

Origen y evolución del oxígeno atmosférico

Origin and evolution of the atmospheric oxygen

MARÍA JESÚS MEDIAVILLA PÉREZ

Departamento de Química. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Edificio de Ciencias Básicas. Campus Universitario de Tafira. 35017 Las Palmas de Gran Canaria. España. C/é: mmediavilla@dqui.ulpgc.es.

Resumen: El trabajo trata del origen y la evolución química de los océanos y de la atmósfera. Describiendo el origen biológico del oxígeno. El impacto del oxígeno en la evolución y su interacción con la hidrosfera y la corteza terrestres.

Palabras clave: Evolución química, Biogeoquímica, Arcaico, Oxígeno atmosférico.

Abstract *This paper is about the origin and the chemical evolution of the atmosphere and oceans. It describes the biological origin of the oxygen. The impact of oxygen on evolution and its interaction with the hydrosphere and the crust of the Earth.*

Keywords: *Chemical evolution, Biogeochemical, Archaean, Atmospheric oxygen.*

EL ORIGEN DE LA ATMÓSFERA Y EL AMBIENTE PREBIOLÓGICO

Los planetas terrestres (Mercurio, Venus, la Tierra y Marte) nacieron desnudos, sin aire y sin agua, debido a que el viento solar producido por el joven Sol había barrido los volátiles de la zona interna del Sistema, durante el proceso de formación planetaria.

Hace unos 4560 a 4500 m.a. (millones de años) el aspecto de la Tierra debía ser desolador: era un objeto irregular que sufría un bombardeo continuo de meteoritos, con un cielo negro y una superficie tenuemente iluminada por un Sol cuya luminosidad era de un 30 a un 40 por 100 inferior a la actual (Vázquez, 1998). Sin embargo, las cosas cambiarían drásticamente durante los primeros cientos de millones de años.

La primera gran transformación de los planetas terrestres se debió a los materiales radiactivos que habían quedado capturados en su interior. Dichos átomos se habían estado descomponiendo desde los orígenes, generando ingentes cantidades de calor radiactivo, que empezaron a fluidificar las rocas del interior planetario. Esto provocó una reestructuración de toda la masa sólida, que condujo los materiales más pesados hacia el centro de los planetas, en donde acabarían por formar sus densos núcleos de hierro/níquel, al tiempo que los compuestos más ligeros se desplazaban hacia la superficie, para construir las cortezas planetarias.

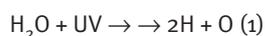
Durante este proceso, los volátiles que habían quedado retenidos en el interior iban abriéndose paso hacia el exterior, buscando los puntos de me-

nor presión y saliendo de la masa sólida a través de las fisuras de las rocas o, más frecuentemente, incorporados a las violentas emisiones volcánicas que sacudieron los planetas interiores durante cientos de millones de años. Una vez en el exterior, los volátiles quedaron retenidos por la gravedad, originando la primera atmósfera planetaria. La composición de esos gases era muy similar a la de los gases volcánicos actuales, ya que esa es la composición más estable de la mezcla de volátiles primigenia a las altas presiones y temperaturas del interior terrestre (Mediavilla, 1999). Nuestra primera atmósfera poseía dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua como componentes mayoritarios, y monóxido de carbono y gases de azufre como componentes secundarios, todo ello contaminado con algo de ácido clorhídrico e hidrógeno (debido a su baja masa, el hidrógeno se evade al espacio en todos los planetas terrestres).

Según Lewis (1984), los violentos impactos de meteoritos y cometas que sufrió el interior del Sistema, también ayudaron a fragmentar las débiles cortezas planetarias, y condujeron hacia nosotros algunos materiales extraterrestres. Así, los cometas nos trajeron algo de amoníaco, metano y agua, que se volatilizaron durante los impactos y se incorporaron a la atmósfera.

El oxígeno jamás salió como tal del interior de la Tierra y tampoco llegó con los cometas, pero durante algún tiempo la fotólisis del agua iba a introducirlo en la atmósfera; la reacción se produce cuando impacta sobre el agua radiación ultravioleta con longitud de onda inferior a 246 nm, que rompe

la molécula en sus átomos constituyentes (1). La fotólisis del agua apenas se produce en la actualidad, pero durante los primeros millones de años las altas temperaturas superficiales favorecieron la llegada de vapor de agua a la alta atmósfera, lo cual propiciaría la reacción.



Como el oxígeno atómico es extraordinariamente reactivo, se invertiría en oxidar los gases atmosféricos, transformando el monóxido de carbono en dióxido y los componentes de azufre reducidos en trióxido del azufre, cuya posterior hidratación formaría ácido sulfúrico; mucho más tarde, este ácido caería hacia la superficie, en donde formaría los sulfatos que encontramos hoy en minerales como el yeso, la baritina, etc. La fotólisis y la formación de sulfúrico fueron escasas en la Tierra, pero en el planeta Venus, las elevadas temperaturas favorecieron la fotodisociación del agua y la oxidación de los gases de azufre a gran escala durante toda su historia geológica, hasta el punto de que en la actualidad el planeta se encuentra cubierto de densas nubes de ácido sulfúrico (Svedhem y col. 2008).

Así se produjo el primer gran cambio de imagen de nuestro planeta: debido a la diferenciación, los materiales se distribuyeron por densidades y la plasticidad interna permitió que los planetas adquiriesen sus formas cuasiesféricas actuales, al tiempo que fueron cubriéndose de una densa atmósfera blanca de dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua, quizá un poco pardusca debido al polvo volcánico en suspensión. Este tipo de atmósfera es perfectamente estable en el interior del Sistema Solar, como lo atestigua el hecho de que aún se mantiene en Venus y Marte (ESA, 2009).

