

# Controles ambientales en la formación de sulfuros de Fe en sedimentos superficiales del Estuario del Río Odiel (S. O. España)

*Environmental controls for the formation of sulphides of Fe in surficial sediments of the Odiel River Estuary (SW Spain)*

J. Borrego, J. Monterde, J.A. Morales, M. López.

Departamento de Geología, Universidad de Huelva. 21819 La Rábida, Palos de la Frontera, Huelva. España.

## ABSTRACT

*This paper studies the relationships between Organic Carbon, Sulphur, Pirite, total Fe and oxalate-extractable Fe, present in the superficial sediment on a subtidal-intertidal topographic profile at the Odiel River estuary. The studied samples present high Fe concentrations (9,27 %) and amounts of pyrite varying between 0,42 % in the salt marsh sediments and 0,83 % in the subtidal channel and intertidal channel margin. The C/S ratios obtained for the channel and channel margin are characteristic of well oxygenated marine environments, whereas those observed at the salt marsh reflect sulphur deficit conditions. The formation of sulphides in salt marsh zones is clearly limited by the amount of sulphur that are present, because of their high topographical location and due to the long exposition periods that they experiment, inducing a decreasing of the amount of sulphur available for bacterial reduction processes.*

**Key Words:** iron sulphide formation, DOP, C/S ratios, Odiel Estuary.

*Geogaceta*, 27 (1999), 27-30  
ISSN: 0213683X

## Introducción

En sedimentos estuarinos ricos en materia orgánica se forman grandes cantidades de sulfuros mediante la reducción del sulfato disuelto en el agua y de los metales presentes en el medio sedimentario. La mayoría de los autores (Berner, 1969; Hobbs, 1983; Raiswell and Berner, 1985; entre otros) consideran la actividad bacteriana como la causa principal de estos procesos de reducción y por lo tanto, como el origen de los monosulfuros metaestables (greengita y mackinawita) y de la pirita autógena que se forma en estos ambientes.

Aunque la formación de sulfuros autógenos en medios sedimentarios está controlada directamente por la actividad de bacterias reductoras, el volumen de éstos depende de las cantidades de: 1) sulfato disponible, 2) materia orgánica susceptible de ser reducida y 3) de los metales presentes en el medio. La ausencia o la baja disponibilidad bioquímica de cualquiera de estos elementos supone un factor limitante de la formación de sulfuros autógenos en los sedimentos de estos ambientes. Además de los factores anteriores, las condiciones de oxidación

que sufren el agua, la interfase agua/sedimento y los primeros centímetros de sedimentos influyen directamente sobre la formación de sulfuros; así, en condiciones aeróbicas la materia orgánica se oxida rápidamente y limita los procesos de reducción, mientras que episodios de anoxia favorecen la reducción de ésta y del sulfato presente y, por lo tanto, de la formación de sulfuros.

La presencia de sulfuros autógenos en sedimentos superficiales de los estuarios de la costa de Huelva ha sido puesta de manifiesto en trabajos anteriores (Borrego *et al.* 1992; Borrego *et al.* 1994), de la misma forma se ha determinado que la formación de éstos en los ambientes mareales de sistemas estuarinos está fuertemente controlada por el grado de exposición/sumersión que afecta a la zona intermareal (Borrego *et al.* 1998), ya que de este factor depende la cantidad de sulfato disponible así como del grado de oxigenación de los sedimentos superficiales.

En este trabajo se presentan los datos preliminares del estudio de los contenidos en carbono orgánico (C), azufre (S), hierro total (Fe), hierro extraíble y pirita (FeS<sub>2</sub>), de 26 muestras de sedimentos su-

perficiales de un perfil mareal completo situado en el sector central del Estuario del Río Odiel. Asimismo, se estudian las relaciones entre estos elementos y DOP, o grado de piritización (Onema, 1990; Canfield *et al.* 1992; Lyons, 1997) que representa un índice válido para determinar la disponibilidad del Fe presente en los sedimentos para ser reducido

## Metodología

Las muestras se tomaron en un perfil situado en el sector central del estuario del río Odiel, donde se obtuvieron testigos de pistón en tubos de P.V.C. con un diámetro de 7 centímetros y 50 centímetros de longitud. Los testigos se congelaron a -10°C poco después y se fraccionaron en secciones de 5 centímetros de espesor, de las cuales, la más superficiales se emplearon en este trabajo. Posteriormente el sedimento fue secado a una temperatura de 80°C durante 72 horas y separado en varias fracciones para su posterior análisis.

