.
- Zaidelman, F. R. 1994. A concept of gleyization and its role in the pedogenesis. *Archiv für Acker- und Pflanzenbau und Bodenkunde* 38: 323-335.