Los primeros datos disponibles

El estudio de los isótopos de los gases nobles nos ha permitido conocer que hace 4000 m.a. ya habían llegado a la superficie el 75 por 100 de los gases que alguna vez han pasado por la atmósfera (Holland, 1984). Lo cual, unido al estudio comparativo con el planeta Venus y a la evaluación de la cantidad de carbonatos actuales (todos ellos provenientes del dióxido de carbono atmosférico), nos lleva a la conclusión de que hace unos 4000 m.a. la Tierra poseía una cantidad de dióxido de carbono atmosférico equivalente a unas 40 a 20 atmósferas actuales, y una cantidad de nitrógeno equiparable a la actual. Esto significa (Mediavilla, 2005) que la presión en superficie sería la misma que se registra hoy a unos 400 o 200 metros bajo el nivel del mar. Una presión suficiente para dejarnos pegados a ras de suelo y para impedir el oleaje y la ebullición de los océanos (con esta presión en superficie, la temperatura de ebullición del agua sería muy superior a los 100 grados centígrados; pero, las temperaturas

estimadas para esa época son inferiores a los 100 grados centígrados).

La roca sedimentaria más antigua que conocemos, de hace 3850 m.a., se encontró en Isua, al oeste de Groenlandia, y muestra sedimentos característicos de la acción del agua y el dióxido de carbono sobre rocas ígneas. Esto nos lleva a suponer que en aquella época ya existían corrientes de agua superficiales, lo cual implica un ciclo del agua similar al actual y temperaturas moderadas. Además, en esta roca existe una pequeña cantidad de carbono orgánico, lo cual sugiere que la vida se originó muy pronto, quizá hace 4000 m.a (Montero y col.1993).

A partir de esa fecha, el estudio de las rocas sedimentarias arcaicas (de hace 3800 a 2500 m.a.) nos ha permitido llegar a las siguientes conclusiones (Mason, 1992):

La primera es que el clima no era tan ardiente como nos han contado siempre, ya que los primeros sulfatos se depositaron hace unos 3600 m.a., y la formación de minerales como el yeso y la anhidrita exige temperaturas inferiores a los 60 grados centígrados. Otros datos, referentes a la biosfera, nos hacen bajar el valor anterior hacia temperaturas medias comprendidas entre los 25 y los 45 grados centígrados.

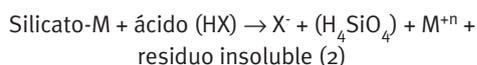
La segunda conclusión es que los materiales que formaron estas rocas sedimentarias se meteorizaron, arrastraron y acumularon en un medio sin oxígeno, ya que en ellas existen minerales típicos de ambientes reducidos, tales como sulfuros, uraninita (UO_2) y algunos compuestos de hierro (II), todos ellos muy inestables en ambiente oxidante. Nos tendremos en este punto más adelante.

La tercera conclusión es que la baja cantidad de carbonatos en los sedimentos, hasta hace unos 2600 m.a., implica un medio de depósito ácido, debido a que los carbonatos se destruyen en medio ácido. Este dato también nos lleva a la conclusión de que la Tierra carecía de cantidades apreciables de amoníaco, porque si este compuesto hubiese sido abundante, se habría creado un medio suficientemente básico como para propiciar la precipitación de los carbonatos.

La acidez ambiental se debía a que el agua disolvía los gases atmosféricos, transformando los óxidos de carbono y azufre en ácidos carbónico y sulfúrico. Además, por aquel entonces también estaban presentes otros ácidos minoritarios, como el sulfuro, el cloruro y el fluoruro de hidrógeno.

Esta acidez aceleró la destrucción química de la materia mineral (Mediavilla 2005), ya que los silicatos que forman las rocas se hidrolizan mucho más rápidamente en medio ácido. La reacción entre los ácidos (HX) y los silicatos (2) libera la sílice (H_4SiO_4) y los cationes metálicos (M^{+n}), que forman los silicatos, y transforma los ácidos en sus aniones (X). El residuo insoluble especificado en la reacción 2 está formado por minerales arcillosos y algunos óxidos e

hidróxidos metálicos insolubles, que quedan depositados en el suelo, este residuo es lo que llamamos “tierra” en lenguaje corriente.



con M^{+n} = cationes de calcio, potasio, sodio, magnesio, hierro, etc.,

X^- = iones cloruro, sulfato, fluoruro y bicarbonato.

Como en la Tierra primitiva no existían seres con estructuras silíceas, la sílice obtenida en la reacción no era usada por la biosfera, sino que era arrastrada por las lluvias y acababa por precipitar químicamente.

Estas reacciones fueron esenciales para rebajar la acidez del planeta. Por un lado, la sílice depositaba consigo la acidez inicial (nótese que los protones del ácido quedan en la sílice). Por otro lado, los ácidos fuertes como el sulfúrico y el clorhídrico generaban iones sulfato y cloruro, que son químicamente neutros, mientras que el débil y superabundante ácido carbónico producía bicarbonato, que es ligeramente básico. Estos aniones, junto a los cationes metálicos fueron transportados hacia el mar, aumentando la salinidad del océano y rebajando su acidez.

La neutralidad química del océano se consiguió hace unos 2600 m.a., fue entonces cuando los carbonatos empezaron a ser frecuentes en los sedimentos. A partir de ese momento se aceleró el descenso del dióxido de carbono atmosférico, ya que el gas fue transformándose en ácido carbónico y éste en bicarbonato durante la meteorización química de las rocas; posteriormente, el bicarbonato precipitaba los carbonatos, que hoy recubren el 40 por 100 de la superficie terrestre y contienen el 80 por 100 de todo el carbono de la Tierra.

