

VIVIANITA DE LOS LODOS DEL EMBALSE DE PROSERPINA (MERIDA, BADAJOZ)

A. Hernández-Pacheco *, A. La Iglesia ** y S. Fernández Santín *

RESUMEN

Se caracteriza por análisis químico, microscopía óptica y difracción de rayos X un mineral neoforado en los lodos del Embalse de Proserpina. Los datos analíticos confirman la identidad del mineral como vivianita, fosfato de hierro hidratado, que aparece comúnmente en depósitos sedimentarios asociado a huesos, madera en descomposición y otros residuos orgánicos.

El análisis químico del mineral indica un elevado porcentaje de ión férrico, procedente de la oxidación del ión ferroso, responsable del intenso color azul del mineral. Los diagramas de difracción de rayos X se ajustan perfectamente a la ficha 30-622 del fichero JCPDS correspondiente a vivianita sintética.

Palabras clave: *Vivianita, embalse Proserpina, Mérida.*

ABSTRACT

A neoformed mineral generated in the muds of the dam of Proserpina, Mérida, Extremadura, is studied by chemical analysis, optical microscopy and XR diffraction methods. The analytical data confirm the mineral as vivianite, an iron hydrated phosphate, that appears currently in sedimentary deposits associated to bones, decomposed wood and other organic residues.

The chemical data show a high percentage of ferric iron, due to the oxidation of the ferrous ion, that give and intense blue colour to the mineral. The XR diffraction diagrams fit perfectly to the number 30-622 of the JCPDS files corresponding to a synthetic vivianite.

Key words: *Vivianite, Proserpina dam (Mérida, Extremadura).*

Introducción

La vivianita es un fosfato ferroso octahidratado, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, que puede contener pequeñas cantidades de Mn^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} y cantidades variables de Fe^{+++} debido a la oxidación del Fe^{++} . El proceso de oxidación puede extenderse considerablemente sin cambio aparente en la estructura cristalina pero con acompañamiento de cambios de color y de propiedades ópticas (Palache *et al.*, 1960). Cristaliza en el sistema monoclínico, grupo espacial 2/m, en forma de prismas más o menos alargados o incluso tabulares, con exfoliación perfecta según (010). Aparece también en masas reniformes y concrecionadas de aspecto fibroso o terroso-pulverulento. Los cristales son transparentes con brillo anacarado y su color, igual que el de todas las sales ferrosas, es de azul claro a verde sumamente pálido y muy poco estable;

en contacto con el aire los cristales oscurecen pronto, pasando por todos los tonos del azul hasta al añil más oscuro, e incluso al verde negruzco o al negro verdoso, todo ello debido a la oxidación del ión Fe^{++} a Fe^{+++} . La raya y el polvo de la vivianita tienen color azulado más claro que el del mineral en masa; en contacto con el aire se oscurece rápidamente. Es un mineral de baja densidad, 2.6 a 2.7 y poca dureza, 1.5-2 en la escala Mohs.

La vivianita es un mineral de origen secundario que se presenta con frecuencia en los recubrimientos oxidados de los depósitos metálicos (gossan), relativamente bien cristalizada y como producto de alteración de los fosfatos primarios de hierro y manganeso en pegmatitas. Aparece ampliamente extendido en arcillas y aluviones recientes u otros depósitos sedimentarios donde a menudo, se encuentra asociado a huesos, madera en descomposición y otros re-

* Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas, U.C.M. 28040 Madrid.

** Instituto de Geología Económica del C.S.I.C. Facultad de Ciencias Geológicas, U.C.M. 28040 Madrid.

siduos orgánicos, que ponen de manifiesto la procedencia orgánica de los iones fosfato (McConnell, 1979). Como dato curioso, son de señalar las observaciones realizadas en el siglo pasado sobre la génesis de este mineral a partir de huesos. Así, puede leerse en el Diccionario Enciclopédico Hispano Americano de 1891: «se observó en la mina de Tarnowitz; en un hundimiento habido en ella quedó sepultado un minero, cuyo cadáver no pudo ser extraído de los escombros y ruinas que el accidente había ocasionado; mucho tiempo permaneció enterrado, hasta que haciendo necesarias exploraciones en la galería donde la catástrofe se había ocasionado, hallaron toda su osamenta recubierta de fosfato ferroso hidratado, idéntico en cuanto a composición química y propiedades con la vivianita secundaria de los filones metálicos, habiendo actuado el mineral de hierro, en presencia de agua, sobre el fosfato cálcico de los huesos.»

