

Tesis de Posgrado

Estudio Mössbauer de óxidos e hidróxidos de Fe : aplicación al estudio de suelos

Mijovilovich, Ana Esther

1997

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mijovilovich, Ana Esther. (1997). Estudio Mössbauer de óxidos e hidróxidos de Fe : aplicación al estudio de suelos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2950_Mijovilovich.pdf

Cita tipo Chicago:

Mijovilovich, Ana Esther. "Estudio Mössbauer de óxidos e hidróxidos de Fe : aplicación al estudio de suelos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1997. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2950_Mijovilovich.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Departamento de Física.

Estudio Mössbauer de óxidos e hidróxidos de Fe: aplicación al estudio de suelos.

Ana Esther Mijovilovich

Directora de tesis: Dra Celia Saragovi.

Lugar de trabajo: Comisión Nacional de Energía Atómica. Departamento de Física.

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad Nacional de Buenos Aires.
Julio de 1997



52

A mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a las siguientes personas por la ayuda prestada para la realización de esta tesis:

En el departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica:

A mi directora de Tesis: Dra Celia Saragovi, cuyos méritos académicos y larga experiencia me guiaron por un camino más recto a concluir esta tesis.

Por sus enseñanzas, a Mary Rodriguez de Benyacar.

Por haber ayudado a la realización de los diagramas de rayos X, a Daniel Vega, Griselda Polla, Gabriela Leyva, Patricia Perazzo, y a Alicia Petragalli.

Por las horas dedicadas a mi con el programa de ajuste Dist3e, a Stella Duhalde; al técnico Angel Carnero por la dedicación, la responsabilidad y las incontables horas de trabajo con que hizo que todo funcione en el laboratorio durante estos años.

En el CAB: a Roberto Zysler, por las mediciones en el Squid de la magnetización de los Molisoles y consultas diversas.

En la Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química e Ingeniería Química: a Silvia Acebal, Elsa Rueda y Maria Elena Aguirre por la participación en los trabajos de los Molisoles con las muestras tratadas químicamente y diagramas de rayos x de las arcillas y por sus pacientes explicaciones de química.

En el INTA- Castelar: al Dr Hector Morras, por introducirnos en el tema de los Ultisoles de Misiones, y enseñarnos sobre el tema de suelos.

En la Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química: por la colaboración en la preparación de muestras y el apoyo recibido durante mi estadía en UFMG, a Genilson Santana, Magda Ferreira Pinto y Prof Jose D. Fabris.

A mis compañeros tesistas del Tandar a quienes hice consultas diversas.

Esta Tesis se realizó con una beca (y algunas extensiones) del Departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica en Buenos Aires en el ámbito del Plan de doctorado.

Estudio Mössbauer de óxidos e hidróxidos de Fe: aplicación al estudio de suelos.

Ana Esther Mijovilovich

Molisol, Ultisol, Fe, Mössbauer, Magnetita

RESUMEN

Se estudian la mineralogía de los compuestos de Fe y la estabilidad de los compuestos magnéticos de tipo espinel en dos suelos de mineralogía y condiciones de manejo del suelo muy diferentes, y bajo la acción de climas y regímenes hídricos muy distintos (Molisoles de Bahía Blanca y Ultisoles de un yerbatal de Misiones) usando la espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente y a 15K. También se realizan mediciones de magnetización y se llevan a cabo las técnicas tradicionales para el estudio de suelos: DRX y los métodos químicos de disolución selectiva. Se hacen sugerencias para la implementación de la espectroscopía Mössbauer al estudio de los suelos pobres en Fe (Molisoles) y se estudia la eficiencia del tratamiento de disolución de Fe Ditionito -EDTA en comparación con los tratamientos químicos tradicionales.

No obstante el bajo contenido de Fe del Molisol, los resultados obtenidos por la espectroscopía Mössbauer indican que los óxidos de Fe se presentan en tamaños pequeños pero sin ser superparamagnéticos y podrían estar cementando otras partículas no ferrosas. Los resultados para los Ultisoles sugieren que la mineralogía del Fe se ve afectada por las modificaciones del ecosistema en un proceso muy dinámico. A su vez en esta tesis se ha verificado la estabilidad de la magnetita en los Ultisoles de Misiones proporcionando elementos acerca de la controversia en la literatura sobre la estabilidad de la magnetita derivada de rocas máficas en suelos tropicales de áreas vecinas de Brasil. Resultados similares se encuentran para la magnetita de un suelo muy poco desarrollado como es el Molisol.

Mössbauer study of Fe oxides and hydroxides: application to the study of soils.

Ana Esther Mijovilovich

Molisol, Ultisol, Fe, Mössbauer, Magnetite

ABSTRACT

The mineralogy of the Fe compounds and the stability of the spinel magnetic compounds are studied in two soils making use of the Mössbauer spectroscopy at room temperature and 15K. These soils with different mineralogy and management conditions are under different climates and hidric regime (Molisols from Bahía Blanca and Ultisoles from a *Yerba Maté* plantation from Misiones). Moreover, measurements of magnetization are done and traditional techniques for the study of soils like XRD and chemical dissolution treatments are carried out. Suggestions for the implementation of Mössbauer spectroscopy applied to the study of the poor- Fe soils (Molisols) are done. The performance of the Fe dissolution treatment Ditionite- EDTA is compared with the traditional chemical treatments.

In spite of the low Fe content of the Molisol, the obtained results by Mössbauer spectroscopy show that small sized particles of Fe oxides are present in the soil without being superparamagnetic but probably agglutinating non-ferrous particles. The results suggest that the Fe mineralogy is affected by the modifications of the ecosystem in a very dynamic process. A result is obtained about the controversy related to the stability of magnetite derived from mafic rocks in the tropical soils of neighbour areas in Brazil; the stability of magnetite in Ultisols from Misiones is verified in this thesis. Similar results are obtained for the magnetite of a less developed soil like the Molisol.

INTRODUCCIÓN

METEORIZACIÓN

La acción del clima sobre la roca, principalmente la temperatura y la humedad, le produce exfoliaciones, que varían según el coeficiente de dilatación de sus respectivos componentes. Eventualmente los minerales se fragmentan, y bajo la acción del agua, el aire y/o microorganismos, se vuelven inestables liberando iones en solución. Esos iones pueden formar un nuevo ordenamiento cristalino, originando los minerales secundarios. Algunos minerales menos móviles, como Ti, Fe, Al y Si, son retenidos en forma de óxidos en los horizontes superficiales del suelo, mientras que el Ca, Mg, K y Na, entre otros, tienden a ser liberados en el perfil del suelo.

El agua es el elemento más importante de la meteorización, responsable de la lixiviación y de la conducción en solución de los productos de la descomposición de la materia orgánica, que continúan el proceso químico en profundidad.

Chesworth (1977), define tres estadios distintos de meteorización de las rocas:

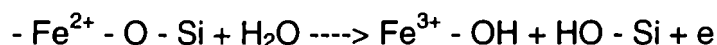
- a) primario: predominan los minerales primarios y la fracción arcilla está constituida por fases amorfas.
- b) intermedio: en la fracción arcilla predominan las smectitas.
- c) final: estadio más avanzado, donde la fracción arcilla está constituida de óxido y kaolinita.

Esta evolución es más rápida en dominios de mayor drenaje. Se puede señalar que la descomposición de minerales acarrea una migración progresiva de diversos elementos químicos, de acuerdo a su grado de solubilidad.

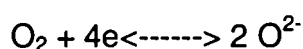
En los suelos de regiones tropicales, con temperaturas altas y regímenes pluviométricos elevados, la meteorización es comúnmente elevada. Produce como resultado un aumento de la acidez. La disminución del pH compromete la estabilidad de los minerales primarios [Almeida 1979] y disminuye la actividad del sílice en solución, con pérdida de silicio y concentración de óxidos de Fe y Al. El Al se puede combinar con el Si para dar kaolinita. En regiones de clima más templado, las pérdidas menores de sílice contribuyen a la formación de minerales de arcilla de silicio [Moniz 1967]. En suelos tropicales, la hidrólisis es el principal mecanismo de alteración de rocas.

FORMACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE FE

El Fe se encuentra en los minerales primarios silicatados (por ej, anfíboles y piroxenos) predominantemente y en estado reducido debido a la meteorización de esos minerales [Fontes 1993]. El Fe se libera mediante una reacción de oxidación e hidrólisis que precipita los óxidos de Fe:



con el O atmosférico como receptor de electrones:



Una pequeña parte de este Fe oxidado se puede incorporar a los minerales secundarios arcillosos y es complejado por la materia orgánica. La mayor parte de los Fe liberados se precipitan como óxidos o hidróxidos férricos, que son compuestos poco solubles en el rango de pH de los suelos [Schwertmann y Taylor 1977].

El Fe precipitado da origen a la goetita o a la ferrihidrita, dependiendo de la tasa de liberación durante la meteorización [Schwertmann 1988]. La ferrihidrita es un óxido mal cristalizado, que por acomodamiento interno y deshidratación origina la hematita [Schwertmann y Taylor 1977]. Por lo tanto la ferrihidrita es un precursor para la síntesis de la hematita [Schwertmann 1971].

También puede ocurrir la transformación de hematita a goetita [Schwertmann y Murad 1983], y se verifica que la transformación de ferrihidrita a goetita es favorecida por el aumento de la concentración de Fe^{3+} en solución, mientras que su disminución favorece la formación de hematita.

A su vez la magnetita es comunmente transformada en maghemita por oxidación directa del Fe, manteniendo la misma unidad estructural. A su vez la maghemita se puede transformar en hematita.

ACTIVIDAD DE LOS MINERALES MAGNÉTICOS DEL SUELO

Los principales responsables del carácter magnético de los suelos derivados de rocas máficas (de origen volcánico) son la magnetita y/ maghemita [Ferreira et al 1993], minerales éstos que les confieren un alto potencial agrícola. Los minerales magnéticos de las fracciones gruesas del suelo son importantes como determinantes de las propiedades físicas de los suelos, además de intervenir en la química de la fracción arcilla ($<2\mu\text{m}$) que es la que está ligada directamente al potencial de cultivo.

Las fracciones más gruesas: limo ($2\mu\text{m} < \phi < 50\mu\text{m}$) y arena ($50\mu\text{m} < \phi < 2\text{mm}$), son consideradas sin actividad química, pero su influencia radica en las propiedades físicas de los suelos como ser aireación, retención de agua, textura, etc. Estas fracciones desempeñan un papel importante en los procesos químicos y de fertilidad del suelo, porque en ellas se concentran los residuos primarios de los minerales de la roca original. Estas fracciones gruesas funcionan como reservorios de nutrientes esenciales a los vegetales y que por procesos de meteorización son liberados a la fracción arcilla y de

este modo puestos a disposición de las plantas. Como ejemplo se puede mencionar el caso del cuarzo que es un mineral primario abundante en la fracción arena. Al ser meteorizado libera Si a la solución del suelo. El Si desempeña un papel importante en el suelo desfavoreciendo la formación de gibsita (α - AlOOH), por medio de la formación de silicatos aluminosos, o reduciendo la absorción de fósforo por las partículas del suelo, a través del intercambio de Si con P absorbido. De esta forma, el P que es un nutriente importante, queda disponible para las especies vegetales.

La fracción arcilla ($< 2\mu\text{m}$) por su menor tamaño es considerada la más activa [Graham et al 1989] y por esta razón la más importante de las fracciones granulométricas y en el caso de los suelos tropicales además es la más abundante.

MÉTODOS PARA EL ESTUDIO DE SUELOS.

Los suelos presentan características que los hacen complejos, ya que su composición es variada, como así también la morfología y cristalinidad de los distintos compuestos que los constituyen.

Las técnicas de rutina para su estudio son la difracción de rayos X y los tratamientos químicos de disolución selectiva de compuestos de Fe y Al. En el caso de los rayos X, sin embargo, su utilidad se ve limitada en el caso de superposición de las reflexiones de distintos compuestos, como ocurre con los óxidos de Fe y el grupo de feldspatos. Otra limitación es que compuestos que estén presentes con una concentración baja no serán detectados. Otro tanto ocurre con los compuestos de baja cristalinidad.

Mediante la espectroscopía Mössbauer se puede dar información de los compuestos de Fe presentes ya sean cristalinos o amorfos y/o sustituidos. Esta técnica permite detectar los compuestos de Fe en concentraciones muy bajas y sin importar la presencia de otros compuestos sin Fe. La información proporcionada por los parámetros hiperfinos del espectro Mössbauer permite determinar el estado de valencia del Fe y la simetría de su entorno. Como se mencionará en el capítulo 2 al estudiar los distintos minerales, la alteración de los valores de los parámetros Mössbauer da cuenta de la baja cristalinidad y/o sustituciones de los minerales de Fe. Por otro lado, si bien se tiene información de campos magnéticos hiperfinos, a veces resulta interesante tener información del magnetismo macroscópico (magnetización, ciclos de histéresis, susceptibilidad) para lo cual se debe recurrir a técnicas magnéticas. En esta tesis para el caso de las fracciones de suelo magnéticas también se realizaron mediciones de la magnetización de saturación y en algunos casos la curva de magnetización en función del campo aplicado. La espectroscopía Mössbauer, con la ayuda de las técnicas mencionadas anteriormente, resulta ser un instrumento muy eficaz en la identificación de los compuestos de Fe.

OBJETIVOS

Los suelos estudiados pertenecen a la región sur de la Provincia de Buenos Aires y a Misiones, dos regiones de gran actividad agrícola. Ambos suelos son totalmente disímiles tanto en su composición como en la distribución granulométrica y están sujetos a diferentes manejos y condiciones climáticas. No existen estudios de este tipo, usando técnicas nucleares y magnéticas además de las tradicionales (técnicas químicas y de rayos X), en suelos argentinos. Por esta razón se comenzó estudiando la implementación de las técnicas, especialmente la espectroscopía Mössbauer, teniendo en cuenta las características particulares de estos suelos. También se estudió la eficacia del nuevo método de disolución con ditionito-EDTA propuesto por Rueda el al 1992 para el caso de los molisoles. Se determinó la composición mineralógica de las distintas fracciones granulométricas, estableciendo sus características físico- químicas. Se estudiaron las modificaciones de dichas propiedades de los minerales de Fe originadas por las condiciones de manejo distintas. En ambos tipos de suelos se realizó un estudio de los compuestos magnéticos por medio de una separación magnética. Aún en el caso del Molisol que es muy pobre en Fe, se pudo determinar la presencia y características de los compuestos magnéticos. La presencia de una importante cantidad de material magnético en los Ultisoles de Misiones es relacionada con los suelos de áreas vecinas de Brasil y el problema de la estabilidad de la magnetita en los suelos tropicales.

En el capítulo 1 se dará un breve resumen de la teoría de la espectroscopía Mössbauer y del arreglo experimental. En el capítulo 2 se explica brevemente algunos conceptos de magnetismo y el magnetismo de rocas y minerales, así como también del magnetismo hiperfino. En los capítulos 3 y 4 se estudian los suelos totales de Bahía Blanca y Misiones respectivamente, donde se explica la implementación de la espectroscopía Mössbauer en estos suelos y se detallan los resultados obtenidos. Los capítulo 5 y 6 tratan sobre las fracciones magnéticas de los suelos de Bahía Blanca y Misiones respectivamente. Finalmente se dan las conclusiones de esta tesis.

Capítulo 1

EL EFECTO MÖSSBAUER

INTRODUCCIÓN

La absorción resonante de rayos γ libre de retroceso fue descubierta por R.L. Mössbauer en 1957. Se dará una explicación básica de la técnica y de los aspectos de la misma que conciernen a esta tesis, y la descripción del arreglo experimental usado en los experimentos. Mayores detalles de la teoría se encuentran en la bibliografía especializada [Greenwood and Gibb, Wertheim, Saragovi, etc]. La implementación al estudio de los suelos argentinos se puede ver en los capítulos 3 y 4.

TEORÍA

Un núcleo radioactivo decae emitiendo radiación γ . Otro núcleo idéntico puede absorber esa radiación si se encuentra en un estado energético que lo permita como se muestra en la Figura 1.

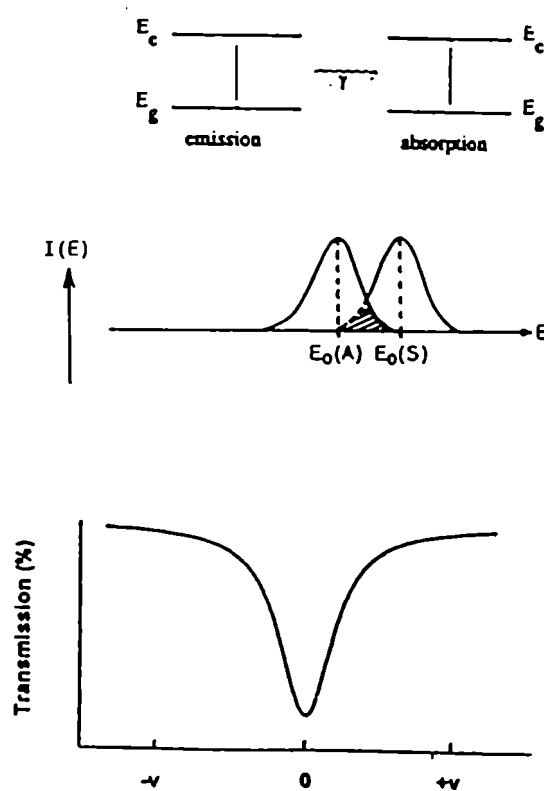


Figura 1
Representación esquemática del proceso de resonancia.

En el caso de un estado excitado de vida media τ , la energía no tiene un único valor, sino un rango ΔE , que está relacionado con la incerteza en el tiempo Δt por el principio de incertidumbre de Heisenberg. :

$$\Delta E \Delta t \geq h/2 \pi$$

F 1

La distribución de la energía de radiación γ se describe con una función lorentziana, llamada de Breit- Wigner:

$$I(E) = \text{const.} \left(\frac{\Gamma}{2\pi} \right) \left[\frac{1}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \right]$$

F 2

donde Γ es el ancho de la distribución a media altura y E_0 es la energía de la transición más probable. Para Fe^{57} , $\tau = 1.47 \cdot 10^{-7}$ s, y el ancho de línea es $4.55 \cdot 10^{-9}$ eV.

Un núcleo libre excitado que emite un fotón con energía $E_0 = E_e - E_g$, por conservación del impulso, pierde una energía de retroceso E_r . La energía de retroceso E_r hará que la energía del fotón emitido sea menor que la energía que el fotón absorbido E_i con lo que no se produce la resonancia. La energía de retroceso está dada por la expresión:

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$$

F 3

donde $E_\gamma = E_0 - E_r$ es la energía del rayo γ emitido por el núcleo excitado. Dado que E_r es pequeño se puede suponer $E_\gamma \approx E_0$ con lo cual:

$$E_r = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$

F 4

La energía del rayo γ para excitar el núcleo absorbente es entonces:

$$E_\gamma = E_0 - E_r$$

F 5

En consecuencia, para producir una absorción resonante es necesaria una energía:

$$E_{\gamma} = E_0 + E_r$$

F 6

Para Fe^{57} se puede calcular que $E_r = 1.9510^{-3}$ eV, valor que excede en varios órdenes de magnitud al ancho de línea Γ con lo cual no existe absorción resonante. Como se muestra en la Figura 2, las líneas de absorción y de emisión no se solapan.

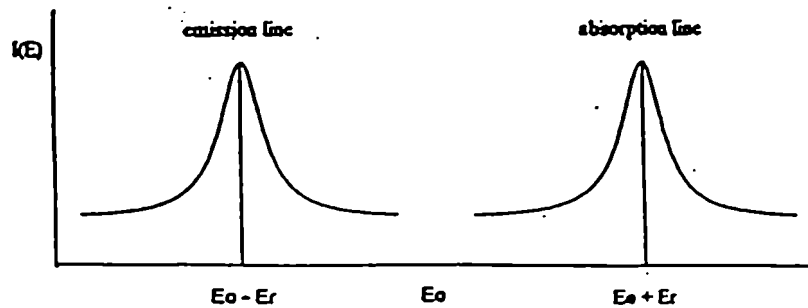


Figura 2

Distribuciones de energía de emisión y absorción para un rayo γ de energía E_0 y energía de retroceso E_r .

En la discusión precedente se supuso que tanto el núcleo emisor como el absorbente estaban en reposo. Si consideramos también el movimiento térmico de los núcleos, que introduce un ensanchamiento de las líneas de emisión y absorción por efecto Doppler, se puede calcular que la energía de ensanchamiento para el caso de movimiento térmico al azar de átomos libres viene dada por:

$$E_d = (3E_r k_B T)^{1/2}$$

F 7

En el caso de Fe^{57} y tomando $k_B T(300\text{K}) = 2.5810^{-2}$ eV, resulta $E_d = 1.4 \cdot 10^{-2}$ eV. Estos valores producen un solapamiento parcial de las líneas de emisión y absorción, por lo que la resonancia puede ser observada. El efecto de resonancia debería aumentar con la temperatura.

En el contexto de la teoría clásica precedente, al bajar la temperatura el efecto de resonancia debería disminuir, dado que la energía Doppler debida al movimiento térmico disminuye al bajar la temperatura y esto ocasionaría una disminución del solapamiento de las líneas de emisión y absorción. Por el contrario, R.L. Mössbauer encontró que el efecto aumentaba al disminuir la temperatura. Lo explicó cuánticamente, postulando que una fracción f de los

fotones son emitidos sin retroceso. Si se usa el modelo de Debye para vibraciones de la red resulta la expresión siguiente para f , también llamado factor de Lamb- Mössbauer:

$$f = \exp \left[\frac{-6 E_R}{k_B \Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_M/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right\} \right]$$

F 8

De la fórmula se puede ver que: 1) f se incrementa cuando la temperatura disminuye; 2) f se incrementa cuando la energía de retroceso disminuye, es decir para energías de E_r bajas; 3) f se incrementa cuando la temperatura de Debye Θ_D aumenta. Θ_D puede ser considerado una medida de la intensidad de la ligadura entre el átomo Mössbauer y la red. De este modo la espectroscopía Mossbauer es la absorción resonante libre de retroceso de radiación γ por un núcleo absorbente.

Para seleccionar el núcleo Mössbauer se debe tener en cuenta que la energía de retroceso no debe ser mayor que la de enlace químico (1- 10 eV). Los argumentos mencionados acotan la energía de radiación a valores bajos para que sea posible el efecto Mössbauer. Ello significa que no en todos los núcleos es factible que se produzca el efecto Mössbauer. Uno de ellos es el Fe^{57} , que es muy usado por ser un elemento muy abundante en la naturaleza y de mucho interés en distintos ámbitos tanto de la ciencia como de la industria. En el caso del Fe^{57} se usa el rayo γ proveniente del decaimiento M1 de 14.4 keV, con $l_e=3/2^-$ a $l_f=1/2^-$ (donde l es el número cuántico de espín nuclear para el estado excitado y fundamental, respectivamente). El esquema de decaimiento parte del Co^{57} como se aprecia en la Figura 3.

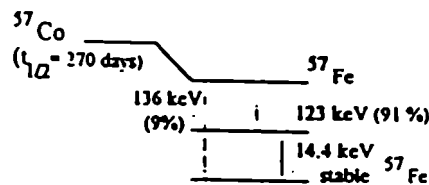


Figura 3

Esquema de decaimiento del Fe^{57} . γ_M es la transición Mössbauer.

INTERACCIONES HIPERFINAS

Los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del átomo y por las cargas vecinas. El núcleo Mössbauer además de estar cargado positivamente tiene un momento nuclear que interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno, produciendo alteraciones de los niveles nucleares. Estas perturbaciones son llamadas "interacciones hiperfinas". Estas interacciones tienen un ancho de unos 10^{-8} eV que puede ser detectado por la espectroscopía Mössbauer por ser una técnica de gran sensibilidad en energías. Las interacciones consideradas para la espectroscopía Mössbauer son tres:

- 1) La interacción electrostática entre los orbitales s en el núcleo y la carga nuclear, llamado "corrimiento isomérico" (δ).
- 2) La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento nuclear cuadrupolar, descrita por el llamado "corrimiento cuadrupolar" (2ε) o por el "desdoblamiento cuadrupolar" (ΔE_Q).
- 3) La interacción magnética entre el entorno magnético y el momento magnético nuclear, llamado "campo hiperfino" (H_{hf}).

Corrimiento Isomérico

El corrimiento isomérico resulta de la interacción electrostática entre la carga nuclear, que se encuentra dentro de un volumen finito, y la densidad de carga electrónica dentro de la región nuclear. Los electrones s tienen probabilidad de estar dentro del núcleo distinta de cero y de pasar allí una fracción de tiempo t . Estas interacciones electrostáticas provocan un corrimiento de los niveles nucleares. El corrimiento es diferente para los estados fundamental y excitados (efectos de forma y volumen) y para el caso de la fuente o el absorbente (distintas densidades de electrones s). El resultado neto es un corrimiento total dado por $\delta = \delta_a - \delta_s$ (Figura 4). Para un núcleo esférico uniformemente cargado de radio R , y con una densidad de electrones s constante dada por $|\phi(0)_s|^2$, se puede mostrar que:

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \left\{ |\phi(0)_a|^2 - |\phi(0)_s|^2 \right\} (R_e^2 - R_f^2)$$

F 9

donde Ze es la carga nuclear, $|\phi(0)_a|^2$ y $|\phi(0)_s|^2$ son las densidades de electrones s en el absorbente y en la fuente, y R_e y R_f son los radios nucleares en el núcleo para los estados excitado y fundamental respectivamente.

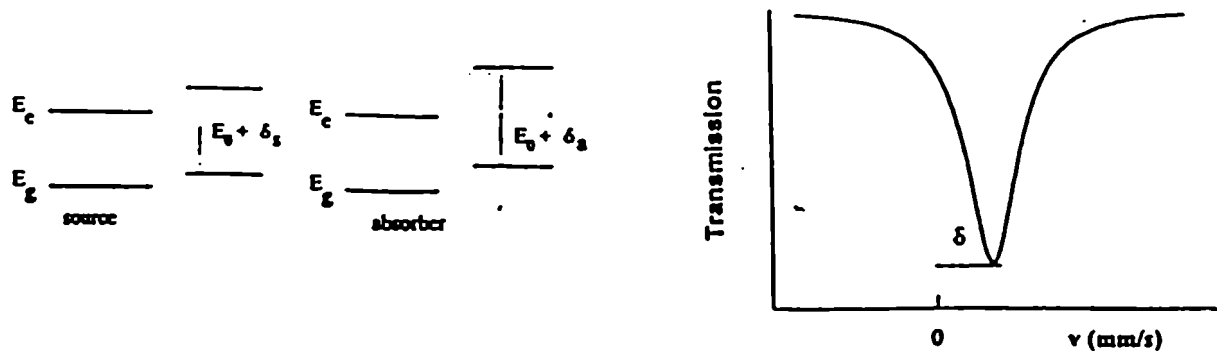


Figura 4

Niveles nucleares para la fuente y el absorbente. El espectro Mössbauer muestra el desplazamiento del pico de absorción debido al corrimiento isomérico.

