

Evidencias de movilización de Fe(III) y Al(III) por ácidos húmicos. Horizonte superficial del yacimiento de bauxita de los Pijiguaos Venezuela

Evidence of Fe(III) and Al(III) mobilization by humic acids. Los Pijiguaos bauxite ore deposit Venezuela

Salvador Lo Mónaco y Liliana López ¹⁾

Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. Apdo. 3985. Caracas 1010-A Venezuela E-mail: slomonac@ciens.ucv.ve

RESUMEN

Se estudiaron los ácidos húmicos (AH) del horizonte superficial del perfil de meteorización del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Venezuela. Se discute el grado de humificación, la posible interacción entre los AH y las fases minerales, y su efecto sobre la movilidad de Fe(III) y Al(III). Los AH fueron extraídos de dos subcapas y la bauxita; se determinaron las concentraciones de carbono orgánico total (COT), Fe y Al y se analizaron por IRFT, ¹HRMN, RSE. También se determinó la composición mineralógica, química (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P), y las concentraciones de carbono orgánico total (COT), nitrógeno (N) y azufre total (St) antes (I) y luego de la extracción de las sustancias húmicas (II). Los resultados indican un grado de humificación similar para los AH de las subcapas A y B: Estos AH presentan una gran proporción de grupos funcionales con oxígeno, capaces de formar complejos organometálicos, donde se evidencia la formación de complejos Fe-AH. La ausencia de hematita en las subcapas A y B, un mineral observado en la bauxita, sugiere la asociación del Fe de este mineral con los AH, posiblemente por la formación de complejos organometálicos. En las subcapas A, B y la bauxita las concentraciones de Al son superiores a las de Fe. Por otra parte, en los AH de la subcapa A, la concentración de Fe es menor que la de Al, sugiriendo que el Fe asociado a los AH puede ser removido de esta subcapa.

Palabras clave: Ácidos húmicos, Fe(III), Al(III), Bauxita, Venezuela.

ABSTRACT

This study was performed on the humic acids (HA) associated with the superficial weathering profile of the Los Pijiguaos bauxite ore deposit, Venezuela. The discussion focuses on the state of humification, the possible interaction between the humic acids and the mineral, and the effect of humic acids on Fe (III) and Al (III) mobility. The humic acids were isolated from two sublayers and bauxite and studied by IRFT, ¹HNMR, ESR. Total organic carbon (TOC), Fe and Al were also determined. Mineralogical and chemical composition (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, and P), total organic carbon (TOC), nitrogen (N) and total sulfur (St), were determined before (I) and after (II) humic substances extraction. The results show a low and similar state of humification of the HA analyzed in the sublayers A and B. These HA present many functional groups with oxygen, capable of forming organometallic complexes. The absence of hematite in sublayers A and B, a mineral that is observed in the bauxite, points to the association of Fe from this mineral with the HA and suggests the formation of Fe-HA complexes by association with the Fe present in the hematite. Results show a higher Al than Fe concentration in the total samples of sublayers A, B and bauxite. On the other hand, there are less Fe than Al in the humic acids from sublayer A, suggesting that Fe associated with HA is being removed from sublayer A.

Keywords Humic acids, Fe(III), Al(III), Bauxita, Venezuela.

INTRODUCCIÓN

Las sustancias húmicas (SH) son los principales constituyentes orgánicos de aguas, suelos y sedimentos, producto de la degradación química y enzimática de restos de plantas y organismos. Estas sustancias pueden interactuar con ligandos metálicos, lo que origina un incremento en la solubilidad de las especies metálicas y por ende en su transporte o acumulación en el ambiente de meteorización. En los depósitos de bauxita (yacimientos residuales producto de la meteorización química ricos en aluminio)

se ha considerado el efecto de las SH en el mecanismo de separación de Fe y Al (Fe y Al son previamente acumulados debido al proceso de laterización), dos especies relativamente insolubles en la corteza terrestre. Debido a la gran estabilidad de los complejos Fe-AH, el Fe puede ser lixiviado del sistema de forma presencial respecto al Al, por lo tanto las concentraciones de Fe en los AH podrían ser superiores (Ong *et al.*, 1970). Kerndorff y Schnitzer (1980) estudiaron la interacción entre las SH y diferentes metales, como Fe y Al, en medio acuoso, estos autores encontraron que a diferentes valores de pH, el Fe(III) es sorbido mas eficientemente que el Al(III). Schnitzer (1986), propuso que los minerales ricos en Fe son más susceptibles al ataque de las SH en comparación a los minerales con bajo o ningún contenido de Fe y concluyó que las SH tienen un efecto adverso sobre la estabilidad de los minerales ricos en Fe. Varadachari *et al.* (1997), realizaron experimentos sobre la formación de complejos entre ácidos húmicos (AH) y óxidos de Fe y Al (goethita, hematita, gibbsita y boehmita). Estos autores encontraron que a pH = 7, la hematita interactúa con los AH debido a la gran estabilidad de los complejos Fe-AH. Por otra parte, muchos trabajos han demostrado el efecto de los AH en la sorción de Fe y Al de óxidos, hidróxidos o minerales de arcilla (Tipping, 1981; Tipping y Cooke, 1982; Christl y Kretzschmar, 2001; Choroover y Amistadi, 2001; Naafs y Bergen, 2002), y el papel de los AH en la reducción del Fe (III) (Lovley y Phillips, 1986; Lovley y Blunt-Harris, 1999).

Venezuela tiene un importante yacimiento de bauxita, correspondiente al yacimiento de Los Pijiguaos, localizado en el estado Bolívar (Fig. 1). Este yacimiento esta cubierto por una vegetación de selva tropical húmeda, que se desarrolla sobre una capa delgada (30 cm de espesor) rica en materia orgánica (Lo Mónaco y López, 1996), que suprayace al yacimiento de bauxita, el cual ha sido ampliamente estudiada (Lo Mónaco y López, 1985; Tosiani *et al.*, 1990; Lo Mónaco y Yanes, 1990; Soler *et al.*, 1994; Mogollón *et al.*, 1994; Mogollón *et al.*, 2000). Este trabajo presenta la caracterización de los ácidos húmicos (AH) asociados al horizonte superficial del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Venezuela. Los resultados se discuten en función del grado de humificación de esta sustancias, la posible interacción entre los AH y las fases minerales de la bauxita y el efecto de los AH en la separación de Fe(III) y Al (III) en el horizonte superficial del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos.

