

## FRACCIONAMIENTO DE Fe EN FLUVISOLES DE LAS MARISMAS DE LA RÍA DE ORTIGUEIRA (GALICIA)

X. L. OTERO, F. MACÍAS

Departamento de Edafología e Química Agrícola. Universidade de Santiago de Compostela. 15782 Santiago de Compostela. e-mail: edajax@usc.es.

**Abstract.** A total of 8 profiles from different physiographical positions in Ría of Ortigueira (Galicia-NW Spain) salt marshes were studied. The Fe species considered (amorphous, crystalline, pyritic, AVS and residual Fe) varied significantly with position and depth. In soils with oxic (Eh>300mV) or suboxic conditions (Eh = 100-300mV) the dominant forms of free Fe (Fe oxyhydroxides, Fe-pyrite and Fe-AVS) were amorphous and crystalline oxyhydroxides of Fe. In soils with anoxic conditions throughout the profile (Eh <-100 mV) Fe-pyrite was the most abundant form. Where conditions were oxic or slightly reduced (Eh = 100-300mV) at the surface and anoxic at depth, high concentrations of reactive-Fe (amorphous and crystalline oxyhydroxides of Fe) were found in the top 10 cm. The amorphous oxyhydroxides of Fe quickly disappeared with depth, whereas Fe-pyrite levels increased significantly. The amount of crystalline oxyhydroxides of Fe also decreased with depth, but more gradually.

**Key words:** redox conditions, oxyhydroxides of Fe, pyrite, AVS, Fluvisols, salt marsh.

**Resumen.** Se han estudiado las condiciones redox y formas de Fe en 8 suelos de las marismas de la ría de Ortigueira (N de Galicia), de diferente posición fisiográfica y cobertura vegetal. Las formas de Fe determinadas fueron: oxihidróxidos de Fe amorfo y pobremente cristalinos (soluble en ascorbato-citrato), Fe cristalino (soluble en ditionito), Fe pirítico (soluble en ácido nítrico), sulfuros de Fe metaestables (Fe-AVS) y Fe residual (soluble en HF). Los resultados han puesto de manifiesto importantes variaciones espaciales y con la profundidad de las condiciones redox así como de las formas de Fe presentes. En los suelos de la marisma alta que presentaron condiciones óxicas en todo el perfil (Eh> 300 mV) las formas dominantes fueron los oxihidróxidos de Fe; mientras que el Fe pirítico fue poco importante. En suelos con condiciones óxicas o subóxicas en superficie y anóxicas en profundidad, se encontraron concentraciones elevadas de Fe reactivo (oxihidróxidos de Fe amorfo y cristalino) en los 15 cm superficiales, mientras que bajo la rizosfera se produce un incremento significativo del Fe pirítico al tiempo que desciende en Fe amorfo. Los oxihidróxidos de Fe cristalino también disminuyen con la profundidad pero de forma más gradual, manteniendo concentraciones importantes incluso en condiciones fuertemente reductoras. Los suelos localizados en las depresiones de la planicie mareal, presentan una distribución de las formas de Fe anómala, con predominio del Fe pirítico en superficie y un incremento de los oxihidróxidos de Fe en profundidad.

Los suelos de la marisma baja y del fondo de canal presentan condiciones anóxicas en todo el perfil, siendo el Fe pirítico la forma más abundante con un grado de piritización para el Fe amorfo o pobremente cristalino próximo al 100% y superior al 60% para el Fe soluble en ditionito.

**Palabras clave:** condiciones redox, oxihidróxidos de Fe, pirita, fluvisoles, marisma.

## INTRODUCCIÓN

La inundación periódica de los suelos de marismas da lugar a que éstos se encuentren saturados en agua bien en superficie o bien en profundidad. Cuando esto ocurre se producen cambios importantes respecto a los procesos biogeoquímicos que caracterizan a un suelo bien drenado y aireado. La causa inicial de estos cambios es la disminución o desaparición del oxígeno molecular debido a la dificultad que ofrece el medio acuático para su difusión, unas 10000 veces inferior respecto a la de un medio gaseoso (Greenwood, 1961). En los suelos de marisma, ricos en materia orgánica escasamente degradada, el oxígeno disuelto puede ser consumido por las bacterias aerobias en un periodo de 18 a 36 horas (Turner y Patrick, 1968). Una vez que el oxígeno desaparece o que su concentración se reduce a niveles inferiores al 4% ( $E_h \sim 330$  mV a  $pH=7$ ) los microorganismos comienzan a utilizar otros aceptores de electrones siguiendo la secuencia: nitrato  $\rightarrow$  oxihidróxidos Mn  $\rightarrow$  oxihidróxidos Fe  $\rightarrow$  sulfato  $\rightarrow$  CO<sub>2</sub> (ver p.ej. Ponnampertuma, 1972; Mitsch y Gosselink, 1993).

No obstante en los sistemas marismesños, el periodo de inundación varía notablemente en función de la altura, fisiografía del terreno o la acción de las plantas vasculares. En este sentido, los cálculos realizados para las marismas del sur de Inglaterra han puesto de manifiesto que cuando la elevación de la marisma es igual a la altura media de las pleamares muertas (marisma baja) son cubiertas por más de 400 pleamares al año y el periodo de inundación es de 2600 horas; mientras que si la elevación es igual a la altura media de las pleamares vivas (marisma alta) sólo son cubiertas por 50 pleamares y el tiempo de inundación se reduce a unas 400 horas (Long y Mason, 1983). Además, para un mismo tipo de marisma (alta o baja), la posición fisiográfica ejerce una gran influencia sobre las condiciones biogeoquímicas del suelo. Así, en la

marisma existen diferentes formas del terreno (canales, borde de canal, cubetas, planicie de marisma, borde de marisma, etc.) que pueden condicionar significativamente el periodo de encharcamiento, así como la profundidad de la capa freática de una determinada superficie. La vegetación también puede ejercer un efecto notable sobre las condiciones del suelo ya que favorece su aireación; bien por la propia apertura de canales y cavidades que permite la difusión pasiva del aire, por transpiración, o bien por la capacidad que muestran algunas especies de transportar oxígeno desde su parte aérea hasta las raíces, liberándolo en la rizosfera, (Howarth y Teal, 1979; Dacey y Howes, 1984).

Atendiendo a los aspectos anteriores, los suelos de las marismas presentan una amplia variación espacial de sus condiciones biogeoquímicas que afecta fundamentalmente a la especiación de aquellos elementos que presentan diferentes formas según las condiciones redox del medio, como son entre otros el N, Mn, Fe y S. Trabajos previos ya han puesto de manifiesto cambios espaciales en las formas de Fe presentes en los suelos de las marismas de Galicia (Bescansa y Roquero, 1990; Otero y Macías, 1997), así como en el potencial redox (Sánchez *et al.*, 1998). En el presente trabajo se realiza un estudio más amplio de la variabilidad de las condiciones biogeoquímicas y de la especiación del Fe diferenciando las formas de Fe amorfo, Fe cristalino, Fe pirítico, Fe asociado sulfuros volátiles en medio ácido (Fe-AVS, fundamentalmente mackinawita y greigita) presentes en los suelos de las marismas de la Ría de Ortigueira.

## MATERIAL Y MÉTODOS

### Muestreo y análisis de los suelos

Los suelos fueron seleccionados intentando recoger los principales ambientes biogeoquímicos presentes en las marismas de

la Ría de Ortigueira (Galicia; Fig. 1A). Para ello se ha tenido en cuenta la posición fisiográfica, presencia/ausencia de vegetación y tipo de cobertura vegetal. En función de estas variables se seleccionaron un total de 8 localidades cuyas principales características se presentan en la Tabla 1, mientras que en la Figura 1 se muestra la situación fisiográfica de cada perfil dentro de la marisma. El muestreo se llevó a cabo en marzo de 1996

durante la bajamar usando un tubo de PVC de 11 cm de diámetro interior y 35 cm de longitud. Los tubos se cerraron herméticamente, se mantuvieron aproximadamente a 4 °C y se transportaron en posición vertical al laboratorio, donde fueron congelados a -18 °C. Posteriormente, se cortaron con una sierra de fibra de carbón en secciones de 5 cm de profundidad y se mantuvieron congelados hasta su análisis.