Aunque solo los cambios en la densidad de electrones *s* afectan el corrimiento isomérico, la adición o remoción de electrones *p* y *d* causa también variaciones de δ . Esto es debido a los efectos del apantallamiento que estos electrones ejercen sobre los electrones *s*. Por ejemplo para el Fe, la configuración $3s^2 d^5$ (Fe^{3+}) tiene una densidad de electrones *s* en el núcleo mayor que la configuración $3s^2 d^6$ (Fe^{2+}), y esto se refleja en un menor corrimiento isomérico para los compuestos con Fe^{3+} que para los de Fe^{2+} ($R_e < R_f$).

Interacción Cuadrupolar Eléctrica

Los estados nucleares con número cuántico de espín $I > 1/2$ corresponden a distribuciones de carga no esféricas. La interacción de un campo eléctrico no cúbico con esta densidad no esférica de carga nuclear resulta en un desdoblamiento de los niveles de energía nucleares. Así el estado fundamental con $I = 1/2$ (esférico) no sufre desdoblamiento.

El desdoblamiento ΔE_Q , junto con el espectro Mössbauer que resulta, se muestran en la Figura 5 para el caso de Fe.

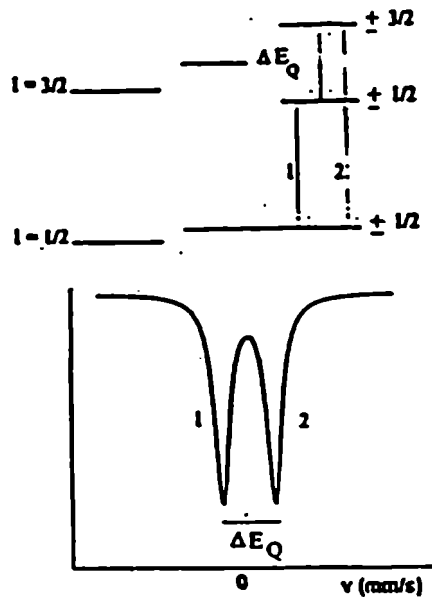


Figura 5

Desdoblamiento de los niveles nucleares de Fe^{57} debido a la interacción cuadrupolar y desplazamiento del cero del eje de velocidad debido al corrimiento isomérico. El espectro Mössbauer muestra el desdoblamiento cuadrupolar resultante.

La energía de los niveles excitados es este caso:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)] \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}$$

F 10

en donde Q es el momento cuadrupolar del núcleo, V_{zz} es la componente z del gradiente de campo eléctrico, m_l es el número cuántico de espín nuclear que cumple la regla de selección ($m_l = \pm 1, \pm 1+1, \dots$) y η es el parámetro de asimetría definido por

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$$

F 11

donde V_{xx} , V_{yy} y V_{zz} son las componentes diagonales del gradiente de campo eléctrico. Estas componentes cumplen con $[V_{zz}] > [V_{yy}] > [V_{xx}]$. La ecuación de Laplace requiere que la traza sea nula, es decir, $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, y en consecuencia para determinar completamente el gradiente de campo eléctrico solo son necesarios dos parámetros: V_{zz} y η . En el caso de simetría axial es $\eta = 0$.

En el caso del Fe el desdoblamiento cuadrupolar se puede calcular evaluando la diferencia de energías entre los estados degenerados $|3/2, \pm 3/2\rangle$ y $|3/2, \pm 1/2\rangle$, es decir, $E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2)$ (ver Figura 5). El desdoblamiento cuadrupolar queda como:

$$\Delta E_Q = \frac{eQ V_{zz}}{2} \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}$$

F 12

El gradiente de campo eléctrico tiene tres contribuciones:

$$V_{ZZ} = V_{ZZ_{\text{carozo}}} + V_{ZZ_{\text{val}}} + V_{ZZ_{\text{red}}}$$

F 13

debidas a los electrones del carozo, los electrones de valencia y las cargas externas ligantes respectivamente. En principio los electrones del carozo, que tendrían una distribución esférica de carga, no darían contribución a V_{zz} . Sin embargo, existen efectos de polarización que causan una distorsión de su distribución de carga, y la expresión final resulta ser:

$$V_{ZZ} = (1-R) V_{ZZ_{\text{val}}} + (1-\gamma_-) V_{ZZ_{\text{red}}}$$

F 14

con R y γ_- , los factores de Sternheimer de apantallamiento y antiapantallamiento respectivamente.

Interacciones Magnéticas Hiperfinas

La interacción del momento dipolar magnético nuclear μ con el campo magnético H_{hf} que actúa en el núcleo produce un desdoblamiento del estado nuclear con espín I en $2I+1$ subniveles con energías:

$$E_m = -g_N \beta_N H_{hf} m_I$$

F 15

en donde g_N es el factor nuclear de Landé y β_N es el magnetón de Bohr. H_{hf} es el llamado campo magnético hiperfino en el núcleo.

En la Figura 6 se muestra el caso de Fe donde además está incluida la interacción cuadrupolar que será discutida en el próximo apartado. En dicha figura se muestra el espectro Mössbauer resultante. Las transiciones más importantes para el caso de Fe son las dipolares magnéticas. Solo seis transiciones son permitidas por las reglas de selección para transiciones magnéticas dipolares, es decir, aquellas que cumplen con $\Delta l=1$ y $\Delta m=0, \pm 1$.

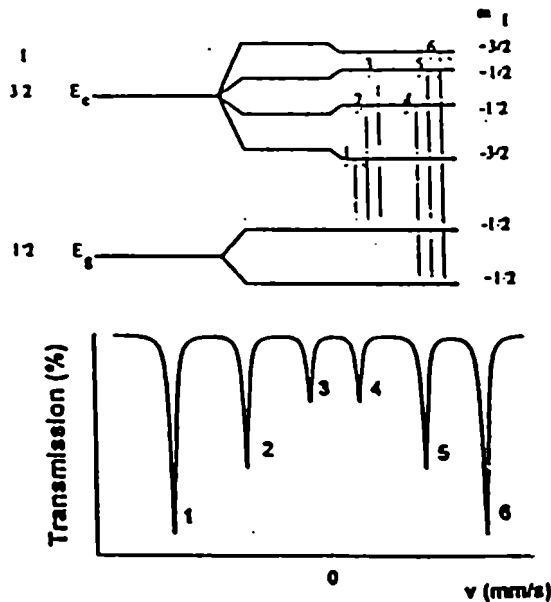


Figura 6

Esquema de niveles de energía para las interacciones cuadrupolar y magnéticas combinadas en Fe^{57} y el espectro Mössbauer resultante.

Existen varias contribuciones al campo magnético hiperfino interno del núcleo, de las cuales las más importantes son:

1) el término de contacto de Fermi H^c , que surge de una densidad de electrones s neta de espín hacia arriba o de espín hacia abajo, como consecuencia de la polarización de espín de las capas llenas internas s por la capas exteriores parcialmente llenas y polarizadas en espín.

2) una contribución H^L del movimiento orbital de los electrones de valencia con número cuántico de momento orbital total L.

3) una contribución H^d , llamada de campo dipolar de espín, que surge del espín electrónico del átomo en consideración.

Interacciones Hiperfinas Magnéticas Y Electricas Combinadas

Frecuentemente se puede considerar a la interacción cuadrupolar eléctrica como una pequeña perturbación de la interacción dipolar magnética, y en este caso la energía de los subniveles está dada por la expresión (para simetría axial):

$$E = -g_N \beta_N H_{hf} m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \left[\frac{eQV_{zz}}{8} \frac{3\cos^2 \varphi - 1}{2} \right]$$

F 16

donde φ es el ángulo entre la dirección del campo magnético hiperfino y el eje principal del gradiente de campo eléctrico. El término entre corchetes es el corrimiento cuadrupolar,

$$2\varepsilon_Q = \frac{eV_{zz} Q}{8} \frac{3\cos^2 \varphi - 1}{2} = \Delta E_Q \frac{3\cos^2 \varphi - 1}{2}$$

F 17

de donde se puede calcular el desdoblamiento cuadrupolar ΔE_Q . El espectro Mössbauer resultante para el caso de Fe se puede ver en la Figura 6.

INTENSIDADES RELATIVAS DE LAS LINEAS DE RESONANCIA

Las probabilidades de transición vienen dadas por dos términos: uno angular y otro que depende de los coeficientes de Clebsch- Gordan de la transición.

Como se muestra en la fórmula 18 para el caso de transiciones dipolares M1 producen como resultado intensidades de línea diferentes para cada par picos (1 y 6, 2 y 5, y 3 y 4). Para muestras policristalinas con dominios uniformemente distribuidos, la razón de intensidades de las seis líneas es 3: 2: 1: 1: 2: 3 (ver Figura 6).

$$P(m_{l,f} \rightarrow m_{l,e}) \approx \begin{cases} 3/4(1 + \cos^2 \alpha) & (\text{lineas 1 y 6}) \\ \sin^2 \alpha & (\text{lineas 2 y 5}) \\ 1/4(1 + \cos^2 \alpha) & (\text{lineas 3 y 4}) \end{cases}$$

F 18

donde α es el ángulo entre el campo hiperfino y la dirección de propagación de los rayos γ .

Para el caso de desdoblamiento cuadrupolar en transiciones dipolares M1 se tiene que:

$$P(m_{l,f} \rightarrow m_{l,e}) \approx \begin{cases} 2 + 3 \sin^2 \alpha & (\text{linea 1}) \\ 3(1 + \cos^2 \alpha) & (\text{linea 2}) \end{cases}$$

F 19

y en el caso de muestras policristalinas la relación de intensidades es 1:1.

FENÓMENOS DE RELAJACIÓN

Un material puede ser considerado magnético si las fluctuaciones del momento magnético son suficientemente lentas en comparación con la escala de tiempos de la medición, es decir que el valor del momento magnético en el tiempo de medición tiene un valor promedio distinto de cero. Para la espectroscopía Mössbauer ese tiempo de medición es el tiempo de precesión del espín nuclear τ_L en el campo magnético local y es del orden de 10^{-8} s para el caso de Fe^{57} . Para una sustancia paramagnética las fluctuaciones del momento magnético son muy rápidas y el promedio temporal del campo hiperfino durante el período τ_L es cero. El espectro Mössbauer observado será un doblete o un singulete. Para una sustancia magnéticamente ordenada como ferro-, ferri- o antiferromagnética debajo de la temperatura de ordenamiento, la relajación es muy lenta y se verá un espectro magnéticamente desdoblado. Si el tiempo de relajación es del orden de τ_L se observa un espectro llamado de relajación donde las líneas de absorción serán lorentzianas pero muy ensanchadas, y dependiendo del valor del tiempo de relajación puede ocurrir el colapso del espectro magnético.

El superparamagnetismo de las partículas pequeñas es un caso particular de relajación que se discutirá en relación al comportamiento magnético de minerales en el próximo capítulo. El material se comporta paramagnéticamente a temperaturas en las cuales debería ser magnético y como consecuencia en un rango muy amplio de temperatura el espectro es un doblete o singulete según exista o no desdoblamiento cuadrupolar.

CÁLCULO DE ÁREAS

Para el análisis cuantitativo de componentes a partir de los espectros Mössbauer se usan las áreas de absorción de cada subespectro. Las áreas son independientes de la forma de línea de la fuente y de la resolución de velocidad del instrumental y saturan menos rápidamente con el incremento de los espesores del absorbente que la profundidad de la absorción. El tratamiento analítico del cálculo de áreas puede encontrarse en el artículo de G.Lang 1964.

Para el caso de un absorbente delgado, es decir con pocos átomos de Fe/cm² [Long et al 1983], donde la forma de línea se puede aproximar por una lorentziana, el área del espectro experimental *i* es:

$$A_i = f_i \pi \Gamma_i L(t_i)/2$$

F 20

donde $L(t_i)$ es proporcional a la función lorentziana y t_i es el espesor del absorbente (grs/cm²) dado por:

$$t_i = n \sigma_0 f_i.$$

F 21

donde σ_0 es la sección eficaz y n es la concentración. Existen varias fórmulas aproximadas de A en función de t_i para distintos rangos de valores de t_i . Suponiendo que se pueda aproximar a primer orden quedándonos solo con el término lineal en t_i es posible establecer la proporcionalidad de áreas entre dos compuestos 1 y 2:

$$A_1 / A_2 = n_1 f_1 / n_2 f_2$$

F 22

Si conocemos los f_i entonces las concentraciones pueden ser determinadas. Por otro lado, para minerales se tiene que los valores de f_i para los distintos compuestos a bajas temperaturas se toman muy cercanos por lo que es una buena aproximación tomar:

$$A_1 / A_2 = n_1 / n_2$$

F 23

Para una correcta determinación de las áreas se deben evitar los efectos de textura que cambian las intensidades relativas de los picos de absorción [Ericsson y Wappling 1976]. Mayores detalles se dan en el capítulo 3.

INSTRUMENTACIÓN

En la Figura 7 se muestra en un diagrama de bloques el arreglo experimental de transmisión usado en los experimentos de esta tesis. Consiste de una fuente radioactiva montada sobre un vibrador de velocidad controlable,

un detector de radiación y con su correspondiente equipo de amplificación y un discriminador de radiación, y un multiescalímetro para adquirir los datos.

Para obtener la línea de absorción es necesario poder variar la energía de emisión. Esto se logra por medio del efecto Doppler. Para alterar la energía de emisión, la fuente radiactiva vibra impulsada con una función de onda dada por el generador de función. Usualmente se usa una forma de onda de aceleración constante que resulta en una función de velocidad de forma triangular en función del tiempo. Las velocidades relativas son del orden de mm/s, suficientes para compensar las perturbaciones del entorno.

Comunmente se usan detectores proporcionales cuya eficiencia alrededor de 14.4 keV es satisfactoria. El discriminador está calibrado para registrar solo la radiación alrededor de 14.4 keV. Sin embargo parte de la radiación de alta energía interactúa con la muestra produciendo radiación ionizante y es registrada en el espectro Mössbauer como parte del fondo.

En el multiescalímetro se divide el rango de velocidad en intervalos Δv y se registra la radiación no resonante para cada intervalo Δv . Se debe mencionar que el espectro Mössbauer registrado aparece junto con su imagen especular (una vez cuando el vibrador va hacia la fuente y otra cuando vuelve) y en el caso de una onda de velocidad de forma triangular, el espectro aparece sobre una línea de base parabólica. Esto se debe a que la intensidad varía con la distancia al detector, y ésta última está determinada por el movimiento del vibrador. Este efecto es llamado "efecto geométrico". El espectro debe ser "doblado", es decir, se deben sumar los espectros de "ida" y "vuelta" para obtener un espectro único cuya línea de base sea recta.

La velocidad del vibrador es calibrada usando los valores de velocidad para las posiciones de los picos de una folia de Fe metálico.

Para las mediciones a baja temperatura se usó un crióstato de ciclo cerrado de helio (15K).

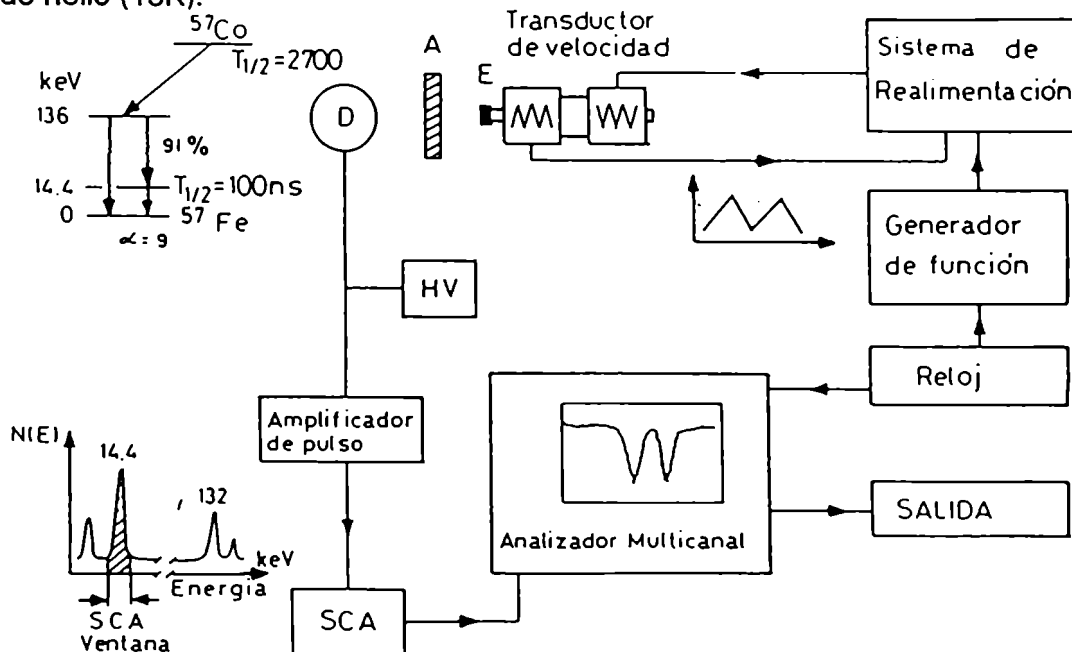


Figura 7

Diagrama de bloques del arreglo experimental para espectroscopía Mössbauer.

AJUSTE DE LOS ESPECTROS

La información del espectro Mössbauer debe ser extraída calculando los parámetros hiperfinos al deconvolucionar el espectro. Se realiza un análisis numérico donde se propone un modelo y se van iterando los parámetros hasta obtener un buen ajuste de los datos experimentales. Una medida de la bondad del ajuste está dada por el valor de χ^2 . El método consiste en minimizar χ^2 . Existen diversos algoritmos para este fin.

Cada sitio cristalino está caracterizado por los valores únicos de los parámetros y la suma de todos los sitios iguales dará origen a un subspectro descrito por los valores de dichos parámetros. Cuando la muestra presenta un grado de cristalización variable y/o sustituciones, los valores de los parámetros hiperfinos no son únicos sino que cubren un cierto rango de valores y por lo tanto el ajuste por un subspectro único para dicho compuesto no es satisfactorio. En tal caso es más conveniente el uso de programas que aplican distribuciones de valores de los parámetros.

Por otro lado en estos programas, tanto de sitios cristalinos como de distribuciones, el número de parámetros que es posible ajustar es un número no muy grande lo cual pone limitaciones prácticas respecto al modelo de ajuste propuesto.

Capítulo 2

MAGNETISMO DE ROCAS Y MINERALES

Para entender el magnetismo de los minerales primero se debe comprender el comportamiento de los iones aislados e interactuantes. A nivel atómico, el momento dipolar magnético de un ión libre se divide en dos partes: el momento dipolar orbital asociado al movimiento de las cargas eléctricas alrededor del núcleo y el momento de espín debido a los electrones desapareados. Los materiales con momentos magnéticos permanentes se llaman paramagnéticos y los que no los tienen, diamagnéticos. Si los momentos magnéticos permanentes interactúan colectivamente para producir un orden magnético de largo alcance puede aparecer una magnetización espontánea. Estos materiales se llaman ferromagnéticos o ferrimagnéticos según el tipo de ordenamiento. En los antiferromagnéticos existe orden de largo alcance pero la magnetización espontánea es nula como ya se explicará.

En lo que sigue se dará un breve resumen del magnetismo de los minerales, que de ninguna manera pretende ser un tratamiento exhaustivo (ver Eyre 1994, Coey 1988). Se describirá también la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de los minerales con Fe más comunes. Se incluye brevemente el comportamiento magnético hiperfino y los valores de los parámetros hiperfinos para dichos minerales.

DIAMAGNETISMO

Los materiales que exhiben una magnetización opuesta al campo aplicado son llamados diamagnéticos. Los átomos o iones que contienen electrones apareados no presentan un momento magnético permanente. Pero ante un campo magnético aplicado, esos electrones precesionan originando un campo magnético opuesto al campo magnético aplicado. Todos los materiales exhiben este comportamiento diamagnético, aunque en general es muy débil comparado con otros fenómenos magnéticos.

PARAMAGNETISMO

Los átomos o iones pueden exhibir un momento magnético permanente. Bajo la influencia de un campo aplicado esos momentos tenderán a alinearse en la dirección del campo, dependiendo de la intensidad del campo y de la temperatura. Estos materiales son llamados en general paramagnéticos. Como ejemplo se detalla el comportamiento para el Fe^{3+} y para el Fe^{2+} .

Para Fe^{3+} , con 5 electrones orbitales d con distribución de carga de simetría esférica, resulta $S=5/2$ y $L=0$. Existen $2S+1=6$ estados posibles cuyas energías de Zeeman en un campo aplicado H están dadas por:

$$U = \pm \mu_B g m_l H$$

donde m_l es el momento angular con valores entre $-S$ y $+S$, μ_B es el magnetón de Bohr y g es el factor giromagnético de los electrones(≈ 2.0).

La magnetización M es la suma de cada uno de los estados posibles pesados por sus respectivas poblaciones estadísticas, y es proporcional a la función de Brillouin $B_J(x)$:

$$M = N \mu_B g J B_J(x)$$

F2

donde:

$$x = \frac{\mu_B g J H}{k_B T}$$

F3

N es el número total de momentos magnéticos dipolares por unidad de volumen y J es el momento angular de espín. La función de Brillouin tiende a un valor constante a medida que se aumenta el campo magnético aplicado, que resulta en un valor de la magnetización llamado de " saturación" .

Para campos aplicados pequeños y/o altas temperaturas (para los campos magnéticos disponibles habitualmente en el laboratorio, 295K es una temperatura alta) , es decir $x \ll 1$, la susceptibilidad magnética viene dada por:

$$\chi = M / H = \frac{N \mu_B g \mu_B^2 p^2}{3 k_B T} = C / T$$

F4

donde $p = g \sqrt{J(J+1)}$ y $C = \frac{N \mu_0 \mu_B^2 p^2}{3 k_B}$ es llamada constante de Curie.

El caso del Fe^{2+} de alto espín es más complicado. En el caso del ión libre la configuración electrónica $3d^6$ tiene un electrón extra con espín opuesto a los cinco electrones restantes que forman la capa semillena. El número cuántico de espín resulta $S=2$ y el momento neto orbital $L=2$. El acoplamiento espín -órbita liga L y S a través de $J=L+S=4$. En general, cuando el ión se encuentra en un sólido es necesario considerar la interacción del ión con el campo electrostático

creado por otros iones en el cristal. La solución exacta de la magnetización y de la susceptibilidad del Fe^{2+} requiere la solución del hamiltoniano dado por F 5:

$$H=H_{cc} +H_{so} +H_z$$

F5

donde H_{cc} es el término debido al campo cristalino, H_{so} es debido a la interacción espín -órbita y H_z es el término de Zeeman. Para Fe^{2+} donde $H_{cc} \gg H_{so}$, el efecto inmediato será que el momento angular orbital se anula y que aparezcan términos anisotrópicos. Cabe mencionar que para el Fe^{3+} , el término de campo cristalino y el de espín -órbita son despreciables porque la capa $3d^5$ tiene $L=0$, quedando sólo el término de Zeeman.

INTERACCIONES DE INTERCAMBIO Y SUPERINTERCAMBIO.

Ya se mencionó que en algunos casos los momentos magnéticos de los iones de una red cristalina pueden interactuar dando lugar a un ordenamiento magnético de los momentos. Según el principio de Pauli, dos electrones en el mismo orbital deberían tener espines opuestos. Por otro lado la regla de Hund de la multiplicidad de espín establece que los orbitales atómicos se ocupan de forma tal que se maximiza el espín total. Como consecuencia de estas reglas, los orbitales solapados influyen en la orientación de los momentos magnéticos vecinos, llevando a un orden de largo alcance. Para el caso de Fe^{3+} se puede ver un esquema en la Figura 1. Este fenómeno se llama *interacción de intercambio* y puede producir magnetizaciones macroscópicas muy grandes.

En el caso de los óxidos de los minerales, el intercambio entre cationes vecinos a menudo tiene lugar por medio de la interacción del electron orbital del ión de oxígeno intermedio. Este tipo de interacción es llamado de *superintercambio* (ver la Figura 2 para el Fe^{3+}). El superintercambio es definido negativo cuando los momentos magnéticos vecinos son antiparalelos. En este caso se forman dos subredes magnéticas antiparalelas.

La interacción entre iones paramagnéticos es dominada por la interacción de superintercambio y el efecto de la interacción se puede modelar por un campo medio H_i , que es proporcional a la magnetización total de la muestra:

$$H_i= \alpha M$$

F6

donde α es una constante.

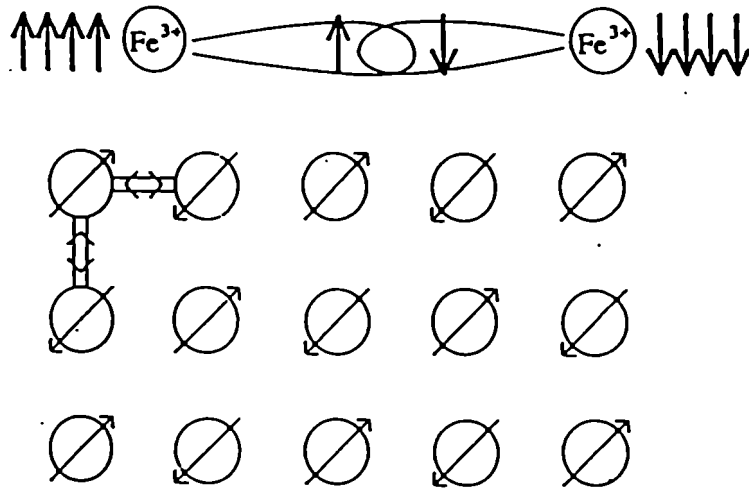


Figura 1
Interacción de intercambio.

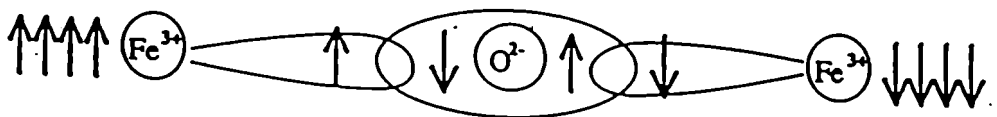


Figura 2
Interacción de superintercambio.

M depende del alineamiento de los momentos magnéticos de los iones paramagnéticos en el campo de interacción H_i , y en presencia de un campo externo H la expresión para la susceptibilidad se puede expresar como

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

donde C es la constante de Curie y $\theta = g^2 \mu_B^2 \alpha S(S+1) / 3k_B$. Esta expresión da el comportamiento de la subred magnética en presencia de un campo aplicado.

Para el caso de iones Fe^{2+} la interacción de superintercambio está muy influenciada por el ángulo y también, al igual que en el caso del Fe^{3+} , por la longitud de la ligadura. Como resultado la expresión para la susceptibilidad dada en la F7 no es válida en el caso del Fe^{2+} .