Aparece también en sedimentos glauconíticos procedentes de rocas fosfáticas primarias. Según Rosenqvist (1970), para la formación del mineral en este caso son necesarias unas condiciones reductoras y al mismo tiempo un pH suficientemente bajo para permitir concentraciones de hierro divalente superiores a $10^{-5}M$ y una solubilidad del hidroxapatito mayor de $10^{-4.5}M$. Por último, se encuentra también asociado a depósitos de lignito, turba y suelos vegetales con elevado contenido en hierro y fósforo, McConnell (1979).

Calderón (1910), cita la presencia de vivianita en las siguientes localidades españolas: Teixidelo, en el Cabo Ortegal (La Coruña), asociada a zaratita, magnetita niquelífera y otros productos de la descomposición de las diabasas y serpentinas. Pola de Lena, Oller y Oviedo (Asturias), asociada a fármaco-siderita. Río Tinto (Huelva), asociada a huesos fósiles. Galán y Mirete (1979), citan estas mismas localidades y además, La Unión, Cartagena (Murcia).

Forma de yacimiento

El mineral vivianita, objeto de este artículo, aparece en los lodos que rellenaban la parte inferior del vaso del embalse romano de Proserpina, en las cercanías de la ciudad de Mérida. Este embalse, que estaba casi colmatado por los arrastres, está siendo actualmente limpiado, habiéndose ya dejado al descubierto el suelo de su fondo constituido por materiales graníticos. Al eliminar los lodos, en la zona inmediatamente pegada al muro de contención, se han puesto al descubierto dos niveles en el material de relleno, niveles que se corresponden con otras dos etapas de la evolución de dicho muro: uno, el que se conocía y otro inferior que hasta la realización del va-



Fig. 1.—Muro del embalse de Proserpina. Los lodos muestreados estaban depositados contra el muro inferior.

ciado del agua y sedimentos no se conocía. De hecho, probablemente al aterrarse el primer embalse, se debió de elevar este muro de contención para poder aumentar la capacidad del pantano (fig. 1).

En los lodos del nivel inferior es donde aparece la vivianita, como pequeñas partículas de pocos milímetros, de color intensamente azul, dispersas erráticamente en el lodo. Únicamente en algunos casos, la vivianita forma pseudomorfos de fragmentos de ramitas y tallos de varios centímetros de longitud y unos 4-5 mm de grosor. En estos casos se desprende como polvo azul, dejando el molde vaciado de las ramitas y restos de las primitivas fibras vegetales (fig. 2).

Los lodos que contienen la vivianita estaban muy secos en el momento de recogerse las muestras, pues el agua aún existente en el fondo del embalse quedaba alejada de esta zona. En estos lodos, muy finos, se reconocen algunos minerales, en especial lamillas de mica, así como partículas de restos vegetales no transformados a vivianita.

En relación con la aparición de vivianita en los lodos de este embalse (Díez *et al.*, 1993) indican haber encontrado en ellos un mineral azul que clasifican como graftonita. Es difícil decidir si se trata de otro mineral que nosotros no hemos encontrado o de algún error en la identificación de la vivianita.

Caracterización del mineral

El espécimen estudiado aparece incluido en un sedimento lutítico arcilloso formando glomérulos de 3 mm de tamaño medio. En algunas ocasiones cristaliza sobre pequeñas ramitas y restos vegetales conservando la estructura fibrosa de los mismos.

Bajo la lupa la vivianita aparece con aspecto fibro-

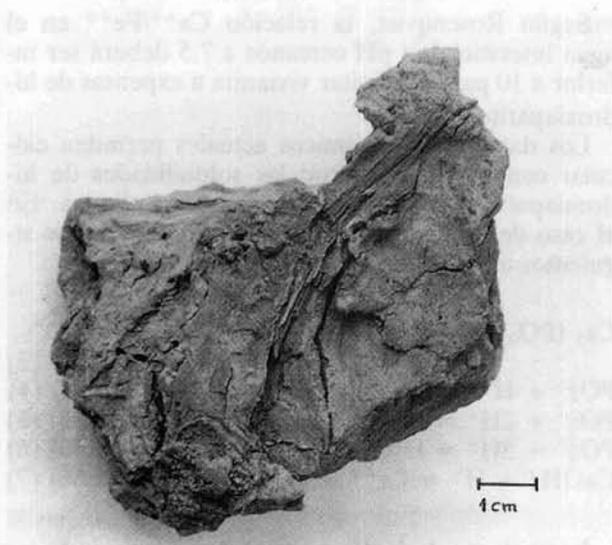


Fig. 2.—Aspecto de una ramita transformada a vivianita.