LA VIDA ENTRA EN ESCENA

Venus, la Tierra y Marte habían nacido y evolucionado de un modo semejante, y parecía que seguirían caminos idénticos. Sin embargo, en la Tierra se iba a producir un hecho único en nuestro sistema: el nacimiento de la vida, que iba a provocar una contaminación capaz de cambiar radicalmente la imagen de nuestro joven planeta. En efecto, la capacidad de interacción de los organismos con el medio ambiente llevó a una transformación química total de la superficie, la atmósfera y la hidrosfera, que deslignó definitivamente el destino de la Tierra del de los restantes planetas interiores.

La vida nació hace unos 4000 m.a., en un ambiente que sería intolerable para la mayoría de los organismos actuales. Imaginemos esa estampa de nuestra joven Tierra: un cielo blanco e hiperdenso, asfixiante, puesto que carecía de oxígeno. Océanos ácidos y playas sin olas. Y... una gran oscuridad, debido en parte a que la intensidad solar era aún

alrededor del 35 a 30 por 100 inferior a la actual y, en parte, a que la densa atmósfera blanca de dióxido de carbono reflejaba una gran cantidad de luz solar hacia el exterior.

A pesar de todo, la vida surgió en los océanos, y no debemos extrañarnos demasiado de que soportase ese ambiente, ya que, aún hoy, existen seres que habitan en fuentes termales, a temperaturas de 90 grados centígrados y con una acidez ambiental de pH 1 (Peretó, 1994).

Suponemos que los primeros seres (a los que llamaremos población 1) se alimentaban de los compuestos orgánicos que estaban suspendidos en el agua (Lovelock, 1995). El primer gran avance de la evolución fue la aparición de los primeros productores, que son organismos capaces de generar su alimento y sus cuerpos a partir de sustancias de carbono muy sencillas, posteriormente la materia orgánica de los productores se convertiría en la base nutritiva del resto de la biosfera.

Actualmente, la mayoría de los productores son fotosintetizadores, capaces de convertir el dióxido de carbono y el agua en la materia orgánica con la que construyen sus cuerpos; usando la luz solar como fuente de energía. La fotosíntesis se realiza mediante un gran número de reacciones y requiere de muchas biomoléculas, pero para el tema que nos ocupa podemos resumirla en la ecuación 3. Como vemos, el resultado del proceso es la producción de materia orgánica y oxígeno.



Los primeros seres que realizaron una fotosíntesis similar a la actual surgieron hace unos 3000 m.a., eran procariontes parecidos a las bacterias (o algas) verdeazuladas actuales (Montero, 1993). Usar una fuente de alimento casi inagotable (dióxido de carbono y agua) y una fuente de energía interminable (la luz solar) habría supuesto un desarrollo exponencial de los fotosintetizadores. Sin embargo, la evolución caminó muy despacio durante los primeros miles de millones de años, y una de las causas fue la toxicidad del oxígeno que estaban generando los organismos fotosintéticos.

En la actualidad, todos los seres que habitamos en superficie estamos acostumbrados al oxígeno, moriríamos sin él; pero en aquellos primeros tiempos, el oxígeno era tan letal para los organismos como podría ser el cianuro para nosotros. El oxígeno oxida los dobles enlaces y algunos otros grupos funcionales de las biomoléculas y, por consiguiente, las destruye. De ese modo, en el camino de la evolución, solo pudieron sobrevivir los seres fotosintéticos que usaban sulfuros, alcoholes o pigmentos capaces de neutralizar el oxígeno que estaban produciendo.

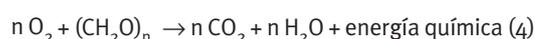
El oxígeno extracelular también era tóxico y muchos organismos no pudieron soportarlo y murieron. Otros consiguieron sobrevivir recluyéndose en

ambientes pobres en oxígeno y/o ricos en sustancias reducidas, capaces de neutralizar el oxígeno del medio, entre estos ambientes cabría destacar, por ejemplo, las fuentes hidrotermales submarinas, ricas en gases sulfhídricos. Curiosamente, algunas algas verdeazuladas actuales viven en estos ambientes reducidos ya que, a pesar de producir oxígeno, no lo toleran en altas concentraciones.

Debido a la necesidad de luz solar para la fotosíntesis, los fotosintetizadores se instalaron en la franja más superficial del océano, que es a donde llegaba la luz visible. Fue allí en donde generaban (y generan) el oxígeno, que después se difunde lentamente a través del agua. Ahora bien, dado que el oxígeno es un gas, tiende a desplazarse hacia los lugares de menor presión, ascendiendo y evadiéndose hacia la atmósfera, de manera que la cantidad de oxígeno disminuye rápidamente con la profundidad.

La ubicación superficial de los fotosintetizadores impidió la extinción total de los seres de la población 1. Estos organismos eran consumidores, es decir, necesitaban alimentarse con materia orgánica ya elaborada. Y, una vez que ésta empezó a escasear, comenzaron a comer la que producían los fotosintetizadores. El problema es que no toleraban el oxígeno, de modo que se replegaron hacia las profundidades del océano o se introdujeron en los sedimentos, huyendo del oxígeno y esperando la caída de restos orgánicos con los que debían alimentarse. Estos organismos nos legaron toda una descendencia de descomponedores anaerobios, que actualmente ocupan los fondos y sedimentos oceánicos, los niveles de suelo profundo y las superficies continentales anegadas. Como veremos más adelante, los anaerobios han sido (y son) imprescindibles para asegurar el pseudoequilibrio químico del planeta.

En algún punto de esta historia se produjo la segunda gran división de la biosfera: algunos organismos habían sufrido mutaciones favorables que les permitieron adaptarse al exceso de oxígeno y usarlo en su propio beneficio, por lo cual, comportándose como los depredadores actuales, siguieron a su fuente de alimento y se instalaron en la zona iluminada y oxigenada del océano, alimentándose de la materia orgánica generada por los fotosintetizadores. Los seres aerobios realizamos un trabajo químico opuesto al de los fotosintéticos, ya que utilizamos el oxígeno para degradar la materia orgánica y obtener energía, tal y como puede observarse en la reacción 4.



