

PLANETO-SECUENCIAS : EPISODIO II.

Papel clave del Fósforo en la génesis de los óxidos de hierro De los suelos de Marte.

Vidal. BARRÓN y José TORRENT

Departamento de Ciencias y Recursos Agrícolas y Forestales, Universidad de Córdoba, Apdo. 3048, 14080 Córdoba.

Resumen: Las propiedades espectrales y magnéticas de los suelos de Marte parecen indicar que la hematites (a -Fe₂O₃) junto con una fase ferrimagnética que podría ser la maghemita (g -Fe₂O₃) están presentes en la superficie de este planeta. Una vía para la formación de maghemita es la transformación térmica de la lepidocrocita (g -FeOOH). Nuestros experimentos sugieren que la abundancia de fósforo en las rocas de Marte puede favorecer preferencialmente la formación de lepidocrocita frente al óxido de hierro más común en los suelos terrestres, la goethita (a -FeOOH). Además, los productos de transformación de las lepidocrocitas dopadas con P exhiben propiedades espectrales y magnéticas parecidas a las de los suelos de Marte

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales objetivos de la investigación sobre la mineralogía de los suelos de Marte es conocer la pasada historia climática y su relación con el posible origen de la vida en este planeta. Se han considerado diferentes escenarios que pudieran llevar a la formación del suelo marciano (Newson et al. , 1999; Morris et al.,2000); concretamente, un aspecto muy debatido es el referente a los mecanismos de formación de los óxidos de Fe. De acuerdo con los análisis espectrales y magnéticos llevados a cabo por las misiones Viking (1976) y Pathfinder (1997) los minerales de Fe dominantes son, previsiblemente, la hematites y la maghemita (Hviid et al., 1997, Madsen et al., 1999; Hargraves et al., 2000). La transformación térmica de la maghemita a hematites, a través de impactos meteóricos, podría explicar parcialmente la presencia del color rojizo de los suelos de Marte (Morris et al., 1998). Pero ¿cómo explicar la presencia de maghemita?

En los suelos terrestres, la maghemita se puede formar bien a través de la: a) transformación de la goethita en presencia de materia orgánica; b) oxidación de la magnetita; c) la deshidroxilación de la lepidocrocita (Schwertmann and Taylor, 1989). Las dos primeras vías no parecen válidas en Marte debido a la ausencia de materia orgánica y a que la magnetita y/o titanomagnetita parecen estar en pequeña proporción en las rocas de Marte (Morris et al., 1998). Por ello el mecanismo de deshidroxilación de la lepidocrocita parece la vía más plausible (Posey-Dowty et al., 1986; Banin et al., 1993).

En este trabajo, a través de experimentos de laboratorio, hemos investigado qué factores podrían favorecer la formación de lepidocrocita, y concretamente hemos considerado el efecto de altos contenidos de P en la síntesis de óxidos de Fe. Wänke y Dreibus (1988) estimaron que la composición química de los meteoritos SNC de Marte presentaban un enriquecimiento en P, del orden de 10 veces los valores medios encontrados en la superficie terrestre. Los análisis de fluorescencia de rayos X enviados por las naves Viking (Clark et al., 1982) y los datos recogidos por el espectrómetro de rayos X y protones (APXS) de la Pathfinder (Rieder et al., 1997) indicaron que las rocas marcianas poseen una composición andesítica. Recientemente, Dreibus et al., (1999) a partir del espectro APXS, han encontrado que la proporción de P en los suelos y rocas de Marte es del orden de 3 g kg^{-1} , valor parecido a los 4 g kg^{-1} que se encuentran en rocas andesíticas terrestres (Bishop et al., 1998). Teniendo en cuenta los valores medios de Fe ($\sim 100 \text{ g kg}^{-1}$) encontrados en Marte (Rieder et al., 1997), la relación atómica P/Fe sería de ~ 0.05 . Valores de este orden fueron los utilizados en los experimentos descritos a continuación.

