

# Formación de sulfuros de hierro en estuarios actuales: algunas consideraciones genéticas

## *Iron sulfides formation in modern estuaries: some genetic considerations*

J. Borrego (1); J. A. Morales (1) y J. G. Pendón (1)

(1) Universidad de Sevilla, Departamento de Geología y Minería, Facultad de Ciencias Experimentales, 21819 Palos Fra., Huelva.

### ABSTRACT

*Iron sulfides found in estuaries located along the mesotidal coast of Huelva (SW Iberia) show various kinds of occurrence and allow to infer their genesis as an early diagenetic process. Sediment burial produces the alteration of organic matter and the reduction of ferric iron which reacts with amorphous iron grains supplied by Plio-Pleistocene sediments from the substrate. Sulfates supplied by marine waters can produce reduction of sulfur. Iron sulfides precipitation is then taken into account.*

**Key words:** *Iron sulfides, estuaries, early diagenesis, Huelva*

*Geogaceta, 11 (1992), 125-127.*

ISSN: 0213683X

### Introducción

El estudio de los estuarios ha comprendido, tradicionalmente, enfoques diversos, que van ligados a la amplitud y ambigüedad del concepto de estos sistemas sedimentarios. Entre estos aspectos de análisis puede destacarse: geomorfológico, química de las aguas, dinámica costera, sedimentación, etc.

Un aspecto de interés en este estudio es, también, la mineralogía de los sedimentos —componentes fundamentales y especies alotígenas y autógenas—. La investigación sobre el origen de los sulfuros de hierro en sedimentos marinos se ha desarrollado con profusión en los últimos años (Farrand, 1970; Hallberg, 1973; Berner *et al.*, 1979; Luther *et al.*, 1980; Berner, 1981; etc.).

En esta nota se presentan datos sobre sulfuros de hierro presentes en estuarios actuales de la costa de Huelva (fig. 1) y se interpretan sus implicaciones genéticas. Este sector litoral está sometido a un régimen mesomareal, semidiurno y con desigualdad diaria level (Borrego y Pendón, 1989). Cada uno de los estuarios allí conformados presenta una evolución sedimentaria relativamente diferente; pero en todo ellos se distinguen submedios mareales idénticos —marisma estéril, marisma salada, borde de canal y canal estuarino sumareal— y se asocian a otros medios litorales —dunas, playas, flechas— y fluviales.

El estudio de las especies minerales se ha desarrollado mediante análisis semicuantitativos al microscopio electrónico, espectros de dispersión energética y fluorescencia de rayos X en muestras de sedimento de los 5 cm. superiores de los testigos tomados.

### Resultados

Los sulfuros de hierro aparecen en muestras de sedimento de todos los submedios estuarinos. Se presentan, preferentemente, como agregados framboidales de cristales individuales con tamaños comprendidos alrededor de 1 micra (fig. 2). Los valores de las relaciones de contenido Fe/S son muy constantes en los cristales individuales (fig. 3). En muchas ocasiones los granos de mineral aparecen en huecos o poros de las paredes de microfóraminíferos, u otros restos esqueletales (fig. 4).

Por otro lado, también aparecen unos granos esféricos y amorfos, cuyas relaciones Fe/S son de valores variables, pero siempre positivas (figs. 5 y 6). Se observa, en muchas ocasiones, la presencia en estos granos de superficies con numerosos golfos de corrosión, en los que aparecen cristales pequeños de sulfuros (fig. 7). Estos granos amorfos parecen responder a óxidos e hidróxidos de hierro (los elementos ligeros, tales como oxígeno e

hidrógeno, no aparecen en el espectro), y enriquecidos superficialmente con azufre.

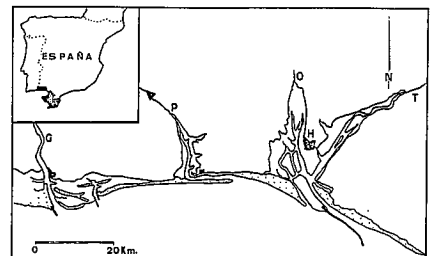


Fig. 1.—Situación del litoral de Huelva y de los estuarios estudiados. G: estuario del Guadiana; P: estuario del Piedras; H: Huelva; O: estuario del Odiel; T: estuario del Tinto.

Fig. 1.—Location of the coast of Huelva and studied estuaries. G: Guadiana Estuary; P: Piedras Estuary; H: Huelva; O: Odiel Estuary; T: Tinto Estuary.

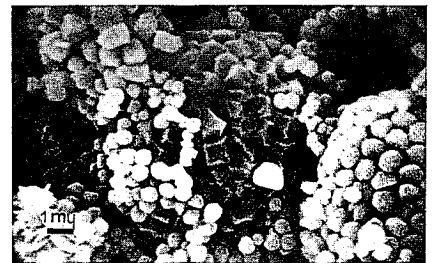


Fig. 2.—Microfotografía de agregado framboidal del sulfuro.

Fig. 2.—Scanning electron micrograph of a framboidal aggregate of sulfide.

