

## LOS ÓXIDOS DE HIERRO EN EL TIEMPO Y EN EL ESPACIO

(Lección inaugural del Curso Académico 2009–2010 a cargo de José Torrent Castellet)

Excelentísimo Sr. Rector Magnífico, Excelentísimas e Ilustrísimas Autoridades, Miembros de la Comunidad Universitaria, Señoras y Señores:

Corresponde hoy a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos y de Montes de esta Universidad impartir la lección inaugural del Curso Académico 2009–2010. Agradezco a los órganos de gobierno de esta Escuela el haberme designado para esta tarea, cuyo previo y arduo paso es la elección del tema. Abandoné pronto la idea de hablar de las virtudes de la ciencia que profeso, la Edafología (o Ciencia del Suelo), quizá porque con su multiplicidad de aspectos y relaciones con otras ciencias se corría el riesgo de presentar un corpus abultado en exceso. Sucumbí, en cambio, a la tentación de presentar un tema en el que mi grupo de investigación ha trabajado en los últimos veinticinco años y que versa sobre unos atractivos objetos naturales, los óxidos de hierro, cuya influencia en el ambiente en que vivimos y en nuestra vida misma trataré de exponer. De antemano solicito indulgencia por la probable aridez de algunos tramos de este recorrido, confiando en que la benevolencia de este auditorio le impida prorrumpir en el *sufficit magister* con el que un abrumado oyente, pasado de sobra el mediodía, precipitó el final de la erudita disertación que un entusiasta conferenciante pronunciaba hace años en la Real Academia de Ciencias, Bellas Letras y Nobles Artes de Córdoba.

### Los óxidos de hierro en la Naturaleza: origen y diversidad

El hierro es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, aunque raramente se encuentra en ella en forma del elemento puro sino en diversos minerales, como silicatos y óxidos. Los óxidos de hierro, un término de conveniencia en el que solemos englobar óxidos *sensu stricto*, oxihidróxidos e hidróxidos, proceden en último término de la liberación y oxidación del hierro presente en las rocas magmáticas. Así, en las primeras fases de la historia de la Tierra aparecieron las llamadas “formaciones de hierro en bandas” como resultado de la oxidación del hierro ferroso presente en el primitivo océano por el oxígeno liberado por las cianobacterias fotosintéticas (nuestros más lejanos antecesores) o por la acción de otros microbios autótrofos. El origen de estas espectaculares formaciones, que aportan hoy en día una parte importante del mineral de hierro usado en la siderurgia, es un tema de viva discusión. En el momento actual de la historia de la Tierra, los óxidos de hierro aparecen tanto en la litosfera como biosfera, hidrosfera, edafosfera y atmósfera, a veces de manera espectacular.

Los óxidos tienen elementos cristalográficos comunes, pudiéndose representar por un modelo poliédrico constituido por octaedros y tetraedros formados por un cation central (hierro en forma trivalente esencialmente) y sus aniones vecinos (ligandos). Las estructuras de los óxidos se desentrañaron a partir del primer tercio del siglo pasado, cuando ya se empieza a aplicar sistemáticamente la técnica de difracción de rayos X por Bragg y colaboradores. Posteriormente entran en juego técnicas auxiliares tales como la espectroscopía de infrarrojo, la microscopía electrónica de alta resolución o la espectroscopía de Mössbauer que permiten afinar dichas estructuras. Sin embargo, ya eran

conocidas en épocas anteriores muchas de las propiedades de varios óxidos, a las que hacen mención los nombres que han recibido a lo largo de su particular historia.

Se han descrito dieciséis óxidos de hierro, de los que sólo unos siete se presentan en los suelos y otros ambientes superficiales terrestres en cierta abundancia (Tabla 1). Los describiremos brevemente a continuación:

**Tabla 1.** Los óxidos de hierro más frecuentes en la Naturaleza

Mineral	Fórmula	Color	Presencia/ abundancia en suelos
Hematites	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rojo	Abundante en bastantes suelos de latitudes medias y bajas
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Amarillo/ocre	Presente en casi todos los suelos. Es el óxido más abundante
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Anaranjado	Presente en algunos suelos mal drenados
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pardo rojizo	Abundante en bastantes suelos de latitudes medias y altas
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Negro	Presente en pequeña proporción en muchos suelos y heredado generalmente de la roca parental
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Pardo	Presente en pequeña proporción en muchos suelos
Schwertmannita	$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Pardo amarillento	Sólo en ambientes muy específicos

La *hematites* es el óxido de hierro conocido desde más antiguo, debiendo su nombre a su característico color rojo cuando se presenta en partículas de pequeño tamaño. Es así un valioso pigmento, además de tener gran importancia como mena de hierro. Se presenta en distintas formas que conocemos con nombres diversos como ocre rojo u oligisto.

La *goethita*, un óxihidróxido, debe su nombre al conocido poeta, filósofo y naturalista alemán Johann Wolfgang von Goethe (1749–1832), que ocupó un puesto como ministro de minas para el Duque de Weimar. Es conocida, al igual que la hematites, desde antiguo. Presenta un color amarillo cuando está en forma pulverulenta y constituye el pigmento característicos de los ocre (palabra derivada del griego  $\acute{\omega}\chi\rho\alpha$ , y éste de  $\acute{\omega}\chi\rho\acute{\omicron}\varsigma$ , amarillo), **materiales que han sido empleados como pigmentos desde la prehistoria.**

La *lepidocrocita* es un vistoso pero poco abundante oxihidróxido cuyo nombre se debe a su forma cristalina y color anaranjado ( $\lambda\acute{\epsilon}\pi\tau\iota$ , hojuela, y  $\kappa\rho\omicron\kappa\omicron\varsigma$ , yema de huevo).

La *ferrihidrita*, u “óxido férrico hidratado”, es pobremente cristalina, lo que explica su tardía descripción (1973) por el mineralogista ruso Chukhrov, a pesar de que es relativamente abundante en ambientes superficiales. Recientemente, nuestro grupo de investigación de la Universidad de Córbova, junto con otros de la Universidad de Stanford y del Laboratorio de Paleomagnetismo de la Academia China de Ciencias, ha logrado

sintetizar y caracterizar una forma ferrimagnética de ferrihidrita, similar en cuanto a propiedades a ciertas partículas magnéticas nanométricas que se encuentran en baja concentración en suelos de distintas zonas geográficas, circunstancia ésta que ha impedido hasta el momento su adecuada caracterización estructural y química.

La *magnetita*, conocida desde la antigüedad como piedra imán por su propiedad de atraer piezas de hierro, y responsable de las propiedades magnéticas de muchas rocas y suelos, es otro óxido. Constituye, al igual que la maghemita, una importante mena de hierro.

La *maghemita* es un óxido magnético cuya estructura y propiedades se caracterizaron más tarde que las de los anteriores minerales, en parte por su más escasa presencia en la Naturaleza. La maghemita sintética es el material clave de los pigmentos magnéticos utilizados en la actualidad y que forman parte de nuestra vida cotidiana desde la llegada de la era electrónica e informática. En este contexto, la historia reciente de los progresos tecnológicos conseguidos con la maghemita representa la explotación exitosa de sólida investigación fundamental iniciada con los trabajos de Faraday a mediados del siglo XIX.

