



## Distribución y origen de los óxidos de hierro en suelos sobre calizas

## Distribution and origin of iron oxides in soils over limestone

TABOADA CASTRO, M.T.; SILVA HERMO, M. B. y BARRAL SILVA, M. T.

Se pretende conocer la distribución y el origen de los compuestos de hierro en suelos formados sobre calizas en Galicia. Predominan las formas minerales de hierro, encontrando en la fracción arena magnetita, goethita y/o hematites y excepcionalmente ilmenita, que se consideran heredadas del material de partida. En lámina delgada se observaron goethita y hematites como granos aislados, constituyendo nódulos e integrados en fragmentos de caliza.

En la arcilla, trazas de goethita están presentes en casi todos los perfiles; sólo en uno de ellos la hematites es el único óxido de hierro. La goethita puede haberse formado tanto por neoformación como por microdivisión a partir de las fracciones gruesas, siendo este último fenómeno el que ha originado la hematites de la fracción arcilla. En dos perfiles la goethita va acompañada de magnetita y se discute la posible existencia y formación de maghemita.

**Palabras clave:** Distribución de hierro, óxidos de hierro, suelos sobre calizas, Galicia.

Iron distribution in soils formed over limestone of Galicia is studied and the origin of the different iron forms is established. Organic iron is very scarce and mineral iron components dominate.

Magnetite, goethite and/or hematite, less commonly ilmenite, are found in the sand fraction; they are considered as inherited from the parent material. In polished sections goethite and hematite appear as single grains, nodules and incorporated into limestone fragments.

In the clay fraction, traces of goethite are present in all except one of the profiles where only traces of hematite are identified. Neoformation and microdivision from coarse fractions can act in the genesis of goethite; only microdivision is considered as the origin of hematite. Magnetite accompanies goethite in two profiles; the possible presence of maghemite and its origin is also discussed.

**Key words:** Iron distribution, iron oxides, soils over limestone, Galicia.

## INTRODUCCION

La distribución de los suelos sobre calizas en Galicia está condicionada por la estrechez de los afloramientos de estos materiales, que únicamente se encuentran en el E de Lugo y NW de Orense, formando bandas con dirección aproximada N-SE. Están influenciados por otros materiales metamórficos (esquistos, pizarras y cuarcitas), con los que se intercalan las calizas y en general presentan escaso desarrollo excepto en algunas zonas llanas y fisuras de las rocas.

Su morfología está condicionada por la topografía, diferenciándose los siguientes tipos de perfiles:

1.— AR, en posiciones de cima o ladera. Prácticamente están descarbonatados.

2. AC, sobre materiales calizos de origen coluvial y situados en pequeñas zonas de acumulación de la ladera. Contienen porcentajes elevados de carbonatos.

3.— ABR, en áreas de escasa pendiente y en cobijaduras de las rocas. Dentro de estos hay dos subtipos:

a) ABwR ó ABCR, con cantidad apreciable de carbonatos.

b) ABtBwR ó ABtR, muy evolucionados, totalmente descarbonatados y en ocasiones descalcificados.

En este trabajo se trata de establecer la naturaleza, distribución y procedencia de los compuestos de hierro de los distintos tipos de suelos formados sobre calizas en Galicia, y es continuación de estudios anteriores (BARRAL *et al.*, 1988; TABOADA *et al.*, 1991a), centrados en la mineralogía de hierro en suelos con horizonte B sobre este tipo de materiales y su relación con el color.

## MATERIAL Y METODOS

Se seleccionaron 13 perfiles representativos de los tipos descritos anteriormente: 1, 2, y 3(AR), 4(AC), 5, 6, 7 y 8 (ABwR), 9(ABCR), 12(ABtBwR), 10, 11 y 13(ABtR).

La descripción morfológica y datos analíticos figuran en un trabajo anterior (TABOADA, *et al.*, 1991b).

Para la estimación de las diferentes formas de hierro se emplearon los siguientes métodos de disolución selectiva: Extracción con ditionito-citrato ( $Fe_d$ ) (HOLMGREN, 1967), oxálico-oxalato ( $Fe_o$ ) (MCKEAGUE y DAY, 1966) y pirofostato sódico ( $Fe_p$ ) (BASCOMB, 1968). Los compuestos de hierro de la fracción arcilla se caracterizaron empleando técnicas de difracción de rayos X (diagramas de polvo cristalino de muestras sin desferificar), y análisis térmico diferencial. Para la fracción arena se utilizó el microscopio petrográfico con luz reflejada, sometiendo algunos granos, aislados bajo la lupa binocular, a difracción de rayos X.