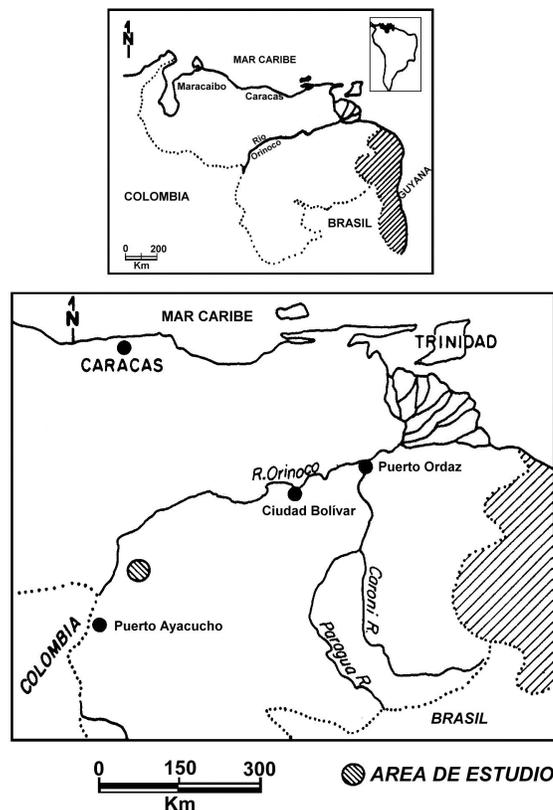


Figura 1. Localización del área de estudio.

MATERIALES Y MÉTODOS

El yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos está localizado en el Escudo de Guayana, Venezuela (Fig. 1). El área de estudio consiste en una altiplanicie muy disectada con una elevación entre 600 y 700 m.s.n.m y un declive general entre 2% a 3% (Menéndez y Sarmentero, 1981). La mineralización está localizada en el tope (« primeros 8 m) del perfil de meteorización (de unos 50 m de espesor), desarrollado in situ sobre el granito rapakivi. En el horizonte superficial, rico en materia se encuentran tres tipos de vegetación boscosa, tres tipos de vegetación arbústica, tres de vegetación de sabana y un tipo de vegetación herbáceo-arbústica (Huber y Guanches, 1987). Las muestras fueron colectadas en el bloque tres del yacimiento de bauxita, para el momento de recolección en este bloque no se había iniciado la explotación de la bauxita, y por lo tanto el horizonte superficial no había sido alterado. Este horizonte superficial tiene un espesor de 30 cm. Los primeros 10 cm corresponden a una capa de hojas y restos de plantas con poca alteración. Bajo esta se encuentran dos subcapas, denominadas subcapa A (« 10 cm), rica en materia orgánica en diferentes estados de descomposición y donde aun se reconocen restos de vegetación y la subcapa B (« 10 cm), rica en materia orgánica sin que se reconozcan en esta restos de vegetación. Se recolectaron muestras de las subcapas A y B y del primer metro del yacimiento, este último por medio de un taladro helicoidal (Fig. 2), todas las muestras fueron recolectadas por triplicado.

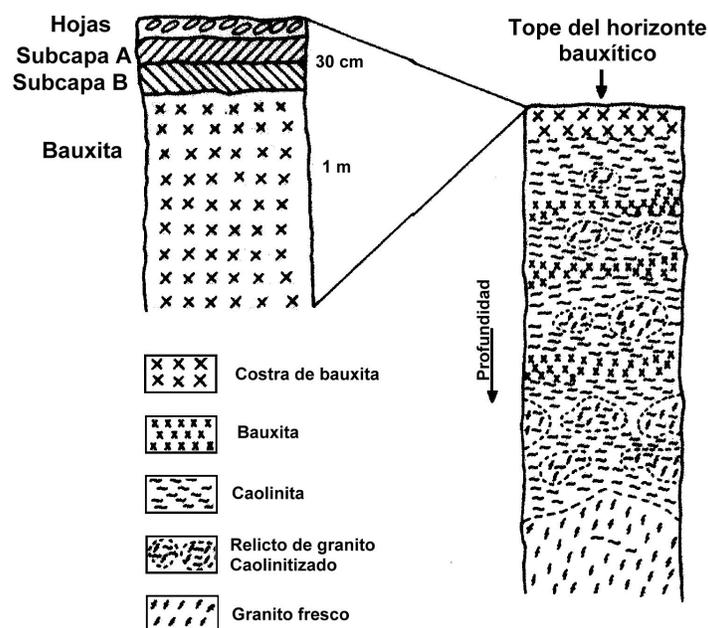


Figura 2. Perfil de meteorización del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Venezuela.

Las muestras se secaron a temperatura ambiente y se eliminaron los restos de hojas, raíces y pisolitas, para posteriormente homogeneizarlas y cuartearlas. En las subcapas A, B y la bauxita, antes (I) y luego (II) de la extracción de las sustancias húmicas (SH) se determinaron las concentraciones de carbono orgánico total (COT) con el método de Walkley y Black (1934), nitrógeno (N) por el método de Kjeldahl (**REFERENCIA**) y azufre total (St) por combustión en un equipo LECO (SC-432). Para cada una de las muestras se realizaron cinco determinaciones de COT, N y St. Las SH se extrajeron a partir de 300 g de muestra, se utilizaron 2,5 L de NaOH 0,5 M, bajo atmósfera de N₂ a temperatura ambiente (« 25 °C) por 24 hrs; posteriormente las SH fueron separadas por centrifugación. La dispersión de las SH fue acidificada con HCl concentrado hasta pH 1 para inducir la precipitación de los ácidos húmicos (AH), que fueron separados de los ácidos fulvicos (AF) por centrifugación. Posteriormente los AH fueron purificados mediante el uso de 1 L de una solución de HCl-HF diluido (5 mL conc. HCl + 5 mL 52% HF + 990 mL H₂O destilada), por 24 horas a temperatura ambiente, con el objeto de eliminar silicatos o aluminosilicatos que pudieran estar asociados a los AH.

