

## CARACTERIZACIÓN DE Fe Y Al EN FRACCIONES FINAS DE SUELOS USANDO TÉCNICAS DE DISOLUCIÓN SELECTIVA, DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Silvia Acebal<sup>1</sup>, Celia Saragovi<sup>2</sup>, Susana Petrick C.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

<sup>2</sup>Departamento de Física, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup>Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.

### RESUMEN

*Experimentalmente se observa que la eliminación total o parcial de los óxidos y oxi-hidróxidos de Fe y Al aún pobremente cristalizados, en muestras de suelos, produce la dispersión de las partículas finas que normalmente se encuentran formando agregados. Este hecho sugiere que los compuestos coloidales de Fe y Al juegan un papel importante en la formación de agregados de partículas muy finas en este tipo de material.*

*La finalidad de este trabajo es comprender mejor el papel de estos compuestos en los procesos de agregación, y para ello hemos estudiado tres fracciones diferentes de partículas finas, del horizonte A de un Haplustol de la provincia de Buenos Aires (Argentina), aplicando técnicas de disolución selectiva con diversos reactivos, antes de caracterizar los productos por difracción de Rayos X y espectroscopía Mössbauer.*

### ABSTRACT

*The fact that partial or complete removal of poorly crystalline iron and aluminum oxides and oxy-hydroxides leads to particle dispersion in soils, suggests that Fe and Al amorphous colloid compounds play an important role in soil-aggregation processes.*

*In order to understand the role of these compounds in soil-aggregation processes three different particle-size fractions, from the A horizon of an Entic Haplustoll from Bordenave (Argentina), were chemically treated for selective dissolution before characterization techniques like X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy were applied.*

### INTRODUCCIÓN

La presencia de materiales coloidales en suelos se asocia generalmente con su grado de estabilidad estructural. La estabilidad de los agregados de partículas depende de diversos factores que caracterizan al suelo, como por ejemplo la presencia de materia orgánica, de arcillas y también de óxidos y oxi-hidróxidos de Fe y Al, ya que la remoción parcial o total de estos compuestos produce dispersión de las partículas finas [1,2]. La fracción inorgánica coloidal (<2 mm) de muchos suelos contiene cantidades apreciables de óxidos de Fe, Al y Si, combinados y puros, que analizados por difracción de rayos X aparecen como material amorfo.

La distribución de estos componentes, particularmente la caracterización y cuantificación de compuestos de Fe y Al en fracciones de suelos es por tanto muy

importante para comprender la estructura y propiedades de los suelos.

Estudios previos de molisoles de Buenos Aires (Argentina), indicaron que los compuestos coloidales de Fe y Al juegan un papel muy importante en la formación de agregados. En este tipo de suelos la fracción silt contiene partículas que pueden considerarse pseudo-silt, y que se formaron por la asociación de estos compuestos con las arcillas.

Algunas de las propiedades físicas de los suelos, como su índice de estabilidad estructural y curvas de distribución de agregados, muestran un proceso natural de organización estructural aunque los agregados presentan baja estabilidad. La proporción de cada componente, lo mismo que de óxidos y oxi-hidróxidos de aluminio y hierro, es difícil de determinar y al

parecer varía entre fracciones de diversos tamaños.

Tratando de comprender mejor el proceso de agregación de partículas en los suelos hemos estudiado tres fracciones de diferente granulometría: de 5 a 2  $\mu\text{m}$ , de 2 a 1  $\mu\text{m}$  y menor que 1  $\mu\text{m}$ . A dichas fracciones se le aplicaron técnicas de disolución selectiva con extractantes tales como : pirofosfato de sodio (PY), oxalato ácido de amonio (OX), ditionito citrato bicarbonato (DCB) e hidróxido de sodio (NaOH).

Las muestras sin tratar y las preparadas con cada uno de los extractantes fueron estudiadas por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer de Fe-57, con la finalidad de identificar y caracterizar las fases presentes (principalmente las de Fe y Al).