ORDEN MAGNÉTICO COLECTIVO.

Las interacciones de intercambio y superintercambio influyen en las curvas de susceptibilidad y magnetización de los materiales en el estado paramagnético como se explicó en el apartado anterior. Las mismas interacciones también pueden dar lugar a un ordenamiento magnético espontáneo por debajo de una cierta temperatura crítica. Debajo de dicha temperatura el promedio en el tiempo de las fluctuaciones del espín atómico es distinto de cero. El comportamiento de los materiales magnéticamente ordenados se puede clasificar de acuerdo con la magnitud de la magnetización de la subred y del carácter positivo o negativo de la interacción de intercambio (ver Figura 3). La dependencia de la magnetización de la subred resultante con la temperatura es aproximada con bastante precisión por la función de Brillouin. En los casos donde exista más de una subred magnética, con diferentes orientaciones de espín, la magnetización macroscópica puede ser bastante compleja.

En el ferromagnetismo, el intercambio es positivo, resultando en una magnetización permanente muy grande. En los materiales antiferromagnéticos, el intercambio es negativo, y los momentos de las subredes son iguales y opuestos, resultado una magnetización neta nula. Si el acoplamiento ión-oxígeno-ión no es a 180° , los momentos de las subredes no se cancelan totalmente y un ferromagnetismo débil aparece sobre un eje perpendicular al eje promedio de los espines. Es llamado antiferromagnetismo-inclinado. En el ferrimagnetismo, de nuevo el intercambio es negativo pero los momentos magnéticos de las subredes antiparalelas no son iguales. De este modo aparece una magnetización espontánea grande a lo largo del eje de espín.

Por encima de la temperatura crítica T_c (temperatura de Curie) en los materiales ferrimagnéticos y ferromagnéticos y T_N (temperatura de Neel) en los materiales antiferromagnéticos, el orden de largo alcance se pierde debido a fluctuaciones térmicas y se observa un comportamiento paramagnético.

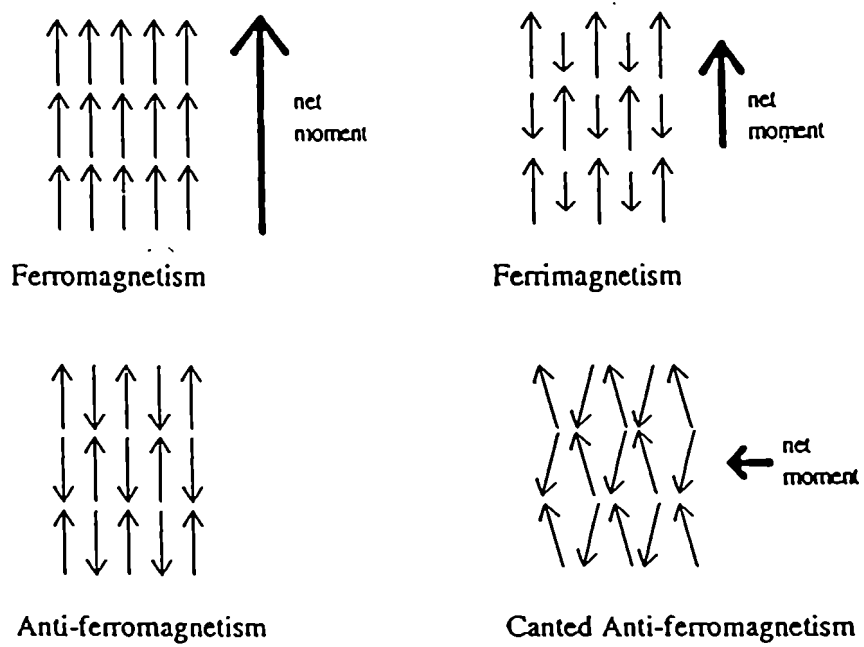


Figura 3
Magnetización espontánea.

SUPERPARAMAGNETISMO

Para granos pequeños la energía térmica puede ser suficiente para permitir fluctuaciones espontáneas del espín aún a temperaturas bajas. En los suelos es frecuente encontrar partículas de compuestos de Fe que por su tamaño pueden presentar un comportamiento superparamagnético por lo que se explicará brevemente este fenómeno.

Cuando la energía térmica de un grano es equivalente a la energía de anisotropía, el momento magnético es libre de rotar. Para una muestra magnetizada que contiene un gran número de tales dominios, la magnetización en ausencia de campo decrece exponencialmente con el tiempo t y está dada por:

$$M = M_0 \exp(-t/\tau)$$

F10

donde M_0 es la magnetización inicial, y τ es la constante de relajación, es decir el tiempo que tarda la magnetización en reducirse a la mitad.

La constante de relajación τ de un grano magnético, con tamaño de grano v , a la temperatura T está dada por la relación:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Kv}{k_B T}\right)$$

F11

donde K es la constante de energía de anisotropía, τ_0 es una constante cuyo valor será entre 10^9 y 10^{13} s, y k_B es la constante de Boltzmann. Para dar una idea de los tamaños de partícula involucrados, por ejemplo, para partículas esféricas con $K=10^{-4} \text{ Jm}^{-3}$ los tiempos de relajación superparamagnéticos que resultan del cálculo en F11 se muestran en la Tabla 1.

Diámetro (nm)	$\Delta/k_B T$	τ (s)
10	2.4	$1.1 \cdot 10^{-8}$
20	19.3	0.2
30	65.0	$2.1 \cdot 10^{19}$

Tabla 1

Tiempos de relajación superparamagnéticos para el caso de una partícula esférica con $K=10^{-4} \text{ Jm}^{-3}$.

Si se baja la temperatura de modo que $k_B T \ll K v$, la energía térmica no será suficiente para que el espín fluctúe y este último quedará "bloqueado" en cualquiera de las configuraciones de más baja energía. Esta temperatura es llamada "temperatura de bloqueo" (T_B).

En aquellos granos donde el tiempo de relajación es significativamente menor que el tiempo de medición, los momentos magnéticos en un campo aplicado bajo, tendrán libertad de rotar y el comportamiento será similar al de un paramagneto. Sin embargo la magnetización es mucho más grande en un grano superparamagnético, debido a las interacciones de superintercambio entre los momentos atómicos en el grano.

Para campos aplicados pequeños y bien debajo de la temperatura de ordenamiento, la magnetización (y por lo tanto también la susceptibilidad) van como $1/T$. A su vez en un campo de saturación, los granos superparamagnéticos muestran un comportamiento con la temperatura similar al del material en volumen, con una pérdida del orden cooperativo de largo alcance a la temperatura de Curie. Debido a la falta de una anisotropía efectiva, los granos superparamagnéticos son extremadamente susceptibles de magnetizarse en campos aplicados pequeños, y por lo tanto su susceptibilidad es muy alta, y no pueden retener magnetizaciones permanentes.

LOS ÓXIDOS DE FE Y MINERALES DE LA ARCILLA.

Magnetismo macroscópico y estructura cristalina

En la Figura 7 se muestra la estructura de la goetita, formada por cadenas dobles de octaedros de $\text{Fe}(\text{O.OH})_8$ ligados por un oxígeno.

La goetita es el más común de los oxi- hidróxidos de Fe. La goetita pura es antiferromagnética a temperatura ambiente con una temperatura de Neel de 400K. Para su formación se requieren condiciones extremadamente hidrotérmicas, por lo cual es raro encontrarla bien cristalizada. Por ejemplo en los suelos, la goetita se encuentra en general como producto de la meteorización de los silicatos de Fe^{+2} . La forma que presenta es de pequeñas agujas, formando conglomerados y pobremente cristalizada. La constante de anisotropía K es del orden de 10^3 Jm^{-3} [Vandenberghe 1991].

La goetita con una sustitución por aluminio de un 30% es paramagnética a temperatura ambiente. Los resultados de la extracción magnética con HGMS (High gradient magnetic extraction) muestran que la goetita con menos contenido de Al es más atraída por el campo magnético aplicado que la goetita pura antiferromagnética.

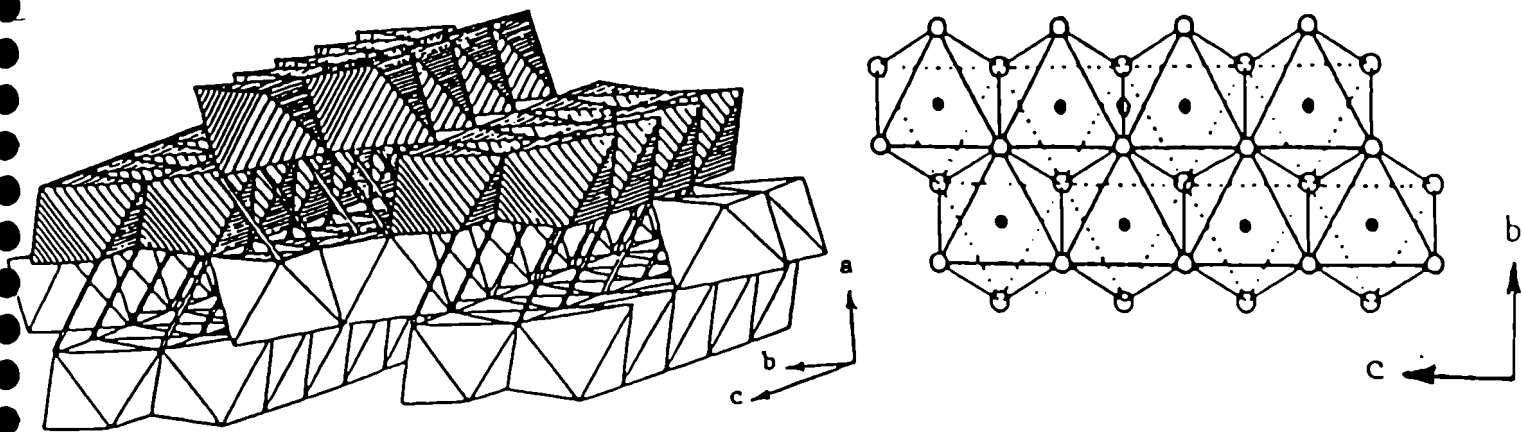


Figura 4
Estructura de la goetita.

Otro hidróxido es la lepidocrocita (γ FeOOH) que tiene un comportamiento antiferromagnético con T_N de 77K. La lepidocrocita está formada por cadenas dobles de octaedros de $\text{Fe}(\text{O.OH})_6$ ligados por un oxígeno como en la goetita. Estas cadenas en la lepidocrocita forman una capa, a diferencia de la goetita.

La hematita tiene una superestructura de oxígenos hexagonal compacta ocupando el Fe^{3+} los sitios con coordinación octaédrica (ver Figura 8).

La hematita tiene una T_c de 955K, por lo cual se presenta en ciertos suelos ordenada magnéticamente a temperatura ambiente. La hematita pura y bien cristalizada presenta una transformación de antiferromagnética (AF) a debilmente ferromagnética (DF) a una temperatura de 265K, conocida como transición de Morin. Esta transición consiste en reorientación a 90 grados de los espines de la dirección [111] al plano basal (perpendicular al [111]) en donde los espines están ligeramente inclinados. La temperatura de la transición es muy sensible a los defectos, las impurezas y a los efectos microcristalinos, disminuyendo su valor. Las fases AF y DF normalmente coexisten en una región de transición.

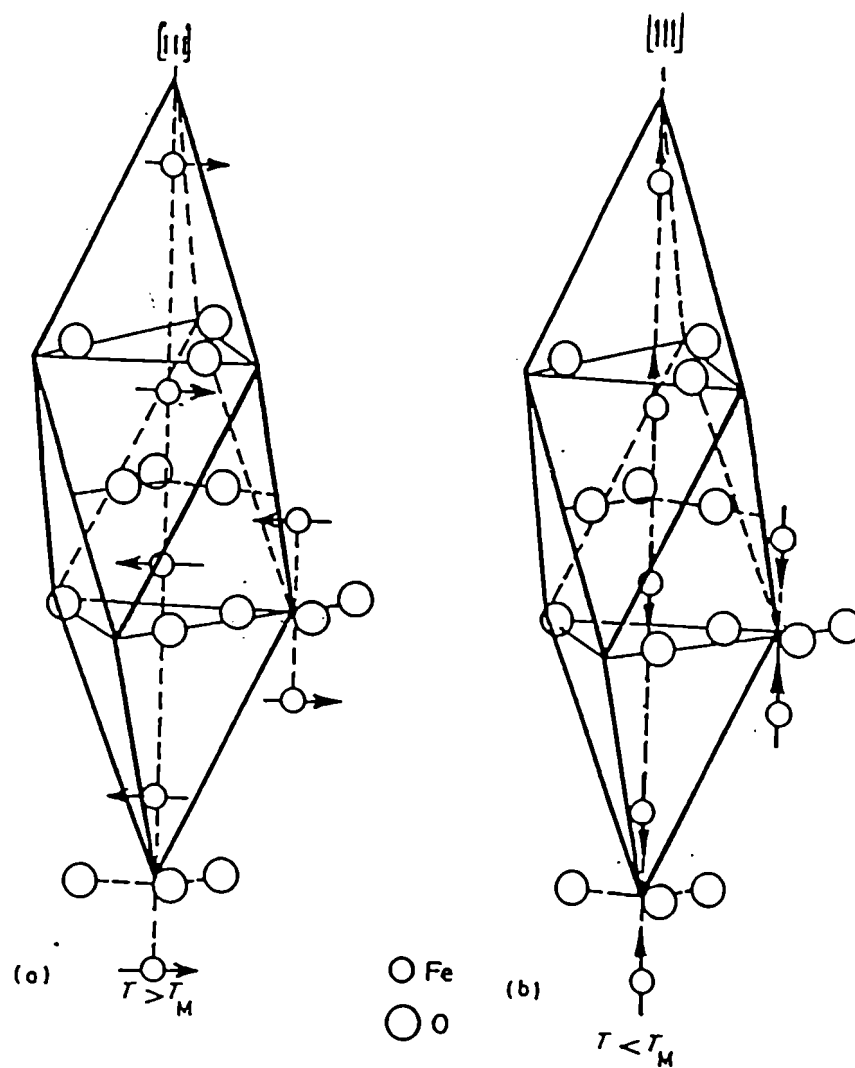


Figura 5
Estructura de la hematita.

La hematita natural se presenta como pequeños cristales con constante de anisotropía K del orden de 10^4 J/m^3 por lo cual la T_B es mayor que en la goetita. La magnetización de saturación σ_s para el caso del material sintético es $< 0.5 \text{ JT}^{-1} \text{ Kg}^{-1}$.

La magnetita y la maghemita tienen ambas estructura de espinelos inversos ferromagnéticas con T_N relativamente altas (850K). La estructura de un espinelo se puede ver en la Figura 6.

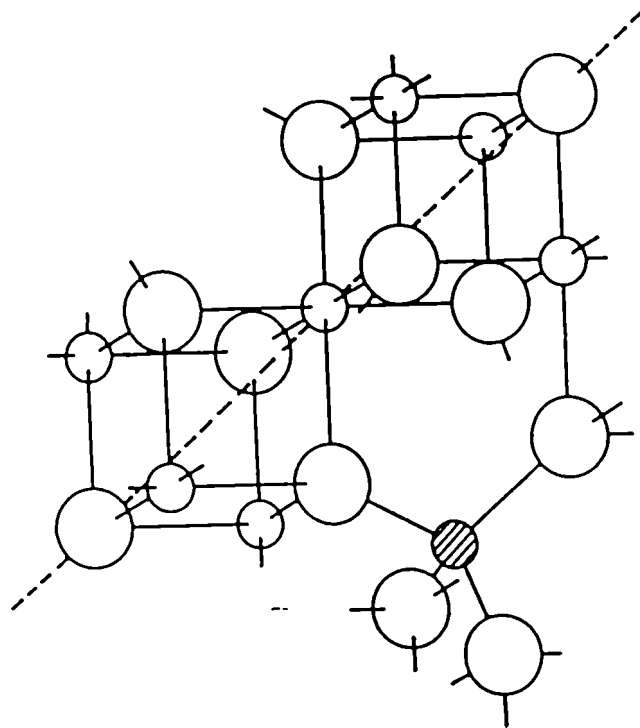


Figura 6

Estructura de un espinelo.

El círculo pequeño sombreado representa cationes en sitios tetraédricos y el círculo pequeño en blanco representa cationes en sitios octaédricos. Los círculos grandes corresponden a oxígenos. La magnetita es un espinelo inverso, en donde el Fe^{3+} ocupa exclusivamente los sitios tetraédricos mientras que los sitios octaédricos son ocupados por Fe^{3+} e Fe^{2+} .

La magnetita tiene una transición de cúbica a ortorrómbica (transición de Verwey) a 118 K. (T_V). Por arriba de T_V , el Fe^{3+} y el Fe^{2+} están distribuidos al azar en los sitios octaédricos, de modo que la conducción electrónica es fácil. El eje fácil por arriba de T_V es el [111], mientras que por debajo de T_V es el [001].

En general la magnetita de los suelos proviene de las rocas y al ser relativamente estable a la meteorización, se presenta con buena cristalinidad. La maghemita es un caso extremo de oxidación de la magnetita. También se encuentra maghemita en suelos donde no hubo rocas lo que sugiere su formación a partir de elementos del suelo mismo (transformación de goetita en la presencia de materia orgánica [4]). Su anisotropía es alta, del orden de 10^5 Jm^{-3} .

Generalmente se presenta asociada a la hematita lo cual dificulta la identificación por espectroscopía Mössbauer. De allí surge la necesidad de separar ambas especies magnéticamente o si la mineralogía no permite separar, al menos poder generar una desigualdad en la concentración de ambas especies. Los valores de magnetización de saturación σ_s para muestras

sintéticas están alrededor de 100 y 70 $\text{JT}^{-1}\text{Kg}^{-1}$ para la magnetita y la maghemita, respectivamente.

En los minerales de la arcilla (entendida como capas de silicatos), los cationes de Fe ocupan en general los sitios octaédricos de las capas. Las arcillas ricas en Fe muestran el máximo de susceptibilidad en el rango del He líquido. Este máximo es generalmente el comienzo del comportamiento antiferromagnético o del congelamiento de spin.

Magnetismo hiperfino

Por medio de la espectroscopía Mössbauer se pueden medir los campos hiperfinos. Por encima de sus respectivas temperaturas de ordenamiento todos los óxidos de Fe son paramagnéticos y sus espectros Mössbauer solo muestran dobletes. Debajo de las temperaturas de ordenamiento, los campos hiperfinos que actúan en el núcleo desdoblan el espectro Mössbauer en sextetos. Las temperaturas de ordenamiento y los campos hiperfinos a las distintas temperaturas son característicos de cada material y pueden ser usados para identificarlos, con algunas reservas que veremos más adelante. En la Tabla 2 se muestran las temperaturas de ordenamiento y los valores de campo hiperfino para los minerales de Fe más comunes.

La Tabla 2 se refiere a minerales puros y bien cristalizados. Se debe recordar que para las partículas de tamaño pequeño, debido al fenómeno de superparamagnetismo, la temperatura de ordenamiento T_B disminuye. También la baja cristalinidad puede provocar que los estados de espín dejen de fluctuar y queden en orientaciones al azar, como en el caso de la ferrihidrita (comportamiento superparamagnético; Coey and Readman 1973). Las imperfecciones cristalinas y las sustituciones químicas también pueden disminuir la temperatura de ordenamiento. La sustitución más común en suelos es del Fe por el Al, y una sustitución, por ejemplo, de 12% o más en goetita da como resultado un espectro Mössbauer paramagnético.

El comportamiento del campo hiperfino es inverso al de la temperatura, ya que se incrementa al disminuir ésta última y gradualmente se aproximan a los valores de saturación al aproximarse a 0K la temperatura.

Mineral	Fórmula	T _N , T _C (K)	Carácter magnético ^a	Campos hiperfinos (T)			ΔE (mm/s)	
				295K	77K	4.2K	295K	Estado magnéticamente ordenado.
Hematita	α- Fe ₂ O ₃	955	df ^b af	51.8	53.5	54.2	-0.20	0.41
Maghemita	γ- Fe ₂ O ₃	^c	fi	49.9 49.9	52.8 52.4	52.8 52.4	0.0	0.01 -0.02
Magnetita	Fe ₃ O ₄	850	fi ^d	49.0 46.0	^g		0.0 0.0	^g
Goetita	α- FeOOH	400	af	38.2	50.0	50.6	-0.28	-0.25
Akageinita	β- FeOOH	295	af ^e	— — —	47.3 46.3 43.7	48.9 47.8 47.3		-0.81 -0.24 -0.02
Lepidocrocita	γ- FeOOH	77	af	—	—	45.8	0.52 1.1	0.02
Ferrihidrita	Fe ₅ HO ₄ •4H ₂ O	^f	sp	—	≤ 45.1	46.5 - 50.0	0.7 a 0.9	-0.02 a -0.1

Tabla 2

Parámetros hiperfinos de los óxidos de Fe más comunes en los suelos [Murad 1990, Vandenberghe 1991].

^afi: ferrimagnético; af: antiferromagnético; df: debilmente ferromagnético; sp: esperomagnético.

^bPor arriba de la transición de Morin (fase debilmente ferromagnética).

^cValores publicados varian entre 743 y 1020 K [Morrish, 1980.]

^dEl espectro consiste de dos componentes discretas por arriba de la transición de Verwey y de varias componentes discretas debajo de dicha transición.

^eEl espectro muestra al menos tres componentes magnéticas discretas.

^fEl ordenamiento magnético completo requiere temperaturas debajo de 77K.

^g Presenta varios valores de campo magnético hiperfino debajo de T_v.

Capítulo 3

ESTUDIO DE MOLISOLES DE BAHÍA BLANCA.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos de Fe de los suelos han sido investigados extensivamente por numerosos autores en diferentes tipos de suelos y con distintos propósitos (Gangas et al 1973; Vandenberghe et al 1986; Kodama et al 1977, Campbell y Schwertmann 1984; Bigham et al 1978, Saragovi et al 1994). Aun así, hay pocos análisis químicos y pocos datos mineralógicos disponibles de la composición de óxidos de Fe en suelos argentinos.

Como grupo los Molisoles combinan una gran fertilidad con una cantidad bastante adecuada de lluvias de tal modo que son probablemente uno de los suelos más fértiles del mundo. El suelo estudiado, un Molisol (Ustol) seco tiene perfiles poco desarrollados (perfiles Ap, A12 y AC) con un espesor de 30 cm y un horizonte cálcico típico C1ca. La presencia de este horizonte cálcico tan cerca de la superficie combinado con períodos de veranos secos le dan al suelo algunas limitaciones y peculiaridades.

En estos suelos los óxidos de Fe son solo un pequeño porcentaje de la muestra que presenta una gran proporción de minerales de Si. La baja cristalinidad hace que las reflexiones de los óxidos de Fe sean anchas y de baja intensidad y muchas veces superpuestas con las reflexiones de gran intensidad de los minerales de silicatos.

Por esta razón, para el estudio de los óxidos y oxi- hidróxidos de Fe se usarán diversas técnicas como disolución química selectiva, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

Es común encontrar que los óxidos de Fe están más concentrados en la fracción arcilla. Sin embargo se ha reportado por ejemplo que para algunos suelos de Brasil [Allan et al 1988, Goulart 1994] los compuestos magnéticos se encuentran mayoritariamente en las fracciones limo y arena. En este caso, dado que la concentración de compuestos Fe es muy pequeña, se estudiarán también las fracciones < 2mm y <50 μm .

En primer lugar se realizó un estudio por técnicas de rutina en el estudio de suelos (químicas y de rayos X) para obtener datos en los que apoyar los resultados de la espectroscopía Mössbauer que es el tema de esta tesis.

MUESTRAS

Se usaron muestras de suelo superficial (0 - 12 cm), del horizonte Ap de un Molisol, suborden: Ustol: Haplustol petrocálcico de Bahía Blanca, Argentina. las muestras fueron secadas al aire, molidas y pasadas por tamices

de 2mm y 50 μ m. La fracción arcilla fue dispersada ultrasónicamente en agua y separada por sedimentación.

En la Tabla 1 se muestra alguna información básica del suelo estudiado.

Parámetro	Valores
pH ^a	7.5
pH ^b	6.3
Materia orgánica (%) ^c	2.9
CEC (cmol _c kg ⁻¹) ^d	30.4
Arena (%) ^e	41.5
Limo grueso (20 - 50 μ m) (%) ^e	14.4
Limo fino (2 - 20 μ m) (%) ^e	15.8
Arcilla (%) ^e	28.3
Área de superficie específica (m ² g ⁻¹) ^f	69.87

Tabla 1

Propiedades físico- químicas del horizonte A_p.

^a Medido en suspensión de agua.

^b Medido en 1 mol L⁻¹ KCl 1:2.5 suelo/solución.

^c Walkey (1946)

^d Bower et al. (1952)

^e Robinson (1922) Método de la pipeta.

^f Carter et al. (1965) Método EGME.

ANÁLISIS QUÍMICO

Las muestras fueron tratadas con los procedimientos de disolución que se describen abajo, produciendo cuatro muestras para cada fracción: la sin tratar (ST), la tratada con oxalato de amonio (OA), la tratada con ditionito-citrato- bicarbonato (DCB) y la tratada con ditionito- etileno- diamino- ácido tetraacético (D-EDTA).

Para extraer los óxidos pobremente cristalizados se realizó un tratamiento de 2 horas con OA en la oscuridad (Schwertmann 1964). Para la disolución de los óxidos cristalinos y oxi-hidróxidos fueron llevadas a cabo 4 extracciones con DCB siguiendo el procedimiento de Mehra and Jackson (1960) y también se realizaron tratamientos con el nuevo agente disolvente D-EDTA de

Rueda et al 1992. Después de cada disolución selectiva los residuos fueron lavados de las sales en exceso y secados al aire.

En todos los extractos se midió el Fe y el Al total fundiendo las muestras en crisoles de platino y luego se midieron los extractos por absorción atómica (Perkin Elmer Model 303). Todos los tratamientos fueron realizados por duplicado o triplicado.

Los resultados químicos para disoluciones totales y selectivas se presentan en la Tabla 2.

Fracción de suelo	Fe _{ox} (%)	Al _{ox} (%)	Fe _{DCB} (%)	Al _{DCB} (%)	Fe _{D-EDTA} (%)	Al _{D-EDTA} (%)	Fe _t (%)	Al _t (%)
< 2 mm	0.248	0.304	0.722	0.153	1.272	0.102	4.200	13.32
< 50 μm	0.484	0.652	0.933	0.379	1.509	0.192	5.147	14.45
< 2 μm	0.566	0.916	1.430	0.472	2.150	0.388	8.530	22.85

Tabla 2

Análisis de la disolución de las fracciones de suelo usadas.