De igual manera para eliminar minerales de arcilla que pudieron quedar asociados a los AH se utilizó una mezcla de KOH 0,1 M y KCl 0,1 M bajo atmósfera de N₂ para inducir la floculación de estas (Meléndez, 1990). Este procedimiento fue repetido ocho veces y posteriormente los sólidos suspendidos fueron separados por centrifugación. Luego de estos procesos de purificación, los AH fueron liofilizados (LABCONCO G-245). El contenido de cenizas (material remanente luego de calcinar una porción de estos AH) en los AH, considerado material inorgánico no separado por los métodos de purificación fue determinado luego de cuatro y ocho procedimientos de purificación. La mineralogía en las subcapas A, B y la bauxita, antes y luego de la extracción de las SH y en las cenizas se determinó por difracción de rayos-x (DRX) en un equipo Philips (goniómetro modelo PW-1439), mediante radiación CoKa. La concentración de elementos mayoritarios (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, y P) se determinó por espectrometría de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES, Thermal Jerrel Ash INVIRO II).

En los AH el COT fue determinado en un equipo LECO (C-144) y las concentraciones de Fe y Al por espectrometría emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES, Thermal Jerrel Ash INVIRO II). Los espectros de IRFT se realizaron en un equipo Perkin Elmer (1760X), operado en el modo de transformada de Fourier, en pastillas de KBr (» 0.5 mg de AH en 200 mg KBr) en un intervalo entre 4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹. Los espectros de ¹HRMN para las subcapas A y B se realizaron en medio acuoso en soluciones en medio básico con agua deuterada, en un equipo JEOL Eclipse de 270 MHZ operado en el modo de transformada de Fourier. Los espectros de resonancia de spin electrónico (RSE) en las subcapas A y B se realizaron en un espectrómetro Varian E-Line, serie Century. Debido a la pequeña cantidad de AH que fue extraída de la bauxita no fue posible analizar a esta mediante ¹HRMN y RSE.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El Cuadro 1 presenta las concentraciones de COT, N y St en las subcapas A y B y en la bauxita, antes (I) y luego (II) de la extracción de las SH y la relación C/N para cada una de las muestras. Las concentraciones de COT son relativamente altas en comparación a los valores señalados para suelos de diferentes regiones de clima tropical (Paolini, 1980; Fassbender y Bornemisza, 1987; Dezzeo, 1994; Rivero *et al.*, 1998), consistente con el hecho de que las subcapas A y B realmente no son horizontes de suelos, pero son en si subcapas ricas en materia orgánica, las cuales presentan un buen desarrollo de vegetación de selva tropical, donde todo esto suprayace al perfil de meteorización del yacimiento de bauxita. El desarrollo de esta vegetación puede ser debido a las características del área, considerada como un sistema con un constante reciclaje de nutrientes que permite el desarrollo de esta vegetación sobre la bauxita pobre en nutrientes.

Cuadro 1. Concentraciones de carbono orgánico total (COT) nitrógeno (N), azufre total (St) y relaciones C/N, COTII/COTI y NII/NI en las subcapas A, B y la bauxita (I antes y II luego de la extracción de las SH).

MUESTRAS	COT (%)		N (%)		S (%)		C/N	COTII/ COTI	NII/NI
	I	II	I	II	I	II	I		
SUBCAPA A	17,6	14,3	1,28	0,78	0,11	0,06	13,8	0,81	0,61
SUBCAPA B	4,7	3,9	0,37	0,23	0,04	≤0,02	12,7	0,82	0,62
BAUXITA	0,8	0,2	0,16	ND	≤0,02	≤0,02	5,0	0,25	----

Las altas concentraciones de COT y el análisis visual de las subcapas A y B, muestra que ambas subcapas son ricas en material orgánica en diferentes estados de descomposición. Las relaciones COTII/COTI y NII/NI (Cuadro 1) representan la fracción de COT y N que no fueron extraídos con NaOH. Esta fracción es similar para ambas subcapas (A y B), aproximadamente 80% para COT y 60% para N (COT y N no convertido en huminas), lo que sugiere un grado de extracción y de humificación similar para los AH de ambas subcapas.

Por otra parte, se observó una disminución en las concentraciones de COT y N, y en la relación C/N desde la subcapa A hasta la bauxita, lo que también permite sugerir un incremento en el grado de humificación para los AH extraídos de la bauxita (Cuadro 1 y Fig. 3). Schnitzer y Khan (1978) indican que altos valores en la relación C/N evidencian procesos de descomposición lentos; por lo tanto, las relaciones C/N en las subcapas A y B, son indicativas de un bajo grado de humificación para ambas subcapas, con un mayor grado de humificación para los AH extraídos de la bauxita. Las bajas concentraciones de COT en la bauxita, en comparación a las subcapas A y B, y la pequeña fracción de COT determinada luego de la extracción de las SH, sugiere que los AH en la bauxita son derivados del material humificado que es transportado de las subcapas A y B, como consecuencia de la alta pluviosidad de la zona, y de la alta permeabilidad del sistema que permite la lixiviación del material desde las subcapas superficiales a la bauxita. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad que ocurra transporte del material superficial humificado junto a la humificación de materia orgánica en la bauxita.