La espectroscopia Mössbauer de Fe-57 es una técnica única en el análisis específico de fases que contienen hierro, debido a que permite distinguir entre los diversos ambientes en los que se alojan los núcleos de dicho elemento. Esto es posible debido a que cada sitio está caracterizado por la presencia electrónica de los átomos circundantes y el ambiente magnético que ellos generan. Los parámetros que se miden mediante esta técnica son básicamente tres: el corrimiento isomérico (IS), el desdoblamiento cuadrupolar (QS) y el campo magnético hiperfino (H). Adicionalmente a esta información, que nos permite deducir el estado de oxidación del Fe, la simetría del sitio y su característica magnética, podemos a través de las áreas relativas de cada sitio, medidas a bajas temperaturas, cuantificar la población de Fe en cada uno de los diferentes entornos.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Preparación de las Muestras

Las muestras de suelos, representativas del horizonte Ap (0-12 cm de profundidad), fueron obtenidas de la localidad de Bordenave, al sur de Buenos Aires (Argentina). Inicialmente las muestras fueron extendidas para secado al aire, molidas y cernidas en mallas de acero inoxidable de 2 mm, obteniendo la fracción <2 mm.

Luego la fracción obtenida fue tratada para extraer la materia orgánica,  $\text{CO}_3^{=}$  y dispersar las partículas. Las fracciones correspondientes a granulometrías en

los intervalos de 5 a 2  $\mu\text{m}$ , 2 a 1  $\mu\text{m}$  y menor que 1  $\mu\text{m}$  fueron obtenidas por sedimentación. En la tabla 1 se reportan algunas de las características de los suelos usados.

### Análisis Químicos

Las tres fracciones separadas fueron tratadas con los reactivos químicos arriba mencionados, produciendo cinco muestras de cada fracción identificadas de la siguiente manera: sin tratar (ST), tratada con PY, tratada con OX, tratada con DCB y tratada con NaOH. El tratamiento con PY (0.1 M, pH10) por seis horas fue para determinar la proporción de Fe, Al y Si asociado a la materia orgánica.

El tratamiento de las muestras por dos horas con OX, en obscuridad, sirve para extraer los óxidos de aluminio, hierro y silicio pobremente cristalizados, mientras que el tratamiento con DCB, usando el procedimiento planteado por Mehra y Jackson [ ], disuelve todos los óxidos y oxi-hidróxidos cristalinos de Fe y Al.

Adicionalmente a estos tratamientos comunes en el estudio de suelos, aplicamos NaOH para disolver los óxidos de Al y Si, en estado amorfo.

En cada muestra se determinó el contenido total de Fe, Al y Si, disolviendo totalmente la muestra en un crisol de platino, con ayuda de fundentes alcalinos y analizando las soluciones obtenidas por absorción atómica.

### Difracción de Rayos X

Los minerales no arcillosos (cuarzo, feldespatos, hematita, goethita, etc.) se identificaron por sus patrones de polvo de difracción de rayos X, obtenidos a temperatura ambiente en un difractómetro Philips X-Pert PW3710, operando a 45 kV y 35 mA en tubo de Cu y monocromador de grafito. La medida se realizó en el rango angular de  $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$  con pasos  $0.02^\circ$  de y tiempo de conteo de 2s por paso.

Las arcillas se identificaron igualmente por difracción de rayos X, en muestras no fueron saturadas con Mg, seguida de solvatación con glicerol y saturación con K seguida de calcinación a 823 K. Los difractogramas de 2 a 30 grados se obtuvieron con pasos de 0.01 grado y tiempo de conteo de 30 s por paso. El equipo

operó a 36 kV y 18 mA, sin monocromador y con filtro de Ni.

#### Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro convencional, de aceleración constante en geometría de transmisión con una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en matriz de Rh. Las medias se hicieron con la fuente y la muestra ambas a temperatura ambiente (TA), y también con la muestra a 15 K y la fuente a TA. La preparación de las muestras para la medida se hizo moliendo cuidadosamente las muestras en mortero de ágata y mezclandolas con azúcar no refinada, para evitar efectos de textura [13]. Posteriormente se ensamblaron los "absorbedores" delgados [12].