TABLA 1. Posición fisiográfica, cobertura vegetal y tipo suelo de cada perfil.

Perfil	Tipo marisma	Posición fisiográfica	Esp. vegetal dominante	Tipo suelo (FAO, 1998)
Perfil 1	Alta o Madura	Borde de Marisma	<i>Scirpus maritimus</i>	Fluvisol hístico-prototónico
Perfil 2		Depresión	<i>Spartina maritima</i>	Fluvisol prototónico-endosódico
Perfil 3		Borde canal	<i>H. portulacoides</i>	Fluvisol epigleico-endosódico
Perfil 4		Planicie marisma	<i>Juncus maritimus</i>	Fluvisol epigleico-endosódico
Perfil 5		Depresión	<i>Spartina maritima</i>	Fluvisol prototónico-endosódico
Perfil 6		Cubeta	Sin vegetación	Fluvisol estagnico-endosódico
Perfil 7	Marisma Baja	Planicie marisma	<i>Spartina maritima</i>	Fluvisol prototónico-endosódico
Perfil 8	Marisma alta	Fondo de canal	Sin vegetación	Fluvisol epigleico-endosódico

Las condiciones de pH y Eh se determinaron *in situ* utilizando un aparato Solomat 2000 previamente calibrado. Los valores de Eh fueron medidos con un electrodo de platino cuando la fluctuación de la lectura fue inferior a 2 mV min<sup>-1</sup>. El valor obtenido fue corregido añadiendo el potencial del electrodo de referencia respecto al electrodo estándar de hidrógeno (244 mV). El color del suelo se determinó en húmedo utilizando la Munsell Soil Color Charts (Munsell Color Co., 1975).

La concentración de sulfuros volátiles en medio ácido (AVS) fue determinada por triplicado según el método de Kostka y Luther (1994). Los sulfuros de la fracción AVS fueron liberado a partir de 0.5-1 g de muestra húmeda con 20 ml HCl 6N des-

oxigenado durante 40-50 min. en un matraz balón. El sulfuro liberado es arrastrado por una corriente de nitrógeno hasta un segundo matraz que contiene 25 ml de una disolución de acetato de zinc al 3% quedando retenido como ZnS. Transcurrido el tiempo de espera se añade a la disolución de acetato de Zn 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 4 ml del reactivo de diamida B. El reactivo de diamida se preparó según las instrucciones de Cline (1969): 1.6 g de sulfato de 4-amino-N,N-dimetilanilina y 2.4 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O en 100 ml de HCl 50% (v/v). La concentración de sulfuro fue determinada en un espectrofotómetro Vitatron UV-VIS a una longitud de onda de 670 nm. Los patrones se prepararon con Na<sub>2</sub>S en agua desoxigenada que se obtuvo por burbujeo de nitrógeno durante 50 min.

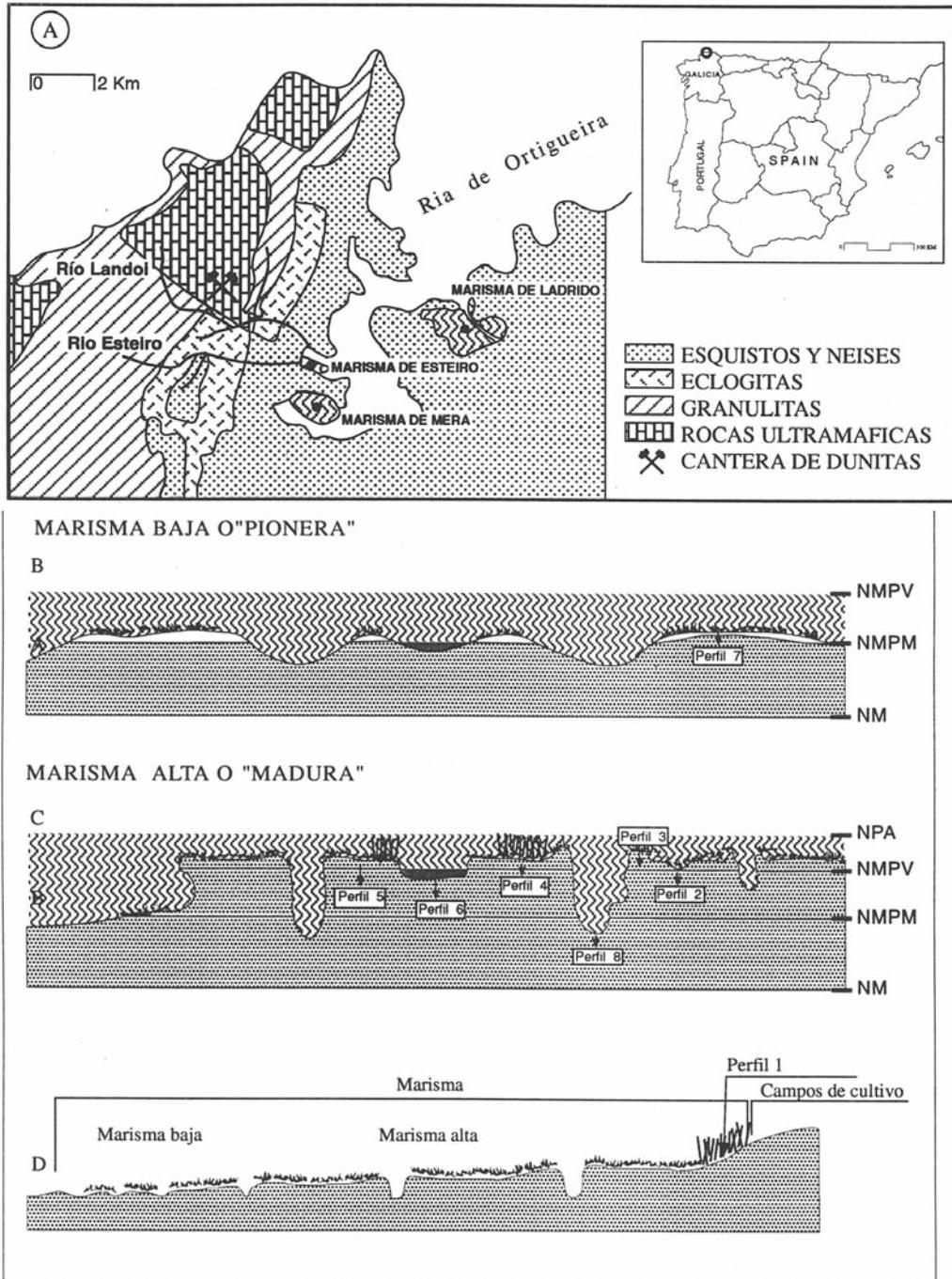


FIGURA 1. Localización del área de estudio (A) y posición fisiográfica de los perfiles dentro de la marisma. Los esquemas B y C representan la sección transversal de la marisma; mientras que el esquema D corresponde a una sección longitudinal. NPA: Nivel de las pleamares astronómicas, NMPV: nivel medio pleamares vivas, NMPM: Nivel medio de las pleamares muertas, NM: Nivel medio.