Los tres grandes grupos de organismos que acabamos de mencionar, fueron diversificándose en el transcurso de la evolución hasta originar todos los seres conocidos, algunos de los cuales acabaron por colonizar los continentes hace algo más de 400 millones de años.

CAMBIOS PRODUCIDOS POR LA BIOSFERA

La biosfera siempre ha sido un factor de desequilibrio químico, ya que intercambia materiales continuamente con la atmósfera y la hidrosfera, extrayendo de ellas parte de su alimento y vertiendo en ellas sus desechos. Los humanos no somos los primeros ni los únicos que hemos contaminado el planeta, ya que la primera gran contaminación se inició cuando aparecieron los organismos fotosintéticos.

Desde entonces, la biosfera aliada con los procesos geoquímicos ha provocado un cambio continuo y gradual de las envolturas externas del planeta. Así, la mayor parte del dióxido de carbono atmosférico se ha ido transformando en materiales sólidos de carbono (como los carbonatos o la materia orgánica sedimentaria), al tiempo que se ha ido generando el oxígeno, que actualmente constituye el 21 por 100 de nuestra atmósfera. A su vez, la desaparición del dióxido de carbono atmosférico aceleró la neutralización química de los océanos, mientras que la aparición del oxígeno produjo la oxidación de los gases atmosféricos y de los materiales superficiales. Todo esto provocó el tercer cambio de imagen del planeta, ya que su densa atmósfera blanca de dióxido de carbono fue siendo reemplazada por una mucho más tenue, que es la que da a nuestro planeta su color azul.

Los cambios atmosféricos no se debieron sólo a la fotosíntesis, sino más bien a la biosfera en su conjunto. Los organismos fotosintéticos son capaces de transformar el dióxido de carbono en materia orgánica y emitir oxígeno hacia la atmósfera. Pero los seres aerobios destruimos su trabajo, ya que consumimos oxígeno y materia orgánica, emitiendo dióxido de carbono. De modo que si el consumo de materia orgánica se produjese siempre en condiciones aerobias, se gastaría en ello el oxígeno fotosintético, lo cual habría impedido la acumulación del gas en la atmósfera.

Lo que realmente provocó el cambio atmosférico fueron los seres anaerobios, que degradan la materia orgánica sin gasto de oxígeno. Efectivamente, dado que no disponen de oxígeno, no pueden transformar la materia a dióxido de carbono, sino que forman con ella hidrocarburos. Por otro lado, los anaerobios viven en los sedimentos, en el interior de los suelos o en las profundidades del océano, lo cual hace que muchos de los hidrocarburos que producen se mezclen con los sedimentos inorgánicos, y que frecuentemente acaben integrados en las rocas, como materia orgánica sedimentaria o formando rocas orgánicas como el carbón y el petróleo. Lo cual provoca una reducción continua del carbono atmosférico y un aumento del oxígeno. Esto se ve claramente cuando hacemos el balance biogeoquímico (Anderson y col. 1992): dado que todos los átomos de carbono que ingerimos estaban inicialmente en la atmósfera como dióxido de carbono (CO_2), por

cada átomo de carbono que queda enterrado en el sedimento, se liberan dos átomos de oxígeno. Esto es lo que hace que el balance total de oxígeno debido a la actividad biológica sea positivo.

En la actualidad, el 90 por 100 del oxígeno es producido en los océanos, debido a que en ellos la descomposición anaerobia es mucho más importante que en los continentes.

APARICIÓN DEL OXÍGENO ATMOSFÉRICO

A pesar de que la fotosíntesis comenzó muy pronto, el aumento de oxígeno fue extraordinariamente lento. Tanto, que la cantidad de oxígeno del aire fue despreciable hasta hace unos 2000 m.a. Hay dos razones que nos permiten explicar la lentitud del proceso.

La primera es que la vida y la fotosíntesis fueron muy despacio, debido a la toxicidad del oxígeno. Ya hemos visto que el gas provocaría extinciones masivas de organismos que fueron incapaces de adaptarse al nuevo contaminante. Por otro lado, como la biosfera estaba recluida en el océano, el oxígeno producido debía oxidar los materiales reducidos contenidos en el agua y saturar los mares antes de llegar a la atmósfera.

El segundo freno ante el aumento de oxígeno era la propia Tierra, que poseía una gran cantidad de materiales reducidos, que irían oxidándose a medida que interaccionasen con el oxígeno recién formado.

Así, las rocas volcánicas contienen alrededor de un 9 por 100 de hierro ferroso, manganeso (II) y algunos otros componentes en estado reducido, como, por ejemplo, los sulfuros metálicos. En aquellos tiempos, la erosión y el transporte conducían estos materiales reducidos desde el continente hacia el océano, en donde reaccionaban continuamente con el oxígeno que se iba generando.

Durante los primeros 1000 millones de años posteriores a la fotosíntesis, el oxígeno liberado reaccionaría con los compuestos reducidos que se encontraban disueltos, muchas de estas reacciones condujeron a la formación de óxidos e hidróxidos insolubles, que acababan por precipitar, dejando el oxígeno enterrado y fuera de la circulación. Pero en el transcurso del tiempo, la proporción de oxígeno en el agua empezó a aumentar y parte de él consiguió escapar hacia la atmósfera; en donde se emplearía en oxidar los gases atmosféricos y los materiales rocosos.

Entre los gases reducidos que acabarían por sufrir oxidación, hemos de destacar algunos de origen volcánico, tales como el sulfuro de hidrógeno, el dióxido de azufre o el monóxido de carbono, y otros que habían sido transportados hacia aquí por los cometas, como, por ejemplo, el amoníaco y el metano.