Todos los espectros se ajustaron considerando un sub-espectro con desdoblamiento magnético de seis líneas (S1), dos sub-espectros con desdoblamiento cuadrupolar (D1 y D2) correspondientes a sitios paramagnéticos y una distribución de sitios magnéticos de seis líneas, correspondiente a entornos magnéticos no muy bien definidos. Los ajustes se realizaron utilizando el programa NORMOS [14]. Para cada muestra las poblaciones relativas de los sitios considerados así como de la distribución se calcularon a partir de las áreas relativas obtenidas a 15 K.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### De los Análisis Químicos

Los resultados obtenidos de los análisis químicos se pueden observar en la tabla 2. De estos datos se ve que tanto el hierro y el aluminio se encuentran en concentraciones relativamente bajas en las fracciones trabajadas, también se observa que a medida que el tamaño de las partículas disminuye la concentración de Fe, Al y Si disminuye.

Notando que la cantidad de Fe y Al extraíble con el tratamiento con DCB es bastante reducida podemos suponer que tanto el Fe como el Al en las muestras forman parte de las estructuras de los silicatos o se encuentran localizados entre las capas de los minerales arcillosos de grupo 2:1 identificados por XRD. Entonces podemos decir que la cantidad de óxidos y oxi-hidróxidos de Fe y Al, cristalino o amorfo, es mayor en las fracciones mayores (5-2  $\mu\text{m}$ ), donde

dichas substancias estarían actuando como material cementante de partículas de arcilla mucho menores, mientras que en las fracciones < 1  $\mu\text{m}$  se trataría de partículas pequeñas de dichas substancias.

La mayor parte de las partículas de 2-1  $\mu\text{m}$  se agregan en partículas secundarias de 2-50  $\mu\text{m}$ . En esta última fracción la extracción de óxidos de Fe con DCB provocó un incremento de aproximadamente 18% en las fracciones de 5-2, de 2-1 y <1  $\mu\text{m}$ , lo que verificaría la hipótesis anterior.

Los valores de Fe extraíble con oxalato ácido ( $\text{Fe}_{\text{OX}}$ ) indican que todas las muestras contenían pequeñas cantidades de óxidos pobremente ordenados.

Observamos además que la cantidad de Al extraíble con oxalato ácido ( $\text{Al}_{\text{OX}}$ ) es mayor que la cantidad de Al extraíble con DCB ( $\text{Al}_{\text{DCB}}$ ), esto se debe probablemente al hecho que el tratamiento con oxalato ácido permite disolver algunos minerales con ordenamiento de corto alcance, como observaron Acebal et al. en molisoles de Buenos Aires [15].

La relación molar  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Fe}) \text{ mol mol}^{-1}$  en los rangos observados en las muestras tratadas con DCB: 0,47 para la fracción de 5-2  $\mu\text{m}$  0,49 para la fracción <1  $\mu\text{m}$ , indicarían una gran ocurrencia de sustitución de aluminio en las diferentes fracciones [2].

En las muestras tratadas con pyrofosfato se observa el incremento del Fe ( $\text{Fe}_{\text{PY}}$ ) y del Al ( $\text{Al}_{\text{PY}}$ ) extraíbles, a medida que los tamaños de partícula decrecen. Aquí el  $\text{Al}_{\text{PY}}$  correspondería a los complejos de aluminio en humus, sin embargo el  $\text{Fe}_{\text{PY}}$  no correspondería en su totalidad a complejos orgánicos debido a que en la fracción  $\text{Fe}_{\text{PY}}$  se puede esperar una contribución proveniente de goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) y ferrihidrita ( $\text{FeO(OH)}$ ). La baja concentración de Si extraído por PY indicaría, por otro lado, que la cantidad de material amorfo disuelto es pequeña.

La cantidad de Si y Al solubles por reacción con soluciones alcalinas aumenta a medida que el tamaño de las partículas decrece. La cantidad de Si y Al extraído de las diferentes fracciones indican la efectividad de reactivo más que la presencia de compuestos de baja cristalinidad, y también es importante recordar que los óxidos y oxi-hidróxidos de Fe no son solubles con reactivos alcalinos.



áreas magnéticas/paramagnéticas cuando se baja la temperatura.

Los valores porcentuales de las áreas ocupadas por cada uno de los subspectros, asignados a fases como en los párrafos anteriores, nos servirán para hacer un análisis semicuantitativo relativo de cada fase identificada. Para ello usamos las áreas relativas normalizadas de los espectros a 15 K, que se muestran en la tabla 3.