so o como un polvo muy fino. En los casos en que forma pseudomorfos de restos vegetales está muy contaminada por restos orgánicos y su color oscila entre distintas tonalidades de azul. En el caso en que forma agregados puntuales de polvo, es muy pura y de un color azul más intenso.

Análisis químico

El mineral se disolvió en ácido clorhídrico diluido determinándose los distintos componentes en la solución resultante con técnicas espectrofotométricas en un Fotocolorímetro Zeiss, Elko III.

Las reacciones utilizadas para la formación del correspondiente compuesto coloreado fueron.

Fósforo: formación del heteropoliácido amarillo con una mezcla de molibdato amónico-metavanadato amónico.

Hierro II: reacción con el $\alpha\alpha'$ -Dipiridilo.

Hierro III (total): reacción anterior, en medio reducido con clorhidrato de hidroxilamina. La proporción de Fe^{3+} se obtuvo por diferencia.

Manganeso II: oxidación del ión Mn^{2+} a MnO_4^- , con persulfato amónico en medio nítrico.

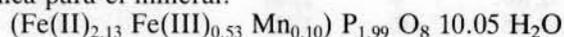
Ca: Espectrometría de A.A.

Agua: se determinó por termogravimetría empleando un equipo de análisis térmico Stanton 780, usando 30 mg de muestra y una velocidad de calentamiento de $10^\circ \text{C}/\text{minuto}$.

Tabla 1.—Resultados del análisis químico de la vivianita del embalse de Proserpina

	% peso
Fe_2O_3	8,04
FeO	28,86
MnO	1,29
CaO	0,42
P_2O_5	26,71
H_2O	34,38
Total	99,70

En la tabla 1, se presentan los resultados del análisis químico. A partir de ellos y en base a 8 oxígenos se ha calculado la siguiente fórmula cristaloquímica para el mineral:



Difracción de rayos X

El estudio por difracción de rayos X se ha realizado en un difractómetro Phillips modelo PW 1729, provisto de monocromador, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, contador proporcional y una velocidad de exploración de $1^\circ/\text{minuto}$. Los valores medios para los espaciados interplanares, los índices de Miller y las intensidades relativas de las reflexiones se presentan en la tabla 2. Los espaciados medidos se ajustan perfectamente a los de la ficha 30-622 del fichero JCPDS de difracción de rayos X, correspondiente a vivianita sintética.

Se ha determinado también por difracción de rayos X la mineralogía de los lodos donde aparece vivianita. Usando los poderes reflectantes de los minerales caracterizados se ha realizado una estimación cuantitativa de la composición mineralógica del sedimento obteniendo los siguientes porcentajes para los minerales mayoritarios: filosilicatos 60 %, cuarzo 20 % y feldespatos 20 %. Dentro del grupo de los filosilicatos sobresale la illita con un 80 % seguido por un interestratificado illita esmectita, 10 %, y caolinita 10 %.

Hipótesis sobre la formación de la vivianita del pantano de Proserpina

Rosenqvist (1970) estudia la formación de vivianita en sedimentos del Lago Asrum (Noruega), en condiciones similares a las aquí presentadas, llegando a la conclusión de que la formación del mineral transcurre según el equilibrio químico:



Tabla 2.—Diagrama de difracción de la vivianita del embalse de Proserpina comparado con el de una muestra sintética (ficha 30-622 del JCPDS)