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de los óxidos de hierro se llevó a cabo por dos vías: *A partir de Fe(II)*: A una solución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.05 M se le añadió fósforo como $\text{KPO}_4 \text{ H}_2$ 0.01 M para dar una relación atómica de $\text{P/Fe} = 0.05$. Se elevó el pH y tamponó con una disolución de NaCO_3H 1M (esto asegura una disolución cargada de CO_2 , simulando el ambiente marciano), produciéndose una suspensión azul-verdosa conocida como "green rust". Posteriormente, esta suspensión se oxidó por borboteo con aire durante 48 horas, lo cual llevó a la formación del óxido de Fe. *A partir de Fe(III)*: A una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.02 M se le añadió P como $\text{KPO}_4 \text{ H}_2$ 0.01 M para obtener una relación atómica de $\text{P/Fe} = 0.025$. Se neutralizó con KOH 0.1 M y la suspensión se guardó a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en frascos de polipropileno durante 2 años.

La caracterización cristaloquímica de los productos sintetizados se llevó a cabo por difracción de rayos X (Siemens D5000), microscopía electrónica de transmisión (Jeol 200CX), microscopía de fuerza atómica (Digital Instruments) y espectroscopía de

reflectancia difusa (Varian Cary 1E). Las determinaciones de saturación magnética se obtuvieron a temperatura ambiente con un magnetómetro de tipo péndulo (Manics DSM-8). Mas detalles sobre los procedimientos de síntesis y caracterización de los óxidos de Fe pueden encontrarse en Gálvez *et al.*, (1999) y Cumplido *et al.*, (2000).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sistema a partir de Fe(II)

La hidrólisis y oxidación a temperatura ambiente de las sales de Fe(II) en presencia de HCO_3^- lleva normalmente a la formación casi exclusiva de goethita (Cornell and Schwertmann, 1996). Sin embargo, cuando el fósforo estaba presente ($\text{P/Fe} = 0.05$) en la solución el efecto pro-goethítico del bicarbonato desaparece y se formó únicamente lepidocrocita ([Fig. 1A](#)). Los cristales de lepidocrocita contenían fosfato en forma ocluida (no desorbible con tratamiento NaOH) y presentaban un tamaño nanométrico (15-90 nm)([Fig. 2](#)).

El tratamiento térmico de dichas nano-lepidocrocitas llevó a la transformación a maghemitas (entre 200-250 °C) y posteriormente a hematites (a 600-700 °C) ([Fig.1a](#)). Así, las maghemitas formadas a partir de lepidocrocitas dopadas con fósforo son estables en un intervalo de temperatura más amplio (~ 400 °C) en comparación con las maghemitas obtenidas a partir de lepidocrocitas puras (~ 200 °C) (Morris *et al.*, 1998). Estos resultados concuerdan con lo encontrado para maghemitas con fósforo adsorbido, las cuales se convierten en hematites a temperaturas más altas que las maghemitas puras (Tronc and Jolivet, 1986).

Como consecuencia, los productos obtenidos en el tratamiento térmico mantenían valores de saturación magnética (J_s) superiores a $20 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$, para las obtenidas a temperaturas de 600 °C ([Fig. 3](#)). Combinando estos valores de J_s con el contenido en Fe_2O_3 (14-18 %) encontrado en los suelos de Marte, se obtienen valores que concuerdan con el valor medio de saturación magnética ($J_s = 4 \pm 2 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$) que pudo ser estimado a partir de la misión Pathfinder (Hviid *et al.*, 1997). Incluso a 700 °C el valor J_s era $>12 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$, debido probablemente a que parte de la hematites resultante es superparamagnética y contiene maghemita residual.

La hematites formada a 700 °C presentaba un color rojo intenso, sugiriendo un pequeño tamaño de partícula (Torrent and Schwertmann, 1987), probablemente debido a que el fosfato impide la sinterización de partículas, un proceso que conduciría a colores rojo violáceos típicos de hematites de gran tamaño de partícula. Combinando los espectros de reflectancia difusa de los productos iniciales y los calcinados a 300, 500 y 700 °C, los cuales simulan los productos de transformación térmica a partir de impactos

meteóricos en Marte, encontramos un espectro similar al enviado por la Pathfinder para los suelos de las regiones brillantes ([Fig. 4](#)).