OA: Fe y Al extractable con oxalato expresado como % Fe₂O₃ y Al₂O₃

DCB: Fe and Al extractable con Ditionito-citrato-carbonato- expresado como % Fe₂O₃ y Al₂O₃

D-EDTA: Fe and Al extractable con Ditionito-EDTA expresado como % Fe₂O₃ y Al₂O₃

t : Fe and Al total expresado como % Fe₂O₃ y Al₂O₃

Los contenidos totales de Fe y Al se incrementan a medida que el tamaño de partícula del suelo decrece. No más de un 25 a un 30 % del Fe total está asociado con óxidos y/o oxihidróxidos cristalinos y amorfos. Cantidades importantes de Fe no son solubilizadas por los tratamientos con DCB y D-EDTA. Aparentemente este Fe formaría parte de componentes estructurales de los silicatos o en la entrecapa de los minerales de tipo 2:1.

Los valores para Fe D-EDTA indican que este método es más efectivo que el tradicional con DCB para remover el Fe.

Los valores de Fe OA indican que todas las muestras contienen pocos óxidos de Fe pobremente ordenados. La relación Fe OA/ Fe DCB varía entre 0.34 y 0.52 dando cuenta de la presencia de de óxidos de Fe mejor cristalizados.

Las cantidades de Al extraídas por DCB son ligeramente mayores que las extraídas por D-EDTA.

El Al es extraído en mayor cantidad por el OA que por el DCB o D-EDTA. Estos valores posiblemente pueden ser atribuidos a la facilidad del ácido oxálico para disolver ciertos minerales con orden de corto alcance [Jeanroy 1983; Parfitt y Childs 1988].

La razón molar de Al/ (Al+ Fe) va de 0.11 (en la fracción < 2mm) a 0.22 (en la fracción < 2μm) como se observa de analizar los valores para D-EDTA (Tabla 2). Estos resultados indican que el grado de sustitución por Al es de medio a alto (Cornell y Schwertmann 1996).

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizaron difractogramas de todas las muestras con radiación de Cu- Kα (45kV, 35 mA) en un goniómetro vertical Philips con divergencia de 1°, ranuras receptoras de 0.1 mm y con monocromador. Las muestras fueron

medidas entre 20 y 35 grados usando un paso 2θ de 0.02° y un tiempo de conteo de 2 seg por cada incremento en 2θ .

Además las muestras de fracción arcilla sin tratar (ST) y los residuos después de solvatarlos con glicerol y calcinarlos fueron medidos entre 2 y 30° usando un paso 2θ de 0.01° y un tiempo de conteo de 0.3 seg por incremento en 2θ . Debido a la baja concentración de los compuestos de Fe se emplearon estos tiempos de conteo más largos. Se usó radiación de Cu filtrada con Ni- $K\alpha$ (1.5414 Å) en un goniómetro vertical Philips (36 kV, 18 mA) con 1° de divergencia y sin monocromador. Las muestras que habían sido tratadas con DCB y D-EDTA también fueron solvatadas con glicerol y calcinadas y se tomaron los difractogramas en las mismas condiciones que para la muestra ST.

Debido a la superposición de las reflexiones de los distintos compuestos de Fe entre sí y con otras especies cristalinas presentes en el suelo, particularmente cuarzo y feldespatos es necesario comparar los diagramas de rayos X de las muestras sin tratar con aquellas que han sufrido una disolución selectiva de compuestos de Fe para extraer alguna conclusión. Cuando la muestra contiene bajos contenidos de óxidos la realización de rayos X diferenciales ha probado ser de utilidad en la identificación y análisis cuantitativo de dichos óxidos. La técnica consiste en restar el diagrama de rayos X de la muestra sin tratar de los diagramas de rayos X de las muestras tratadas químicamente con tratamientos selectivos para la disolución de compuestos de Fe. Las intensidades de los diagramas son multiplicadas por un factor que iguala las intensidades del pico de cuarzo con $d=3.34$ Å ya que este mineral no es afectado por los tratamientos químicos. A pesar de haber montado el portamuestras por detrás (back filling), se observó un desplazamiento de la reflexión de 3.34Å del cuarzo que impidió la realización de rayos X diferenciales (DXRD) [Schulze 1981; Campbell y Schwertmann 1984, 1985]. Por esta razón se comparó simultáneamente los diagramas de rayos X de los suelos no tratados con los de los suelos tratados químicamente y de este modo se pudieron identificar algunos compuestos de Fe.

Los difractogramas de las fracciones $<2\text{mm}$, $<50\ \mu\text{m}$ y arcilla sin tratar y tratadas químicamente se muestran en las figuras 1, 2 y 3 respectivamente. En todas las muestras se encontraron grandes cantidades de cuarzo (4.26, 3.34 Å), feldespato de Na (4.05, 3.24, 3.21 Å) e illita (3.34Å).

La hematita y la goetita se pueden identificar en el conjunto de muestras $< 50\ \mu\text{m}$, pero para las muestras de $< 2\ \text{mm}$ solo se encuentra la reflexión de 2.7 Å, correspondiente principalmente a hematita y una fracción minoritaria de la reflexión a goetita. Para el caso de la maghemita-magnetita, a pesar de observar que la reflexión de 2.94 Å muestra un ligero decrecimiento de su intensidad con los tratamientos químicos para extraer Fe, no podemos asegurar su presencia debido a reflexiones superpuestas de las grandes cantidades de feldespatos presentes. Igualmente para el caso de la lepidocrocita, en la muestra $<2\ \text{mm}$ sin tratar químicamente, encontramos la reflexión de 3.29 Å, pero los resultados para otras reflexiones de la lepidocrocita no son concluyentes debido a la superposición o a intensidades relativas incoherentes.

Para la fracción arcilla los diagramas son en general menos claros que los anteriores, sin embargo se pueden obtener reflexiones de goetita y

preparar los portamuestras. En la determinación de tiempo de la molienda se tuvo en cuenta los resultados de Torres Sanchez (1996) que reportan la alteración sufrida por la maghemita debido a una molienda de 10 min. Se probaron distintos tiempos de molienda, hasta 12 min donde el valor de las áreas tiende a un valor constante. Para la obtención de los resultados Mössbauer que están a continuación se usaron las muestras molidas para las fracciones más gruesas. También se trató de mantener idénticas condiciones experimentales al menos para cada fracción [Saragovi y Mijovilovich 1997].

Los espectros fueron ajustados con el programa DIST3E [Vandenberghe] basado en el método de Wivel- Morup y Le Caer. Se emplearon dos distribuciones cuadrupolares (D1 y D2) y dos distribuciones de sextetos (S1 and S2), con el mismo rango de campos para cada temperatura. Se computaron las poblaciones relativas de las cuatro distribuciones para cada muestra. Para cada fracción, las áreas de las muestras tratadas fueron normalizadas al área de la muestra sin tratar. En el análisis de la concentración de Fe, no es necesario conocer los valores de las fracciones libres de retroceso fi dado que estamos considerando la misma muestra bajo distintos tratamientos.

Algunos espectros Mössbauer característicos se muestran en la Figura 6 junto con sus correspondientes distribuciones hiperfinas. Los parámetros ajustados se presentan en la Tabla 3, donde se han indicado los valores de todos los máximos de las distribuciones de campo, en caso de haber más de uno.

	S1			S2			D1		D2	
	H _M	QS	IS	H _M	QS	IS	Q _S _M	IS	Q _S _M	IS
<2mm										
UT	50.4	-0.17	0.30	9,30,46	-0.13	0.37	0.50	0.28	1.9,2.7	1.12
OA	50.3	-0.10	0.26	9,28,46	-0.06	0.32	0.50	0.27	1.9,2.7	1.09
4 DCB	50.2	-0.13	0.25	9,24,46	-0.18	0.28	0.50	0.28	1.9,2.7	1.05
D-EDTA	50.0	-0.25	0.40	8,30,45	-0.24	0.49	0.50	0.38	2.0,2.7	1.25
<50mm										
UT	50.0	-0.23	0.50	8,32,46	-0.11	0.57	0.50	0.45	1.9,2.7	1.30
OA	9,31,35, 50	-0.20	0.48	#	#	#	0.50	0.46	1.9,2.7	1.33
4 DCB	9,30,50	-0.24	0.52	#	#	#	0.40	0.45	2.0,2.7	1.39
D-EDTA	50.0	-0.13	0.44	#	#	#	0.50	0.44	1.9,2.7	1.34
<2μm										
UT	51.0	-0.21	0.41	8,26,47	-0.28	0.38	0.50	0.39	2.2	1.39
OA	51.0	-0.24	0.41	9,28,47	-0.17	0.42	0.45	0.39	2.2	1.42
4 DCB							0.50	0.39	2.6	1.19
D-EDTA							0.50	0.30	1.9,2.2	1.33

Tabla 3

Parámetros Mössbauer a temperatura ambiente.

Los valores de H están en Tesla y QS e IS en mm/s.

Los valores de IS están referidos a los de Fe.

Solo se usó una distribución S (ver el texto).

Los dobletes paramagnéticos D1 y D2 son asignados a los iones de Fe³⁺ e Fe²⁺ en la illita y/o montmorillonite [Coey 1980; Rozenzon et al 1976; Murad and Wagner 1994] respectivamente. Dado que la kaolinita fue identificada

en los DRX, puede haber una contribución de la misma al doblete de Fe^{3+} . También debemos tener en cuenta que el máximo en 0.5mm/s en la distribución cuadrupolar D1 es compatible con la presencia de lepidocrocita y/o ferrihidrita. Al bajar la temperatura no se observa un cambio apreciable en los dobletes por lo cual se descarta la presencia de lepidocrocita y/o ferrihidrita ya que a temperaturas tan bajas deberían mostrar un espectro magnético.

Para clarificar los ajustes se ha separado la contribución magnética en dos componentes, excepto en las muestras tratadas químicamente de la fracción <math> < 50 \mu\text{m}</math> donde fue suficiente un solo sexteto. El subespectro magnético S1 fue asignado a la hematita en fase débilmente ferromagnética. Como permanece en esa fase magnética aún a 15K, se puede inferir que es posible un alto grado de sustitución por Al. Para la distribución más extendida S2, los parámetros sugieren la presencia de varios oxi-hidróxidos como goetita, magnetita y/o maghemita y hematita (ver el Capítulo 2) . De la distribución de campos más chicos (alrededor de 30T) se puede inferir la presencia de goetita y de la distribución de campos más grandes, hematita y maghemita-magnetita (Mh- Mt). Esta última dupla (Mh-Mt) ha sido separada magnéticamente. A medida que baja la temperatura la distribución de campos más altos se toma ligeramente más angosta y tiende a desplazarse hacia valores de campo más altos. Al igual que en el caso de la hematita asignada al sexteto S1, aquí también se infiere un grado alto de sustitución por Al sustentado por una razón Al/ Fe medida de 2.68 y además la presencia de partículas pequeñas, ocasionan que los valores de los parámetros de los distintos minerales se superpongan. Esto impide una clara identificación de los oxi- hidróxidos del análisis de los espectros Mössbauer solamente.

Se realizó un análisis semicuantitativo de los compuestos de Fe considerando las áreas de los subespectros proporcionales a la concentración de Fe, lo cual permite mostrar las tendencias en la eficiencia de los tratamientos químicos de disolución de Fe. En la Tabla 4 se muestran las áreas de los subespectros y el área total en porcentajes para cada tamaño de partícula y relativo a la muestra sin tratar de la misma fracción. Esta área total es representativa de la concentración de Fe después de los tratamientos de disolución. Las áreas fueron corregidas por el factor B que tiene en cuenta la radiación de alta energía y los valores medidos de B están alrededor de 1.3.

Se encuentra que el OA remueve solo un 10% de los compuestos de Fe seguido del DCB (20%) y el D-EDTA (40%), siendo el último el más prometedor como extractante de compuestos de Fe. Estos resultados son casi independientes de la fracción considerada, excepto para la fracción arcillosa tratada con D-EDTA (48%). Con respecto a la selectividad de los tratamientos, se observa de la Tabla 4 que OA extrae óxidos amorfos (S2 tiende a desaparecer) y DCB y D-EDTA extraen tanto óxidos amorfos como cristalinos.

En las muestras sin tratar la proporción de óxidos magnéticos decrece con el tamaño, y en los tratados con DCB y con D-EDTA de la fracción arcillosa, desaparece el espectro magnético.

Respecto de los óxidos, los resultados para los óxidos magnéticos en función del tamaño para las muestras sin tratar sugieren que parte de estos óxidos están adheridos a partículas más grandes en concordancia con Aguirre (1987). Es bien sabido que la eficiencia de los tratamientos químicos de disolución se incrementa a medida que el tamaño de la partícula decrece. En

nuestro caso, dado que la eficiencias no muestran dependencia con el tamaño de partícula, indicaría que los óxidos de Fe se presentan en tamaños $<2 \mu\text{m}$ y posiblemente cementando partículas de otros minerales. Además, los espectros a 15K indican que en todas las fracciones no se encuentran óxidos mal cristalizados o de tamaño muy pequeño tal que muestren un comportamiento superparamagnético.

Se encuentra que el Fe^{+3} es extraído de los óxidos magnéticos y parte del Fe^{+3} paramagnético. Dado que no encontramos óxidos superparamagnéticos en las mediciones de espectroscopía Mossbauer a baja temperatura, el Fe^{3+} paramagnético extraído debe provenir de las arcillas. Como se puede ver de los DRX glicolados y calcinados, ese Fe^{3+} es extraído de la región entre capas sin dañar la estructura de las arcillas. El Fe^{2+} parece no ser afectado por los tratamientos químicos de disolución, en acuerdo con los resultados de DRX.

Muestra	S1	S2	D1	D2	Fe total
$< 2 \text{ mm}$					
UT	15	23	51	11	100
OA	13	17	50	12	92
4 DCB	12	16	44	11	83
D-EDTA	9	11	30	14	64
$< 50 \mu\text{m}$					
UT	12	17	63	8	100
OA	20	#	53	8	81
4 DCB	21	#	46	8	75
D-EDTA	9	#	51	8	68
$< 2\mu\text{m sin moler}$					
UT	4	12	79	5	100
OA	5	12	75	4	96
4DCB			76	8	84
D-EDTA			49	3	52

Tabla 4

Áreas normalizadas relativas a temperatura ambiente en%.

Solo se usó una distribución S (ver el texto).

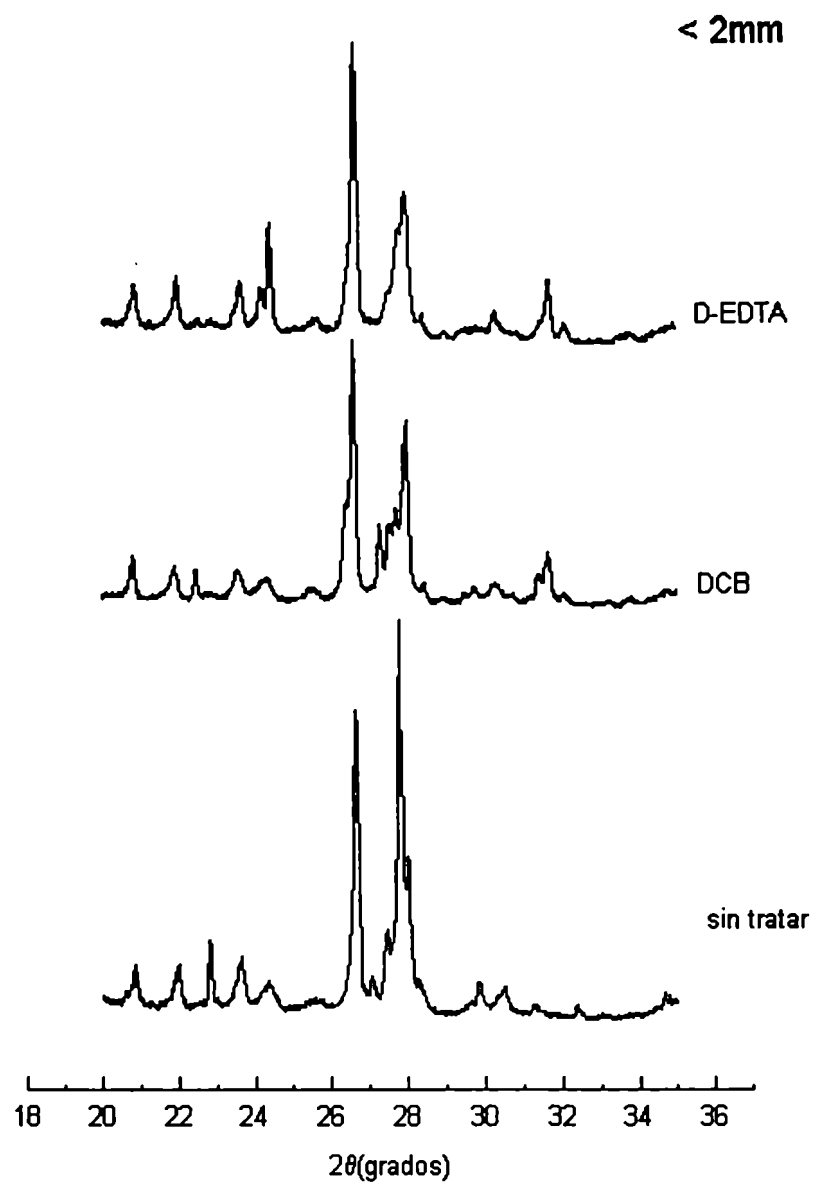


Figura 1
DRX para la fraccion < 2mm sin tratar y tratadas quimicamente.

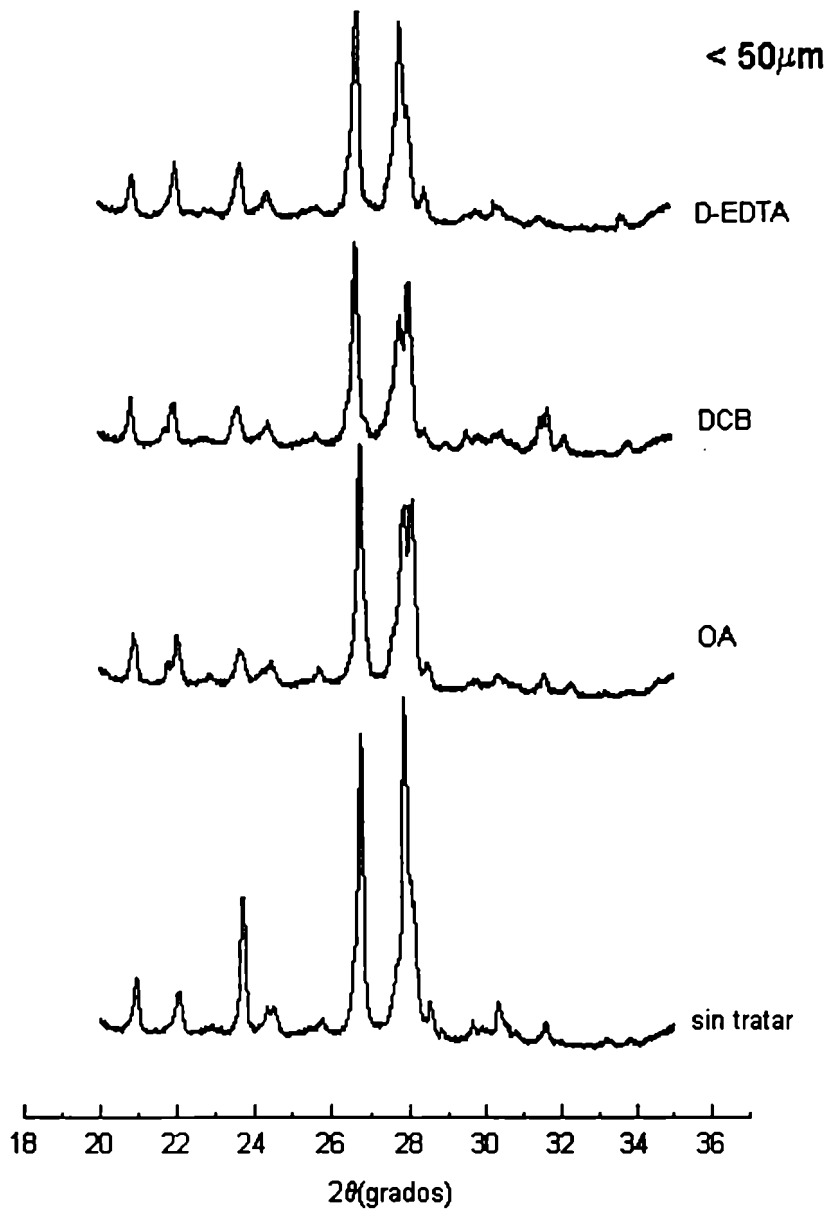


Figura 2
DRX para la fracción $< 50\mu\text{m}</math> sin tratar y tratada químicamente.$

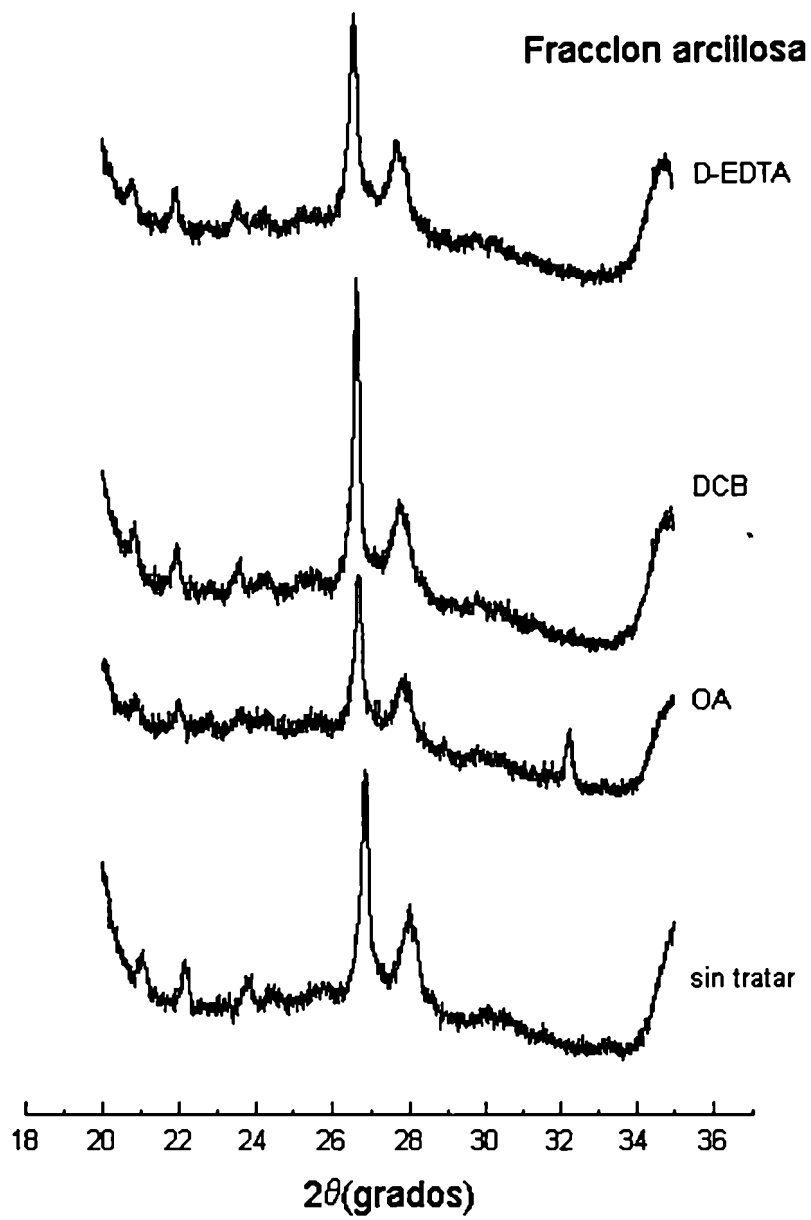


Figura 3
DRX para la fraccion arcillosa sin tratar y tratadas quimicamente.

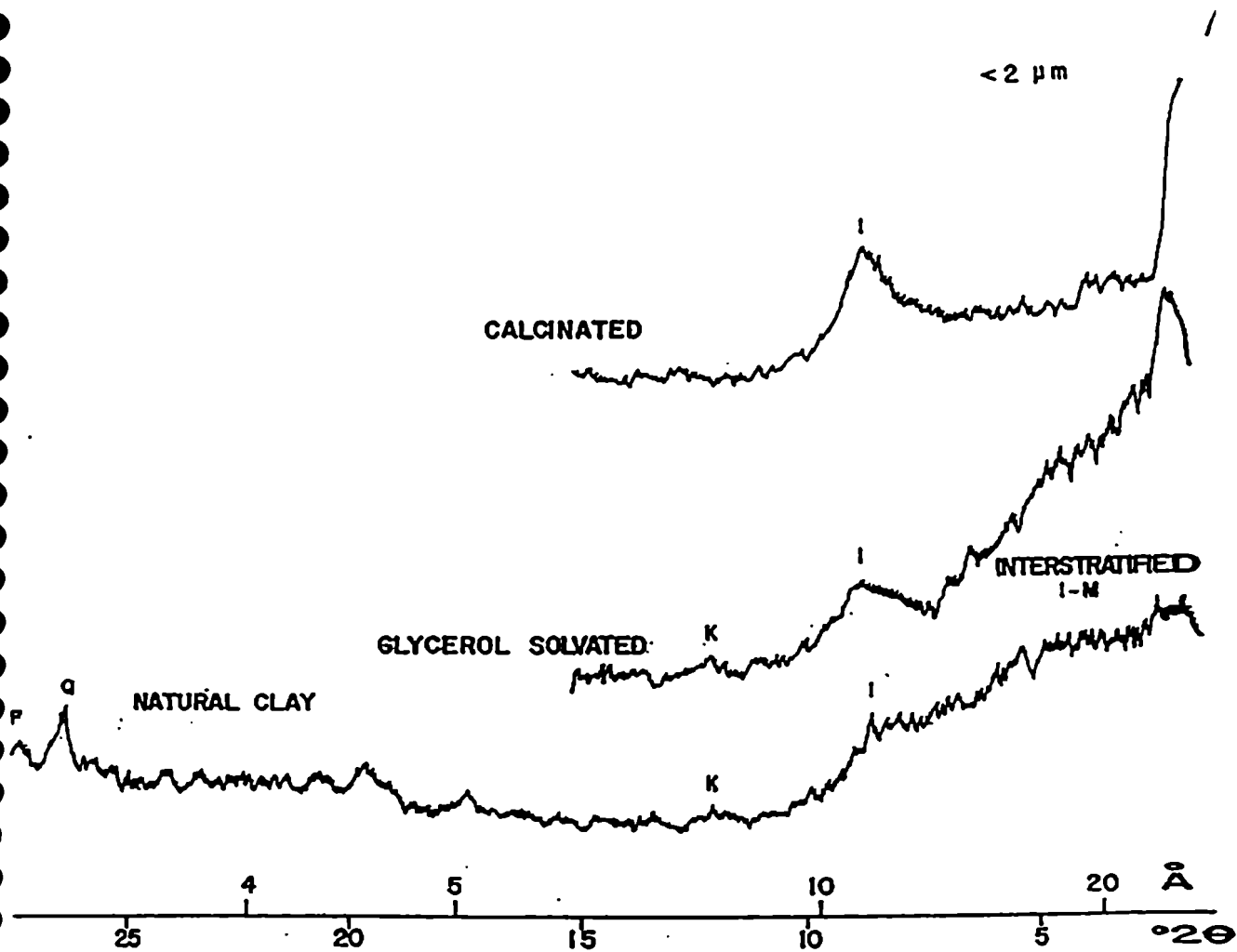


Figura 4
 Diagramas de rayos x de la fracción arcillosa para las muestras sin tratar y solvatadas con glicerol y calcinadas.