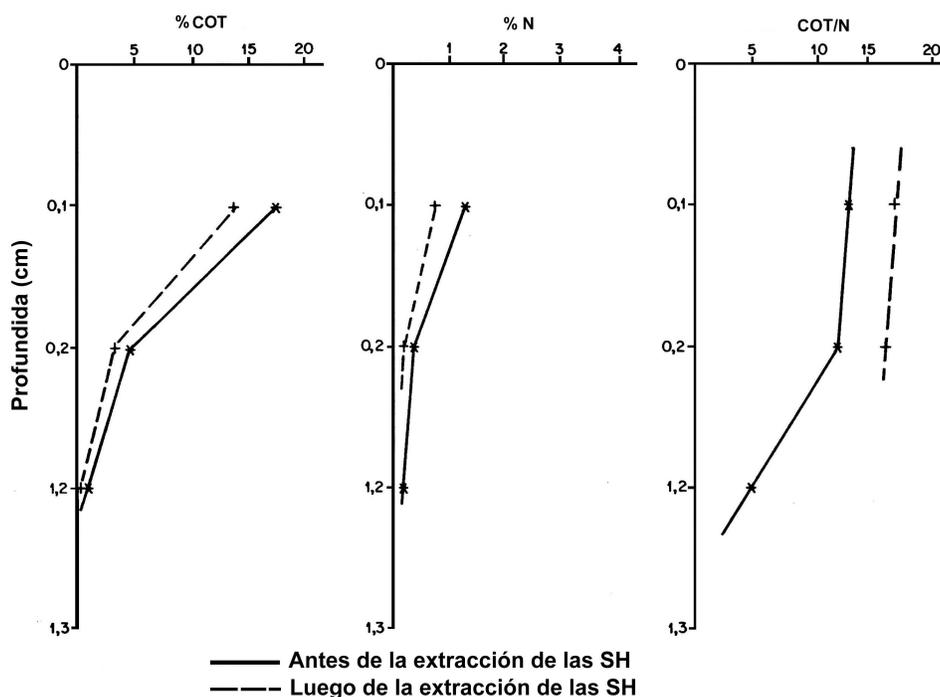


Figura 3. Variación de las concentraciones de carbono orgánico total (COT), nitrógeno y relación C/N en las subcapas A, B y la bauxita.

Las concentraciones de N, son similares a las indicadas para suelos de climas templados (Schnitzer y Khan, 1978). Schnitzer (1984) indica que los ácidos fulvicos y húmicos y las huminas de climas tropicales presentan concentraciones de N superiores a las determinadas en suelos de climas templados, consecuencia de la alta actividad microbiana en climas tropicales. Sin embargo, aunque las concentraciones de N que se presentan en este trabajo no fueron medidas en sustancias húmicas, sino en las muestras antes y luego de la extracción de las SH, reflejan que las SH (fulvicos, húmicos y huminas) asociadas a las mismas deben presentar bajos contenidos de N. Esto puede ser consecuencia de este sistema tan particular, desarrollado sobre un perfil de meteorización, que es bajo en nutrientes como N. Si se observan las concentraciones de N y su variación a través del perfil (Fig. 3), se nota que la subcapa A presenta la mayor concentración de este elemento (Cuadro 1) con disminución de sus concentraciones a lo largo del perfil. Probablemente la mayor concentración de N en la subcapa A se deba a que este es utilizado continuamente por las plantas y se establece un constante reciclaje en el sistema.

Las concentraciones de St, antes y luego de la extracción de las SH, se graficaron en función de las concentraciones de COT, y se observó una relación lineal con una correlación aceptable ($R^2 = 0,86$)

entre ambos elementos (Fig. 4). Este resultado sugiere que el S presente en las subcapas y la bauxita esta asociado a la materia orgánica. Por otra parte, el análisis por DRX, indicó por la mineralogía determinada, la ausencia de minerales con S, apoyando que todo el S presente esta asociado al material húmico, y por lo tanto corresponde a azufre orgánico (Sorg), como es de esperarse en este ambiente oxidante, donde la principal forma de S inorgánico correspondería a sulfato (SO_4^-), el cual es altamente móvil en el ambiente de meteorización. Si se considera el azufre presente como Sorg, por comparación, las concentraciones obtenidas resultan similares a las señaladas para suelos de climas tropicales (Schnitzer y Khan, 1978); estas concentraciones disminuyen a lo largo del perfil (Cuadro 1), similar al comportamiento observado en perfiles de suelos (Schnitzer y Khan, 1978; Fassbender y Bornemisza, 1987).

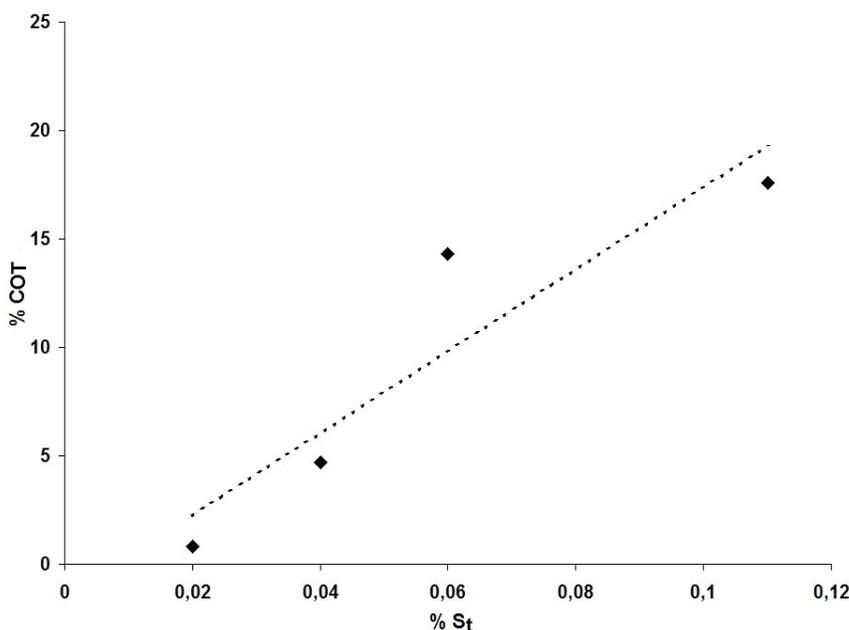


Figura 4. Carbono orgánico total (COT) vs. azufre (S) en las subcapas A, B y la bauxita.

La figura 5 presenta los espectros de IRFT, los cuales indicaron la presencia de diferentes grupos funcionales a las siguientes frecuencias de absorción: alargamiento OH de alcoholes y fenoles (3400 cm^{-1}), alargamiento CH_2 , CH_3 de hidrocarburos alifáticos ($950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$), alargamiento $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos, cetonas o quinonas ($1750\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$), vibraciones N-H de amidas (amidas banda II, 1640 cm^{-1}), C-O-H bandas de vibración de ácidos (1440 cm^{-1}), C-H flexión en el plano de anillos aromáticos ($1260\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$), C-O alargamiento de ésteres, éter o fenoles (1150 cm^{-1}), Si-O-Si vibración en silicatos (1000 cm^{-1}), C-H flexión fuera del plano de aromáticos (700 cm^{-1}), vibraciones $\text{C}=\text{C}$ de hidrocarburos aromáticos ($1625\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$) (Silverstein *et al.*, 1974). Estas bandas están presentes en diferentes intensidades en los espectros obtenidos.