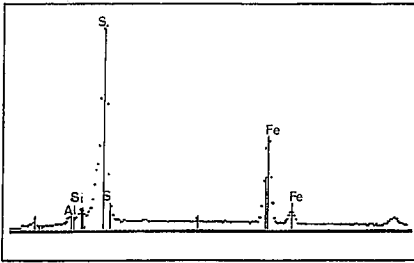


Fig. 3.—Espectrograma de los cristales individuales que forman el agregado de la fig. 2.

Fig. 3.—Energy Dispersive X-Ray Spectrometry of an aggregate of sulfide crystals shown in fig. 2.



Fig. 4.—Microfotografía de agregados de sulfuros framboidales en el interior de un resto esquelético.

Fig. 4.—Scanning electron micrograph of framboidal sulfide aggregate inside skeletal parts.

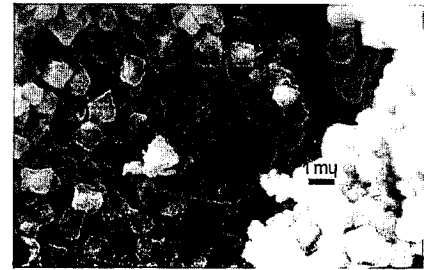


Fig. 5.—Microfotografía de un grano esferoidal de óxido o hidróxido de hierro rodeado por cristales de sulfuro de hierro.

Fig. 5.—Scanning electron micrograph of a spherical grain of iron oxide or hydroxide surrounded by iron sulfide crystals.

### Discusión

Si se tiene en cuenta las condiciones ambientales detectadas en las aguas actuales de los estuarios de la costa de Huelva —pH cercano a 6 y cantidades elevadas de oxígeno disuelto— al compararlas con los gráficos experimentales de Garrels y Christ (1965) resulta que sólo pueden ser estables en esas condiciones dos sulfuros, Pirita y Pirrotina. No obstante, tampoco puede descartarse que se trate de otros sulfuros metaestables, del tipo de los descritos por Luther *et al.* (1980).

Desde el punto de vista de las relaciones observadas entre sulfuros y granos amorfos (fig. 7), permite establecer que los primeros crecen a expensas de los segundos.

El ión férrico, situado en el límite de las zonas óxica y anóxica, puede

cambiar rápidamente desde estados de reducción a estados de oxidación y viceversa (Davison, 1985). Los materiales biogénicos y biodegradables, que se sitúan en el sedimento más superficial; o incluso en la interfase agua/sedimento, pueden actuar como agentes reductores. Los ácidos orgánicos pueden formarse por la acción de plantas y microorganismos (Hering y Stumm, 1990); así como, también, en el sedimento superficial o, incluso en la columna de agua, por degradación microbiana de biopolímeros, a través de procesos de fermentación, incluso con valores de pH cercanos a 7. Pero, para que no se destruyan estos compuestos en la columna de agua, ésta ha de mantener bajos los valores de oxígeno disuelto.

Resulta, pues, que los ácidos orgánicos pueden producir la reduc-

ción y disolución del ión férrico presente en los óxidos e hidróxidos, a la vez que estas soluciones pueden reducir el azufre de los sulfatos disueltos en el agua marina aportada y, consecuentemente, precipitar sulfuros.

### Conclusión

El proceso de formación de los sulfuros de hierro presentes en los estuarios de la costa de Huelva puede ser el siguiente. Los sedimentos plio-pleistocenos del sustrato pueden aportar a los estuarios detritos de óxidos e hidróxidos de hierro —granos amorfos—. Estos minerales pueden mantenerse en equilibrio en superficie con aguas casi neutras y oxígeno disuelto en cantidades suficientes. Si se produce un enterramiento leve y los sedimentos presentan gran cantidad de materia orgánica, entonces los ácidos orgánicos reducen el ión férrico y originan golfos de corrosión. Si el sedimento es suficientemente poroso, como para permitir la circulación intersticial del agua marina, el contacto de los sulfatos disueltos en ella con las soluciones de ácidos orgánicos e ión férrico producirá la reducción del azufre y la precipitación consecuente de sulfuros de hierro.

El resultado es que los sulfuros están en equilibrio con el medio y presentes en concentraciones pequeñas que van asociadas a la presencia previa de óxidos e hidróxidos de hierro. El proceso de formación descrito e interpretado aquí representa una de las primeras transformaciones diagenéticas esperables.

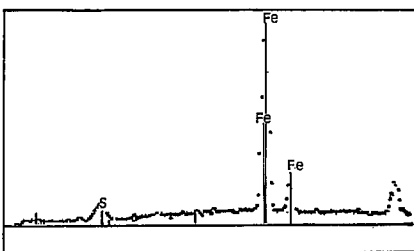


Fig. 6.—Espectrograma del grano esferoidal mostrado en la fig. 5.

Fig. 6.—Energy dispersive X-Ray Spectrometry of spherical grain shown in fig. 5.