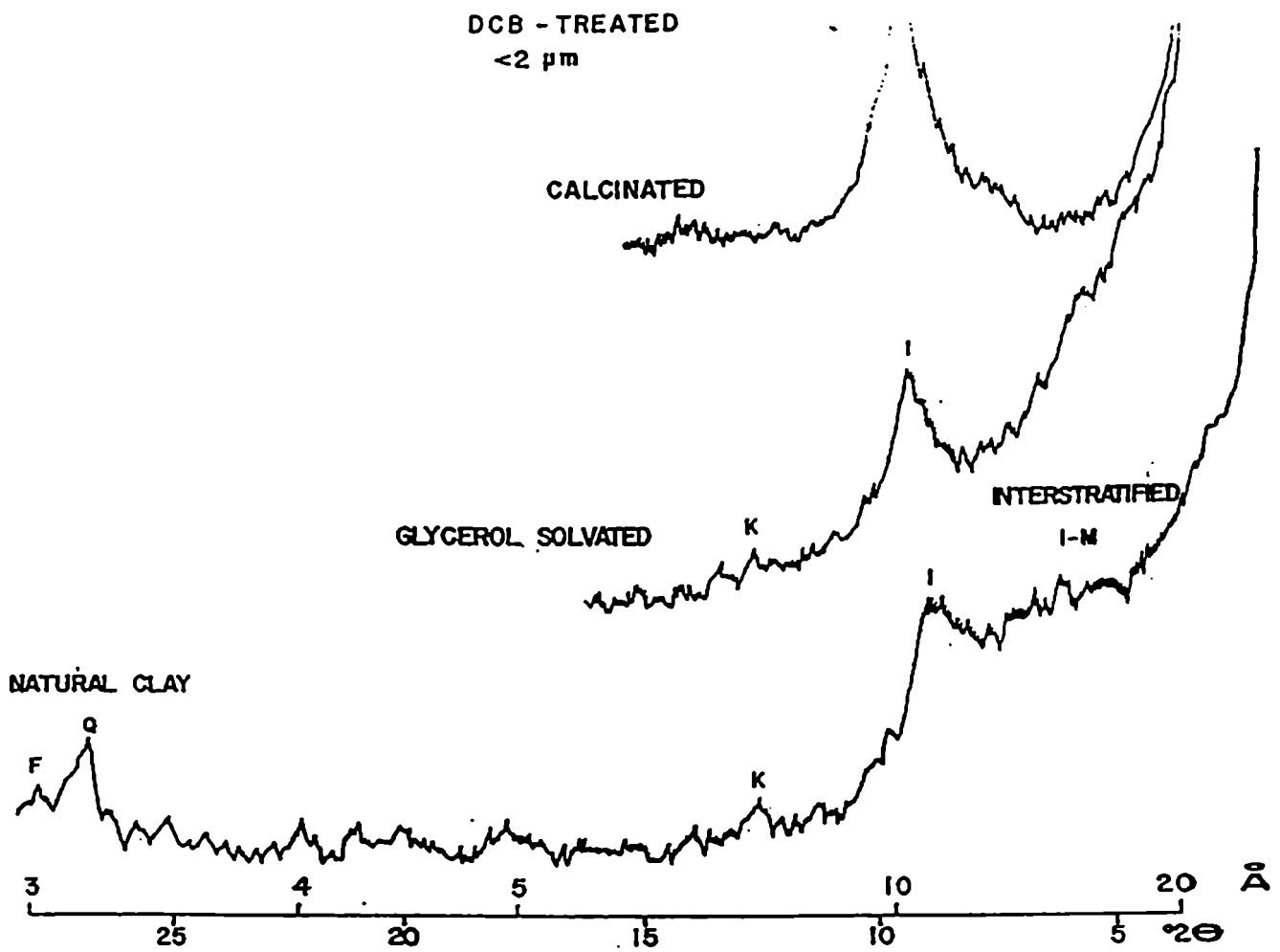


Figura 5a
 Diagramas de rayos x de la fracción arcillosa para las muestras sin tratar y solvatadas con glicerol y calcinadas después del tratamiento con DCB.

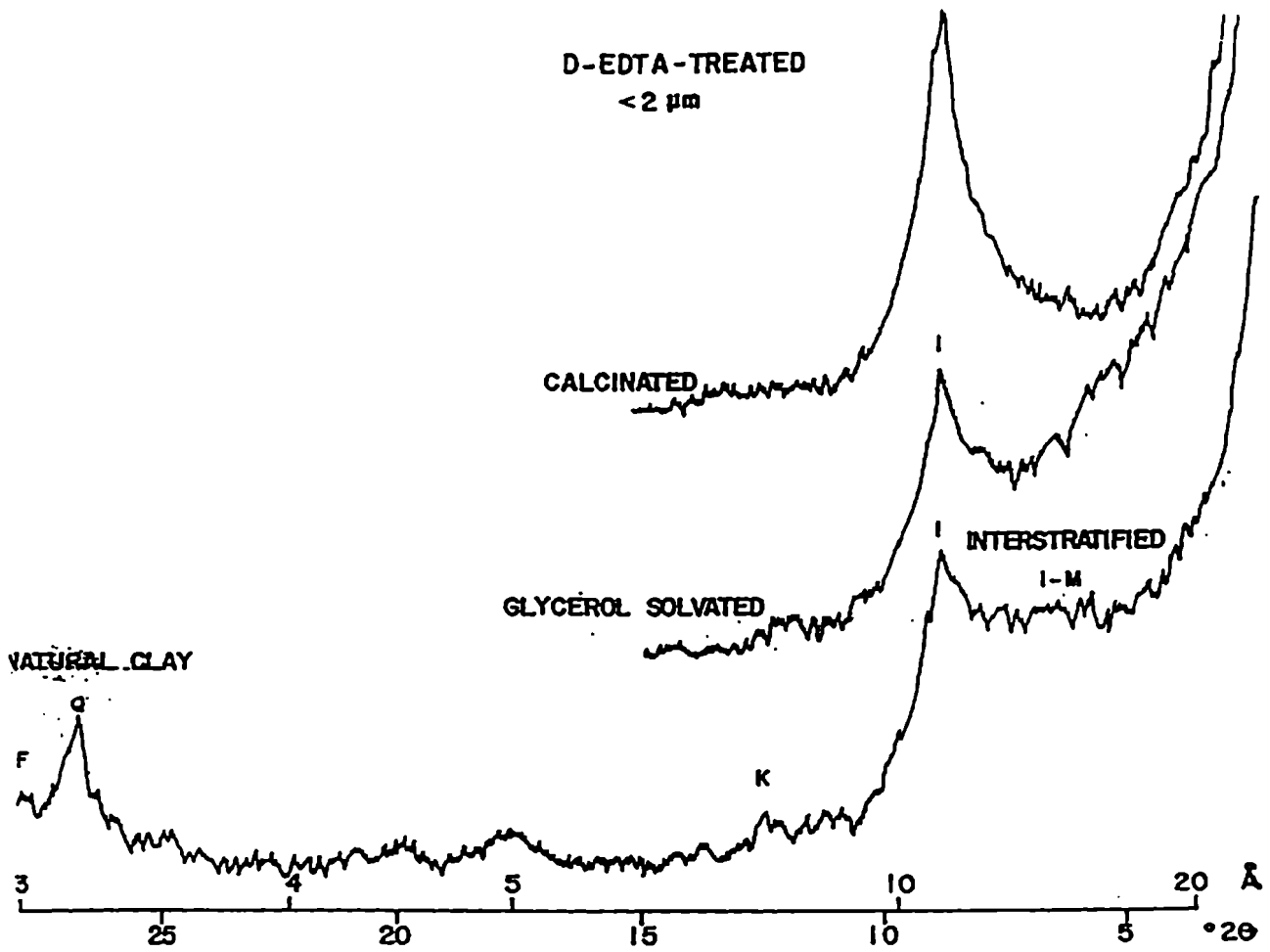


Figura 5b

Diagramas de rayos x de la fracción arcillosa para las muestras sin tratar y solvatadas con glicerol y calcinadas después del tratamiento con D-EDTA.

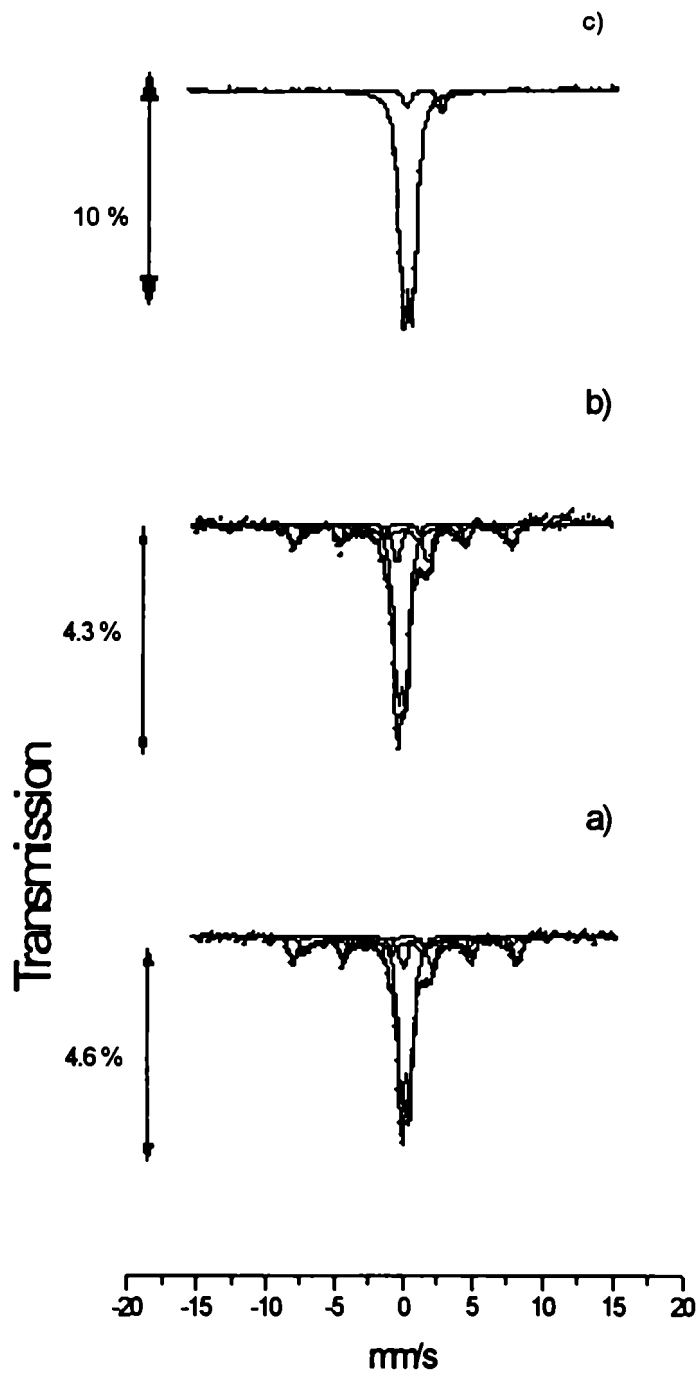


Figura 6

Espectros Mossbauer: para la fracción < 2mm: a) muestra sin tratar, b) muestra tratada con DCB y para la fracción arcillosa: c) muestra tratada con DCB.

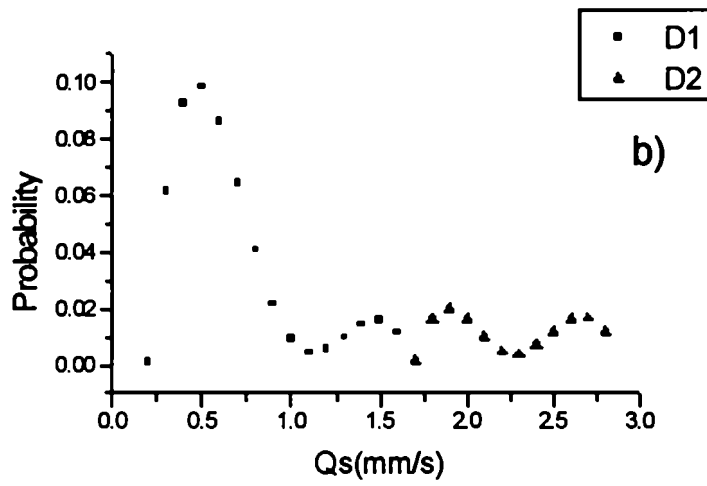
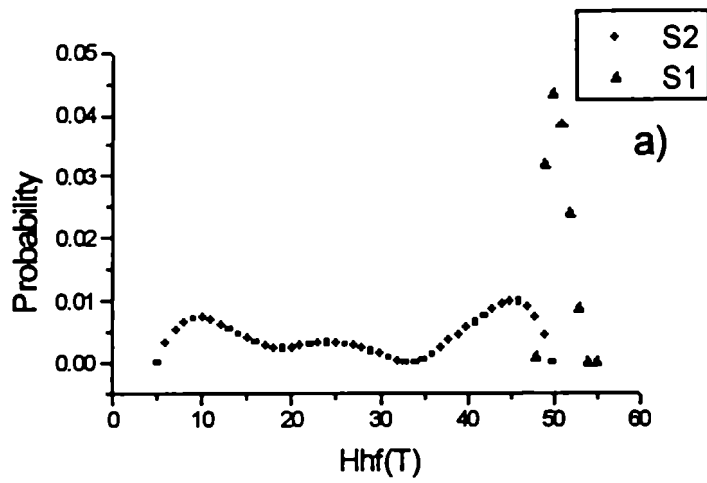


Figura 7

Distribuciones para la muestra <2mm tratada con DCB a) distribuciones de campo hiperfino, b) distribuciones de desdoblamiento cuadrupolar .

Capítulo 4

ESTUDIO DE ULTISOLES DE MISIONES

INTRODUCCIÓN

El alto contenido de Fe de los suelos rojos de Misiones, Argentina, juega un rol importante en la agregación de las partículas y consecuentemente, en el comportamiento físico y la dinámica hidráulica de los suelos como ya se explicó en la introducción. A pesar de la buena estructura de estos suelos, estudios recientes [a) Morrás and Píccolo 1996; b) Morrás and Píccolo 1996] en un Ultisol mostraron un proceso de degradación bajo el cultivo de Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) como consecuencia del control mecánico de malezas. Por el contrario, el pasto Elefante (*Penissetum purpureum*) plantado entre filas de Yerba Mate como abono verde y competidor de las malezas, ha mostrado que incrementa la materia orgánica del suelo, la porosidad y la estabilidad de los agregados [Píccolo 1996]. También se han observado modificaciones de varios parámetros (pH, capacidad de intercambio catiónica, porcentaje de saturación de bases), indicando modificaciones concomitantes del entorno físico- químico como consecuencia de condiciones físicas y biológicas nuevas. Estos cambios sugieren el interés en el estudio de la mineralogía del Fe en suelos rojos de Misiones bajo distintas condiciones de manejo.

Se estudió la mineralogía del Fe en tres condiciones distintas de manejo de un suelo Ultisol de Misiones, Argentina, por medio de la espectroscopía Mössbauer. El perfil 1 corresponde a un suelo virgen con la características de selva subtropical de la región; el perfil 2 pertenece a una plantación de Yerba Mate donde se ha implantado pasto Elefante entre filas y el perfil 3 corresponde a un cultivo tradicional de Yerba Mate, donde el control de malezas se realiza por el paso repetido de un arado de discos entre filas.

EXPERIMENTAL

Se ha estudiado la mineralogía del Fe de un Ultisol (típico Kandihumult) de Campos Ramón, Misiones, Argentina. Se han elegido muestras de los horizontes A₁ y Bt₂ correspondientes a diferentes perfiles de suelo: un suelo virgen de la selva (Perfil 1), un suelo bajo una plantación de Mate con pasto Elefante entre filas (Perfil 2) y un suelo bajo una plantación tradicional de Mate donde el control de malezas se realiza por métodos mecánicos (Perfil 3). Las muestras fueron extraídas de una profundidad entre 100 y 150 cm (horizonte Bt₂).

Las muestras han sido caracterizadas por DRX, análisis químicos y espectroscopía Mössbauer para analizar la mineralogía del Fe.

Los resultados de los análisis químicos se muestran en la Tabla 1.

	Perfil 1 (suelo virgen)		Perfil 2 (Yerba Mate + pasto Elefante)		Perfil 3 (Yerba Mate)	
	A1	Bt ₂	A1	Bt ₂	A1	Bt ₂
Materia orgánica %	6.7	1.07	4.2	0.9	3.76	0.76
Arcillas %	62.7	83.9	57.9	87.0	55.4	84.3
pH agua (1:2.5)	6.0	5.5	5.0	5.0	5.2	4.9
CEC Cmol _c kg ⁻¹	23.9	17.3	16.0	14.7	15.8	14.6
Saturación de bases %	76.5	30.6	43.1	30.6	58.2	25.3

Tabla 1.

Análisis químicos.

Los difractogramas fueron realizados en un difractómetro Philips con radiación Cu - K_α (45V, 15 mA) y monocromador. La velocidad usada fue de 2 °/min con un paso de 0.02 ° y con una divergencia de 1 °.

Se analizaron todas las muestras con DRX. En la Figura 1 se muestra el diagrama para el caso del perfil 2, horizonte A1. El alto contenido de Fe de estos suelos permite identificar los compuestos de Fe de los DRX, como puede verse de la Figura 1 que es característica. En todas las muestras analizadas se encontró kaolinita y cuarzo. Para la identificación de los óxidos y oxi-hidróxidos de Fe en los difractogramas se usaron las reflexiones características [d=3.68 Å] para la hematita, [d=4.18 Å] para la goetita y [d=2.95 Å] para el par maghemita-magnetita. Las otras reflexiones de la goetita son difíciles de aislar debido a la presencia de grandes cantidades de hematita y/o cuarzo.

Se ha encontrado hematita y el par maghemita- magnetita en los dos horizontes (A₁ and Bt₂) de los perfiles 1 y 2. Además en el horizonte Bt₂ del perfil 2 se encuentran pequeñas cantidades de goetita.

Para el perfil 3 (suelo degradado) en ambos horizontes se ha identificado el par maghemita- magnetita, y solo en el horizonte A₁ también algo de hematita.

Dado que el pico de mayor intensidad de la maghemita [d=2.51 Å] y la reflexión [d=2.53 Å] de la magnetita se superponen con la reflexión [d=2.51 Å] de la hematita, y dado que la reflexión [d=2.95 Å] del par maghemita-magnetita es de baja intensidad, para verificar la presencia del par maghemita-magnetita se hizo uso del carácter magnético de dichos óxidos. Usando un imán de mano se han concentrado los compuestos magnéticos de los suelos y se ha estudiado la variación de las intensidades en los difractogramas. Nos referimos al par maghemita- magnetita porque no es posible resolver por DRX cada compuesto por separado debido a que por sus estructuras cristalinas similares las reflexiones principales se superponen, y por la superposición con otros compuestos la superestructura debida de las vacancias en los sitios B de la maghemita no se puede apreciar. Además, para que dicha superestructura aparezca en el diagrama las vacancias deben estar ordenadas, condición que en los suelos es muy factible que no se cumpla.

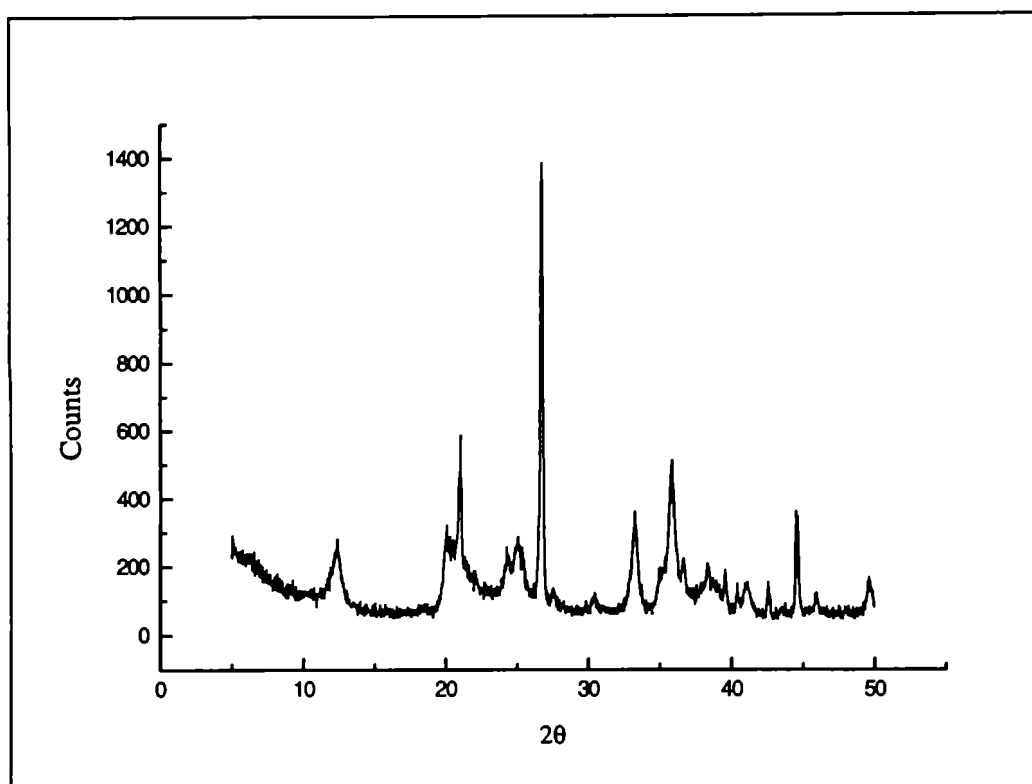


Figura 1

Diagrama de rayos x para el Perfil 2, horizonte A1.

Los espectros Mössbauer fueron tomados en geometría de transmisión. Se usó una fuente de Co57 en matriz de Rh. Las muestras fueron preparadas en forma de polvo, mezcladas con azúcar para evitar efectos de textura. Los detalles de la preparación de muestras fueron explicados en el Capítulo 3. El análisis de los espectros fue realizado con el programa Dist3e basado en el método de Wivel - Mørup [Vandenberghe]. Los espectros Mössbauer fueron realizados a temperatura ambiente y a 15K. El mejor valor de χ^2 se obtuvo ajustando con tres distribuciones de sextetos y una distribución cuadrupolar. Los parámetros ajustados a 15K se muestran en la Tabla 2 y algunos espectros característicos en la Figura 2. El doblete fue asignado principalmente a kaolinita. El sexteto más ancho (S3) fue asignado a goetita y a maghemita-magnetita de baja cristalinidad. S1 y S2 fueron asignados a hematita antiferromagnética y debilmente ferromagnética, respectivamente [Vandenberghe 1991]. La presencia de la fase debilmente ferromagnética de la hematita junto con la presencia de goetita impiden la identificación de la maghemita-magnetita aún a bajas temperaturas [Murad 1990] ya que los

sextetos correspondientes se superponen y en estos casos el programa de ajuste no puede deconvolucionar en forma unívoca los distintos espectros.

Horizonte	S1			S2			S3			D	
	H _M	Q _S	Is	H _M	Q _S	Is	H _M	Q _S	Is	Q _S	Is
Perfil 1											
A ₁	51.9	0.21	0.40	51.9	- 0.27	0.42	49.5	- 0.13	0.39	0.50	0.43
Bt ₂	52.1	0.38	0.44	51.9	- 0.21	0.42	49.5	- 0.17	0.41	0.50	0.42
Perfil 2											
A ₁	52.1	0.29	0.43	51.9	- 0.20	0.45	49.5	- 0.18	0.43	0.50	0.44
Bt ₂	52.1	0.17	0.38	52.0	- 0.28	0.39	49.1	- 0.14	0.36	0.50	0.40
Perfil 3											
A ₁	52.1	0.32	0.53	52.0	- 0.21	0.52	49.0	- 0.18	0.52	0.50	0.52
Bt ₂	51.9	0.24	0.34	51.9	- 0.26	0.38	49.6	- 0.17	0.35	0.50	0.37

Tabla 2

Parámetros Mössbauer a 15K. H_M en Tesla; Q_S e IS en mm/s. IS está referido a Fe metálico a temperatura ambiente.

Se usaron las áreas espectrales a 15K como una medida de las concentraciones de compuestos de Fe, teniendo que en cuenta que a bajas temperaturas las fracciones libres de retroceso f_i se toman similares para los diferentes compuestos del suelo [Vandenberghe 1991] de forma que es una buena aproximación tomar las áreas proporcionales a las concentraciones de los compuestos de Fe. La presencia de materia orgánica y un alto grado de humedad han sido asociado con los factores que favorecerían a la goetita por lo que es de esperar en estos suelos una alta concentración de dicho óxido. Si la hubiera, a temperatura ambiente el espectro Mossbauer mostraría una contribución paramagnética que quedaría superpuesta con la de las arcillas. En consecuencia es necesario bajar la temperatura para ver si dicha goetita muestra un espectro magnético y de este modo poder computar correctamente las concentraciones de cada compuesto a partir de los valores de las áreas medidas.

Se computaron las poblaciones relativas para cada espectro Mössbauer. Las subáreas del horizonte Bt₂ fueron normalizadas a las del horizonte A₁ para cada perfil. Se han indicado la fracción total magnética (Stotal) y la proporción de S3 relativa al Stotal en la Tabla 3. A pesar de que hay alguna cantidad de maghemita-magnetita involucrada, se ha tomado a S3 como una medida del contenido de goetita, y se ha analizado su variación con las diferentes condiciones de manejo.

Para los horizontes A₁, el contenido de goetita decrece de un valor de alrededor del 56% al 50% y a un 44% para los perfiles 1, 2 y 3

respectivamente. Este comportamiento de las áreas Mössbauer puede ser relacionado con un decrecimiento de la materia orgánica en la misma dirección (ver Tabla 1). Este resultado sugiere que un incremento de la materia orgánica y las modificaciones físico- químicas concomitantes producidas por el pasto Elefante en el perfil 2, también producen modificaciones en la mineralogía del Fe como se explica más adelante. Los contenidos de goetita en los horizontes Bt_2 de los perfiles 1 y 3 son similares, mientras que el correspondiente al perfil 2 es menor. Hasta el momento es difícil explicar este valor. Es de remarcar que en la muestra con menor contenido de goetita desde el punto de vista la espectroscopía Mössbauer (Perfil 2, horizonte Bt_2), fue posible identificar la goetita por DRX, indicando una mejor cristalización que en otras muestras.