La baja cristalinidad de otros óxidos ha hecho también que su identificación en ambientes naturales y su descripción se hayan realizados en los últimos años. Éste es el caso de la *schwertmannita*, denominada así en honor al edafólogo y mineralogista alemán Udo Schwertmann, y descrita a principios de los años 90 por Bigham y colaboradores. La *schwertmannita*, un típico producto de la alteración de las piritas, es un valioso indicador de las condiciones de ciertos ambientes extremos como las aguas ácidas de minería, caso de Río Tinto, o la superficie de Marte.

### **Los óxidos de hierro constituyen un cosmos en constante transformación**

Los óxidos de hierro en suelos y otros ambientes superficiales son raramente estáticos dado que la gama de posibilidades de conversión de unas fases en otras es particularmente amplia. Las transformaciones ocurren por distintos procesos: disolución/reprecipitación, reducción, oxidación, deshidroxilación térmica y agregación/cristalización. El primer producto de la alteración via hidrólisis ácida y oxidación de los minerales primarios que contienen hierro suele ser la ferrihidrita, que es el óxido que presenta la más baja cristalinidad. En ambientes aerobios este mineral evoluciona a goethita por disolución/reprecipitación, a hematites por deshidratación y reorganización o, como se ha sugerido más recientemente, a una fase similar a la maghemita, tal como se esquematiza en la Figura 1.

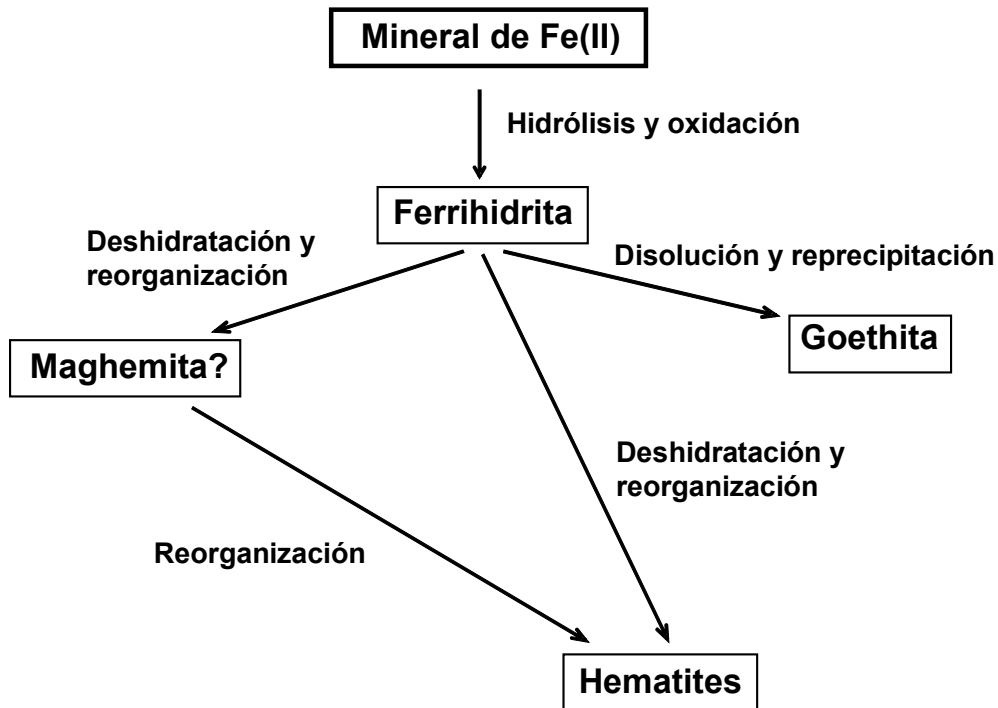


Figura 1. Algunas vías de formación y transformación de óxidos de hierro en ambientes aerobios.

Bajo ciertas condiciones, la oxidación e hidrólisis del hierro en forma de ión ferroso da lugar a algunos de los otros óxidos mencionados (schwertmannita, lepidocrocita y magnetita) a través o no de fases intermedias. En todo caso, la formación y permanencia de las distintas fases viene dictada teóricamente por las leyes de la termodinámica. Sin embargo, muchas de estas fases son metastables pudiendo permanecer en el sistema durante largo tiempo. Nos encontramos así que es la cinética de transformación entre fases la que parece dictar la mineralogía de muchos sistemas. Un ejemplo lo proporciona el par goethita-hematites: de acuerdo con cálculos termodinámicos basados en minerales puros, la primera debería ser estable frente a la segunda para partículas mayores de 75 nm. Sin embargo, la goethita no se transforma realmente en hematites en los suelos a pesar de que su tamaño de partícula es muy inferior a 75 nm. Este hecho se ha atribuido a la presencia de impurezas, particularmente al catión aluminio que reemplaza isomórficamente al hierro.

### Tamaño y belleza en los óxidos de hierro

“There is plenty of room at the bottom” (“Hay mucho espacio en el fondo”), título de la conferencia dictada por el Premio Nobel Richard Phillips Feynman a la Sociedad Estadounidense de Física en diciembre de 1959, marca el punto de partida del concepto de nanotecnología, es decir el control de la materia a escala nanométrica. El desarrollo de la nanotecnología en los últimos años ha venido acompañado de un aumento exponencial del conocimiento sobre los específicos, y no raramente curiosos cambios que ocurren al disminuir el tamaño de partícula. La estructura atómica y electrónica de una nanopartícula puede variar con el tamaño incluso sin que haya un cambio de fase; al mismo tiempo, la

relación entre superficie y volumen cambia de forma inversamente proporcional al tamaño de la partícula. Los nanominerales se definen como aquellos que sólo se presentan en partículas en las que al menos una de las dimensiones es inferior en longitud a varias decenas de nanómetros. Conocidos ejemplos de los mismos son ciertas arcillas y óxidos de manganeso, y, en el caso de los óxidos de hierro, la ferrihidrita. En el caso de los minerales cuyas partículas se presentan en diversos tamaños incluido el nanométrico, se habla de nanopartículas minerales. En el campo nanométrico están a menudo la goethita y hematites de suelos y sedimentos tal como viene ilustrado en la Tabla 2 para suelos del área mediterránea.

**Tabla 2.** Algunas propiedades<sup>†</sup> de los óxidos de Fe en suelos mediterráneos (Varias fuentes; compilación de J. Torrent).

Tipo de Suelo	Goethita			Hematites	
	MCL <sub>110</sub>	MCL <sub>111</sub>	<i>x</i>	MCL <sub>110</sub>	<i>x</i>
	----- nm -----			--- nm ---	
Alfisolos en terrazas fluviales de España	–	23–51	6–15	35–68	0–5
Terras Rossas de regiones mediterráneas	–	24–34	14–1 8	23–25	8–10
Suelos sobre rocas calcáreas de Italia Central	7–20	6–20	6–21	10–27	2–9

<sup>†</sup>MCL = tamaño del cristalito en la dirección perpendicular al plano indicado; *x* = fracción molar de Al ( $\times 100$ )

Es preciso señalar que los métodos cristalográficos habituales son poco útiles en el estudio de las nanopartículas y los métodos de estudio de la estructura local como la resonancia magnética nuclear o el método del EXAFS no permiten una caracterización estructural en el rango “medio” de 1 a 10 nanómetros. En dicho rango, presenta especial interés el estudio de la función de distribución de pares (PDF, en su abreviatura en inglés) basada en el análisis de los datos de dispersión de rayos X y neutrones. Con la técnica PDF se ha puesto de manifiesto en varios casos que las nanopartículas minerales pueden diferir de sus homólogas de mayor tamaño en estructura electrónica e incluso en estructura interior en el caso de las nanopartículas muy pequeñas. Un ejemplo muy ilustrativo de la variación estructural en función del tamaño lo ofrece la ferrihidrita. Recientes estudios sobre la ferrihidrita ferrimagnética sintetizada por nuestro grupo muestran cambios en el desorden y tensión internos y en la estructura magnética cuando los cristales de la ferrihidrita de partida, de unos 5 nm, crecen hasta los 12–15 nm típicos de dicha ferrihidrita ferrimagnética.