El carbono orgánico se determinó mediante incineración en un horno de inducción (L.E.C.O.) después de eliminar de la muestra el carbonato cálcico me-

diente un ataque ácido. De la misma forma se determinó el S presente en las muestras (L.E.C.O.) (Según el método descrito por Berner, 1984). El FeS<sub>2</sub> fue determinado usando el método descrito por Begheyn et al. (1978); usando una submuestra de 100mg que fue tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) y HF (48%) durante 1 minuto, posteriormente se trató con HCl 4M caliente durante 10-30 minutos para disolver todo el remanente no pirítico; después de centrifugar y lavar 3 veces con HCl 1M el residuo pirítico fue disuelto en HNO<sub>3</sub>. El Fe total y Fe-FeS<sub>2</sub> se determinó mediante AAS.

El grado de piritización (DOP) se utiliza en este trabajo para cuantificar el Fe disponible para reaccionar con el sulfuro y esta expresado como sigue:

$$DOP = \% \text{ Fe piritoso} / (\% \text{ Fe piritoso} + \% \text{ Fe extraíble})$$

Donde Fe extraíble es el hierro obtenido mediante el tratamiento con oxalato mediante el método descrito por Canfield et al. (1992), y representa una medida muy aproximada de la cantidad del Fe total reactivo original que puede ser susceptible de incorporarse a los sulfuros que se forman en la interfase sedimento agua o en el interior de la columna de sedimento (Lyons, 1997).

### Ambientes Sedimentarios

En el estuario del Rfo Odiel se desarrollan diferentes ambientes sedimentarios de naturaleza intermareal cuyo denominador común es el importante control que sobre ellos ejerce la dinámica mareal. Las muestras utilizadas en este trabajo se han recogido en un perfil intermareal continuo donde aparecen asociados los ambientes sedimentarios submareales e intermareales presentes en este sistema estuarino, más concretamente en el sector central del estuario, sur de Isla de Bacuta (Figura 1). Los ambientes sedimentarios estudiados son los siguientes:

#### Canal submareal.

Son las zonas canalizada por las que circulan las corrientes mareales, que se sitúa por debajo del nivel de Marea Baja Viva Media, es decir, se trata de un ambiente submareal. En este sector del estuario el sedimento dominante son limos arcillosos de color negro, ricos en materia orgánica y escasamente bioturbados (Borrego, 1992).

#### Borde de canal.

Son zonas intermareales localizadas entre los niveles de Marea Baja Viva Media (MBVM) y Marea Alta Muerta Media (MAMM). Carecen de vegetación halófitas y presentan una pendiente variable dependiente del canal mareal contiguo. El sedimento dominante son limos arcillosos de color gris oscuro y con abundante materia orgánica, mostrando un grado de bioturbación importante a causa de la actividad de crustáceos y anélidos (Borrego, 1992; Borrego et al., 1995). En general, pueden ser considerados como las zonas intermareales en sentido estricto, ya que se ven afectados por todos los ciclos mareales, sufriendo dos periodos de sumersión y exposición cada ciclo de 24 horas.

#### Marisma salada.

Son zonas intermareales situadas entre los niveles de Marea Alta Muerta Media (MAMM) y Marea Alta Viva Extrema (MAVE). Están cubiertos por una tupida masa de vegetación halófitas que da lugar a una intensa bioturbación por la actividad de sus raíces. Presenta una débil pendiente y su límite con las zonas intermareales topográficamente más bajas suele ser un pequeño escarpe erosivo. Estos sectores sufren periodos de exposición continua durante los ciclos de mareas muertas. El sedimento dominante está compuesto por arcillas limosas y limos arenosos de color pardo y con abundantes restos de vegetales superiores.

### Resultados y conclusiones

Las concentraciones de los elementos analizados (S, Fe total, Fe extraíble, FeS<sub>2</sub> y Carbono Orgánico), el valor de la relación Carbono Orgánico/Azufre (C/S) y los valores del DOP, para cada una de las muestras se presentan en la tabla 1 y en la tabla 2 están representados los valores medios de esos mismos parámetros, para todo el conjunto de muestras y para los grupos de muestras de los diferentes ambientes sedimentarios. En esta última tabla se observa que todas las muestras estudiadas presentan altas concentraciones de Fe, característica de los sedimentos superficiales de todo el estuario (Borrego, 1992); aunque las muestras de marisma contienen concentraciones apreciablemente mayores (11,06 % en peso), siendo las de borde de canal las que muestran concentraciones menores de Fe total (8,1% en peso). La concentración media de Fe extraíble con oxalato es de 2,3 % en peso y son relativamente constantes para