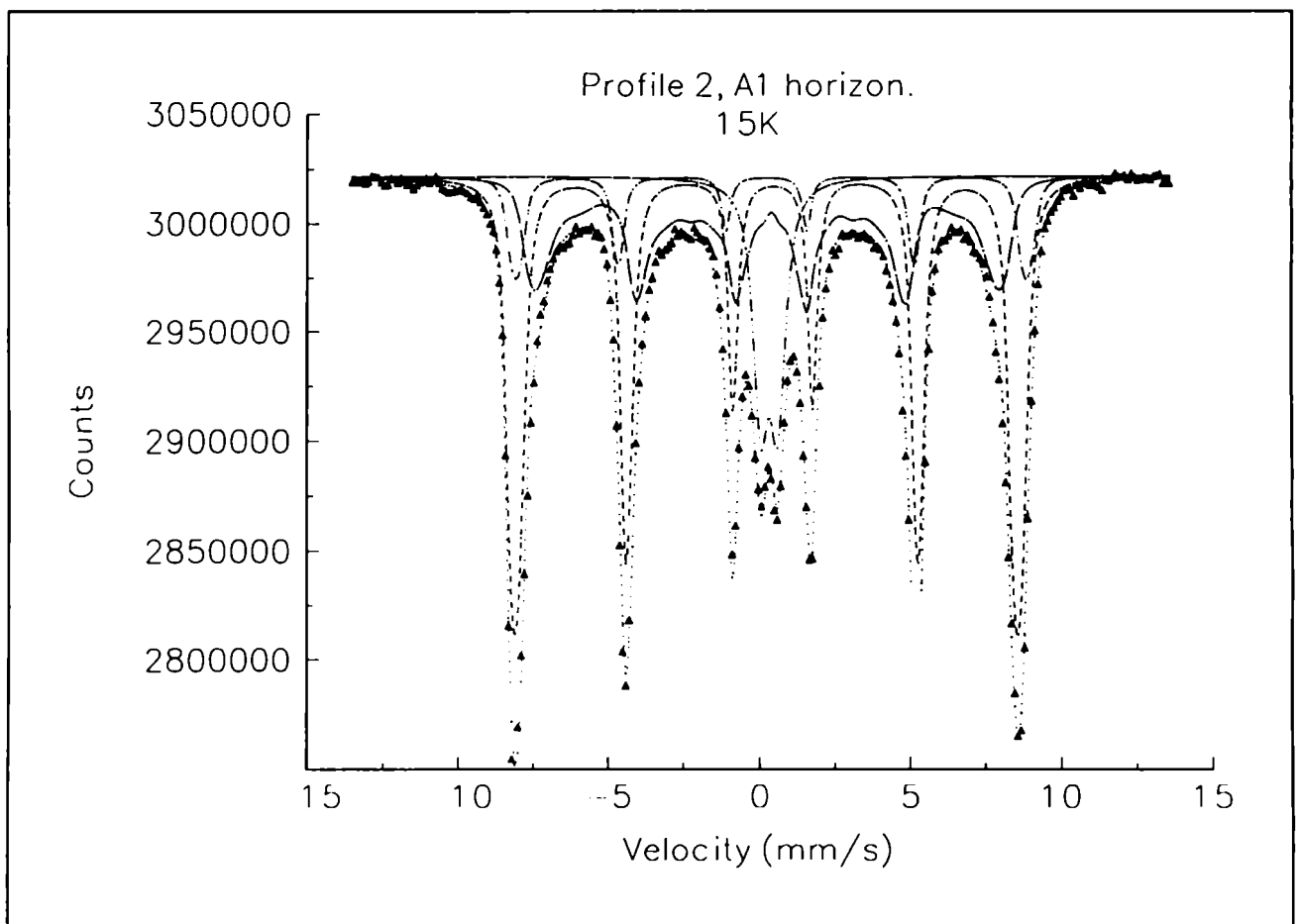


Figura 2

Espectro Mössbauer del Perfil 2, horizonte A1 a 15 K.

Horizonte.	S1	S2	S3	D	Stotal	S3/Stotal
Perfil 1						
A ₁	5.7	31.5	48.5	14.3	85.7	56.5
Bt ₂	3.4	32.6	37.4	10.8	73.4	50.9
Perfil 2						
A ₁	4.9	39.2	44.2	11.6	88.4	50.0
Bt ₂	8.9	34.7	28.2	10.7	71.8	39.2
Perfil 3						
A ₁	5.8	42.5	38.3	13.4	86.6	44.2
Bt ₂	5.7	33.9	49.0	18.0	88.6	55.3

Tabla 3

Subareas de los espectros Mössbauer a 15K relativas al área del A₁ para cada perfil.

El contenido de goetita en el perfil 1 entre el horizonte superficial y profundo ha cambiado poco, lo cual indica que la selva virgen presenta condiciones más homogéneas en profundidad (ver la última columna de la Tabla 3). En el perfil 3 se encuentra una importante diferencia entre los horizontes A₁ y Bt₂ que puede ser explicada por el efecto de calentamiento de una mayor exposición al sol de la superficie desnuda: los períodos secos aceleran la cristalización de óxidos de Fe anhidros [Schwertmann et al 1974; Guillet and Souchier 1979], incrementando así la proporción de hematita en el horizonte superficial. El perfil 2 muestra que la plantación de pasto Elefante ha modificado el contenido de goetita en el horizonte A₁: este valor intermedio puede ser el resultado de una tasa menor de cristalización de hematita así como también de un nuevo proceso de formación de goetita. Ambos procesos están de acuerdo con el incremento de la materia orgánica y modificaciones estructurales que implican una mejor retención del agua y producen un decrecimiento del pH del suelo [Schwertmann 1988]. Esta interpretación puede ser relacionada a los hallazgos de Chauvel [1977], que también observó la transformación de hematita a goetita debido a la acidificación y a condiciones hidromórficas temporarias en suelos ferralíticos.

Capítulo 5

FRACCIONES MAGNÉTICAS DE UN SUELO POBRE EN FE: MOLISOLES DE BAHÍA BLANCA.

Se estudian las fracciones magnéticas de un suelo muy pobre en Fe como es el Molisol para determinar la mineralogía de los compuestos magnéticos presentes.

MUESTRAS

Mediante el uso de un imán de mano se separó la fracción magnética de los suelos Muzzi (Molisoles) en la fracción <2mm en muestras sin tratar, tratado con OA, DCB y D-EDTA, y en la fracción <50 μm sólo en las muestras sin tratar y los tratados con OA y DCB. En la muestra <50 μm tratada con D-EDTA y en todas las muestras de la fracción arcillosa no fue posible realizar la separación debido a la escasa cantidad de material magnético.

MÉTODOS

Se realizaron mediciones de DRX en cada una de las fracciones magnéticas en un difractor Philips con anticátodo de Cu (45V, 15 mA) y monocromador. La velocidad usada fue de $2^\circ/\text{min}$ con un paso de 0.02° con una divergencia de 1° .

Se realizaron mediciones de espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente y a 15K con fuente de Co^{57} de 25 mC. Los portamuestras fueron preparados en forma de polvo en la manera usual, tal como fue explicado en el capítulo 3. Los espectros se ajustaron con el programa Normos [Brand] de distribuciones que además permite agregar sitios cristalinos.

Se realizaron mediciones de magnetización de saturación usando un magnetómetro SQUID Quantum Design a 295 K.

RESULTADOS

Se tomaron diagramas de rayos X en todas las muestras que pueden verse en las figuras 1 y 2. En todas ellas se encuentra la reflexión con $d=2.94 \text{ \AA}$, pero la asignación al par maghemita- magnetita sería arriesgado ya que hay superposición con los feldespatos. La intensidad de la reflexión no varía en forma notoria con los tratamientos químicos de disolución de Fe. También se encontró hematita ($d= 3.68 \text{ \AA}$) y las reflexiones características del cuarzo con $d=4.26$ y $d=3.34 \text{ \AA}$. En la muestra <2 μm sin tratar se encuentran trazos de kaolinita.

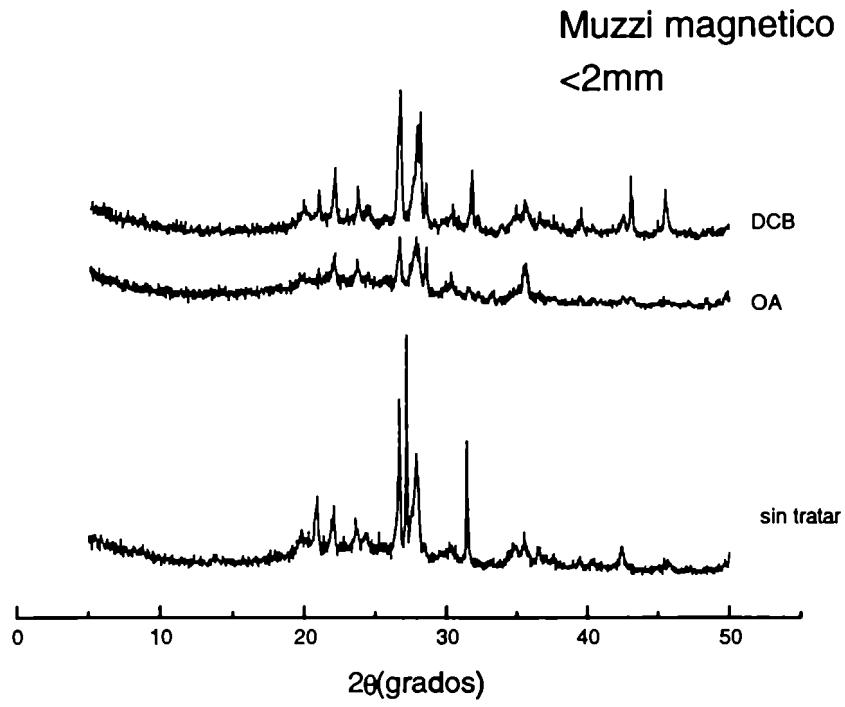


Figura 1

Diagramas de rayos X para la fracción magnética <2mm de los Molisoles.

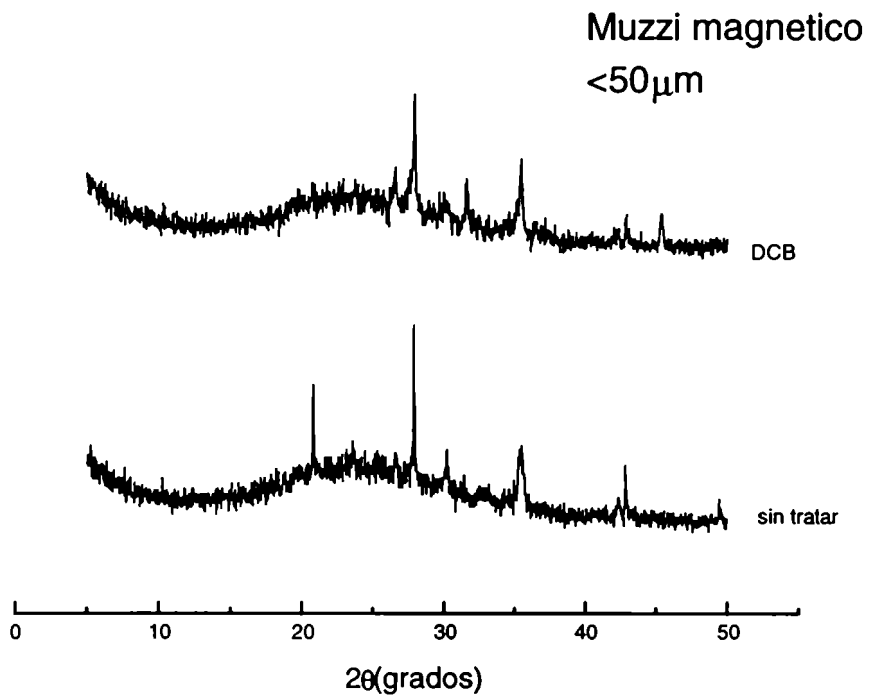


Figura 2

Diagramas de rayos X para la fracción magnética < 50 µm de los Molisoles.

Se midió la magnetización de saturación en todas las muestras. Los resultados para campos de hasta 5T se encuentran en la Tabla 1.

	Fracciones magnéticas			
	$\sigma_s/JT^{-1} kg^{-1}$			
Muestra	sin tratar	OA	DCB	D-EDTA
<2 mm	1.59	4.36	2.9	5.76
<50 μm	32.1	2.54	11.8	-

Tabla 1
Magnetización de saturación para los Molisoles de Bahía Blanca.

Los valores de la magnetización, mayores que el valor de $\sigma_s = 0.5 JT^{-1} Kg^{-1}$, que es el valor de la hematita pura, confirman la presencia de una fase fuertemente magnética (maghemita o magnetita). La fracción < 50 μm es la que concentra los compuestos más fuertemente magnéticos que originan el valor tan alto de la magnetización.

En la fracción < 50 μm los tratamientos químicos disuelven parte de los compuestos magnéticos, especialmente el OA, produciendo una disminución de la magnetización. Este resultado para la magnetización de saturación está en concordancia con Fine y Singer (1989) que encuentran que el OA es un buen disolvente de la magnetita y de la maghemita autógena.

En cambio en la fracción <2mm se encuentra que los tratamientos químicos concentraron los compuestos magnéticos, principalmente el tratamiento con D-EDTA pues aumenta la magnetización de saturación.

Una posible explicación para los diferentes resultados que los tratamientos químicos de disolución producen en las distintas fracciones sería que en la fracción magnética <2mm existe una cantidad importante de compuestos menos magnéticos que al ser disueltos permiten concentrar los compuestos magnéticos y así el valor de la magnetización aumenta, mientras que en la fracción < 50 μm parecen preponderar las fases magnéticas de espinelos y los amorfos que serían extraídos en gran cantidad por el tratamiento con OA.

En la Tabla 2 se muestran los valores de la pendiente λ de la curva de magnetización en función del campo aplicado a campo alto.

En las figuras 3 y 4 se muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado para todas las muestras. En las figuras 5 y 6 se muestran en otra escala curvas características. Se puede observar que en muchos casos existen más de una pendiente e incluso una zona plateau, lo que indica la presencia de más de una fase magnética que saturan a distintos valores del campo aplicado. Este comportamiento se observa para valores de campo aplicado mucho mayores que 1.5 T. El valor de λ a campos altos se puede tomar como una medida del material paramagnético y/o antiferromagnético que no alcanza a saturar completamente la magnetización para esos valores de campo magnético aplicado [Eyre 1994]. Es posible que partículas chicas y/o

amorphas contribuyan en forma minoritaria a λ . Notar que el valor de λ es distinto de la susceptibilidad a campo bajo.

		Fracciones magnéticas			
		$\lambda/JT^2 \text{ kg}^{-1}$			
Muestra	sin tratar	OA	DCB	D-EDTA	
<2 mm	0.068	0.1; 0.069	0.088; 0.072	0.041; 0.091	
<50 μm	0.2; 0.2 ⁽¹⁾	0.031 ⁽²⁾	0.2; 0.091	–	

Tabla 2.

Pendiente λ de la curva de magnetización en función del campo a campo alto.

Cuando aparezcan dos valores de pendiente, el primero corresponde a campos por debajo de 3T y el segundo a campos por arriba de dicho valor de campo aplicado.

⁽¹⁾ Se observa un "salto" en el valor de la magnetización.

⁽²⁾ Se observa en general un comportamiento no lineal. La pendiente corresponde a campos aplicados entre 1 y 1.5 T.

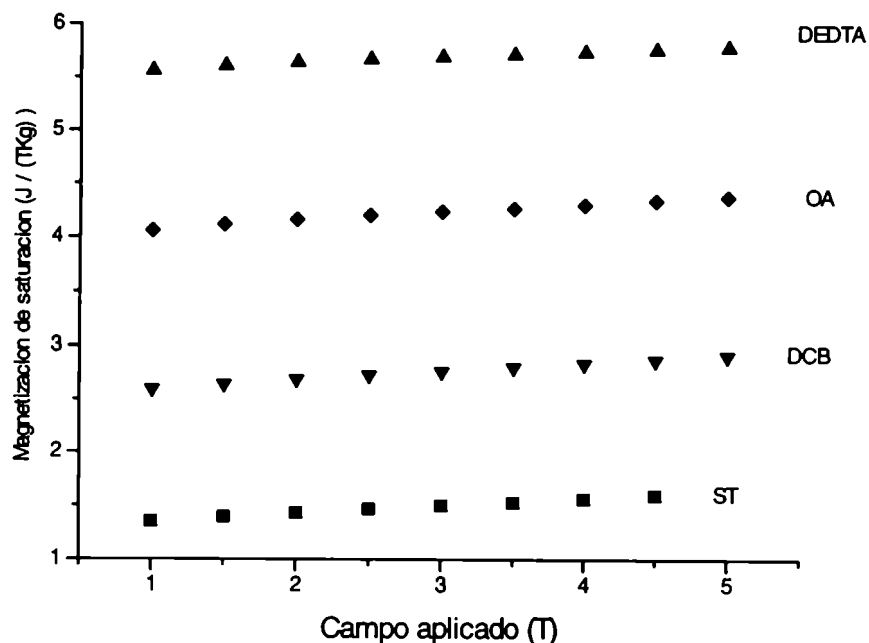


Figura 3

Magnetización en función del campo aplicado para la fracción magnética de los Molisoles de Bahía Blanca de tamaño <2mm.

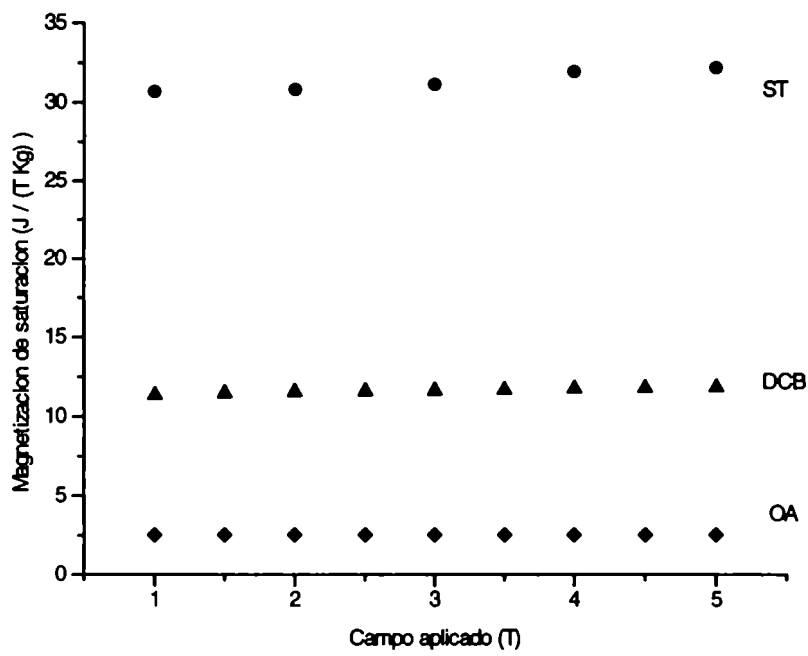


Figura 4

Magnetización en función del campo aplicado para la fracción magnética de los Molisoles de Bahía Blanca de tamaño $<50 \mu\text{m}$.

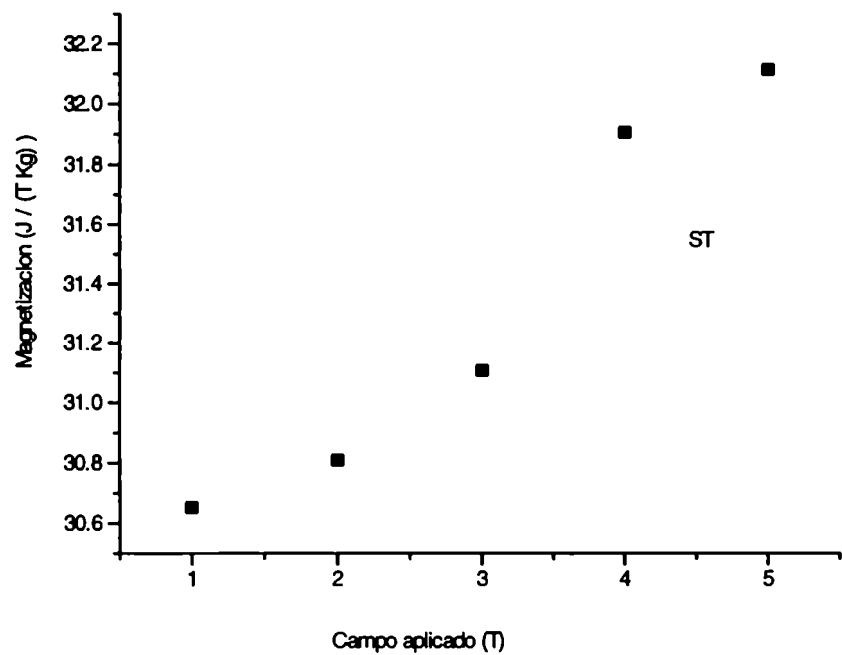


Figura 5

Magnetización en función del campo aplicado para la fracción magnética de la muestra sin tratar de tamaño $< 50 \mu\text{m}$.

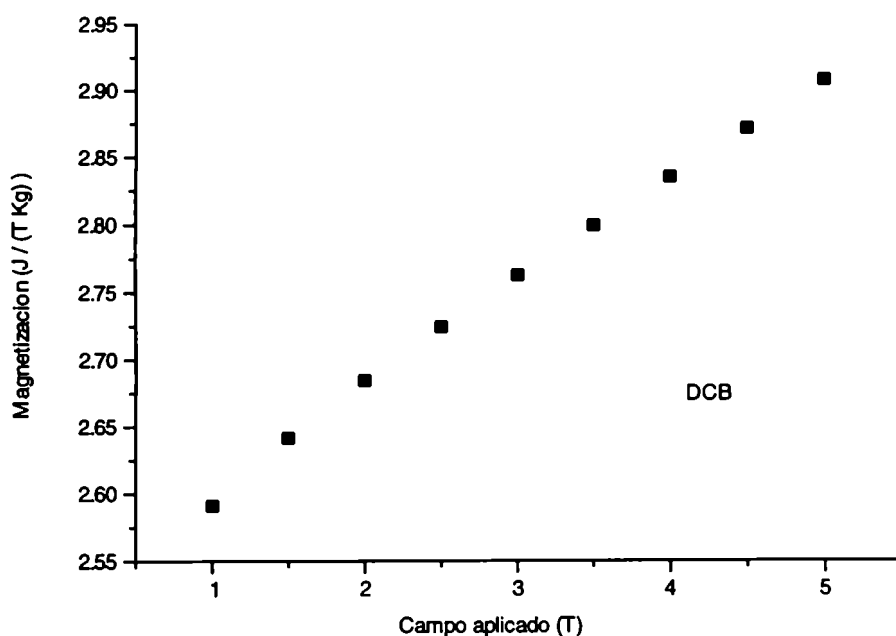


Figura 6

Magnetización en función del campo aplicado para la fracción magnética de la muestra tratada con DCB de tamaño <2 mm.

Se realizaron mediciones Mössbauer de las muestras <2mm sin tratar y tratadas con OA y DCB y de las < 50 μm sin tratar y tratada con DCB solamente debido a la escasez de muestra.

El modelo empleado para los ajustes Mössbauer a temperatura ambiente considera la presencia de cuatro sitios cristalinos: dos sextetos (S1 y S3) y dos dobletes (D1 Y D2) y una distribución de campo hiperfino (S2). Los valores de los parámetros pueden verse en la Tabla 3 y algunos espectros característicos en la Figura 7. El doblete D1 fue asignado Fe^{3+} que puede estar contenido en la arcilla o ser parte de óxidos en estado paramagnético y el D2 a Fe^{2+} de la arcilla. Para los sextetos los parámetros ajustados dan cuenta de hematita (S3), y los sitios A (S1) y B (S2) de la magnetita. La presencia de maghemita no puede ser descartada por lo que no es posible dar la relación exacta de las concentraciones de hematita/magnetita. Por lo tanto la discusión de los valores de áreas de los sextetos S1 y S2 será cualitativa y sólo mostrará tendencias. Se observa similitud entre los espectros de los suelos <50 μm y el suelo <2mm tratado con OA. En estos suelos la proporción magnética correspondiente a las fases de espinelos (S1+S2) es mayor que en las restantes muestras y esta diferencia es más acentuada para la fracción <50 μm . Este resultado muestra la misma tendencia en la concentración de las fases de espinelos que las mediciones de magnetización de saturación.

Aun cuando el material superparamagnético no puede ser cuantificado por las mediciones Mössbauer a baja temperatura, como se explicará más adelante, se puede observar en las mediciones a temperatura

ambiente de la espectroscopía Mössbauer en la fracción < 2mm que el doblete D1 de Fe³⁺ disminuye con los tratamientos químicos de disolución y que es mayor para las muestras que presentan menor valor de la magnetización. Estos resultados Mössbauer indicarían la presencia de material con menor grado de cristalización o menor tamaño en dicha fracción.

	S1			S2			S3		
	H _M	IS	Q	H _M	IS	Q	H _M	IS	Q
<2mm									
Sin tratar	49.9	0.46	-0.035	45.0	0.53	-0.003	50.0	0.19	-0.21
OA	48.5	0.42	-0.005	44.0	0.61	-0.003	48.7	0.35	-0.19
DCB	48.2	0.29	-0.005	45.0	0.52	-0.003	50.0	0.38	-0.20
<50µm									
Sin tratar	49.0	0.30	-0.093	46.0	0.55	-0.013	51.7	0.33	-0.17
DCB	48.7	0.24	0.065	45.0	0.57	-0.003	50.8	0.31	-0.13

Tabla 3a

Parámetros Mössbauer de las contribuciones magnéticas ajustados para las muestras a temperatura ambiente.

IS está referido a Fe metálico a temperatura ambiente.

Los valores de IS y Q están en mm/s y los de H en T.

	D1		D2	
	Q _M	IS	Q _M	IS
<2mm				
Sin tratar	0.5	0.34	2.0	1.21
OA	0.5	0.48	2.0	1.05
DCB	0.6	0.36	2.4	1.01
<50µm				
Sin tratar	0.6	0.40	*	
DCB	0.5	0.31	2.0	0.78

Tabla 3b

Parámetros Mössbauer de las contribuciones paramagnéticas ajustados para las muestras a temperatura ambiente.

IS está referido a Fe metálico a temperatura ambiente.

Los valores de IS y Q están en mm/s.

* En lugar de D2 se ajustó con una distribución ancha de campo magnético (S4).