Las variaciones en estructura atómica en función del tamaño de partícula pueden tener su correspondencia en cambios en las interacciones químicas entre partícula y ambiente, cambios que no necesariamente han de guardar una relación lineal con la razón superficie/volumen de la partícula. Así, investigadores del Instituto Politécnico de Virginia, usando datos normalizados para la superficie específica, observaron que la capacidad que tenían los nanocristales de hematites sintética de catalizar la oxidación de manganeso divalente en solución acuosa era uno o dos órdenes de magnitud superior para partículas de 7 nm que para partículas de 37 nm.

En esta breve introducción a los óxidos de hierro de los ambientes naturales hemos obviado dos cuestiones que inciden de forma clara en las posibilidades de estudio de los mismos. La primera es el hecho de que los óxidos naturales son raramente euhédricos, es decir, con caras cristalinas bien definidas. La belleza cristalina queda de este modo reservada en gran parte a sus homólogos sintéticos —incluidos muchas veces los nanocristalinos—, tal como la Figura 2 muestra. Desentrañar las diferencias de reactividad entre los cristales euhédricos y los de formas irregulares constituye un reto substancial.

La segunda e importante cuestión es que, en la mayor parte de los casos, no sólo los óxidos de hierro aparecen en concentraciones bajas en sedimentos y suelos sino que no existen procedimientos efectivos de separación o concentración de los mismos. Nos vemos abocados así a utilizar procedimientos indirectos para analizar sus propiedades, como es la comparación de los patrones de difracción de rayos X antes y después de eliminar los óxidos de una muestra.

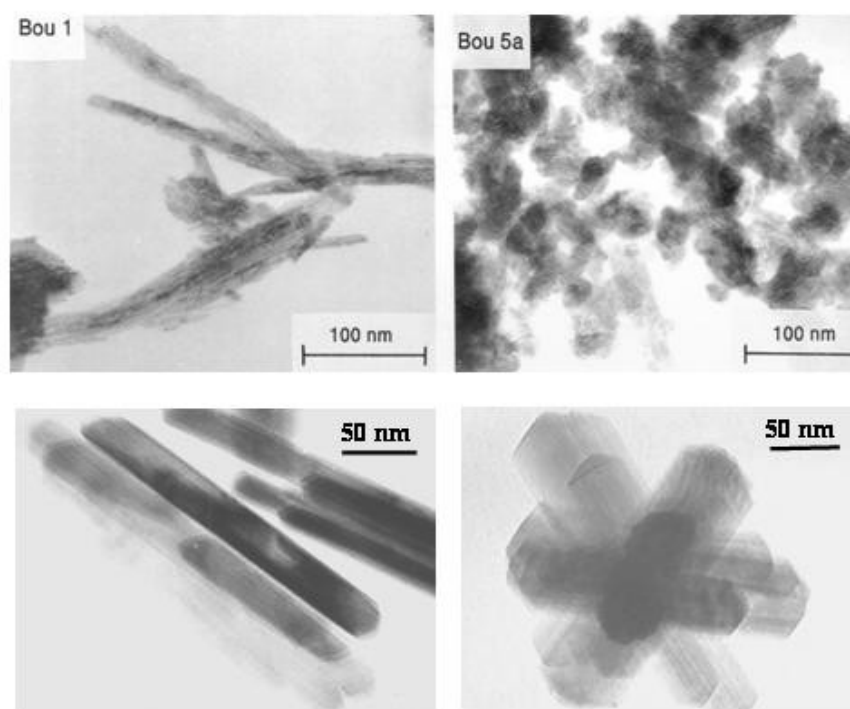


Figura 2. Las goethitas naturales (arriba) muestran formas menos regulares y definidas que las sintéticas (abajo).

Los óxidos de hierro puros son, como hemos visto, relativamente simples en forma pura. Esta simplicidad es, sin embargo, rara en los especímenes naturales, en los que el fenómeno de sustitución isomorfa del catión hierro por otros cationes es habitual. Cinc, cobre, manganeso, titanio, níquel, cromo y, particularmente, aluminio, son habituales acompañantes. Este fenómeno es, lógicamente, causa de importantes cambios en las propiedades del mineral tales como hábito cristalino, solubilidad y reactividad para con los solutos.

### **Los óxidos de hierro son los más efectivos pigmentos de la superficie de la Tierra**

El color es una de las propiedades sobresalientes de los óxidos de hierro. Muchas rocas sedimentarias, sedimentos, suelos e incluso aguas superficiales deben sus colores cálidos a

dichos minerales. Los parámetros de color —tono, claridad y croma— dependen en esencia de tipo de óxido y del tamaño y forma de sus partículas; en la práctica, la gama va desde el amarillo al malva, pasando por el ocre, anaranjado, rojo y púrpura. Un espectacular ejemplo de este poder pigmentante lo encontramos en las aguas de Río Tinto, cuyo color es debido en gran parte a la presencia de las pequeñas partículas de ferrihidrita en suspensión. Del mismo modo, la impresionante “catarata de sangre” del glaciar Taylor en la Antártida está causada por la precipitación de ferrihidrita cuando agua salina rica en hierro ferroso entra en contacto con la atmósfera.

Dentro de las rocas coloreadas por los óxidos de hierro destacan las llamadas “red beds” (“lechos rojos”), particularmente las de los períodos Triásico y Pérmico. Su color, del rojo burdeos al gris malva, es debido a la presencia de cristales de hematites. Tal como demostramos hace unos pocos años el tono viene marcadamente influido por el tamaño y agregación de los cristales de hematites. Muestras de este efecto los podemos contemplar, por ejemplo, en los cercanos edificios históricos de Montoro (Provincia de Córdoba) y en una de las Catedrales más monumentales, la de Estrasburgo, que fue construida con las areniscas triásicas de la región de los Vosgos.

Es, sin embargo, en los suelos donde es omnipresente el poder pigmentante de los óxidos de hierro. El color de los suelos ha atraído la atención de agrónomos y naturalistas a lo largo de la historia. Goethe, en su libro “Viaje a Italia”, describe en Campania y Sicilia las propiedades y el color característico de la conocida por los campesinos como “Terra Rossa”, cuyo color rojo intenso contrasta con el blanco de la roca de la que deriva. La variedad de colores cálidos de los suelos (pardos, rojizos, amarillentos) responde a las proporciones de los distintos óxidos. Hay que tener en cuenta al respecto que la capacidad de pigmentación varía de un óxido a otro; en particular el poder de pigmentación de la hematites (roja) es claramente superior al de la goethita (amarilla) y otros óxidos, de forma que concentraciones de hematites inferiores al 1% dan colores marcadamente rojizos al suelo. Los edafólogos determinan en la práctica el color mediante comparación visual con tablas de color o, cuando se requiere más exactitud y precisión, utilizando equipos específicos —espectrorradiómetros o espectrofotómetros para medida de reflectancia difusa. Los espectros obtenidos, tal como el que se muestra en la Figura 3, pueden ser utilizados para hacer estimaciones de las concentraciones de algunos óxidos de Fe en el suelo. Existe así una relación estrecha entre los llamados “factores de enrojecimiento” obtenidos a partir de los datos de color y la concentración de hematites en el suelo, tal como muestra la Figura 4.

