



# Caracterización de las goetitas de medios superficiales de Galicia y estimación de la sustitución de Fe por Al

## Characterization of goethites from surficial environments of Galicia and estimates of the substitution of Fe by Al

BARRAL SILVA, M. T. y GUITIAN RIVERA, F.

Se examinan cincuenta muestras ricas en goetita y de morfología y génesis variada (placas en sedimentos, suelos ricos en sesquióxidos, costras y menas de Fe), caracterizando su mineralogía y composición química por medio de diversas técnicas instrumentales y extractantes selectivas. Se estima el grado de sustitución isomorfa de Fe por Al mediante análisis químico y por el desplazamiento de las líneas de difracción de RX de la goetita. Por ambos métodos se obtienen resultados similares, dando porcentajes de sustitución que no sobrepasan en general el 15 % molar, lo que se considera un bajo grado de reemplazamiento y se explica en función de las condiciones de formación de estas concentraciones de hierro.

**Palabras clave:** Goethita, hierro, sustitución de aluminio, difracción de R. X., extractantes selectivos.

Fifty samples with high goethite contents, differing in their morphology and formed in diverse environments are examined. They include ironpans, crusts, soils high in sesquioxides and iron ores. Several instrumental techniques are used for their mineralogical characterization, together with selective extractants of crystalline and amorphous iron. The extent of the isomorphous replacement of Fe by Al in goethite is estimated by chemical analyses and by the shift of XRD diffraction lines. Both methods give similar results, showing percentages of substitution that not exceed in general 15 mole %. This can be considered a low degree of replacement and is discussed in sight of the formation conditions of these iron accumulations.

**Key words:** Goethite, Iron, Aluminium, substitution, X-ray diffraction, Selective extractants.

BARRAL SILVA, M. T. (Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultade de Farmacia. Universidad de Santiago). Santiago de Compostela

GUITIAN RIVERA, F. (Departamento de Edafología y Química Agrícola. Facultad de Farmacia. Universidad de Santiago). Santiago de Compostela

## INTRODUCCION

La existencia de goetitas ( $\alpha$ -FeOOH) en las que el hierro ha sido parcialmente sustituido por el aluminio fue observada inicialmente por CORRENS y VON ENGELHARDT (1941) en medios sedimentarios y, con posterioridad, por NORRISH y TAYLOR (1961) en goetitas edáficas. Desde entonces diversos autores han resaltado el hecho de que las goetitas naturales raramente son puras, es decir exclusivamente férricas, sino que la situación más común es que se de un cierto grado de sustitución de Fe por Al (BIGHAM et Al. 1978; TORRENT et Al. 1980), LITTLE y GILKES, 1982).

Las condiciones en las cuales el Al se incorpora a la estructura de la goetita han sido estudiadas mediante síntesis de laboratorio (JONAS y SOLYMAR, 1970; TAYLOR y SCHWERTMANN, 1979; LEWIS y SCHWERTMANN, 1979) y desde estas experiencias se deduce que no puede darse miscibilidad completa entre el extremo férrico puro de la serie y ( $\alpha$ -FeOOH) y el extremo aluminico puro ( $\alpha$ -ALOOH). Se considera que el límite superior de sustitución por Al es, para la goetita, de un 33 % molar, lo que supondría la sustitución de un tercio de las posiciones octaédricas, contenido máximo de Al que puede ser soportado por la estructura de la goetita.

Las tasas de sustitución detectadas en goetitas naturales coinciden con las obtenidas en laboratorio y al igual que en éstas raramente se supera el valor máximo del 33 % molar de Al en la estructura. Se ha examinado además la posible existencia de una relación entre el grado de sustitución y las características del medio en que se produce la cristalización de la goetita (SCHWERTMANN, 1979; FITZPATRICK y SCHWERTMANN, 1982) encontrándose que valores bajos de pH, abundancia de materia orgánica, elevados excesos de precipitación, o la presencia de minerales que pueden actuar como fuente de aluminio, aparecen asociados con tasas elevadas de sustitución,

mientras que lo contrario ocurre con respecto al aumento en la temperatura media del aire o en condiciones de gran actividad de silicio. Los factores que se relacionan con altas tasas de sustitución tienen en común que favorecen una gran disponibilidad de aluminio en el medio y facilitan por lo tanto su incorporación a la estructura de la goetita en formación. La estimación del grado de sustitución isomorfa de Fe por Al en las goetitas, al igual que en otros óxidos y oxihidróxidos de hierro, completado con el estudio de otras variables, como por ejemplo la cristalinidad, parece presentar por lo tanto un gran interés como indicador de procesos edáficos.

## MATERIAL

Se han seleccionado 50 muestras con altos contenidos de goetita; en algunas de ellas existen además cantidades variables de otros óxidos de hierro, principalmente de hematita. Su morfología y génesis, así como su distribución geográfica son variadas, pudiendo agruparse en: placas en sedimentos, costras o impregnaciones formadas en taludes a partir de aguas superficiales ricas en hierro, arcillas de suelos con abundantes contenidos en sesquióxidos de hierro y algunas menos de hierro. Una breve descripción de las muestras y de su localización puede encontrarse en la Tabla I.