La intensa actividad volcánica del joven planeta,

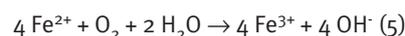
ayudó a mantener baja la concentración de oxígeno del aire durante los primeros dos mil millones de años después de la fotosíntesis, puesto que llegaban a la superficie muchos materiales volcánicos en estado reducido, y el oxígeno se consumía en su oxidación. Es más, el oxígeno atmosférico debió sufrir algunas fluctuaciones en función de la actividad geológica del planeta, de modo que a las etapas de volcanismo muy activo les seguiría un descenso de la cantidad de oxígeno.

Los sumideros más importantes del oxígeno fueron las reacciones con los gases sulfurosos, que acabarían transformándose en sulfatos y, sobre todo, con los compuestos de hierro ferroso, que se oxidarían a hierro férrico. Había demasiado hierro (6% de la corteza) y demasiado sulfuro, como para que estas reacciones ocurrieran con prontitud. De esta forma, los procesos de oxidación se convirtieron en los mejores aliados de la evolución biológica, ya que permitieron la evacuación del oxígeno de los ecosistemas y lo mantuvieron en niveles muy bajos durante mucho tiempo (Mediavilla, 1999). Un tiempo esencial para que los seres vivos desarrollasen métodos de protección frente al oxígeno.

Los indicadores de hierro

Para poder evaluar la cantidad de oxígeno de un medio, el mejor indicador geoquímico es el hierro. Llega a la superficie como hierro ferroso (Fe^{2+}), pero esta forma sólo es estable en ambientes carentes de oxígeno, mientras que el hierro férrico (Fe^{3+}) se forma en ambientes ricos en oxígeno.

Actualmente, la mayoría de los procesos de oxidación superficiales se producen sobre minerales ferrosos, cuando el oxígeno disuelto en el agua interacciona con ellos provocando su oxidación a la forma férrica (5).



El hierro férrico forma óxidos e hidróxidos muy insolubles, que poseen una coloración amarillo ocre o pardorrojiza característica. Estos tonos se toman como un indicador de un ambiente de formación con abundante oxígeno, aunque no necesariamente expuesto al aire, puesto que el agua de lagos y océanos es un vehículo perfecto para el oxígeno. Hoy todos los suelos maduros ricos en hierro tienen las coloraciones características del hierro férrico.

En el Arcaico las cosas eran distintas porque no había oxígeno en el aire. La meteorización química de las rocas (reacción 2) liberaba el hierro en su forma ferrosa, que es altamente soluble y perfectamente estable en ausencia de oxígeno, de modo que los océanos primigenios fueron acumulando grandes cantidades de hierro ferroso en disolución; sin embargo, bastó con que el agua tuviese un poco de oxígeno para que comenzase la precipitación de los óxidos férricos (Griem, 2006).

Esta historia ha quedado reflejada en las rocas sedimentarias más antiguas y, muy especialmente, en las formaciones bandeadas de hierro (Harnmeijer, 2003; Maksae, 2010), conocidas por sus siglas en inglés como BIF (*banded iron formations*). Son rocas muy ricas en sílice y hierro, con franjas rojas, negras, grises, blancas y azules, que presentan laminación fina (milimétrica), alternativamente rica y pobre en hierro. Son los depósitos de hierro más grandes de la Tierra y representan entre el 95 y el 90 por 100 de nuestros recursos de hierro; poseen de cientos a miles de metros de extensión y entre decenas y cientos de metros de potencia; por ejemplo, el mayor depósito australiano, situado en el oeste, posee una extensión de 200 por 500 kilómetros y un espesor central de 1500 metros. Según los investigadores, cada metro de potencia equivaldría a unos 7000 años de depósito, por lo que los BIF definen lugares en donde se produjo sedimentación durante millones de años.

En estas rocas se observa la precipitación continua de la sílice generada durante la meteorización química (reacción 2) y, lo que es más interesante para el tema que nos ocupa, también vemos las primeras muestras de oxidación del hierro, ya que entre los minerales de hierro encontramos muchos óxidos férricos, tales como la hematita o la limonita y algunos otros compuestos menos oxidados.

La formación de BIF se iniciaría con la llegada de materiales a la cuenca, aunque no hay consenso sobre el origen de dichos materiales. Según unos, podrían provenir de la meteorización de las rocas continentales y, según otros, de la actividad volcánica subacuática. En ambos casos, el hierro llegaría en estado ferroso.

Posteriormente, ese hierro se oxidaría gracias al oxígeno fotosintético; la hipótesis se apoya en el hecho de que se han encontrado fósiles de algas verdeazuladas en algunos BIF. Estos microorganismos podrían haber usado el hierro ferroso para desembarazarse del oxígeno que generaban durante la fotosíntesis.

Algo más complicada está la explicación de la alternancia de capas. Si estas formaciones se hubiesen producido en un ambiente con oxígeno, se habría obtenido una precipitación continua de hierro férrico; sin embargo, la alternancia de capas pobres y ricas en hierro férrico sólo podría explicarse en alguno de los supuestos siguientes:

- 1.- Oscilaciones en la concentración de oxígeno del agua: el hierro sólo precipita si hay oxígeno, ya que el hierro ferroso es muy soluble.
- 2.- Oscilaciones en la llegada de hierro ferroso, si no hay hierro sólo precipita la sílice.
- 3.- Cambios en la acidez del agua, ya que en un medio muy ácido el hierro férrico se mantiene en disolución, mientras que la sílice continúa precipitando.