Para corroborar la información obtenida por IRFT y obtener información adicional sobre los grupos funcionales más comunes en los AH, se realizaron para las subcapas A y B los espectros de $^1\text{HRMN}$ (Fig. 6). En los mismos se observaron los siguientes grupos funcionales: protones alifáticos de grupos metilos ($\text{CH}_3\text{-C}$) y metilénicos ($\text{-CH}_2\text{-C}$) entre $0,7\text{-}1,2\text{ ppm}$; protones de grupos metilos en estructuras alifáticas enlazadas a átomos de oxígeno ($\text{CH}_3\text{-C-O}$ » $1,6\text{ ppm}$); protones de cetonas enlazadas a grupos metilénicos y estructuras aromáticas ($\text{CH}_2\text{-CO-Ar}$ » $2,6\text{ ppm}$); protones de éteres alifáticos enlazados a grupos metilénicos ($\text{-CH}_2\text{-O-R}$ » $3,4\text{ ppm}$); protones de alcoholes metilénicos y metínicos ($\text{-CH}_2\text{-OH}$, CH-OH » $3,7\text{ ppm}$); protones en estructuras aromáticas polinucleares (» $7,7\text{ ppm}$) y protones en anillos aromáticos con grupos carboxílicos (H-Ar-COOH » $8,3\text{ ppm}$). En los $^1\text{HRMN}$ las señales a $1,9\text{ ppm}$ y a $8,3\text{ ppm}$ serían debidas a la presencia de aniones acetato y formiato por hidrólisis básica de los AH, debido al procedimiento de extracción.

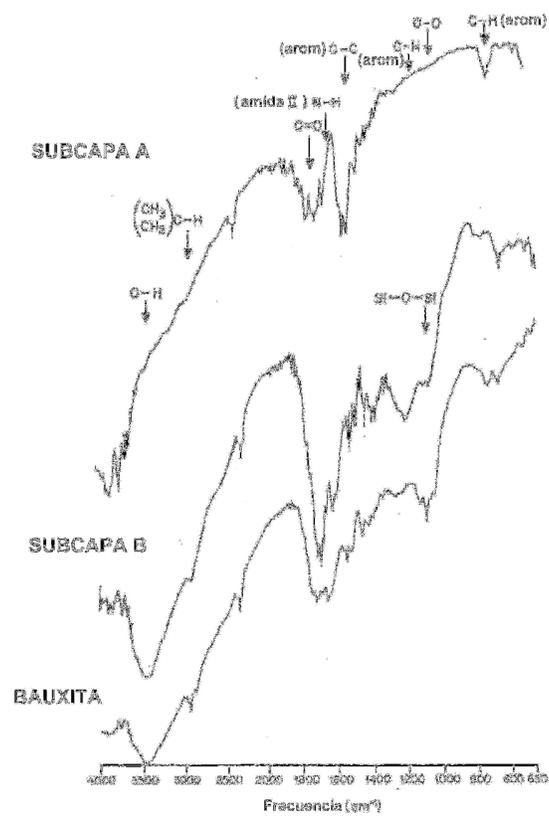


Figura 5. Espectros de IRFT para los AH de las en las subcapas A, B y la bauxita.

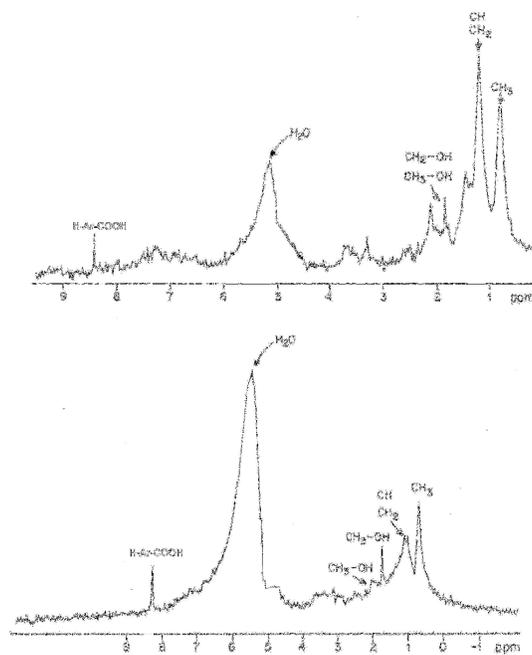


Figura 6. Espectros de ¹HRMN para los AH en las subcapas A, B y la bauxita.

Al comparar las características de cada uno de los espectros en IRFT se observa que la señal de los grupos alifáticos CH_3 y CH_2 es de muy baja intensidad, pero incrementa de la subcapa A a la B y a la bauxita (Fig. 5). IRFT también muestra un incremento en la intensidad de las bandas atribuidas a los grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{O}$, de la subcapa A a la B (Fig. 5). En los espectros de $^1\text{HRMN}$ los protones alifáticos presentan señales prominentes entre 0,7 – 1,2 ppm, con mayor intensidad para los AH de la subcapa A (Fig. 6). La interpretación de la información anterior sugiere que los AH de la subcapa A son más alifáticos, mientras que los AH de ambas subcapas se caracterizan por presentar una alta proporción de grupos funcionales con oxígeno. La presencia de los restantes grupos funcionales asignados mediante el análisis de los espectros de IRFT, fueron corroboradas por $^1\text{HRMN}$, como es el caso de protones de alcoholes o fenoles ($-\text{OH}$), de ácidos carboxílicos y protones en estructuras aromáticas.

El análisis mineralógico realizado a ambas subcapas y la bauxita, antes y luego de la extracción de los AH, mostró resultados similares. Correspondió a cuarzo, gibbsita y goethita, adicionalmente se detectó la presencia de hematita en la bauxita (Fig. 7). Luego de purificar los AH ocho veces, de acuerdo al procedimiento experimental descrito, el análisis mineralógico a las cenizas indicó la presencia de hematita (Fig. 8), tanto en las subcapas A y B como en la bauxita. Este resultado sugiere una fuerte interacción entre la hematita y los AH, proposición que concuerda con los resultados obtenidos por Varadachari *et al.* (1997), quienes de forma experimental demuestran que la hematita (Fe_2O_3) tiene una alta capacidad de sorción con los AH en comparación a otros minerales con Fe, como la goethita (FeOOH) o con minerales con Al como la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) o la boehmita (AlOOH).