## METODOS

Las muestras han sido molidas en mortero de ágata hasta lograr un tamaño máximo de 50  $\mu$ , que es el adecuado para la mayor parte de los métodos de identificación utilizados. La caracterización mineralógica se ha realizado mediante los difractogramas de DRX de polvo cristalino de las muestras molidas (o en su caso de la fracción arcilla); se estudió su comportamiento térmico por Análisis Térmico Diferencial y se obtuvie-

TABLA I. Localización y características de las muestras

Muestra	Localidad	Tipo de suelo o sedimento	Características de la muestra	Color (muestra molida)
MIL-1	Os Milagros (Ourense)	Sedimento aluvial areno-arcilloso, en borde de la depresión de Maceda.	<i>Capa endurecida</i> , continuo, 5 cm de espesor, estruct. aglomerada, fuertemente cementada; horizontal.	10 YR 6/8
MIL-2	''	'' ''	Idem., continua, 2,5 cm de espesor, débilmente cementada, horizontal, con óxidos de Mn en el borde superior.	10 YR 5/6
MIL-3	''	'' ''	Idem, continua, 1, 5-2 cm de espesor, muy fuertemente cementada; horizontal	10 YR 6/8
MIL-4	''	'' ''	Idem, continua, 1,5 cm de espesor, estrc. aglomerada con algún hueco, muy fuertemente cementada; contorneada	10 YR 6/8
MIL-5	''	'' ''	Idem, continua 2,5 cm de espesor, muy fuertemente cementada; contorneada.	10 YR 6/8
MIL-6	''	'' ''	Idem, quebrada, 2 cm de espesor, estrc. aglomerada con algún hueco, muy fuertemente cementada	10 YR 6/8
RASA-2	Arealonga (Lugo)	Sedimento arenoso cuarcítico en la rasa cantábrica	<i>Capa endurecida</i> , continua, 2 cm de espesor, estruct. aglomerada, débilmente cementada; horizontal	10 YR 5/8
RAZO INF.	Razo (A Coruña)	Sedimento arenoso cuarcítico (playa levantada)	<i>Capa endurecida</i> , continua, 4 mm de espesor, estructura aglomerada, medianamente cementada, con óxidos de Mn en la parte superior.	7,5 YR 6/8
OS IRM-1	Reinante (Lugo)	Sedimento arenoso cuarcítico en la rasa cantábrica	<i>Capa endurecida</i> , continua, 1-1,5 cm de espesor, estruct. aglomerada, muy fuertemente cementada	10 YR 5/8

TABLA I. Localización y características de las muestras

Muestra	Localidad	Tipo de suelo o sedimento	Características de la muestra	Color (muestra molida)
OS IRM-2	''	'' ''	Idem, continua, estruc. laminar, muy fuertemente cementada	10 YR 5/6
OS IRM-3	''	'' ''	Idem, continua, con varias subcapas, estruc. aglomerada, fuertemente cementada	10 YR 5/8
ROUPAR-A	Roupar (Lugo)	Sedimento aluvial arenoso cuarcítico	<i>Capa endurecida</i> , continua, 2,5 cm de espesor, estruc. aglomerada muy fuertemente cementada; contorneada	10 YR 6/8
ROUPAR-B	''	'' ''	Idem, continua; horizontal	10 YR 7/6
ROUPAR-C	''	'' ''	Idem, discontinua, estr. aglomerada, fuertemente cementada con óxidos de Mn en la parte superior; horizontal	10 YR 5/6
ROUPAR-D	''	'' ''	Idem, continua, 0,5 cm de espesor, estruc. aglomerada fuertemente cementada, horizontal	10 YR 6/8
2041-B5-PL	''	'' ''	Placas de hierro, delgadas, 0,5 cm de espesor, débilmente cementadas, subverticales	10 YR 6/8
R-PAP	Roupar (Lugo)	Sedimento aluvial, arenoso cuarcítico, con capas arcillosas intercaladas	<i>Capa endurecida</i> , continua, 1-1,5 cm de espesor, estruc. aglomerada muy fuertemente cementada; horizontal	10 YR 6/8
R-PN	''	'' ''	Idem, continua, 3 cm de espesor, estruc. aglomerada, muy fuertemente cementada, horizontal	10 YR 6/8
R-PM	''	'' ''	Idem, parte inferior de R-PN, medianamente cementada	10 YR 6/8
R-GNC	''	'' ''	Separación globosa, con cortex endurecido de óxido de hierro y parte interior de color negro, conteniendo pirita y sulfatos de hierro	10 YR 6/8
R-GRI	''	'' ''	Interior de una separación globosa; arena rojiza	7,5 YR 6/8

TABLA I. Localización y características de las muestras

Muestra	Localidad	Tipo de suelo o sedimento	Características de la muestra	Color (muestra molida)
R-TC	''	'' ''	Separación tubular, muy cementada	7,5 YR 6/8
R-TMC	''	'' ''	Idem, medianamente cementada	10 YR 6/8
MdC-1	Monte Marco da Curra (A Coruña)	Impregnación en talud	<i>Costra</i> esponjosa, estruc. vesicular, fuertemente cementada	5 YR 5/8
MdC-2	''	'' ''	Idem, estructura vesicular, fuertemente cementada	5 YR 5/8
MdC-6	''	'' ''	Idem, esponjosa, estruc. en canalillos, débilmente cementada	7,5 YR 5/8
MdC-7	''	'' ''	Idem, esponjosa.	10 YR 6/8
MdC-9	''	'' ''	Idem, vesicular, débilmente cementada	7,5 YR 5/6
MdC-9-1	''	'' ''	parte pulverulenta de MdC-9	2,5 YR 4/8
CRu	''	'' ''	Precipitado con formas arracimadas	7,5 YR 5/8
MdC-3	''	'' ''	Precipitado verrucoso	2,5 YR 4/8
2042-1	Cecebre (A Coruña)	Terraza fluvial, con gravas de arenas cuarcíticas	<i>Capa cementada</i> , continua, 7 cm de espesor, estruc. aglomerada muy fuertemente cementada	10 YR 6/8
2042-2	''	'' ''	Idem, 1 cm de espesor	10 YR 6/8
CECEBRE-1 y 2	''	'' ''	Idem, continua, 10 cm de espesor, estruc. aglomerada muy fuertemente cementada	10 YR 6/8
PLAYA MERA-1	Mera (A Coruña)	Playa con cantos de arenas gruesas	Fragmento rodado de conglomerado, con cemento ferruginoso, provablem. proveniente de cono torrencial, muy fuertemente cementado	10 YR 6/8
PI. CONO MERA	''	Cono torrencial	<i>Capa endurecida</i> , 3 cm de espesor, estruc. aglomerada, muy fuertemente cementada	10 YR 6/8