Para los espectros a 15K se usó un modelo de ajuste similar al de temperatura ambiente donde ahora el S1 es también un distribución de campo hiperfino. Los parámetros se muestran en las tablas 4 a) y b) y algunos espectros característicos en la Figura 8. En la fracción <50µm y en el suelo <2mm tratado con OA es donde se ve con mayor claridad que la magnetita ha pasado por la transición de Verwey (en la Figura 8 se señala con una flecha el "hombro" característico de dicha transición). En estos casos el ajuste que se presenta, es cualitativo ya que existe discusión en la literatura sobre la cantidad de sitios a considerar y sus asignaciones, controversia que permanece sin resolver aún con la aplicación de campos externos a distintas temperaturas [Da

Costa 1995]. Las áreas de los dobletes son similares a las de temperatura ambiente, pero dado que para la magnetita pura en espectro por debajo de la temperatura de Verwey se reportan picos de absorción de sextetos en posiciones que estarían superponiéndose con los dobletes de esta muestra, no se pueden extraer conclusiones sobre la presencia de material superparamagnético.

En consecuencia, se encontró que en el Molisol a pesar de su escasa concentración en compuestos de Fe, fue posible separar la fracción magnética. En esta fracción magnética se encontró magnetita y no puede descartarse la maghemita. Estos compuestos magnéticos del suelo se presentan asociados a cantidades comparables de hematita.

	S1			S2			S3		
	H _M	IS	Q	H _M	IS	Q	H _M	IS	Q
Sin tratar	51.0	0.39	-0.083	47.0	0.91	0.082	53.4	0.44	-0.17
OA	51.0	0.46	0.005	47.0	0.87	-0.030	53.2	0.56	-0.17
DCB	50.0	0.36	-0.083	48.0	0.91	0.082	52.9	0.51	-0.15
Sin tratar	52.0	0.41	-0.024	49.0	0.78	-0.442	52.8	0.70	-0.16
DCB	51.0	0.46	-0.009	48.0	0.83	-0.219	52.4	0.57	-0.10

Tabla 4a

Parámetros Mössbauer de las contribuciones magnéticas ajustados para las muestras a 15K.

IS está referido a Fe metálico a temperatura ambiente.

Los valores de IS y Q están en mm/s y los de H en T.

	D1		D2	
	Q _M	IS	Q _M	IS
<2 mm				
Sin tratar	0.5	0.40	2.2	1.29
OA	0.5	0.37	2.2	1.34
DCB	0.5	0.40	2.2	1.39
<50 μm				
Sin tratar	0.5	0.45	2.2	1.49
DCB	0.5	0.32	2.2	1.41

Tabla 4b

Parámetros Mössbauer de las contribuciones paramagnéticas ajustados para las muestras a 15K.

IS está referido a Fe metálico a temperatura ambiente.

Los valores de IS y Q están en mm/s.

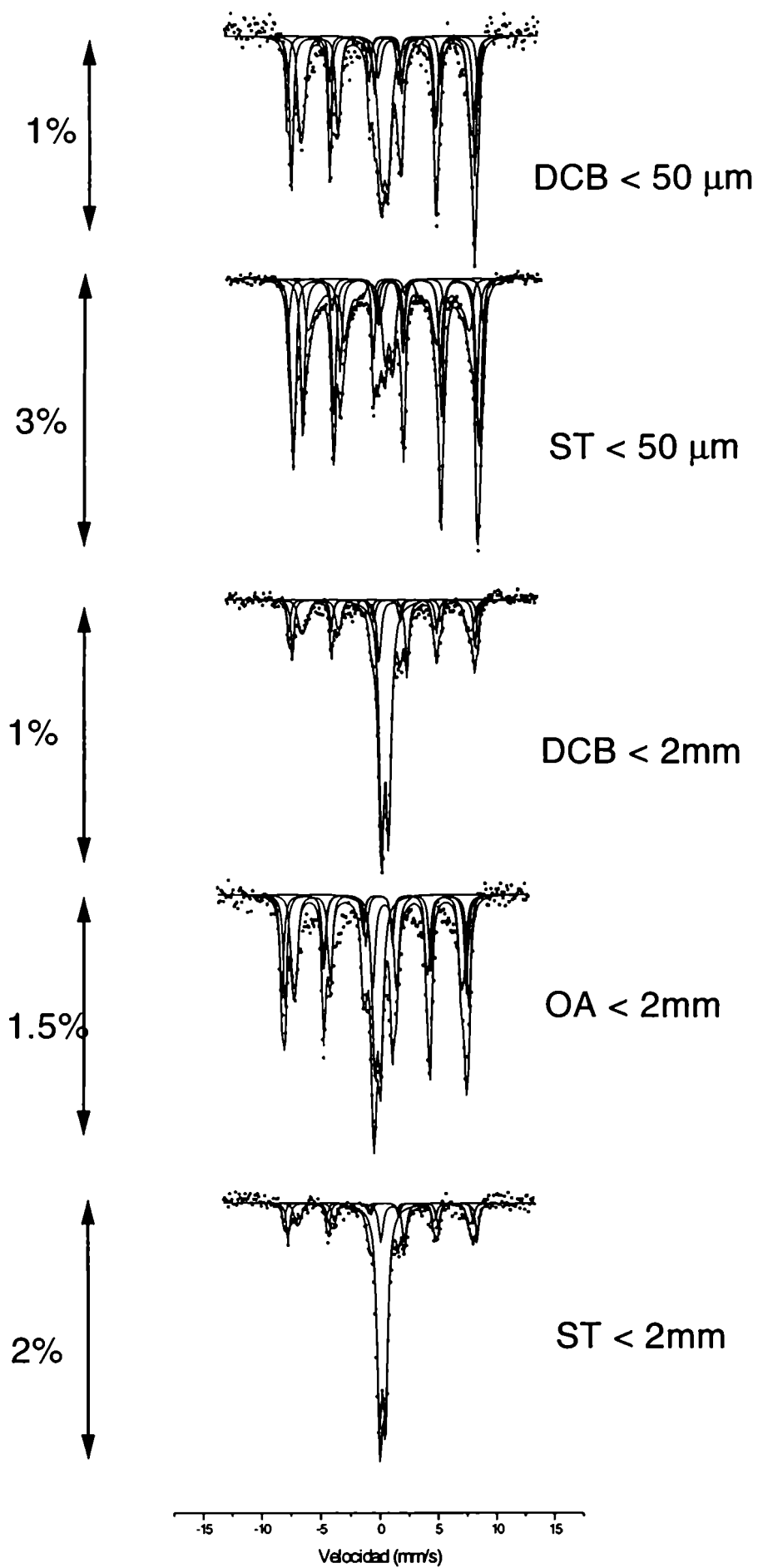


Figura 7
Espectros Mossbauer a temperatura ambiente para las fracciones magneticas de suelos de Bahia Blanca sin tratar y tratados quimicamente.

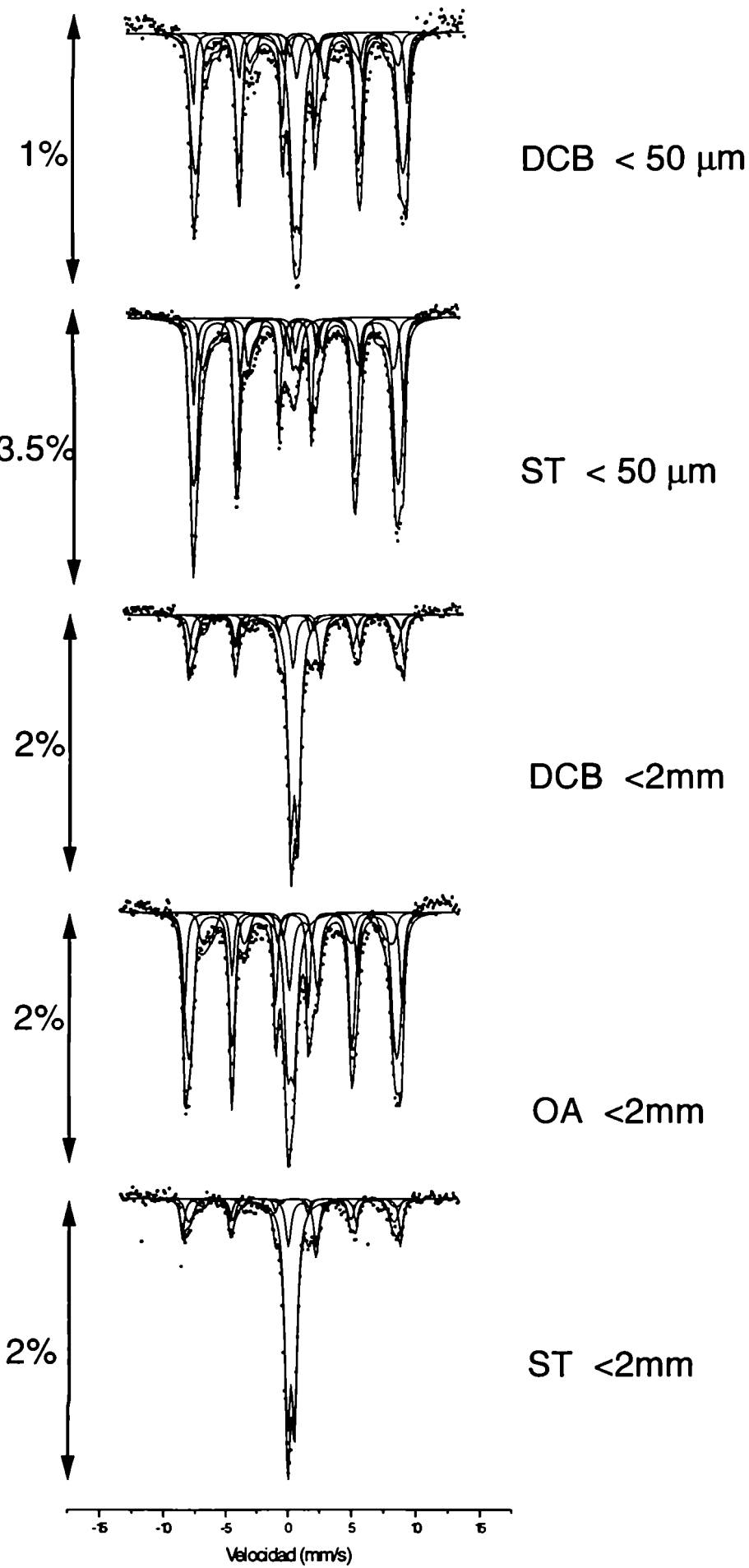


Figura 8

Espectros Mossbauer a 15K de las fracciones magneticas de los Molisoles.

Capítulo 6

FRACCIONES MAGNÉTICAS DE UN SUELO RICO EN FE: HORIZONTE B1 DE UN ULTISOL DE MISIONES

En Argentina los suelos subtropicales rojos se hallan en su mayor parte situados en el noreste del país en la pequeña provincia de Misiones. Mayoritariamente estos suelos se desarrollaron de rocas basálticas. La información acerca de la mineralogía de estos suelos desarrollados de rocas máficas es mucho más abundante para zonas vecinas de Brasil. Sin embargo los resultados respecto a la presencia de magnetita en suelos derivados de rocas básicas son contradictorios. Mientras que algunos trabajos mencionan un alto contenido de magnetita especialmente en las fracciones gruesas [Ministerio de Agricultura 1960; Curi y Franzmeier 1987; Dematté y Marconi 1991], otros trabajos indican que la inestabilidad pedogénica de la magnetita de las rocas parece ser una característica de los pedodominios máficos [Fabris et al 1997] y que solo se encuentra magnetita en las fracciones gruesas de un pedon desarrollado de esta litología [Allan et al 1989].

En consecuencia se estudió la presencia de la magnetita en estos suelos para llegar a un conocimiento más detallado de la mineralogía de los suelos del área de Misiones y se relaciona con las variaciones producidas en la mineralogía del Fe debidas a las diferentes condiciones de manejo que fueron estudiadas en el cap 4.

MUESTRAS

Fueron analizados tres conjuntos de suelos de Misiones, Argentina. La serie v1034 corresponde a una área cubierta por selva virgen. la serie y615 corresponde a un cultivo tradicional de Yerba Mate y la serie ype1017 proviene de una plantación de Yerba Mate donde se ha plantado pasto Elefante entre las filas de Yerba. Todas las muestras fueron extraídas del horizonte B₁ (aproximadamente a una profundidad de entre 10 y 35 cm).

Para su estudio se fraccionaron todas las muestras en tres tamaños: la arena (> 62µm y < 2mm), el limo (> 2µm y < 62µm) y la fracción arcilla (< 2µm). Primeramente se obtuvo la fracción arena al tamizar con la ayuda de agua. Las fracciones limo y arcilla restante fueron separadas de la suspensión por agitación con la adición de una solución de hidróxido de amonio al 4% peso/v en una razón de 50:1. La suspensión fue dejada en reposo hasta que se produjo la decantación de la fracción limo. La suspensión de arcilla fue entonces retirada con un sifón. El procedimiento fue repetido hasta que la suspensión de arcilla estuviera "clara". La fracción limo fue entonces obtenida por centrifugación del material remanente a 750 rpm. El tiempo de centrifugado fue fijado en 5 min, de acuerdo con el procedimiento de Jackson (1956). Durante el centrifugado se agregó algo de solución de hidróxido de amonio, y el procedimiento fue repetido hasta que el agua remanente en los tubos de la centrífuga estuviera clara.

Se separó el material magnético en las fracciones arena y limo solamente, dado que la fracción arcilla no mostró actividad magnética con un imán de mano. Un primer paso fue separar los polvos magnéticos con una rueda

rotante magnetizada. Sobre estos polvos se procedió a separar por agitación en un agitador magnético con agua y separando continuamente con un imán de mano el extracto magnético. El procedimiento fue reiterado hasta que el agua permaneció clara.

Los tratamientos químicos con DCB fueron hechos para separar la hematita de la maghemita- magnetita, siguiendo el procedimiento de Mehra y Jackson (1960).

Por último, es conveniente aclarar la nomenclatura de las muestras, donde después del nombre de la serie, el dígito siguiente tiene los significados:

1.....fracción arena.

2.....fracción limo.

3.....fracción arcilla.

La "m" significa que se trata del concentrado magnético y "md" significa que la muestra es un concentrado magnético que ha sido tratado con DCB.

MÉTODOS

Se realizaron mediciones de DRX para todos los concentrados magnéticos mencionados con un difractómetro Philips con anticátodo de Cu y monocromador. Se usó una velocidad de 2 °/ min, un paso de 0.02 ° y una divergencia de un 1 °.

Las mediciones Mössbauer fueron realizadas usando una fuente de Co57 en matriz de Rh de 25 mC. Todas las muestras fueron medidas a temperatura ambiente y a 15K. Los espectros Mössbauer fueron ajustados usando el programa Normos de distribuciones que además permite incorporar sitios cristalinos.

Las mediciones de magnetización de saturación fueron realizadas con un magnetómetro portátil [Coey et al 1992] a temperatura ambiente en todas las muestras, antes y después del tratamiento químico con DCB.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una inspección en el microscopio polarizador de la fracción arena total previa a la separación magnética mostró la presencia de granos de cuarzo y de cristales opacos de hábito octaédrico o de forma irregular típicos de la magnetita.

Se realizó difracción de rayos X en todas las muestras. Los diagramas pueden verse en las figuras 1 y 2. En la muestra ype10171M se han extraído los óxidos de Fe con HCl + H₂SO₄ en proporción 19:1 en una platina caliente [Taranto 1994] con el objeto de aislar el diagrama de ilmenita (muestra ype10171MI).

Para la serie v1034 en todas las muestras se encuentran reflexiones de hematita, maghemita- magnetita e ilmenita. En el cap 4 ya se explicó que no se pueden separar en estos suelos las contribuciones al diagrama de la magnetita de las de la maghemita. En la fracción arena se pudo identificar gibsita ($d= 4.84 \text{ \AA}$) y anatasa; en la fracción limo se encontró rutilo ($d= 3.25 \text{ \AA}$) y reflexiones intensas de cuarzo. En la fracción arcilla además se encontró kaolinita y anatasa.

Para la serie ype1017 se encuentra hematita, maghemita- magnetita, ilmenita y cuarzo en todas las muestras analizadas. Rastros de kaolinita y gibsita se encuentran en la fracción arena solamente mientras que el rutilo se encuentra en las fracciones arena y limo.

La muestra y6151M presenta maghemita- magnetita y hematita. La ilmenita aparece como una pequeña asimetría a la izquierda de las reflexiones [110] y [113] de la hematita.

La presencia de rutilo y anatasa, ambos formas polimórficas de TiO_2 refleja el carácter máfico de la roca virgen [Moura Filho and Buol, 1976; Resende, 1976]. Los minerales no ferrosos posiblemente se encuentren formando parte de la capa que recubre parcialmente a algunos granos de material magnético.

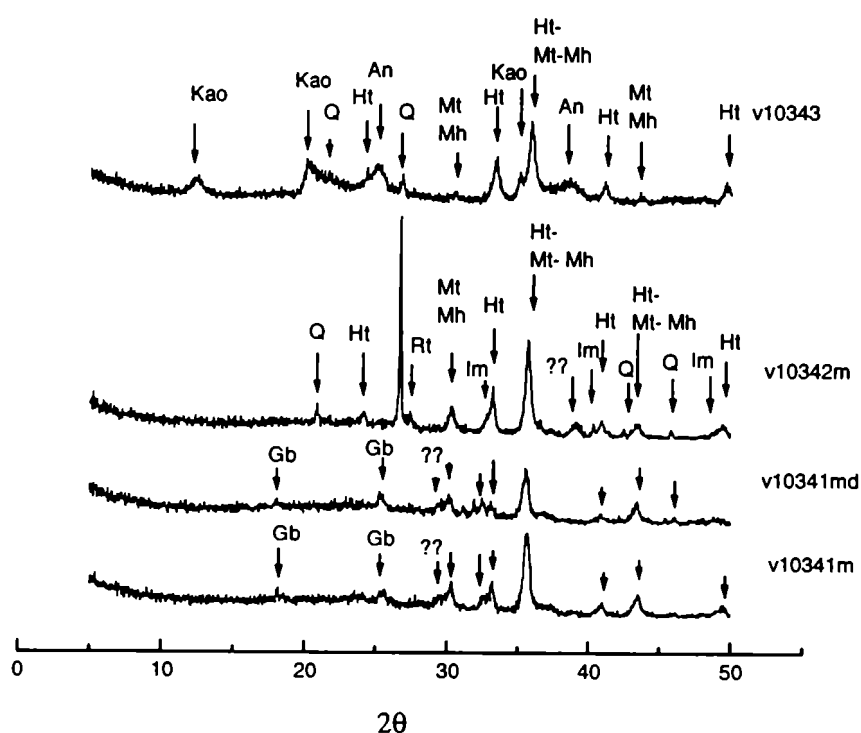


Figura 1
Diagramas de DRX para la serie v1034

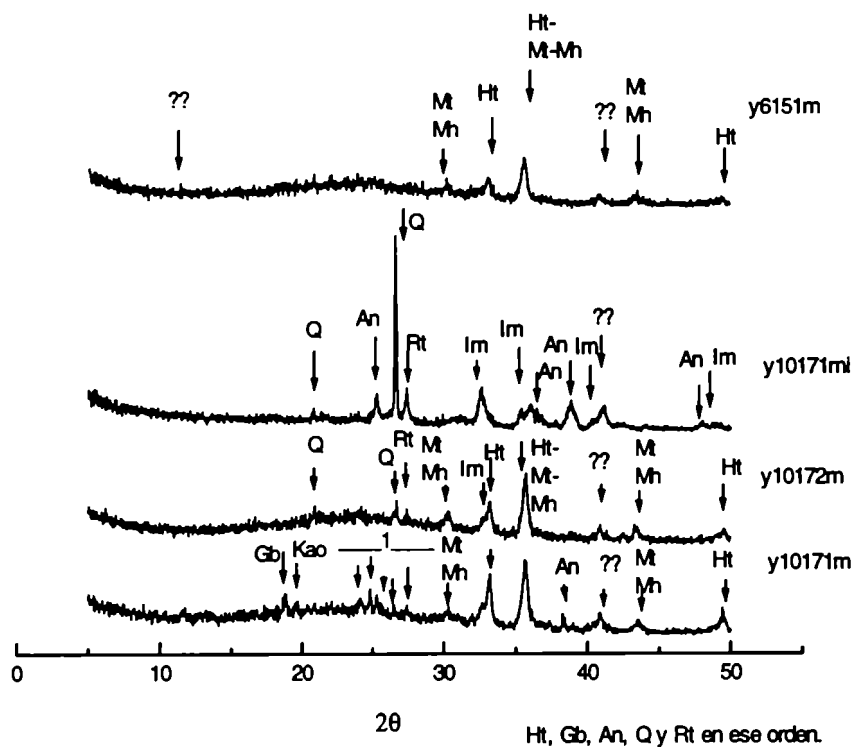


Figura 2
Diagramas de DRX para la serie ype1017 y para y615.

Los resultados de las mediciones de magnetización de saturación se muestran en la Tabla 2.

	Fracciones magnéticas.		Muestra total.
	Sin tratar.	Tratada con DCB.	
Muestra	$\sigma_s/JT^{-1}Kg^{-1}$		
v10341M	24.3	25.4	2.9
v10342M	16.1	17.1	2.9
v10343	2.3		2.9
ype10171M	14.3	14.4	2.5
ype10172M	3.4	2.1 ⁽¹⁾	2.5
y6151M	20.8	19.7	2.6

Tabla 2
Magnetización de saturación a temperatura ambiente.
⁽¹⁾ Es posible que los números estén debajo del límite de detección.

Los altos valores de la magnetización de saturación dan cuenta de la presencia de espinelos. Los valores son más altos para la arena que para el limo

en los casos estudiados (v1034 e ype1017). Esto puede ser relacionado con que los espinelos se presentan en la fracción arena con los tamaños mayores y con que la fracción limo presentaría más impurezas o menor cantidad de compuestos magnéticos. En los suelos cultivados se observa un valor menor para la magnetización. Aún cuando no hay una explicación para esto, este resultado puede ser relacionado con otras modificaciones de la mineralogía del Fe en los mismos perfiles (ver Capítulo 4) que tienen que ver con incremento de la hematita en los suelos cultivados.

Se midieron todas las muestras por espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente y a 15K. En la Figura 3 se muestran algunos espectros característicos para ambas temperaturas.

Los espectros Mössbauer de temperatura ambiente fueron ajustados con tres sitios cristalinos, dos de los cuales son dobletes (D1 y D2) y un sexteto (S3) y dos distribuciones de sextetos (S1y S2). Los valores de los parámetros ajustados se muestran en las tablas 3 a y b.

	S1			S2			S3		
	H _M	IS	Q	H _M	IS	Q	H _M	IS	Q
v10341M	48.5	0.35	-0.005	46.0	0.70	0.002	51.1	0.39	-0.21
v10341MD	48.8	0.31	-0.019	46.0	0.65	-0.170	51.1	0.39	-0.19
v10342M	49.0	0.35	-0.080	46.0	0.42	-0.015	51.6	0.38	-0.20
v10343	49.0	0.35	-0.080	46.0	0.39	-0.150	50.5	0.40	-0.19
y10171M	51.0	0.41	-0.093	46.0	0.60	-0.054	52.7	0.43	-0.22
y10172M	51.0	0.39	-0.091	46.0	0.48	-0.069	52.5	0.41	-0.21
y6151M	49.0	0.31	-0.038	46.0	0.53	-0.106	50.9	0.36	-0.18

Tabla 3a

Parámetros Mössbauer de las contribuciones magnéticas ajustados para las muestras a temperatura ambiente. H está en T y Q e IS en mm/s. Los valores de IS están referidos al Fe metálico a temperatura ambiente.

D1 fue asignado a ilmenita. De las intensidades relativas entre D1 y D2 se deduce que en D2 coexisten una contribución de la ilmenita más F³⁺ paramagnético presumiblemente en una matriz de silicatos. El espectro Mössbauer de la muestra ype10171MI ya mencionada más arriba, en la cual se ha procedido a un extraer todos los óxidos magnéticos, muestra dos dobletes paramagnéticos que confirman la asignación anterior.

	D1		D2	
	Q _M	IS	Q _M	IS
v10341M	0.78	1.14	0.66	0.43
v10341MD	0.78	1.14	0.66	0.43
v10342M	0.78	1.14	0.66	0.43
v10343	0.78	1.14	0.66	0.43
y10171M	0.78	1.11	0.66	0.41
y10172M	0.78	1.11	0.66	0.41
y6151M	0.78	1.05	0.66	0.34

Tabla 3b

Parámetros Mössbauer de las contribuciones paramagnéticas ajustados para las muestras a temperatura ambiente. H está en T y Q e IS en mm/s. Los valores de IS están referidos al Fe metálico a temperatura ambiente.

Con respecto a las contribuciones magnéticas, S3 fue asignado a hematita en estado debilmente ferromagnético. Los parámetros de S2 concuerdan con el Fe^{2.5+} de la magnetita. El sexteto S1 fue asignado al Fe³⁺ que proviene tanto del sitio A de la magnetita como de una posible contribución de maghemita. Esta contribución de la maghemita se deduce de las intensidades relativas entre el Fe^{2.5+} y el Fe³⁺. La presencia de ambas fases de espinelos (magnetita y maghemita) no puede ser deconvolucionada con mediciones Mössbauer ni siquiera en presencia de campos magnéticos fuertes que desplazan las líneas de absorción de dichos espectros en sentidos opuestos [Da Costa 1995]. Tampoco es factible un ajuste unívoco de la mezcla hematita-maghemita-magnetita, ya que como se mencionó en el Capítulo 5, los subespectros de hematita y maghemita se superponen. Sin embargo de los resultados de espectroscopía Mössbauer sí se puede asegurar la presencia de la magnetita por la presencia de la línea de absorción correspondiente al Fe^{2.5+} que le es característica. Con el objeto de simplificar la muestra para poder obtener los parámetros correctos de la maghemita-magnetita, se realizaron extracciones selectivas de hematita con DCB.

Los tratamientos con DCB por 15 min en una razón muestra: DCB de 1:1 y 1:2 no fue efectiva en separar la hematita de la fase espinelo, tal como se puede ver de los resultados de magnetización en la Tabla 1 y de los resultados para espectroscopía Mössbauer. Aún el tratamiento químico en una platina caliente con HCl, realizado en una de las muestras (V10341M), produjo un ataque muy leve de la hematita que no es suficiente para separar las líneas de absorción debidas al Fe³⁺ de los espinelos de Fe de la hematita en los espectros Mössbauer.

En la muestra V10341MD se llevaron a cabo extracciones con DCB en una razón muestra: DCB de 1:2 por tiempos mas largos (30 to 115 min) y los resultados de los espectros Mössbauer fueron mas satisfactorios mostrando una leve separación de la línea de Fe^{2.5+} de la magnetita de la línea de Fe³⁺ de la maghemita-magnetita. Los resultados de magnetización después del tratamiento decrecen notablemente, de 24 J T⁻¹ kg⁻¹ (Tabla 1) a ~12 J T⁻¹ kg⁻¹ lo cual indica que también se está extrayendo parte de la maghemita-magnetita.