La mayoría de los científicos apuestan por la primera opción. Si la alternancia se produce por

las fluctuaciones del oxígeno, y éste es de origen biológico, de lo que hablamos realmente es de oscilaciones en el número de individuos (Cloud, 1981). En este punto se han sugerido dos mecanismos capaces de explicar los resultados. El primero apuesta por la sucesión de verano e invierno; durante el verano, la mayor insolación provocaba un mayor desarrollo de los fotosintetizadores, lo cual implica mayor producción de oxígeno y mayor depósito de hierro férrico; por el contrario, en invierno, se reducirían el número de organismos (o su metabolismo) y descendería la producción de oxígeno. La segunda propuesta aboga por un aumento de la mortandad originado por el exceso de oxígeno del agua; en épocas de gran proliferación de organismos, al exceso de oxígeno le seguiría la muerte de un gran número de individuos y un aumento de depósito de hierro férrico; después, una vez reducido el oxígeno del agua, se frenaría el depósito de hierro y sólo precipitaría la sílice, al tiempo que las poblaciones empezarían a aumentar nuevamente para repetir el proceso.

Estas rocas se depositaron durante casi 2000 m.a, aunque su mayor periodo de formación fue hace ahora entre 2500 y 1900 m.a. Pero llegó un momento en que el hierro disuelto en el océano empezó a escasear, y el oxígeno comenzó a salir a la atmósfera, es entonces cuando se inicia la oxidación del hierro de los suelos; posteriormente, esos suelos oxidados fueron arrastrados a un lugar de depósito y acabaron por formar masas sedimentarias de arenas impregnadas y cementadas con óxidos férricos, que poseen un color pardorrojizo, por lo que se denominan "capas rojas".

Aunque las primeras capas rojas aparecieron tímidamente hace 2600 m.a., la presencia generalizada de hierro férrico en los suelos antiguos no se produjo hasta hace unos 2000 m.a. Esta última fecha que, más o menos, coincide con el comienzo del declive de las formaciones bandeadas de hierro, se ha tomado como un indicador del paso de una atmósfera carente de oxígeno a una atmósfera con algo de oxígeno libre.

Según Mason (1992), los minerales de uranio también son coherentes con las fechas anteriores. El elemento posee principalmente dos estados de oxidación (+4 y +6). La uraninita UO_2 es un compuesto bastante insoluble, que se inestabiliza en presencia de oxígeno, oxidándose a compuestos solubles de uranio (VI). Hasta hace casi unos 2000 m.a., los cristales de uraninita llegaban al océano arrastrados por los ríos, integrándose en los sedimentos sin haber sufrido oxidación. Lo cual nos lleva nuevamente a la idea de que la atmósfera careció de oxígeno, más o menos, hasta esa fecha.

Velocidad de aumento del oxígeno en la atmósfera

Como acabamos de ver, hace unos 2000 m.a. la zona superficial de los océanos se encontraba saturada de oxígeno, y el gas empezó a escapar a la

atmósfera; durante los primeros cientos de millones de años, el oxígeno apenas aumentó su concentración en el aire, ya que se invirtió en oxidar las rocas superficiales y los gases atmosféricos. Pero en el transcurso del tiempo la actividad volcánica disminuía y los materiales reducidos no eran suficientes para neutralizar el oxígeno generado; es a partir de ese momento cuando su concentración empieza a aumentar en la atmósfera. Sin embargo, no hay un acuerdo unánime en lo que se refiere al porcentaje del gas en el aire en el transcurso de la historia geológica, ya que los fósiles y las rocas nos dicen si había oxígeno, pero apenas dan indicaciones claras sobre su porcentaje.

En la tabla 1 se muestran las estimaciones del biogeólogo Preston Cloud (1981), basadas en las necesidades de la evolución biológica. He de indicar que en la mayor parte de los trabajos consultados se imagina una aparición de oxígeno más lenta. Por ejemplo, algunos autores sugieren que la concentración actual se consiguió hace solo 60 m.a.

Aquí aparece un nuevo enigma, si la biosfera sigue impulsando oxígeno hacia el medio, habría sido razonable que el oxígeno continuase aumentando, pero su proporción acabó estabilizándose en el 21 por 100 de la atmósfera actual hace decenas, quizás algunos cientos, de millones de años... ¿por qué no ha continuado aumentando el oxígeno en la atmósfera? (Tabla 1).

El freno del oxígeno atmosférico

Puesto que la vida produce oxígeno, debe existir algún sumidero que lo retire al tiempo que se forma, pero los dos sumideros que conocemos, referidos a la oxidación de materia inorgánica y orgánica, no son suficientes para frenar el ascenso del gas. Así, en los últimos cientos de millones de años, la actividad volcánica ha descendido y la oxidación de los nuevos materiales inorgánicos emplea mucho menos oxígeno que en los orígenes.

El otro sumidero de oxígeno es la oxidación de los hidrocarburos producidos por la descomposición anaerobia, ya dijimos que éstos tienden a acumularse en los suelos, en las zonas pantanosas y en la base del océano cercana a la costa. Pero, cuando hay levantamientos continentales (o descensos del nivel del mar), desecación de humedales o defores-

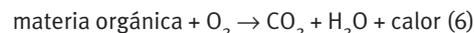
tación, los sedimentos quedan expuestos al aire, la erosión se acelera, y con ella se impulsa la descomposición aerobia de los hidrocarburos y del humus de los suelos, lo cual lleva a una disminución de oxígeno y a un aumento de dióxido de carbono. Sin embargo, estas reacciones de oxidación se llevan produciendo desde el comienzo de la actividad biológica y jamás supusieron un freno para el aumento de oxígeno del aire.

A la vista de lo anterior, James Lovelock (1992) sugirió que la Tierra utiliza el fuego como método para aminorar la concentración de oxígeno atmosférico: "por debajo de un 15 por 100 (de oxígeno) nada ardería; por encima de un 25 por 100, la combustión es instantánea y los fuegos destruirían todos los bosques". Evidentemente, todos sabemos que no es preciso llegar a ese 25 por 100 de oxígeno para que se produzca un incendio.