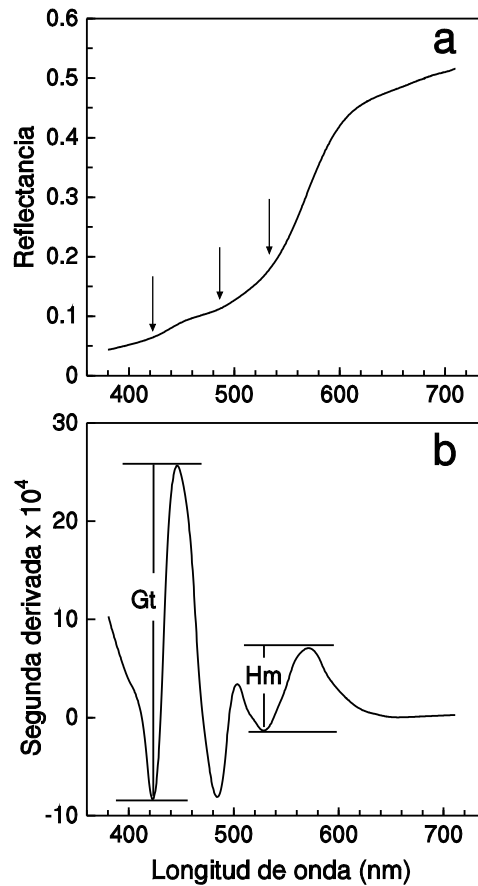


Figura 3. El espectro de reflectancia de un suelo de Brasil (a) muestra las bandas de adsorción de la goethita y hematites, que aparecen resaltadas en el espectro de la segunda derivada de la función de Kubelka–Munk (b).

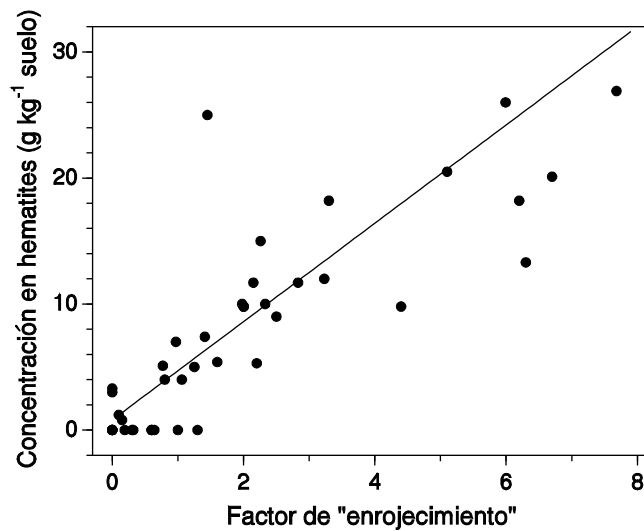


Figura 4. La concentración de hematites en un grupo de suelos del área mediterránea está correlacionada con un factor de enrojecimiento calculado a partir de parámetros de color. Datos recopilados por J. Torrent.



Los óxidos de hierro han sido utilizados como pigmentos desde el Paleolítico, tal como evidencian las pinturas rupestres de Altamira y Lascaux, en las que se usaron con profusión ocre rojo (de naturaleza hematítica) y amarillos (de naturaleza goethítica). De una época posterior podemos contemplar, entre otros, los elaborados frescos de Pompeya que muestran una amplísima y vistosa gama de tonos cálidos. En otras ocasiones los óxidos de hierro han sido sólo involuntarios pigmentos de las paredes de monumentos arquitectónicos, al emigrar a la superficie y oxidarse posteriormente el hierro ferroso procedente de la disolución o alteración de los minerales de la roca a lo largo de centenares de años. Imágenes de las paredes de la Iglesia de San Simeón el Estilita en el norte de Siria, que se remonta al siglo V, y del claustro del Monasterio Benedictino de Santo Domingo de Silos (Provincia de Burgos), que se remonta al siglo XI, están entre los muchos ejemplos de este fenómeno. Ya en época actual los óxidos de hierro resultantes de la alteración de materiales férreos cubren las superficies de construcciones diversas.

### Los óxidos de hierro magnéticos: datos, incógnitas y aplicaciones

Los dos más importantes óxidos de hierro magnéticos formados en los ambientes superficiales terrestres, magnetita y maghemita, son relativamente poco abundantes comparados con los otros óxidos, aunque sí son relativamente ubicuos, especialmente en el caso de magnetita. Este mineral, al igual que los otros óxidos con la excepción de la hematita, puede aparecer en la Naturaleza como un biomineral, es decir, producido por un organismo vivo. La magnetita biogénica se identificó por primera vez en los dientes de los quitones, unos pequeños moluscos marinos que se adhieren a las superficies rocosas, y al día de hoy se ha certificado su presencia en otros animales como, por ejemplo, las abejas, y en humanos. Especial atención merecen las llamadas bacterias magnetotácticas (Figura 6) descubiertas en 1963 y estudiadas con especial interés a partir del artículo del estudiante de doctorado Richard Blakemore publicado en la revista Science en 1975. Estas bacterias son organismos típicos de aguas poco oxigenadas y tienen en su interior cristales nanométricos de magnetita, lo que les permite orientarse y moverse en el campo geomagnético.

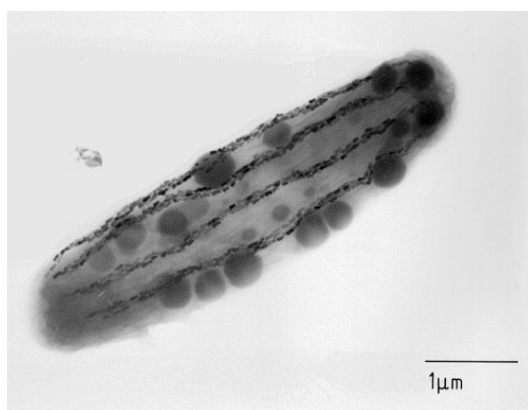


Figura 5. *Magnetobacterium bavaricum* procedente del Chiemsee (Baviera) mostrando dos líneas de magnetosomas (imagen original de M. Hanslick, Munich).

La forma y disposición de los cristales de magnetita hallados en el meteorito ALH84001, que se considera procedente de Marte, llevaron a McKay y colaboradores a

formular en 1996 la hipótesis de la presencia de bacterias magnetotácticas en dicho planeta. La comunidad científica ha aportado pruebas indirectas a favor y en contra del origen biogénico o inorgánico de esos cristales, no habiéndose llegado a conclusiones definitivas hasta el momento.