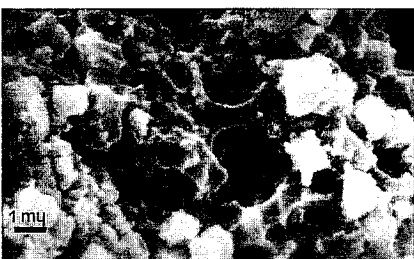


Fig. 7.—Microfotografía de la superficie de un grano amorfo de óxido/hidróxido de hierro donde se observan golfos de corrosión y cristales de sulfuro de hierro asociados.

Fig. 7.—Scanning Electron Micrograph of surface of an amorphous iron oxide/hydroxide grain. Both corrosion gullies and small iron sulfide crystals are observed.

**Agradecimientos**

Trabajo financiado por el proyecto PS 89-0113 de la CICYT.

**Referencias**

- Berner, R. A. (1981): *Jour. Sed. Petrol.*, 51, 359-365.
- Berner, R. A.; Baldwin, T. y Holdren, G. R. (1979): *Jour. Sed. Petrol.*, 49, 1346-1350.
- Borrego, J. y Pendón, J. G. (1989): *XII Congr. Nac. Sedimentología*, Bilbao, *Comunic.* 1, 97-100.
- Davison, W. (1985): In: *W. Stumm -Ed- Chemical Processes in Lakes*. Wiley Interscience, 31-53.
- Farrand, M. (1970): *Mineral. Deposita*, 5, 237-247.
- Garrels, R. M. y Christ, C. L. (1965): *Fremantle*, Cooper & Co., San Francisco, 450 p.
- Hallberg, R. O. (1973): *Minral. Deposita*, 7, 8p.
- Hering, J. G. y Stumm, W. (1990): *Review Mineralogy*, 23, 427-459.
- Luther, G. W.; Meyerson, A. L.; Krajewski, J. J. y Hires, R. (1980): *Jour. Sedim. Petrol.*, 50, 1117-1120.

Recibido el 1 de octubre de 1991  
Aceptado el 25 de octubre de 1991

## Tectónica pliocena en la Fosa de Daroca (prov. de Zaragoza)

F. J. Gracia Prieto

Dpto. de Estructura y Pro. de los Materiales. Fac. de Ciencias del Mar. 11510-Puerto Real (Cádiz.)

**ABSTRACT**

*The Daroca Graben was generated in Pliocene times, being filled by detritic sediments of Pliocene s.l. age. These deposits are affected by normal faults and by the renewed movement of the main fault that limits the NE border of the graben. Such dislocations are fossilized by plioquaternary alluvial fans, which permit us define a distensive tectonic episode at the final Pliocene (Darocian Phase). The distensive tectonic activity has continued during quaternary times, although with a lesser intensity.*

**Palabras clave:** Cordillera Ibérica, fosa tectónica, Plioceno, Neotectónica.  
**Key words:** Iberian Chain, graben, Pliocene, Neotectonics.

*Geogaceta*, 11 (1992), 127-129.  
ISSN: 0213683X

**Introducción**

La Fosa de Daroca (fig. 1) se localiza en el sector central de la Cordillera Ibérica. Con unos 25 Km. de longitud y una anchura de hasta 8 Km., se extiende desde Murero hasta Luco de Jiloca, presentando una dirección NW-SE. Se encuentra rellena por la «Unidad Detrítica de Daroca» (Gracia, 1990), de edad Plioceno s.l. y de más de 100 m. de potencia. La fosa está encajada en la depresión terciaria de Calatayud-Montalbán y desconectada de la serie miocena de dicha depresión. Entre ambas se desarrolla una alineación muy continua de afloramientos de pizarras, cuarcitas y calizas de edad Cámbrico. Se trata en realidad de una semifosa,

hundida con posterioridad al Plioceno inferior (edad de la colmatación calcárea de la Depresión de Calatayud-Montalbán). El accidente responsable del hundimiento es el que limita a la fosa por el NE y que denominaremos «Falla de Daroca». El borde suroccidental aparece más desdibujado, no asimilable a un borde tectónico propiamente dicho. Por el fondo de la fosa discurre el río Jiloca, vertiente hacia el NW y procedente de otra fosa tectónica pliocena independiente, situada al Sur de la de Daroca (Fosa de Calamocha-Teruel).

Una de las primeras referencias sobre esta fosa se encuentra en Juliart (1954), quien distingue su carácter de semifosa independiente. Según este autor, la «Depresión de Valdehorna»

(así denominada por él) reproduce la misma estructura tectónica que la Depresión de Calatayud, pero a menor escala. Bomer (1960) realiza observaciones similares, señalando que la edad de formación de la fosa es post-pontense. Otras referencias se encuentran en Hernández *et al.* (1983) y Colomer (1987). Finalmente, Moisset (1988) la denomina «Corredor plioceno de Daroca».

**Plioceno**

Como hemos dicho, la Fosa de Daroca se encaja en la Depresión de Calatayud, por lo que su edad debe de ser post-Rusciniense. No podemos decir lo mismo de su relleno, ya