La reacción de combustión que mantiene constante la concentración de oxígeno es la quema de bosques, que consume parte del oxígeno superficial, al tiempo que genera dióxido de carbono y frena la fotosíntesis en las zonas afectadas. La hipótesis parece bastante aceptable, ya que el oxígeno empezó a frenar su ascenso en la atmósfera precisamente después del surgimiento de las plantas terrestres.

El proceso puede esquematizarse como sigue:

1) Al comienzo del incendio, la materia orgánica reacciona con el oxígeno y se transforma en dióxido de carbono y agua, según la reacción 6.



2) El fuego consume rápidamente el oxígeno cercano a la superficie y los compuestos no tienen suficiente oxígeno para oxidarse por completo, por lo que se producen compuestos de carbono más reducidos (reacción 7).



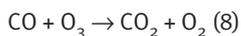
3) Después, la escasez de oxígeno superficial hace que el fuego vaya amortiguándose y que acabe por apagarse, a no ser que las rachas de viento traigan consigo suficiente oxígeno para reavivarlo. Cuando acaba el incendio las hierbas y los arbustos han quedado calcinados y con pocas posibilidades de recuperación; sin embargo, puede que no ocurra lo mismo con los árboles, el fuego consume rápidamente las hojas y las ramas delgadas, pero los troncos poseen una madera mucho más gruesa, dura y resistente, y las raíces de los árboles son mucho más profundas, de modo que pueden permanecer vivas y asentadas, o al menos lo suficientemente vivas y asentadas como para poder regenerar el árbol en años venideros. En zonas de incendios habituales sólo han sobrevivido los árboles más resistentes o aquellos vegetales que han desarrollado estrategias que permiten su supervivencia; el fuego deja sus

Tabla 1. Oxígeno atmosférico según Preston Cloud

Tiempo en m. a.	Hecho que determina la necesidad de oxígeno	Oxígeno atmosférico Porcentaje respecto al actual.
2000	Metabolismo de oxidación. Capas rojas generalizadas.	Inicio de la acumulación Formación de la pantalla de ozono.
1400-1300	Células eucariotas	Mayor del 1% del actual.
700-670	Seres multicelulares	6 a 7% del actual.
600-550	Esqueletos externos	10% del actual.
400	Plantas terrestres	100% del actual.

raíces en el suelo mientras destroza a sus competidores, e incluso algunas especies poseen semillas que se liberan con el fuego.

Para nosotros los incendios se han convertido en un problema ambiental, y no sólo por razones de estética o de disminución de la riqueza, sino también porque conducen a un aumento del dióxido de carbono atmosférico. Es más, el monóxido de carbono formado en la combustión se transformará también en dióxido de carbono (8).



La cantidad de dióxido de carbono generada por esta vía es muy elevada, por ejemplo, los incendios forestales parecen haber sido responsables de más del 40 por 100 de las emisiones de dióxido de carbono durante el año 1998. En este momento los incendios resultan perniciosos porque el dióxido de carbono que generan se suma a las emisiones antropogénicas. Sin embargo, en un mundo teórico sin industrias ni contaminación, la combustión natural, que gasta oxígeno y genera dióxido de carbono, es beneficiosa para la biosfera, puesto que regula la concentración de dos de los componentes esenciales para la vida. No debemos olvidar que la Tierra en su conjunto consume dióxido de carbono, y si el gas se redujese en exceso nos encontraríamos con una disminución de la producción vegetal, lo cual, evidentemente, significa escasez de alimentos para todas las especies vivas.

NOTAS DIDÁCTICAS

Cuestiones teóricas

La importancia del tema no está en conocer o memorizar exactamente lo que ha ocurrido en la Tierra en sus 4550 m.a de evolución. Lo importante es que los alumnos sepan que vivimos en un planeta cambiante, no sólo desde el punto de vista biológico y geológico, sino también desde el punto de vista químico. Y esta idea se puede introducir sin hablar de los tiempos remotos. Así, por ejemplo, la cuestión más evidente sobre este tema se centraría en el debate sobre la íntima relación entre oxígeno y carbono atmosféricos, los alumnos deben entender que cuando uno asciende, necesariamente, el otro descende.

También es interesante que capten que existen procesos muy distintos que son equivalentes desde el punto de vista químico, por ejemplo, la oxidación biológica de los hidrocarburos generados por los seres anaerobios y la quema de bosques o combustibles fósiles, dan exactamente el mismo resultado químico: en los tres casos se consume oxígeno y se genera CO_2 . Evidentemente, podemos insistir en que la influencia de estos procesos para la biosfera es diferente.

Experiencia 1: el fuego depende del oxígeno

La necesidad de oxígeno para mantener un fuego se puede observar con el simple experimento de una vela encendida bajo una campana.

Nivel: Adecuado para niveles de primaria.

Material necesario: varios vasos de tamaños diferentes y velas pequeñas e idénticas.

Procedimiento: encender las velas y cubrirlas con vasos de distintos tamaños, dejar una de las velas encendidas al aire libre.

Objetivo 1: que el alumno comprenda que las velas que disponen de “menos aire” se apagan más pronto que las que disponen de más “aire”. Y que en el aire existe un compuesto, que es el oxígeno que respiramos, que se consume con el fuego.

Objetivo 2: introducir normas de seguridad. Si jugamos con niños y fuego hay que hablar de peligros. Indicar cómo y dónde se puede hacer fuego. Que el fuego “roba” el oxígeno y desprende gases peligrosos (como el CO). Normas a seguir en caso de incendio. Etc.

Experiencia 2: la acidez de las aguas

Nivel: secundaria (una vez dado el tema ácido-base) y universidad.

Material necesario: un pH-metro (el papel indicador no es útil en este caso), vasos de precipitado, agua gasificada (no amoniacal), agua destilada y agua de mar. Si no disponemos de agua destilada o de agua de mar se puede hacer con agua del grifo, lo importante es que observen la acidez del agua con gas.