TABLA I. Localización y características de las muestras

Muestra	Localidad	Tipo de suelo o sedimento	Características de la muestra	Color (muestra molida)
2050 ARC	Barco de Valdeorras (Ourense)	Phaeozem calcáreo	fracción 2 u de los horz. I y II (7,5YR5/8) y III (7,5 YR 6/8)	
2044 ARC	Courel (Lugo)	Luvisol crómico	fracción 2 u de los horz. I y IV (7,5 YR 5/8) y V (10 YR 6/8)	
MIN.Fe-1	Reinante (Lugo)		Mineral de hierro	7,5 YR 5/6
MIN Fe-2	Reinante (Lugo)		Mineral de hierro	7,5 YR 5/8
FORNAS MINA	Fornás (A Coruña)	Montera de oxidación en expl. de anfibolitas piritíferas	Mineral de hierro	7,5 YR 5/8
FORNAS-2	"	" "	Mineral de hierro	10 YR 6/8
R-MINA	Roupar (Lugo)	Cuenca terciaria	Mineral de hierro	10 YR 5/8

ron los espectros de absorción infrarroja de las muestras diluídas y prensadas con BrK. En algunos casos, fragmentos de las separaciones de hierro han sido observados con microscopio electrónico de barrido.

El análisis del hierro y aluminio totales se ha realizado por Fluorescencia de RX; el reactivo Citrato-ditionito-bicarbonato (MEHRA y JACKSON, 1960) se ha utilizado como extractante del «hierro libre» no unido a silicatos, y el reactivo Oxálico-oxalato tamponado a pH 3.0 (SCHWERTMANN, 1964) para la solubilización de los compuestos amorfos de hierro y aluminio.

Algunos de los efectos que sobre las propiedades de los óxidos de hierro produce la sustitución del Fe por Al pueden ser utilizados, con mayor o menor sensibilidad, para detectar la extensión en que ha ocurrido la sustitución. El menor radio iónico del Al (0.53 Å) en relación con el del Fe (0.65 Å) da lugar a una disminución en el tamaño de la celdilla unidad, comprobándose que los parámetros de la red van decreciendo de un modo continuo y lineal desde el extremo férrico puro hasta el aluminico puro (Ley de Vegard); este efecto se refleja, en los difractogramas de RX, en los desplazamientos de las líneas características de difracción de la goetita hacia ángulos mayores, de modo que puede estimarse el grado de sustitución evaluando exactamente este desplazamiento. En este trabajo hemos seguido el método propuesto por SCHULZE (1984), basado en el cálculo de la dimensión  $c$ , que varía linealmente con el grado de sustitución, dentro del intervalo 0-33 % molar de Al. Según este autor, puede utilizarse la relación  $c = (1/d(111)^2 - 1/d(110)^2)^{-1/2}$ , para conocer el valor de este parámetro, estimándose luego el porcentaje de sustitución mediante la ecuación  $\text{Al} (\% \text{ molar}) = 1730 - 572.0 c$ . El intervalo de confianza del 95 % para esta

estimación es de  $\pm 2.6\%$  moles de Al. La posición de las líneas de difracción correspondientes a los planos (111) y (110) de la goetita se ha medido sobre los difractogramas de polvo cristalino de las muestras, realizadas con un difractómetro Siemens D-500, empleando la radiación  $K\alpha$  del Cu, monocromador de grafito y filtro de Ni, colimadores de 0.3-0.3-0.3-0.15 y 0.05 °, velocidad de goniómetro 1/10 ° 2  $\Theta$ , constante de tiempo (amortiguación) 10 seg. y velocidad de registro 2 cm/min. La precisión en el posicionamiento del goniómetro 2 $\Theta$ / $\Theta$  se ha calibrado con un patrón de Au y las líneas de difracción de goetita se han corregido tomando como referencia las de cuarzo  $\alpha$  (3,3 Å), presente en casi todas las muestras. La lectura, medida, interpretación y cálculo de los difractogramas y parámetros, se han realizado en un ordenador HP 9000 serie 200/16, con tableta gráfica HP 9111A utilizando un programa desarrollado al efecto con 18000 Muestras/Difractograma.