En los espectros Mössbauer a 15K de las fracciones magnéticas los ajustes fueron realizados en forma similar a los de temperatura ambiente. Los valores de los parámetros se pueden ver en las tablas 4 a) y b). La asignación de los dobletes cuadrupolares es la misma que en el caso de temperatura ambiente. Al igual que para el caso de los Molisoles de Bahía Blanca, de las intensidades relativas de los dobletes no se puede tener certeza sobre la presencia de compuestos superparamagnéticos debido a la superposición con el espectro de la magnetita. Para las muestras de fracciones arena y limo se encuentra que la magnetita presente ha pasado por la transición de Verwey. El espectro Mössbauer a baja temperatura aún no ha sido dilucidado en la literatura, como ya se mencionó en el capítulo 5. Esta es la razón por la cual el análisis de dichos espectros es cualitativo. Sin embargo los parámetros de la hematita continúan siendo coherentes con la fase debilmente ferromagnética.

Para la fracción limo se observó alguna relajación superparamagnética.

Sólo fue medida por espectroscopía Mössbauer la fracción arcillosa del suelo v1034 y se observa en el espectro de temperatura ambiente que hay una relajación superparamagnética que desaparece en el espectro a 15K lo que sugiere que el óxido predominante sería la hematita. Los valores muy bajos de la magnetización de saturación respecto de los valores que presenta para las otras fracciones están de acuerdo. La mineralogía de la fracción arcilla impide realizar separación magnética.

	S1			S2			S3		
	H _M	IS	Q	H _M	IS	Q	H _M	IS	Q
v10341M	52.0	0.43	-0.083	49.0	0.79	-0.13	53.3	0.56	-0.20
v10341MD	51.0	0.45	-0.001	48.0	0.79	-0.13	53.4	0.56	-0.17
v10342M	52.0	0.45	-0.083	47.0	0.52	-0.05	53.6	0.49	-0.13
v10343	52.0	0.46	-0.083	48.0	0.76	-0.29	53.1	0.52	-0.25
y10171M	52.0	0.44	-0.083	49.0	0.79	-0.09	53.5	0.52	-0.20
y10172M	52.0	0.43	-0.083	48.0	0.79	-0.19	53.6	0.53	-0.16
y6151M	52.0	0.41	-0.083	49.0	0.79	-0.13	53.2	0.52	-0.19

Tabla 4a

Parámetros Mössbauer de las contribuciones magnéticas ajustados para las muestras a 15K. H está en T y Q e IS en mm/s. Los valores de IS están referidos al Fe metálico a temperatura ambiente.

	D1		D2	
	Q _M	IS	Q _M	IS
v10341M	0.78	1.38	0.66	0.41
v10341MD	0.81	1.58	0.50	0.41
v10342M	0.78	1.16	0.66	0.41
v10343	0.78	1.38	0.66	0.41
y10171M	0.78	1.38	0.66	0.41
y10172M	0.78	1.56	0.50	0.41
y6151M	0.78	1.38	0.66	0.41

Tabla 4b

Parámetros Mössbauer de las contribuciones paramagnéticas ajustados para las muestras a 15K. H está en T y Q e IS en mm/s. Los valores de IS están referidos al Fe metálico a temperatura ambiente.

En resumen, los espectros Mössbauer muestran la presencia de grandes cantidades de hematita junto con una fase de espinelos. Los altos valores obtenidos para la magnetización de saturación están de acuerdo con esta interpretación. Se puede señalar que si bien la presencia de maghemita no ha podido ser dilucidada, por medio de la espectroscopía Mössbauer se puede asegurar la presencia de magnetita en este suelo derivado de una roca máfica. Esto confirma la estabilidad de la magnetita en medioambientes subtropicales. De los resultados para la espectroscopía Mössbauer se puede observar que en la fracción arena del yerbatal (y6151M) la hematita aparece con más abundancia, decreciendo su concentración en el suelo con pasto Elefante (y10171M) y presentando los valores de concentración más bajos para la selva (v10341M). Este resultado concuerda con los datos para el suelo total del cap 4 que indicaban un incremento del contenido de hematita en los horizontes superficiales del yerbatal posiblemente debido a una variación fisico-química bajo las distintas condiciones de manejo del suelo.

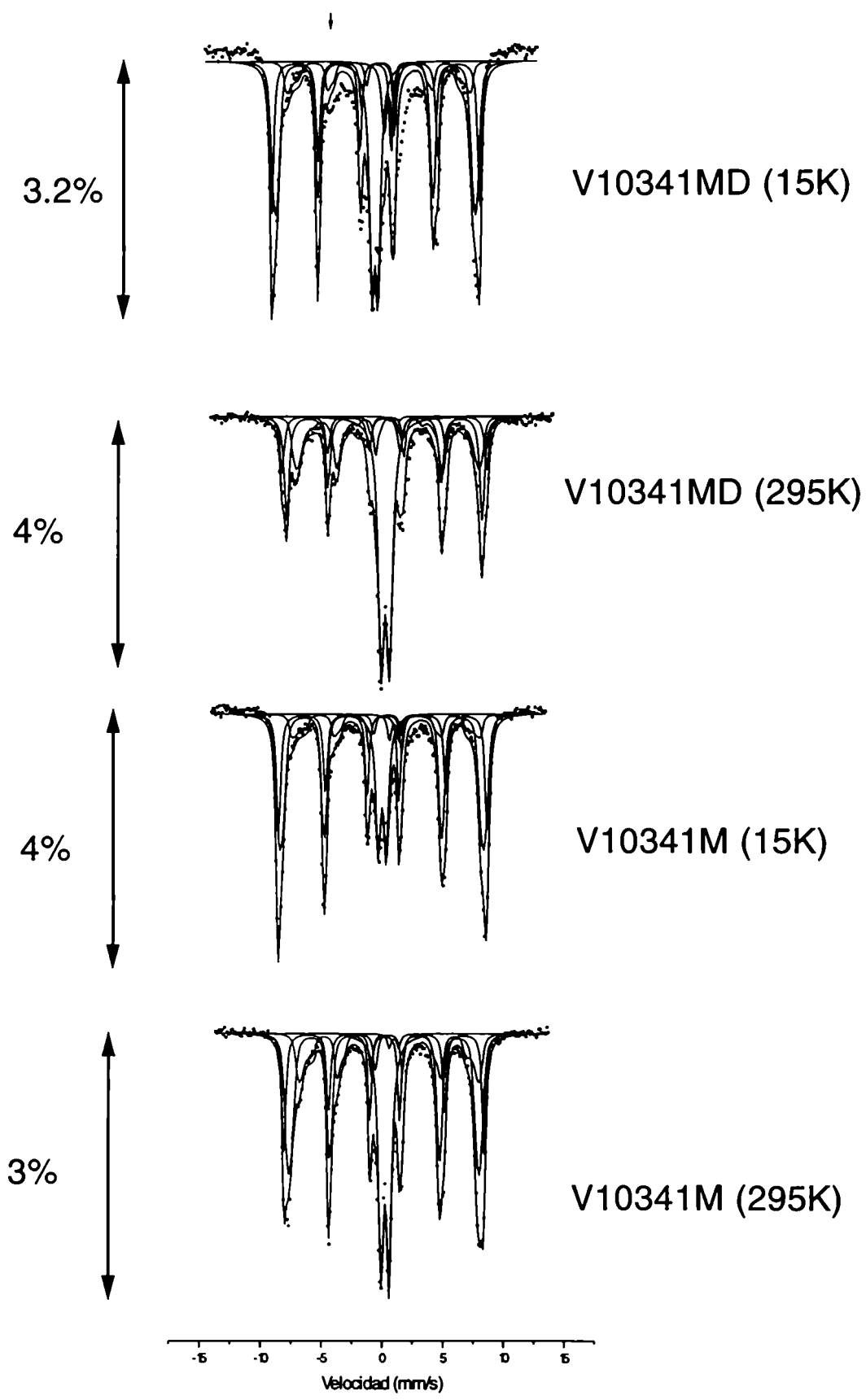


Figura 3

Espectros Mossbauer a 295K y 15K para el suelo de la selva virgen sin tratar y tratado quimicamente.

CONCLUSIONES

En los Molisoles, que son suelos muy pobres en Fe, se encontró que las fracciones gruesas presentan sumo interés, contrariamente a lo establecido en la literatura, ya que la concentración de compuestos de Fe en ellas es comparable a la de la fracción arcillosa. Dadas las características de estos suelos fue necesario hacer un análisis simultáneo del suelo sin tratar y los tratados químicamente, usando distintas técnicas: DRX, análisis químicos y espectroscopía Mössbauer, para extraer las conclusiones que siguen acerca de la mineralogía. Por otro lado, en el caso de la espectroscopía Mössbauer se encontró que para estar en condiciones de hacer un análisis semicuantitativo en las fracciones gruesas de estos suelos fué necesario mejorar la homogeneidad de la muestra y realizar mediciones cuidadosas teniendo en cuentas diversos factores que podrían haber afectado el cálculo de áreas (corrección del fondo de alta energía, textura, etc).

Los óxidos de Fe encontrados son hematita y goetita, y escasas cantidades de magnetita-maghemita. La eficiencia de los tratamientos químicos de disolución se encuentra que es mayor para el D-EDTA que remueve un 40% de los minerales de Fe, siguiendo en orden decreciente el DCB con un 20% y el OA con un 10%. Respecto de la selectividad de los tratamientos de disolución de Fe, el OA extrae más óxidos amorfos y el DCB y el D-EDTA extraen tanto amorfos como cristalinos. En las fracciones gruesas los óxidos de Fe parecen estar ligados a partículas más grandes o estar como cementantes de esas partículas, presentando características similares frente a los tratamientos químicos de disolución. La aplicación de la espectroscopía Mössbauer permite determinar que el Fe^{3+} es extraído por los tratamientos químicos de disolución de los óxidos magnéticos y parte de los paramagnéticos. Por otro lado, para el caso de las arcillas se puede inferir de los resultados Mössbauer y de DRX que el Fe^{3+} que es extraído proviene de la región entre capas.

Fue posible separar la fracción magnética que dada la baja concentración en compuestos de Fe de estos suelos, resultó muy escasa. En esta fracción magnética se encontró magnetita sin poder descartar la maghemita. Además se encontró una cantidad no despreciable de hematita asociada a los compuestos magnéticos. La fracción que concentra los compuestos magnéticos es la $<50 \mu m$ y además fue posible observar que el OA produce una disminución de dichos compuestos.

En el Ultisol de Misiones se encuentra, en cambio, gran cantidad de hematita y goetita y la abundancia de óxidos de Fe de estos suelos más desarrollados se puede ver comparando con los espectros Mössbauer de los Molisoles (ver Figura 6 del Cap 3 y la Figura 2 del Cap 4). La fracción de compuestos magnéticos separables con un imán de mano es importante en los Ultisoles, a diferencia de los Molisoles. Este suelo bajo diferentes condiciones de manejo ha mostrado modificaciones importantes de varias características físico- químicas de los horizontes superficiales. Se ha mostrado que la mineralogía del Fe también presenta diferencias cuali- cuantitativas en las tres

situaciones estudiadas. La goetita es predominante en el horizonte superficial de la selva virgen (Perfil 1). Por el contrario, en el suelo más degradado (Perfil 3), la proporción relativa de hematita se ha incrementado. Este resultado puede ser relacionado con las condiciones del medioambiente, que en períodos de mayor temperatura y menor humedad en el suelo promovería la cristalización de hematita. En el suelo con pasto Elefante (perfil 2), con un contenido de goetita intermedio, las nuevas condiciones ambientales producidas por este cultivo (mayor retención de agua, menor pH), impedirían a la hematita finalizar su cristalización y posiblemente favorecerían la transformación a goetita.

En estos suelos derivados de rocas máficas se ha podido comprobar la presencia de magnetita y en cambio la presencia de maghemita no ha podido ser probada, a diferencia de los resultados que existen en la literatura para suelos de litologías similares de regiones próximas de Brasil. En estos Ultisoles los compuestos magnéticos se concentran mayoritariamente en la fracción arena. En las fracciones magnéticas se encuentra que la hematita está asociada a los compuestos magnéticos y que no se puede separar ambas especies con los tratamientos químicos usuales con DCB. La concentración de esta hematita de la fracción magnética del horizonte B1 muestra la misma tendencia que en el horizonte A₁ del suelo total posiblemente debido a cambios físico-químicos del medio ambiente inducidos por las distintas condiciones de manejo.

Los resultados mencionados arriba sugieren la existencia de un proceso muy dinámico en la mineralogía del Fe como consecuencia de las modificaciones del ecosistema y de la generación de nuevos micro-medioambientes superficiales en el suelo.

Si bien los suelos totales de los Molisoles presentan una composición y características bien distintas de los Ultisoles, es notable la semejanza que presentan las fracciones magnéticas de ambos. Esto confirma la estabilidad de la magnetita en las fracciones gruesas de suelos no sólo en el caso de climas templados como en la Provincia de Buenos Aires donde el suelo se encuentra poco desarrollado sino también en suelos muy desarrollados con climas subtropicales y con un régimen hídrico y temperatura mayores como es el caso del suelo de Misiones.

REFERENCIAS

- Aguirre ME. 1987. Rol de los minerales amorfos en el proceso de cementación y su contribución a la agregación. Tesis Magister. Universidad Nacional del Sur Bahía Blanca.
- Allan JEM, Coey JMD, Resende M, Fabris JD. 1988. Magnetic properties of iron-rich oxisols. *Phys Chem Miner* 15, p 470-475.
- Allan JEM, Coey JMD, Schwertmann U, Frederic G, Sanders IS and Wickonski A, *Mineralog Mag* 53 (1989) 299.
- Almeida JR. 1979. Cromosequencia de solos originarios de rochas pelíticas do Grupo Bambuí. *Impr. Univ. UFV. Vicosá. (Tese MS)* 150 p.
- Bigham JM, Golden DC, Bowen LH, Buol SW, Weed SB. 1978. Iron oxide Mineralogy of Well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of Iron Oxides in soil Clays by Mössbauer Spectroscopy, X-ray Diffractometry, and Selected Chemical Techniques. *Soil Sci Soc Am J* 42:816-825.
- Brand R. Programa de ajuste por distribuciones con la inclusión de sitios cristalinos Normos. *Angewandte Physik, Univ. Duisburg, Alemania. Ecole des Mines, Nancy, Francia, IFF der KFA Juelich, Juelich, Alemania.*
- Campbell AS, Schwertmann U. 1984. Iron oxide mineralogy of placic horizons. *J Soil Sci* 35:569-582.
- Campbell AS, Schwertmann U. 1985. Evaluation of selective dissolution extractants in soil chemistry and mineralogy by differential X-ray diffraction. *Clay Min* 20, p 515-519.
- Coey and Readman, 1973. Net spin structure in an amorphous iron gel. *Nature* 246: 476- 478.
- Coey JMD. 1980. Clay minerals and their transformations studied by nuclear techniques. *At Energy Rev* 18, p 73-124.
- Coey JMD. 1988. En: *Iron in soils and clay minerals*. Stucki JW, Goodman BA and Schwertmann U (eds). 397-466.
- Coey JMD, Cugat O, McCauley J, and Fabris JD, (1992) A portable soil magnetometer: *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* 7, 25-30.
- Comissao do Solos. *Boletim Técnico no 12* (1960).
- Cornell RM, Schwertmann U. 1996. *The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH Weinheim.
- Curi N and Franzmeier DP. *Soil Sci Soc Am J* 51 (1987) 153.
- Chauvel A. 1977. *Travaux et Documents de l'ORSTOM*, 62, pp 532.

Chesworth W. 1977. The residua system of chemical weathering: a model for the breakdown of silicate rocks on earth. *J. Soil Sci.* 24: 490-497.

Da Costa, G.M. Mössbauer spectroscopy and X-ray diffracion studies of maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) and aluminium- substituted maghemites [$\gamma\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y$] $_2\text{O}_3$] with $0.0 \leq y \leq 0.66$. Thesis, 1995.

Dematté JLI and A. Marconi. *R bras Ci do Solo* 15 (1991).

Ericsson T, Wappling R. 1976. Texture effects in $3/2-1/2$ Mössbauer spectra. *J de Phys Colloque C6*, 37:C6-719.

Eyre J. 1994. Magnetic mineralogy of chinese soils. Thesis. University of Birmingham.

Fabris JD, de Jesus Filho MF, Coey JMD, da N. Mussel W and Goulart AT. *Hyp Int 0* (1997) 1-10.

Ferreira SAD, Santana DP, Fabris JD, Curi N, Nunes Filho E and Coey JMD. 1993. Relacoes entre magnetizacao, elementos tracos e litologia de duas sequencias de solos do Estado de Minas Gerais. *Rev. Soc. Bras. Ci. Solo*.

Fine P and Singer MJ. 1989. *Soil Sci Sc AM J* 53: 191-196.

Fontes MF. 1993. Analise quimico- mineralogica de uma sequencia de intemperismo sobre tufito da regioao de Patos de Minas. Tese MS. Vicosa. Brasil.

Gangas NH, Simopoulos A, Kostikas A, Yassoglou NJ, Filippakis S. 1973. Mössbauer studies of small particles of iron oxides in soils *Clays Clay Miner* 21:151-160.

Goulart AT. 1994. Propiedades estruturais e magnéticas de óxidos de ferro presentes em solos magnéticos oriundos de basalto e tufitos. Tese de doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

Graham RC, Weed SB, Bowen LR, Amarasiriwardena DD and Buol SW. 1989. Weathering of iron- bearing minerals in soils and saprolite on the North Caroline Blue Ridge front: II. Clay mineralogy. *Clays Clay Min* 37: 29-40.

Greenwood NN and Gibb TC. 1971. Mössbauer spectroscopy. Chapman and Hall Ltd. London. pp 659.

Guillet B and Souchier B. 1979. En: *Pedologie*. Bonneau et Souchier, eds (Masson, Paris 1979)p.16.

Gütlich P, Link R and Trautwein A. 1978. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry. Springer- Verlag. pp 280.

Housley RM, Erickson NE, Dash JD. 1964. Measurement of recoil-free fractions in studies of the Mössbauer effect. *Nucl Instrum Methods* 27, 29-37.

Jeanroy E, Guillet B, Delcroix P, Janot Ch. 1983. Les formes du fer dans les sols: confrontation des méthodes chimiques avec la spectrométrie Mössbauer. *Science du Sol* 3-4:185-194.

Kinniburgh DG, Jackson ML. 1981. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In: Anderson MA, Rubin AJ, editors. *Adsorption of Inorganics at Solid - Liquid Interfaces*. Ann Arbor Science Publishers. Ann Arbor, Michigan. p.91-160.

Kodama H, McKeague JA, Tremblay RJ, Gosselin JR, Townsend MG. 1977. Characterization of iron oxide compounds in soils by Mössbauer and other methods *Canadian Journal of Earth Sciences* 14:1-15.

Lang G. 1964. Interpretation of experimental Mössbauer spectrum areas. *Nucl. Ins. Methods* 27, 29.

Long GJ, Cranshaw TE, Longworth G. 1983. The ideal Mössbauer effect absorber thicknesses. *Mössbauer Effect Data Ref J* 6(2):42-49.

Mehra OP, Jackson ML. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Swineford A, editor. *Proceeding of Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals*. Pergamon Press, Washington, DC. p 317-327.

Moniz AC. 1967. Quantitative mineralogical analysis of Brazilian soils derived from basic rocks and Slate. University of Wisconsin. Madison. MS Thesis.

a) Morrás H and Píccolo G. 1996. En: XV Congr. Arg. Ciencia del Suelo, Santa Rosa, La Pampa, p 237.

b) Morrás H and Píccolo G. 1996. En: Abstracts, 9th Conference of the International Soil Conservation Organisation, Bonn, Germany. p.266.

Morrish, 1980. Morphology and physical properties of gamma iron oxide. In: H. C. Freyhardt (ed.), *Crystals 2: growth and properties*. Springer-Verlag. Berlin. pp 171-197.

Moura Filho W and Buol SW. *Experientiae*, Vicosa, Brazil, 13(1976) 218-234.

Muir AH. 1968. Analysis of complex Mössbauer spectra by stripping techniques. In: Gruverman IJ, editor. *Mössbauer Effect Methodology*, vol 4. NY; Plenum Pr, 270 p.

Murad E. 1990. En: *Advances in Soil Science*, Vol. 12, de B.A. Stewart (Springer-Verlag, New York) p 125.

Murad E, Schwertmann U. 1986. Influence of Al substitution and crystal size on the room-temperature Mössbauer spectrum of hematite. *Clays Clay Miner* 34, p 1-6.

Murad E. 1988. Properties and behaviour of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy. En: *Iron in soils and clay minerals*. Stucki JW, Gooman BA and Schwertmann U (eds) Reidel.

Murad E, Wagner U. 1994. The Mössbauer spectrum of illite. *Clay Minerals* 29, 1-10.

- Parfitt RL, Childs CW. 1988. Estimation of forms of Fe and Al: a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Mössbauer methods. *Aust. J. Soil Res.*,26 :121-144.
- Piccolo G. 1996. En: Resúmenes XV Congr.Arg.Cien.del Suelo,Santa Rosa (L.P.) p.147.
- Resende M. PhD Thesis.Purdue University. Dissertation abstracts. 37 (1976) 4803.
- Rozenzon I, Heller- Kallai L. 1976. *Clays Clay Miner* 24, 271.
- Rueda EH, Ballesteros MC, Grassi RL, Blesa MA. 1992. Dithionite as a dissolving reagent for goethite in the presence of EDTA and citrate. Application to soil analysis. *Clays Clay Miner* 40:575-585.
- Ryan JN and Gschwend PM. 1991. Extraction of iron oxides from sediments using reductive dissolution by titanium (III). *Clays Clay Miner* 39 :509-518.
- Saragovi C. 1990. Estudio Mössbauer de los óxidos cerámicos (TR) $Ba_2(Cu, Fe)_3O_{7.5}$. Tesis. Universidad Nacional de Buenos Aires.
- Saragovi C, Labenski F, Duhalde SM, Acebal S, Venegas R. 1994. Mössbauer studies on some Argentinian soil: Mollisols from Bahia Blanca, *Hyp Int* 91, 765-769.
- Saragovi C and Mijovilovich A. 1997. A warning on the use of Mössbauer spectroscopy in semiquantitative analysis of soils, a publicarse en *Clays Clay Miner* 45,3.
- Saragovi C, Mijovilovich A and Morrás H. 1997. A publicarse en *Hyp Int*.
- Schwertmann U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde* 105:194-202.
- Schwertmann U. 1971. Transformation of hematite to goethite in soils. *Nature*, 232: 624-625.
- Schwertmann U. 1973.Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can J Soil Sci* 53:244-246.
- Schwertmann U, Fischer W and Taylor R. 1974. En: *Trans.10th Int.Congr.Soil Sci* 6 (Moscou) p. 237.
- Schwertmann U y Taylor RM. 1977. Iron oxides. En: *Minerals in soil environments*. Dixon JB and Weed SB (eds).*Soil Sci. Soc. Am.* 145-180.
- Schwertmann U and Murad E. 1983. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihidrite. *Clays Clay Min* 31(4): 277-284.
- Schwertmann U. 1988. Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. En: *Iron in soils and clay minerals*. Stucki JW, Gooman BA and Schwertmann U (eds) Reidel. 267-308.

Schulze DG. 1981. Identification of soil iron oxides minerals by differential X-ray diffraction. Soil Sci Soc Am J 45, p 437-440.

Vandenberghe RE, De Grave E, Bowen LH, Landuydt C. 1990. Some aspects concerning the characterization of iron oxides and hydroxides in soils and clays. Hyp Int 53, p 175-196.

Vandenberghe RE. 1991. En: Mössbauer spectroscopy and applications to Geology (Geological Institute, Ghent, Belgium).

Vandenberghe RE, De Grave E, De Geyter G, Landuydt C. 1986. Characterization of goethite and hematite in a Tunisian soil profile by Mössbauer Spectroscopy. Clays Clay Miner 34 N°3, p 275-280.

Vandenberghe RE, DIST3E-program, based on the Wivel- Morup and Le Caër method. Laboratory of Magnetism, University of Gent, Gent, Belgium.

Wertheim G. 1964. Mössbauer effect: principles and applications. Academic Press. NY. pp 116.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN	ii
INTRODUCCIÓN	iii
METEORIZACIÓN	iii
FORMACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE FE	iv
ACTIVIDAD DE LOS MINERALES MAGNÉTICOS DEL SUELO	iv
MÉTODOS PARA EL ESTUDIO DE SUELOS.	v
OBJETIVOS	vi
Capítulo 1 EL EFECTO MÖSSBAUER	1-1
INTRODUCCIÓN	1-1
TEORÍA	1-1
INTERACCIONES HIPERFINAS	1-5
Corrimiento Isomérico	1-5
Interacción Cuadrupolar Eléctrica	1-6
Interacciones Magnéticas Hiperfinas	1-8
Interacciones Hiperfinas Magneticas Y Electricas Combinadas	1-10
INTENSIDADES RELATIVAS DE LAS LINEAS DE RESONANCIA	1-10
FENÓMENOS DE RELAJACIÓN	1-11
CÁLCULO DE ÁREAS	1-12
INSTRUMENTACIÓN	1-12
AJUSTE DE LOS ESPECTROS	1-14
Capítulo 2 MAGNETISMO DE ROCAS Y MINERALES	2-1
DIAMAGNETISMO	2-1
PARAMAGNETISMO	2-1
INTERACCIONES DE INTERCAMBIO Y SUPERINTERCAMBIO.	2-3
ORDEN MAGNÉTICO COLECTIVO.	2-5
SUPERPARAMAGNETISMO	2-7
LOS ÓXIDOS DE FE Y MINERALES DE LA ARCILLA.	2-8
Magnetismo macroscópico y estructura cristalina	2-8
Magnetismo hiperfino	2-12
Capítulo 3 ESTUDIO DE MOLISOLES DE BAHÍA BLANCA.	3-1

INTRODUCCIÓN	3-1
MUESTRAS	3-1
ANÁLISIS QUÍMICO	3-2
DIFRACCIÓN DE RAYOS X	3-3
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	3-5
<i>Capítulo 4 ESTUDIO DE ULTISOLES DE MISIONES</i>	<i>4-1</i>
INTRODUCCIÓN	4-1
EXPERIMENTAL	4-1
<i>Capítulo 5 FRACCIONES MAGNÉTICAS DE UN SUELO POBRE EN FE: MOLISOLES DE BAHÍA BLANCA.</i>	<i>5-1</i>
MUESTRAS	5-1
MÉTODOS	5-1
RESULTADOS	5-1
<i>Capítulo 6 FRACCIONES MAGNÉTICAS DE UN SUELO RICO EN FE: HORIZONTE B1 DE UN ULTISOL DE MISIONES</i>	<i>6-1</i>
MUESTRAS	6-1
MÉTODOS	6-2
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	6-2
CONCLUSIONES	I
REFERENCIAS	III