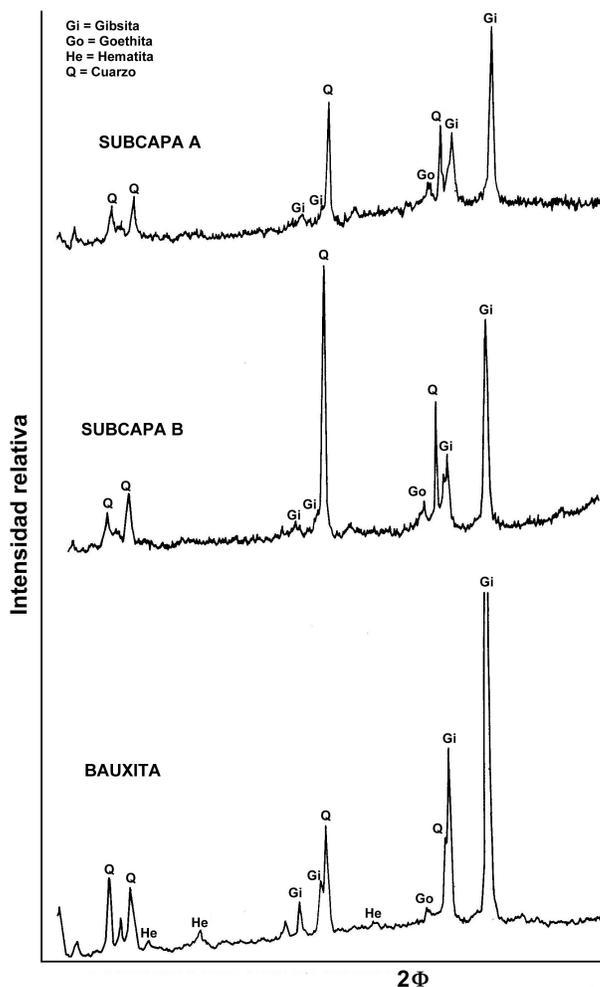


Figura 7. Composición mineralógica de las subcapas A, B y la bauxita.

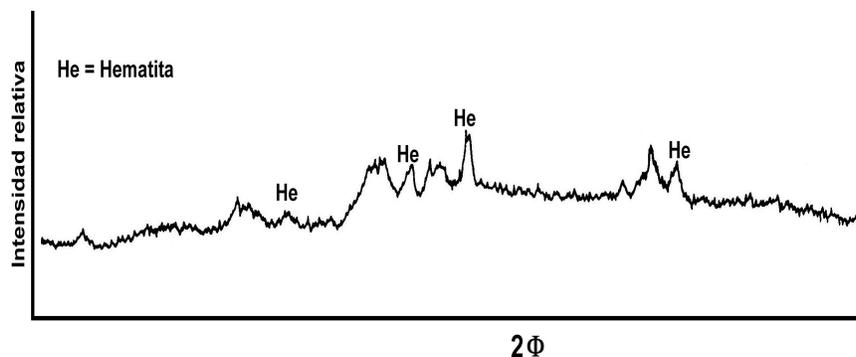


Figura 8. Composición mineralógica de las cenizas.

Para corroborar la existencia de complejos organometálicos del tipo Fe-AH, se realizaron espectros de RSE para los AH de las subcapas A y B (Fig. 9). Los resultados indicaron un valor de $g = 4,1$, que se puede atribuir a la presencia de Fe (III) fuertemente enlazado en estructuras con número de coordinación cuatro (tetraédricas) o seis (octaédricas). Los complejos formados de Fe-AH, podrían ser formados sobre la superficie de los minerales. Senesi *et al.* (1977) indican que muchos de los complejos organometálicos estables se formarían por la interacción entre el Fe y grupos funcionales del tipo ácidos ($-\text{CO}_2\text{H}$) o fenólicos ($-\text{OH}$) presentes en los AH. Esto permite considerar la posibilidad de que la ausencia de hematita de las subcapas A y B sea consecuencia de la formación de complejos estables del tipo Fe-AH, lo que originaría la lixiviación del Fe de este mineral, y por lo tanto la meteorización de este por efecto de las SH en general, ya que como se desprende del análisis por IRFT y $^1\text{HRMN}$ de los AH, estos presentan una alta proporción de grupos funcionales con oxígeno, los cuales son capaces de formar complejos del tipo Fe-AH.

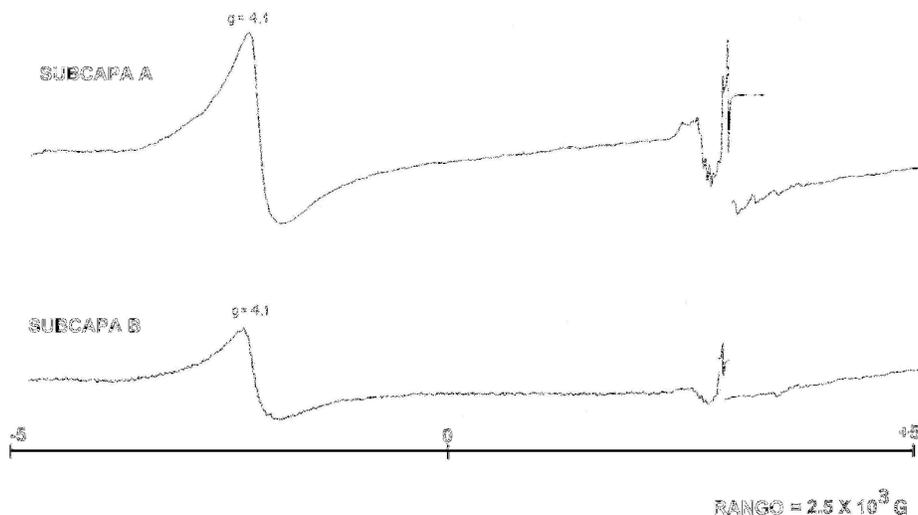


Figura 9. Espectros de RSE para los AH de las subcapas A y B.