Se ha querido confrontar los resultados de este método con los que se obtienen del análisis químico de las muestras. Para ello se han comprobado los valores de Fe y Al extraídos con el reactivo Citrato-ditionito-bicarbonato, capaz de solubilizar tanto los compuestos amorfos, como los cristalinos de hierro, con los extraídos mediante tampón oxálico-oxalato, que actúa únicamente sobre las formas menos organizadas. Dado que el aluminio puede encontrarse en los suelos como constituyente de diversos minerales amorfos que son solubles en este último extractante, las sustituciones aluminosas no serán detectables más que por la diferencia de las tasas de Al extraído por los dos reactivos. Según el cálculo propuesto por GUILLET y JEANROY (1985) el porcentaje de sustitución puede estimarse mediante la siguiente relación:

$$\text{Sust} (\% \text{ molar}) = \frac{(\text{Al CBD} - \text{Al Ox}) / 27}{\frac{(\text{Al CBD} - \text{Al Ox})}{27} + \frac{(\text{Fe CBD} - \text{Fe Ox})}{55,8}} \times 100$$

## RESULTADOS

Según se deduce de los análisis mineralógicos todas las muestras contienen goetita, cuya cristalinidad es variable a juzgar por las diferencias de anchura que presentan sus bandas de difracción de RX. Algunas muestras contienen también hematita (muestras MdC-1, 2, 3, 9, 9-1, Min.Fe-1) y en algunas Min.Fe-2) es incluso el mineral predomi-

nante. Los valores del hierro extraído en oxalato indican que en un pequeño número de muestras (Rasa-2, Razo inf., R-GNC, perfiles 2050 Y 2044) existen probablemente minerales de bajo grado de orden del tipo de la ferrihidrita, cuya identificación de DRX resulta difícil.

En cuanto a los análisis mineralógicos realizados mediante ATD y Espectroscopia IR, podemos observar (Fig. 1) los diagramas

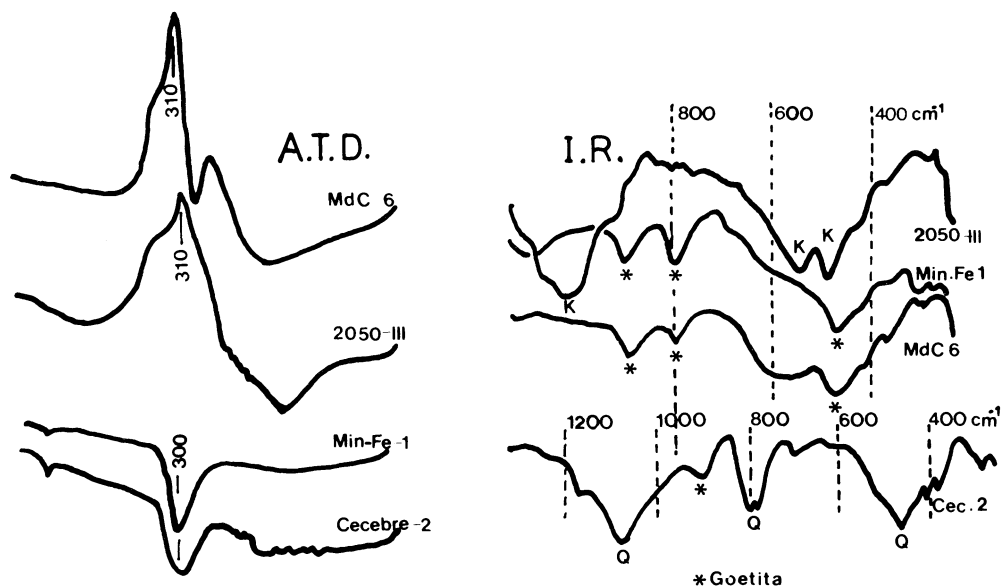


Fig. 1. Diagramas de ATD y espectros IR más representativos de las muestras estudiadas.

correspondientes a las muestras Cecebre (Placa en sedimento), MdC (Costra), Min.Fe-1 (Mena de hierro) y fracción arcilla del horizonte 2050 B23, como representativos de los 4 tipos fundamentales de materiales estudiados. La presencia abundante de cuarzo en las muestras procedentes de sedimentos, y de silicatos de la arcilla en la fracción menor de  $2 \mu$  de los suelos estudiados, dificultan la expresión en los espectros IR de los efectos debido a la goetita; sin embargo en las menas y costras se aprecian típicas bandas de absorción en las frecuencias de 900, 800 y 450  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente, debidas a las vibraciones de deformación de los OH de la goetita.

En cuanto a los diagramas de ATD, la muestra Min.Fe-1 presenta un efecto endotermo de la goetita alrededor de 300  $^{\circ}\text{C}$ , correspondiente a la deshidroxilación de este mineral y su transformación en hematita; el mismo efecto se aprecia en la muestra Cecebre. Aspecto muy diferente presentan los diagramas de la fracción arcilla del perfil 2050 B23 y de la muestra MdC-6, en donde se aprecia un efecto endotermo alrededor de los 100  $^{\circ}$  correspondiente a la pérdida del agua de hidratación, seguido de un efecto exotermo que culmina aproximadamente a 310  $^{\circ}$ ; para algunos autores (SCHWERTMANN, 1979) este efecto es característico de la ferrihidrita y se debe al reordenamiento.



to de este óxido de baja cristalinidad y su transformación en hematita; para otros autores esta reacción exoterma se debe a la combustión de materia orgánica asociada a la muestra. Esta última explicación no es válida en el caso de la muestra 2050 B23 que ha sido sometida a un ataque con agua oxigenada para destrucción de la materia orgánica, previamente a la dispersión y sifonado de la arcilla; además se ha realizado el calentamiento de la muestra en atmósfera de Nitrógeno, obteniéndose un diagrama de ATD que presenta los mismos accidentes que el obtenido en atmósfera de aire.