Muestra	Sub-medio	%Fe Total	%Fe Extraíble	%FeS <sub>2</sub>	DOP	%S	%CO	C/S
B-0	C	12,3	3,32	0,58	0,08	0,82	1,98	2,41
B-1	C	10,8	3,4	1,4	0,16	0,85	2,01	2,36
B-2	C	6,68	1,80	0,98	0,20	1,02	2,17	2,13
B-4	C	7,24	1,45	0,73	0,19	0,94	2,03	2,16
B-6	C	7,60	2,50	0,74	0,12	0,92	1,90	2,07
B-8	C	9,61	3,36	0,68	0,09	0,90	2,06	2,29
B-10	C	8,72	2,18	0,76	0,14	0,95	1,95	2,05
B-12	B	7,75	1,86	1,30	0,25	0,93	1,91	2,05
B-14	B	8,28	2,23	0,73	0,13	0,94	1,95	2,07
B-16	B	10,11	3,13	0,76	0,10	0,94	1,93	2,05
B-18	B	10,10	3,53	0,81	0,10	0,88	2,19	2,49
B-20	B	8,00	1,54	0,86	0,21	0,92	2,24	2,43
B-22	B	9,49	1,90	0,79	0,16	0,88	2,40	2,73
B-24	B	8,36	2,02	0,73	0,14	0,83	2,28	2,75
B-26	B	7,69	1,20	0,68	0,21	0,95	1,61	1,69
B-28	B	5,55	0,87	0,67	0,26	0,86	1,56	1,81
B-30	B	8,17	1,65	1,35	0,28	1,45	1,99	1,37
B-32	B	6,07	1,54	0,55	0,14	0,92	1,66	1,80
B-33	M	11,50	3,60	0,28	0,04	0,58	3,72	6,41
B-34	M	10,70	2,45	0,39	0,07	0,64	3,27	5,11
B-35	M	10,34	1,87	0,58	0,13	0,55	4,10	7,45
B-36	M	9,55	2,06	0,42	0,09	0,69	3,95	5,72
B-37	M	10,83	2,32	0,40	0,07	0,67	4,67	6,97
B-38	M	12,50	3,67	0,39	0,05	0,81	2,05	2,53
B-39	M	9,87	2,54	0,40	0,07	0,75	4,40	5,87
B-40	M	13,21	3,78	0,53	0,06	0,64	5,23	8,17

Tabla 1.- Concentraciones (en % en peso de muestra seca) de Azufre, Carbono Orgánico, Fe total, Fe extraíble con Oxalato y FeS<sub>2</sub>, así como valor de las relaciones CO/S y DOP de la muestras analizadas. (C) Muestras de Canal Submareal. (B) Muestras de Borde de Canal. (M) Muestras de Marisma Salada.

Table 1.- Concentrations (in weight percentage of dry sample) of Sulphur, Organic Carbon, total Fe, oxalate-extractable Fe and FeS<sub>2</sub>, so as the value of C/S and DOP ratios of the analyzed samples. (C) Subtidal channel samples, (B) Intertidal channel margin samples and (M) salt marsh samples.