Soler y Lasaga (2000) estudiaron la composición de las aguas de varias zonas del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos con el objeto de identificar la fuente de estas y estudiar su composición como una consecuencia de las interacciones agua-zona de drenaje. Estos autores señalaron que una fracción significativa tanto de Fe como de Al estaría presente como partículas coloidales (0.05 μm \leq diámetro \leq 0.45 μm). Esto sugiere que el Fe y el Al podrían ser transportados en forma coloidal por asociación con los compuestos orgánicos. Este señalamiento podría colaborar en la interpretación de los resultados

obtenidos de este estudio, ya que como se observa en el Cuadro 2 las concentraciones de Fe y Al incrementan de la subcapas A y B a la bauxita, con un incremento mayor para el Al. De igual forma se observa un incremento en las concentraciones del Fe y el Al determinado en los AH de la bauxita (Cuadro 3), aun si la concentración de COT decrece, la presencia de una alta proporción de grupos funcionales con oxígeno en estos AH podría tener la capacidad de formación de los complejos organometálicos (Fig. 5).

Cuadro 2. Concentraciones de elementos mayoritarios (%) en las subcapas A, B y la bauxita.

MUESTRAS	COT	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
SUBCAPA A	58,2	0,05	0,01
SUBCAPA B	53,6	0,03	0,11
BAUXITA	16,7	18,50	22,16

Cuadro 3. Concentraciones de C, Fe y Al (%) en los AH.

MUESTRAS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PR	Total
SUBCAPA A	6,19	18,89	5,41	0,032	0,05	0,10	0,03	0,11	1,00	0,10	67,89	99,79
SUBCAPA B	12,01	36,16	10,48	0,046	0,03	0,03	0,05	0,08	1,99	0,11	37,66	98,65
BAUXITA	4,26	51,05	11,30	0,033	0,01	<0,01	0,05	0,01	1,58	0,09	30,86	99,24

El cálculo de las relaciones $Al_2O_{3subcapas}/Al_2O_{3bauxita}$ y $Fe_2O_{3subcapas}/Fe_2O_{3bauxita}$ debe reflejar el enriquecimiento o empobrecimiento de estos elementos en las subcapas A y B respecto a la bauxita. Los resultados presentados en el Cuadro 4, muestran un incremento similar en estas relaciones de la subcapas A y B, lo que sugiere que tanto el Fe como el Al son transportados de estas subcapas. Sin embargo, la relación $Al_2O_{3AHsubcapa}/Al_2O_{3AHbauxita}$ disminuye de la subcapa A a la B, mientras que la relación $Fe_2O_{3HASucapa}/Fe_2O_{3HAbauxita}$ incrementa (Cuadro 4). Lo anterior sugiere un transporte preferencial del Fe asociado a los AH de la subcapa A. Los resultados obtenidos sugieren que el Fe sería movilizado por la formación de complejos del tipo Fe-AH. Los complejos de Fe-HA podrían ser transportados por las aguas que percolan a través del perfil o hacia las pendientes laterales de este. La proposición anterior concuerda con lo propuesto por Lo Mónaco y López (1985); quienes determinaron acumulaciones de un 30% de Fe total en la base del horizonte del perfil de meteorización (> 10 m), asociado principalmente a la presencia de hematita.

Cuadro 4. Relaciones de las concentraciones de Al₂O₃ y Fe₂O₃ en las subcapas A y B respecto a la bauxita y en los AH extraídos. PR = Pérdida al rojo.

Relaciones	SUBCAPA A	SUBCAPA B
$Al_2O_{3subcapa}/Al_2O_{3bauxita}$	0,37	0,71
$Fe_2O_{3subcapa}/Fe_2O_{3bauxita}$	0,48	0,93
$Al_2O_{3AHsubcapa}/Al_2O_{3AHbauxita}$	$2,7 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
$Fe_2O_{3AHsubcapa}/Fe_2O_{3AHbauxita}$	$0,45 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$

Adicionalmente, Tosiani *et al.* (1990), en la misma zona reportan altas concentraciones de Fe hacia las zonas de pendiente del perfil, donde la única fase mineral detectada es la hematita. Es probable que las acumulaciones de hematita en estas zonas del perfil de meteorización sean consecuencia de la destrucción de los complejos de Fe-AH, debido a cambios de las condiciones químicas del ambiente y/o a la actividad de microorganismos que metabolizarían esta materia orgánica con bajo grado de humificación.

CONCLUSIONES

Los AH de las subcapas A y B presentan un bajo grado de humificación, similar para ambas. Estos AH presentan una alta proporción de grupos funcionales con oxígeno, capaces de formar complejos organometálicos que acumulan Fe.

Los análisis de las concentraciones de Fe y Al, junto con los espectros de RSE de los AH en las subcapas A y B, reflejan la formación de complejos Fe-AH y su removilización a través del perfil.

La ausencia de hematita en las subcapas A y B, mineral observado en la bauxita, sugiere una fuerte interacción entre la hematita y los AH.

Dado que las concentraciones de COT en la bauxita son relativamente bajas en comparación a las concentraciones en las subcapas A y B, se sugiere que los AH extraídos de la bauxita serían derivados del material húmico transportado desde las subcapas A y B a través del perfil, debido a la alta pluviosidad del área y la permeabilidad de este sistema.

Las relaciones $Al_2O_{3subcapas}/Al_2O_{3bauxita}$ y $Fe_2O_{3subcapas}/Fe_2O_{3bauxita}$ presentan incrementos similares para las subcapas A y B, sugiriendo que tanto Fe como Al pueden ser transportados. Sin embargo, la relación $Al_2O_{3AHsubcapas}/Al_2O_{3AHbauxita}$ decrece de la subcapa A a la B, mientras que $Fe_2O_{3Hsubcapas}/Fe_2O_{3Hbauxita}$ incrementa, sugiriendo un transporte del Fe asociado a los AH de la subcapa B.