Los análisis químicos de las muestras estudiadas, se indica en la Tabla II. Resalta en primer lugar la gran similitud ante los valores de hierro total y de hierro extraíble en CDB, lo que se pone también de manifiesto en la relación Fe CDB/Fe Total, que en la mayoría de los casos es muy próxima a la unidad, lo que nos indica que en casi todas las muestras el hierro está fundamentalmente como óxidos u oxihidróxidos, es decir como «hierro libre», y apenas ligados a los silicatos. Este resultado es coherente con el tipo de matriz que se encuentra más frecuentemente en las muestras y que está mayoritariamente constituida por cuarzo; en otros casos, como por ejemplo en los perfiles 2050 y 2044, puede estar reflejando una fuerte alteración que haya liberado al hierro

de las estructuras de los silicatos. Una parte importante del aluminio se encuentra sin embargo formando parte de las redes de los silicatos ( $Al_{total} > Al_{CDB}$ ).

La extracción con oxálico-oxalato solubiliza pequeñas cantidades de hierro, con las excepciones anteriormente señaladas (R-GNC), Razo inf. Rasa-2, algunos horizontes de los perfiles 2050 y 2044) y ésto se refleja en los bajos valores de la relación Fe OX/Fe CDB, lo que indica que el hierro está generalmente bien cristalizado, lo que ya había sido observado en el análisis mineralógico.

La sustitución de Fe por Al, estimada mediante DRX y Análisis químico, se indica para cada muestra en la Tabla III. La muestra 2042-2 presenta la menor tasa de sustitución, siendo ésta del 0.17 % por DRX y del 0.01 % por vía química. La muestra Rasa-2 presenta el mayor contenido en aluminio, que llega a suponer un 18.4 % o un 23 % de sustitución, según el método de estimación utilizado. El conjunto de las muestras se sitúa en general por debajo del 15 % de sustitución, valor que puede ser considerado bajo (FITZPATRICK y SCHWERTMANN, 1982), dentro del rango de sustitución que ha sido detectado en goetitas naturales. Estos autores han asociado ciertos intervalos de sustitución con determinados tipos de condiciones edáficas:

---

#### MEDIOS QUE PRESENTAN BAJA SUSTITUCION: (0-15 moles %)

- Suelos con el alto contenido en bases
- Suelos hidromorfos

#### MEDIOS QUE PRESENTAN ALTA SUSTITUCION: (18-33 moles %)

- Suelos no hidromorfos muy ácidos, caoliníticos.
- Suelos gibbsíticos, saprolitas, bauxitas ferruginosas (muy desilicificados).

---

(según Fitzpatrick y Schwertmann, 1982).