Volviendo ya a la superficie de la Tierra, no podemos dejar de señalar que, con frecuencia, la susceptibilidad magnética de los suelos, en especial la de sus capas superiores, es mayor que la del material parental subyacente. Esta “intensificación magnética” natural se atribuye a la formación de magnetita o maghemita. Independientemente de cual es el mineral formado —magnetita por intervención microbiana o maghemita por vía inorgánica, de acuerdo con las distintas hipótesis—, se ha constatado que la intensificación magnética esta relacionada con el grado de alteración del material originario del suelo, que a su vez depende, entre otros, de factores climáticos. Por esta razón, los paleoclimatólogos han buscado, y utilizan, las relaciones existentes entre susceptibilidad magnética y variables climáticas, particularmente la precipitación. Un típico ejemplo de estas relaciones es el que ofrecen las secuencias de suelos sobre loes en la llamada Meseta de Loes de la China, tal como han mostrado diversos estudios. La Figura 6 muestra las relaciones correspondientes a la precipitación y temperatura para dicha zona geográfica. No obstante, la variedad de factores que afectan a la intensificación magnética aconseja prudencia a la hora de hacer interpretaciones paleoambientales basadas exclusivamente en la misma. De hecho, estudios recientes indican la necesidad de integrar otros parámetros magnéticos —y datos sobre su relación con otros óxidos de hierro— en cualquier interpretación paleoclimática.

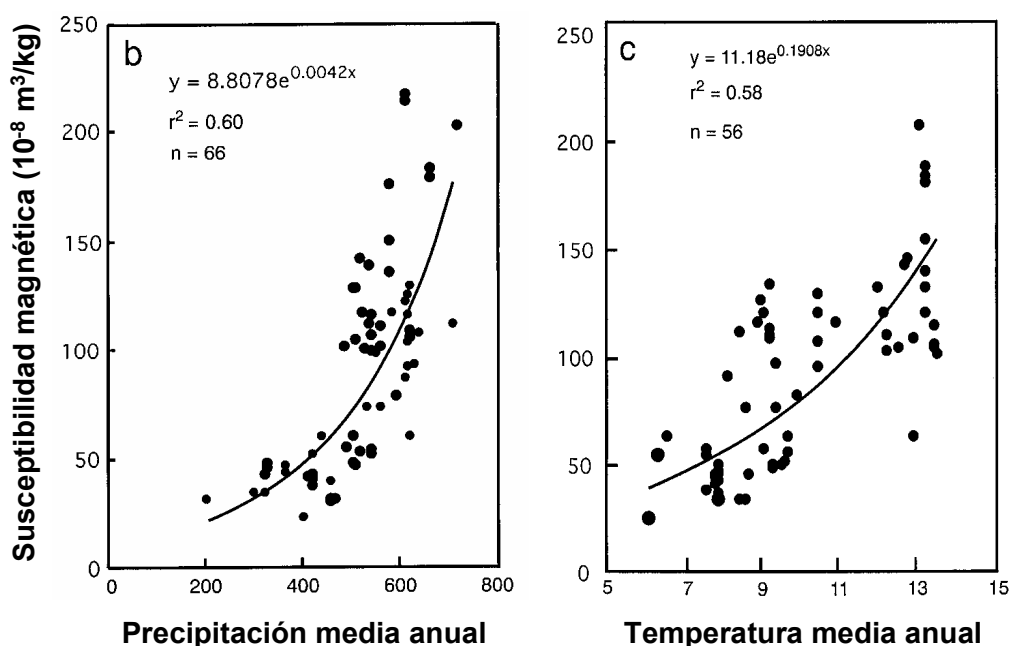


Figura 6. Relaciones entre precipitación y temperatura y susceptibilidad magnética en suelos recientes de la Meseta de Loes de la China. Datos tomados de Porter et al. (Quaternary Research, 55:271, 2001).

## Los óxidos de hierro como detectores de cambios de temperatura

Los óxidos de hierro son susceptibles a los cambios de temperatura. La deshidroxilación de oxihidróxidos e hidróxidos como goethita, lepidocrocita y ferrihidrita a temperaturas de unos pocos cientos de grados lleva a la formación de óxidos *sensu stricto* (hematites o maghemita). En particular, cuando esta transformación tiene lugar en presencia de materia orgánica —que en mayor o menor concentración siempre está presente en el suelo— el mineral resultante es la maghemita. Por esta razón, es habitual que un fuego de cierta intensidad y duración tenga como resultado la intensificación magnética de aquella zona del suelo más afectada. La Figura 7 ilustra este fenómeno para el caso de unos suelos forestales de Sumatra.

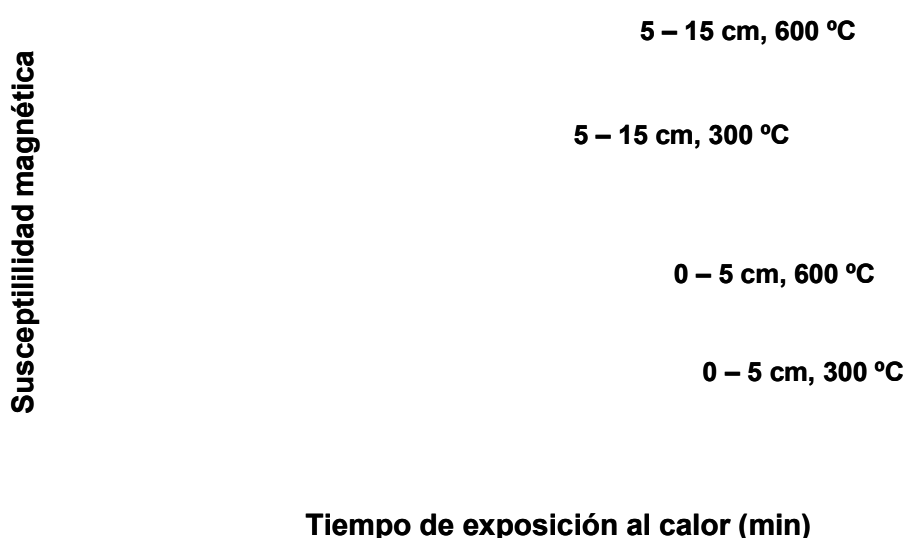


Figura 7. Cambios en la susceptibilidad magnética de dos horizontes de un suelo forestal de Sumatra (Indonesia) en función del tiempo y temperatura de tratamiento (Ketterings et al., SSSA Journal 64:1108, 2000).

La acción del fuego puede ocasionar la conversión de goethita, ferrihidrita y lepidocrocita en hematites. Esta conversión térmica viene marcada por un enrojecimiento del material atribuible a este último mineral. Un reciente estudio para un conjunto de suelos del área mediterránea muestra así la estrecha relación existente entre el grado de enrojecimiento del suelo y la temperatura a que ha sido sometido (Figura 8).

Podemos concluir, por tanto, que las características magnéticas y de color de los óxidos de hierro pueden ser útiles a la hora de investigar la existencia de fuegos en el pasado así como la intensidad de los mismos. La importancia de este hecho es evidente cuando pensamos no sólo en la problemática de los incendios forestales, sino en la localización y estudio de yacimientos arqueológicos y en la investigación de los avatares sufridos por construcciones de diversos tipos.