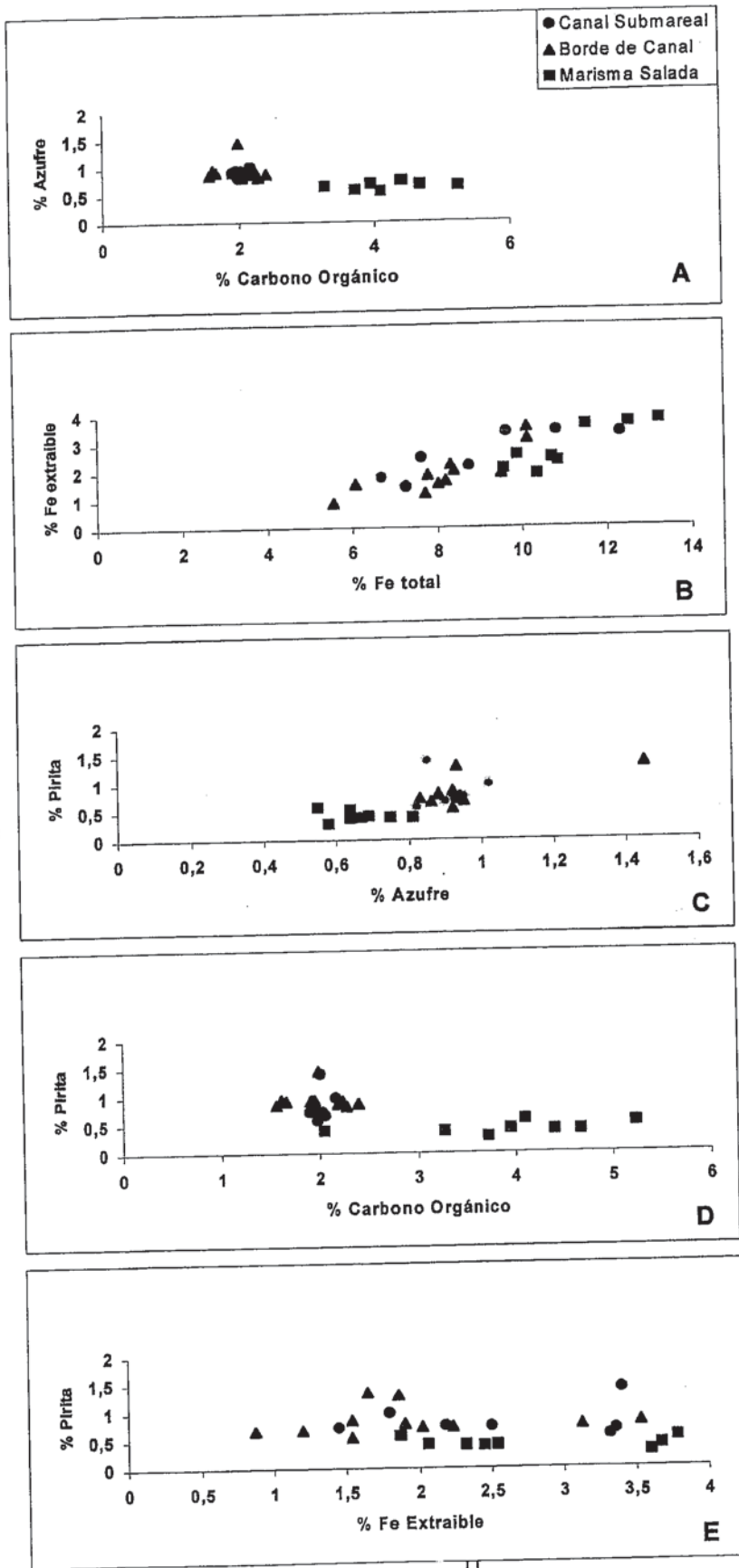


Figura 2.- Diagramas de relación de los diferentes parámetros y elementos analizados.

Figure 2.- Dyagrams of pair relation between the diferent parameters and analyzed elements.

las muestras de todos los ambientes sedimentarios, variando entre 1,95% para las muestras de borde de canal y 2,79 para las de marisma salada.

Las cantidades presentes en los sedimentos de  $FeS_2$  son apreciablemente más altas en las muestras de canal submareal y borde de canal, donde alcanza concentraciones medias de 0,83 % en peso; mientras que para las de marisma se observan concentraciones medias de 0,42 % en peso. De la misma forma los valores de DOP calculados y las cantidades de Azufre obtenidas, son mayores en el canal submareal (0,13 y 0,9 % respectivamente) y borde de canal (0,18 y 0,95 %), que en la zona de marisma salada (0,07 y 0,66%). Para todas las muestras los valores de DOP obtenidos (Tab. 2) son inferiores a los obtenidos por otros autores para sedimentos superficiales de medios marinos actuales, donde estos valores son superiores a 0,3 (Onema, 1990; Canfield *et al.*, 1992), esto es especialmente observable en las muestras de marisma donde el valor medio de DOP es de 0,07. Este hecho indica que solo una pequeña parte del Fe extraíble reacciona con el sulfato para formar sulfuros.

En cuanto al carbono orgánico (CO), son las muestras de marisma las que presentan una mayor concentración de (3,92%), mientras que las de borde de canal son las que contienen menos CO (1,97%). Las relaciones CO/S son muy similares para los sedimentos de canal y borde de canal (2,21 y 2,11 respectivamente), presentado valores muy superiores para las muestras de marisma.