Sistema a partir de Fe(III)

El mecanismo más común de formación de lepidocrocita en los suelos de la Tierra es la transformación a partir de sales de Fe(II), común, por ejemplo, en ambientes hidromorfos (Schwertmann and Taylor, 1989). Por esta razón, la formación de maghemita a través de la vía de la lepidocrocita parece, a primera vista, poco significativa en Marte dado que las condiciones oxidantes en la superficie del planeta implican la alteración del hierro como Fe(III) antes que como Fe(II).

Nuestros experimentos de laboratorio mostraron que la transformación a partir de ferrihidrita (precipitado amorfo obtenido al neutralizar las sales de Fe(III)) en presencia de fosfato cristalizó, parcialmente como lepidocrocita ([Fig.1B](#)). De acuerdo con Gálvez *et al.* (1999) para niveles de P/Fe <0.025, un aumento del contenido de P favorece la evolución de la ferrihidrita hacia hematites, con preferencia a la de goethita. Este hecho ocurre sobre todo a pHs ácidos o débilmente básicos. En condiciones alcalinas (pH entre 9 y 12) la presencia de P lleva a la formación de goethitas que crecen epitaxialmente sobre núcleos de hematites (Barrón *et al.*, 1997). Sin embargo, cuando los valores de P son suficientes (P/Fe>0.025) para saturar la superficie de las partículas de ferrihidrita, esta fase se estabiliza o se forma conjuntamente con lepidocrocita poco cristalina ([Fig. 1B, 5](#)). De nuevo, por tanto, aparece la lepidocrocita cuando el P está presente en el medio de síntesis, pero esta vez a través de la vía del Fe(III).

La transformación térmica de esta mezcla ferrihidrita-lepidocrocita fosfatadas lleva en primer lugar a la formación de una maghemita de muy baja cristalinidad ([Fig. 1B](#)) y posteriormente a hematites, también, de baja cristalinidad. Los valores de la saturación magnética, J_s , para la muestra calcinada son menores que para la lepidocrocita obtenida a partir de sistemas de Fe(II) ([Fig. 3](#)) ya que la ferrihidrita presente en la mezcla se convierte directamente en hematites. No obstante, los valores de saturación magnética ($J_s \sim 10 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$) para la maghemita obtenida por este procedimiento concuerdan con los de Marte (teniendo en cuenta su contenido en Fe_2O_3).

Asimismo, la curva de reflectancia difusa para el combinado de los productos iniciales y los productos formados a 300, 500 y 700 °C también simula el espectro de las regiones brillantes de Marte ([Fig. 4](#)).

En resumen, el fósforo, un elemento esencial para el desarrollo de la vida, puede además ser clave para explicar la posible mineralogía de los suelos de la superficie marciana. El hecho de que el fósforo pueda ser tan determinante en la formación de los óxidos de Fe debe, por tanto, ser tenido en cuenta al considerar las distintas hipótesis sobre los mecanismos de alteración (meteorización superficial, alteración hidrotermal, meteorización de vapores ácidos; Newson *et al.*, 1999) de las rocas de Marte.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Proyecto OLI96-2183 y PB98-1015).