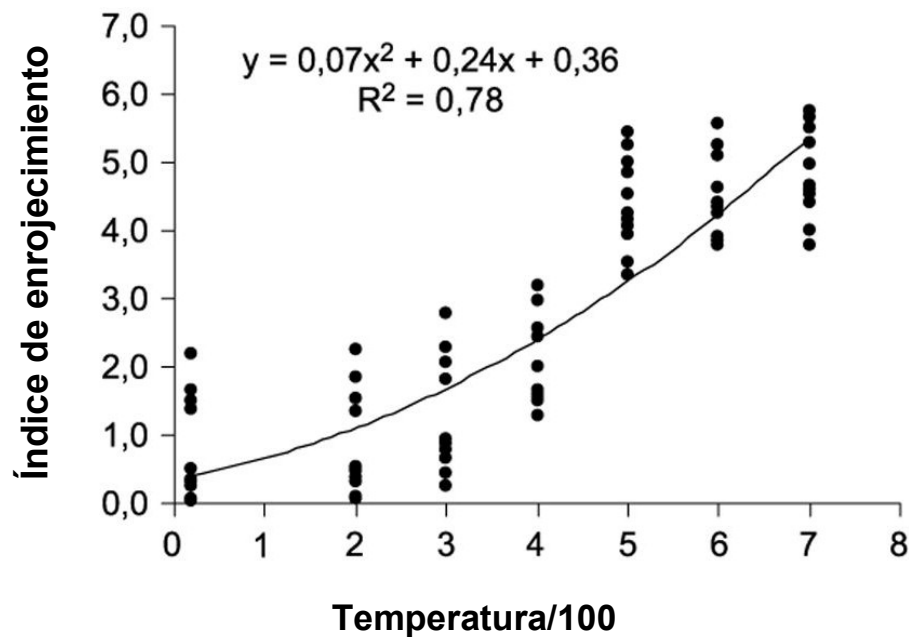


Figura 8. El índice de enrojecimiento de 12 suelos típicos de la region mediterránea está relacionado con la temperatura de tratamiento (Wondafrash et al., Soil Science 170:495, 2005).

### Los óxidos de hierro y la fertilidad del suelo

La posible influencia de los óxidos de hierro en la fertilidad del suelo ya fue percibida por varios autores clásicos al comparar las propiedades agronómicas de suelos de distintos colores. Columella, en el libro IV de “De Re Rustica” afirma que el castaño “teme a los suelos pesados con ocre rojo”.

Esta influencia abarca diversas vertientes. Una es la agregación, una propiedad que afecta de manera directa a la capacidad de infiltración, conductividad hidráulica, retención del agua y susceptibilidad del suelo a la erosión por el agua o aire. Aunque es bien sabido que muchos de los suelos ricos en óxidos de hierro tienden a tener agregados estables y buenas propiedades físicas, queda todavía por desentrañar el papel que en los procesos de agregación tienen los distintos óxidos, así como sus interacciones con los otros componentes minerales y orgánicos del suelo. Factores tales como la naturaleza, tamaño y cristalinidad de las partículas de óxidos están indudablemente detrás de la estabilidad de los agregados. Sin embargo, la complejidad del microcosmos mineral de la mayor parte de los suelos hace que el conocimiento sobre el tema avance con lentitud. Estudios recientes parecen indicar que la ferrihidrita, el óxido con partículas más pequeñas y menos cristalinas, presenta mayor poder de agregación que la goethita y la hematites, sus parientes cristalinos más cercanos. Así, tal como muestra la Figura 9, se encontró una correlación positiva entre el porcentaje de agregados estables al agua de >0.25 mm y la concentración de ferrihidrita en un conjunto de suelos de España y EEUU que diferían ampliamente en cuanto a la mineralogía de sus óxidos de hierro.

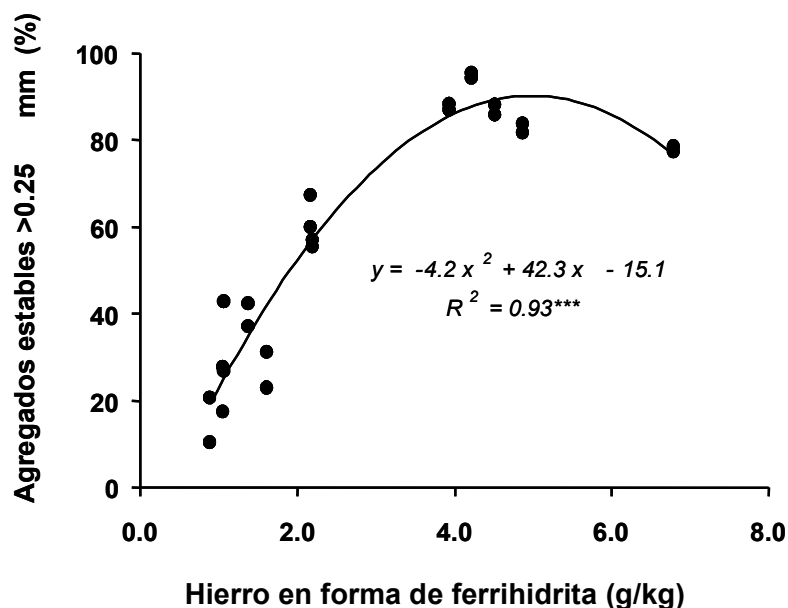


Figura 9. Relación entre el porcentaje de agregados mayores de 0.25 mm estables al agua y la concentración en hierro en forma de ferrihidrita en un grupo de suelos de España y EEUU. Datos cedidos por S. W. Duiker, The Pennsylvania State University.

La fertilidad química del suelo se ve afectada por la naturaleza y concentración de los óxidos de hierro. El caso del fósforo es sin duda alguna el más paradigmático. El ión fosfato, que es la forma química en que las plantas toman el fósforo, es fuertemente adsorbido, entre otras, por las superficies de los óxidos de hierro. Esto da como resultado el que el agua del suelo, de la que toman los nutrientes las plantas, se empobrezca en fosfato, pudiéndose verse así afectada la nutrición fosfórica de la planta. La magnitud de la adsorción del fosfato viene determinada en gran parte por la naturaleza, concentración y tamaño de las partículas de óxidos de hierro. De la plétora de estudios que han tratado en los últimos decenios de las propiedades adsorbentes de los óxidos de hierro hemos seleccionado por su cercanía geográfica el que presenta la relación existente entre la adsorción de fosfato y la superficie estimada de los óxidos de hierro en un grupo de suelos de las terrazas del Río Guadalquivir, según se muestra en la Figura 10.

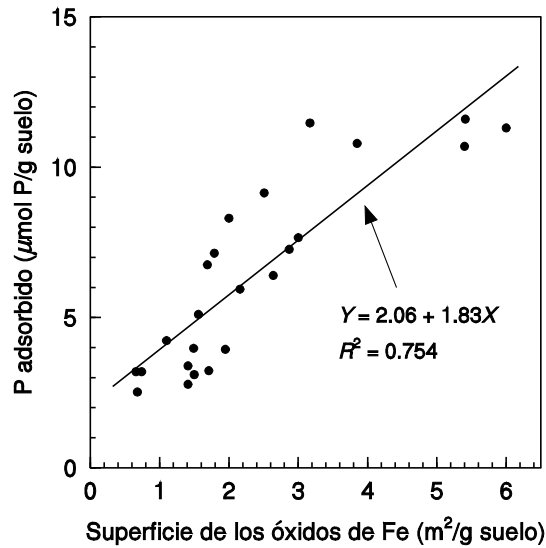


Figura 10. Relación entre la cantidad máxima de fosfato adsorbido (según la isoterma de Langmuir) y la superficie atribuida a los óxidos de hierro en suelos de las terrazas del Río Guadalquivir. Modificado de Peña y Torrent (Geoderma 33:283, 1984).