Pantano Proserpina		Ficha 30-622		
d	I/I ₀	d	I/I ₀	hkl
7,89	38	7,93	13	110
6,70	100	6,73	100	020
4,886	65	4,900	12	200
4,558	19	4,558	5	101
4,345	9	4,341	2	011
4,073	19	4,081	12	130
3,844	20	3,849	7	101
3,741	7	3,768	<1	121
3,343	7	3,343	2	121
3,204	61	3,210	16	031
2,975	42	2,985	10	301
2,963	42	2,960	8	211
2,767	9	2,770	4	240
2,725	42	2,728	9	321
2,704	30	2,706	6	141
2,639	26	2,637	6	330
2,593	3	2,593	4	150
2,529	8	2,530	8	141
2,511	15	2,514	3	231
2,421	11	2,421	6	301
2,321	5	2,321	7	051
2,278	3	2,279	1	202, 321
2,233	6	2,233	5	341
2,193	4	2,194	5	251
2,175	7	2,173	2	022
2,108	7	2,108	1	431
2,076	5	2,075	4	350

Y 20 líneas más.

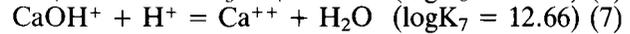
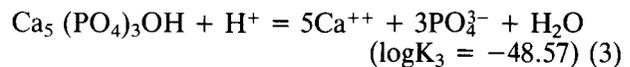
con una constante de equilibrio 10^{40} a 10^{39} . Según este autor, para asegurar la estabilidad del ión Fe^{++} en la disolución es necesario un medio fuertemente reductor producido por la descomposición anaerobia de la materia orgánica (presión de oxígeno comprendida entre $10^{-78.5}$ y $10^{-83.0}$ atm). De esta forma, se justifica la deposición del mineral sobre fragmentos de ramitas y tallos. Las concentraciones de iones fosfato y ferroso en el medio han de ser próximas a 10^{-6} y $1,5 \cdot 10^{-6}$ M respectivamente, a un pH y a una concentración de ión Ca^{++} suficientemente bajos para que no cristalice hidroxiapatito según la reacción:



con una constante de equilibrio comprendida entre 10^{61} y 10^{62} . De acuerdo con los equilibrios (1) y (2), el aumento del pH del medio incrementará la estabilidad del apatito frente a la vivianita. De la misma forma, el aumento de la concentración de ión calcio es más importante para la precipitación del apatito que el incremento de la concentración de ión ferroso para la precipitación de vivianita.

Según Rosenqvist, la relación $\text{Ca}^{++}/\text{Fe}^{++}$ en el agua intersticial, a pH cercanos a 7.5 deberá ser inferior a 10 para precipitar vivianita a expensas de hidroxiapatito.

Los datos termodinámicos actuales permiten calcular con mayor exactitud las solubilidades de hidroxiapatito y vivianita y su estabilidad relativa. En el caso del hidroxiapatito se pueden plantear los siguientes equilibrios:



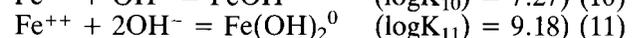
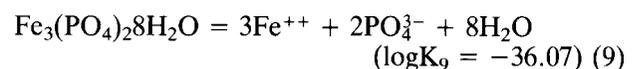
Los valores de $\log K$, se han obtenido usando los valores publicados por Nriagu (1972) y Veillard and Tardy (1984) para ΔG_f^0 de los distintos iones.

Considerando además de las concentraciones de los iones en disolución las actividades iónicas de los mismos y relacionando las ecuaciones (3) a (7), se puede calcular la siguiente ecuación de solubilidad en función del pH del medio:

$$s(\text{fosfato}) = 0,727 [\text{K}_3(1/\gamma\text{Ca} + 1/a\text{H} + \text{K}_7\gamma\text{CaOH}^-)^5 (1/\gamma\text{PO}_4^{3-} + \text{K}_4a\text{H}^+/\gamma\text{HPO}_4^- + \text{K}_5a^2\text{H}^2/\gamma\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{K}_6a^3\text{H}^3)^3 a\text{H}^+]^{1/8} \quad (8)$$

Donde $s(\text{fosfato})$ indica la suma de las concentraciones de todos los iones fosfato en disolución. Suponiendo una actividad de agua $a_w = 1$, una fuerza iónica del medio $I = 0.001$ M y aplicando la ecuación de Arrhenius: $\log \gamma_i = AZ_i^{1/2} / (1 + a_1BI^{1/2})$, calculamos los siguientes valores para los coeficientes de actividad de los diversos iones: $\gamma\text{PO}_4^{3-} = 0.726$, $\gamma\text{HPO}_4^- = 0.867$, $\gamma\text{H}_2\text{PO}_4^- = 0.965$, $\gamma\text{Ca}^{++} = 0.870$, $\gamma\text{CaOH}^+ = 0.950$. Llevando estos valores a la ecuación (8), se puede calcular la solubilidad del hidroxiapatito (expresada como concentración de iones fosfato en disolución) en función del pH del medio. La curva de solubilidad calculada se presenta en la figura 3.