TABLA II. Análisis químico

Muestra	Fe <sub>Tot</sub>	Fe <sub>CD</sub>	Fe <sub>ox</sub>	Fe <sub>CD</sub> /Fe <sub>Tot</sub>	Fe <sub>ox</sub> /Fe <sub>CD</sub>	Al <sub>Tot</sub>	Al <sub>CD</sub>	Al <sub>ox</sub>
MIL-1	24.53	24.50	0.42	1.00	0.017	2.75	0.60	0.10
MIL-2	18.14	18.00	0.20	0.99	0.010	2.61	0.50	0.20
MIL-3	19.81	19.75	0.30	0.99	0.015	3.07	0.55	0.00
MIL-4	15.05	15.00	0.32	0.99	0.021	3.13	0.45	0.00
MIL-5	18.11	17.55	0.48	0.97	0.027	1.03	0.55	0.24
MIL-6	20.26	19.85	0.52	0.98	0.026	1.33	0.20	0.10
OS-IRM-1	15.32	15.00	0.18	0.98	0.012	3.55	0.85	0.20
OS-IRM-2	17.17	16.50	0.22	0.96	0.013	0.80	0.35	0.00
OS-IRM-3	23.63	23.35	0.24	0.99	0.010	2.47	0.25	0.05
RASA-2	12.77	12.19	5.20	0.95	0.427	4.83	2.59	1.60
RAZO-INF.	13.66	13.33	4.68	0.98	0.351	3.23	1.17	0.50
2042-1	18.41	18.00	0.44	0.98	0.024	0.64	0.45	0.00
2042-2	12.75	12.38	2.26	0.97	0.182	3.16	0.90	0.90
CECEBRE-1	14.02	14.16	0.42	1.00	0.30	1.11	0.33	0.00
CECEBRE-2	18.68	17.92	0.12	0.96	0.007	2.21	0.42	0.20
Pl.MERA-1	14.72	14.00	0.45	0.95	0.032	3.01	0.15	0.00
Pl.C.MERA	29.63	28.75	0.50	0.97	0.017	1.79	1.10	0.10
ROUPAR-2	21.41	21.00	1.02	0.98	0.049	1.61	0.30	0.10
ROUPAR-B	10.44	10.00	0.30	0.96	0.030	0.65	0.17	0.10
ROUPAR-C	11.73	11.25	0.32	0.96	0.28	3.10	0.57	0.00
ROUPAR-D	16.26	15.42	0.42	0.95	0.027	1.81	0.057	0.00
2041-B5-PL	18.66	18.15	0.42	0.97	0.023	3.13	0.66	0.17
R-PAP	11.15	10.60	1.00	0.95	0.094	3.12	0.09	0.10
R-GNC	4.09	4.00	2.30	0.98	0.575	1.38	0.70	0.08
R-GRI	5.95	5.50	0.20	0.92	0.036	2.32	0.30	0.14
R-TC	7.51	7.00	0.90	0.93	0.130	1.84	0.30	0.14
R-TMC	9.24	9.00	0.50	0.97	0.055	0.54	0.50	0.14
R-PN	9.16	9.00	1.00	0.98	0.111	2.80	0.22	0.07
R-PM	7.56	7.40	0.14	0.98	0.019	0.49	0.16	0.07
MdC-1	16.32	16.30	0.46	1.00	0.028	3.56	0.85	0.00
MdC-2	38.42	38.08	0.40	0.99	0.010	0.70	0.66	0.10
MdC-3	55.65	55.00	0.47	0.99	0.008	2.51	0.42	0.00
MdC-6	41.91	40.95	0.90	0.98	0.022	3.90	1.75	0.00
MdC-7	36.47	35.75	0.24	0.98	0.006	3.46	0.65	0.10
MdC-9	39.32	36.65	0.50	0.93	0.014	1.75	0.95	0.10
MdC-9-1	39.60	38.50	0.52	0.97	0.013	1.60	1.10	0.10
CRu	56.63	56.45	1.63	1.00	0.029	3.85	1.75	0.15
R-MINA	10.16	10.00	0.09	0.98	0.009	0.39	0.33	0.09
FORNAS Min	40.43	39.78	0.50	0.98	0.012	2.42	0.59	0.06
FORNAS-2	38.18	37.96	1.08	0.99	0.028	1.40	0.83	0.10
MIN.Fe-1	41.78	41.40	0.42	0.99	0.010	1.83	0.45	0.04
MIN.Fe-2	59.88	59.20	0.67	0.99	0.011	3.15	0.70	0.04
2050-I ARC	13.85	13.80	1.60	1.00	0.116	2.04	0.83	0.75
2050-II ARC	14.66	13.95	1.37	0.95	0.098	2.48	0.67	0.85
2050-III ARC	11.58	11.28	0.94	0.97	0.083	1.00	0.75	0.77
2044 A ARC	14.56	14.30	2.86	0.98	0.200	2.88	1.24	0.89
2044 B21 ARC	16.36	16.05	2.16	0.98	0.130	2.23	1.36	0.61
2044 B22 ARC	17.96	17.45	2.43	0.97	0.139	2.23	1.34	0.57
2044 B23 ARC	16.99	16.65	2.36	0.98	0.142	1.93	1.32	0.67
2044 B24 ARC	17.05	16.43	1.24	0.96	0.075	1.60	1.43	0.57

TABLA III. Sustitución de Fe por Al en la goetita

Muestra	% Sust. Quím.	% Sust.DRX	% Diferencia
MIL-1	4	3.612	10.00
MIL-2	3	3.095	31.17
MIL-3	6	5.748	5.20
MIL-4	6	5.191	14.48
MIL-5	4	3.853	4.67
MIL-6	1	0.330	67.98
OS IRM-1	8	7.553	6.59
OS IRM-2	4	3.075	24.12
OS IRM-3	2	1.947	3.65
RASA-2	23	18.880	18.91
RAZO INF.	14	12.840	9.29
2042-1	5	4.541	10.18
2042-2	0.01	0.179	-1687
CECEBRE-1	5	4.164	17.72
CECEBRE-2	2	1.878	7.10
PLAYA MERA-1	2	1.344	33.80
PL. CONO MERA	7	6.105	13.79
ROUPAR-A	2	2.606	20.70
ROUPAR-B	1	0.625	38.52
ROUPAR-C	4	3.347	17.32
ROUPAR-D	7	6.816	3.63
2041-B5-PL	6	5.109	15.85
R-PAP	10	7.540	25.60
R-GNC	0.01	0.790	-7804
R-GRI	19	11.240	41.84
R-TC	5	4.138	18.24
R-TMC	8	7.663	5.21
R-PN	4	3.765	6.87
R-PM	2	1.485	26.75
MdC-1	10	7.608	24.92
MdC-2	3	2.619	13.70
MdC-3	2	1.710	15.50
MdC-6	8	7.080	12.50
MdC-7	3	2.228	26.73
MdC-9-1	5	4.993	1.14
MdC-9	5	4.400	13.00
CRu	6	5.148	15.20
R-MINA	5	4.040	20.20
FORNAS MINA	3	2.812	7.27
FORNAS-2	4	3.390	16.25
MIN.Fe-1	2	1.884	6.80
MIN.Fe-2	2	1.307	35.65
2050 I ARC	1	0.314	69.63
2050 II ARC.	0.01	0.364	-3542
2050 III ARC	0.01	0.978	-9681
2044 A ARC	6	5.072	16.47
2044 B 21 ARC	10	6.009	40.91
2044 B 22 ARC	10	5.181	49.19
2044 B 23 ARC	9	8.264	9.18
2044 B 24 ARC	10	8.154	19.46

Las condiciones de formación de gran parte de las muestras estudiadas se relacionan con la existencia de niveles freáticos actuales, o que han afectado a los perfiles en algún momento del pasado; en otros casos se ha producido la precipitación y cristalización de los oxihidróxidos de hierro a partir de aguas superficiales ricas en hierro; en ambos casos la formación de los óxidos de hierro se habrá producido en condiciones hidromorfas. Por otra parte los dos perfiles de suelos estudiados (2050 y 2044) se han desarrollado a partir de materiales calizos y, aunque en la actualidad se encuentran ya prácticamente descarbonatados, contienen aún pequeñas cantidades de caliza o al menos valores de pH relativamente elevados. Según FITZPATRICK y SCHWERTMANN (1982), tanto en medios calizos como hidromorfos se alcanzan tasas de sustitución por aluminio que no suelen superar el 15 %; en el caso de los medios calizos está clara la baja disponibilidad de Al que les caracteriza.