Para la preparación de láminas delgadas, se impregnaron muestras de suelo, sin modificar su estructura, con una resina poliéster (estratil 2195) y se observaron al microscopio petrográfico.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización química

La solubilidad del hierro en extractantes selectivos (Tabla I) permite deducir que el hierro libre no ligado a la red de los silicatos, se encuentra mayoritariamente formando compuestos cristalinos, pues el hierro extraído con el ditionito-citrato es siempre mucho más elevado que el extraído con oxálico-oxalato. Las escasas formas amorfas son predominantemente inorgánicas, de acuerdo con los bajos valores de  $Fe_p$ . La escasez de formas amorfas ligadas a la materia orgánica es una característica que diferencia a los suelos sobre calizas de los demás suelos de Galicia. Esta particularidad se atribuye a que la actividad microbiana suele ser muy activa en suelos sobre sustrato calizo, provocando una intensa evolución de la materia orgánica (reflejada por los bajos valores de la relación C/N, inferiores a 12), de modo que su influencia sobre la alteración y geo-

TABLA I. Porcentajes de hierro soluble en distintos extractantes selectivos.

Perfil	Horz.	Fe <sub>d</sub>	Fe <sub>o</sub>	Fe <sub>p</sub>	Fe <sub>o</sub> / Fe <sub>d</sub>
1	Ah1	3.87	0.65	0.07	0.16
	Ah2	4.12	0.65	0.06	0.15
2	Ah1	2.50	0.57	0.03	0.22
	Ah2	2.62	0.60	0.02	0.22
3	A	2.12	0.55	0.10	0.25
4	A	2.12	0.65	0.11	0.30
	AC	0.62	0.12	0.03	0.19
5	Ah1	5.37	0.53	0.03	0.09
	Ah2	5.50	0.47	0.03	0.08
	Bw	4.75	0.35	0.02	0.07
6	A	7.62	0.60	0.03	0.08
	Bw	8.00	0.46	0.05	0.06
7	A	2.62	0.31	0.11	0.12
	Bw1	2.75	0.30	0.06	0.11
	Bw2	2.50	0.21	0.05	0.08
8	A	2.12	0.40	0.12	0.19
	Bw	2.12	0.20	0.07	0.09
9	A	0.06	0.05	0.03	0.83
	BC	0.25	0.03	0.03	0.12
10	Ah1	3.87	0.48	0.07	0.12
	Ah2	3.37	0.53	0.09	0.16
	Bt1	3.25	0.34	0.11	0.10
	Bt2	3.37	0.33	0.07	0.10
11	A	3.75	0.51	0.09	0.14
	Bt1	4.50	0.41	0.04	0.10
	Bt2	4.75	0.40	0.02	0.08
	Bt3	4.62	0.31	0.02	0.07
12	A	2.87	0.36	0.09	0.13
	Bt1	3.12	0.29	0.18	0.10
	Bt2	2.37	0.21	0.01	0.09
	Bw	2.25	0.28	0.01	0.12
13	Ap	1.75	0.42	0.45	0.24
	Bt1	4.00	0.17	0.74	0.04
	Bt2	4.00	0.25	0.34	0.06
	Bt3	6.37	0.44	0.15	0.07
	Bt4	7.37	0.45	0.07	0.06

química del hierro es muy reducida. Además, debido al elevado contenido de calcio (que domina el complejo de cambio a excepción del perfil 13), éste competirá con el hierro en la formación de complejos con la materia orgánica, disminuyendo la interacción entre los compuestos orgánicos y el hierro. La escasez de hierro amorfo en el perfil 13 se puede atribuir a la antigüedad del suelo, que favorece la evolución hacia formas cristalinas.

### Caraterización mineralógica

Los análisis mineralógicos de la *fracción arcilla* del suelo (Tabla II) revelan la existencia de goethita (reflexiones a 4.18, 2.69 y 2.5 Å) en cantidades traza en casi todos los perfiles. La hematites acompaña a la goethita en el perfil 11 (Fig. 1) y es el único mineral de hierro en la arcilla del perfil 2.

En los perfiles 4 y 5 aparecen reflexiones a 2.54, 2.10 y 2.97 Å que corresponden a un mineral ferrimagnético, magnetita y/o maghemita, siendo especialmente abundante en el horizonte superior, según se evidencia también por su susceptibilidad magnética, cuyos valores para los horizontes del perfil 5 son de  $1962 \times 10^{-6}$  en Ah1,  $1560 \times 10^{-6}$  en Ah2 y de  $683 \times 10^{-6}$  c. g. s. en Bw.

La diferenciación entre ambos minerales no es posible por difracción de rayos X (Fig. 2), debido a la práctica coincidencia de sus efectos. En ATD se confirmó la presencia de magnetita por la existencia de un exotermo a 330°C (Fig. 3), correspondiente a la oxidación del hierro ferroso de la magnetita, no detectándose sin embargo el efecto exotermo a 750°C típico de la maghemita (MACKENZIE, 1970). La ausencia del endotermo a 300°C característico de la goethita, cuya existencia se puso de manifiesto por D. R. X., puede deberse a un enmascaramiento por el exotermo que a la misma temperatura produce la magnetita. Se considera sin embargo que no puede excluirse la posible existencia de maghemita de baja cristalinidad; su formación puede ser debi-

da tanto a la oxidación de la magnetita (BONIFAS, 1959), como a la transformación de cualquier óxido de hierro preexistente por calentamiento en medio reductor (SCHWERTMANN y HEINEMANN, 1959); estas condiciones pueden producirse por quemado del que existen evidencias en los horizontes superficiales de estos suelos, y que explicarían el aumento de susceptibilidad magnética en el horizonte superficial del perfil 5.