El carbón orgánico fue determinado en un aparato Leco CSN-1000 después de eliminar el contenido de carbonatos con HCl 6N. Las fracciones de Fe consideradas fueron: (i) Fe amorfo, (ii) Fe cristalino, (iii) Fe pirítico (iv) Fe residual (asociado a silicatos). El Fe amorfo o pobremente cristalino se extrajo con ascorbato-citrato de sodio según el método propuesto por Ferdelman (1988; citado en Kostka y Luther, 1994). En este caso la extracción se realizó en 0.5 g de muestra húmeda a la que se le añadió 10 ml de una disolución 0.11 M de ácido ascórbico/0.20 M de citrato de sodio tamponada a pH 8 con 0.60 M de bicarbonato de sodio. La concentración de Fe cristalino se obtuvo a partir del Fe extraído por el método del ditionito-citrato menos el Fe amorfo y Fe-AVS (ver p.ej. Canfield, 1989; Kostka y Luther, 1995). La extracción se realizó en 0.5 g de muestra húmeda a la que se le añadieron 0.5 g de ditionito de sodio y 10 ml de una disolución 0.35M de acetato /0.2M citrato de sodio a pH 4.8. Las muestras fueron colocadas en un baño a 60 °C en agitación continua durante 4 h (Kostka y Luther, 1994). El Fe pirítico y el Fe residual (asociado a los silicatos) fueron extraídos utilizando el método secuencial de extracción de Huerta-Díaz y Morse (1990). La muestra se trata con HCl 1N durante 16 h de agitación continua, disolviendo el Fe asociado a la fracción AVS, carbonatos y oxihidróxidos Fe (excepto la goethita) (Huerta-Díaz y Morse, 1990; Raiswell *et al.*, 1994). Seguidamente se extrae el Fe residual con 30 ml de HF 10M durante 16 h en agitación continua. A continuación se trata la muestra con 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado durante 2 h eliminando la mayor parte de materia orgánica y, finalmente, se extrae el Fe asociado a la fracción pirítica con 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado durante 2 h en agitación continua.

El grado de piritización del Fe (DOP) se determinó según la ecuación,

$$DOP(\%) = \left( \frac{Fe - \text{pirítico}}{Fe - \text{reactivo} + Fe - \text{pirítico}} \right) \times 100 ,$$

la cual establece el porcentaje de Fe reactivo incorporado en la fracción pirítica (Berner, 1970). En nuestro caso, se ha utilizado como Fe reactivo el extraído con ascorbato (DOP-ascorbato) y con ditionito (DOP-ditionito). El primero de ellos incluye los oxihidróxidos de Fe amorfos y pobremente cristalinos mientras que el segundo incluye tanto los oxihidróxidos amorfos como cristalinos.

El contenido total de Fe se obtuvo mediante digestión de la muestra con HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> y HF a 200 °C. El porcentaje de recuperación, calculado utilizando un sedimento de referencia (MESS-1), fue superior al 97%. La concentración de las diferentes formas de Fe fueron determinadas por espectrofotometría de absorción atómica en un aparato Perkin-Elmer 1100B. El análisis granulométrico se realizó por el método de la pipeta según Gee y Bauder (1986), diferenciando las fracciones arena, limo y arcilla.

Las microfotografías de piritita se obtuvieron a partir de la fracción densa del suelo, la cual fue separada con bromoformo (densidad: 2.89). La muestra obtenida se colocó en un porta de aluminio para su análisis al microscopio electrónico (SEM; scanning electron microscopy) y análisis elemental (EDS, energy dispersive X-ray spectrum) en un aparato LEO 435 VP. El microanálisis se realizó, previa calibración interna, con una microsonda OXFORD modelo ISIS 300 a 20 kv y con un tiempo de espera de 100 segundos.

#### Muestreo y determinación de la biomasa subterránea

La recogida de muestras para la determinación de la biomasa subterránea se realizó según indican Castellano *et al.* (1994). En los perfiles 2, 5 y 7, con presencia de *Spartina maritima*, se seleccionaron tres puntos al azar. En cada uno de los puntos se introdujo un tubo de PVC de 11 cm de diámetro interior y 25 cm de largo. En el laboratorio se extrajo la muestra con cuidado y se dividió en secciones de 5 cm. El sedimento se eliminó lavando cada sección en un tamiz de 63 μm. Posteriormente

se separaron cuidadosamente las raíces y rizomas vivos de los muertos y se secaron a 80 °C hasta peso constante.

## RESULTADOS

### Características generales de los suelos

Las características generales de los suelos se presentan en la tabla 2 y son discutidas con mayor detalle en Otero y Macías (2001). En general, son suelos de textura franco-arcillo-limosa o franco-limosa, el pH de campo se sitúa próximo a la neutralidad y el contenido de C orgánico presentó un elevado rango de variación, oscilando entre 21.8 y 1.4%. Las condiciones redox mostraron diferencias espaciales y en profundidad importantes (Fig.

2). Los valores más elevados correspondieron al juncal (perfil 4) y al borde de canal (perfil 3), ambos con condiciones óxicas en todo el perfil. En los restantes suelos el Eh fue en general inferior a los 100 mV, correspondiendo los valores más bajos al perfil 8 (fondo de canal) donde el potencial redox fue siempre inferior a -100 mV.

### Especiación del Fe en la fase sólida y grado de piritización

La figura 3 muestra las variaciones en la concentración de las formas de Fe en cada uno de los suelos. Los resultados ponen de manifiesto cambios notables que afectan a todas las formas de Fe consideradas. El contenido total presentó concentraciones

TABLA 2. Características físico-químicas de los suelos.

Horiz.	Prof. (cm)	pH campo	C org ---%---	Color Matriz (h)	Color. moteados (h)	Textura
PERFIL 1						
Hg	0-20	6.4	21.8	2.5Y 4/4	10YR47/8 5BG 2/1	Arcillo-limosa
Cr	>20	6.4	11.3	5Y 4/2	-	Franco-arc.-limosa
PERFIL 2						
Ag	0-10	6.6	7.4	2.5Y 4/4	5YR 5/6	Franco-arc.-limosa
ACg	10-15	6.4	9.2	2.5Y 4/4	5YR 5/6	Franco-arc.-limosa
Cr	>15	6.5	7.5	5Y 4/1	-	Franco-arc.-limosa
PERFIL 3						
Ag	0-25	5.5	5.7	7.5YR 5/4	2.5YR 3/6	Franco-limosa
Cg	>25	6.8	3.6	5Y 4/4	2.5YR 4/8 5BG 2/1	Franco-limosa
PERFIL 4						
Ag	0-17	5.8	9.8	10YR 4/5	-	Franco-arc.-limosa
2Cg	17-40	6.0	5.6	5Y 4/2	10R 3/6	Franco-arc.-limosa
3Cr	>40	6.5	8.4	5Y 6/1	-	Franco-arc.-limosa
PERFIL 5						
Ag	0-10	6.3	5.3	5Y 4/2	2.5YR 4/8	Franco-arc.-limosa
2Cg	10-25	6.3	4.8	5Y 3/2	2.5YR 4/8	Franco-limosa
3Cg	>25	6.6	5.7	5Y 5/1	2.5YR 4/8	Franco-arc.-limosa
PERFIL 6						
Ar	0-10	6.6	3.7	10Y 4/1	5BG 2/1	Franco-arc.-limosa
Cg	10-25	6.7	1.4	5Y 5/1	5YR 4/5	Arcillosa
PERFIL 7						
Ag	0-10	6.6	5.4	5BG 2/1	2.5YR 3/6	Franco-arc.-limosa
Cr	10-25	6.7	4.0	5BG 2/1	-	Franco-arc.-limosa
2Cr	>25	6.5	3.7	N5/0	-	Franca
PERFIL 8						
Ag	0-12	7.4	3.0	5BG 2/1	2.5YR 3/6	Franco-arc.-limosa
Cr	>12	7.1	2.5	5BG 2/1	-	Franco-arc.-limosa

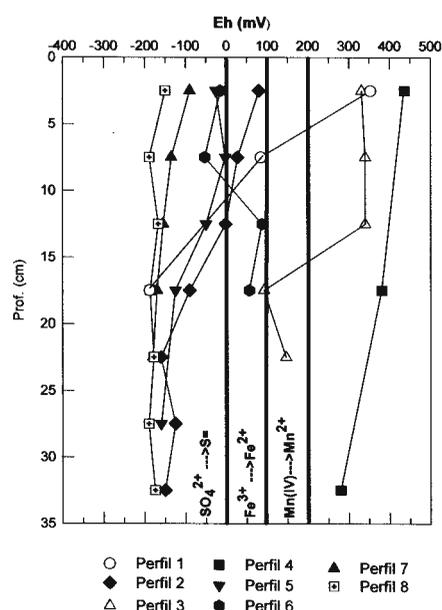


FIGURA 2. Variación espacial y con la profundidad del potencial redox (Eh).

generalmente elevadas con un valor medio de  $5.3 \pm 1.8\%$  ( $n=50$ ; datos no mostrados). La concentración del Fe residual (Fe asociado a silicatos) osciló entre los  $250$  y  $800 \mu\text{mol g}^{-1}$  (Fig. 3), que supone un porcentaje respecto del Fe total del  $60$  y  $80\%$  respectivamente.