En cuanto a la baja sustitución que es propia de los medios hidromorfos, ha sido explicada porque en esas condiciones se producen acumulaciones absolutas de hierro, movilizándose este elemento en forma reducida, sin que el aluminio pueda acompañarlo con igual facilidad; además en los medios hidromorfos el pH suele ser más elevado que en los suelos bien drenados y, por último, se ha argumentado también que la movilización del hierro ferroso se produce hacia zonas con alta presión parcial de oxígeno, por ejemplo poros grandes, donde se produciría la precipitación del hierro sin que hubiese ninguna fuente de aluminio en su proximidad.

Finalmente, examinando el grado de acuerdo existente entre los dos métodos —DRX y Químico— de estimación de la sustitución Fe-Al (Fig. 2), se observa que únicamente las muestras R-GRI, y horizontes B21 y B22 del perfil 2044 (correspondientes al relleno arenoso de una separación

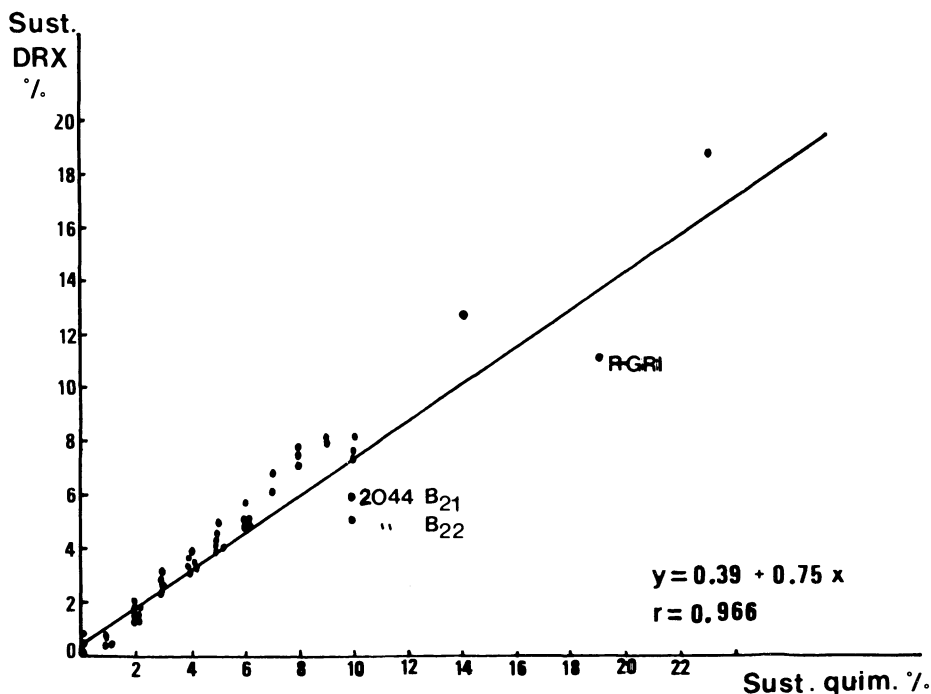


Fig. 2. Correlación entre los valores de la sustitución Fe-Al estimados mediante DRX y Análisis químico.

globosa de hierro y a un luvisol crómico desarrollado sobre caliza, respectivamente se alejan significativamente de la tendencia general, no encontrándose una razón clara que lo justifique. En cualquier caso la recta de regresión obtenida evidencia la buena concordancia entre ambos métodos de estimación de la sustitución aluminosa, siendo el grado de ajuste de  $r = 0.96$ , que es incluso sensiblemente más elevado ( $r = 0.99$ ) si ex-

cluimos de la correlación las tres muestras que difieren del comportamiento general. Esta similitud refuerza la confianza en las conclusiones obtenidas anteriormente sobre el grado de sustitución isomorfa que presentan las muestras estudiadas.