Procedimiento: medir el pH de cada una de las aguas.

a) Observar los pH típicos: entre 5 y 6 para las aguas gasificadas, teóricamente 7 para la destilada y ligeramente básica (alrededor de 7,5) para el agua de mar. (precaución: el pH del agua gasificada debe medirse inmediatamente después de abrir la botella, en caso contrario el gas escapa y el pH es más alto).

b) Hervir el agua gasificada durante 5 o 10 minutos (precaución: usar un vaso mucho más grande que el contenido, por ejemplo, un vaso de 250 ml para hervir 50 ml). Volver a medir el pH y observar su aumento.

Objetivo 1: que el alumno sepa que todas las bebidas “con burbujas” están saturadas en dióxido de carbono.

Objetivo 2: que el alumno comprenda que todos los óxidos de los no metales son ácidos. Aquí, se puede introducir la idea de que *los océanos del Arcaico eran ácidos porque la atmósfera estaba repleta de óxidos de los no metales.*

Objetivo 3: que el alumno entienda que la solubilidad de los gases disminuye con la temperatura, de manera que, al hervir el agua con gas su pH aumenta porque el dióxido de carbono se evade a la atmósfera.

Esto último puede servirnos para explicar el porqué de la íntima relación entre aumento de la temperatura y aumento del dióxido de carbono atmosférico, que en realidad es una doble implicación:

si aumenta (\uparrow) el dióxido de carbono \Rightarrow \uparrow el efecto invernadero \Rightarrow \uparrow la temperatura.

si \uparrow la temperatura \Rightarrow \downarrow la solubilidad de los gases \Rightarrow \uparrow su concentración en el aire.

Indicar aquí que muchos de los gases disueltos en el agua son gases invernadero, entre los que destacamos el dióxido de carbono y los gases producidos por la descomposición anaerobia (amoníaco y metano).

Objetivo 4: que el alumno comprenda que, al aumentar el dióxido de carbono atmosférico, éste se introducirá en el agua de lagos y océanos, lo cuál provocará una disminución de su pH. Y que esta acidificación puede influir en la biosfera.

Ésta es una de las recientes preocupaciones de los biólogos marinos, ya que una acidificación de los mares provocaría daños (adelgazamiento) en las conchas carbonatadas de los moluscos.

Dependiendo de vuestro interés, de la zona en la que habitéis y del nivel de vuestros alumnos, podéis proponer una práctica adicional en la cual los chavales traigan conchas marinas para someterlas a un baño con ácido clorhídrico diluido (entre 1 y 0,1N), explicar las “burbujas” en función de la reacción:



Si no tenéis a mano conchas marinas podéis probar con cualquier roca de carbonato cálcico (el de magnesio sólo da la reacción en caliente y con ácido más concentrado).

El hecho de que los carbonatos se disuelvan en medio ácido, también nos sirve para justificar *la baja cantidad de carbonatos en las rocas arcaicas*.

BIBLIOGRAFÍA

Anderson, T.L. y 19 autores más (1992). *Global Biogeochemical Cycles*. Editado por S.S. Butcher, R.J. Charlson, G.H. Orians y G.V. Wolfe. Ed Academic Press.

Cloud, P. (1981). *El Cosmos, la Tierra y el hombre*. Ed. Alianza Universidad.

ESA (2009). *Earth observation goes planetary: SCIAMACHY observes Venus* (consultado diciembre de 2009) http://www.esa.int/esaEO/SEMGFC7CTWF_index_o.html

Griem, W. (2006). *BIF: Banded Iron Formation (Formación de hierro bandeado)* (consultado en enero de 2010) <http://www.geovirtual2.cl/depos/05bifo1.htm>

Harnmeijer, J.P. (2003). *Banded Iron-Formation: A Continuing Enigma of Geology*. Universidad de Washington. (Consultado en enero de 2010). <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:sh15A2rDccgl:www.ess.washington.edu/~jelte/essays/BIFs.doc+bif+iron+banded&cd=15&hl=es&ct=clnk&gl=es&client=firefox-a>

Holland, H.D. (1984). *The chemical evolution of the atmosphere and oceans*. Princeton University Press.

Lewis, J.S.; Prinn, R.G. (1984). *Planets and their atmospheres: Origin and evolution*. Academic Press, London.

Lovelock, J.E. (1992). *Gaia: una ciencia para curar el planeta*. Ed. Oasis.

Lovelock, J.E. (1995). *Las edades de Gaia*. Tusquets editores.

Maksaev, V. (2010) *Depósitos sedimentarios autóctonos*. Universidad de Chile. (Consultado en enero de 2010). [Dep%F3sites%20autoctonos%20BIF.pdf](http://www.ugc.uchile.cl/dep%F3sites%20autoctonos%20BIF.pdf)

Mason, S.F. (1992). *Chemical Evolution*. Ed. Clarendon Press. Oxford.

Mediavilla, M^a. (2005). *La atmósfera: materia y radiación*. Ed. Sirius.

Mediavilla, M^a. (1999. Reedición 2005). *La Historia de la Tierra: un estudio global de la materia*. McGraw-Hill.

Montero, F.; Sanz, J.C. y Andrade, M.A. (1993). *Evolución prebiótica: el camino hacia la vida*. Ed. Eudema.

Peretó, J.G. (1994). *Orígenes de la evolución biológica*. Ed. Eudema.

Svedhem H., O.Witasse y D.Titov (2008). Exploring Venus. *ESA Bulletin* No. 135, August 2008 (consultado en enero de 2010). http://www.esa.int/esapub/bulletin/bulletin135/bul135a_svedhem.pdf

Vázquez Abeledo, M. (1998). *La historia del sol y el cambio climático*. McGraw Hill. Madrid. ■

Este artículo fue solicitado desde E.C.T. el día 12 de enero de 2010 y aceptado definitivamente para su publicación el 5 de mayo de 2010.