REFERENCIAS

- Banin, A., Ben-Shlomo, T., Margulies, L., Blake, D. F., Mancinelli, R. L., and Gehring, A. U. (1993). The nanophase iron mineral(s) in Mars soil. *J. Geophys. Res.* **98**, 20831—20853.
- Barrón, V., Gálvez, N., Hochella M. F. Jr., and Torrent, J. (1997). Epitaxial overgrowth of goethite on hematite synthesized in phosphate media: A scanning force and transmission electron microscopy study. *Am. Mineral.* **82**, 1091—1100.
- Bishop, J. L., Fröschl, H., and Mancinelli, R. C. (1998). Alteration processes in volcanic soils and identification of exobiologically important weathering products on Mars using remote sensing. *J. Geophys. Res.* **103**, 1457—31476.
- Clark, B. C., Baird, A. K., Weldon, R. J., Tsusaki, D. M., Schnabel, L., and Candelaria, M. P. (1982). Chemical composition of martian fines. *J. Geophys. Res.* **87**, 10059—10067.
- Cornell, R. M., and Schwertmann, U. (1996). *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, Germany.
- Cumplido, J., Barrón, V., and Torrent, J. (2000). Effect of phosphate on the formation of nanophase lepidocrocite from Fe(II) sulfate. Aceptado en *Clays and Clay Minerals*.
- Dreibus, G., Brueckner, J., Lugmair, G. W., Rieder, R., and Waenke, H. (1999). Possible indication of sedimentary products at the Mars Pathfinder landing site: phosphorus in APXS X-ray spectra. *Suppl. EOS Trans. AGU* **80**, 46, P32A—06.
- Gálvez, N., Barrón, V., and Torrent, J. (1999). Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrihydrite. *Clays Clay Miner.* **47**, 304—311.

Hargraves, R. B., Knudsen, J. M., Bertelsen, P., Goetz, W., Gunnlaugsson, H. P., Hviid, S. F., Madsen, M. B., and Olsen, M. (2000). Magnetic enhancement on the surface of Mars?. *J. Geophys. Res.* **105**, 1819—1829.

Hviid, S. F., Madsen, M. B., Gunnlaugsson, H. P., Goetz, W., Knudsen, J. M., Hargraves, R. B., Smith, P., Britt, D., Dinesen, A. R., Morgensen, C. T., Olsen, M., Pedersen, C. T., and Vistisen, L. (1997). Magnetic properties experiments on the Mars Pathfinder Lander: Preliminary results. *Science* **278**, 1768—1770.

Madsen, M. B., Hviid, S. F., Gunnlaugsson, H. P., Knudsen, J. M., Goetz, W., Pedersen, C. T., Dinesen, A. R., Mogensen, C. T., Olsen, M., and Hargraves, R. B. (1999). The magnetic properties experiments on Mars Pathfinder. *J. Geophys. Res.* **104**, 8761—8779.

Morris, R. V., Golden, D. C., Bell III, J. F., Shelfer, T. D., Scheinost, A. C., Hinman, N. W., Furniss, G., Mertzman, S. A., Bishop, J. L., Ming, D. W., Allen, C.C., and Britt, D.T. (2000). Mineralogy, composition, and alteration of Mars Pathfinder rocks and soils: Evidence from multispectral, elemental, and magnetic data on terrestrial analogue, SNC meteorite, and Pathfinder samples. *J. Geophys. Res.* **105**, 1757—1817.

Morris, R. V., Golden, D. C., Shelfer, T. D., and Lauer, J. H. V. (1998). Lepidocrocite to maghemite to hematite: a pathway to magnetic and hematitic Martian soil. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 743—751.

Newsom, H. E., Hagerty, J. J., and Goff, F. (1999). Mixed hydrothermal fluids and the origin of the Martian soil. *J. Geophys. Res.* **104**, 8717—8728.

Posey-Dowty, J., Moskowitz, B., Crerar, D., Hargraves, R., Tanenbaum, L., and Dowty, E. (1986). Iron oxide and hydroxide precipitation from ferrous solutions and its relevance to martian surface mineralogy. *Icarus* **66**, 105—116.

Rieder, R., Economou, T., Wänke, H., Turkevich, A., Crisp, J., Brückner, J., Dreibus, G., and McSween, Jr. H. Y. (1997). The chemical composition of Martian soil and rocks returned by the mobile alpha proton X-ray spectrometer: preliminary results from the X-ray mode. *Science* **278**, 1771—1774.

Schwertmann, U., and Taylor, R. M. (1989). Iron oxides. In *Minerals in Soil Environments*, 2nd ed. (J. B. Dixon, and S. B. Weed, Eds.), pp. 379—438. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin.

Torrent, J., and Schwertmann, U. (1987). Influence of hematite on the color of red beds. *J. Sediment. Petrol.*, **57**:682-686.

Tronc, E., and Jolivet, J. P. (1986). Surface effects on magnetically coupled "g-Fe₂O₃" colloids. *Hyperfine Interact.* **28**, 525—528.

Wänke, H., and Dreibus, G. (1988). Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **325**, 545-557.

Figuras y Tablas.

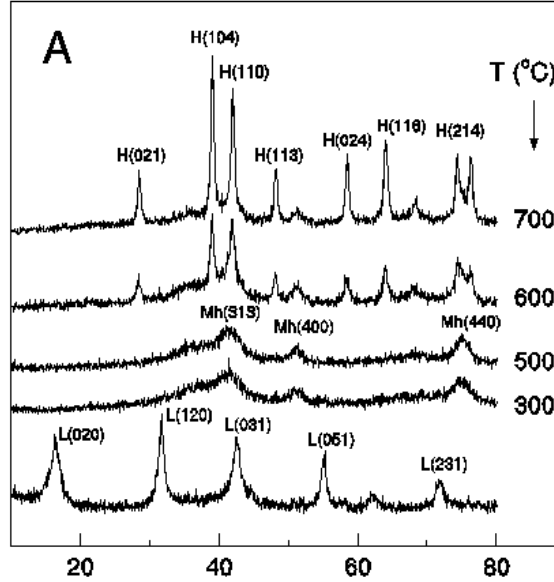


Figura 1. Difractogramas de rayos X para los productos de transformación de la: A) lepidocrocita sintetizada a partir de Fe(II) con P/Fe = 0.05. Se han señalado los picos más característicos de la hematites (H), maghemita (Mh), lepidocrocita (L) y ferrihidrita (F).

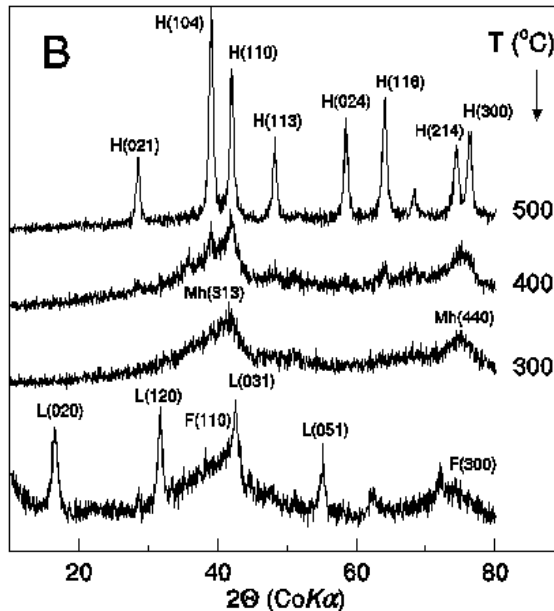


Figura 1. Difractogramas de rayos X para los productos de transformación de la: B) mezcla de ferrihidrita y lepidocrocita obtenida a partir de Fe(III) con P/Fe = 0.025. Se han señalado los picos más característicos de la hematites (H), maghemita (Mh), lepidocrocita (L) y ferrihidrita (F).

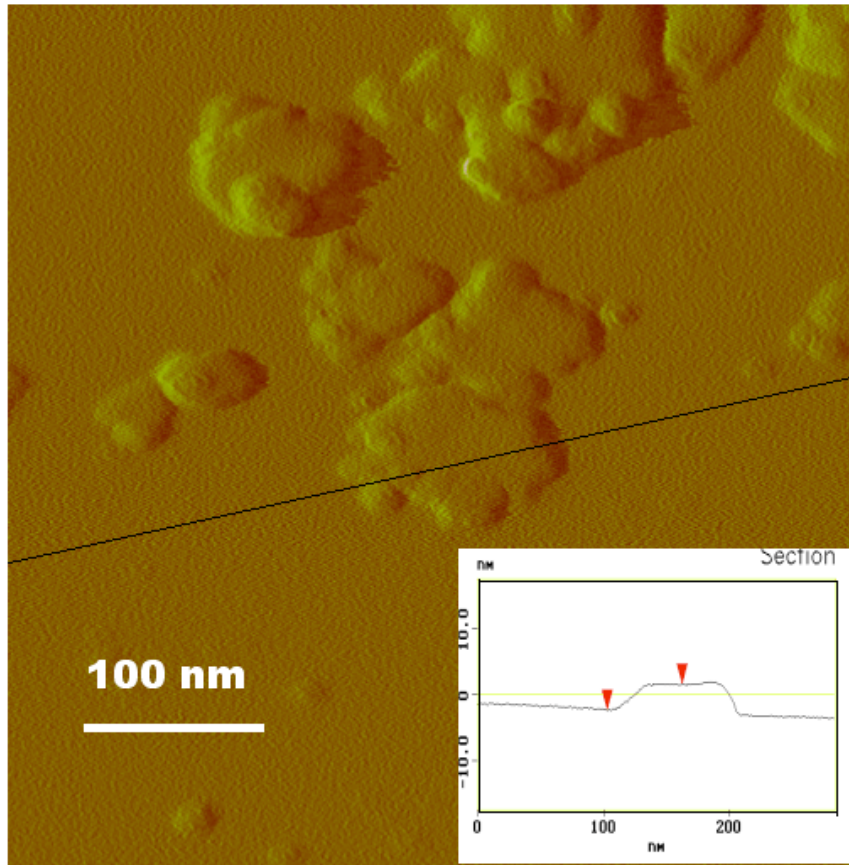


Figura 2. Imagen de microscopía de fuerza atómica de la lepidocrocita obtenida partir de Fe(II).

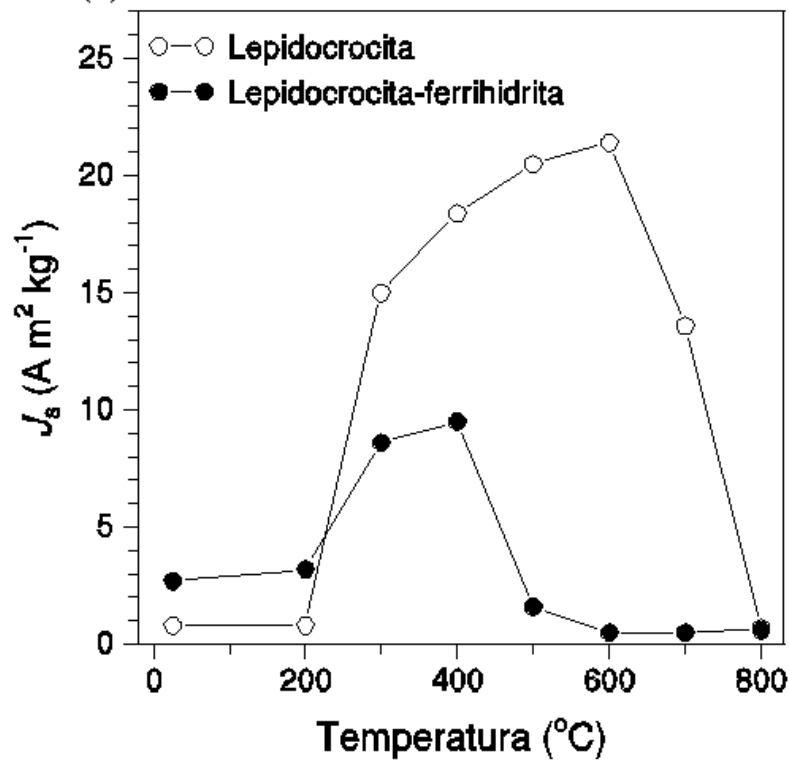


Figura 3. Saturación magnética (J_s) de los productos de transformación térmica de la lepidocrocita y mezcla lepidocrocita-ferrihidrita mostradas en la figura 1.