En la figura 1 están representados los gráficos de relación de los elementos y parámetros analizados. Las muestras de canal y borde de canal presentan relaciones CO/S típicas de medios marinos normales con valores comprendidos entre 1,5 y 2,8 (Berner and Raiswell, 1984; Raiswell and Berner, 1985) donde dominan condiciones de buena oxigenación, por el contrario el sedimento de la zona de marisma muestra un patrón recto paralelo al eje del CO (Fig. 1A) con un valor medio de 3,92 similar a otros ambientes con déficit de azufre disponible. Las relaciones Fe total/Fe extraíble (Fig. 1B) son similares para todas las muestras, aumentando proporcionalmente las cantidades de Fe extraíble al crecer las concentraciones de Fe total; esto significa que el Fe presente en los sedimentos de los ambientes estudiados está presente en las mismas fases minerales.

Las relaciones Azufre/Pirita (Fig. 1C) son muy similares para las muestras de canal y borde de canal, presentando una ten-

	Todas las Muestras	Canal Submareal	Borde de Canal	Marisma Salada
%Fe Total	9,27	9	8,1	11,06
%Fe Extr.	2,3	2,57	1,95	2,79
%FeS <sub>2</sub>	0,7	0,83	0,83	0,42
DOP	0,13	0,13	0,18	0,07
%S	0,85	0,9	0,95	0,66
%CO	2,58	2,01	1,97	3,92
C/S	3,34	2,21	2,11	6,03

Tabla 2.- Concentraciones y valores medios (en % en peso de muestra seca) de los parámetros y elementos analizados en los diferentes ambientes sedimentarios.

Table 2.- Mean concentrations and values (in weight percentage of dry sample) of the analyzed parameters and elements by sedimentary subenvironment.

dencia lineal y positiva, lo que indica que la formación de pirita aumenta al aumentar las cantidades de azufre presente en el sedimento; por el contrario para las muestras de marisma se observa una tendencia lineal paralela al eje del Azufre. La misma diferencia esta presente en las relaciones CO/Pirita (Fig. 1D) entre las muestras de canal y borde de canal, por un lado y las de marisma por otro. En el caso de las relaciones Fe extraíble/Pirita (Fig. 1E) no muestra una tendencia clara para el total de las muestras, indicando que la cantidades de pirita autógena que presenta el sedimento es independiente de las cantidades de Fe extraíble.

De la observación de los resultados obtenidos se desprende que en los ambientes de canal submareal y borde de canal la formación de sulfuros de hierro es mayor que en la marisma salada, además, en este último ambiente la formación de sulfuro está

fuertemente limitada por las cantidades de azufre presente, ya que las cantidades de CO y Fe extraíble son mayores que en el Sresto de los ambientes; mientras que las cantidades de S son menores.

La fuente principal de azufre en estos ambientes mareales es el sulfato disuelto en el agua. Este agua al quedar atrapada en los poros de la capa más superficial de sedimento permite que el sulfato disuelto en ella quede a disposición de los procesos de reducción bacteriana, en presencia de materia orgánica suficiente. El canal submareal está permanentemente inundado y el borde de canal se ve afectado por todos los ciclos de marea lo que permite una gran disponibilidad de azufre y un menor grado de oxigenación. Por el contrario, las zonas de marisma salada solo se ven completamente inundadas por las mareas vivas y por lo tanto sufren perio-

dos de exposición prolongados, siendo el aporte de sulfato menor y mayor el grado de oxigenación superficial.

## Referencias

- Begheyin L., Van Breemen, N. y Veldhorst E.J. (1978): *Comm. Soil Sc. Plant Anal.*, 9: 873-882.
- Berner, R.A. (1969): *Econom. Geol.*, 64: 383-384.
- Berner, R.A. y Raiswell, R. (1984): *Geology*, 12: 365-368.
- Berner, R.A. (1984): *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48: 605-615.
- Borrego, J. (1992): *Tesis Doctoral*. U. de Sevilla, 315pp.
- Borrego, J., López, M., Morales, J.A. y Pendón, J.G. (1994): *Boletín de la Soc. Esp. Mineralogía*, 17: 116-117.
- Borrego, J., Morales J.A. and Pendón J.G. (1995): *I.A.S. Special Publication* 24, 151-170.
- Borrego J., López, M., Pendón, J.G. and Morales, J.A. (1998): *Journ. Coast. Res.*, 14 (4): 1276-1283.
- Canfield, D., Raiswell, R., and Bottrell, S. (1992): *Am. Journ. of Science*, 292: 659-683.
- Hoobbs, C.W. (1983): *Journ. Sed. Petrol.*, 53: 383-393.
- Lyons (1997): *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 61 (16): 3367-3382.
- Onema (1990): *Biogeochemistry*, 9: 75-1990.
- Raiswell, R. and Berner, R.A. (1985): *Am. Journ. of Science*, 285: 710-724.