De la misma forma, se puede calcular también la solubilidad de la vivianita en función del pH del medio usando las ecuaciones (4), (5), (6) y los nuevos equilibrios:



se obtiene la siguiente ecuación que relaciona la solubilidad de la vivianita con el pH del medio:

$$s(\text{fosfato}) = 0,784 [K_9(1/\gamma\text{Fe}^{++} + K_{10}a\text{OH}^-/\gamma\text{FeOH}^+ + K_{11}a_2\text{OH}^-)^3 (1/\gamma\text{PO}_4^{3-} + K_4a\text{H}^+/\gamma\text{HPO}_4^- + K_5a^2\text{H}^+/\gamma\text{H}_2\text{PO}_4^- + K_6a^3\text{H}^+)^2]^{1/5} \quad (12)$$

Suponiendo también una actividad de agua $a_w = 1$, una fuerza iónica $I = 0.001 \text{ M}$ y empleando la ecuación de Arrhenius, calculamos los valores de 0.870 y 0.905 para los coeficientes de actividad de los iones Fe^{++} y FeOH^+ . Llevando los valores calculados para los coeficientes de actividad de los distintos iones considerados a la ecuación (12) se obtiene la curva de solubilidad de vivianita, en función del pH, de la figura 3.

Como indica la figura 3, las solubilidades de hidroxiapatito y vivianita (y por tanto su estabilidad relativa) dependen fuertemente del pH del medio. Así, a pH inferior a 8.5 vivianita es más insoluble que hidroxiapatito y, por tanto, podrá cristalizar a expensas de este último siempre que exista en el medio una apropiada actividad de ión ferroso. Por el contrario, a pH superior a 8.5 la fase más insoluble y estable es el hidroxiapatito y podrá crecer a expensas de vivianita si en el medio existe suficiente actividad de ión Ca^{++} .

Considerando las ecuaciones (3), (8), (9) y (12) se pueden estimar los valores de las concentraciones de Ca^{++} y Fe^{++} compatibles con la solubilidad de ambos minerales. Estos valores, junto con los calculados para $s(\text{fosfato})$, se presentan en la tabla 3.

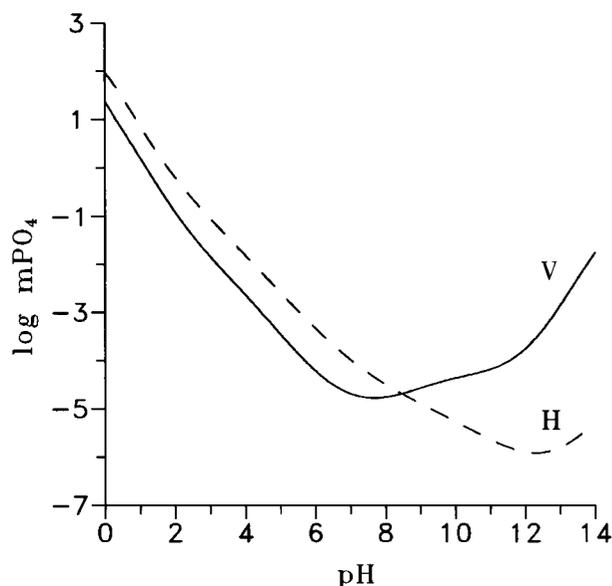


Fig. 3.—Curvas calculadas de la solubilidad de vivianita e hidroxiapatito en función del pH del medio.