En la *fracción arena* (Tabla III) la magnetita existe en todos los perfiles y en general es el mineral de hierro más abundante. Le siguen en importancia goethita y hematites. Sólo en el perfil 12 se identifica ilmenita.

Los granos de hematites observados al microscopio con luz reflejada muestran un color rojo intenso y los de goethita pardo amarillento y aspecto terroso. Aislados con ayuda de una lupa binocular se sometieron por separado a difracción de rayos X y se encontró una total correspondencia entre su naturaleza y el color.

### Caracterización micromorfológica

En lámina delgada se observa que la práctica totalidad de los perfiles contienen granos individuales de hematites y/o goethita, con tamaños comprendidos entre 0.05 y 0.2 mm. Estos minerales suelen aparecer también como nódulos. En el perfil 7 los nódulos de hierro se presentan como granos compuestos formados por una matriz goethítica englobando framboides de hematites (Foto 1), similares a los descritos por DORRONSORO *et al.* (1979).

En el perfil 9 llaman la atención unos nódulos de hierro de formas irregulares y angulosas, que poseen poros y grietas, son birrefringentes y en unos casos muestran color rojo intenso (hematites) y en otros amarillo. Por su morfología parecen ser fragmentos de revestimientos o rellenos que hubiera en la roca original (Foto 2).

En los perfiles 11 y 13 la mayoría de los granos de hematites presentan formas geo-

**TABLA II.** Minerales de hierro en la fracción arcilla. Porcentaje del total de la arcilla.  
(tr: menor del 3 %, +: 3-10 %).

Perfil	Horz.	Goethita	Hematites	Magnetita / Maghemita
1	Ah1	tr	-	-
	Ah2	-	-	-
2	Ah1	-	tr	-
	Ah2	-	tr	-
3	A	tr	-	-
4	A	tr	-	tr
	AC	tr	-	tr
5	Ah1	tr	-	tr
	Ah2	tr	-	tr
	Bw	tr	-	tr
6	A	+	-	-
	Bw	+	-	-
7	A	tr	-	-
	Bw1	tr	-	-
	Bw2	tr	-	-
8	A	tr	-	-
	Bw	tr	-	-
9	A	-	-	-
	BC	-	-	-
10	Ah1	tr	-	-
	Ah2	tr	-	-
	Bt1	tr	-	-
	Bt2	tr	-	-
11	A	tr	tr	-
	Bt1	tr	tr	-
	Bt2	tr	tr	-
	Bt3	tr	tr	-
12	A	tr	-	-
	Bt1	tr	-	-
	Bt2	tr	-	-
	Bw	tr	-	-
13	Ap	tr	-	-
	Bt1	tr	-	-
	Bt2	tr	-	-
	Bt3	tr	-	-
	Bt4	tr	-	-

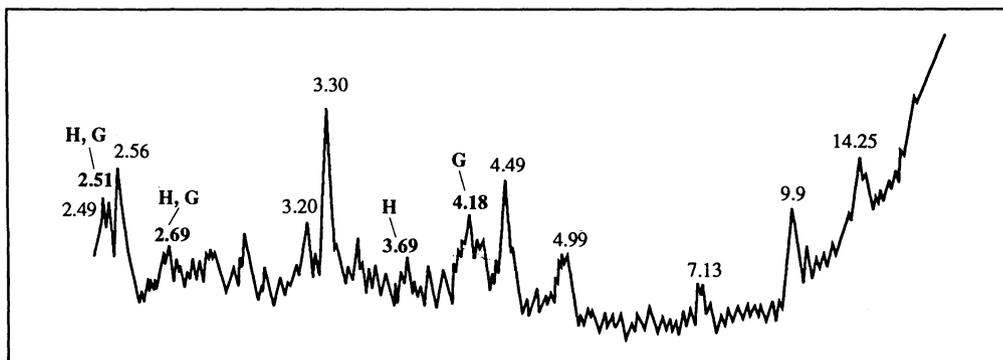


Fig. 1. Diagrama de DRX de la fracción arcilla del perfil 11 (espaciados en Å).  
G: Goethita, H: Hematites.