No debemos olvidar aquí que el fósforo es el nutriente más limitante para la producción vegetal en muchos agroecosistemas. En el caso de la agricultura de subsistencia de zonas tropicales, la escasez del suelo en fósforo es causa común de los bajos rendimientos observados. En muchos casos, además, la pobreza del suelo en fósforo nativo se ve agravada por las altas concentraciones de óxidos de hierro, que actúan como eficaces sumideros del ión fosfato.

El efecto de los óxidos de hierro en la fertilidad del suelo no se circunscribe a su influencia en la dinámica del fósforo y otros nutrientes. De hecho, el hierro es en sí mismo un nutriente cuya deficiencia es sobradamente conocida por agricultores y jardineros del área mediterránea y de otras regiones de climas secos con suelos de naturaleza calcárea. Dicha deficiencia, conocida como “clorosis férrica”, se manifiesta por amarillez en el espacio entre nervios de las hojas de las plantas afectadas, síntoma que puede venir seguido de falta de crecimiento e incluso muerte de la planta. Muchas especies como el limonero, naranjo, melocotonero, rosál, e incluso nuestro cercano y familiar olivo pueden verse afectadas. Estudios llevados a cabo en los últimos treinta años sobre este problema han permitido establecer que los óxidos de hierro de más baja cristalinidad —fundamentalmente la ferrihidrita y lepidocrocita— constituyen fuentes fundamentales de hierro para las plantas. Ello viene avalado por las relaciones encontradas para distintas especies y grupos de suelos entre el contenido de clorofila en hoja y la concentración en suelo de óxidos poco cristalinos (Figura 11). Son precisamente estas relaciones las que han dado pie al desarrollo en los últimos años de fertilizantes de hierro de liberación lenta, consistentes en micropartículas de fosfato o carbonato ferroso que, al alterarse lentamente en el suelo, se convierten en nanopartículas de lepidocrocita.

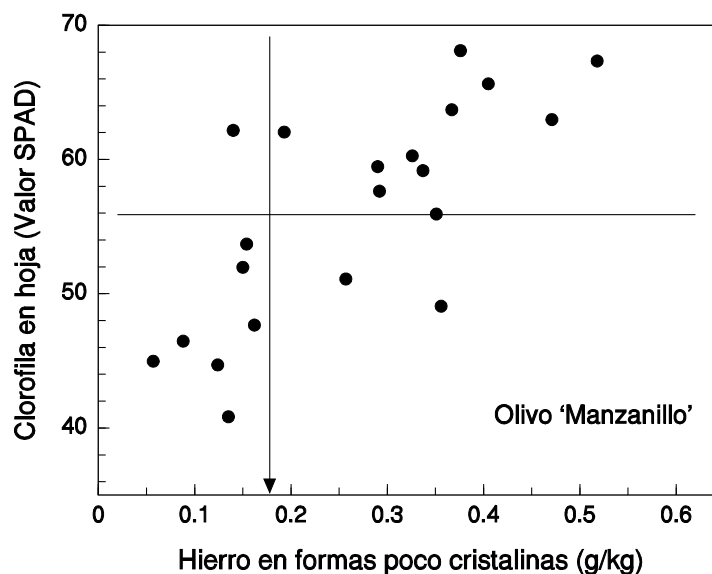


Figura 11. Relación entre contenido de clorofila en hoja de olivo cv. Manzanillo y concentración de hierro en formas poco cristalinas en suelos de Andalucía (Datos originales de M. L. Benítez)

### Los óxidos de hierro como adsorbentes y filtros de contaminantes

Las partículas de óxidos de hierro de muchos ambientes se caracterizan, como hemos discutido, por ser de pequeño tamaño y tener, por tanto, una alta relación superficie/masa —es decir, alta superficie específica. Además, las superficies de los distintos óxidos presentan variables proporciones de cargas negativas y positivas derivadas del mayor o menor grado de protonación de sus iones oxígeno. Estas dos circunstancias hacen que los óxidos de hierro sean de uno de los grupos de minerales más reactivos de suelos, sedimentos y de aquellos materiales en suspensión coloidal en masas de agua. Así, intervienen activamente en la adsorción de cationes, aniones y moléculas, tal como se ha comentado anteriormente para el caso del fosfato.

Los últimos treinta años han visto un avance espectacular en el conocimiento de los procesos de adsorción, que se pueden encuadrar de una manera general en procesos de formación de complejos de esfera externa e interna (es decir, con o sin molécula de agua interpuesta), tal como se ilustra en la Figura 12. Mucho del conocimiento actual es fruto del espectacular desarrollo en los últimos treinta años de los modelos de complejación superficial desarrollados por diversos autores, y basados en gran parte en los datos obtenidos con óxidos sintéticos. La llegada en los últimos lustros de técnicas espectroscópicas basadas en la radiación de sincrotón (particularmente la espectroscopia de absorción de rayos X) ha permitido caracterizar el ambiente estructural y de composición del átomo adsorbido.

Entre los metales y metaloides considerados como contaminantes comunes y que son capaces de interactuar con los óxidos de hierro se encuentran, el arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, plata, plomo, níquel, estaño, selenio, talio y zinc. Los óxidos de hierro en suelos y sedimentos actúan como adsorbentes y filtros de estos contaminantes; un reciente ejemplo de este importante papel ambiental lo tenemos en el vertido de aguas ácidas que siguió a la rotura de la presa de Aznalcóllar en abril de 1998. Se pudo en este

caso evitar el paso de arseniato, zinc y cobre, entre otros iones tóxicos, a las aguas subterráneas gracias en gran parte a la capacidad de adsorción de los óxidos de hierro nativos de los suelos afectados y de sedimentos añadidos al efecto durante las tareas de restauración. En la actualidad, los óxidos de hierro, ya naturales, ya procedentes de síntesis, constituyen una útil herramienta para depurar las aguas de algunos contaminantes, como es el conocido caso de las aguas ricas en arsénico de Bangla Desh. Contrapartida evidente a este hecho es la capacidad de transporte de contaminantes cuando los óxidos de hierro se encuentran en forma de partículas coloidales y suspendidas en el agua.