Tabla 3.—Concentraciones de calcio, hierro II y fosfato calculadas a partir de las ecuaciones de solubilidad de hidroxiapatito y vivianita

pH	s(calcio) ¹	s(fosfato) ¹	s(hierro) ²	s(fosfato) ²
5	4,33 E3	2,60 E3	5,30 E4	3,54 E4
6	7,98 E4	4,79 E4	9,35 E5	6,23 E5
7	1,69 E4	1,01 E4	2,93 E5	1,95 E5
8	5,33 E5	3,20 E5	2,67 E5	1,78 E5
9	2,15 E5	1,29 E5	4,23 E5	2,82 E5
10	9,05 E6	5,43 E6	6,18 E5	4,12 E5
11	3,92 E6	2,35 E6	1,04 E4	6,93 E5

¹ Hidroxiapatito.

² Vivianita.

El análisis de muestras de agua recogidas en el embalse de Proserpina en junio de 1993 dio el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 8.33 - 8.50. \\ \text{hierro} &= 5.02 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ \text{calcio} &= 1.40 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ \text{fosfato} &= 3.37 \cdot 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

Los valores medidos para hierro y fosfato son más bajos que los que predice la tabla 3 para la solubilidad de vivianita e hidroxiapatito a un pH comprendido entre 8 y 9. Sin embargo, la concentración de calcio es mayor que la esperada. Llevando los valores de las concentraciones de calcio, hierro y fosfato a las ecuaciones (8) y (12), se demuestra que en la actualidad el agua del embalse de Proserpina está subsaturada respecto a vivianita, y ligeramente saturada respecto a hidroxiapatito. Por tanto, para que se produjera la precipitación del fosfato ferroso sería necesario un pH más ácido y mayor actividad de los iones fosfato y ferroso.

Teniendo en cuenta que el embalse de Proserpina está construido sobre una depresión granítica, es de esperar que las aguas en contacto con los feldespatos, tengan un pH alcalino incompatible con la formación de la vivianita. Si en su momento se produjo la cristalización, fue debido a la existencia de otros procesos que disminuyeron puntualmente el pH del medio. Pensamos que el proceso de acidificación más importante fue el de la descomposición de los restos vegetales, produciendo dióxido de carbono y ácidos orgánicos residuales. De esta forma, se puede concluir que los restos vegetales tuvieron singular importancia en la formación de vivianita; en primer lugar disminuyendo el Eh del medio hasta valores capaces de producir la reducción $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. En segundo lugar, disminuyendo el pH del medio con la consiguiente estabilización de la vivianita respecto del hidroxiapatito, y en tercer lugar, aportando al medio iones fosfato procedentes de antiguos tejidos vegeta-

les. Estos procesos tuvieron que producirse en un medio sedimentario suficientemente permeable para permitir la difusión de los iones fosfato, hierro y calcio, y al mismo tiempo, impedir la entrada de oxígeno y la alcalinización del medio. De aquí la importancia del sedimento lutítico arcilloso en la formación de la vivianita.

Referencias

- Calderón, S. (1910). Los minerales de España. Junta de Ampliación de Estudios, vol. 1, Madrid, 416 págs.
- Diccionario Enciclopédico Hispano Americano (1897). Ed. Montaner y Simón, Barcelona.
- Díez, J. A.; De Cea, J. C. y Olalla, C. (1993). Caracterización mineralógica de los sedimentos acumulados en el embalse de Proserpina (Mérida). *Bol. Soc. Española Mineralogía*, 16, p. 21.
- Galán, E. y Mirete, S. (1979). *Introducción a los minerales de España*. Ministerio de Industria y Energía, Madrid, 420 págs.
- McConnell, D. (1979). Biogeochemistry of phosphate minerals. In: *Biogeochemical cycling of mineral-forming elements*. Edit. Trudinger and Swaine, Elsevier, Amsterdam, 612 págs.
- Nriagu, J. O. (1972). Stability of vivianite and isu-pair formation in the system $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36, 459-470.
- Palache, C.; Berman, H. y Frondel, C. (1960). *The system of Mineralogy of Dana*. 7th Edition, vol. 2, John Wiley, New York, 1.224 págs.
- Rosenqvist, I. T. H. (1970). Formation of vivianite in Holocene clay sediments. *Lithos*, 3, 327-333.
- Veillard, P. y Tardy, Y. (1984). Thermochemical properties of phosphates. In: *Phosphate Minerals*. Ed. Nriagu, Springer-Verlag, 171-198 págs.

Recibido el 8 de noviembre de 1993
Aceptado el 29 de diciembre de 1993