*Recibido, 4-III-87*

*Aceptado, 30-IV-87*

## BIBLIOGRAFIA

- BIGHAM, J. M.; GOLDEN, D. C.; BOWEN, L. H.; BUOL, S. W.; WEED, S. B. (1978). Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I *Soil Sci. Am. Jour.* 42, 816-825.
- FITZPATRICK, R. W.; SCHWERTMANN, U. (1982). Al-substituted goethite-an indicator of pedogenic and other weathering environments in South Africa. *Geoderma*, 27, 335-347.
- GUILLET, B.; JEANROY, E. (1985). Note sur une méthode chimique d'évaluation des substitutions alumineuses dans les oxydes et/ou oxyhydroxydes de fer. *Sci. du Sol* n.º 1985/1, 37-40.
- JONAS, K.; SOLYMAR, K. (1970). Preparation X-ray, derivatographic and infrared study of aluminium substituted goethites. *Acta Chim. Acad. Scient. Hung. T.* 66(4), 383-394.
- LEWIS, D. G.; SCHWERTMANN, U. (1979). The influence of Al on iron oxides. III Preparation of Al-goethites in M KOH. *Clay Min.* 14, 115-126.
- LITTLE, I. P.; GILKES, R. J. (1982). Aluminium substitution in goethites on soils from alluvium, Gippsland, Victoria. *Aust. Jour. of Soil Res.* 20, 351-355.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. (1960). Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. *Proc. 7 th U. S. Nat. Congr. Clays and Clay Min.* 317-327. Pergamon Press. London.
- NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. (1961). The isomorphous replacement of iron by aluminium on soil goethites. *Jour. of Soil sci.* Vol. 12, n.º 2, 294-306.
- SCHULZE, D. G. (1984). The influence of Al on iron oxides. VIII. Unitcell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays and Clay min.*, vol. 32, n.º 1, 36-44.
- SCHWERTMANN, U. (1979). The influence of Al on iron oxides. V. Clay minerals as sources of aluminium. *Soil Sci.* 128, n.º 4, 195-200.
- SCHWERTMANN, U.; KAMPF, N. (1985). Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of SW and Central Brazil. *Soil. Sci.* vol. 139, n.º 4, 344-350.
- TAYLOR, R. M.; SCHWERTMANN, U. (1979). The influence of Al in iron oxides I. The influence of Al on Fe oxide formation from the Fe (II) system. *Clay and Clay Min.* 26, 373-383.
- THIEL, R. (1963). Zum System  $\alpha$  - FeOOH -  $\alpha$  - AIOOH. *Z. ANorg. Allg. Chem.* 326, 70-78.
- TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G. (1980) - Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. *Geoderma*, 23, 191-208.

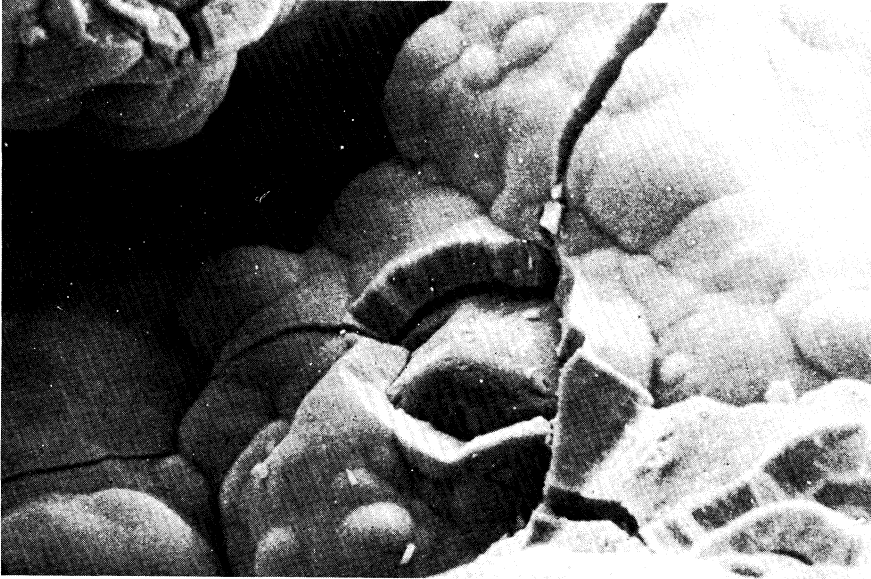
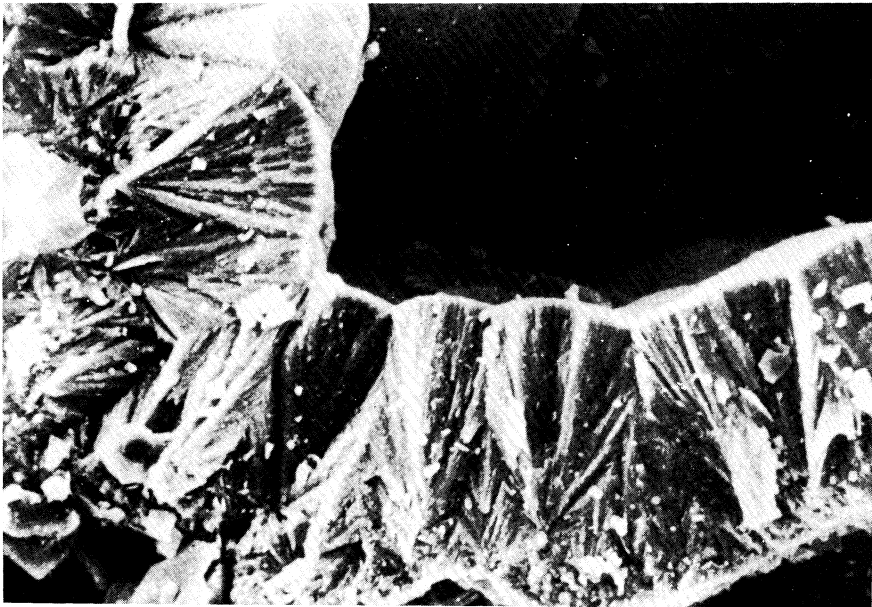


Foto 1 Muestra R-PM (placa). Revestimientos de óxidos de hierro que cementan los granos de cuarzo (500 x).



Foto 2 Muestra R-TMC. Recubrimientos discontinuos en una separación tubular (3.500 x).



Fotg. 3. Muestra Cecebre. Aspecto radial característico de goetitas bien cristalizadas (750 x).



Fotg. 4. Muestra MdC-3. Formas aciculares y globosas de los óxidos de hierro (2.500 x).