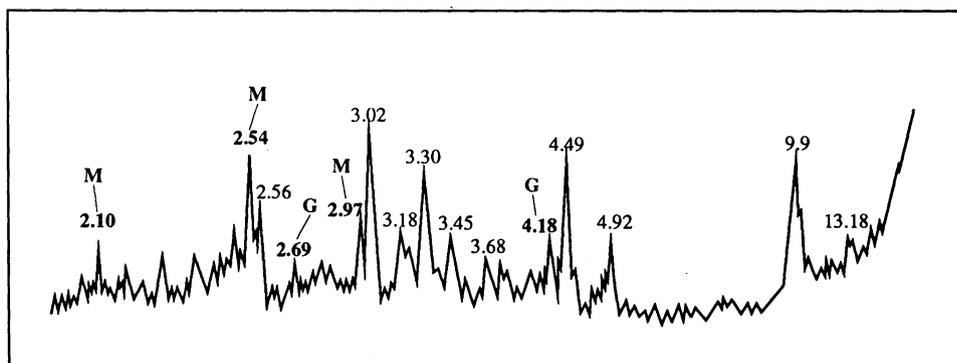


Fig. 2. Diagrama de DRX de la fracción arcilla del perfil 4(espaciados en Å).  
G: Goethita, M: Magnetita y/o maghemita.

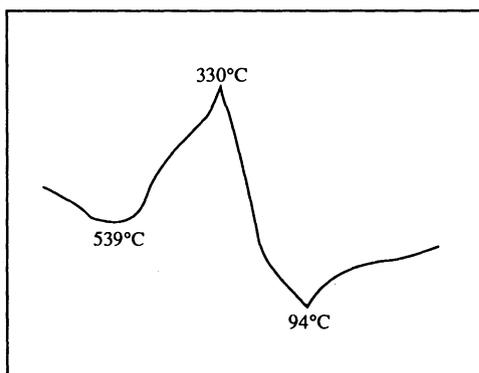


Fig. 3. Diagrama de ATD de la fracción arcilla del perfil 5 conteniendo minerales magnéticos.

TABLA III. Minerales de hierro en la fracción arena. Porcentaje de granos identificados al microscopio petrográfico.

Perfil	Horz.	Magnetita	Goethita	Hematites	Ilmenita
1	Ah1	2.5	0.7	1.5	-
	Ah2	2.0	0.6	0.9	-
2	Ah1	0.8	-	1.4	-
	Ah2	1.7	-	1.9	-
3	A	0.6	1.1	-	-
4	A	11.3	4.0	-	-
	AC	4.1	2.2	-	-
5	Ah1	1.0	1.4	-	-
	Ah2	0.5	0.8	-	-
	Bw	0.4	0.8	-	-
6	A	7.5	-	3.2	-
	Bw	1.2	-	0.7	-
7	A	1.7	1.5	-	-
	Bw1	2.0	1.0	-	-
	Bw2	1.1	1.1	-	-
8	A	1.3	0.3	0.5	-
	Bw	0.3	0.6	0.3	-
9	A	1.0	-	-	-
	BC	0.2	-	-	-
10	Ah1	1.0	1.5	-	-
	Ah2	0.6	2.4	-	-
	Bt1	0.4	2.0	-	-
	Bt2	2.0	3.0	-	-
11	A	1.4	1.4	3.6	-
	Bt1	0.6	1.2	4.1	-
	Bt2	1.2	2.4	5.2	-
	Bt3	0.6	1.8	7.1	-
12	A	0.9	1.0	-	0.7
	Bt1	0.5	1.1	-	1.4
	Bt2	0.9	1.5	-	1.0
	Bw	1.6	1.0	-	1.8
13	Ap	0.5	0.4	0.5	-
	Bt1	4.0	1.0	2.4	-
	Bt2	4.7	1.5	2.3	-
	Bt3	18.7	3.9	2.6	-
	Bt4	26.2	3.5	4.6	-