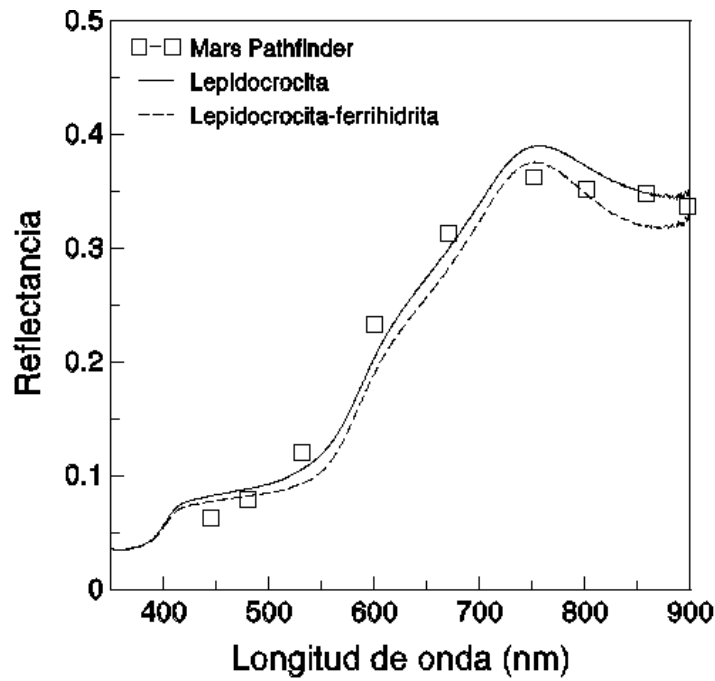


Figura 4. Combinación de los espectros de reflectancia difusa para los productos iniciales y los obtenidos por calcinación a 300, 500 y 700 °C, comparados con el espectro enviado por la misión Pathfinder (Morris *et al.*, 2000).

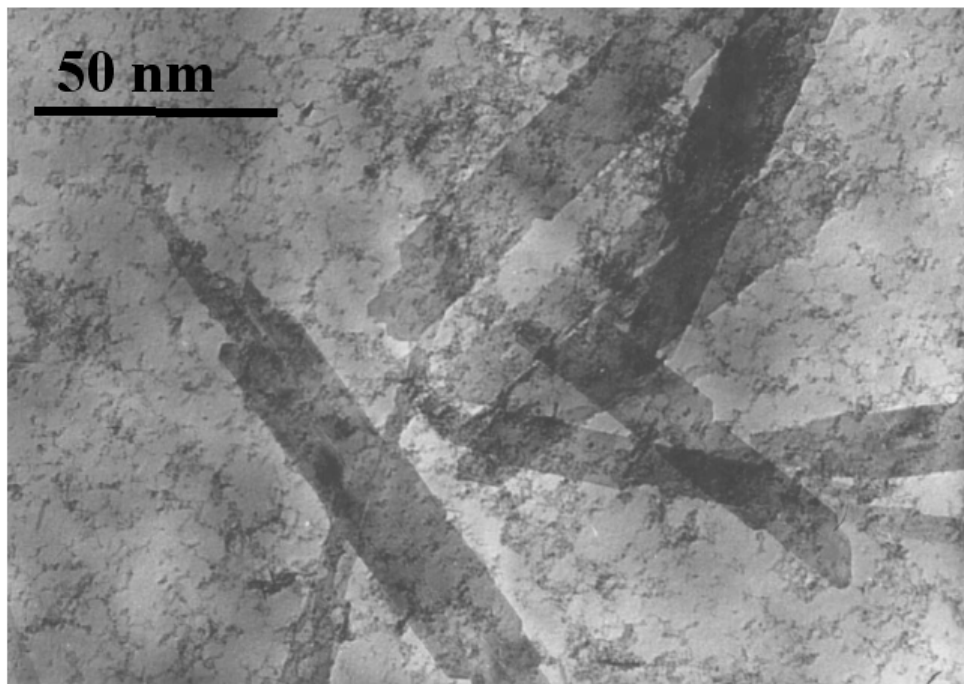


Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la mezcla lepidocrocita - ferrihidrita, obtenida a partir de Fe(III).