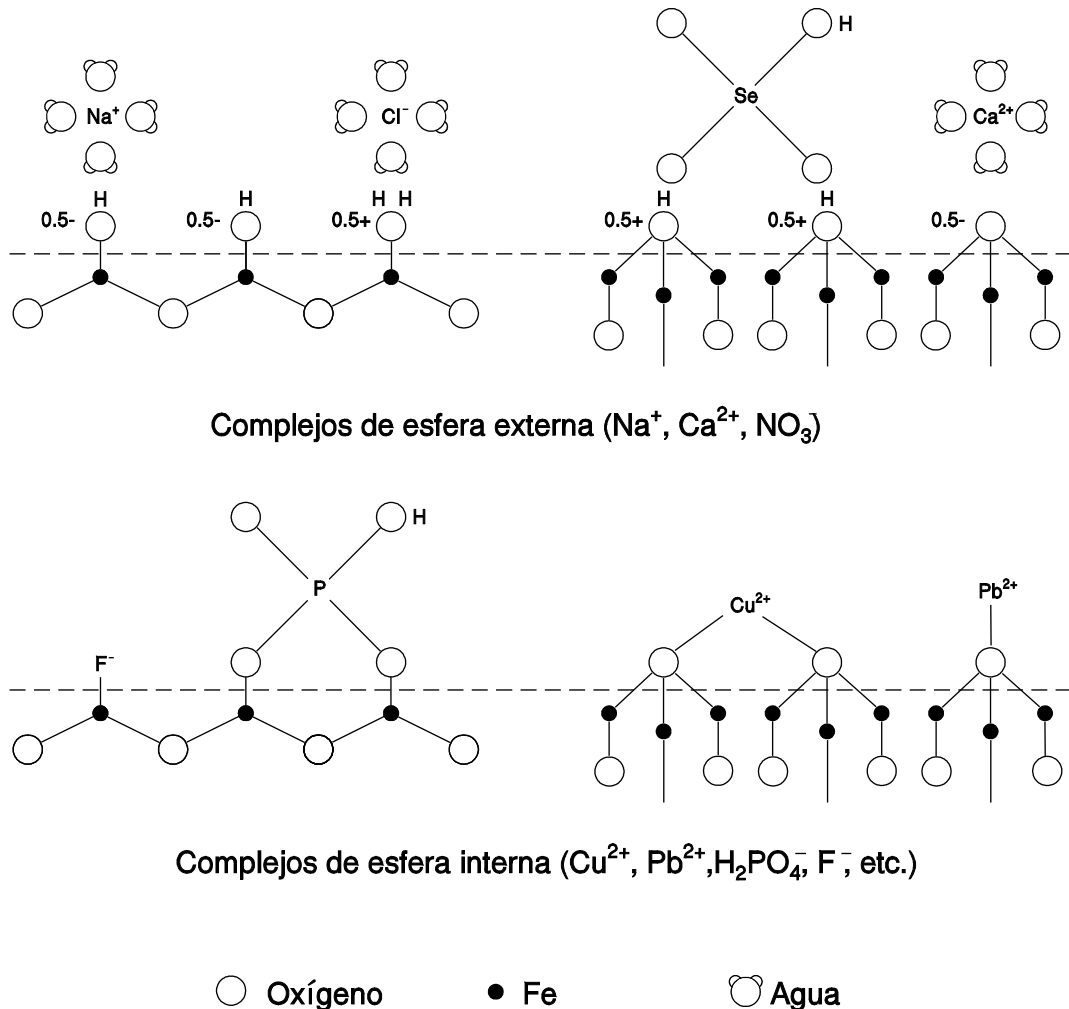


Figura 12. Formación de complejos superficiales de esfera externa e interna en óxidos de hierro para distintos cationes y aniones.

### Los óxidos de hierro extraterrestres

No podemos terminar esta rápida visión de los óxidos de hierro en ambientes naturales sin hacer mención de su existencia en otros cuerpos celestes. El caso sin duda más paradigmático es el del planeta Marte, cuyo color rojo, atribuido a los óxidos de hierro, ha atraído la atención de los habitantes de la Tierra desde tiempo inmemorial. Ya en la astronomía babilónica el planeta era conocido con el nombre de Nergal, la deidad del



fuego, por su apariencia rojiza. Los datos espectrales obtenidos por las naves que han orbitado u orbitan alrededor de este planeta y, en particular, los espectros de Mössbauer obtenidos por los exploradores *Spirit* y *Opportunity* a partir de enero de 2004, demuestran claramente la existencia de hematites. En la superficie de Marte este mineral presenta un color rojo cuando está en forma de partículas nanométricas, dispersas en el suelo o polvo, tal como ocurre en muchos suelos de la Tierra. El color es gris-azulado cuando se presentan en forma agregada en las concreciones milimétricas conocidas como *blueberries* (arándanos), en que la hematites es el mineral de hierro dominante.

La alta susceptibilidad magnética de los suelos y polvo marcianos, evidenciada por los imanes colocados en los exploradores antes mencionados, indica la presencia en el polvo marciano de o bien magnetita o bien maghemita o ambos en una proporción cercana al 2%. La goethita, el óxido de hierro más abundante en los suelos de la Tierra, es relativamente escasa en la superficie de Marte a juzgar por los espectros Mössbauer obtenidos hasta la fecha. Estos datos ofrecen una serie de claves sobre el ambiente superficial marciano. Así, la presencia de hematites y goethita ha sido interpretada como prueba de la existencia de agua líquida en Marte en el pasado, mientras que la escasez de goethita parece indicar que el agua presentaba una alta salinidad y riqueza en ciertos solutos como el fosfato. Es de esperar que la constante acumulación de datos espectrales, y la todavía lejana obtención física de muestras de la superficie del planeta, contribuyan, por una parte, a desvelar la historia ambiental y, por otra, a evaluar la idoneidad de las condiciones pasadas y presentes para soportar vida en el planeta.

### **Consideraciones finales**

Los óxidos de hierro son cada año objeto de miles de publicaciones científicas y técnicas en disciplinas como la geoquímica, geofísica, química de las superficies, ciencias del ambiente, ciencias del suelo y diversas ramas de la tecnología. No en vano, según un reciente estudio realizado por el Prof. Barrón de nuestra Universidad, magnetita y hematites ocupan lugares destacados en la popularidad de los minerales. Podemos afirmar sin temor a equivocarnos que pocos campos han adquirido un cosmopolitismo científico tan acusado como éste, en el que la competición entre investigadores encuadrados en un estrecho campo es, afortunadamente, moneda menos frecuente que la cooperación y flujo de ideas entre aquellos que militan en campos distintos.

No debo de terminar mi exposición sin decir que el estudio de la génesis, propiedades y transformaciones de los óxidos de hierro en ambientes superficiales terrestres arrancó con fuerza a finales de los años cincuenta del siglo pasado y continúa hoy en día a ritmo vivo impulsado en no poca medida por edafólogos y mineralogistas de arcillas. Es pertinente hacer aquí un público reconocimiento a la labor del Prof. Udo Schwertmann, Director del Instituto de Edafología de la Universidad Técnica de Munich en Freising-Weihestephan. A él se deben avances clave en el conocimiento de los óxidos de hierro en la Naturaleza y el haber guiado a colaboradores y a los numerosos visitantes de su laboratorio, entre los que tuve el honor de contarme, por el complejo pero siempre fascinante mundo de estos minerales.

### **Bibliografía**

Barrón, V. and Torrent, J. 2002. Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66:2801–2806.

- Bigham, J. M., Fitzpatrick, R. W. and Schulze, D. G. 2002. *Iron Oxides*. Pp 323–366. In: *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. SSSA Book Series 7. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Cornell, R. M. and Schwertmann, U. 2003. *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Schwertmann, U. and Taylor, R. M. Iron oxides. Pp 379–438. In: *Minerals in Soil Environments*. 2nd ed. SSSA Book Series 1. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Torrent, J and Barrón, V. 2002. Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. Pp. 1438–1446. In: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Torrent, J, and Barrón, V. 2003. Iron oxides in relation with the colour of Mediterranean soils. Pp. 377–386. En: *Applied Study of Cultural Heritage and Clays* (Ed. J.L. Pérez Rodriguez). CSIC, Madrid.
- Torrent, J. 2005. Mediterranean Soils. pp. 418-427. In: *Encyclopedia of Soils in the Environment*. Elsevier, New York.