Los oxihidróxidos de Fe amorfo y pobremente cristalino presentaron las concentraciones más elevadas en superficie ( $2.5$  cm) con valores que oscilaron entre  $25.7 \pm 1.6 \mu\text{mol g}^{-1}$  ( $2.9\%$  del Fe total) del perfil 8 y  $425 \pm 55.5 \mu\text{mol g}^{-1}$  ( $20.3\%$  del Fe total) del perfil 1, disminuyendo considerablemente en profundidad en la mayor parte de los suelos, excepto en el perfil 4 (Fig. 3). Los valores más bajos correspondieron a la parte más profunda del perfil 7 con una concentración media de  $0.61 \pm 0.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ . La concentración del Fe cristalino fue también más elevada en la parte superficial de cada suelo, oscilando entre  $58 \pm 16 \mu\text{mol g}^{-1}$  ( $9.3\%$  de Fe total) y  $570 \pm 37 \mu\text{mol g}^{-1}$  ( $27.2\%$  del Fe

total). La disminución en profundidad del Fe cristalino ocurre de manera más gradual que en el caso del Fe amorfo y pobremente cristalino, manteniendo concentraciones importantes incluso en medios fuertemente reducidos (p.ej. perfil 8).

El Fe pirítico y el grado de piritización (DOP) mostraron un patrón inverso al de los oxihidróxidos de Fe, incrementando con la profundidad (Figs. 3 y 4). La concentración más elevada de Fe pirítico fue de  $471 \pm 30 \mu\text{mol g}^{-1}$  ( $46.6\%$  Fe total) encontrada a  $17.5$  cm de profundidad en el perfil 2. Los suelos 7 y 8 mantuvieron concentraciones muy altas en todo el perfil (Fig. 3), oscilando éstas entre  $107 \pm 8.0 \mu\text{mol g}^{-1}$  y  $402 \pm 28 \mu\text{mol g}^{-1}$  ( $29.0$  y  $44.2\%$  Fe total respectivamente). Una situación diferente se obtuvo en el suelo de la planicie de la marisma ocupada por el juncal con valores para el Fe pirítico inferiores a  $1 \mu\text{mol g}^{-1}$ . El Fe asociado a la fracción AVS representó una fracción minoritaria en todos los suelos. Los valores más elevados se obtuvieron en los horizontes superficiales con condiciones anóxicas (p.ej. perfil 7:  $47.3 \pm 5.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ , perfil 8:  $7.3 \pm 2.8 \mu\text{mol g}^{-1}$ ).

La presencia de pirita en estos suelos también se puso de manifiesto en el análisis de las muestras utilizando técnicas de microscopía electrónica (SEM). La figura 5 muestra microcristales de pirita encontrados en los suelos estudiados. La morfología más común es la pirita framboidal que en ocasiones se agrupan entre ellas formando clusters (Fotografía 1E). La presencia de microcristales de piritas aislados resulta mucho más rara (Fotografía 1F).

#### Biomasa subterránea

La mayor densidad de raíces y rizomas se obtuvo en los  $15$  cm superficiales de los suelos de la marisma alta (marisma de Mera y Ladrado, perfiles 2 y 5), con valores que oscilaron entre  $126 \pm 18$  y  $644 \pm 96 \text{ g m}^{-2}$ . Por debajo de esta profundidad se produce una disminución considerable de las raíces vivas

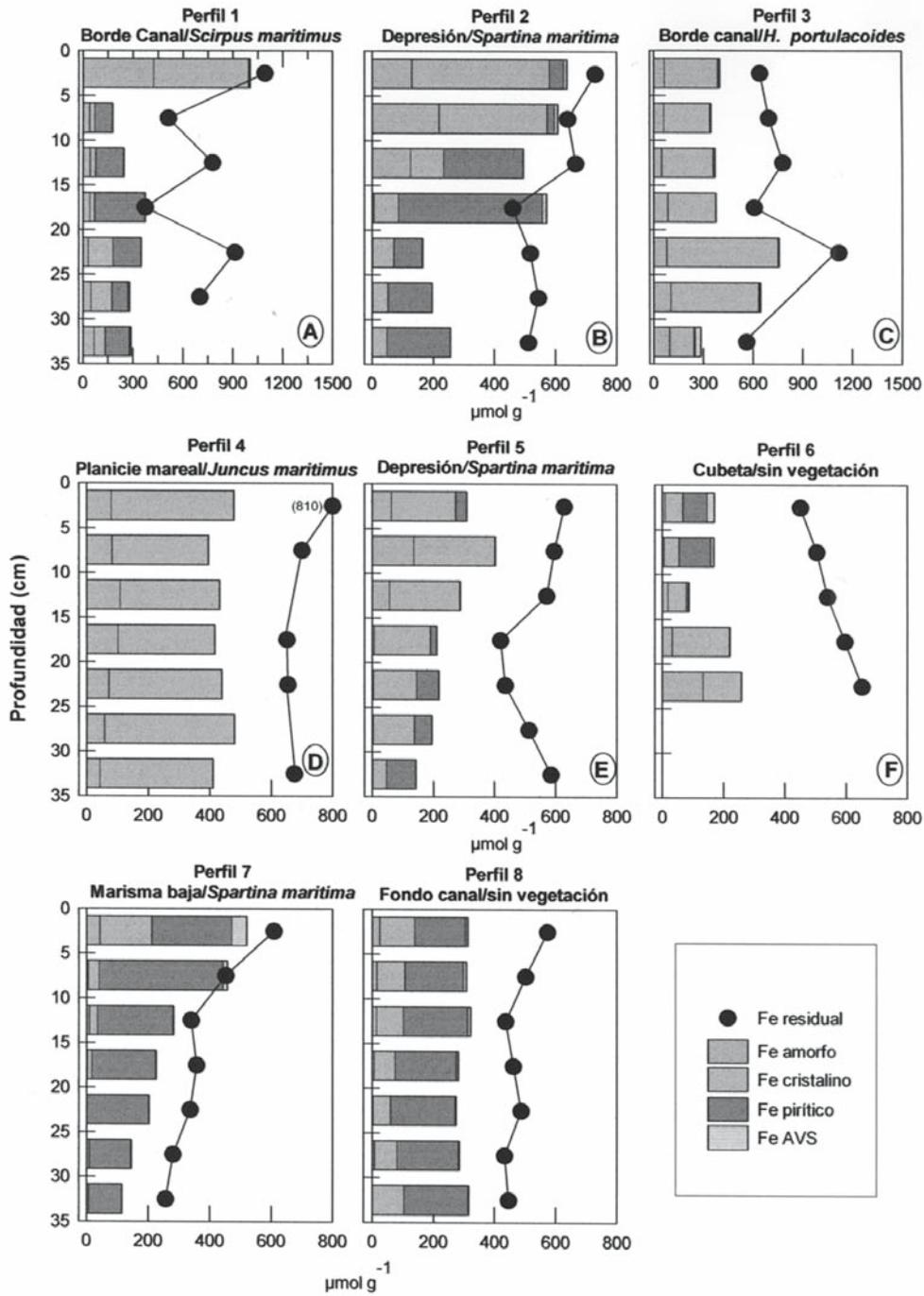


FIGURA 3. Variación espacial y con la profundidad de las fracciones de Fe extraídas en la fase sólida de los suelos.