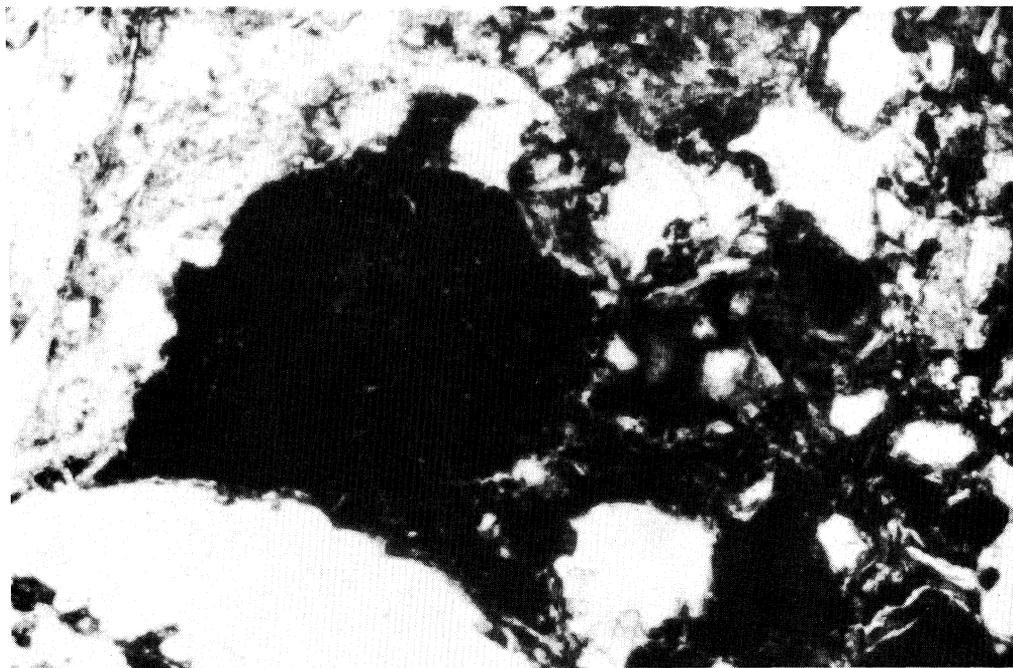


Foto 1. Granos compuestos formados por una matriz goethítica englobando framboides de hematites.

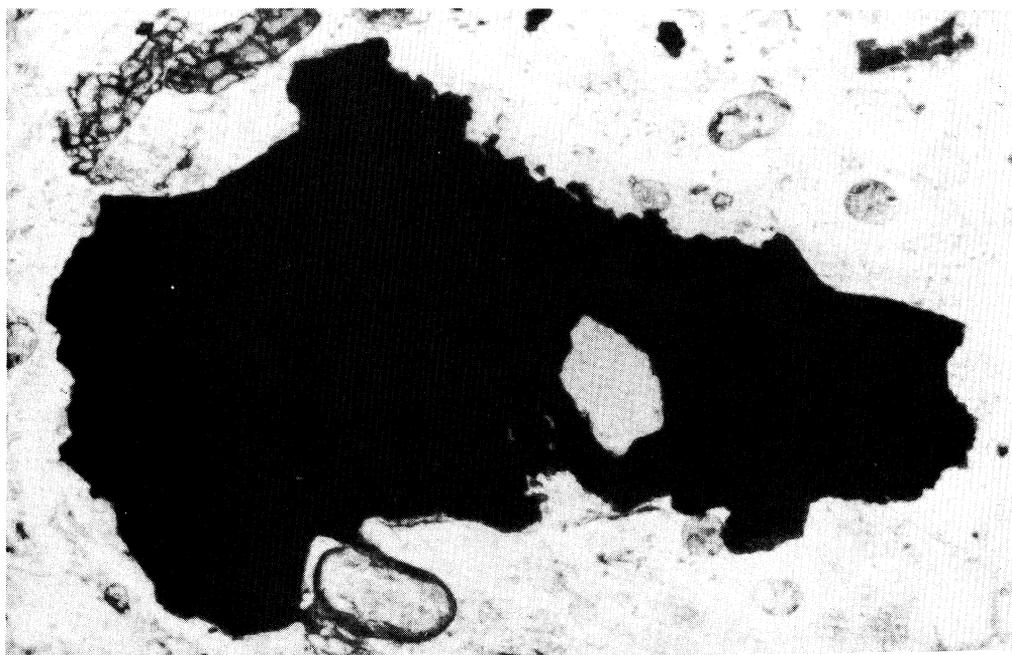


Foto 2. Nódulo de hematites-goethita de forma irregular.

métricas, generalmente cúbicas (Foto 3), y pequeñas dimensiones ( $10 \mu\text{m}$ - $0.07 \text{ mm}$ .); a bajos aumentos son opacos, pero a gran aumento y con iluminación conosópica muestran color rojo y birrefrancia. Por sus propiedades ópticas se consideran de naturaleza hematítica, pero por su hábito suponemos que proceden de pirita que se ha transformado conservando la forma externa, es decir, pseudomórficamente; se trata por lo tanto de granos de martita, similares a los descritos por otros autores (DORRONSORO *et al.*, 1974 y DORRONSORO *et al.*, 1979), tanto en calizas como en suelos formados a partir de ellas. Granos de martita aparecen también en estos perfiles dentro de fragmentos de caliza, lo que confirma su procedencia del material original.

En el perfil 13 son también frecuentes los nódulos de hematites, de tamaños variables ( $0.07\text{mm}$ - $1.3 \text{ mm}$ ) y formas irregulares, unos con bordes angulosos y otros redondeados de aspecto globuloso (Foto 4 y 5).

En el perfil 8 se observaron unas formaciones ferruginosas de gran tamaño, del orden de  $1.5 \text{ mm}$  de diámetro, que muestran en su interior un entramado de formas geométricas (Foto 6). La presencia de esas formas de contorno geométrico nos lleva a pensar en un proceso de pseudomorfismo, semejante al descrito anteriormente.

De los resultados anteriores se deduce que el hierro se encuentra mayoritariamente como óxidos cristalinos, especialmente en las fracciones gruesas, donde constituyen partículas individuales distinguibles con el microscopio petrográfico. Esta particularidad, señalada también en estudios anteriores (BARRAL *et al.*, 1988; TABOADA, *et al.*, 1991c), diferencia a los suelos formados sobre calizas de la mayoría de los suelos de Galicia, en los que los óxidos de hierro resultan difíciles de detectar, incluso por difracción de rayos X, debido a su pequeño tamaño de partícula y a su íntima asociación con los silicatos de la arcilla (VILLAR *et al.*, 1983; SILVA, 1983).