Es claro que las señales magnéticas correspondientes a los óxidos de Fe son más significativas en la fracción de 5 a 2 mm, ~20 % del área total del espectro, que en las fracciones de granulometría más fina en donde ocupan aproximadamente 12% y 8% del área total de la fracción intermedia y muy fina respectivamente. Esta observación nos indicaría que la proporción de Fe en óxidos, comparada con la proporción de Fe en silicatos o entre láminas de arcilla, es mayor en las fracciones más gruesas. Coherentemente la cantidad de Fe en minerales arcillosos es mayor en las fracciones de granulometría menor.

La hematita WF, si bien se supone razonablemente bien cristalizada, no presenta las características de una hematita pura. Su presencia se hace menos importante a medida que el tamaño de partícula disminuye llegando a estar casi ausente en la muestra con granulometría menor que 1 mm. Su espectro se hace casi imperceptible en las muestras tratadas con DCB. La proporción de óxidos de Fe pobremente cristalinos (goethita y hematita substituida con Al) se incrementa en las fracciones de menor tamaño llegando a ser prácticamente las únicas fases magnéticas presentes en la fracción menor que 1 mm.

Notamos que en las muestras tratadas con OX desaparece totalmente la señal correspondiente a los óxidos de Fe pobremente cristalizados, debido a una relación mayor superficie/volumen.

Los hierros paramagnéticos en ilita y en los crecimientos interlaminares ilita-montmorilonita son principalmente  $Fe^{3+}$ , pues en el espectro les corresponde un área entre 8 y 9 veces mayor que la del  $Fe^{2+}$ .