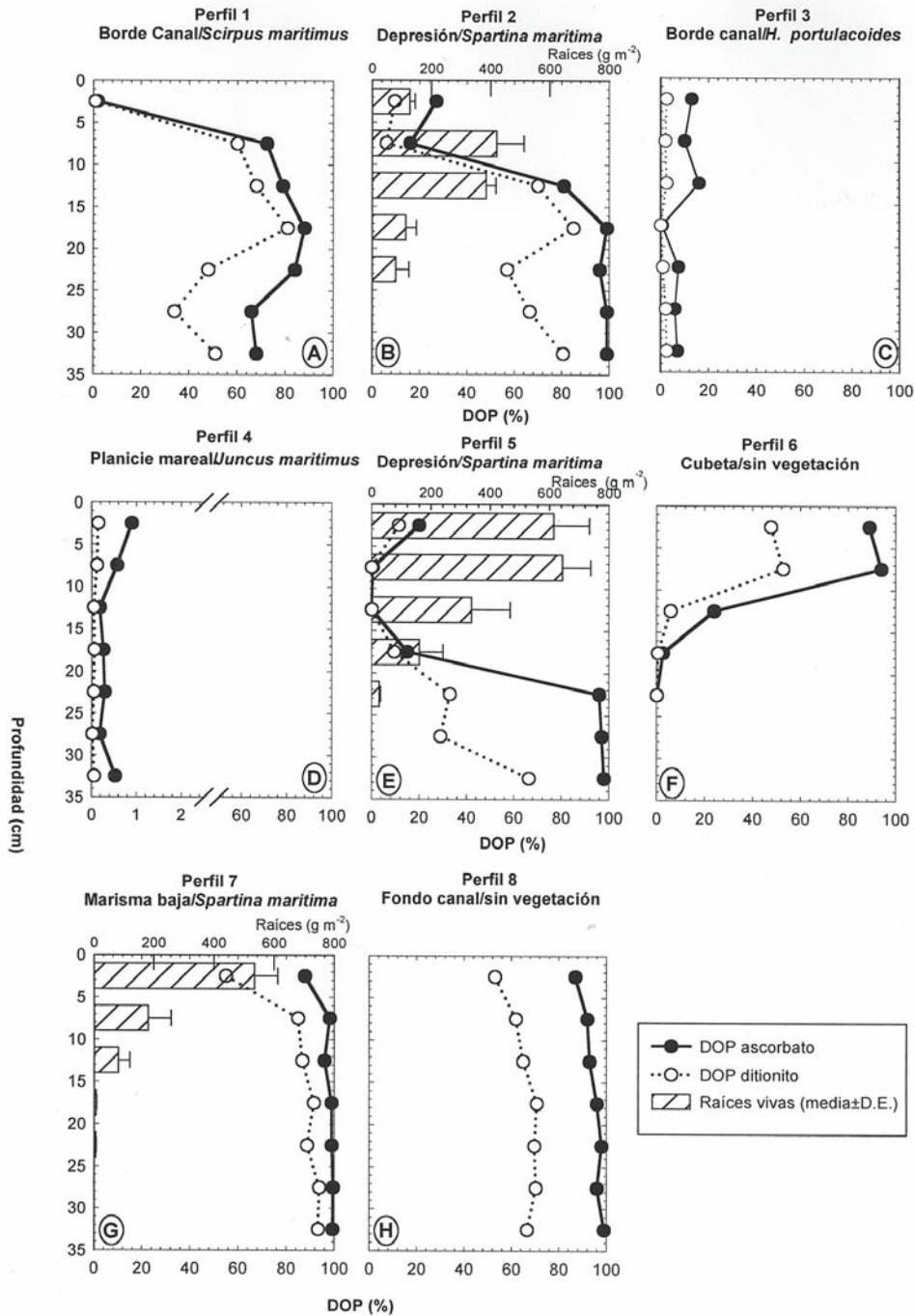


FIGURA 4. Grado de piritización considerando como Fe reactivo las formas amorfas o pobremente cristalinas (DOP-ascorbato) y el Fe amorfo y cristalino conjuntamente (DOP-ditionito). En las figuras B, E y G se muestra también la distribución de la biomasa subterránea viva.

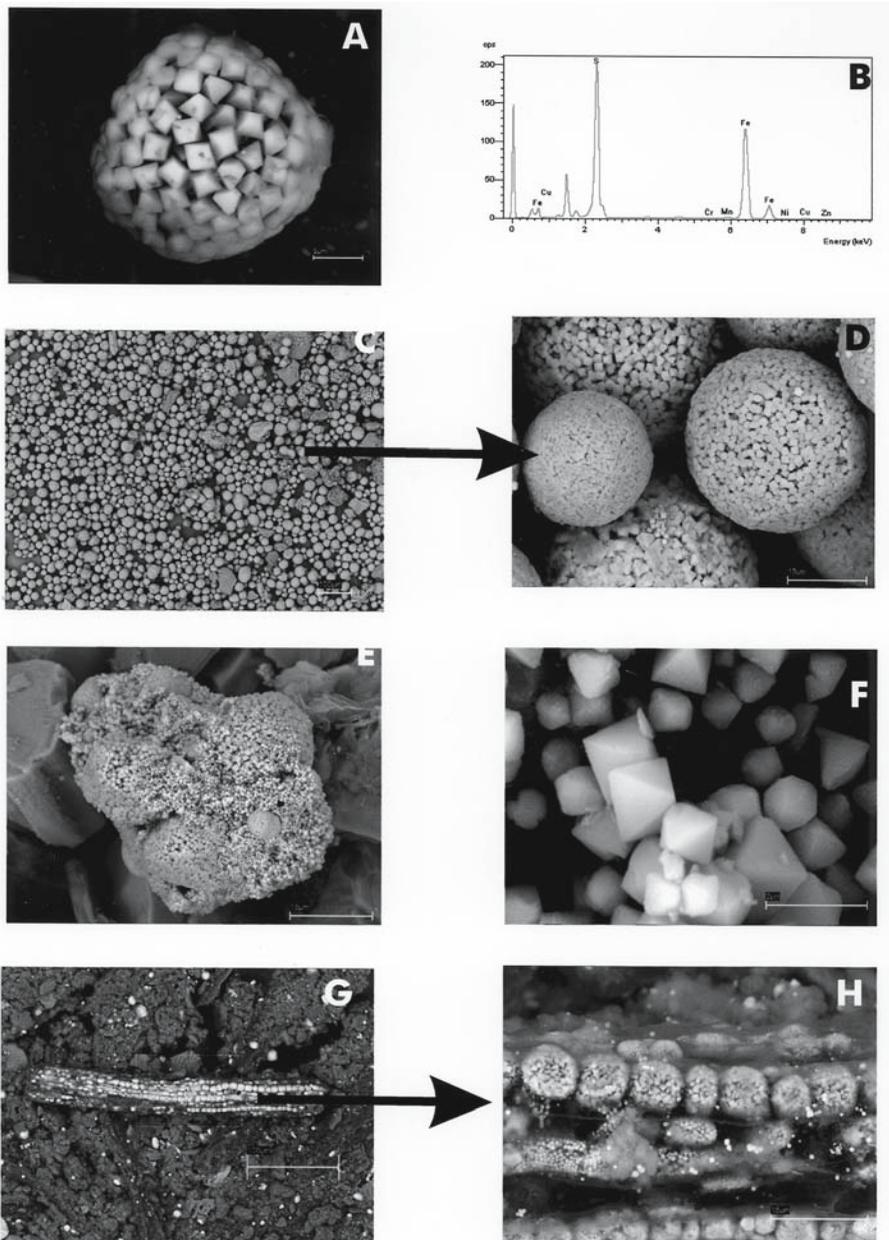


FIGURA 5. Microfotografía (SEM) y análisis elemental (EDS) de piratas biogénicas en diferentes suelos de las marismas de la Ría de Ortigueira. Las microfotografías A (perfil 7), C y D (perfil 5) muestran diferentes ejemplos de agregados framboidales de microcristales de pirita. El análisis semicuantitativo obtenido a partir del espectro de rayos X (B) pone de manifiesto su riqueza en Fe y S, así como la presencia de metales traza. La microfotografía E muestra un cluster de piratas framboidales (perfil 1) y la F microcristales octaédricos aislados (perfil 7). En las microfotografías G y F (perfil 2) se puede observar piratas framboidales incluidas dentro de un tejido vegetal.

(Fig. 4 B, E y G). La marisma baja (marisma de Esteiro, perfil 7) presentó una densidad similar a la encontrada en los suelos de la marisma alta sólo en los 5 cm superficiales ( $535 \pm 77 \text{ g m}^{-2}$ ), en profundidad los rizomas y raíces disminuyen considerablemente con valores muy inferiores a los de la marisma alta.

## DISCUSIÓN

Las marismas son consideradas sistemas biogeoquímicos dinámicos los cuales pueden oscilar entre condiciones oxidantes y reductoras (Luther *et al.*, 1991). Sus suelos constituyen un medio complejo, en los que las condiciones biogeoquímicas vienen definidas por la interacción de un buen número de factores físicos (marea, precipitaciones, tormentas, etc.) y biológicos (p. ej. actividad de las plantas, invertebrados y microorganismos) (Hines, 1991; Luther *et al.*, 1991). El color es uno de los parámetros que refleja las variaciones en las condiciones redox. En nuestro caso, los suelos mostraron una gama variada de colores (Tabla 2; para más detalle ver Otero y Macías, 2001). Así, en el horizonte superficial de perfil 1 coexisten moteados rojizos y negros sobre una matriz marrón oliva (Tabla 2). Estos colores corresponden a tres sistemas redox diferentes. Por un lado, la matriz con tonos verdosos pone de manifiesto la presencia de formas reducidas de Fe (Schwertmann, 1992). Los compuestos que dan lugar a este color no están todavía bien caracterizados. En este sentido, van Breemen (1988) hace referencia a un material pobremente definido denominado "green rust". Este material está constituido por hidróxidos mixtos de Fe<sup>II</sup> y Fe<sup>III</sup> en una relación Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> variable que puede oscilar entre 0.8 y 3.6, lo cual genera un exceso de carga positiva que es neutralizada por aniones como el Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup> (Schwertmann, 1992; Cornell y Schwertmann, 1996). Más recientemente, Bourrié *et al.* (1999) establecen que estos

recubrimientos obedecen a la fórmula  $[\text{Fe}^{II}_{1-x}\text{Fe}^{III}_x(\text{OH})_2]^{+x} [x/z \text{A}^{z-}]^{-x}$ ; en donde A<sup>-</sup> puede ser Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, o OH<sup>-</sup> y donde x oscila entre 0 y 1. Asimismo, Trouland y Bourrié (1999) han establecido las primeras relaciones entre estos óxidos de Fe y la secuencia de óxido-reducción en suelos, encontrando que a pH próximo a 7 hay saturación en algunas formas que constituyen el "green rust" para valores de pe > 6 (Eh > 354 mV).

Por otra parte, los colores rojizos ponen de manifiesto la presencia de microambientes con condiciones más oxidantes que la matriz en donde el Fe<sup>2+</sup> es oxidado, precipitando en forma de oxihidróxido (presumiblemente ferrihidrita). Finalmente, los moteados negros (5BG 2/1) indican la presencia de monosulfuros de Fe metaestables (principalmente mackinawita y greigita) y por consiguiente condiciones fuertemente reductoras. Esta interpretación del color está de acuerdo con los resultados obtenidos para la especiación de las formas de Fe. Así, la concentración más elevada de Fe-AVS se encontró sobre todo en los horizontes superficiales de los suelos con condiciones anóxicas en profundidad, coexistiendo con oxihidróxidos de Fe cristalinos y amorfos (Fig. 3). En profundidad la concentración de Fe-AVS disminuye ya que las formas metaestables de sulfuros de Fe tienden a transformarse en pirita, que constituye el producto final termodinámicamente más estable de los procesos de reducción del sulfato (Berner, 1984). Concentraciones elevadas de Fe-AVS en superficie han sido también encontradas en trabajos previos (Kostka y Luther, 1995) y parece confirmar la idea de que en suelos con horizontes subsuperficiales fuertemente reducidos (Eh < 0; perfiles: 1, 2, 5, 7, 8; Fig. 2) los sulfuros generados en profundidad son atrapados en superficie como FeS, ya que en los horizontes más profundos apenas existe Fe reactivo (Nedwell y Abram, 1978). Esta idea está de acuerdo con nuestros resultados si consideramos como Fe reactivo el Fe soluble en ascorbato, para el cual se ha

obtenido un grado de piritización próximo al 100% en los horizontes subsuperficiales (DOP-ascorbato; Fig. 4). Estos resultados parecen indicar que la pirita se forma principalmente a expensas de los oxihidróxidos de Fe amorfos o pobremente cristalinos. Por el contrario, un porcentaje importante de oxihidróxidos de Fe cristalino persiste en los horizontes subsuperficiales anóxicos en los que la materia orgánica está siendo mineralizada a través de la reducción del sulfato, a juzgar por las condiciones redox y elevadas concentraciones de Fe pirítico (Figs. 2 y 3). Estos resultados enlazan con la actual controversia existente en torno a la reactividad de los oxihidróxidos de Fe (Haese, 2001), considerando como fracción reactiva aquella que potencialmente puede ser reducida por los microorganismos del suelo y transformada en pirita (Berner, 1970). La persistencia de las formas cristalinas de oxihidróxidos de Fe en profundidad parece indicar que los microorganismos no son indiferentes al tipo de oxihidróxido de Fe presente en el suelo. Así, por ejemplo, *Geobacter metallireducens* es capaz de reducir las formas amorfas o pobremente cristalinas de Fe pero no las cristalinas (Lovely y Phillips, 1986). Las diferencias que existen entre los oxihidróxidos de Fe en cuanto a su superficie específica, morfología, sustituciones isomórficas, tipo de agregación de las partículas influyen significativamente en su biodisponibilidad (Postma, 1993; Roden y Zachara, 1996). En este sentido, se ha encontrado el siguiente orden decreciente de solubilidad por parte de la acción de los microorganismos  $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  > ferrihidrita >  $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$  > lepidrocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) > goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) (Ottow, 1970; Postma, 1993). Por otra parte, Postma y Jakobsen (1996), desde un punto de vista termodinámico, han puesto de manifiesto que una vez que son consumidas las formas de Fe de baja cristalinidad (principalmente ferrihidrita y lepidrocrocita) comienzan los procesos de reducción del sulfato que

pueden coexistir con la reducción de los oxihidróxidos de Fe cristalino como la goethita o hematita. Otra causa, que puede justificar la permanencia de oxihidróxidos de Fe en medios fuertemente reductores, es la adsorción del  $\text{Fe}^{2+}$  generado por la reducción de los hidróxidos de Fe amorfos sobre la superficie de los oxihidróxidos de Fe cristalinos. Recientemente, en ensayos realizados en el laboratorio, se ha puesto de manifiesto que la mayor parte del  $\text{Fe}^{2+}$  producido por la reducción microbiana de la goethita es adsorbida por la propia superficie del mineral limitando el acceso de los microorganismos, lo cual produce el cese de la reducción de la goethita y del crecimiento microbiano (Roden y Zuchara, 1996; Roden y Urrutia, 1999).

La concentración de Fe total ( $5.3 \pm 1.8\%$ ) resultó elevada en comparación con la encontrada en otras marisma de Galicia (Fe total 2-3%; Leirós y Guitián, 1981), así como el Fe residual ( $535 \pm 81 \mu\text{mol g}^{-1}$   $n=50$ ;  $\sim 3\%$ ). Estos valores son consecuencia de la litología del entorno dominada por rocas metabásicas (eclogitas, gneises, granulitas, anfíbolitas) y ultrabásicas (serpentinitas, dunitas), todas ellas con elevadas concentraciones de Fe. Por otra parte, su variación espacial y en profundidad puede estar indicando diferencias espaciales y temporales en la deposición de los sedimentos (Kostka y Luther, 1994). En este sentido, el claro enriquecimiento de Fe residual que se encontró en la parte superficial del perfil 7 (marisma de Esteiro), se debe a los aportes que recibe este suelo de una cantera de dunitas puesta en funcionamiento intensivo recientemente (Otero *et al.*, 2000). Sin embargo, el enriquecimiento superficial en oxihidróxidos de Fe amorfo y cristalino encontrado en éste y en otros suelos requiere una explicación adicional. En general, este incremento se ha observado en aquellos suelos colonizados por plantas vasculares (principalmente *Spartina maritima*) que presentan horizontes subsuperficiales anóxicos con concentraciones importantes de pirita

(p.ej. perfiles: 1, 2, 5 y 7). En trabajos previos realizados en esta marisma, se ha observado una disminución significativa de pirita durante la estación de crecimiento de las plantas, al tiempo que se producía un incremento del Fe disuelto y una acidificación del agua intersticial (Otero y Macías, 2002 a y b). Una parte de este Fe puede movilizarse hacia la superficie del suelo en donde se oxida y precipita, generando cantidades importantes de oxihidróxidos de Fe reactivo (Kostka y Luther, 1994, 1995; Caetano *et al.*, 1997). La oxidación de los suelos por especies del género *Spartina* está ampliamente recogida en la bibliografía. En este sentido, se ha encontrado que durante la estación de crecimiento de *Spartina alterniflora* se incrementa significativamente el potencial redox del suelo. Este incremento del Eh se relacionó con el efecto oxidante de las raíces, las cuales pueden facilitar el transporte activo o pasivo de oxígeno al interior del suelo, así como con la pérdida de agua de la parte superficial del suelo por transpiración (Howarth y Teal, 1979; Jaynes y Carpenter, 1986). En nuestro caso, el efecto de la vegetación se ha establecido en los suelos colonizados por *Spartina maritima*, determinando la biomasa subterránea viva. Los resultados obtenidos muestran que los valores más bajos de piritización del Fe van asociados a la zona del suelo con mayor presencia de raíces y rizomas. Sin embargo, por debajo de la rizosfera el grado de piritización (DOP) experimenta un incremento notable (Figs. 4B, E, G).

En suelos con condiciones óxicas, y por tanto con bajo contenido de Fe pirítico, la concentración de oxihidróxidos de Fe se mantiene constante en todo el perfil (p.ej. perfil 4). En el caso contrario, suelos fuertemente anóxicos con concentraciones elevadas de pirita pero sin vegetación (perfil 8), tampoco se produce el enriquecimiento de oxihidróxidos de Fe superficial, posiblemente debido a la ausencia de vegetación que favorezca la oxidación de la pirita y la

movilización de Fe hacia la superficie. Los suelos del fondo de canal, se encuentran permanentemente saturados de agua por lo que la difusión de oxígeno en el suelo es muy limitada, afectando a escasos milímetros de la parte más superficial.

Los resultados obtenidos para el suelo 6 muestran una situación anómala, para la cual no tenemos una explicación satisfactoria. En este caso se ha encontrado una inversión en cuanto a la distribución vertical de las formas de Fe. La concentración de Fe amorfo y cristalino es superior en profundidad, mientras que la pirita es más abundante en superficie (ver Figs. 3E y 4E). En suelos de marisma con condiciones anóxicas la limitación para la síntesis de la pirita suele producirse cuando las concentraciones de sulfato o de Fe reactivo son reducidas. Sin embargo esto no ocurre en nuestro caso ya que su concentración fue netamente superior al valor a partir del cual estos dos componentes se consideran limitantes,  $\sim 160 \text{ mg l}^{-1}$  para el  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $65 \mu\text{mol g}^{-1}$  para el Fe (Wang y van Cappellen, 1996) (ver Fig. 3F para el Fe;  $\text{SO}_4^{2-}$  en el agua intersticial: 0-10;  $1840 \text{ mg l}^{-1}$ , 10-25  $1735 \text{ mg l}^{-1}$ ; Otero, 2000). En los fondos oceánicos la reducida concentración y calidad de la materia orgánica se considera también un importante limitante de la síntesis de la pirita al condicionar la actividad de las bacterias sulfato-reductoras (BRS) (Raiswell y Berner, 1976). En el perfil 6 el porcentaje de materia orgánica resultó muy reducido ( $\sim 1.5 \%$ ; Tabla 2), sin embargo, el C orgánico disuelto, que constituye una de las formas más biodisponibles para las BRS fueron elevados (0-5 cm:  $720 \text{ mg C l}^{-1}$ ; 20-25 cm:  $213 \text{ mg C l}^{-1}$ ; Otero y Macías, 2002c) lo que indica que este factor tampoco parece justificar estos resultados. Por consiguiente, se pone de manifiesto que para este suelo se requiere de estudios más detallados para poder explicar los resultados obtenidos.

## REFERENCIAS

- Berner, R.A. (1970). Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.* 268: 1-23.
- Berner, R.A. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 605-615.
- Bescansa, P. y Roquero C. (1990). Characterization and classification of tidal marsh soils and plant communities in North-west Spain. *Catena* 17: 347-355.
- Bourrié, G., Trolard, F., Jaffrezic, JM.R.G., Maître, V. y Abdelmoula, M. (1999). Iron control by equilibria between hydroxy-green rusts and solutions in hydromorphic soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63: 3417-3427.
- Caetano, M., Falcao, M. Vale, C., Bebianno, M.J. (1997). Tidal flushing of ammonium, iron and manganese from intertidal sediment pore waters. *Mar. Chem.* 58: 203-211.
- Canfield, D., Thamdrup, B. y Hansen J.W. (1993). The anaerobic of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 3867-3883.
- Canfield, D.E. (1989): Reactive iron in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53:619-632.
- Castellanos, E.M., Figueroa, M.E. y Davy, A.J. (1994). Nucleation and facilitation in saltmarsh succession: interaction between *Spartina maritima* and *Arthrocnemum perenne*. *J. Ecol.* 82: 239-248.
- Cline, J.E. (1969). Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 14: 454-458
- Cornell, R.M. y Schwertmann, U. (1996). The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses. VCH, New York, 573 p.
- Dacey, J.W.H. y Howes, B.L. (1984): Water uptake by roots controls water table movement and sediment oxidation in short *Spartina* marsh. *Science* 224: 487-489.
- FAO (1998): World Reference Base for Soil Resources. World Soil Resource Reports 84. Roma, 91 p.
- Ferdelman T.G. (1988). The distribution of sulfur, iron, manganese, copper, and uranium in a salt marsh sediment core as determined by a sequential extraction method. Master Thesis, Univ. Delaware.
- Gee, G.W. y Bauder, J.W. (1986). Particle-size analysis. En A. Klute *Methods of Soil Analysis Part 1.-Physical and Mineralogical Methods*. American Society of Agronomy, Soil Sci. Soc. Am. Madison-Wisconsin, USA, 383-411.
- Geenwood, D.J. (1961). The effect of oxygen concentration on the decomposition of organic materials in soil. *Plant and Soil* 14: 360-376.
- Haese, R.R. (2001): The iron reactive. En H.D. Schulz y M Zabel, *Marine geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 233-261.
- Hines, M.E., Knollmeyer, S.L. y Tugel, J.B. (1989): Sulfate reduction and other sedimentary biogeochemistry in a northern New England salt marsh. *Limnol. Oceanogr.* 34: 578-590.
- Hines, ME (1991): The role of certain infauna and vascular plants in the mediation of redox reactions in marine sediments. En V.P. Berthelin, *Diversity of Environmental Biogeochemistry*, Elsevier. Amsterdam, 275-285.
- Howarth, R.W. y Teal, J.M. (1979). Sulfate reduction in a New England salt marsh. *Limnol. Oceanogr.* 24: 999-1013.
- Howarth, R.W. (1984): The ecological significance of sulfur in the energy of salt marsh and coastal marine sediments. *Biogeochem.* 1: 5-27.
- Huerta-Díaz, M.A y Morse, J. W. (1992). Pyritization of trace metals in anoxic

- marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 2681-2702.
- Huerta-Díaz, M.A y Morse, J.W. (1990). A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.* 29:119-144.
- Jaynes, M.L. y Carpenter, S. R. (1986). Effects of vascular and nonvascular plants macrophytes on sediment redox and solute dynamics. *Ecology* 67: 875-882.
- Kostka, J.E. y Luther III, G.W. (1994). Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 1701-1710.
- Kostka, J.E. y Luther III, G.W. (1995). Seasonal cycling of Fe in saltmarsh sediments. *Biogeochem.* 29: 159-181.
- Leirós M.C. y Guitián Ojea, F. (1981): Suelos de la zona húmeda española. XI-Contribución al estudio de los suelos hidromorfos de Galicia. I. Suelos costeros. *An. Edafol. Agrobiol.* XL (9-10): 1707-1734.
- Long, S.D. y Mason, C.F. (1983): Salt marsh ecology. Blackie, London, 160 p.
- Lovley, D.R. y Phillips, E.J.P. (1986). Availability of ferric iron for microbial reduction in bottom sediments of the freshwater tidal Potomac river. *Appl. Environ. Microbiol.* 52:751-757.
- Luther III, G.W., Ferdelman T.G., Kostka J.E., Tsamakis E.J., Church T.M. (1991). Temporal and spatial variability of reduced sulfur species ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) and porewater parameters in salt marsh sediments. *Biogeochem.* 14. 57-88.
- Mitsch, W.J. y Gosselink, J. G. (1993): Wetlands. Van Nostrand Reinhold, New York, 772 p.
- Munsell Color Company (1975): Mussel Soil Color Charts. Munsell Color Co. Baltimore. MD.
- Nedwell, D.B. y Abram, J.W. (1975). Bacterial sulphate reduction in relation to sulphur geochemistry in two contrasting areas of salt marsh sediment. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 6: 341-351.
- Otero, X.L. y Macías, F. (1997). Fraccionamiento de Fe en sedimentos de las marismas de la Ría de Ortigueira (Galicia-NW de la Península Ibérica). En R. Prego y J.M: Fernández, *Procesos Biogeoquímicos en sistemas costeros hispano-lusos*. Diputación de Pontevedra-CSIC. Pontevedra, 53-56.
- Otero, X.L., Huerta-Díaz, M.A. y Macías, F. (2000). Heavy metals geochemistry of saltmarsh soils from the Ría de Ortigueira (Mafic and ultramafic area, NW Iberian Peninsula). *Environ. Pollut.* 110:285-296.
- Otero, X.L. y Macías, F. (2001). Caracterización y clasificación de los suelos de las marismas de la Ría de Ortigueira en relación con su posición fisiográfica y vegetación (Galicia-NO de la Península ibérica). *Edafología* 8: 37-62.
- Otero, X.L. y Macías, F. (2002a). Variation with depth and season in metal sulfides in salt marsh soils. *Biogeochemistry* 62: 59-86.
- Otero, X.L. y Macías, F. (2002b). Seasonal variation in heavy metals in interstitial water. *Environ. Pollut* 120: 183-190
- Otero, X.L. y F. Macías (2002c): Spatial variation in pyritization of trace metals in salt marshes soils. *Biogeochemistry* 61: 247-268.
- Ottow, J.C.G. (1970). Selection, characterization and iron-reducing capacity of nitrate reductaseless (nit<sup>-</sup>) mutants of iron-reducing bacteria. *Z. Alg. Mikrobiol.* 10: 55-62.
- Parker, W.B. (1988). Use of hydric soils to assist in worldwide wetland inventories. In D.D. Hook *et al.*, *The ecology and management of wetlands. Vol. 2: Management of wetlands*. Timbers Press, Portland, OR, 83-87.

- Ponnamperuma, F.N. (1972). The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.* 24: 29-98.
- Postma, D. y Jakobsen, R. (1996). Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe (III)/SO<sub>4</sub>-reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60:3169-3175.
- Postma, D. (1993). The reactivity of iron oxides in sediments: A kinetic approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 57. 5027-5034.
- Raiswell, R. y Berner, R.A. (1976): Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 1967-1976.
- Raiswell, R., Canfield, D.E. y Berner, R.A. (1994): A comparison of iron extraction methods for the determination of degree of pyritization and the recognition of iron-limited pyrite formation. *Chem. Geol.* 111: 101-110.
- Roden, E.E. y Urrutia, M.M. (1999). Ferrous iron removal promotes microbial reduction of crystalline iron (III) oxides. *Environ. Sci. Technol* 33: 1847-1853.
- Roden, E.E. y Zachara, J.W. (1996). Microbial reduction of crystalline iron (III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ. Sci. Technol* 30: 1618-1628.
- Sánchez, J.M., Otero, X.L. e Izco, J. (1998). Relationships between vegetation and environmental characteristics in a salt-marsh system on the coast of Northwest Spain. *Plant Ecology* 136: 1-8.
- Sánchez, J.M., Otero, X.L., Izco, J. y Macías, F. (1997). Growth form and population density of *Spartina maritima* (Curtis) Fernald in Northwest Spain. *Wetlands* 17: 368-374.
- Schwertmann, U. (1992). Relations between iron oxides, soil color, and soil formation. In J.M. Bigham, E.J. Ciolkosz, *Soil Color*. Soil Sci. Soc. Am. Special Publication n° 31. Madison-Wisconsin, USA, 51-70.
- Trolard, F. y Bourrié, G. (1999). L'influence des oxydes de fer de type "rouilles vertes" sur les séquences d'oxydo-réduction dans les soils. *C. R. Acad. Sci., Paris, Science de la Terre et des planetes* 329 : 801-806.
- Turner, F.T. y Patrick, W. H. jr (1968). Chemical changes in waterlogged soils as a result of oxygen depletion. *9th Congr. Soil Science IV*: 53-65. Adelaiden. Australia."
- van Breemen, N. (1982). Genesis, morphology and classification of acid sulfate soils in coastal plains. En J.A. Kittrick *et al.*, *Acid sulfate weathering*, Spec. Pub. 10. Soil Sci. Soc. Am. Madison-Wisconsin, 95-108.
- van Calsteren, P.W.C. (1978). Geochemistry of the polymetamorphic mafic-ultramafic complex at Cabo Ortegal (NW Spain). *Lithos* 11: 61-72.
- Wang, Y. y van Cappellen, P. (1996). A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Applications to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 2993-3014.