En cuanto al origen de los óxidos e hie-

rrro de estos suelos, los que forman parte de la fracción arena se consideran heredados del material de partida, puesto que se describen como componentes de estas calizas (IGME, 1980, 1981) y en lámina delgada se pueden ver formando parte de fragmentos de roca.

En la génesis de la goethita de la fracción arcilla se considera que ha podido intervenir tanto la neoformación, puesto que este es el óxido de hierro más estable en los suelos de medio templado húmedo, como la microdivisión a partir de las fracciones más gruesas. Este último fenómeno debe ser el que ha actuado fundamentalmente en la formación de hematites en la fracción arcilla, dado que las características de los suelos (contenido de materia orgánica, humedad etc) en los que aparece hematites en esa fracción no justifican su neoformación preferente con respecto a la goethita, y porque su presencia en la arcilla se relaciona con los mayores contenidos de ese mineral en la fracción arena.

## CONCLUSIONES

En los suelos estudiados predominan los compuestos cristalinos de hierro. En la fracción arena se identificaron magnetita, goethita y/o hematites y solo ocasionalmente ilmenita. Estos minerales se consideran heredados de la roca. En lámina delgada se observaron hematites y goethita en forma de granos individuales y como nódulos.

En la fracción arcilla se identificó casi exclusivamente goethita, en cuyo origen puede haber intervenido tanto la neoformación como la microdivisión de este mineral a partir de las fracciones gruesas; en algún caso aparece hematites, que se considera originada por microdivisión. En algunos perfiles se encuentran óxidos de hierro magnéticos, identificando claramente magnetita, considerándose que está acompañada de maghemita, que puede haberse formado por oxi-

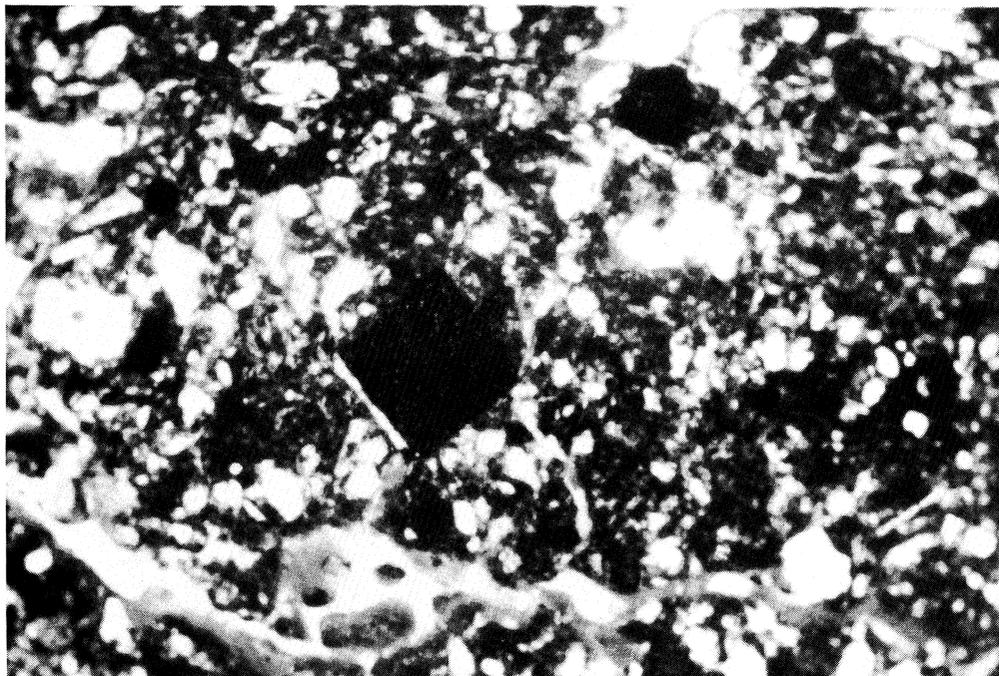


Foto 3. Grano de martita (hematites seudomórfica de pirita).

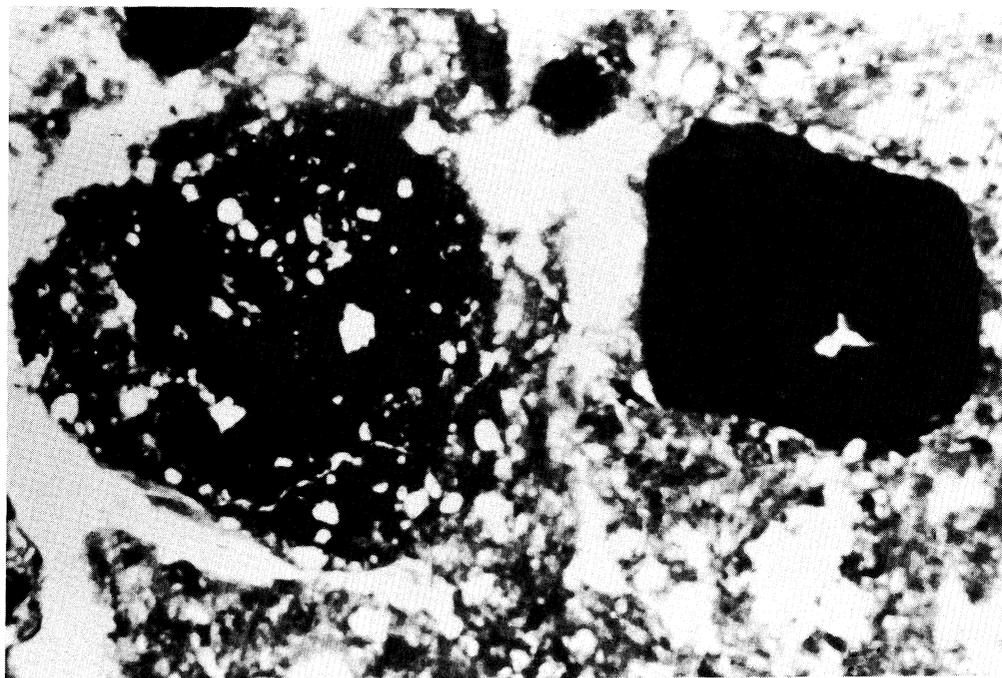


Foto 4. Dcha: Nódulo de hematites con bordes angulosos. Izda: Nódulo nucleico redondeado.

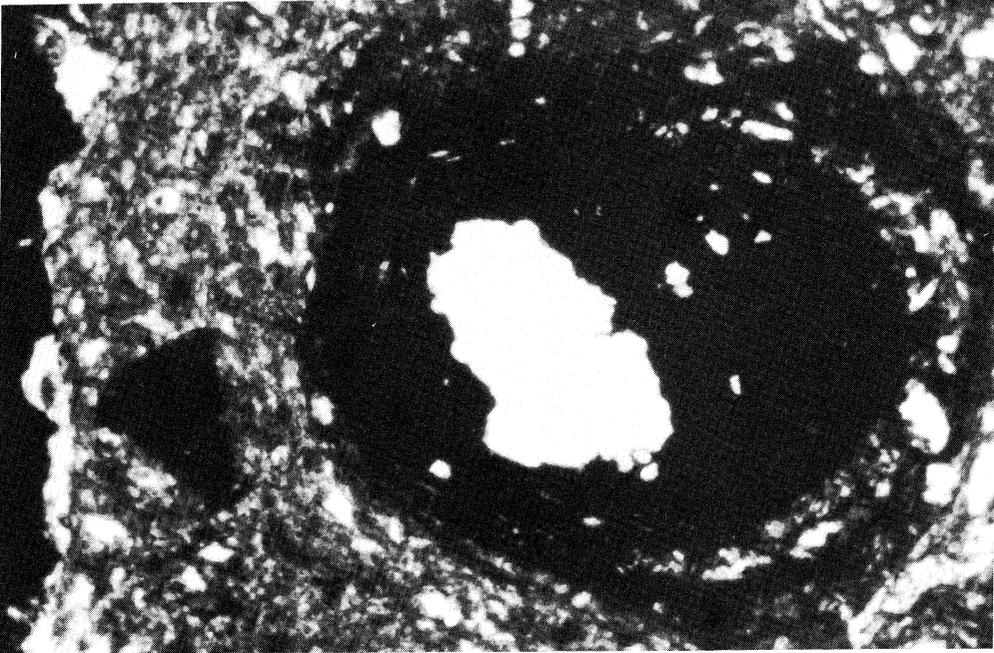


Foto 5. Dcha: Nódulo nucleico con halos concéntricos englobando grano de cuarzo. Izda: Nódulo ferruginoso con forma geométrica.