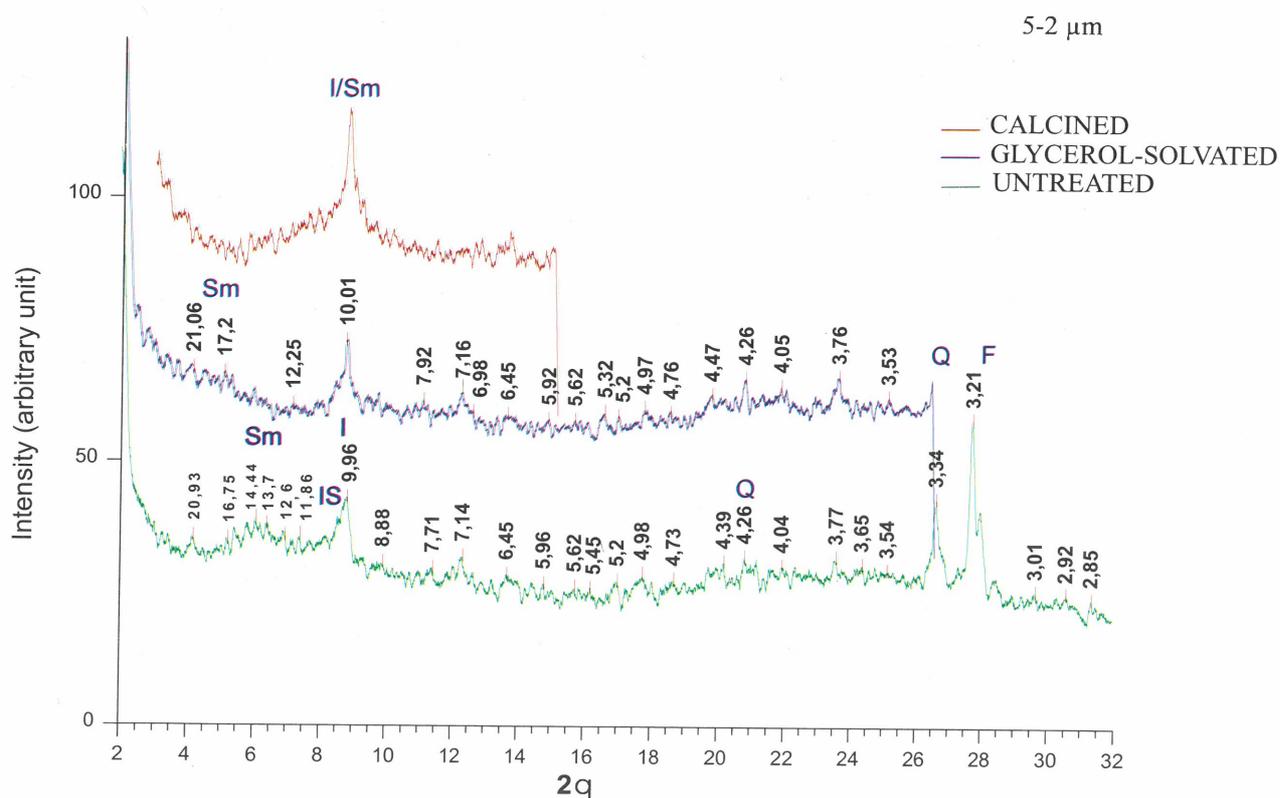
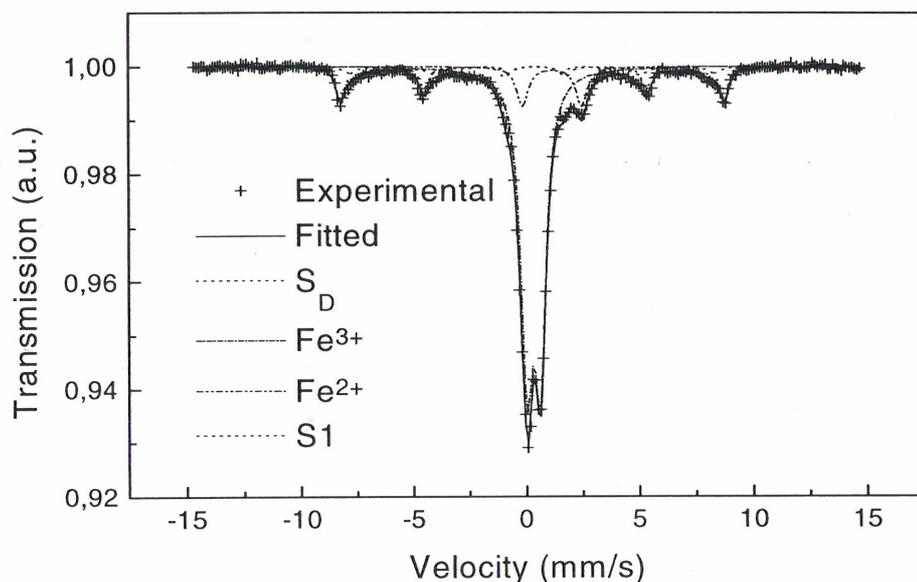


Fig. 1 Patrones de polvo de difracción de rayos X de la fracción de 5-2- μm no tratada con extractantes, luego de solvatada, glicolada y calcinada. I, ilite; Q, cuarzo; F, feldespato de Na; Sm, smectita; IS, ilita-smectita interestratificada.



*Fig. 2* Espectro Mössbauer de la fracción 5-2- $\mu\text{m}$ , no tratada (UT) medida a TA.