En los AH de la bauxita, las concentraciones de Fe y Al son similares.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad Central de Venezuela (03.303410/97) por el financiamiento otorgado. A Dra. Anna Gann por las sugerencias y correcciones al manuscrito.

LITERATURA CITADA

- Christl, I. y R. Kretzschmar. 2001.** Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochimica Cosmochimica Acta*. Vol. 65: 3435-3442.
- Chorover, J. y M.K. Amistadi. 2001.** Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. *Geochimica Cosmochimica Acta*. Vol. 65: 95-109.
- Dezseo, N. 1994.** Ecología de la altiplanicie de la Gran Sabana (Guayana Venezolana). I *Scientia Guianae*. (Eds. O. Huber) 205 pp.
- Fassbender, H.W. y E. Bornemisza. 1987.** Química de Suelos con Énfasis en Suelos de América Latina. Servicio Editorial IICA, 420 pp.
- Huber, O. y F. Guanches. 1987.** Flora y vegetación del área de Los Pijiguaos, Distrito Cedeño, estado Bolívar. Internal Report. MARNR-Bauxiven, Venezuela. 57 pp.
- Kerndorff, A. y M. Schnitzer. 1980.** Sorption of metals on humic acids. *Geochimica Cosmochimica Acta*. Vol. 44: 1701-1708.
- Lo Mónaco, S. y C. López. 1985.** Caracterización geoquímica de perfiles de meteorización lateríticos pertenecientes al yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Estado Bolívar, Venezuela. *Memorias VI Congreso Geológico Venezolano*. Vol. VI: 3999-4037.
- Lo Mónaco, S. y C. Yanes. 1990.** Model for bauxite formation: Los Pijiguaos, Venezuela. *Chemical Geology*. Vol. 84: 98-99.
- Lo Mónaco, S. y L. López. 1996.** Estudio de la materia orgánica asociada al horizonte superficial del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Venezuela. *Memorias XXII Congreso Latinoamericano de Química. Resúmenes de trabajos*. pp. 59.

- Lovley, D.R. y E. Blunt-Harris. 1999.** Role of humic-bound iron as electron transfer agent in dissimilatory Fe(III) reduction. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 65: 4252-4254.
- Lovley, D.R. y E.J. Phillips. 1986.** Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Applied and Environmental Microbiology*. Vol. 51: 683-689.
- Meléndez, W., L. López, J.L. Mogollón, A. Rojas. y C, Bifano. 1990.** Estudio de las características químicas de los ácidos húmicos de sedimentos fluviales en un río tropical. *INTERCIENCIA*. Vol. 15: 501-506
- Menéndez, A. y A. Sarmentero. 1981.** Exploración de la bauxita en la Guayana Venezolana con particular énfasis en la Serranía de Los Pijiguaos. *Symposium Amazónico. Resúmenes de trabajos*. Puerto Ayacucho, Venezuela. pp. 23-25.
- Mogollón, J.L., D.A. Pérez, S. Lo Mónaco. J. Ganor. y A Lasaga. 1994.** The effect of pH, HClO₄, HNO₃ and DGr on the dissolution rate of natural gibbsite using column experiments. *Mineralogical Magazine*. Vol. 58A: 619-620.
- Mogollón, J.L., D.A. Pérez. y S. Lo Mónaco. 2000.** The effect of identity and ionic strength on the dissolution rate a gibbsitic bauxite. *Geochimica Cosmochimica Acta*. Vol. 64: 781-795.
- Naafs, D.F. y P.F. Bergen. 2002.** Effects of pH adjustment after base hydrolysis: implications for understanding organic matter in soils. *Geoderma*. Vol. 106: 191-217.
- Ong, H.L., V.E. Swanson y R.E. Bisque. 1970.** Natural organic acids as agents of chemical weathering. *Geological Survey Research, Paper 700-C: C130-C-137*.
- Paolini, J. 1980.** Caracterización de las sustancias húmicas extraídas de suelos típicos de bosque húmedo tropical de San Carlos de Río Negro, T. F Amazonas: *Acta Científica Venezolana*. Vol. 31: 212-214.
- Rivero, C., N. Senesi, J. Paolini. y V, D'Orazio. 1998.** Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. *Geoderma*. Vol. 81: 227-239.
- Schnitzer, M. y S.U. Khan. 1978.** *Soil Organic Matter: Developments in Soil Science*. Elsevier Publishing Company 319 pp.
- Schnitzer, M. 1986.** Reactions of humic substances with metals and minerals. (EDS. D Carlisle *et al.*) *Mineral Exploration, Biological Systems and Organic Matter*, Prentice Hall, 409-427.
- Senesi, N., S.M. Griffith. M. Schnitzer. y M.G Townsend. 1977.** Binding of Fe³⁺ by humic materials. *Geochimica Cosmochimica Acta*. Vol. 41: 969-976.
- Silverstein, R.M. C.G. Bassler y T.C. Morrill. 1974.** *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley and Sons, New York 340 pp.
- Soler, J.M., A. Ramírez, S. Lo Mónaco. J.L. Mogollón. y A Lasaga. 1994.** Chemical weathering trends in Los Pijiguaos lateritic bauxitic deposit, Venezuela. *AGU 1994 Spring Meeting, EOS 75, Nov. 6, Resúmenes de trabajos*. p. 381.
- Soler, J.M. y A. Lasaga. 2000.** The Los Pijiguaos deposit (Venezuela): A compilation of field data and implications for bauxitization process. *Journal of South American Earth Sciences*. Vol. 13: 47-65.
- Tipping, E. 1981.** The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta*. Vol. 45: 191-199.
- Tipping, E. y D. Cooke. 1982.** The effect of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α-FeOOH) in freshwater. *Geochimica Cosmochimica Acta*. Vol. 46: 75-80.
- Tosiani, T., S. Lo Mónaco. y A. Ramírez. 1990.** Geochemistry of major and trace elements in Los Pijiguaos ore, Venezuela. *Chemical Geology*. Vol. 84: 137-138.
- Varadachari, C., T. Chattopadhyay. y F. Ghosh. 1997.** Complexation of humic substances with oxides of iron and aluminum. *Soil Science*. Vol. 162: 28-35.
- Walkley, A. y F. Black. 1934.** An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci*. Vol. 37: 29-38.