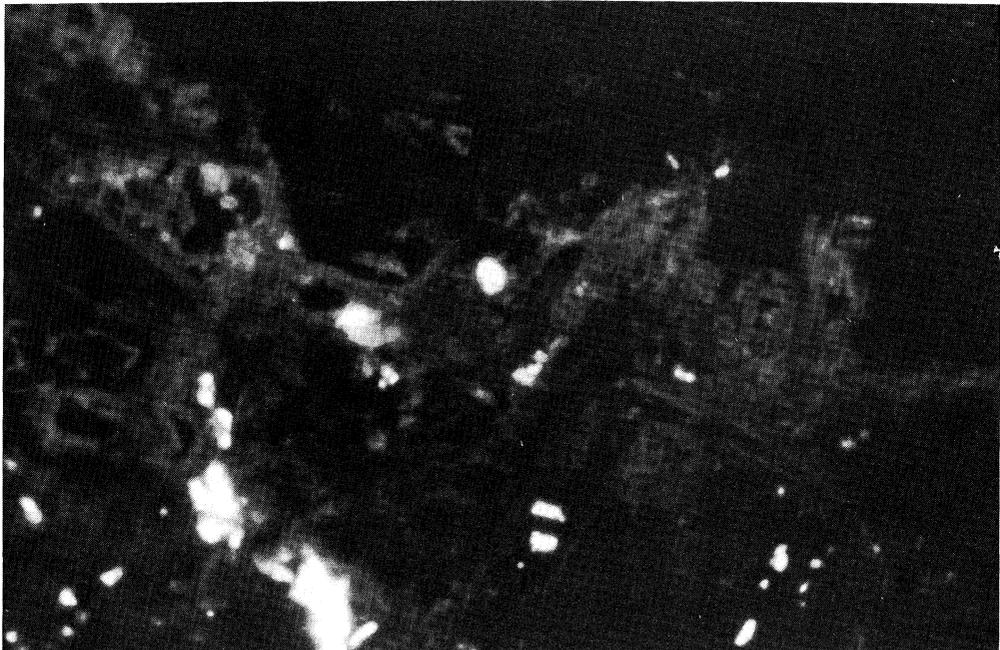


Foto 6. Detalle de un nódulo ferruginoso pseudomórfico mostrando en su interior formas geométricas bien definidas.

dación de la magnetita primaria o por transformación de cualquier óxido de hierro preexistente, debido a un calentamiento en

condiciones reductoras que pueden relacionarse con el quemado que han sufrido los horizontes superficiales de estos suelos.

## BIBLIOGRAFIA

- BARRAL, M. T.; TABOADA, M. T. y GUITIAN, F. (1988). Caracterización química y mineralógica de las formas de hierro en suelos sobre sustrato calizo de Galicia (NW de España). *An. Edaf. Agrob.* 47: 1303-1323.
- BASCOMB, C. L. (1968). Distribution of pyrophosphate extractable iron and organic carbón in soils of various groups. *Jour. Soil. Sci.* 19,2: 251-268.
- BONIFAS, M. (1959). Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique. *Mem. Serv. Carte Geol. Alsace, Lorraine* 17, 159 pp.
- DORRONSORO, C.; AGUILAR, J. y ANTOLIN, C. (1979). Estudio edáfico del sector Jabalcuz-Los Villares II. Estudio mineralógico de la fracción arena gruesa (2-0.2 mm). *An Edaf. Agrob.* 38: 1907-1930.
- DORRONSORO, C. y DELGADO, M. (1974). Iron compounds in the coarse sand fraction of some spanish soils. *Soil Microscopy. The Limestone Press*, 682-694.
- HOLMGREN, G. G. S. (1967). A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. *Soil Sci. Amer. Proc.* 31: 210-211.
- I. G. M. E. (1980). Mapas 1: 50.000 y memorias de las hojas 99, 124, 125. *Inst. Geol. Min. Esp. Madrid.*
- I. G. M. E. (1981). Mapas 1: 50.000 y memorias de las hojas 156, 157, 190. *Inst. Geol. Min. Esp. Madrid.*
- McKEAGUE, J. A. and DAY, J. H. (1966). Dithionite and extractable Fe and Al as acids in differentiation of various classes of soils. *Can. J. Soil Sci.* 46: 13-22.
- McKENZIE, R. M. (1972). Differential Thermal Analysis. II. Applications. *Academic Press. Londres.*
- SCHWERTMANN, U. und HEINEMAN, B. (1959). Über das Vorkommen und die Entstehung von Maghemit in nordwest deutschen Boden.. *Neues Jahrb. Mineral, Monatsh* 8: 174-181.
- SILVA HERMO, M. B. (1983). Transformaciones químicas, mineralógicas y estructurales de la formación de los horizontes B en suelos de Galicia. Tesis Doct. Univ. Santiago.
- TABOADA, M. T. y SILVA, M. B. y BARRAL, M. T. (1991a). Relación entre formas de hierro y color rojo en suelos sobre calizas de Galicia. VIII Reunión Nacional sobre Cuaternario.
- TABOADA, M. T. y SILVA, M. B. y VILLAR, M. C. (1991b). Factores de formación y propiedades de los suelos formados sobre calizas en Galicia. VIII Reunión Nacional sobre Cuaternario.
- TABOADA, M. T. y SILVA, M. B. y VILLAR, M. C. (1991c). Mineralogía de suelos formados sobre calizas en Galicia. *Suelo y Planta* (en prensa).
- VILLAR CELORIO, M. C.; SILVA HERMO, B. y MACIAS VAZQUEZ, F. (1983). Composición mineralógica de los suelos del área de Mera (Las Mariñas). Relación con los factores edafogenéticos. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 5: 281-308.

*Recibido, 25-I-92  
Recibido, 16-VIII-92*