Los tratamientos químicos, en particular con DCB, extraen parte del  $\text{Fe}^{3+}$  asociado a los minerales arcillosos. Esta observación no es nueva, pues en molisoles argentinos ya se había observado que las arcillas se afectaban con los tratamientos químicos [15]. Sin embargo el tratamiento con DCB, por ser un tratamiento reductor, no afecta el  $\text{Fe}^{2+}$  que además de no ser muy abundantes serían, al parecer, estructurales en los silicatos.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. M.E. Aguirre, Thesis Mg. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina (1987).
2. E.g. N.N. Greenwood and T.C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman & Hall, London, 1971 or P. Gütlich, R. Link, A. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, Inorganic Chemistry Concepts 3, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1978.
3. A. Walkley, Soil Sci., 63 (1946) 251.
4. C.A. Bower, R.F. Reitemeier and M. Fireman, Soil Sci., 73 (1952) 251.
5. G.W. Robinson, J. of Agricultural Sci., 12 (1922) 306.
6. P.J. Loveland and P. Digby, J. Soil Sci., 35 (1984) 243.
7. U. Schwertmann, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd., 105 (1964) 194.
8. U. Schwertmann, Can. J. Soil Sc., 53 (1973) 244.
9. O.P. Mehra and M.L. Jackson, Clays and Clay Miner., 7 (1960) 317.
10. J. Hashimoto and M.L. Jackson, Clays and Clay Miner., 7 (1960) 102.
11. M.L. Jackson, Análisis Químico de Suelos. Ediciones Omega, Barcelona, (1964).
12. T. Ericsson and R. Wäppling, J. Phys., Colloque C6 (1976) 719.
13. G.J. Long, T.E. Cranshaw and G. Longworth, Mössbauer Effect Data Ref. J 6(2) (1983).
14. R.A. Brand, NORMOS program, Internat. Rep. Angewandte Phys., Universität Duisberg (1989).
15. S.G. Acebal, A. Mijovilovich, E.H. Rueda, M.E. Aguirre and C. Saragovi, Clays and Clay Miner., 48 (2000) 322.
16. R.M. Cornell and U. Schwertmann, The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, occurrence and Uses. Verlag Chemie, Weinheim, (1996).
17. S. Petrick, C. Saragovi private communication, to be published elsewhere.
18. E. Murad and U. Schwertmann, Clays and Clay Miner., 34 (1986) 1.
19. R.E. Vandenberghe, E. De Grave, L.H. Bowen and C. Landuydt, Hyp. Int., 53 (1990) 175.
20. I. Rozenson and L. Heller-Kallai, Clays and Clay Miner., 24 (1976a) 271.
21. E. Murad and U. Wagner, Clay Miner., 29 (1994) 1.
22. J.M.D. Coey, At. Energy Rev., 18 (1980).

## AGRADECIMIENTO

Celia Saragovi y Susana Petrick desean agradecer al Centro Latinoamericano de Física por el apoyo económico que permitió el desarrollo de este trabajo.

*Tabla 1. Algunas propiedades físicas y químicas del horizonte A<sub>p</sub> del suelo Bordenave estudiado*

Parámetro	Valores
PH <sup>a</sup>	8.0
PH <sup>b</sup>	8.3
Carbón Orgánico (g.kg) <sup>c</sup>	11.4
CEC (cmol <sub>c</sub> .kg <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>	23.36
Arena (g.kg) <sup>e</sup>	433.1
Silt grueso (20 - 50 μm) (g.kg) <sup>e</sup>	241.5
Silt fino (2 - 20 μm) (g.kg) <sup>e</sup>	174.8
Arcilla (g.kg) <sup>e</sup>	148.0

<sup>a</sup> Medida en suspensión de agua

<sup>b</sup> Medida en 1 mol L<sup>-1</sup> KCl 1:2.5 suelo/solución.

<sup>c</sup> Walkey (1946)

<sup>d</sup> Bower et al. (1952)

<sup>e</sup> Robinson (1922) Pipette method.

**Tabla 2.-** Resultados de los análisis químicos luego de las disoluciones realizadas en las fracciones de suelos.

Fracción de Suelo	Fe OX (%)	Al OX (%)	Si OX (%)	Fe <sub>DCB</sub> (%)	Al DCB (%)	Si DCB (%)	Fe PY (%)	Al PY (%)	Si PY (%)	Al NaOH (%)	Si NaOH (%)	Fe t (%)	Al t (%)
5 - 2 $\mu\text{m}$	0.900	1.370	0.240	3.350	1.500	1.410	0.097	0.152	0.280	4.502	5.400	12.800	17.280
2 - 1 $\mu\text{m}$	0.901	2.550	0.250	3.250	1.680	1.540	0.136	0.246	0.468	5.180	5.800	8.930	14.640
< 1 $\mu\text{m}$	0.992	2.790	0.180	2.920	1.407	1.750	0.312	0.994	1.044	9.730	7.830	7.010	13.000

OX: Fe, Al y Si extraíbles con Oxalato expresados como % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$   
 DCB: con Ditionito-citrato-dicarbonato expresados como % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$   
 PY: Fe, Al y Si extraíbles con Na-Pyrosulfato expresados como % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$   
 NaOH: Al y Si extraíbles con NaOH expresados como % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$   
 t: Total Fe, Al and Si expresados como % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ .