UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

Estudio Mineralógico de Suelos Agrícolas por Espectropia Massbauer

TESIS

para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Maria Luisa Ceron Loayza

ASESOR

María Velasquez Campos

Lima – Perú

2001

Dedicada: A MIS DOS AMORES

Luis Fernando

José Fernando

A MIS

padres y hermanos

AGRADECIMIENTOS

Mi más profundo agradecimiento y reconocimiento al Dr. Jorge A. Bravo Cabrejos, Director de la Unidad de Post Grado de la Facultad de Ciencias Físicas Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por haberme orientado, dado sugerencias, todo su apoyo y paciencia durante el desarrollo del presente trabajo, a la Dra. Celia Saragovi, Directora del Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer de la Comisión Nacional de Energía Nuclear, Argentina, por haber cooperado en la realización de mi tesis.

Mi agradecimiento muy especial a todo el Grupo del Laboratorio de Suelos de la Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, en especial a Alejandro Trujillo Q., Yezeña Huaypar V. por su ***amistad***, espíritu de trabajo y apoyo incondicional durante la culminación de mi tesis. Asimismo mi agradecimiento muy especial al Grupo de Espectroscopia Mössbauer, a Justiniano Quispe M., Jim Flores, Chachi Rojas, Julio Larrea y a los profesores, Ismael Saavedra, Víctor Peña y Carolina Trujillo por sus constantes sugerencias, espíritu de trabajo y apoyo incondicional en la ejecución del presente trabajo.

Mi agradecimiento muy especial al Profesor Emilio Medrano por su gentil colaboración para la toma de fotografías con el microscopio metalográfico de su Laboratorio de mis muestras utilizadas en el presente trabajo. Asimismo al CBPF, por el tratamiento de las muestras de suelos a temperatura de helio líquido, INGEMMET, el Laboratorio de Datación de la UNI y a la Profesora Susana Petrick por su apoyo y sugerencias en la toma de los difractogramas de rayos x.

Mi agradecimiento a mis colegas y amigos César Chung C., Jorge Agüero y a mis amiguitas Jenny Montoya B., Miriam Mejía S. por su ***amistad*** y espíritu de trabajo durante la culminación de mi tesis.

Mi agradecimiento al Consejo Superior de Investigación y a la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por el financiamiento proporcionado a los proyectos de investigación que desarrolla esta Facultad en suelos.

INDICE

DEDICATORIA *ii*

AGRADECIMIENTOS *iii*

RESUMEN *v*

INDICE *vii*

LISTA DE FIGURAS *x*

LISTA DE TABLAS *xii*

CAPITULO I *INTRODUCCION* *1*

§1.1. Estudio Mineralógico de Suelos Agrícolas de Chinchero-Cusco. *1*

CAPITULO II *EL EFECTO MOSSBAUER* *12*

§2.1. Generalidades *12*

§2.2 Teoría *14*

§2.3 Interacciones Hiperfinas *17*

§2.3.1 Interacción monopolar eléctrica - corrimiento isomérico (d) *20*

§2.3.2 Interacción cuadrupolar eléctrica - desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (DE_Q) *23*

§2.3.3 Interacción hiperfina magnética - campo magnético hiperfino (B_{hf}) *26*

§2.3.4 Interacción hiperfina magnética combinadas *29*

CAPITULO III *MAGNETISMO DE ROCAS Y MINERALES* *32*

§3.1 CONCEPTOS BÁSICOS *32*

3.1.1 Diamagnetismo *32*

3.1.2 Paramagnetismo *33*

3.1.3 Interacción de Intercambio y Superintercambio *33*

3.1.4 Orden Magnético Colectivo *34*

§3.2 LOS OXIDOS DE FE Y MINERALES DE ARCILLA 36

3.2.1 Estados de Oxidación del Fe 36

§3.3 PRINCIPALES OXIDOS DE Fe 39

3.3.1 Introducción 39

3.3.2 Características de los Óxidos Individuales 42

3.3.2.1 Espineles Estequiometricos 42

a)Magnetita (Fe_2O_3) 44

b)Cromita ($FeCr_2O_2$) 46

c) Hercynita ($FeAl_2O_4$) 46

d) Ulvospinel ($FeTiO_4$) 47

3.3.2.2 Óxidos de Fe No Estequiométricos 47

a) Maghemita (g- Fe_2O_3) 47

b) Wustite ($Fe(II)_{1-3X}$ Fe $(III)_{2X}$ O) 48

3.3.2.3 Óxidos de Fe Romboedrales 49

a) Hematita (a- Fe_2O_3) 49

b) Ilmenita ($FeTiO_3$) 53

3.3.2.4 Polimorfos FeOOH 53

a) Goethita (a- FeOOH) 54

b) Lepidocrocita (g -FeOOH) 56

c) Ferrihidrita ($Fe_5HO_84H_2O$) 57

§ 3.4 MINERALES ARCILLOSOS 59

3.4.1 Grupo de la Esmectitas 62

a) La Montmorillonita $Na_{0.33}(Al_{1.07}Mg_{0.33})Si_4O_{10}$ (OH) 63

3.4. 2 Grupo de las Micas 63

a) La Illita $(K_xA\ell_2(Si_{4-x}A\ell_x)O_{10}(OH)_2)$, $0.5< x <0.75$ 63

b) La Muscovita $(KA\ell_2(Si_6Al_4O_{20}(OH)_4)$ 65

3.4.3 Grupo de la Vermiculita $X_{1.1}(Al_{2.3}Si_{5.7})((Al_{0.5}Fe^{\prime\prime\prime}_{0.7}Mg_{4.8})$ 65

$O_{20}(OH)_4 . n H_2O$ 76

3.4.4 Grupo de la Clorita $Al Mg_5(OH)_{12}.(Al_2 Si_6) Al Mg_5 O_{20}(OH)_4$ 66

CAPITULO IV MATERIALES Y METODOS 68

§4.1. Preparación de las Muestras de Suelos 68

4.1.1 Preparación de las Muestras de Suelos sin Tratar 68

4.1.2 Preparación de las Muestras de Suelos con Tratamiento Químico 68

§4.2. Técnicas Experimentales de Medida 69

4.2.1 Medidas con el Microscopio Metalográfico 69

4.2.2 Medidas por Difracción de Rayos X 69

4.2.3 Medidas por Espectroscopia Mössbauer 73

A1 Sistema de Espectroscopia Mössbauer 74

A2 Medidas a Bajas Temperaturas (TNL) 76

A3 Medidas a Bajas Temperaturas (THL) 77

B Cuantificación del Fe presente en la Muestra 78

CAPITULO V ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS 80

§5.1 Análisis por Difracción de Rayos X 80

§5.2 Análisis por Espectroscopia Mössbauer 87

CAPITULO V I CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 101

BIBLIOGRAFÍA 105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	*Diagrama del mapa geográfico de la Localidad de Chinchero-Cusco*	*5*
Figura 1.2	*Diagrama del mapa geológico Litoestatigrafico de Chinchero.*	*6*
Figura 1.3	*Muestras fotográficas con el Microscopio Metalográfico*	*8*
Figura 2.1	*Representación esquemática del proceso de absorción y emisión resonante de rayos gamma.*	*12*
Figura 2.2	*Esquema del decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer 57 Fe*	*18*
Figura 2.3	*Esquema del corrimiento isomérico de los niveles energéticos en el núcleo en los átomos emisor y absorbente y en las energías de transiciones, indicando su dependencia en la densidad electrónica en el núcleo*	*22*
Figura 2.4.a	*Desdoblamiento de los niveles nucleares del ^{57}Fe debido a la interacción cuadrupolar*	*24*
Figura 2.4.b	*Esquema del espectro Mössbauer del Nitropusiato de Na a temperatura de ambiente*	*24*
Figura 2.5.a	*Diagrama de los niveles de energía para interacciones magnéticas hiperfinas*	*28*
Figura 2.5.b	*Diagrama del espectro Mössbauer del ^{57}Fe a temperatura de ambiente.*	*28*
Figura 2.6	*Ilustración del efecto de pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino*	*31*
Figura 3.1.a	*Esquema de la interacción de intercambio.*	*35*
Figura 3.1.b	*Esquema de la interacción de superintercambio*	*35*
Figura 3.1.c	*Esquema de la magnetización espontánea*	*36*
Figura 3.2	*Diagrama del espectro Mössbauer de la Magnetita Fe_3O_4 a temperatura de ambiente*	*45*
Figura 3.3	*Diagrama del espectro Mössbauer de la Hematita (α- Fe_2O_3) a temperatura de*	*50*

ambiente

Figura 3.4 *Diagrama del espectro Mössbauer de la Goethita (a -FeOOH) a temperatura de ambiente.* *56*

Figura 3.5.a *Diagrama demostrando la Estructura Básica Octaedral* *60*

Figura 3.5. b *Diagrama mostrando la hoja Octaedral* *60*

Figura 3.5.c *Diagrama demostrando la Estructura Básica Tetraedral* *60*

Figura 3.5. d *Diagrama mostrando la hoja Tetraedral* *60*

Figura 3.6.a *Diagrama de la Arcilla Muscovita* *67*

Figura 3.6.b *Diagrama de la Arcilla del grupo de las Esmectitas* *67*

Figura 3.6.c *Diagrama de la Arcilla del grupo de la Clorita* *67*

Figura 3.6. d *Diagrama de la Arcilla del grupo de la Vermiculita* *67*

Figura 4.1 *Diagrama de la Evolución del Espectro Continua de Rayos X* *70*

Figura 4.2 *Diagrama de la Condición de Bragg para Rayos X reflejados en los planos cristalográficos hkl* *72*

Figura 4.3 *Esquema del Sistema de Espectroscopía Mössbauer* *76*

Figura 4.4 *Esquema del Crióstato empleado para tomar Espectros Mössbauer a bajas Temperaturas* *77*

Figura 5.1 *Difractogramas de rayos X, de las muestras M2 y M3. Rango 2q desde 10-80°. Sin tratar.* *83*

Figura 5.2 *Difractogramas de rayos X, de las muestras M4 y M5. Rango 2q desde 10-80°. Sin tratar.* *84*

Figura 5.3 *Difractogramas de rayos X, de las muestras M2 y M3. Rango 2q desde 10-35°. Sin tratar.* *85*

Figura 5.4 *Difractogramas de rayos X, de las muestras M4 y M5. Rango 2q desde 10-35°. Sin tratar.* *86*

Figura 5.5 *Espectros Mössbauer de las muestras de suelos M2 en función de la temperatura de tratamiento a TA., TNL. y THL.* *96*

Figura 5.6 *Espectros Mössbauer de las muestras de suelos M3 en función de la temperatura de tratamiento a TA y THL.* *97*

Figura 5.7 *Espectros Mössbauer de las muestras de suelos M4 en función de la temperatura de tratamiento a TA, TNL, y THL.* *98*

Figura 5.8 *Espectros Mössbauer de las muestras de suelos M5 en función de la temperatura de tratamiento a TA y THL.* *99*

Figura 5.9 *Espectros Mössbauer de las muestras de suelos M2 y M4 tratadas con el Método "DCB" (Ditionito Citrato Bicarbonato), tomada a TA.* *100*

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.1 *Propiedades Físico-Químicas de la muestras de suelos.* *3*

TABLA 1.2 *Leyenda de la Localidad de Chinchero-Cusco.* *7*

TABLA 2.1 *Características de transición ½ 3/2; según el cambio del número cuántico magnético* *27*

TABLA 3.1 *Parámetros hiperfinos Mössbauer de los óxidos de Fe .* *37*

TABLA 3.2 *Rangos aproximados de los corrimiento isomericos (ISO) en mm/s de los iones de Fe mas comunes. Estos valores son referidos al hierro metálico (Fe-α) a TA* *38*

TABLA 3.3 *Propiedades estructurales, magnéticas y hiperfina de óxidos de Fe* *43*

TABLA 3.4 *Parámetros hiperfinos Mössbauer de la ferrihydrita natural a diferentes cristalinidades* *58*

TABLA 3.5 *Tabla sobre la clasificación de Minerales Arcillosos* *61*

TABLA 3.6 *Propiedades estructurales, magnéticas e hiperfinas de minerales Arcillosos* *62*

TABLA 5.1 *Parámetros hiperfinos de las especies minerales identificadas en las muestras de suelos sin tratar a temperatura de ambiente* *91*

TABLA 5.2 *Parámetros hiperfinos de las especies minerales identificadas en las muestras de suelos sin tratar a temperatura de Nitrógeno Líquido.* *92*

TABLA 5.3 *Parámetros hiperfinos de las especies minerales identificadas en las muestras de suelos sin tratar a temperatura de Helio Líquido.* *92*

TABLA 5.4 *Parámetros hiperfinos de las especies minerales identificadas en las muestras de suelos con tratamiento químico "DCB" a temperatura de ambiente.* *92*

TABLA 5.5 *Relación de fracciones de absorción resonante integrados a temperatura de ambiente de las muestras sin tratar.* *93*

TABLA 5.6 *Relación de fracciones de absorción resonante integrados a temperatura de Nitrógeno Líquido de las muestras sin tratar.* *94*

TABLA 5.7 *Relación de fracciones de absorción resonante integrados a temperatura de Helio Líquido de las muestras sin tratar* *95*

TABLA 5.8 *Relación de fracciones de absorción resonante integrados a temperatura de ambiente de la muestra tratada con "DCB"* *95*

RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo determinar los componentes mineralógicos de perfiles de suelos agrícolas con muestras tomadas a diferentes profundidades: superficie, 50 cm y 100 cm, considerando las diferentes fracciones granulométricas de cada muestra, sobre la base de su estructura cristalina y de los parámetros hiperfinos asociados a sitios estructurales ocupados por átomos de hierro (Fe). Las muestras se recolectaron de la zona de Chinchero, Cusco.

Las técnicas analíticas utilizadas en este estudio son la difracción de rayos-X (DR-X) y la espectroscopía Mössbauer por transmisión (TMS); como técnicas complementarias se utiliza tratamientos químicos de disolución selectiva de Fe y la microscopía metalográfica. Mediante la TMS se pudo obtener información en forma selectiva de minerales de Fe, ya sean cristalinos o amorfos, y/o de minerales con sustituciones de cationes por Fe. Esta técnica permitió detectar los compuestos de Fe presentes en concentraciones muy bajas y sin importar la presencia de otros compuestos. La alteración de los parámetros Mössbauer da cuenta de la baja cristalinidad y/o sustituciones de los cationes de Fe de los minerales por otros cationes. Esta información se complementa con la que proporcionan DR-X y microscopía metalográfica.

Los resultados de las muestras fotografiadas mediante el microscopio metalográfico nos sirve para observar de acuerdo a su coloración la presencia de los componentes mineralógicos, ya se cuarzo, feldespato, plagioclasa, arcillas y óxidos.

Los resultados obtenidos nos permiten determinar en forma cualitativa la composición mineralógica de las distintas fracciones granulométricas a diferentes profundidades en los

perfiles estudiados. Los resultados por DR-X permiten identificar minerales presentes en alta concentración y cristalinidad de acuerdo a la intensidad de sus picos de difracción; los resultados por EM finalmente nos permiten determinar los compuestos mineralógicos que contienen Fe; algunos de ellos que por su baja concentración y baja cristalinidad no son perceptibles por DR-X.

Merece mencionar que en algunos casos fue necesario tomar medidas por TMS enfriando la muestra a temperatura de nitrógeno líquido y helio líquido para discernir el efecto de superparamagnetismo en minerales en forma de granos muy pequeños.

Los minerales identificados por DR-X fueron: cuarzo, feldespato potásicos como Sanidine, microline y ortoclasa, minerales de Fe como: hematita, goetita, minerales arcillosos como: illita montmorillonita y muscovita, y la presencia de la calcita.

Los minerales identificados por TMS fueron: Minerales de Fe como: hematita, goethita, magnetita, ferrihidrita, y minerales arcillosos como: illita, montmorillonita y muscovita.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

x1.1 ESTUDIO MINERALOGICO DE SUELOS AGRICOLAS DE CHINCHERO-CUSCO

El presente trabajo trata del estudio de la mineralogía de suelos agrícolas por la técnica de espectroscopia Mössbauer, EM, utilizando la transición resonante nuclear de γ14,4 keV del isótopo natural de ^{57}Fe, la cual nos permite detectar y medir en forma selectiva la presencia de sesquióxidos y otros minerales que contienen hierro (Fe), tales como los óxidos, hidróxidos, oxihidróxidos de hierro y los minerales de arcilla, que están presentes en los suelos.

En este trabajo se estudiarán muestras de suelos recogidas de los sitios denominados M2, M3, M4 y M5 en la zona vecina al pueblo de Chinchero, Cusco. Los suelos estudiados proceden de la localidad de Chinchero, ubicada (al norte de Urubamba) a 20 Km. al norte de la Ciudad del Cusco en (Cordillera Oriental) el borde Norte de las Altiplanicies, a una altura de 3800-4000msnm, a la formación Chinchero pertenecen los sitios M2 y M3, que está formada por secuencias fluvio torrenciales, en la falda sur del cerro Sencca, en los alrededores de la Laguna de Huaypo y en las faldas del cerro Moyontuyoc; donde existe una gran actividad agrícola (se cosecha papa y habas entre otros), Los sitios M4 y M5 están ubicados al lado este de la pampa de Huaypo, frente al pueblo de

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

Chinchero, corresponden a depósitos fluviales, y donde existe un importante actividad agrícola, razón que nos motivó a llevar a cabo el estudio de estos suelos para el presente trabajo de tesis. De cada sitio se extrajo muestras de diferentes profundidades: Superficie, 50cm y 100cm. Las muestras de suelos estudiados son totalmente diferentes tanto en su composición mineralógica como en la distribución granulométrica en arena, limo y arcilla (<2mm, <45μm y <2μm) respectivamente, a pesar de provenir de sitios no muy alejados uno del otro.

La formación Chinchero por su composición litológica y color es a veces confundida, con un conjunto caótico bastante deformado del grupo Yuncaypata. Está constituido de brechas que tienen una matriz arcillo-arenosa (21). En general, los diferentes elementos clásticos que componen la formación de Chinchero provienen de la erosión del grupo Yuncaypata, es decir, calizas, yesos y lutitas de diferentes colores. Esta unidad reposa sobre una topografía diferenciada y en discordancia angular sobre el grupo Yuncaypata (alrededores de la Laguna de Huaypo y la Localidad de Chinchero) y sobre las capas rojas del grupo San Jerónimo (Localidad de Sencca) (21).

La formación Chinchero presenta un grosor variable con un máximo de 200 metros y está compuesta por secuencias grano decrecientes y estrato decrecientes de segundo orden.

A esta formación se le asigna la edad Neógena posiblemente Miocena o Pliocena. Sin embargo, la evolución estratigráfica muestra que esta formación sería sobre todo Pliocena. En los alrededores de la Laguna Piuray se evidencian depósitos palustres y lacustres subactuales

que evidencian el retroceso de estas lagunas. Los depósitos lacustres subactuales están compuestos por arcillas intercaladas con diatomitas y niveles de turba.

El clima en forma general está caracterizado por una alternancia de una estación seca (Abril-Agosto), otra con precipitaciones fluviales incipientes (Setiembre - Diciembre) y finalmente una con tres meses con mucha lluvia (Enero-Marzo). (6)

Cada muestra extraída tiene sus propias características físico-químicas: grado de alcalinidad y textura (indicados en la tabla I); el análisis textural nos permite determinar a que tipo de suelo pertenece. ***M2*** presenta una coloración rojiza intensa, lo que es indicativo de ser un suelo rico en Fe, y posee un PH ligeramente alcalino (6.7), lo que significa que es un suelo del tipo Alfisol.

M3 presenta una coloración marrón-amarillenta, tiene un PH fuertemente ácido (4.5) y de textura Franco-Arcillosa. Es un Ultisol.

M4 presenta una coloración algo amarillenta, con un PH fuertemente ácido (4.8). Es un suelo Ultisol.

M5 presenta una peculiaridad. En la parte superficial es de color negro intenso y a partir de los 20 cm presenta sedimentos de coloración crema, pobre en hierro, que se puede asociar a un horizonte E generado por mal drenaje. Hay que destacar que este es un suelo donde se cultiva papa. Este tipo de suelo es un Entisol, presenta un PH alcalino (7.6) en la parte superficial y registra una textura Franco-Arcillosa-Arenosa.

En la tabla 1.1 se muestra información básica de los suelos estudiados.

TABLA 1.1 *Propiedades físico - químicas de las muestras estudiadas.*

	SITIOS			
PROPIEDADES	M2	M3	M4	M5
PH *	6,7	4,5	4,8	7,6
ARENA (%)**	63,84	44,76		50,0
LIMO (%)**	14,28	27,54		20,2
ARCILLA (%)**	21,88	27,70		29,8

* Medido en suspensión de agua.
** Método del hidrómetro.

Existen estudios anteriores en el extranjero: Argentina (Saragovi C. y Mijovilovich A.), Brasil (J. Fabris), Carolina del Norte (L. H. Bowen), República Federal de Alemania (U. Schwertmann y E. Murad), Nueva Zelanda (J. H. Johnston) por esta razón se inició con la implementación de estas técnicas

La figura 1.1) muestra el mapa geográfico de la zona de donde se extrajeron las muestras analizadas. La figura 1.2) muestra la ubicación de las unidades litoestatigráficas de donde se recolectaron las muestras estudiadas.

MAPA GEOGRAFICO DE LA LOCALIDAD DE CHINCHERO - CUSCO

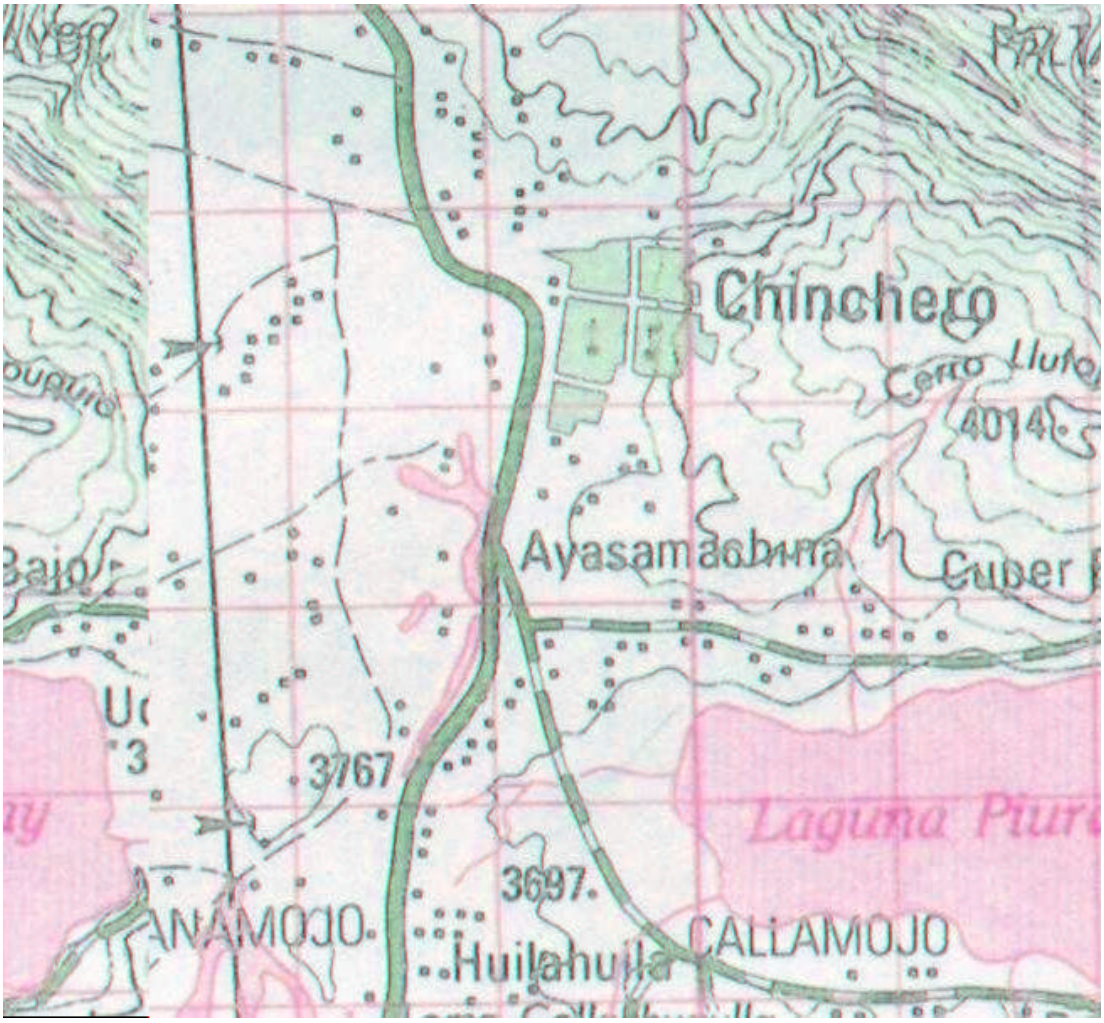


Figura 1.1) MAPA GEOGRÁFICO

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

MAPA GEOLOGICO DE LA LOCALIDAD DE CHINCHERO -CUSCO Y ALREDEDORES

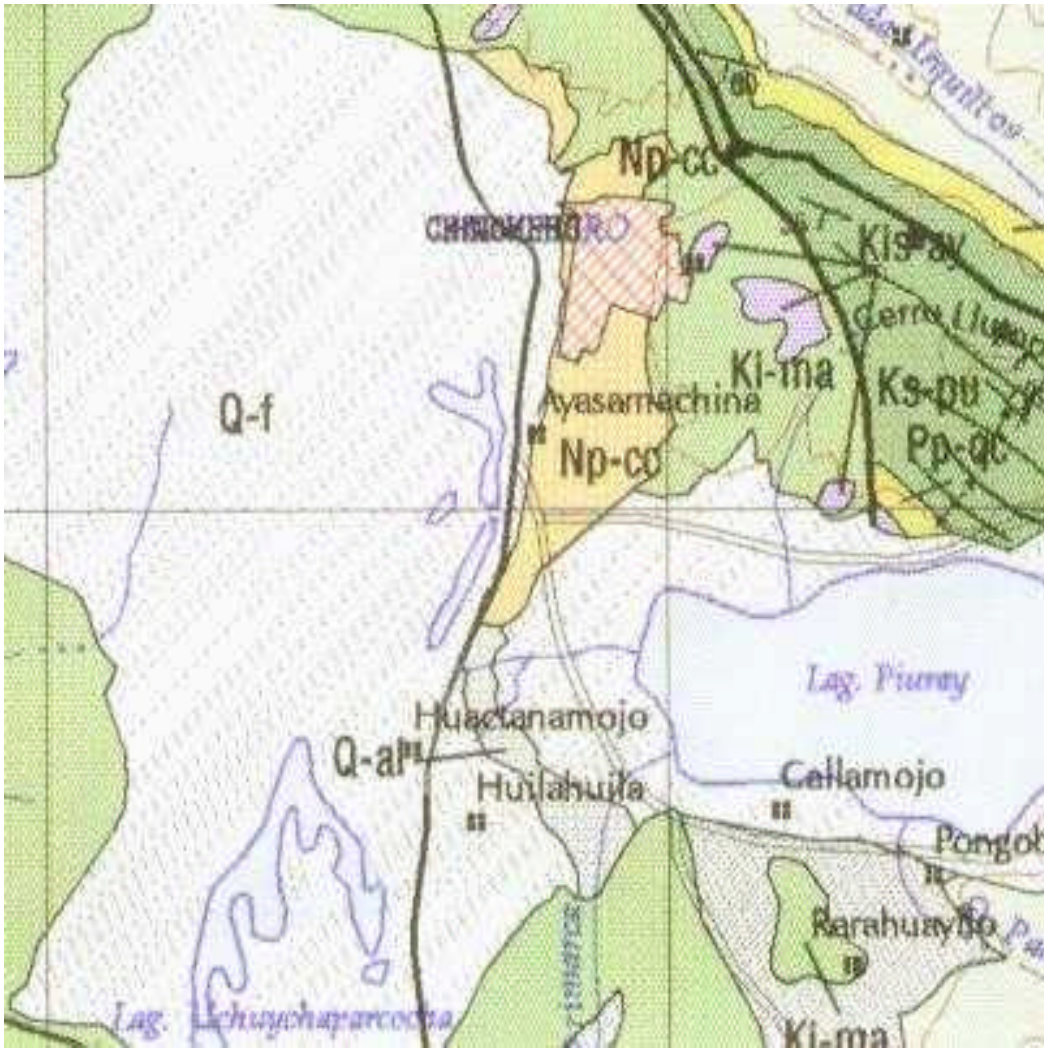


Figura 1.2) MAPA GEOLÓGICO LITOESTATIGRAFICO

A continuación se presenta una leyenda de la Localidad de Chinchero:

TABLA 1.2. Leyenda de la Localidad De Chinchero-Cusco

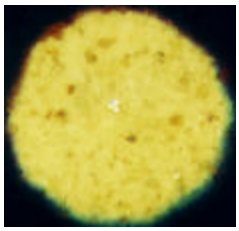
Eraterma	Sistema	Serie	Unidades Litoestratigraficas	Muestras
C E N O Z O I C A	CUATERNARIO	H O L O C E N O	Depósitos fluviales Q-F Depósitos Glaciares/Aluviales Q-g /a-al	M4, M5
		P L E I S T O C E N O	Fm. San Sebastian Q-Sa Fm. Rumicolca Q-ru	
	N E O G E N O	PLIOCENO	Fam. Chinchero Np- cc	M1, M2, M3
		MIOCENO	Fam. Anta Nm – an	
	PAL E O G E N O	O L I G O C E N O	Gpo. San Jerónimo Peo – Sj	
		E O C E N O		
		P A L E O C E N O	Fms. Quilque y Chilca Pp -qc	

Las fotografías de las muestras indican la presencia de cuarzo; observamos granos de color rojo y negro (el color rojo característico de suelos con abundante hierro y el color negro presencia de otros minerales, pero existen excepciones). Por regla general:

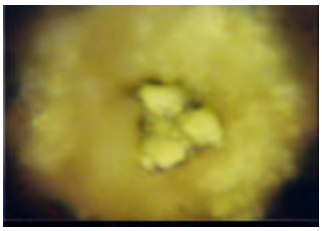
Fe^{3+} ↔ matiz claro: rojizo

Fe^{2+} ↔ matiz oscuro

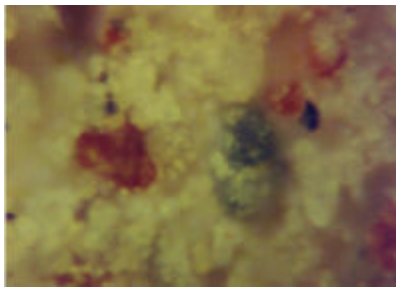
MUESTRAS SUPERFICIE

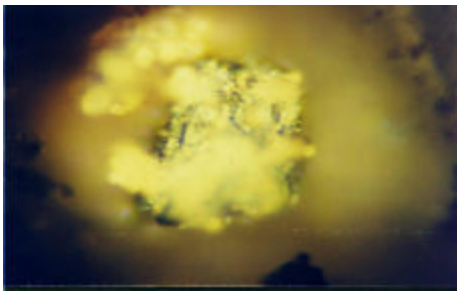


M2- AUMENTO 100

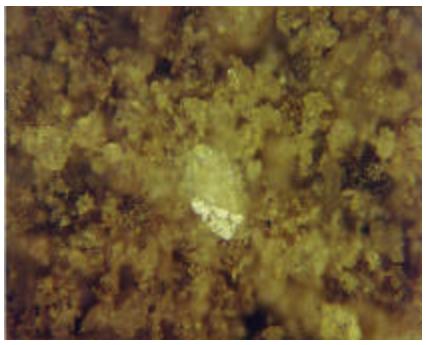


M2-AUMENTO 1000

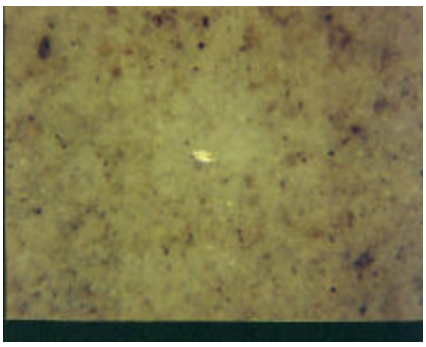




M3-AUMENTO 400



M4 - AUMENTO 100



M6 - AUMENTO 100

Figura1.3 Muestras con diferentes aumentos fotografiadas con el microscopio metalográfico.

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

Las aplicaciones mineralógicas y geoquímicas de la espectroscopia Mössbauer (EM) se vienen desarrollando desde hace más de 35 años y ha ganado importancia por cuanto la información obtenida por EM no puede ser, en muchos casos, obtenida por otras técnicas.

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

$$Fe^{2+} - O - Si + H_2O \text{ ------- } Fe^{+3} - OH - Si - e,$$

con el O atmosférico como receptor de electrones:

$$O_2 + 4e \longleftrightarrow 2\,O^{2-}$$

Una pequeña parte de este Fe se puede incorporar a los minerales secundarios arcillosos y es complejado por la materia orgánica. La mayor parte de los iones liberados se precipita 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 (α-FeOOH) o a la ferrihidrita ($Fe_5\ HO_4.8H_2O$), dependiendo de la tasa de liberación durante la meteorización. La ferrihidrita es un óxido mal cristalizado que, por su acomodamiento interno y deshidratación, origina la hematita (α- Fe_2O_3) [Schwertmann y Taylor, 1977]. Por lo tanto, la ferrihidrita es un precursor para la síntesis de la hematita.

También puede ocurrir la transformación de la ferrihidrita en 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 (Fe_3O_4) es comúnmente transformada en maghemita (γ-Fe_2O_3) por oxidación directa del Fe, manteniendo la misma unidad estructural. A su vez la maghemita se puede transformar en hematita.

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

Las fracciones más gruesas: limo ($2\mu m < \phi < 50\mu m$) y arena ($50\ \mu m < \phi <$ 2mm) 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, su influencia radica en las propiedades físicas de los suelos como su aireación, retención de agua, textura, etc. Estas fracciones gruesas funcionan como reservorio de los 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 de 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 (<2μm) por su menor tamaño es considerada la más activa [Graham et al 1989] y por esta razón la más importante de las fracciones granulométricas. En el caso de los suelos tropicales, además, es la más abundante [A. Mijovilovich 1997]

El presente trabajo ha sido elaborado usando las técnicas de Espectroscopia Mössbauer, EM, Microscopía Metalográfica y Difracción de Rayos-x, DR-X, utilizando equipos disponibles en el CBPF, UNI y esta Facultad.

Este trabajo ha sido desarrollado en seis capítulos, el primero describe la ubicación de la zona en estudio, las propiedades físico-químicas de las muestras, los mapas de localización, una leyenda de la Localidad donde se ubican las muestras y finalmente podemos observar las muestras fotografiadas con el microscopio metalográfico.

En el segundo capítulo se describe la teoría correspondiente a la Espectroscopía Mössbauer y las interacciones hiperfinas, que son tres: Corrimiento Isomérico (ISO), Desdoblamiento Cuadrupolar (QUA) y el Efecto Zeeman Nuclear.

En el tercer capítulo se describe los conceptos básicos sobre rocas y minerales, y las propiedades estructurales de los principales óxidos e hidróxidos de Fe y minerales de arcilla usualmente presentes en suelos.

En el cuarto capítulo se presenta la parte experimental, incluyendo la preparación de las muestras y los tratamientos químicos. Se describe las técnicas empleadas, incluyendo la necesidad de tomar espectros Mössbauer a bajas temperaturas (NL y HL) con la finalidad de obtener resultados más precisos sobre la composición mineralógica de las muestras.

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

En el quinto capítulo se presenta el análisis y discusión de los resultados tanto por la DR-X como por la EM. Se incluye difractogramas de rayos x con rangos de barrido 2È, tanto de 10 a 80° como para 10 a 35°. Así mismo, se presenta los parámetros hiperfinos medidos por EM, indicando los minerales identificados en cada una de las muestras.

En el capitulo seis, se presenta las conclusiones y recomendaciones del presente trabajo de tesis.

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

Estudio mineralógico de suelos agrícolas por espectroscopía Mössbauer. Cerón Loayza, María Luisa

CAPITULO II

EL EFECTO MÖSSBAUER

x2.1 GENERALIDADES

El efecto Mössbauer, es decir, la absorción y emisión resonantes, por núcleos atómicos, de rayos gamma (γ) libres de retroceso, fue descubierto por R. L. Mössbauer en 1957. La espectroscopia Mössbauer (EM) es una técnica de muy alta resolución ($1/10^{12}$) en energía basada en el efecto Mössbauer. Se dará una explicación de esta técnica y de los aspectos de la misma que conciernen a esta tesis, y la descripción del arreglo experimental.

Consideremos un núcleo radioactivo de cierta especie isotópica en el estado excitado de energía E_e, que experimenta una transición resonante al estado fundamental de energía E_f emitiendo un fotón γ de energía E_γ. Bajo ciertas condiciones, este fotón γ de energía E_γ puede ser absorbido por otro núcleo de la misma especie isotópica en su estado fundamental, de manera que: $E_o = E_e - E_f = E_\gamma$. Este fenómeno se llama **absorción γ resonante nuclear**. Esto se muestra en la figura 2.1.El sentido inverso de este proceso determina la **emisión γ nuclear resonante.**

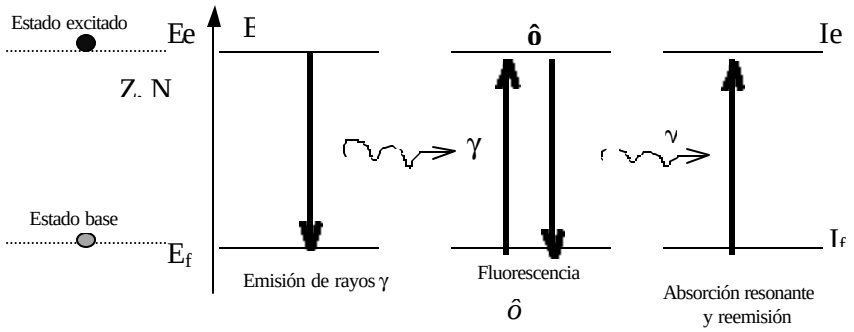


Figura 2.1 Representación esquemática del proceso de absorción y emisión resonantes de rayos gamma.

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

Después de producirse la absorción resonante del rayo γ por el 2do núcleo, éste permanece en el estado excitado por el tiempo de vida media τ y luego decae al estado fundamental por emisión γ ó conversión interna. Este proceso se denomina ***fluorescencia nuclear.***

La emisión/absorción nuclear resonante de rayos γ ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados (como en el estado líquido y gaseoso), debido a la pérdida de energía por los efectos de retroceso, ya sea en el proceso de emisión o absorción. En el proceso de emisión/absorción nuclear de fotones γ por átomos aislados, se debe tener en cuenta este efecto de retroceso por la alta energía de esta radiación. La energía de retroceso (E_R) viene dada[i] por:

$$E_R \approx E_\gamma^2 / 2mc^2 \qquad (2.1)$$

Donde Eγ es la energía del fotón emitido o absorbido, m es la masa del átomo y c la velocidad de la luz.

Cuando se da el efecto Mössbauer tanto en el proceso de emisión como absorción, la absorción resonante se da por cuanto la distribución espectral para el proceso de emisión resonante se superpone con la del proceso de absorción. La línea espectral tiene la forma Lorentziana de Breit-Wigner [06] dada por:

$$I(E)dE = \frac{I_0 (\Gamma_n / 2p)}{(E - E_o)^2 + (\Gamma_n / 2)^2} dE \qquad (2.2)$$

donde E_o es la energía central de la línea.

La fórmula (2.2) determina la energía emitida en el intervalo (*E, dE*), donde G_n es el ancho de línea a media altura, denominada *ancho natural de línea*, que depende sólo de la vida media t del nivel (estado) excitado, $G_n t = \hbar$ ($h=2p\hbar$, es la constante de Planck). En el caso de ^{57}Fe la transición de E_o = 14.4 keV tiene una anchura de línea natural $G_n = 4.67 \times 10^{-9}$ eV. La sección eficaz de absorción resonante para un núcleo está expresado por la relación de Breit -Wigner:

$$s(E) = \frac{s_0 (\Gamma_n / 2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma_n / 2)^2} \qquad (2.3)$$

donde E_a es la energía central de la línea de absorción y E la energía disponible para la reacción y s_o es la sección eficaz para la máxima absorción, dada por:

$$s_o = \frac{l^2}{2p} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \cdot \frac{1}{a + 1} \qquad (2.4)$$

I_e y I_f son los espines nucleares de los niveles excitado y fundamental del núcleo absorbente respectivamente; λ es la longitud de onda de los rayos γ y α es el coeficiente de conversión interna, que para el ^{57}Fe (γ14.4 keV) es 8.21.

2.2 TEORIA

El efecto Mössbauer se explica bajo la consideración que los átomos absorbente o emisor no están libres sino que forman parte de una red cristalina. Así, la pérdida de energía por retroceso y el posible intercambio de energía con la red están gobernados por la dinámica del sólido cristalino. De manera que el momento de retroceso, en lugar de ser transferido a un

solo núcleo, como en el caso de átomos libres, es más bien transferido a todo el cristal y el intercambio de energía con la red se da en múltiplos de cuantos de energía asociado a los fonones.

El estado vibracional de un sólido cristalino es descrito por la mecánica cuántica. El efecto Mössbauer es favorecido por el hecho que la vida media asociada a la transición nuclear, τ, es mucho mayor al periodo de vibración característico de los átomos del cristal.

En este contexto cabe la probabilidad que se de la emisión o absorción resonante sin intercambio de energía con el movimiento vibracional del cristal, lo cual da lugar al efecto

Mössbauer. La energía de retroceso impartida a todo el cristal resulta despreciable debido al gran número de átomos presentes en un cristalito. Un parámetro que mide esta posibilidad es el **"factor *f*"**. Se denomina factor f a la probabilidad de emisión o absorción γ resonante sin la excitación fonónica del sólido; es decir, f es la medida de la probabilidad que ocurra el efecto Mössbauer en una transición dada. Esta probabilidad se expresa sobre la base del elemento de matriz del operador $e^{i\vec{K}\vec{x}}$ esta dada por [07]:

$$f = \langle L_i \left| e^{i\vec{K}\cdot\vec{x}} \right| L_i \rangle^2$$

donde L_i representa el estado vibracional del sólido, el cual no cambia en un proceso Mössbauer; allí $\vec{K}$ es el vector de onda del fotón y $\vec{x}$ es la coordenada del centro de masa del átomo Mössbauer. Su expresión en el modelo del oscilador electromagnético clásico [10] es:

$$f = \exp(-\frac{< x^2 >}{\lambda\!\!\!^{-2}}) \qquad (2.5)$$

donde $\lambda=\lambda/2\pi$ siendo λ la longitud de onda de la radiación gamma, y $<x^2>$ es el valor cuadrático medio de la amplitud del movimiento vibratorio del átomo Mössbauer en la dirección de la emisión γ. Asimismo, $<x^2>$ puede calcularse en primera aproximación, por ejemplo, usando el modelo de Einstein o el modelo de Debye para el espectro fonónico del sólido.

En el modelo del sólido de Debye, que caracteriza el espectro fonónico como continuo, el factor f se expresa mediante la relación [06] siguiente:

$$f = \exp\left[\frac{-6E_R}{k\Theta_D}\left\{\frac{1}{4}+\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x}{e^x+1}dx\right\}\right] \qquad (2.6)$$

siendo k la constante de Boltzmann y Θ_D es la temperatura de Debye, que es aquella temperatura asociada a la frecuencia de corte $\nu_{máx}$, tal que $\hbar\varpi_{max} = k\Theta_D$.

Resulta útil considerar las siguientes expresiones aproximadas para los regímenes de alta y baja temperaturas respecto de la temperatura de Debye:

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{k\Theta_D}\left(\frac{3}{2}+\frac{p^2T^2}{\Theta_D{}^2}\right)\right], \quad \text{sí } T<<\Theta_D \qquad (2.7a)$$

$$f = \exp\left(-\frac{6E_R}{k\Theta_D}\frac{T}{\Theta_D}\right), \quad \text{sí } T>>\Theta_D/2 \qquad (2.7b)$$

De estas relaciones se desprende que:

- f aumenta cuando la temperatura T disminuye
- f es significativo si Θ_D es significativo, es decir, si el átomo Mössbauer se encuentra en una red cristalina más rígida.

- f disminuye rápidamente con el aumento de la energía de los fotones asociados a la transición E_o. Las transiciones γ aptas para el efecto Mössbauer deben estar asociadas a medias vidas relativamente largas ($\tau \approx 10^{-7}$ s) y no deben superar E_γ=130 keV, aún trabajando a temperaturas del cero absoluto. Esto limita el empleo de isótopos para EM.

Asimismo, se tiene que el área total del espectro Mössbauer es proporcional al f del átomo absorbente; de esta forma un cambio en el valor del factor f modificará el área de absorción del espectro Mössbauer, dando información sobre alteraciones o cambios en el sitio que ocupa el átomo Mössbauer.

Para observar el efecto Mössbauer no es suficiente que el factor f sea significativo, sino que también es preciso que la energía de excitación, (E_e - E_f), en el núcleo emisor, sea igual a la del núcleo absorbente. La resonancia puede quedar destruida sí los entornos químicos del núcleo emisor y del absorbente son distintos, ya que los niveles nucleares se ven perturbados por las interacciones eléctricas y/o magnéticas en que participan los núcleos. Para compensar las perturbaciones de los niveles nucleares, en la EM se suele aplicar a la fuente o al absorbente una velocidad adecuada, que por efecto Doppler aumente o disminuya la energía del fotón γ emitido, de modo que se pueda establecer o destruir la condición de resonancia.

2.3 INTERACCIONES HIPERFINAS

Los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del mismo átomo y por cationes vecinos. El núcleo Mössbauer, además de estar cargado positivamente y poseer un tamaño finito, tiene un momento magnético e interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno produciendo muy pequeñas alteraciones en los niveles de energía del sólido al que pertenecen. Estas interacciones en que participan

los núcleos se llaman "interacciones hiperfinas". Estas interacciones pueden ser medidas por espectroscopia Mössbauer debido a que los anchos naturales o de Heisenberg de los rayos γ (entre 10^{-6} y 10^{-13} eV) permiten resolver diferencias en energías de la misma magnitud (10^{-6} - 10^{-13}eV). Las interacciones consideradas en la espectroscopia Mössbauer son tres:

1. La interacción electrostática entre los orbitales electrónicos s en el átomo y la carga nuclear, descrito por el parámetro hiperfino llamado **"Corrimiento Isomérico"** ***(ISO o d)***.

2. La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear, descrita por el llamado **"corrimiento cuadrupolar "(2e**) o por el "desdoblamiento cuadrupolar" (**QUA o DE$_Q$**)

3. La interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo llamada interacción Zeeman nuclear que depende del **"campo hiperfino"(Hhf).**

Como mencionamos anteriormente, el ancho natural de línea ($\Gamma_n \approx 4.67\ 10^{-9}$ eV para Fe-57) es pequeño comparado con la energía de interacción del núcleo con su entorno electrónico, de donde que una de las importantes aplicaciones de la EM es en el estudio de las interacciones hiperfinas, IHs. Un ejemplo de estas IHs, es aquella que se produce entre el acoplamiento del momento dipolar magnético del núcleo con el espín intrínseco de los electrones. Asimismo,

merece mencionar que el corrimiento isomérico (ISO) es un parámetro hiperfino que resulta ser medido sólo por la **EM.**

Para la espectroscopía Mössbauer del ^{57}Fe, la fuente de emisión contiene el isótopo radiactivo ^{57}Co (incorporado en una matriz metálica sólida como Rh, Pd, Cr, etc.), el cual decae en ^{57}Fe con un tiempo de semidesintegración de ≈270 días al nivel excitado con I= 7/2. Como podemos ver en el diagrama de decaimiento [10], sólo el 9.8% de la desintegración de Co-57 da lugar a la emisión de fotones γ con energía de 14.41 keV (Fig.2.2). De las transiciones que excitan el nivel de 14,4 keV, la fracción de (≈ á/ (á +1) = 8.2/9.2) da lugar a la conversión interna, donde á es el coeficiente de conversión interna, y la fracción de (1/9.2)da lugar a la emisión γ14,4 keV que son los usados para la espectroscopia Mössbauer, debido a que el ancho natural de línea de la transición 3/2 → 1/2 permite resolver bien las interacciones hiperfinas y da lugar a valores del factor *f* apreciables a temperatura ambiente (TA).

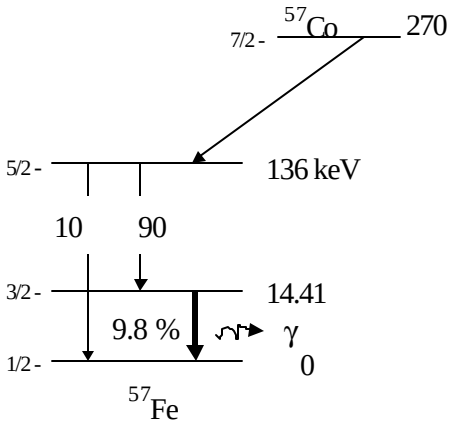


Fig.2.2 Esquema de decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer en ^{57}Fe.

El acoplamiento eléctrico entre la carga nuclear y las cargas electrónicas (interacción eléctrica) viene descrita por el hamiltoniano H_{el};

$$H_{el} = \int r_n(\vec{r})V(\vec{r})\,dv \qquad (2.8)$$

donde $r_n(\vec{r})$ es la densidad de carga nuclear, $V(\vec{r})$ es el potencial electrostático Coulombiano que surge debido a las cargas externas al núcleo en el punto **r**, y **dv** representa el elemento diferencial de volumen nuclear. Las cargas externas se deben principalmente a los

electrones de la coraza electrónica del mismo átomo y de las cargas en los átomos vecinos, en menor orden.

Teniendo como centro de simetría nuclear a **r** = 0, la expansión de $V(\vec{r})$ de la ecuación (2.8) en una serie de Taylor alrededor de **r** = 0 permite obtener un desarrollo multipolar, que al reemplazar en la expresión (2.8) se obtiene lo siguiente:

$$H_{el} = V_0 \int r_n(r)dv + \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0 \int r_n(r)x_i dv + \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i x_j}\right)_0 \int r_n(r)x_i x_j dv + \ldots\ldots \qquad (2.9)$$

donde: el primer término de la Ec. (2.9) representa la interacción del núcleo, considerado como carga puntual igual eZ= $\int r_n dv$, con las otras cargas del sólido donde está alojado. El segundo término expresa la interacción dipolar eléctrica. Este término es nulo debido a que el núcleo no posee momento dipolar eléctrico. Bajo el mismo argumento, podemos indicar que los términos de ordenen mayores impares también son nulos.

El tercer término, donde la cantidad $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i x_j}\right)_0 = V_{ij}$ es un tensor de 2º orden que representa al gradiente del campo eléctrico, expresa la energía de la interacción cuadrupolar eléctrica. Con la selección apropiada de un sistema de coordenadas (sistema de ejes principales) para diagonalizar el tensor y aplicando operaciones de suma y resta de la traza del tensor de V_{ij} [08], el 3er término de la ecuación (2.9) queda como:

$$H = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} V_{ii} \int r_n(r)\left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv + \frac{1}{6}\sum_{i=1}^{3} V_{ii} \int r_n(r) r^2 dv \qquad (2.10)$$

donde $r^2 = \sum_{i=1}^{3} x_i^2$. El término (V_{ii}) es el gradiente de campo eléctrico evaluado en el núcleo.

La integral en el primer término de la Ec. (2.10), es conocida como *"la componente Q_i del momento cuadrupolar del núcleo"***,** el cual toma en cuenta la asimetría de la distribución de la carga nuclear. Su expresión viene dada por:

$$Q_{ii} = \int r_n(r)\left(3x_i^2 - r^2\right) dv \qquad (2.11)$$

De las consideraciones iniciales, con la ayuda de la ecuación de Laplace para el gradiente de campo eléctrico en el núcleo $\sum_i V_{ii} = -4\pi r_e(o)$ y tomando $r_e = -e|\Psi(0)|^2$ la densidad de carga electrónica alrededor del núcleo (r = 0) se obtiene que la Ec. (2.10) puede ser escrita como:

$$H_E = \frac{2}{3}\pi e|\psi(0)|^2 \int r_n(r) r^2 dv + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} V_{ii} \int r_n(r)\left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv \qquad (2.12)$$

donde el primer término de la Ec.(2.12) es positivo y representa la interacción monopolar eléctrica, que produce un corrimiento en los niveles de energía del átomo manifestándose en la forma de un corrimiento isomérico (ISO). El segundo término representa la interacción cuadrupolar eléctrica y produce un rompimiento parcial de la degeneración en los estados de energía del núcleo según como se oriente el momento cuadrupolar del núcleo respecto al gradiente del componente eléctrico. Da lugar al desdoblamiento cuadrupolar (QUA) en el espectro Mössbauer.

En la Ec. (2.9) los términos de orden mayor al tercero no se toman en consideración por ser muy pequeños y no pueden ser resueltos por técnicas experimentales como EM.

2.3.1 Corrimiento Isomérico (ISO o d)

El corrimiento isomérico es la manifestación de la interacción monopolar eléctrica, que resulta de la interacción electrostática entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y la distribución de cargas electrónicas dentro del núcleo (según la mecánica cuántica, se sabe que estas cargas son de electrones "s" principalmente), provocando un corrimiento positivo de los niveles de energía atómicos.

El corrimiento es diferente para los estados fundamental y excitado debido a diferencias en el volumen nuclear; y para el caso de la fuente o del absorbente, por tener en general diferentes densidades de electrones "s". El resultado neto se observa como la diferencia entre los corrimientos de energía de los fotones emitidos (δ_F) y de los absorbidos (δ_A), como se ve en la figura (2.3), al cual se le denomina ***corrimiento isomérico*** **(ISO o d)** y su expresión para un núcleo es:

$$ISO = d_A - d_F = \frac{2}{3} p\, Ze^2 \left[|y(0)|_A^2 - |y(0)|_S^2 \right] \left[\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \qquad (2.13)$$

donde $|Y(0)|_A^2$ y $|Y(0)|_S^2$ son las densidades electrónicas en los núcleos absorbente y emisor respectivamente, y $<r^2>_e$ y $<r^2>_f$ son los radios cuadráticos medios para los estados excitado y fundamental respectivamente. Para el caso del ^{57}Fe $\left(\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right)$ es negativo, entonces un incremento de la densidad electrónica en el absorbente disminuye su energía de transición respecto al emisor, y da lugar a un corrimiento isomérico negativo (ISO).

Los valores de $|\Psi(0)|^2$, que están determinados por los electrones **"s"** en el núcleo, principalmente, también pueden verse afectados por las densidades de los electrones **"p", "d",** o **"f"** en su vecindad a través del llamado *efecto de apantallamiento*. En el caso del Fe metálico este efecto se explica basándose en la naturaleza de las funciones de onda de los electrones 3s, 4s y 3d. Los electrones 4s (cuando el átomo de Fe forma parte de un sólido) se deslocalizan y pertenecen a toda la red; se supone que los electrones 1s, 2s y 3s no son afectados por este efecto. Un aumento de electrones "d" producirá un aumento en la repulsión electrostática sobre los electrones 3s, de manera que se dilata el volumen de la coraza electrónica, disminuyendo la densidad de electrones "3s" en el núcleo y produciendo así un aumento del corrimiento isomérico. Por el contrario, una situación inversa a la anterior conducirá a una disminución del ISO.

Como ejemplo se puede ver el cambio en el estado de valencia del Fe^{3+} a Fe^{2+}, donde la aceptación de un electrón "d" al pasar de Fe^{3+} a Fe^{2+}, incrementa la repulsión entre los electrones 3d y 3s, reduciendo la densidad de electrones "s" en el núcleo. En tal sentido, la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores se deduce que el corrimiento isomérico origina el desplazamiento en los niveles energéticos y, por lo tanto, en la energía de la transición nuclear, y esto se manifiesta como el desplazamiento del centroide del espectro Mössbauer como un todo. Entonces el ISO proporciona la información acerca del **estado de oxidación** y de la **coordinación** del átomo estudiado. Para reportar las medidas de los ISO (en espectroscopia Mössbauer) se toma como referencia el ISO del Fe- metálico (α - Fe); es decir, referido al centro de simetría del espectro de Fe metálico a temperatura de ambiente.

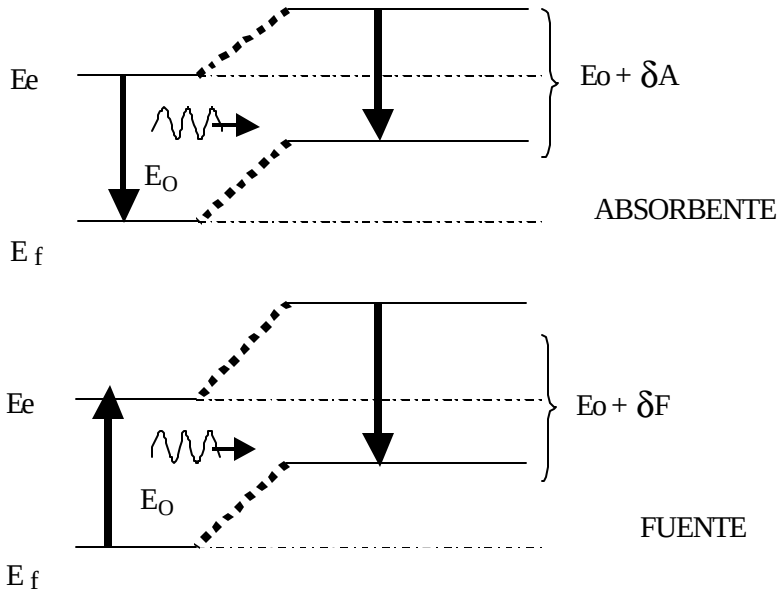


Figura 2.3 *Corrimiento isomérico de los niveles energéticos en los átomos emisor y absorbente y en las energías de las transiciones nucleares, indicando su dependencia en la densidad electrónica en el núcleo.*

2.3.2 Desdoblamiento Cuadrupolar (QUA, DE_Q)

La interacción cuadrupolar eléctrica resulta de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el gradiente de campo eléctrico (GCE) en el núcleo, producida por una distribución asimétrica de carga alrededor del núcleo. El hamiltoniano que representa esta interacción, referido a un sistema de coordenadas principal, viene dado por [10]:

$$\hat{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3\hat{I}_Z^2 - \hat{I}^2 + h\,\frac{\left(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2\right)}{2}\right] \qquad (2.14)$$

en el cual, **-e** es la carga del electrón, V_{ZZ} es el gradiente de campo eléctrico en la dirección z, y en donde los ejes x, y, z son elegidos de modo tal que:

$$|V_{ZZ}| \geq |V_{YY}| \geq |V_{XX}|, \qquad 0 \leq \eta \leq 1. \tag{2.15}$$

se acostumbra escribir $V_{ZZ} = eq$,

En la ecuación (2.14), la cantidad q tiene como dimensión el inverso del volumen, Q es el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo, I (el máximo valor que puede tomar m_I) es el número cuántico de espín nuclear, $\hat{I}$ es el operador de espín nuclear, $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_X \pm i\hat{I}_Y$ son los operadores de corrimiento de espín nuclear, $\hat{I}_X, \hat{I}_Y, \hat{I}_Z$ son las componentes del operador de espín mecánico-cuántico, y η es el denominado parámetro de asimetría, definido como:

$$h = \frac{(V_{YY} - V_{XX})}{V_{ZZ}}, \tag{2.16}$$

Si el tensor del gradiente del campo eléctrico tiene una simetría axial (es decir, $h = 0$), los autovalores del $\hat{H}_Q$ están dados por:

$$E_Q(m_I) = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}\left[3m_I{}^2 - I(I+1)\right] \tag{2.17}$$

donde $m_I = I, I-1, \ldots\ldots, -I$ es el número cuántico magnético.

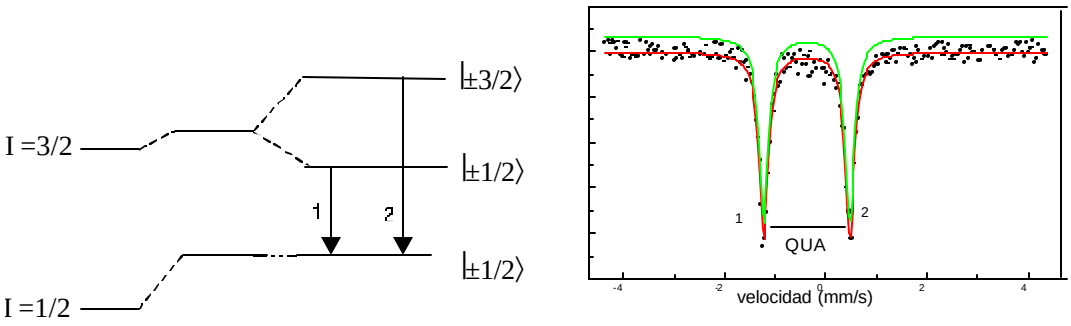
Para una simetría menor que el axial (cuando h 0), es decir, resolviendo la matriz de primer orden, solamente para I=3/2, los autovalores del Hamiltoniano $\hat{H}_Q$ viene dado [11] por:

$$E_Q(m_I) = \frac{e^2 qQ}{4I(2I-1)}\left[3m_I{}^2 - I(I+1)\right]\left(1 + \frac{h^2}{3}\right)^{1/2} \tag{2.18}$$

La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración del nivel nuclear en (2I+1) estados nucleares. Para el caso del ^{57}Fe el estado excitado I_e =3/2 asociado a la transición E_γ = 14.4 keV, presenta un Q, diferente de cero, mientras que el nivel fundamental con I_f =1/2 posee un Q igual a cero (debido a la simetría de la carga nuclear que presenta este nivel). Así, el nivel excitado I, se desdobla en dos subniveles y el estado fundamental no se desdobla. Luego, de la ecuación (2.18) puede verse que los corrimientos en energía debido a la perturbació n cuadrupolar eléctrica son:

$$E_Q(\pm 3/2) = \left(e^2 qQ/4\right)\left(1+\frac{h^2}{3}\right)^{1/2} \qquad (2.19a)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = -\left(e^2 qQ/4\right)\left(1+\frac{h^2}{3}\right)^{1/2} \qquad (2.19b)$$



(a) (b)

Figura 2.4 *(a)Desdoblamiento de los niveles nucleares del ^{57}Fe debido a la interacción cuadrupolar. (b) El espectro Mössbauer del nitroprusiato de sodio a temperatura ambiente, que muestra el desdoblamiento cuadrupolar resultante en el absorbente.*

Puesto que la absorción gamma por transiciones tipo dipolar magnética entre estados está de acuerdo a la regla de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$, el espectro Mössbauer resultante de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, consta de un doblete llamado ***doblete cuadrupolar***, como se ve en la Fig.(2.4) con ambas líneas de igual intensidad. En el caso de una muestra que presente textura, o cuando el factor f es anisotrópico, la intensidad relativa de estas líneas puede ser diferente. La separación entre estas dos líneas se denomina ***desdoblamiento cuadrupolar (QUA o DE)*** y su expresión es:

$$QUA = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = (e^2 qQ/2)\left(1 + \frac{h^2}{3}\right)^{1/2} \qquad (2.20)$$

La contribución al V_{ZZ} (gradiente del campo eléctrico) total es debida principalmente a dos fuentes [11] (en principio, los electrones de la coraza, la cual posee una distribución esférica de carga, no contribuyen a V_{ZZ}):

1. La asimetría de la distribución de carga electrónica en la capa de valencia del átomo Mössbauer, que se llama ***contribución de los electrones de valencia.***
2. Cargas externas, es decir, las cargas en iones que rodean al átomo Mössbauer en una simetría baja, usualmente denominada ***contribución de la red.***

Teniendo en cuenta las dos contribuciones al gradiente del campo eléctrico, arriba expuestas, se tiene:

$$q = (1 - g_\infty) q_{red} + (1 - R) q_{val} \qquad (2.21)$$

donde γ_∞ y R son los factores de Sternheimer [06] conocidos como factores de antiapantallamiento y apantallamiento respectivamente. El primer término, q_{red}, es la

contribución debida a las cargas exteriores al átomo Mössbauer (en la que se considera la disposición geométrica de cargas, presencia de defectos, iones distantes, etc.). Y el segundo, q_{val}, depende de una distribución asimétrica de los electrones de valencia. Este último puede variar significativamente con la temperatura dado que para determinadas configuraciones electrónicas la población de los orbitales electrónicos depende fuertemente de la temperatura.

En el Fe^{3+}, con una configuración $3d^5$ esféricamente simétrica, el término q_{val} es nulo y la contribución al EFG proviene del término q_{red}. En el Fe^{2+}, con una configuración $3d^6$, existe una contribución importante de q_{val}. En tanto, si la distribución de electrones de valencia como la de las cargas externas al núcleo tienen alta simetría (i.e cúbica), entonces q, o el gradiente de campo eléctrico, es nulo. En consecuencia, el desdoblamiento cuadrupolar (QUA) proporciona información acerca de ***la deformación de la red cristalina.***

2.3.3 Desdoblamiento magnético. Interacción hiperfina magnética.

El desdoblamiento magnético es la manifestación de la interacción magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético de origen intrínseco o extrínseco al átomo. Cuando el número cuántico de espín, *I*, es mayor que 1/2, el núcleo puede tener un momento magnético $\vec{m}$. Entonces, la interacción de $\vec{m}$ con el campo magnético hiperfino H_{hf} presente en el núcleo, viene descrita por el Hamiltoniano [10]:

$$H = -\vec{m} H h_f \cos\Theta$$

$$H = -g_N \boldsymbol{b}_N \vec{I}.\vec{H}_{hf} = -g_N \boldsymbol{b}_N H_{hf} I_Z \qquad (2.22)$$

donde I_Z es la componente z del espín nuclear I en la dirección de $\vec{H}_{hf}$; $\vec{H}_{hf}$ es la magnitud del campo magnético hiperfino cuya dirección define el eje z, b_N es el magnetón de Bohr

nuclear ($eh/4\pi m_p$ = 5.04929 x 10^{-27} A m^2 o JT^{-1}) y g_N es el factor de Landé nuclear (factor g nuclear o factor giromagnético). Resolviendo la ecuación (2.22) se obtiene los niveles de energía del núcleo en el campo magnético, como:

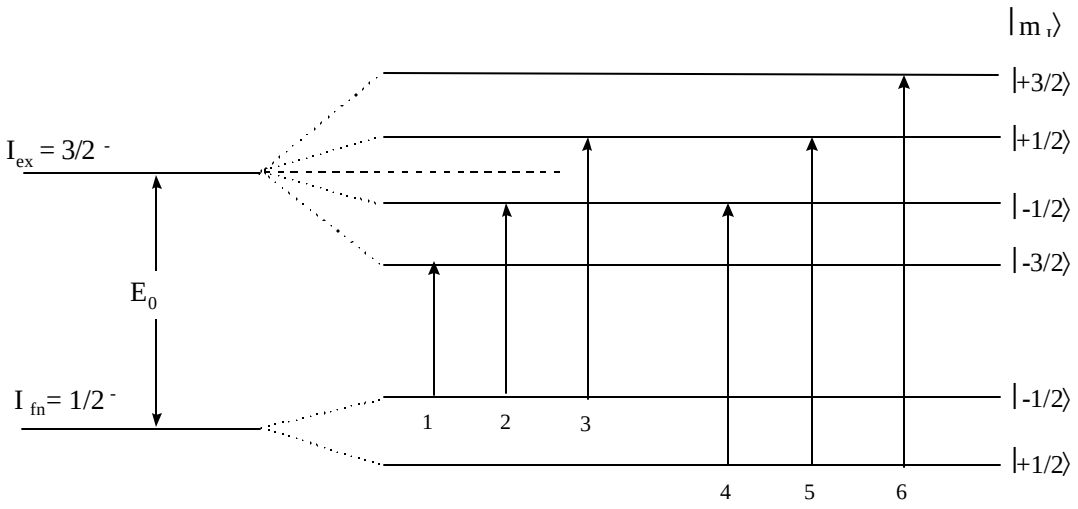
$$E(m_I) = -g_N b_N H_{hf} m_I \qquad (2.23)$$

con m_I = I, I-1, ...,- I, número cuántico magnético.

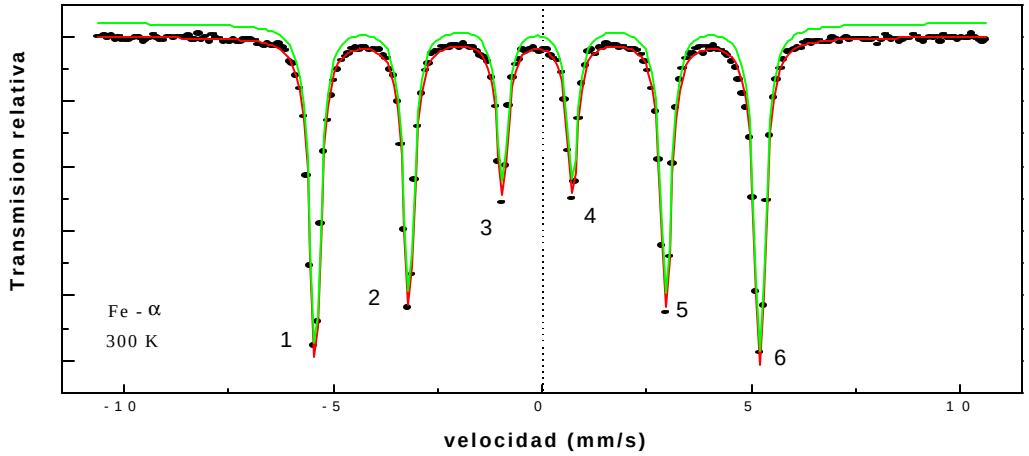
En la espectroscopia Mössbauer se observa transiciones nucleares entre un nivel fundamental con número cuántico de espín I_f , de momento magnético μ_f, y un nivel excitado con espín I_e y momento magnético μ_e. En la presencia de un campo magnético ambos niveles serán desdoblados de acuerdo a las ecuaciones (2.22) y (2.23). Por tanto, la interacción magnética remueve completamente la degeneración en el nivel nuclear con espín I en 2I+1 estados. Por ejemplo, en el caso del ^{57}Fe para la emisión ó absorción de fotones γ de 14.41 keV, según la regla de selección Δm_I = 0, ±1, son permitidas solo 6 transiciones dipolar magnéticas (Tabla 2.1) como se muestra en la figura 2.5. En esta figura se muestra las seis líneas de absorción de un sexteto enumeradas de izquierda a derecha en forma ascendente. Las intensidades relativas de las líneas son mostradas en la tabla 2.1, donde q es el ángulo formado por el campo hiperfino y la dirección de la radiación resonante emitida.

TABLA 2.1 Características de las transiciones 1/2 → 3/2 según el cambio del número cuántico magnético.

Transición E g(mm/s)	Dm_I	Probabilidad relativa Intensidad relativa	Patrón de radiación
+ ½ → - ½	- 1	1	$\frac{1}{2}(1+\cos^2 q)$
- ½ → + ½	+1	1	$\frac{1}{2}(1+\cos^2 q)$
- ½ → - ½	0	2	$2\,\mathrm{sen}^2 q$
+ ½ → + ½	0	2	$2\mathrm{sen}^2 q$
- 3/2 → - ½	+1	3	$\frac{1}{2}(1+\cos^2 q)$
+ 3/2 → + ½	- 1	3	$\frac{1}{2}(1+\cos^2 q)$



(a)



(b)

Figura 2.5 *(a) Esquema de niveles de energía para la interacción magnética hiperfina. (b) Espectro Mössbauer de Fe-a a temperatura ambiente, mostrando el desdoblamiento magnético.*

Una de las contribuciones más importantes de la espectroscopia Mössbauer se desprende de la información que proporciona sobre el campo magnético hiperfino en sólidos. Existen varias contribuciones al campo magnético hiperfino, siendo las más importantes tres:

(i) ***La interacción de contacto de Fermi.***

La energía de interacción de contacto de Fermi, E_C, surge de la interacción directa de los núcleos atómicos con el campo magnético H_f generado por el espín intrínsico de los electrones, el cual viene dado por:

$$\vec{H}_f = -\frac{16\pi}{3}\beta < \sum_n \{ |\uparrow \psi_S(0)|^2 - |\downarrow \psi_S(0)|^2 \} > \vec{S} \qquad (2.24)$$

$$E_C = -g\vec{I} \cdot \vec{H}_f$$

donde β es el magnetón de Bohr electrónico y $\left|\uparrow y_S(0)\right|^2$ y $\left|\downarrow y_S(0)\right|^2$ son las densidades de electrones en el núcleo con espín hacia arriba y hacia abajo respectivamente. Se puede decir que este campo resulta de la polarización de las capas internas *ns* llenas por las capas exteriores parcialmente llenas y polarizadas en espín, ya que ésto origina en el núcleo una densidad de electrones ***ns*** neto de espín hacia arriba o de espín hacia abajo.

La polarización de espín electrónico neto en el núcleo involucra a los electrones de diferentes regiones, pudiendo ser:

- Electrones de la coraza. En cuanto que muchos metales de transición 3d poseen átomos con capas magnéticas parcialmente llenas, originando una polarización de espín neto en el núcleo, vía interacción de intercambio entre los electrones "3d" y "ns".
- Electrones de los iones vecinos (principalmente electrones localizados 3d) mezclados en las capas de valencia del átomo Mössbauer.
- Electrones de conducción, los cuales tienen comportamiento de electrones ***s*** cerca del núcleo.

(ii) ***La contribución H_L***

El término de la contribución H_L generado por el movimiento orbital de los electrones de valencia con momento angular orbital L.

$$\vec{H}_L = -2b\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \langle \vec{L} \rangle \qquad (2.25)$$

donde $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ es el valor esperado del cubo de la inversa de la distancia radial.

(iii) ***La contribución H_D.***

Debido a la interacción del momento magnético de los espines electrónicos del átomo en consideración con el núcleo atómico para orbitales con $l \neq 0$, donde la interacción está representada por:

$$H_D = -2b\left\langle \frac{3\vec{r}(\vec{S}.\vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S}}{r^3} \right\rangle \qquad (2.26)$$

Donde $\vec{S}$ es el vector del espín electrónico y $\vec{r}$ es el vector de localización del electrón.

Estas contribuciones van a depender de detalles estructurales de los sistemas del sólido en si, donde variará para sistemas metálicos, iónicos u otros sistemas. Por ejemplo, en sistemas metálicos que contienen Fe, la contribución H_f se hace más importante.

2.3.4 La Interacción Combinada.

Tanto la interacción eléctrica como la interacción magnética expresan una interacción direccional del núcleo con su entorno. Cuando ambas interacciones están presentes juntas, el comportamiento resultante puede ser mucho más complejo que las contribuciones individuales. Entonces, el Hamiltoniano dado por la suma de las ecuaciones (2.14) y (2.22) no tiene una solución general analítica.

Una de las soluciones aproximadas útiles para la transición 1/2 $\rightarrow$3/2 en ^{57}Fe es en el caso en que la interacción cuadrupolar es mucho más débil que el término magnético, y puede ser tratada como una perturbación de la interacción magnética. Los desplazamientos de los estados de energía resultantes son:

$$E_{QM} = -gm_N H_{hf} m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 qQ}{4}\left(\frac{3\cos^2 q - 1}{2}\right) \qquad \text{para ç = 0.} \qquad (2.27)$$

donde θ es el ángulo entre la dirección del campo magnético hiperfino ó eje magnético y el eje mayor del tensor del gradiente del campo eléctrico [10]. En consecuencia,, todas las líneas de la interacción magnética son desplazadas una cantidad | å, denominada corrimiento cuadrupolar eléctrico, dada por:

$$|\in| = \frac{e^2 qQ}{4}\left(\frac{3\cos^2 q - 1}{2}\right) \qquad (2.29)$$

Pero los valores del ángulo θ y de e^2qQ no pueden ser determinados separadamente de las posiciones de línea.

La figura 2.6 muestra los niveles de energía para la interacción combinada con el efecto de pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino (1/2 → 3/2).

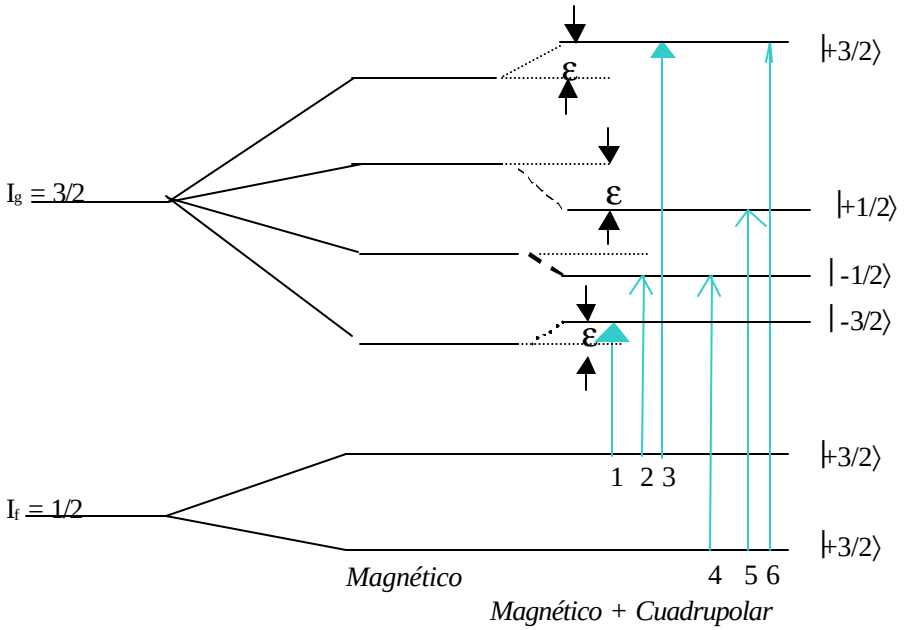


Figura 2.6 *Ilustración del efecto de una pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino (1/2 ® 3/2).*

CAPITULO III

MAGNETISMO DE ROCAS Y MINERALES

x 3.1 CONCEPTOS BÁSICOS

Para entender el magnetismo de los minerales primero se debe comprender el comportamiento de los iones tanto aislados como cuando interactúan entre si. A nivel atómico, el momento dipolar magnético de un ion 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 lo 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 materiales antiferromagnéticos existe orden de largo alcance pero la magnetización espontánea es nula.

En lo que sigue se dará un breve resumen del magnetismo de algunos minerales, se describirá sus estructuras y propiedades magnéticas, y se dará sus parámetros hiperfinos.

3.1.1 DIAMAGNETISMO

Los materiales que exhiben una magnetización inducida 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

precesan 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.

3.1.2 PARAMAGNETISMO

Los átomos o iones pueden exhibir un momento magnético permanente. Bajo la influencia de un campo aplicado estos 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.

3.1.3 INTERACCIONES DE INTERCAMBIO Y SUPERINTERCAMBIO

Según el principio de Pauli, dos electrones en el mismo orbital deberán 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. Par el caso de Fe^{+3} se puede ver un esquema en la figura 3.1.a). Este fenómeno es consecuencia de la *interacción de intercambio electrónico* y puede producir magnetizaciones macroscópicas muy grandes.

En el caso de los minerales de óxidos, el intercambio entre cationes vecinos a menudo tiene lugar por medio de la interacción de un electrón orbital del ion de oxígeno intermedio. Este tipo de interacción se llama de superintercambio (ver figura 3.1.b) 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.[02]

La interacción entre iones paramagnéticos está 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:

$$H_I = \alpha M$$

donde α es una constante, 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: [02]

$$c = \frac{C}{T - \Theta} \qquad \text{(a)}$$

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

Para el caso de iones de Fe^{+2} la interacción de supeintercambio está muy influenciada por el ángulo y también, al igual que en el caso del Fe^{+3}, por la longitud de la ligadura. La expresión para la susceptibilidad de la Ec (a) no es válida para el caso del Fe^{2+}.

3.1.4 ORDEN MAGNETICO COLECTIVO

Las interacciones de intercambio y superintercambio 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 3.1.c)). En los casos donde exista más de una subred magnética, con diferentes orientaciones de espín, la magnetización macroscópica puede ser bastante compleja.

En 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, dando una magnetización resultante nula. Si el acoplamiento ion-oxigeno no es a 180°, los momentos de la 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, el intercambio también es negativo pero los momento 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 por encima de 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.

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

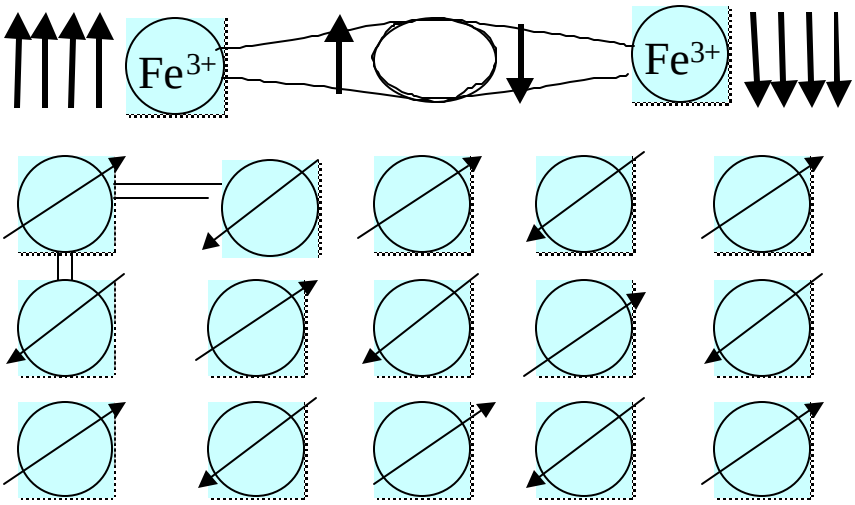


Figura 3.1.a)

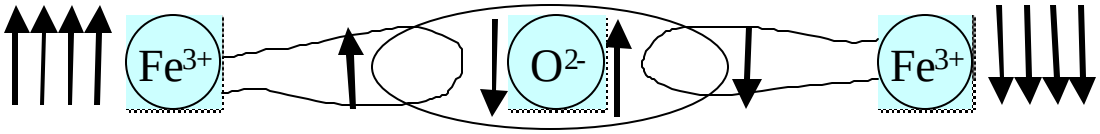


Figura 3.1.b)

Figura 3.1.a) Diagrama de la interacción de intercambio. .b) Diagrama de la interacción de superintercambio.

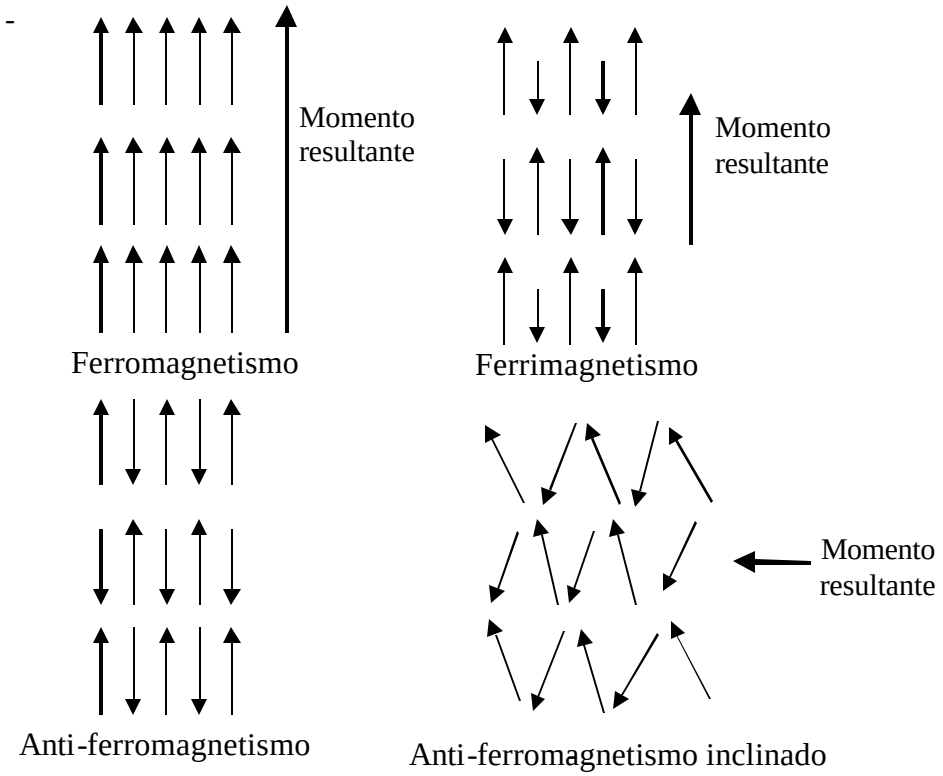


Figura 3.1.c) *Diagrama de la magnetización espontánea*

3.2 LOS OXIDOS DE HIERRO Y MINERALES DE ARCILLA

La tabla 3.1) muestra los parámetros hiperfinos de los óxidos de Fe más comunes en los suelos (Murad 1990, Vandenberghe 1991).

3.2.1 ESTADOS DE OXIDACION DEL Fe.

El estado de oxidación de un átomo en cierto compuesto, es el estado eléctrico del mismo con respecto al número de electrones que ha perdido o ha ganado, expresado como un número entero positivo o negativo, que indica la carga iónic a del átomo e igual a su valencia. Entonces, un cambio en el estado de oxidación implica la adición o la eliminación de un electrón de valencia, y esto se manifiesta en el corrimiento isomérico, como se mencionó en la sección 2.3.2

Tabla 3.1. *Parámetros hiperfinos de los óxidos de Fe.*

				CAMPO HIPERFINO (T)			2 ε (mm/s)				IS (mm/s)		
MINERAL	FORMULA	$T_N.T_C$ (K)	CARAC. MAGN	295K	77K	4.2 K	295K	77K	4.2K	ESTADO MAGNE ORDEN AD	295 K	77K	4.2K
HEMATITA	α- Fe_2O_3	955	DF[B] AF	51.8	53.5	54.2	-.20			0.41	0.36		0.49
MAGHEMITA	γ -Fe_2O_3	[C]	FI	50.0	52.8 52.4	52.8 52.4	0.00			0.01 -0.02	0.32		
MAGNETITA	Fe_3O_4	850	FI[D]	49.0 46.0	[G]		0.0			[G]	0.28 0.66		
GOETITA	α-FeOOH	400	AF	38.2	50.0	50.6	-0.28			-0.25	0.37		0.48
FERRIHIDRITA	Fe_5HO_8. $4H_2O$	[F]	SP	-	45.1	46.5 50.0	0.7 a 0.9			-0.02 -0.1	0.37 a 0.38		
LEPIDOCROCITA	γ-FeOOH	77	AF	-	-	45.8	0.52 1.1			0.02	0.30		0.47
LEPIDOCROCITA	δ-FeOOH	77	AF	-	-	52.5				0.02	0.30		0.47
ILMENITA	$FeTiO_3$			-		4.8	0.68			1.43	1.07		1.22
MUSCOVITA	$KA\ell_2Si_6Al_4O_{20}(OH)_4$			--	--	50.0 4.00	0.73 0.738	0.738	0.75 3.08		0.36 0.46	0.465	0.37 1.17
ILLITA	$K_xA\ell_2$ $(Si_{4-x}A\ell_x)O_{10}(OH)_2$ 0.5< x 0.75												

FI: ferrimagnetico
AF: antiferromagnetico
DF: débilmente ferromagnético
SP: esperomagnetico

[B] *Por arriba de la transición de Morin (fase débilmente ferromagnética)*
[C] *valores publicados varían entre 743 y 1020k (Morrish, 1980.)*
[D] *El espectro consiste en dos componentes discretas por arriba de la transición de verwey y de varias componentes discretas debajo de dicha transición*
[E] *el espectro muestra al menos tres componentes magnéticas discretas*
[F] *el ordenamiento magnético completo requiere temperaturas debajo de 77K*
[G] *presenta varios valores de campo magnético hiperfino debajo de T_V [37-38].*

Para el hierro, los estados de oxidación más comunes son: Fe^{2+} y Fe^{3+}, con configuraciones electrónicas de $[Ar]3d^6$ y $[Ar]3d^5$ respectivamente. Puesto que la configuración electrónica del átomo neutro de Fe es $[Ar]3d^64s^2$, entonces, la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} involucra la pérdida de un electrón 3d y causa una reducción en la coraza de los electrones s externos, provocando una variación de la densidad electrónica. En tal acepción, la oxidación del Fe^{2+} al Fe^{3+} se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico (ISO).

Así, el estado de oxidación Fe^{3+} está asociado a un corrimiento isomérico menor que para Fe^{2+}. No obstante cada estado de oxidación el corrimiento isomérico puede variar de compuesto a compuesto, debido a efectos de carácter covalente.

Los rangos aproximados de los corrimientos isoméricos para los iones más comunes de hierro se da en la siguiente tabla 3.2 [13]. Allí, también se muestra una segunda consideración importante asociada al efecto de correlación del electrones diferentes. Por ejemplo, la configuración $3d^6$ de Fe^{2+} puede existir en las formas de espín alto ($S = 2$) o espín bajo ($S = 0$); éstas difieren substancialmente en sus efectos de blindaje o de coraza sobre los electrones s y, por lo tanto, muestran distintos corrimientos isoméricos.

TABLA 3.2 ***Rangos aproximados de los corrimientos isoméricos (ISO) en mm/s de los iones de Fe más comunes. Estos valores son referidos al hierro metálico (Fe-a) a temperatura ambiente.***

		Espín bajo (mm/s)	Espín alto (mm/s)
Fe(0)	**Fe**	- 0.2 a - 0.1	---
Fe(II)	**Fe^{+2}**	- 0.2 a +0.5	+0.6 a +1.7
Fe (III)	**Fe^{+3}**	- 0.1 a +0.5	+0.1 a +0.5
Fe(IV)	**Fe^{+4}**	+ 0.1 a +0.2	-0.2 a +0.2
Fe(VI)	**Fe^{+6}**	-	-0.8 a -0.9

3.3 PRINCIPALES OXIDOS DE Fe.

x 3.3.1 INTRODUCCIÓN

El hierro en forma de sesquióxidos, óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos, es muy común en la naturaleza, los cuales son los principales componentes de muchos compuestos minerales, rocas y suelos. Podemos encontrar compuestos de hierro en forma estable en dos estados de oxidación: óxidos de Fe^{2+} y Fe^{3+}. Los óxidos de hierro pueden servir como indicadores para las condiciones de reducción durante su formación. El contenido de agua o radical hidroxilo en óxidos de hierro, también puede ofrecer información sobre el entorno y condiciones de formación.

La estructura de muchos óxidos de hierro puede ser descrita, en general, como planos compactados de átomos de oxígenos y Fe principalmente ocupando los sitios octahedrales o como en algunos casos, ocupando los sitios tetraedrales. La secuencia de los planos de oxigeno puede ser hexagonal cerrada compacta ABAB (forma α) o paquetes cerrados cúbicos ABCABC (forma γ). En los oxihidróxidos los átomos de hidrógeno de los grupos OH^- están usualmente situados cerca al oxígeno particular [1], ocupando vacantes adyacentes en sitios octaedrales.

La magnetita contiene ambos iones Fe(II) y Fe (III). La cromita, ulvospinel y hercinita contienen sólo hierro en forma divalente [1].

La wustita (FeO) es muy raro en la naturaleza pero puede aparecer en escorias y relacionar artificios antropogénicos. Su estructura está relacionada al de la magnetita, con Fe (II) ocupando intersticios octaedrales en un paquete cerrado cúbico.

Otros óxidos de hierro lito génicos son la hematita *(a-Fe_2O_3)*, maghemita *(g -Fe_2O_3)*, e ilmenita *($FeTiO_3$)*. Estos son también de importancia comercial. A pesar del hecho que la ilmenita contiene Fe(II) y la Hematita contiene Fe (III) ambos poseen estructura similar.

La maghemita posee una estructura espinel parecida a la de la magnetita. La existencia de mezcla de cristales entre hematita e ilmenita, y entre magnetita, maghemita y ulvospinel, complican la evaluación de las propiedades físicas de dichos minerales en la práctica. A diferencia del agua y OH, los óxidos de hierro libres, oxihidróxidos de Fe(III) y la ferrihidrita usualmente indican formación a bajas temperaturas y en presencia de agua. La goetita (α-FeOOH) posee una estructura basada en un paquete cerrado hexagonal con arreglo de oxígenos. La akaganeite (ß- FeOOH) posee una estructura similar a la holandita (γ-MnO_2).

Ferroxihita (δ' -FeOOH) y ferrihidrita ($Fe_5HO_8.4H_20$) tienen estructuras basadas en un paquete cerrado hexagonal compactadas con oxigeno. Además, la ferrihidrita depositada puede tener características indicativas de actividad bacterial.

La lepidocrocita se forma a partir de Fe^{2+}, en la ausencia de iones de carbonato, bajo condiciones ambientales. La estructura de la lepidocrocita está basada en un paquete cerrado cúbico con arreglos de oxigeno [1, 36].

Las propiedades magnéticas observadas para óxidos de hierro bien cristalizados y puros, que se desarrollan en muestras naturales, dependen del tamaño reducido de la partícula y/o de la sustitución isomórfica del hierro por otros elementos. El efecto más notable de la reducción del tamaño de una partícula es la relajación superparamagnética. La anisotropía cristalina hace que el espín del electrón tome cierta dirección "preferencial" en un material magnéticamente ordenado. Se requiere de una energía KV (donde K es una constante de anisotropía que depende del material y V es el volumen de la partícula) para hacer que el espín se oriente entre dichas direcciones. Esta energía, obviamente es muy baja, tanto como tan pequeña sea el tamaño de la partícula. En partículas tan pequeña como la correspondiente al tamaño crítico, las excitaciones termales pueden causar que el espín del electrón cambie espontáneamente de dirección y mas rápidamente de como lo pueda hacer el núcleo. Esto conduce al desvanecimiento del campo magnético. El tiempo de relajación, ι, que caracteriza este fenómeno, el cual está en función del volumen y temperatura T de la partícula, está dado por:

$$\iota \quad \alpha \quad \exp (KV / kT)$$

donde k es la constante de Boltzman. La influencia de la relajación superparamagnética se manifiesta al bajar la temperatura; las partículas superparamagnéticas se ordenan usualmente por debajo de la temperatura de bloqueo, T_B, cuando $KV / kT = 25$.

La reducción del campo magnético hiperfino se puede observar con materiales que poseen partículas de pequeño tamaño a temperaturas considerablemente por debajo de T_B. Esta reducción de los campos hiperfinos puede ser explicada por fluctuaciones de la magnetización alrededor de una dirección preferencial o de fácil magnetización (excitaciones magnéticas colectivas). Si la muestra contiene una distribución de tamaño de partícula, esto conducirá a un desarrollo del campo hiperfino reducido. El grado de reducción del campo hiperfino conduce a que las excitaciones magnéticas colectivas se aproximen a cero a muy bajas temperaturas. Sin embargo, partículas extremadamente pequeñas muestran reducción de campos hiperfinos a muy bajas temperaturas donde las excitaciones colectivas podrían no manifestarse. Pero esta reducción podría tener otras causas como la estructura no colineal del espín o la disminución del campo hiperfino por supertransferencia debido a un incremento de la proporción de superficie-átomo próximos y/o interacciones superferromagnéticas entre partículas vecinas [1].

Dentro de la serie espinel, Fe(II) puede ser reemplazado prácticamente por cualquiera de los numerosos iones divalentes. Los óxidos de Fe(III), al contrario, no demuestran una completa miscibilidad con otros óxidos de metales trivalentes. Sin embargo, una sustitución de Fe(III) por aluminio fue reportada para muchos óxidos de Fe (III). Tales sustituciones isomorfas en óxidos de hierro se encuentran particularmente aparente en sus espectros Mössbauer si los iones diamagnéticos (por ejemplo Mg^{2+} o Al^{3+}) se sustituyen por hierro;

se observará desde aquí una reducción drástica en las interacciones magnéticas, resultando un decremento en la temperatura de ordenamiento magnética y desminuyendo el campo magnético hiperfino. El efecto de sustitución de hierro por otros iones magnéticos depende de la configuración electrónica de los diferentes entornos del ion reemplazado. Además, ésta será menos pronunciado que para los iones diamagnéticos (excepto para la transición de Morin).

3.3.2 CARACTERISTICAS DE LOS ÓXIDOS INDIVIDUALES

La tabla 3.3) lista las propiedades físicas de los minerales de interés para este estudio.

3.3.2.1 ESPINELES ESTEQUIOMETRICOS

En general, la estructura espinel es una de las más adoptadas por los óxidos, pues posee tanto coordinación tetraedral como octaedral en los sitios ocupados por los cationes. Consta de sitios tetraedrales (A) como sitios octaedrales (B) en un óxido de subred cúbica de cara centrada con estequiometría AB_2O_4. La estructura espinel posee una celda unidad con un arreglo compacto cerrado de 32 átomos de oxígenos, en la que 8 sitios tetraedrales (A) y 16 octaedrales (B) pueden ser ocupados por cationes. En espínelos normales, 8 cationes por unidad de celda ocupan el sitio A y 16 cationes trivalentes ocupan el sitio B. El espinel inverso tiene 8 cationes divalentes en el sitio B con 8 cationes trivalentes en los sitios permanentes B y A.

TABLA 3.3 *Propiedades estructurales, magnéticas e hiperfinas de óxidos* de Fe.

MINERAL	SISTEMA CRISTALINO	TIPO DE ESRUCTURA	CARÁCTER MAGNETICO	ESPECTRO MOSSBAUER	OBS.
Magnetita Fe_3O_4	Cúbico	Espinel inverso	Ferrimagnético [c]	Dos sextetos (2 sitios cristalinos)	(*)
Maghemita γ-Fe_2O_3	Cúbico ó Tetragonal	Defecto espinel	Ferrimagnético		
Hematita α-Fe_2O_3	Hexagonal	Corundum	Débilmente ferromagnético [b] y antiferromagnético	Sexteto	(*)
Goethita α-FeOOH	Ortorrómbico	Diaspore	Antiferromagnético	Doblete y Sexteto	(*)
Wustita FeO	Cúbico	Defecto NaCl			
Lepidocrocita γ-FeOOH	Ortorrómbico	Boenmite	Antiferromagnético	Doblete y Sexteto	(*)
Lepidocrocita δ-FeOOH	Ortorrómbico	Cd I_2			
Ilmenita $FeTiO_3$	Hexagonal	Corundum			
Ferrihidrita $Fe_5HO_8.4H_2O$	Hexagonal	Defecto de Corundum	Espero magnético [d]	Doblete y Sexteto	(*)
Ferroxihita δ-FeOOH	Hexagonal	Cd I_2 desordenado			
Akaganeita β-FeOOH	Tetragonal	Hollandita	Antiferromagnético [a]		

(*) Todos estos minerales han sido encontrados en el presente trabajo de Investigación.

(a) Debajo de la T_N

(b) Por arriba de la transición de Morin.

(c) El espectro consiste de dos componentes discretas por arriba de la transición de Verwey y de varias componentes discretas debajo de dicha transición.

(d) El ordenamiento magnético completo requiere temperaturas debajo de 77K.

(e) Minerales arcillosos

a) MAGNETITA, Fe_3O_4. La magnetita es miembro del grupo espinel, de sistema cristalino cúbico y de estructura espinel inverso. Esto es 1/3 del hierro como Fe^{3+} ocupa todos los sitios tetraedrales (sitios A), un tercio de hierro como Fe^{3+} ocupa la mitad de los sitios octaedrales (sitios B) y un tercio de hierro como Fe^{2+} ocupa el resto de los sitios octaedrales (B). La formula estructural de la magnetita puede escribirse así:

$$Fe\ (III)^{IV}\ [\ Fe(II)\ Fe(III)]^{VI}\ O_4$$

A temperatura ambiente el espectro Mössbauer de la magnetita presenta dos componentes magnéticos, uno para cada sitio A y B, como se muestra en la figura 3.2. El sexteto de campo magnético mayor corresponde al sitio A (tetraedral) y el de campo menor corresponde al sitio B (octaedral). Las líneas de los sitios B son notablemente más anchas que las líneas de los sitios A. Este fenómeno ha sido explicado como un efecto de *"salto de un electrón"*, es decir que los cationes de Fe^{+2} y Fe^{+3} en los sitios B octaedrales, intercambian electrones con frecuencia suficientemente rápida que afecta al ancho de línea, como resultado de la existencia de dos sitios B magnéticamente no equivalentes. Esto puede sugerir el ajuste del espectro con dos sextetos para la componente espectral del sitio B.

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la magnetita contiene 3 componentes espectrales; uno para el Fe(III) en los sitios A, uno para Fe(II)/Fe(III) en los sitios B y uno para Fe(III) de exceso en los sitios B. El desdoblamiento cuadrupolar en todos las componentes se incrementa, reflejando una alta distorsión en los sitios, y esto indica la existencia de vacancias en ambos sitios A y B.

La magnetita pura se oxida. El contenido de Fe(II) en cristales mixtos de la solución sólida de la serie magnetita-ulvospinel puede ser oxidada gradualmente.

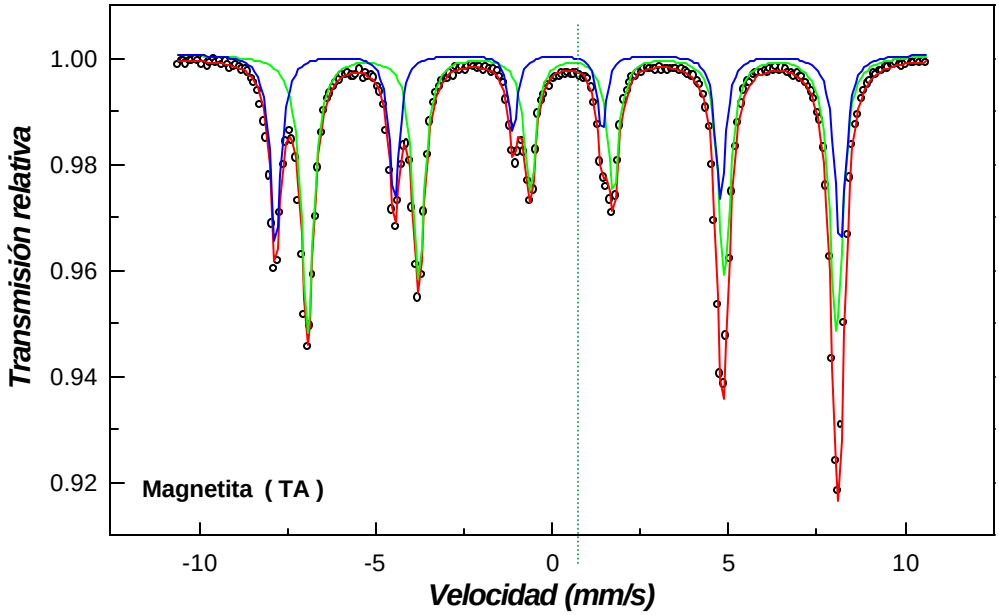


Figura. 3.2 *Espectro Mössbauer de la magnetita (Fe_3O_4) a temperatura ambiente (TA)*

La magnetita posee una temperatura de Curie alrededor de los 850K. Por debajo de ésta el arreglo del espín sobre los sitios A y B son antiparalelos. Debido a que las magnitudes de los espines difieren, la magnetita muestra comportamiento ferrimagnético [2]

La magnetita tiene una transición de cúbica a ortorrómbica (transición de Verwey) alrededor de los 118K (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 encima de T_V es el [111], mientras que por debajo de T_V es [001]. [3]

Entre la temperatura de Curie y la transición de Verwey, el espectro Mössbauer consta por lo menos de dos componentes magnéticos (uno para cada sitio A y B).

Los parámetros hiperfinos para el sitio A concuerdan con el Fe(III) de alto espín en coordinación tetraédrica. Debajo de la transición de Verwey los parámetros para los sitios B muestran al núcleo de hierro que se ve afectado por entornos inmediatos Fe(II) y Fe(III) indicando que la transferencia de carga sobre los sitios B será significativamente más rápida que la precesión de Larmor. Este fenómeno puede ser explicado como un efecto relajacional debido a la contribución de electrones de intercambio sobre los sitios B.

La influencia de la reducción del tamaño de partícula sobre el espectro Mössbauer de la magnetita es similar al que se da en otros minerales pobremente cristalizados y magnéticamente ordenados: cuando el tamaño de la partícula es pequeño los campos hiperfinos se reducen y las líneas resonantes se ven ensanchadas, eventualmente el orden magnético se rompe disminuyendo totalmente. La pobre cristalinidad y la incorporación de cationes externos, también afectan el intercambio de electrones sobre los sitios B, de modo que se altera la temperatura de Verwey.

Debajo de la transición de Verwey la imposibilidad del intercambio de electrones conduce a la localización de los electrones 3d; como resultado de ésto las componentes individuales del espectro nos permiten inferir sobre cada valencia y sitio cristalográfico.

En general, la magnetita de los suelos proviene de las rocas madre y al ser relativamente estable a la metorización, se presenta con buena cristalinidad. El valor de la magnetización de saturación está alrededor de 100 $JT^{-1}/kg^{-.1}$.

b) CROMITA, $FeCr_2O_4$ El espectro Mössbauer de la cromita pura a temperatura ambiente consiste de una línea simple, indicando la distribución normal del catión Fe. Un reemplazo

parcial de cromio por otros cationes trivalentes crea diferentes configuraciones de los vecinos más cercanos, lo cual lleva a un desarrollo complejo del desdoblamiento cuadrupolar del espectro.

c) HERCINITA, $FeAl_2O_4$ Posee estructura espinel normal con Fe (II) sobre los sitios A y Al(III) sobre los sitios B. En el estado paramagnético, el espectro Mössbauer de la hercinita pura se caracteriza por un ensanchamiento de las líneas resonantes y un desdoblamiento cuadrupolar dependiente de la temperatura, lo que índica que la simetría del campo cristalino sobre los sitios "A" es *monocúbico*. A 4,2 K la hercinita es magnéticamente ordenada.

d) ULVOSPINEL, Fe_2TiO_4 Idealmente posee una estructura espinel inversa, con la mitad de los Fe(II) ocupando los sitios A y la mitad de los sitios B, y Ti(IV) sobre la otra mitad de los sitios B. Sin embargo, existe una marcada discrepancia de la carga entre los cationes sobre los sitios B. Los espectros Mössbauer a TA de ulvospinel puro comprende dos picos anchos de diferentes intensidades y formas de línea. El desdoblamiento cuadrupolar y el ancho de línea puede obedecer a un arreglo aleatorio del hierro y titanio sobre los sitios B, causando una variedad de diferentes simetrías locales.

3.3.2.2 OXIDOS DE HIERRO NO ESTEQUIOMETRICOS

a) ***MAGHEMITA (γ-Fe_2O_3)*** posee una estructura espinel no estequiométrica con 21(1/3) de átomos de Fe(III) y 2(2/3) vacancias por celda unitaria distribuidos a lo largo de los 8 sitios tetraedrales y 16 sitios octaedrales.

La maghemita es inestable a altas temperaturas, convirtiéndose en hematita. En maghemitas sintéticas, de pobre cristalización, esta transformación puede darse a temperaturas por debajo de los 720K. Los valores publicados de la Tc se encuentran en el rango de 820 a 985K (excluye una anomalía en el valor de 743 K para una muestra rica en vacancias en sitios A) debajo del cual la maghemita es ferromagnética. La maghemita bien cristalizada es, por tanto, magnéticamente ordenada a temperatura ambiente y posee un espectro Mössbauer consistente de un sexteto, un bajo desdoblamiento cuadrupolar y un campo hiperfino característico para espín alto de Fe (III).

La relajación superparamagnética causa desvanecimiento del desdoblamiento magnético hiperfino a temperatura ambiente. Puede ser descrita para la maghemita en diferentes morfologías. Una maghemita nanocircular, con un tamaño promedio de partícula sobre los 6,5 nm, es considerada superparamagnética a temperatura ambiente, pero ordenada magnéticamente con un espectro Mössbauer de líneas asimétricas anchas, a 80 K. Al aplicar un campo magnético externo a la misma muestra a 5 K, las líneas resonantes de los sitios A y B se desdoblan parcialmente inhibiendo la transición $\Delta m_l = 0$, indicando la presencia de "spin inclinado" en los átomos cercanos a la superficie. El espectro Mössbauer de un material similar muestra que para partículas tan gruesas como 10,4 çm existe un comportamiento magnéticamente ordenado a temperatura ambiente (con líneas simétricas anchas), mientras que para muestras, con un tamaño promedio entre 7,7 y 7,2 çm, se observa efectos de relajación. Estos espectros pueden ajustarse por un modelo que toma en cuenta interacciones magnéticas. Posiblemente, debido a las líneas anchas de DRx, no se observa vacancias ordenadas en partículas pequeñas de 20 nm, pero la intensidad relativa de la resonancia Mössbauer en los sitios A y B indica que todas las vacancias están localizadas en los sitios B.

b) WUSTITE (Fe(II)$_{1-3X}$ Fe(III)$_{2X}$O), esencialmente posee una estructura de NaCl por defecto con Fe(II) ocupando sitios octaedrales. Es un acuerdo general, que el FeO estequiométrico no pueda existir como una fase estable a bajas presiones, presentando siempre, deficiencia de cationes. Su fórmula se escribe como:

$$Fe(II)_{1-3X}\ Fe(III)_{2X}O,$$

lo cual índica que el balance de carga se mantiene principalmente por el reemplazo de 3Fe (II) por 2Fe (III). El Fe (III) se localiza en los intersticios tetraedrales y el Fe (II) y las vacancias ocupan los sitios octaedrales.

La temperatura de Neel de la wustite varia muy poco (195-203K) y depende de los defectos de concentración. Debajo de la temperatura de Neel, ocurre una distorsión magnetocristalina en la estructura romboédrica. El espectro Mössbauer a 77K puede ser resuelto por 2 subespectros magnéticos con campos hiperfinos de (34± 2)T para Fe(II) y (48±1)T para el Fe(III); no se observan indicadores de comportamiento superparamagnético. A 4.2 K se aprecia campos hiperfinos promedios entre 38.6 y 51.T, respectivamente.

3.3.2.3 OXIDOS DE Fe ROMBOEDRALES

La estructura de los óxidos de Fe romboedrales comprenden capas o camadas exagonales compactas de oxígenos aplicados a lo largo de los ejes {001} con cationes que ocupan sólo 2 tercios de los sitios octaedrales.

a) HEMATITA (α-Fe_2O_3). Tiene una superestructura de oxígenos en configuración exagonal compacta, en la que el Fe^{3+} ocupa los sitios con coordinación octaédrica [01], la cual puede ser visualizada en unidades de paquetes cerrados de oxígenos Fe-O_3-Fe (tripletes). La figura 4.3 muestra el espectro de hematita a TA.

Debido a que la hematita es isoestructural con corumdum ***(α-Al_2O_3),*** Al(III) puede ser sustituida fácilmente por Fe (III) en un 15% aproximadamente tanto en hematitas sintéticas como naturales. El siguiente esquema describe el comportamiento magnético de la hematita:

1. Paramagnética sobre la temperatura de Curie Tc ≅ 955K para el volumen interior de **α**-Fe_2O_3 puro.
2. Débilmente ferromagnético (*df*) entre Tc y la transición de Morin (a T_M ≅ 260K para el volumen interior de la hematita pura (**α**-Fe_2O_3).
3. Genuinamente antiferromagnética (*af*) debajo de la transición de Morin.

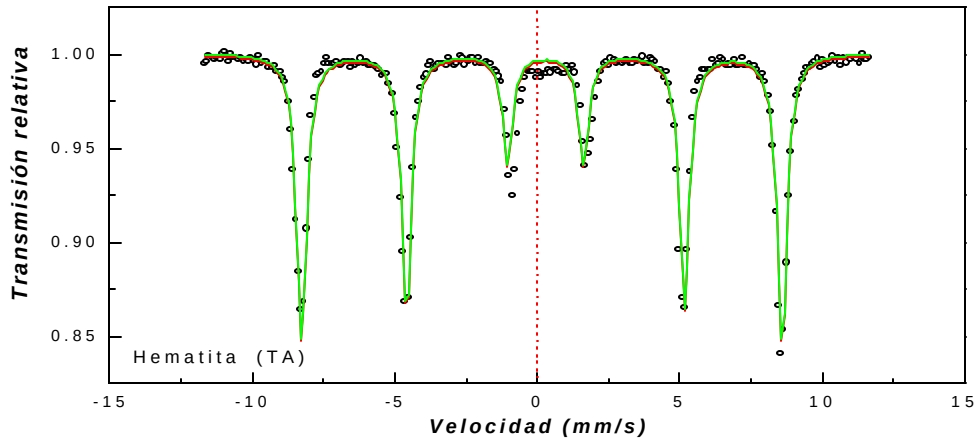


Figura 3.3 *Espectro Mössbauer de la hematita (a-Fe_2O_3) a temperatura ambiente (TA).*

La hematita tiene una temperatura de Curie, Tc, de 955 K, 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 débilmente ferromagnética, *df*, a una temperatura de 265 K, conocida como transición de Morin.

Los espectros Mössbauer de la hematita paramagnética tomados sobre la Tc, consisten de un doblete ligeramente resuelto. Valores promedios publicados del desdoblamiento cuadrupolar de la hematita paramagnética son de 0,46 mm/s. La relajación superparamagnética, SPM, origina que el desdoblamiento magnético hiperfino colapse a temperatura ambiente para hematitas de tamaño promedio de 8nm. El espectro Mössbauer de la hematita paramagnética consiste de un doblete; su desdoblamiento cuadrupolar puede incrementarse hasta aprox. 1mm/s, con el decrecimiento del tamaño de la partícula.

Se puede preparar hematita pobremente cristalizada a temperatura ambiente por técnicas experimentales complejas, éstas son preparadas por precipitación y calcinadas como es el caso de silica, gel alumina o zeolitas. El espectro Mössbauer de la hematita de 4nm así preparada fue ajustada con 2 dobletes de diferentes desdoblamientos cuadrupolares de 0.52 y 0.88 mm/s, los cuales son asignados al volumen interior y regiones cerca a la superficie de las partículas, respectivamente. Para el mejor ajuste se emplean distribuciones gaussianas y lorentzianas.

Las precipitaciones de 57-Fe-enriquecido en hematitas microcristalinas muestran interacciones magnéticas más débiles en la superficie que en el interior de la misma partícula, indicando una fuerte relajación de espín en el hierro cercano a la superficie.

En la región débilmente ferromagnética ***(df)*** la cual se extiende desde la Tc hasta por debajo de los 260K, los espines de los electrones son orientados antiparalelos en el plano {001}. El campo magnético hiperfino de la hematita ***df*** se incrementa continuamente entre Tc

y T_M, siguiendo la función de Brillouin para S= 5/2 aproximadamente. A temperatura ambiente el campo hiperfino está entre 50.9 y 51.79 T. Una elevada temperatura de Morin (≥250K) puede ser tomada como indicador de cristalinidad no distorsionada. El pequeño tamaño de las partículas, defectos cristalinos y redes tensionadas pueden presentar una T_M. significativamente baja.

La espectroscopia Mössbauer muestra que en hematitas bien cristalizadas pueden coexistir las fases ***df*** y ***af*** sobre un rango de temperaturas. En pequeñas partículas la T_M puede extenderse en un mayor rango. Para partículas pequeñas de 20nm, la T_M es completamente suprimida; tal es, que la hematita permanece en el estado *df* a todas las temperaturas por debajo de Tc.

Sobre la transición de Morin, en la hematita se puede dar una reorientación del espín al comportamiento ***af.*** En este estado el espín del electrón se orienta antiparalelo pero está inclinado un ángulo de aprox. 7° sobre {001}, dando lugar a que la interacción cuadrupolar de la hematita *af* se asemeja al desdoblamiento cuadrupolar de la hematita paramagnética. El campo hiperfino de saturación de la hematita ***df y el*** volumen interior de la hematita *af* son respectivamente 53.5 y 54.17 T

El desdoblamiento cuadrupolar de la hematita varia en función de la presión, cambiando de signo de 3Gpa a 52Gpa; la transición de fase de alta presión se caracteriza por la coexistencia de un doblete y una componente de sexteto en el espectros Mössbauer.

La sustitución de Fe(III) por Al(II) en hematita es relativa. Estas sustituciones de iones diamagnéticos por paramagnéticos tienen un doble efecto en las propiedades magnéticas de una componente: Ellas bajan la temperatura de Neel y reducen la saturación del campo

hiperfino. La sustitución por Al sobre el 10% es observada debajo de la Tc en la hematita. Resulta muy temprano proponer que la reducción del campo magnético hiperfino en la hematita se deba a la sustitución por Al. El mayor problema se presenta en la hematita microcristalina, pues tanto la reducción del tamaño de partículas como la sustitución por Al producen efectos de reducción del campo magnético hiperfino.

Las medidas sobre las hematitas aluminosas se complican a bajas temperaturas por la disminución de la temperatura de Morin por la sustitución con aluminio, la posibilidad de coexistir una fase *df* y ***af*** fuera del rango de temperaturas y las sustituciones con aluminio. La espectroscopia Mössbauer estudia la formación de la hematita aluminosa en la transición de Morin y demuestra que la reorientación del espín de las fases *df* y *af* es función de la temperatura.

El campo hiperfino de la fase ***af*** de muestras de hematita expuestas a 500 y 590 °C disminuye con el incremento en la sustitución de aluminio a 77 y 4.2 K.

Las sustituciones de hierro en hematita por otros elementos parecidos al aluminio son también estudiadas por espectroscopia Mössbauer. Sin embargo, debido a la gran abundancia del aluminio en la naturaleza, reciben menor importancia. De estas sustituciones, el rhodio es inusual pues conduce a altas temperaturas de Morin.

b) ILMENITA, $FeTiO_3$ La estructura de la ilmenita es similar a la de hematita, pero con Fe(II) y Ti(IV) ocupando capas octaedrales en los paquetes exagonales cerrados.. Comparando con la estructura de la hematita, las unidades Fe-O_3-Fe ingresan en las unidades Fe-O_3-Ti. En la estructura de la hematita todos los sitios de Fe(III) son equivalentes porque están relacionados con elementos simétricos; además hay 2 tipos de cationes en sitios de ilmenita a

temperatura ambiente, hierro y titanio, que aparecen en capas alternativas, cada capa contiene 2 diferentes clases de sitios. A altas temperaturas la estructura es desordenada y todos los 4 sitios son equivalentes, estos contienen la misma proporción de Fe(III), Fe(II) y Ti(IV).

La espectroscopia Mössbauer muestra que el hierro en ilmenita se encuentra en el estado Fe(II). Merece mencionar la existencia de picos adicionales a éstos en ilmenita. La ilmenita tiene una temperatura de Neel de 56 K, debajo de la cual es antiferromagnético ordenado con espines paralelos al eje c. El desdoblamiento cuadrupolar se incrementa abruptamente al pasar a través de la temperatura de Neel.

A 4,2 K la ilmenita presenta un campo hiperfino sobre los 5T. Debido al gran desdoblamiento cuadrupolar, las 2 transiciones $m_I = \pm ½ \longrightarrow m_f = \pm 3/2$ son desplazadas hacia velocidades más altas. Dentro de la hematita-ilmenita, la temperatura de Neel muestra un decrecimiento con el incremento del contenido de ilmenita.

3.3.2.4 POLIMORFOS, FeOOH

Se conocen cuatro polimorfos (oxihidróxidos) en la naturaleza. La estructura de estos, similar a la de los óxidos de hierro, están basados en paquetes cúbicos cerrados y exagonales con arreglos de oxígenos.

a) ***LA GOETHITA (α-FeOOH),*** es la más común de los oxihidróxidos férricos. Su estructura consiste de cadenas dobles de octaedros $[Fe(O, OH)_6]$ enlazados por distribución de picos opuestos. La estructura de la goetita puede a veces ser observada como un arreglo exagonal compacto de oxígenos y hidroxilos con los planos de éstos a lo largo de {001} en la secuencia ABABAB..... Los iones de Fe(III) ocupan los sitios octaedrales, los cuales están

ordenados en filas dobles. La goethita es un mineral abundante en la naturaleza y de importancia en los procesos industriales y , por tanto, es estudiado por espectroscopia Mössbauer en detalle.

Existen dos tipos diferentes de sitios para oxígeno en la goethita: O_I, donde los oxígenos están distribuidos entre los octaedros en cadenas adyacentes, y O_{II}, donde los oxígenos están distribuidos entre octaedros de la misma cadena. Las distancias O_{II}- O_I son las más pequeñas entre oxígenos.

En ***α- AlOOH*** los átomos de hidrógeno forman un ángulo de alrededor de 12° con el vector O_{II}- O_I. En la goethita, sin embargo, no existe repulsión de protones tanto para el hierro como para el aluminio, y por esto probablemente los átomos de hidrogeno colapsan con el vector O_{II}- O_I.. Los átomos de hidrógeno se posan sobre los átomos de O_I, los cuales por ésto se consideran grupos OH.

Debido a que la goethita es isoestructural con Diaspore ***(α- AlOOH***), el Al (II) puede ser fácilmente sustituido, como en la hematita, por Fe(III). Dependiendo de las condiciones de formación de la goethita esta sustitución puede llevarse a cabo hasta por encima del 33%.

El espectro Mössbauer de la goetita paramagnética consiste de un doblete; los valores publicados del desdoblamiento cuadrupolar varían alrededor de 0.48mm/s. La goetita es antiferromagnéticamente ordenada a una temperatura de Neel sobre los 400 K, con los espines orientados paralelamente a {001}. Dos efectos que ejercen mayor influencia en el descubrimiento del espectro Mössbauer de la goetita a temperatura ambiente son relativamente próximos a la T_N: la sensibilidad de reacción con mínimas cantidades de elementos extraños que entran a sustituir y consiguen desviar la perfección cristalina, y una

pequeña constante de anisotropía, $k=10^3 J/m^3$ para polvos policristalinos. Las complicaciones mencionadas conducen al descubrimiento de anchos de líneas resonantes asimétricas en el espectro Mössbauer, para muestras tan cristalinas, como la goetita a TA, tales espectros pueden ser descritos perfectamente por distribuciones de campos hiperfinos.

Un modelo superferromagnético indica que interacciones magnéticas entre microcristales de goethita compactados y cerrados podrían ser capaces de reducir significativamente los campos hiperfinos en muestras policristalinas. Tales interacciones pueden producir una contribución de campo hiperfino reducido como el resultado del ensanchamiento típico de la línea observada para la goetita.

Partículas de goethita tan pequeñas como 15-20ηm son superparamagnéticas a temperatura ambiente, y las partículas de goetita de 8ηm permanecen con comportamientos superparamagnéticos por debajo de los 77K.

Los cambios en el campo magnético hiperfino en la goetita pueden ser producto de la pobre cristalinidad y también de la sustitución de hierro por aluminio. Otras sustituciones de hierro en la goetita por otros elementos es evidenciada por la espectroscopia Mössbauer. La sustitución por aluminio reduce el campo hiperfino de saturación de la goethita en aprox. 0,05 T por ciento de sustitución del aluminio. Debido a que la temperatura depende de los campos magnéticos hiperfinos, la influencia de la sustitución del aluminio sobre la T_N excede considerablemente a los campos de saturación a TA (y viceversa a muy bajas temperaturas, por ejemplo 4,2 K).

Debido a la fuerte tendencia de la goethita a orientarse hacia la relajación superparamagnetica, la goethita requiere ser trabajada a bajas temperaturas (típicamente 77 ó

4.2K). Espectros Mössbauer tomados a 77K, se pueden usar para la determinación de la sustitución de aluminio en la goethita; sin embargo, para goetitas microcristalinas los campos hiperfinos mostrados a 77K muestran una variación no solo como función de la sustitución del aluminio sino también como función de la cristalinidad de la muestra.

El espectro Mössbauer de la goethita a temperatura ambiente consiste de una distribución de sextetos y/o dobletes, mostrando cierto grado de ordenamiento magnético a esta temperatura, como se observa en la figura 3.4

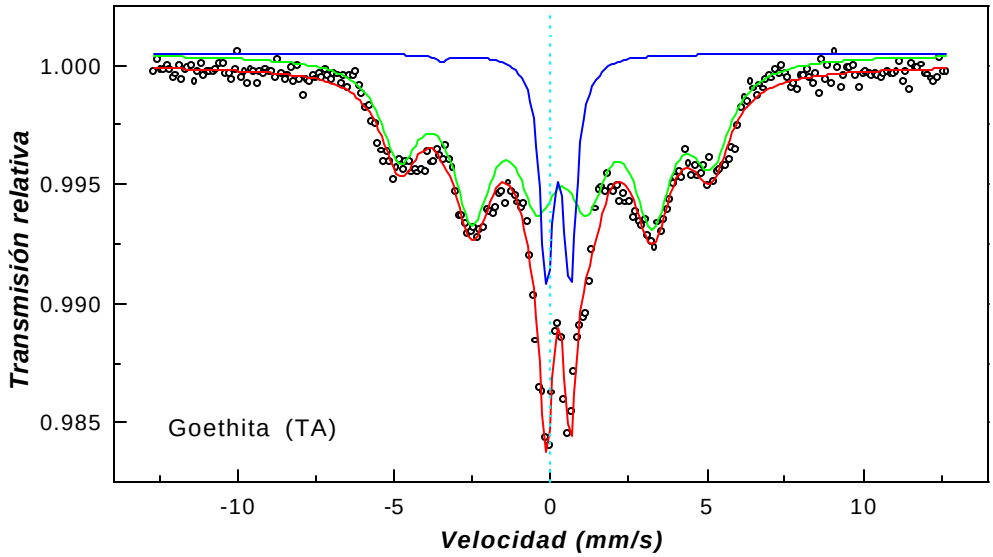


Figura 3.4 *Espectro Mössbauer de la goethita (a-FeOOH) a temperatura ambiente (TA)*

b) LEPIDOCROCITA (γ -FeOOH) Su estructura contiene cadenas dobles de $[Fe(O,OH)_6]$., estas cadenas están orientadas paralelas a [001] y enlazadas con cadenas dobles adyacentes

por las puntas del octaedro. La estructura puede ser considerada como una red cúbica compactada de oxígenos con Fe(III) ocupando las posiciones octaedrales.

La estructura de la lepidocrocita conduce al descubrimiento de pequeñas interacciones de intercambio magnético entre los estratos octaedrales dobles, por lo que la temperatura de Neel baja hasta los 77K La lepidocrocita es de este modo paramagnética a TA, con un espectro Mössbauer que consiste de un doblete con un desdoblamiento cuadrupolar de 0.5 mm/s. Los espectros Mössbauer a TA de lepidocrocitas microcristalinas pueden sea ajustadas con distribuciones de desdoblamientos cuadrupolares, o con dos dobletes de diferente desdoblamiento cuadrupolar.

Los espectros Mössbauer de las lepidocrocitas ordenadas magnéticamente tienen dos características principales: La saturación del campo hiperfino (≅46T) es baja en comparación con cualquier otro óxido de Fe(III) y un doblete paramagnético coexiste con una componente magnética del sexteto sobre un rango de temperaturas relativamente grandes (≥10 K).

c) FERRIHIDRITA (Fe_5-$HO_8.4H_2O$) es pobremente ordenada en hidruros y óxidos de hierro, generalmente se forma por la rápida oxidación de soluciones que contienen hierro. Su estructura es similar a la hematita, es generalmente considerada como un arreglo hexagonal compacto de planos de O^{2-}. OH^- y H_2O con Fe(III) ocupando las posiciones octaedrales. Debido a que la razón (hierro / oxigeno) es mucho menor que en hematita, algunas de las posiciones del hierro en la ferrihydrita se encuentran vacantes. La ferrihidrita puede entonces ser considerada como una estructura por defecto de la hematita. Posteriores evidencias se

observan en la transformación directa de ferrihidrita en hematita, mientras que una transformación a goetita procede vía mecanismos de disolución y precipitación.

Debido a la forma esférica de las partículas de ferrihidrita que tienen un diámetro que fluctúa entre los 2 y 7nm, y a que su estructura es menos ordenada que la hematita, los picos en los patrones de DRx son anchos.

Los espectros Mössbauer de ferrihidrita paramagnética consisten de un doblete cuyo desdoblamiento cuadrupolar es correlacionado con la cristalinidad, si se presenta muy pobre cristalinidad se observará un gran desdoblamiento cuadrupolar.

A TA la ferrihidrtita natural presenta seis líneas típicas de DR-x que tiene un desdoblamiento cuadrupolar promedio de 0.7mm/s o menos; por tanto el desdoblamiento cuadrupolar de dos líneas de DRx de la ferrihidrita puede acumular un desvío cuadrupolar de 0.8mm/s. (Ver tabla 3.4)

TABLA 3.4 Parámetros Mössbauer de la ferrihidrita natural de diferentes cristalinidades.

Muestras de ferrihidrita	**Numero de líneas de DR-x**	**(K)**	**DE_Q (mm/s)**	**d/Fe (mm/s)**	**B_{hf} (max)**
	2	291 4.2	0.83 -0.02	0.35 0.47	 46.5
	6	291 4.2	0.71 -0.07	0.35 0.49	 49.3
	6	292 4.2	0.66 -0.07	0.35 0.49	 50.0

Las ferrihidritas con menos de seis líneas de DR-x se considera a un superparamagnéticas a 77K, y consecuentemente sus espectros Mössbauer difieren notablemente en relación a los obtenidos a TA.

El comportamiento magnéticamente ordenado de la ferrihidrita puede ser perfectamente entendido si el espectro Mössbauer se toma a diferentes temperaturas sobre la región de transición entre el estado de orden superparamagnético y magnético.

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

î 3.4 MINERALES ARCILLOSOS

Los minerales de arcilla comunes son los silicatos hidratados de aluminio, hierro y magnesio dispuestos en varias combinaciones de capas; se denominan silicatos o filosilicatos de capas.

Existen dos tipos de estructuras, en forma de hojas, que definen a los minerales de arcilla: la estructura tetraedral y la octaedral; las variaciones en combinación de dichas estructuras y sus entornos químicos definen la multitud de los minerales de arcilla.

La diferencia básica entre estas dos estructuras de hojas radica en el arreglo geométrico de Si, Al, Fe, Mg, O y OH. Los arreglos difieren con el tamaño del catión, pues de acuerdo a esto se establece cuantos iones O o OH lo circundan.

El tetraedro de silicio es la unidad estructural básica de la hoja tetraedral, consiste de un Si^{+4} circundado por cuatro iones de oxígeno. Una hoja se forma cuando los iones O basales son compartidos entre los tetraedros adyacentes y los iones O no compartidos se mantienen en la misma dirección. Estas hojas tienen una carga neta negativa. . En la hoja octaedral la unidad básica consiste de un arreglo octaedral de seis oxígenos o iones OH alrededor del ión central de Al, Mg o Fe. . En la figura 3.5 se aprecian las estructuras básicas de las capas octaedrales y tetraedrales.

La gran variedad de los minerales de arcilla resulta, en parte, de los diferentes arreglos de las hojas. Las dos hojas adyacentes se mantienen siempre fuertemente unidas por compartir mútuamente los iones oxígeno de la hoja tetraedral. Así, en la hoja octaedral de un mineral de arcilla, los seis iones bordean el catión central incluyendo tanto los iones O como los iones OH.

Se reconocen tres agrupamientos de las dos hojas básicas:

(i)El primero consiste de una hoja tetraedral adherida a un lado de una hoja octaedral y se forma así una capa filosilicato 1:1.

(ii)El segundo grupo es un arreglo simétrico de dos hojas tetraedrales junto a una hoja central octaedral , formándose así una capa filosilicato 2:1.

(iii) El tercer arreglo es la presencia de una hoja octaedral entre capas adyacentes 2:1. Aunque éstos son a veces conocidos como capas filosilicato 2:1:1, comúnmente se incluyen como minerales de arcilla 2:1.

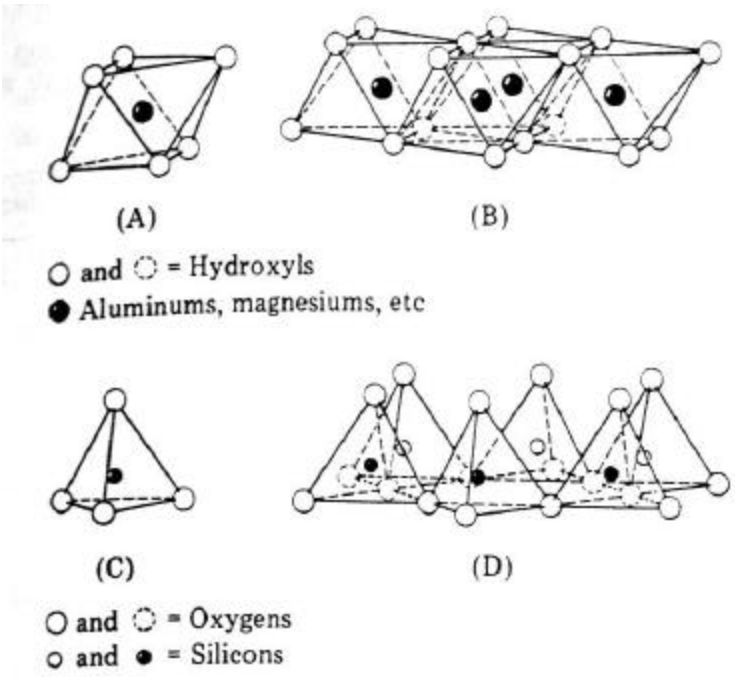


Figura 3.5 Diagramas demostrando**: (A)** la estructura octaedral básica . **(B)** la hoja octaedral. **(C)** la estructura tetraedral básica (**D**) la hoja tetraedral.

Aunque el silicio y el aluminio son los cationes más comunes, otros cationes de muy similar tamaño pueden reemplazarlos. Las sustituciones comunes son Al^{3+} por Si^{4+} en la hoja

tetraedral y Fe^{3+}, Fe^{2-} y Mg^{2+} por Al^{3+} en la hoja octaedral. Estas sustituciones, con excepción del Fe^{3+} por Al^{3+}, están marcadas por un ión de baja valencia sustituido por uno de alta valencia , resultando así una carga neta negativa en la capa. Esta carga es balanceada por alguna combinación de sustitución de OH^- por O^{2-} llenando los sitios catiónicos vacantes en las hojas octaedrales y absorbiendo cationes hidratados en los bordes de las capas y entre las capas. Los cationes entre las capas pueden enlazarlas siempre, especialmente si las capas opuestas de ambos tienen iones O externos. El tipo de enlace entre capas varía de un mineral de arcilla a otro y puede correlacionarse con algunas propiedades de los mismos. [33]

El mejor criterio de clasificación de los minerales de arcilla se aprecia en la tabla 3.5. donde se considera el tipo de capa; éstas se dividen además en grupos: [33] y en la tabla 3.6 se aprecia las propiedades estructurales, magnéticas e hiperfinas de los minerales arcillosos

TABLA 3.5 Clasificación de Minerales Arcillosos

Tipo de capa	***Grupo X=Carga por Si_4O_{10}***	***Subgrupo o especie***
1:1	Caolinita-Serpentina (X=0)	Caolinita, halloysita
2:1	*Smecita* (X=0.2-0.6)	*Montmorillonita*, beidellita, nontrita .
	Vermiculita (X=0.6-0.9)	Dioctaedral, Trioctaedral.
	Mica (X=1)	*Muscovita*, biotita, *illita*.
	Clorita (X=variable)	Dioctaedral, trioctaedral o combinada. .

TABLA 3.6 *Propiedades estructurales, magnéticas e hiperfinas de los minerales arcillosos.*

MINERAL	SISTEMA CRISTALINO	TIPO DE ESRUCTURA	CARÁCTER MAGNETICO	ESPECTRO MOSSBAUER	OBS.
Muscovita $KA\ell_2Si_6Al_4O_{20}(OH)_4$				Doblete y Sexteto	(*)
Illita $(K_xA\ell_2(Si_{4-x}A\ell_x)O_{10}(OH)_2)$ $0.5< x <0.75$		(e)		Doblete	(*)
Montmorillonita $Na_{0.33}(Al_{1.67}\ Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)$		(e)		Doblete	(*)

(*) Todos estos minerales han sido encontrados en el presente trabajo de Investigación.

(e) Minerales arcillosos

3.4.1 EL GRUPO DE LAS SMECTITAS $X_{0.8}\ (Al_{0.3}\ Si_{7.7})(Al_{2.6}\ Fe^{\prime\prime\prime}_{0.9}\ Mg_{0.5})\ O_{20}\ (OH)_4.\ n\ H_2O$

El grupo smectitas de minerales de arcilla genera una amplia variedad de minerales arcillosos de capa 2:1 (Ver figuras 3.6). Son comunes las sustituciones isomórficas, lo que proporciona el crecimiento de muchos cristales que difieren en composición química.

Aunque el Al^{3+} se sustituye por Si^{4+} en la hoja tetraedral, la sustitución más común es de Fe^{2+} y Mg^{2+} por Al^{3+} en la hoja octaedral. La carga neta resultante es parcialmente balanceada por cationes hidratados entre capas que enlazan capas adyacentes.

Debido a que la carga negativa se debe principalmente a sustituciones en la capa octaedral y debido a que la capa es algo distante del catión enlazante entre capas, el enlace es relativamente débil; por consiguiente el intercambio de cationes y capas de agua ocurre fácilmente.

En los suelos pueden presentarse tres formas de smecitas, dependiendo de su composición:

La montmorillonita es la variedad del Mg de la smecita, con aluminio y magnesio (el aluminio siempre en mayor proporción) en la hoja octaedral.

La beidellita es la variedad del Al, con aluminio en la hoja octaedral y aluminio sustituyendo en parte al silicio en la hoja tetraedral. Y

La nontrita es la variedad del Fe , con fierro en la hoja octaedral y aluminio sustituyendo silicio en la hoja tetraedral.

a) ***MONTMORILLONITA*** $Na_{0.33}(Al_{1.67}\,Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)$, ***(Aℓ-Mg-Si-O-OH-Na)***

La montmorillonita simple es un mineral arcilloso 2:1, es una arcilla muy pegajosa y plástica, su densidad varía desde 1.6 a 2.7 de acuerdo al grado de hidratación . Conforma laminillas muy delgadas que dobladas o curvadas se agrupan en conjunto; se forman como un paquete de hojas y principalmente por alteración de rocas eruptivas, tobas volcánicas y cineritas. Usualmente, se dá el nombre de *bentonita* a la montmorillonita derivada de la alteración de cenizas volcánicas.

Para la formación de montmorillonita es esencial el ión Mg. El Mg sustituye al aluminio en la hoja tetraedral ocupando 1/6 de los sitios; esto crea un déficit de carga neta de 0.33, el cual, en este caso, es balanceado por sodio. Parece ser que el Mg aumenta el tamaño y la carga de la hoja octaédrica, tendiendo a disminuir la tensión de la capa.

3.4.2 GRUPO DE LAS MICAS

a) LA ILLITA $(K_xAl_2\ (Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2)$, $0.5< x <0.75$ La illita es un mineral de arcilla de capas 2:1 con una composición parecida a la de la moscovita (ver figura 3.5(a)), pero con menos potasio. Se puede observar algunas illitas entremezcladas con capas de smectita, vermiculita y clorita. Aunque la estructura básica es similar a la de la montmorillonita la mayor parte de la sustitución isomorfa es Al^{3+} por Si^{4+} en la hoja tetraedral. El catión de enlace entre capas es K^+, y debido a que éste se encuentra cerca al sitio de carga negativa, los enlaces son especialmente fuertes y no se observa expansión entre capas.[32]

La EM ha demostrado la presencia de ambos hierros divalentes y trivalentes (Fe^{2+} y Fe^{3+}) [29] en los sitios octaedrales de la illita, donde ellos sustituyen al aluminio. Considerables variaciones de las proporciones de Fe(II)/Fe(III) y parámetros Mössbauer pueden ser observados para diferentes illitas [27-28]. Estas variaciones pueden en parte resultar de la presencia de diferentes proporciones de óxidos de Fe(III) asociados. Como para el caso de la caolinita tales óxidos de hierro pueden ser removidos por tratamientos químicos, o alternativamente se pueden tomar espectros a bajas temperaturas.

Un problema mayor cuando se usa la técnica mencionada es que los óxidos de hierro que coexisten con los minerales arcillosos podrían ser (super) paramagnéticos hasta muy bajas temperaturas. Así los espectros Mössbauer de illitas tomados a 4.2K deben ser interrumpidas con mucho cuidado[29].

La illita de los suelos cristaliza en el sistema monoclínico, con estructura de una capa unitaria integrada por una hoja de octaedros de alúmina en medio de dos hojas de tetraedros de sílice cuyos vértices apuntan en la misma dirección; La celda unitaria es la misma que la

de la montmorillonita, excepto que algunos silicios están reemplazados por aluminio y que la deficiencia de carga está balanceada por iones de K^+. Las illitas se clasifican en dioctaédricas y trioctaedricas considerándose derivadas de la muscovita y flogopita, diocta- y trioctaédrica respectivamente. En general, se considera que el grupo de las illitas trioctaédricas es más soluble que las illitas di octaédricas. La estructura de la illita de los suelos tiene mucha semejanza con la mica verdadera, *asimilándos*e a la *muscovita (ver diagrama figura 3.6 (a))*. La alteración de la mica en los suelos determina una difusión (intercambio) de K, desde los espacios entre las capas unitarias hacia la solución de suelo. El potasio difundido deriva a potasio de cambio y como tal lo usan las raíces de las plantas. Según Jackson (Chemistry of the Soils by F. E. Bear, Ed.,1964 by Litton Educational Publishing) [32] se considera que como el potasio de las micas está sometido a disminución por el equilibrio químico con la solución de los suelos, debe producirse en los suelos un proceso de transformación del tipo:

MICA ⇄ ILLITA ⇄ VERMICULITA ⇄ MONTMORILLONITA

La presencia de illita en grandes cantidades en los sedimentos oceánicos fue estudiado por Zen, especialmente frente a las costas de Chile y Perú. Sin duda son las más abundantes; ésto se explica debido a que los muchos materiales progenitores son abundantes en micas, cuya fuente primaria la constituyen las rocas ígneas. Es claro que bajo condiciones en que los cationes tienden a ser retenidos por el suelo, se estimula la formación pedogénica de montmorillonita e illita, pero si el medio se empobrece en cationes K, Mg o Ca, por efectos de un lavado intenso y acelerado, habrá tendencia a que se formen caolines. Sin embargo, no puede tomarse un esquema de validez general para todos los suelos, ya que el desarrollo de los

minerales de arcilla está fuertemente influenciado por las condiciones particulares del desarrollo de los suelos.[31]

b) LA MUSCOVITA $(KAl_2(Si_6Al_4O_{20}(OH)_4)$ La muscovita es un antecesor a la formación de las arcillas de illitas. La figura 3.6 (a) muestra un esquema de la muscovita.

3.4.3 GRUPO DE LA VERMICULITA $X_{1.1}(Al_{2.3}Si_{5.7})((Al_{0.5}Fe^{\prime\prime}_{0.7}Mg_{4.8})O_{20}(OH)_4 \cdot n H_2O$

Es también un mineral de capas 2:1 (ver figura 3.6 (d)); Al igual que la smecita; se reconoce tanto los tipos dioctaedral como trioctaetraedral, y, al igual que la illita, la mayor sustitución isomorfa es en la capa tetraedral. Esto resulta en un enlace firme y compartido entre las capas adyacentes de cationes hidratados entre capas, de esta manera la expansión entre capas es limitada.

3.4.4 GRUPO DE LA CLORITA $Al\,Mg_5(OH)_{12}.(Al_2Si_6)Al\,Mg_5O_{20}(OH)_4$.

La clorita es el último mineral arcilloso de capas 2:1 (ver figura 4.6(c)), comúnmente encontrado en suelos; consiste de capas alternadas 2:1 y capas octaedrales. Las capas 2:1 son comúnmente trioctaedrales y las sustituciones que comúnmente se presentan son de Al^{3+} por Si^{4*} en la hoja tetraedral, lo cual resulta en una carga negativa. La entrecapa octaedral contiene Mg^{2+}, Fe^{2+} y Fe^{3+} en adición al Al^{3+}, lo que resulta en una carga positiva.

Los minerales de arcilla de capas mezcladas resultan de la interestratificación de los minerales arcillosos de capas 2:1 y hojas octaedrales . Sólo rara vez es involucrado un mineral de capas 1:1. Es común que estas estructuras se dispongan entre capas debido a que

muchas especies de minerales arcillosos son estructuralmente similares, y porque algunos pueden expandirse fácilmente en agua o en procesos leves de Meteorización.

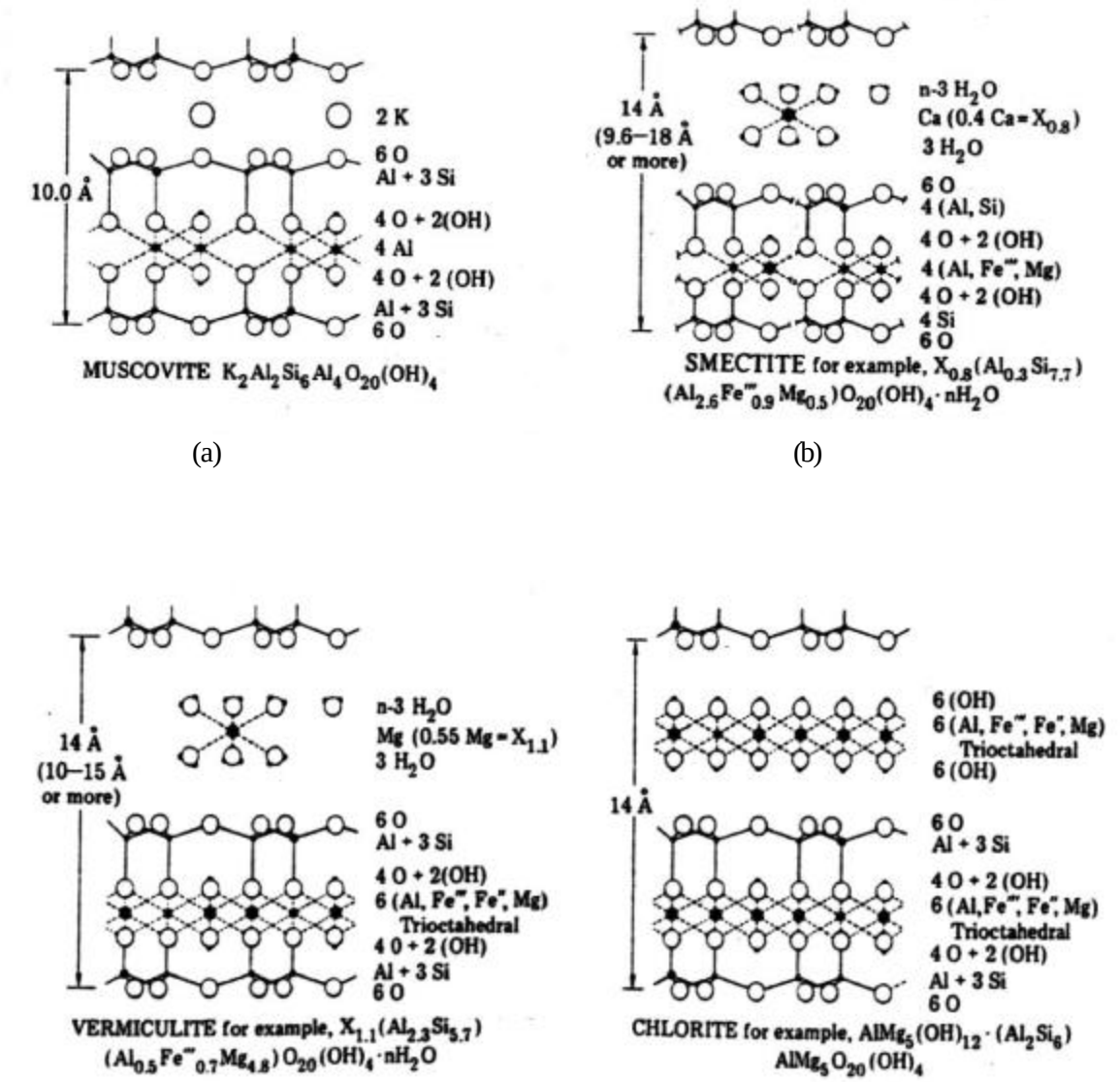


Figura 3.6 (a) ***Diagrama de la muscovita, (b) Diagrama del grupo de las smectitas, (c) Diagrama del grupo de la clorita, y (d) Diagrama del grupo de la vermiculita***

CAPITULO IV

MATERIALES Y METODOS

î 4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SUELOS

Para el análisis instrumental de las muestras se procedió de la siguiente manera:

4.1.1)Preparación de las muestras sin tratar: Las muestras extraídas se tomaron a diferentes profundidades: superficie (0-10 cm), 50 cm y 100 cm; suelos con actividad agrícola M2, M4 y M5, y suelos sin actividad agrícola M3 de la localidad de Chinchero-Cusco. Estas muestras fueron secadas al aire a temperatura de ambiente, tamizadas en mallas de 2mm, <45µm y molidas en un mortero antes de colocarlas en el porta muestras para las medidas por EM; inicialmente se utilizó 160mg y posteriormente 300mg para una mejor optimización del arreglo experimental. La fracción arcilla se obtiene por separación en sedimentación. Para los análisis por DR-X se utilizaron muestras sin tratar. Para los análisis por EM las muestras fueron adicionalmente pasadas por un tamiz de 45µm.

Se determinó la clase textural de cada muestra por el método del hidrómetro (ó ley de Stokes), para obtener a que clase pertenecen las muestras de estos suelos. Así mismo se determinó las propiedades físico-químicas que caracterizan a estos suelos con la finalidad de determinar a que tipo de suelo pertenecen.

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

4.1.2) Preparación de las muestras con tratamiento químico: Estas muestras fueron tratadas por el método DCB (Ditionito Citrato Bicarbonato) de Mehra-Jackson, método mejorado en 1960. Este método permite la eliminación de óxidos de Fe con estructuras de buena cristalización. Se emplearon 100gr de muestras de suelos con acción de un agente dispersante para limpiar los minerales en los cuales se depositan los óxidos para obtener un mejor resultado.

4.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE MEDIDA.

La metodología de análisis se realizó en las siguientes etapas:

4.2.1) Medidas con el Microscopia Metalográfico

Con el Microscopio Metalográfico se fotografiaron la muestra para identificar por su coloración los componentes mineralógicos; Asimismo se observó en la muestra M2 la presencia de feldespato cálcico, feldespato potásico, cuarzo, hematitas, limonitas y sericitas (como muscovita fina, éstas tiñen al limo dándole el color rojizo, opacan a las arcillas). En la muestra M3 se encontró feldespato calco sódico (que es una variedad de la oligoclasa), feldespato potásico, cuarzo, minerales metálicos (como sulfuros y magnetitas) y ferro magnesianos.

4.2.2) Medidas por Difracción de Rayos -x (DR-x)

Los rayos X son producidos cuando una partícula cargada eléctricamente de suficiente energía cinética es rápidamente acelerada. Los electrones son usados para este propósito. La radiación es producida en el tubo de rayos x, el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. La radiación X obtenida al irradiar un cuerpo (ánodo) con un haz acelerado de partículas cargadas se caracteriza por tener una amplia banda de radiación continua

(bremsstrahlung o radiación blanca), producida debido al frenado de los electrones incidentes por los núcleos atómicos del ánodo. Pasado un cierto potencial límite aparece un conjunto de líneas agudas superpuestas al espectro continuo. Moseley mostró que esas líneas constituyen el espectro característico del elemento empleado como ánodo, puesto que la frecuencia, ν, de estas líneas depende de Z de acuerdo a:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - N)$$

.

donde C y N son constantes.

La figura 4.1 muestra la evolución del espectro continuo de rayos X al incrementarse el voltaje de aceleración de los electrones que inciden sobre un blanco de Mo. Se puede apreciar también la aparición de la radiación característica para voltajes mayores que 25 kV.[30]

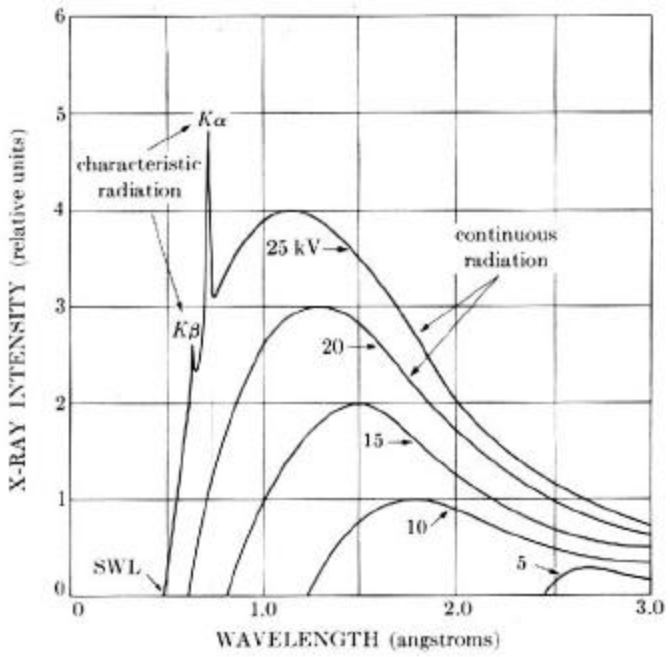


Figura 4.1 Diagrama de la evolución del espectro continuo de rayos X.

Bajo ciertas condiciones, durante la interacción de un haz de rayos X con los átomos de una red cristalina, éstos se reflejan sin modificar su longitud de onda pero con una diferencia de fase que depende de la posición relativa de los átomos y con los que interactúan. En 1913, W. H. Bragg y W. L. Bragg desarrollaron una descripción bastante sencilla de la difracción desde un cristal, visualizando a los rayos X como si se reflejasen desde planos imaginarios definidos por los índices de Miller (hkl). En la figura 4.2 se muestra un diagrama empleado por Bragg; se observa que el único haz difractado es aquel que forma un ángulo **q** de reflexión igual al de incidencia.

Los rayos **1** y **1a** en el haz incidente golpean los átomos **K** y **P** en el primer plano de átomos y son dispersados en todas las direcciones. Solamente en las direcciones **1'** y **1a'** los rayos se dispersan completamente en fase y se refuerzan unos con otros pues la diferencia de sus longitudes de trayectoria entre los frentes de onda **XX'** y **YY'** es cero:

$$\mathbf{QK} - \mathbf{PR} = \mathbf{PK}\cos\theta - \mathbf{PK}\cos\mathbf{q} = 0 \qquad (4.1)$$

Lo mismo ocurre para todos los rayos dispersados por todos los átomos en el primer plano en la dirección paralela a **1'**, están en fase y contribuyen al haz difractado. Este mecanismo se repite para todos los planos por separado; por lo tanto, deben establecerse las condiciones para el reforzamiento de los rayos dispersados por átomos en diferentes planos.

Considerando los átomos **K** y **L** que dispersan los rayos **1** y **2** respectivamente, se establece una diferencia de caminos para los rayos **1K1'** y **2l2'** :

$$\mathbf{ML} + \mathbf{NL} = \mathbf{d'}\,\text{sen}\,\mathbf{q} + \mathbf{d'}\,\text{sen}\,\mathbf{q} \qquad (4.2)$$

Que es la misma para la superposición de los rayos dispersados por los átomos **S** y **P** en la dirección mostrada. Los rayos dispersados **1** y **2** estarán completamente en fase si esta

diferencia de caminos es igual a un número entero **n** de longitudes de onda; ésto se expresa matemáticamente por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2\,d' \operatorname{Sen}\theta \qquad (4.3)$$

donde **n** es el orden de la reflexión.

Existen dos requerimientos geométricos que deben tenerse en cuenta al considerar la Ley de Bragg:

1.- El haz incidente, la normal al plano reflectante y el haz difractado son siempre coplanares.

2.- El ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido es siempre 2θ, y es el ángulo de interés desde el punto de vista experimental.

Otra forma de escribir la Ley de Bragg es:

$$\lambda = 2d \operatorname{Sen}\theta \qquad (4.4)$$

donde $d = d'/n$.

Esta consideración es valida , cuando estableciendo n=1, se considera una reflexión de cualquier orden como una reflexión de primer orden desde planos reales o ficticios espaciados una distancia 1/h. En general una difracción de n-ésimo orden desde los planos definidos por los índices de Miller (hkl) de espaciamiento d', puede ser considerada como una reflexión de primer orden desde los planos definidos por (nh,nk,nl) de espaciamiento d=d'/n.

La Ley de Bragg puede ser experimentalmente aplicada de dos maneras: Se puede llevar a cabo análisis estructurales determinando las distancias interplanares de varios planos del cristal, usando rayos X de longitud de onda conocida y midiendo el ángulo θ. Se pueden también usar distancias interplanares conocidas, para determinar, midiendo el ángulo **q**, la longitud de onda de la radiación aplicada. [30].

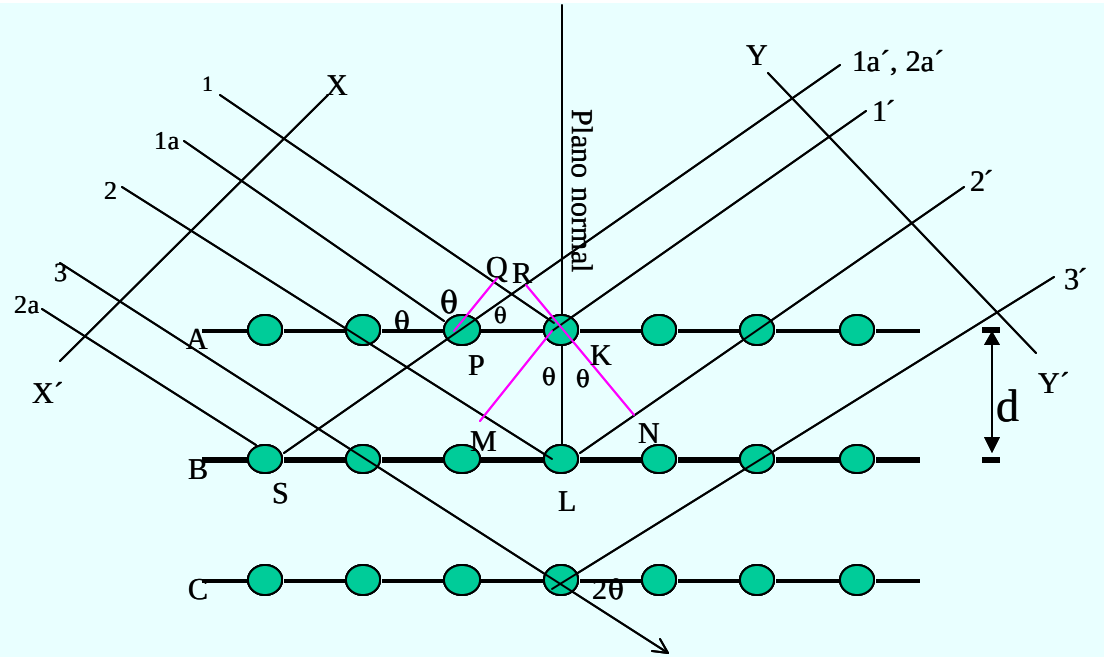


Figura 4.2 Diagrama de la condición de Bragg para rayos X reflejados en los planos cristalográficos hkl.

DR-x se empleó para identificar las fases cristalográficas presentes en las muestras. En particular, para detectar la presencia de todos los óxidos y otros minerales que son detectados por DR-x, tanto para muestras tratadas químicamente o no. Luego se procedió a mediciones por efecto Mössbauer de todas estas muestras (tratadas y sin tratar). Para las mediciones por DR-x se solicitó la colaboración del Laboratorio de DR-x del Centro Brasileiro de Pesquisas

Físicas, Brasil, el cual cuenta con un difractómetro M62 con una resolución de 0.02º/paso de 2s, los difractogramas se tomaron con radiación K_α de Cu y cubren el rango de $10º < 2\theta < 35º$; y del Laboratorio de Datación de la Facultad de Ciencias de la UNI, que cuente con un equipo modelo Phillips, con una resolución de 0.02º/paso de 1s con rango $10º < 2\theta < 80º$.

4.2.3) Medidas por Espectroscopia Mössbauer (EM)

El equipo Mössbauer empleado en la realización del trabajo corresponde a un espectrómetro convencional Mössbauer en la modalidad de transmisión. Se utilizó una fuente de Co-57 en matriz de rhodio con una actividad promedio de 9mCi aproximadamente durante el periodo de este trabajo experimental. Las medidas y análisis fueron realizados en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer, L.E.M, de la FCF-UNMSM. El ajuste de los espectros se realizó a través de las versiones por sitios cristalinos y por distribución de campos del programa NORMOS de Brand. Para almacenar los espectros se utilizó 512 y 1024 canales. EM tiene ventajas sobre DR-x en todo lo que respecta a la identificación de minerales que contienen hierro por ser EM una técnica isotópicamente selectiva.

Las muestras fueron colocadas en un portamuestra de cobre de 1.9 cm de diámetro interior, la distancia fuente - detector fue no menor de 7 cm aproximadamente, manteniendo siempre la misma geometría para todas las muestras analizadas a temperatura de ambiente. Se utilizó 160 mg de muestra para los análisis por TA y TNL, para las diferentes fracciones granulométricas y profundidades mostradas en las tablas (< 2mm, <45um, superficie y 50cm). Para las muestras tratadas con el método "DCB" se emplearon 300 mg de muestra, y para las muestras tomadas a temperatura de helio líquido (4.2K) (THL) se emplearon 160 mg de

muestra. Las medidas a THL fueron tomadas en el CBPF, con 512 canales y con una fuente de Co-57 de 25mCi.

A.1) Sistema de Espectroscopia Mössbauer (EM)

El espectrómetro Mössbauer utilizado está constituido por las siguientes unidades:

1. Sistema de control y modulación de velocidades

Transductor de velocidades, llamado a veces transductor, es un dispositivo electromagnético, que tiene la capacidad de realizar movimientos predeterminados repetitivos impuestos por el generador de funciones que está sincronizado con la tarjeta de adquisición de datos.

2. Sistema de detección de rayos g.

La fuente de radiación, que contiene como precursor radiactivo al isótopo Mössbauer incorporado en una matriz adecuada. En el presente se usó el ^{57}Co (incorporado en una matriz de Rh) que es el precursor radioactivo de ^{57}Fe, y tiene un periodo de semidesintegración de 270 días

El absorbente (muestra). Para la EM el absorbente debe cumplir las condiciones de contener el mismo isótopo Mössbauer en el estado fundamental que el que produce la fuente de radiación en estado excitado; debe tener una concentración del isótopo Mössbauer la más alta posible para el ^{57}Fe (la mínima exigida es de alrededor de 0.1% del peso total de la muestra); además debe tener un espesor óptimo, que está relacionado con el coeficiente de absorción total de la muestra para la radiación Mössbauer.

Para este trabajo las muestras de suelos se utilizaron en forma de polvo. La cantidad de masa de la muestra que se empleó para el análisis Mössbauer fue 160 y 300 mg. Antes de

colocarla en el portamuestra, dicho polvo se molió en un mortero con el fin de homogenizar la muestra.

El detector *o sensor de la* radiación γ o X, en este caso, es un detector proporcional, DP, llenado con gas de Kr. Este tipo de detectores son muy usados para la EM donde la energía de los fotones es E < 40keV. Tiene una geometría cilíndrica con una ventana lateral de berilio y un electrodo de forma de hilo de tungsteno.

3. Sistema de adquisición de datos

Generador de funciones de onda (GFO): es una unidad, incorporada a la tarjeta de adquisición de datos, que genera la señal de onda para alimentar al amplificador forzante. La forma de onda puede variar según la modalidad de operación deseada, pudiendo ser a: velocidad constante, aceleración constante u onda sinosoidal. En este trabajo se utilizó la modalidad de aceleración constante, es decir, la señal de aceleración corresponde a una señal rectangular.

Unidades de amplificación: *c*onstan de un pre-amplificador y un amplificador, y son los encargados de amplificar los pulsos detectados. Estas unidades son mostradas en el esquema de la figura 4.1.

Analizador monocanal: los pulsos detectados y amplificados son primero discriminados con un analizador monocanal para seleccionar los pulsos o señal que corresponde a la radiación γ14.4 keV. Por cada pulso aceptado por este analizador se genera un pulso digital que pasa a un contador multicanal, CMC, en la modalidad de contador secuencial en tiempo para ser registrado, el cual está sincronizado con el transductor de velocidades. Este CMC contiene cierto número M (M=512, 1024, etc.) de registros de memoria o canales. Cada

elemento de memoria o canal almacena pulsos de manera independiente. Este proceso es controlado por la tarjeta de adquisición que está instalada en un ordenador compatible.

En la figura 4.3 se muestra el diagrama de bloques del espectrómetro Mössbauer empleado en el presente trabajo.

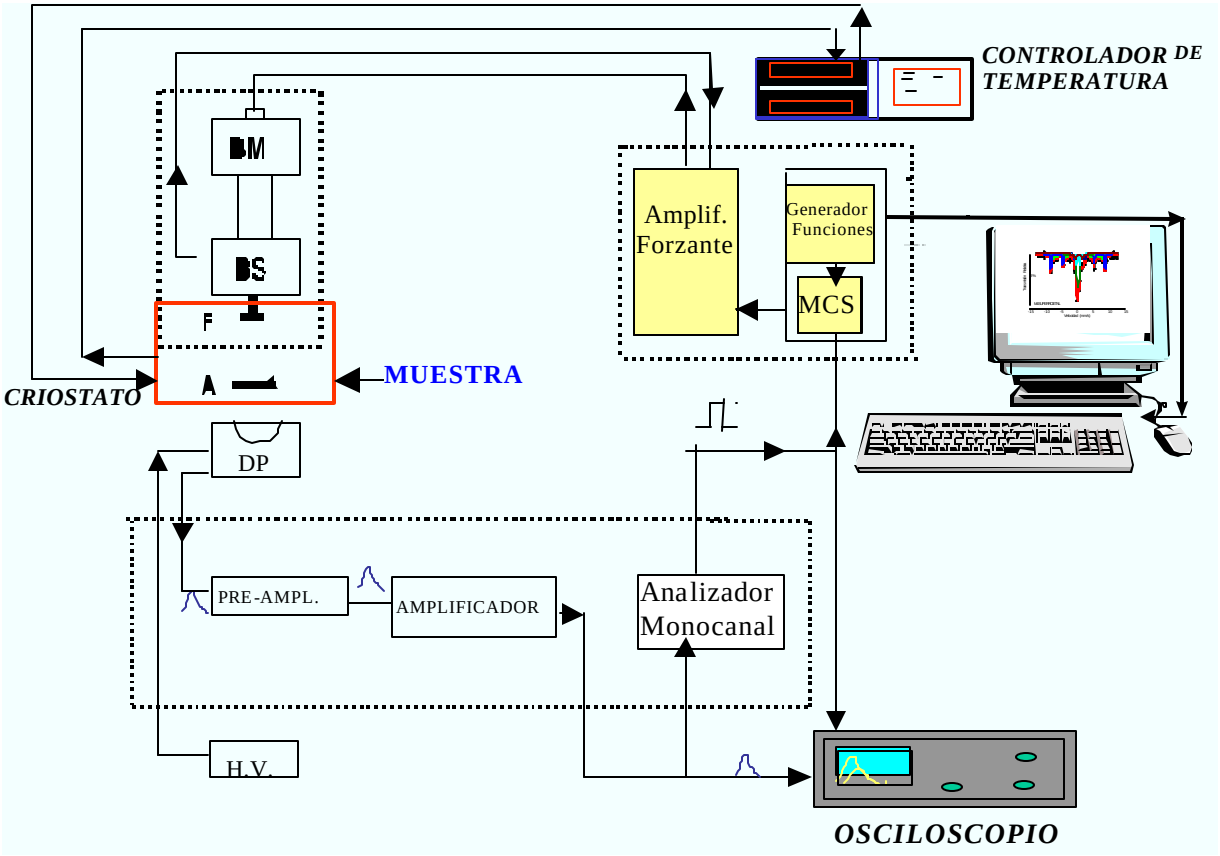


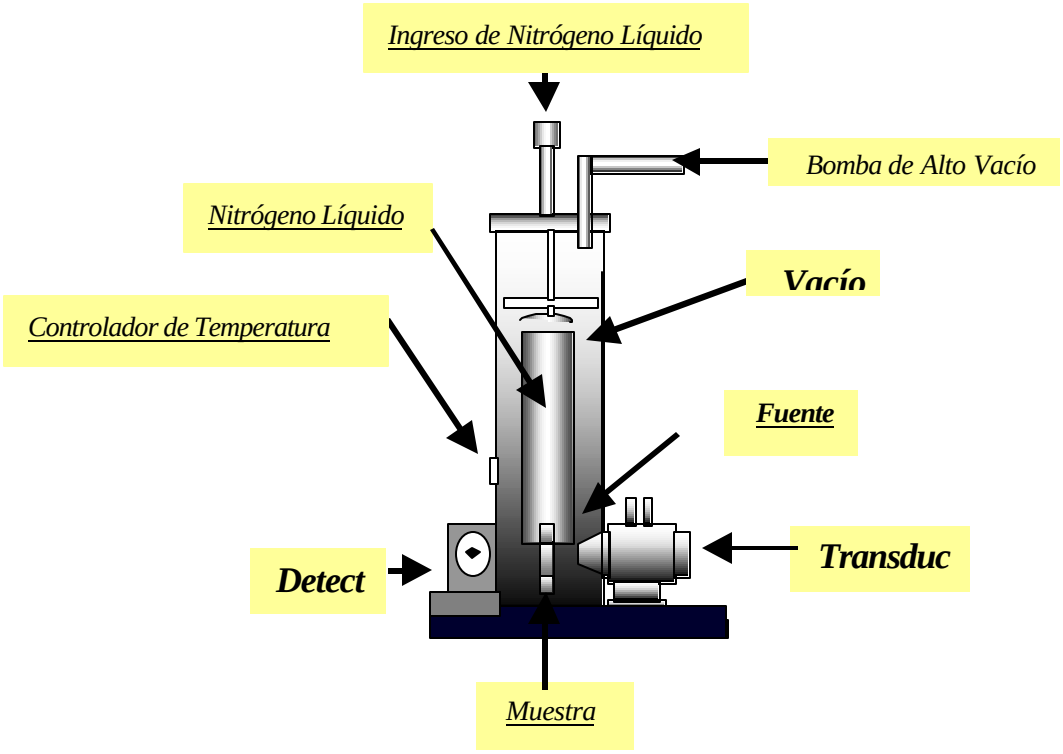
Figura 4.3 Esquema del sistema de espectroscopia Mössbauer.

***A.2) Medidas a bajas temperaturas: temperatura de nitrógeno líquido (TNL)*:**

Para obtener mayor información sobre las propiedades magnéticas con esta técnica, es necesario enfriar al absorbente (la muestra) a bajas temperaturas. Estas medidas se realizaron en un crióstato de tipo *"dedo frío"*, enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido. El control de temperatura se realizó a través del sistema "330 Auto Tuning Temperature Controller" de la firma Lakeshore [26], que emplea un diodo de silicio como sensor de temperatura y una resistencia de "manganina" como calentador. En la figura 4.4 se muestra una representación básica del crióstato utilizado para tomar los espectros Mössbauer a temperatura del nitrógeno líquido (TNL). Con el propósito de discernir la presencia de pequeñas partículas amorfas de goetita, a través de efectos superparamagnéticos, se tomó espectros de las muestras M2 y M4 a TNL.

***A3) Medidas a temperatura de helio líquido (THL)*:** Para ello se utiliza un *crióstato* que se llena de N_2, helio líquido, o un sistema criogénico de ciclo cerrado. Estas medidas se realizaron en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, con el propósito de comprobar la presencia de pequeñas partículas amorfas de goetita y/o descartar aquellos minerales que presentan parámetros de corrimientos isoméricos similares cuando se trabaja a TA.

Figura 4.4 *Esquema del crióstato empleado para tomar espectros Mössbauer a bajas temperaturas.*



B) Cuantificación del Fe presente en las muestras de suelos

Se puede cuantificar el contenido de hierro en una muestra sobre la base que en condiciones de espesor óptico resonante delgado, cada núcleo de Fe-57 contribuye un área de absorción igual a $f_A\ \sigma_0(\pi\Gamma_\pi/2)Gf_F$ sí está expuesto a una radiación γ que contiene una fracción Mössbauer igual a Gf_F, siendo G la fracción que corresponde a radiación γ14.4 keV. Se lista un estimado del porcentaje del contenido total de Fe por peso en las muestras sin tratar a temperatura de ambiente (TA), a temperatura de nitrógeno líquido (TNL) y a temperatura de helio líquido (THL). Igualmente para las muestras tratadas con el método Ditionito Citrato

Bicarbonato (DCB), a partir de la absorción gamma resonante integrada, suponiendo que todos los minerales poseen el mismo factor $f_{A,}$ y usando estimados para el producto de este factor-f, para la fracción de radiación γ14.4 keV en el haz incidente, *G*, y para los efectos de saturación. Se utiliza la siguiente relación:

$$\text{Concentración (\%)} = 0.149(\text{mg/cm}^2)\left(\frac{areaespectral(mm/s)}{0.01mm/s}\right)\left(\frac{Areadeportamuestra}{masadelamuestra}\frac{(cm^2)}{(mg)}\right)\left(\frac{100}{f_A G}\right)$$

Para el producto $f_A G$ se ha utilizado el valor de 0.5, incluyendo posibles efectos de saturación [25]

G = *fracción de radiación g14.4 keV que procesa el detector con muestra.*

G_0 = *fracción de radiación g14.4 keV que procesa el detector sin muestra.*

B_0 = *fracción de radiación de fondo que procesa el detector.*

$G_0 + B_0 = 1$

T = transmisión de la muestra = $e^{-\tau}$

τ = espesor electrónico de la muestra.

0,4 f_A 0,8

Suponemos que B_0 no es afectado por la muestra. La fracción de radiación γ14.4 keV que procesa el detector con muestra es igual:

$$G = \frac{G_0 T}{G_0 T + B_0}$$

Ejemplos:

Caso 1: $B_0 = 0.05$
$G_0 = 0.95$
$T = 0.20$;

reemplazando valores, hallamos que la fracción de radiación γ14.4 keV que procesa el detector con muestra es:

$$G = \frac{(0.95)(0.20)}{(0.95)(0.20) + (0.05)} = \frac{0.19}{0.24} = 0.79$$

Caso 2: $B_0 = 0.10$
$G_0 = 0.90$
$T = 0.20$;

reemplazando valores, hallamos que la fracción de radiación γ14.4 keV que procesa el detector con muestra es:

$$G = \frac{(0.90)(0.20)}{(0.90)(0.20) + (0.10)} = \frac{0.18}{0.28} = 0.64$$

CAPITULO V

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

x 5.1 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DR-X)

El estudio de fase estructural de las muestras se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DR-X). Las figuras 5.1 y 5.2 muestran los difractogramas de las muestras M2, M3, y de M4, M5 respectivamente. En todas ellas se encontró picos intensos de diversos minerales, incluyendo sesquióxidos y arcillas, tales como: cuarzo, correspondiente a las distancias interplanares de (3,35 Å, 3,34 Å, 3,33 Å y 4,26 Å), illita (4,48 Å, 3,33 Å y 2,57 Å), feldespato de Na (3,24 Å y 5,29 Å); también observamos la presencia de feldespatos potásicos como: microline, sanidine y ortoclasa (3,86 Å , 3,77 Å , 3,71 Å), así mismo la calcita (3,05 Å y 3,71 Å).

En M2 se observa picos de óxidos de Fe de diferentes intensidades como hematita [100] y goethita [70] ambas con distancias interplanares de 2,69 Å; por lo tanto, existe aquí un solapamiento y no se puede definir bien. El óxido hematita sola se presenta con reflexión de 3,67 Å, la muscovita de 3,33 Å [100] se encuentra superpuesta con illita y cuarzo. En el difractograma observamos solapamiento entre diversos minerales por sus distancias interplanares correspondientes, se observa también la superposición de illita-montmorillonita (4,48 Å), con intensidades de [90] y [100] respectivamente, la presencia de illita identificado en el pico de reflexión 2,57 Å [100].

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

En la muestra M3, al igual que en la muestra anterior, se observa la presencia de picos de cuarzo y feldespato de Na (3,24 Å y 3,2 Å) superpuestos con los de sanidine junto con la ortoclasa, que pertenecen al feldespato potásico. La montmorillonita-illita se encuentra aquí en mayor proporción en comparación con la muestra M2. Las reflexiones a 2,69 Å que corresponde tanto para la hematita [100] como para la goethita [70] se hallan solapadas entre sí, pero en menor proporción en comparación con la muestra M2. La magnetita no se observa con picos intensos, su proporción es pequeña pero, sin embargo, con EM los espectros permiten su identificación con mayor facilidad; en los difractogramas tomados con un barrido más restringido entre los 10° y 35° hallamos picos poco intensos de magnetita, (2,52 Å, 1,64 Å, 1,48 Å; 1,61 Å). Así también se encuentra los picos de muscovita (3,33 Å) [100] y halloysita (1,47 Å) [100].

La muestra M4 muestra un pico de máxima intensidad donde existe solapamientos entre las reflexiones de cuarzo (3,35 Å) [100], illita 3,36 Å [100] y de muscovita 3,33 Å [100]. Otro pico de cuarzo se halla a (4.26 Å), de montmorillonita a (3,22 Å) [70] y a (4,49 Å) [100]; se observa también un solapamiento en la distancia interplanar mínima (2,7 Å) correspondiente a la hematita [100] y goetita [100]; el pico a (3,36 Å) corresponde sólo a goethita [70]. Cabe recalcar que los picos correspondientes a estos óxidos en esta muestra son menos intensos en comparación con la muestra M3. Se observa también abundante feldespato de Na (3,24 Å, 3,21 Å) y sanidine (3,3 Å).

En la muestra M5 se observa un pico de máxima intensidad de reflexión a una distancia interplanar de (3,35 Å) como en la muestra anterior. Se observa también la presencia

de la illita con reflexión única en la distancia interplanar (4,468 Å). Así mismo, se observa el solapamiento entre las reflexiones de illita y la montmorillonita (4,48 Å) con intensidades de [100] y [90] respectivamente. Aquí se observa la abundante presencia de la reflexión de mayor intensidad del mineral *calcita [100]* en el pico (3.03 Å), seguida de sus otras reflexiones a otras distancias interplanares que son de menor intensidad. También se observa la presencia de feldespato potásico como: orthoclase, sanidine y microline.

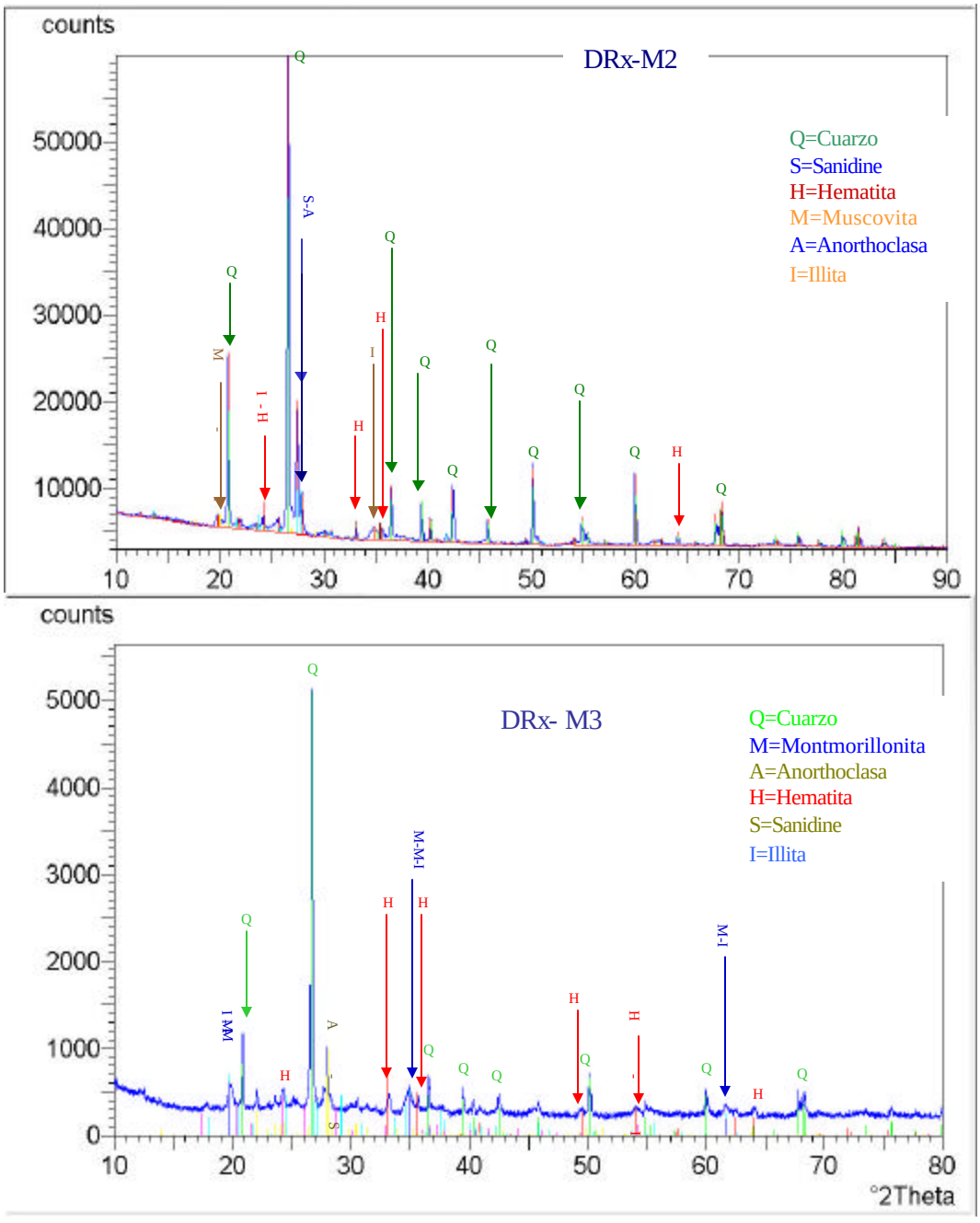
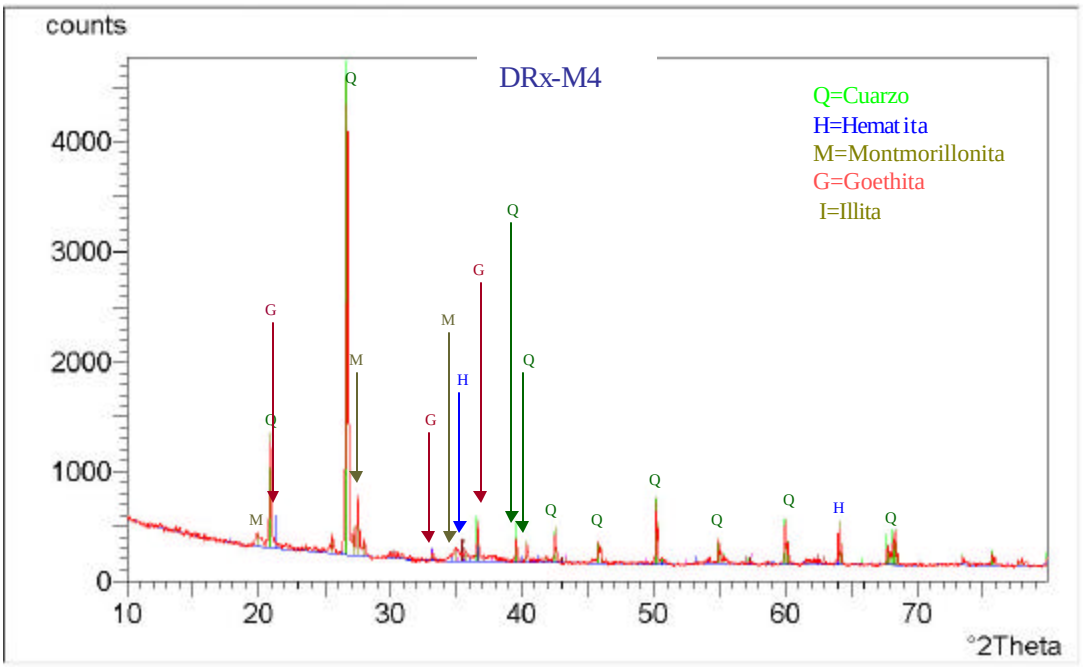


Figura 5.1 Difractogramas de rayos X de las muestras M2 y M3, rango 2q: 10° -80°, sin tratar; <2mm



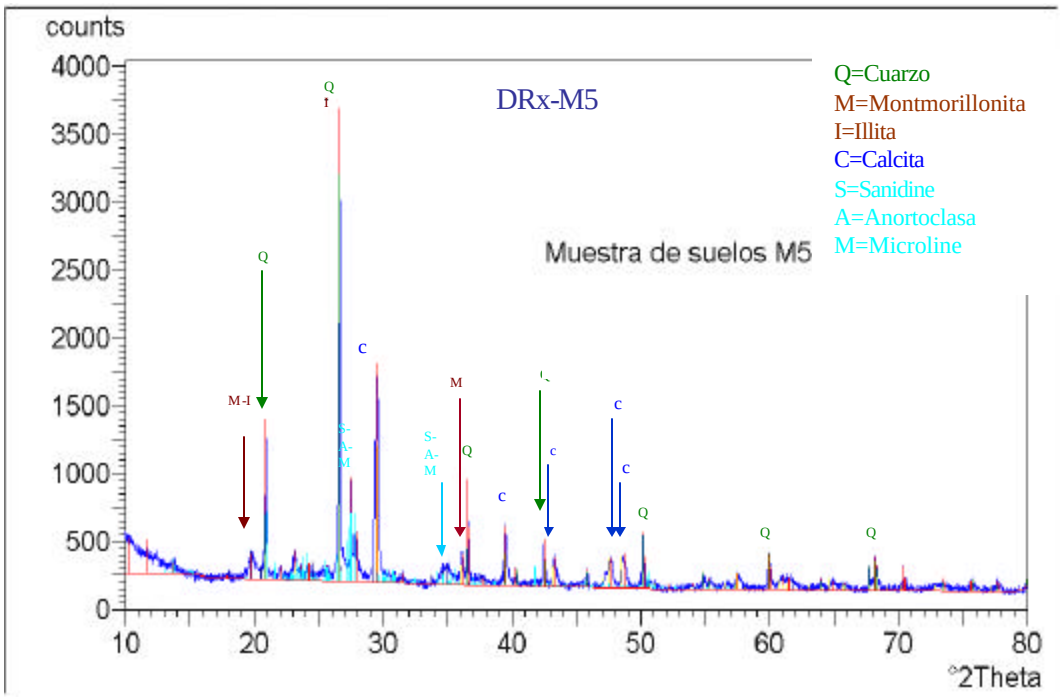


figura 5.2 Difractogramas de rayos X de las muestras M4 y M5, rango 2q: 10°-80°.sin tratar, <2mm.

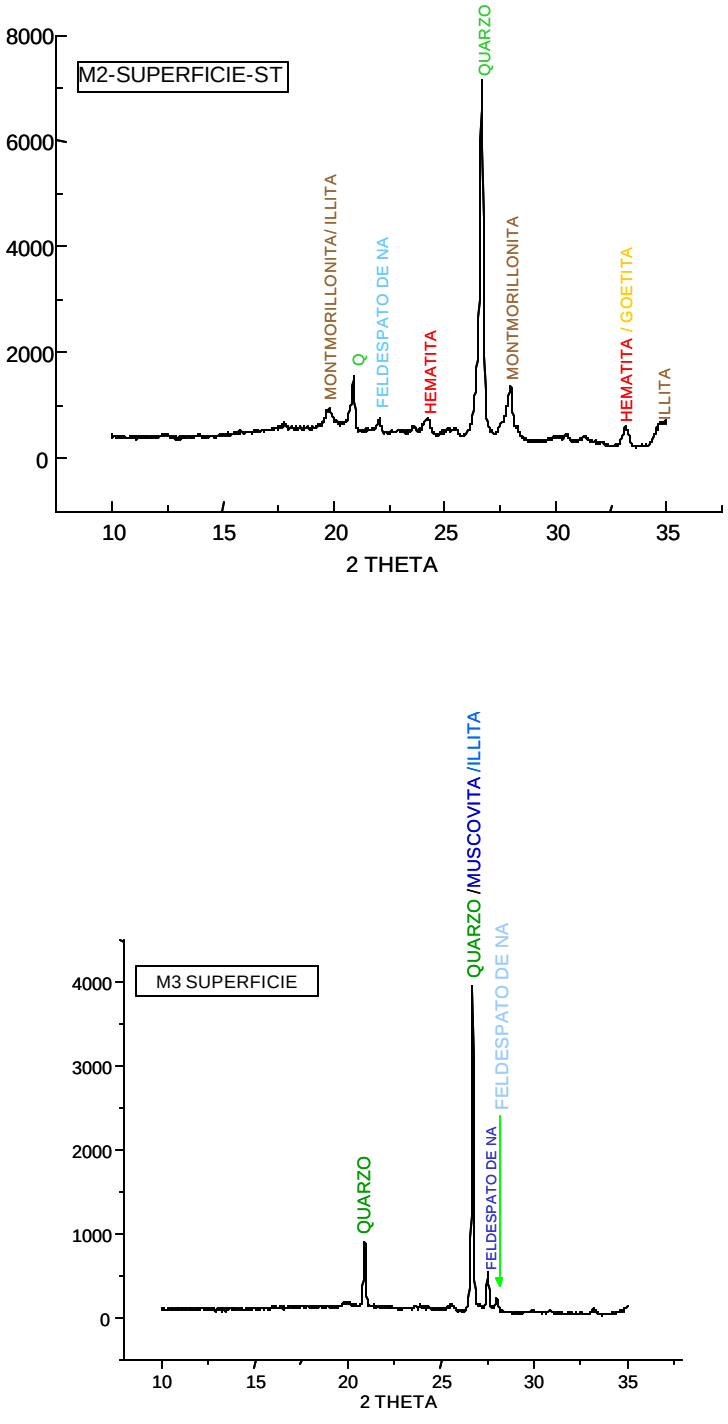


Figura 5.3 Difractogramas de rayos X de las muestras M2 y M3, rango 2q: 10°-35°.sin tratar, <2mm

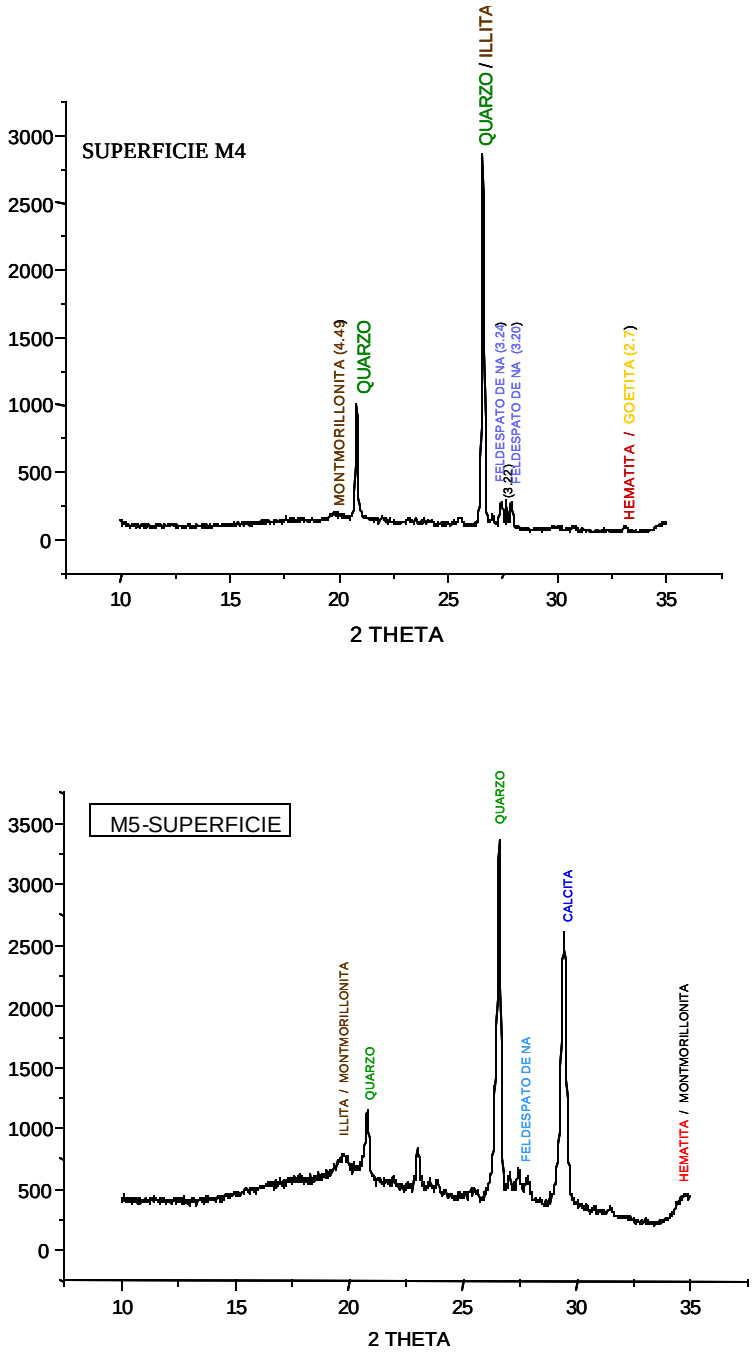


Figura 5.4 Difractogramas de rayos X de las muestras M4 y M5, rango 2q: 10°-35°.sin tratar, <2mm

x 5.2 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

A través de la espectroscopia Mössbauer se estudió la composición mineralógica de la muestra de suelos teniendo como base la identificación los sitios estructurales ocupados por Fe, según sus parámetros hiperfinos.

Los espectros Mössbauer fueron ajustados empleando el programa *Normos Fitting Program* (26), haciendo uso de la versión para sitios cristalinos (*Normos Site*) y de la versión para distribuciones de campos hiperfinos *(Normos Dist.*). La elección de una u otra versión depende de la naturaleza de los espectros analizados. El espectro de la muestra M4 tomada a temperatura de nitrógeno líquido fue ajustada con la versión para distribuciones de campos hiperfinos magnéticos; los demás espectros fueron ajustados con la versión para sitios cristalinos.

En la figura 5.5 se muestra los espectros Mössbauer de la *muestra M2-superficie* tomados a TA, TNL y THL; se nota la presencia de sitios cristalinos magnéticos de Fe. A TA el espectro muestra tres desdoblamientos cuadrupolares, adjudicándose éstos a los minerales de illita (estado de valencia de Fe^{+3} y Fe^{+2}), montmorillonita (Fe^{+2}) y muscovita, y un sexteto (asociado a un campo magnético hiperfino) adjudicado a la hematita (Fe^{+3}). Estos minerales están en concordancia con los resultados obtenidos por DR-x. El espectro de esta misma *muestra*, tomada a ***TNL***, fue ajustado, con los mismos parámetros hiperfinos mencionados. Sin embargo, a ***THL*** el espectro mostró dos desdoblamientos cuadrupolares correspondientes a la illita y montmorillonita, y dos sextetos magnéticos correspondientes a la hematita y muscovita, lo que significa que la muscovita con $\langle B_{hf} \rangle$ = 50.00 T sufre un ordenamiento magnético, desdoblándose en un sexteto magnético. Esta componente a TA se puede

confundir con la presencia de la lepidocrocita, pero al bajar la temperatura esta opción se descarta. El campo hiperfino $<B_{hf}>$ = 51.49 T a TA es menor con respecto a $<B_{hf}>$ =53.14 T tomado a TNL, y $<B_{hf}>$ =53.45 a THL, (ver tabla 5.1, tabla 5.2 y tabla 5.3) pudiéndose asociar este aumento del $<B_{hf}>$ a un mejor ordenamiento magnético a bajas temperaturas con respecto al óxido de hematita.

La *muestra M2-50cm* mostró también tres desdoblamientos cuadrupolares, adjudicándose éstos a illita, montmorillonita y muscovita, y un sexteto adjudicado a la hematita. (ver tabla 5.1)

La *muestra M2- superficie tratada* con el *método "DCB" (Ditionito Citrato Bicarbonato*) (Ver tabla 5.3), como se observa en la figura 5.9, mostró tres desdoblamientos cuadrupolares, adjudicándose estos a la illita, montmorillonita y muscovita, y un sexteto adjudicado a la hematita: se observa que este óxido de Fe ha sido parcialmente removido, disminuyendo su efecto de absorción, resultado que se esperaba encontrar ya que el *método DCB* remueve óxidos de Fe cristalinos. Los sitios cristalinos de la illita parecen no ser afectados con los tratamientos químicos.

La *muestra M3- superficie*, a temperatura de ambiente *(TA)* de acuerdo a sus parámetros hiperfinos, mostró dos desdoblamientos cuadrupolares, adjudicándolos a la illita y montmorillonita, y dos sextetos magnéticos adjudicados a la hematita y magnetita.

La *muestra M3-50cm* mostró dos desdoblamientos cuadrupolares, adjudicándose a la illita y montmorillonita, y dos sextetos: hematita y magnetita respectivamente.

La muestra *M3 a 4,2 K (THL)* mostró dos desdoblamientos cuadrupolares: illita y montmorillonita, y dos sextetos magnéticos: hematita con un $<B_{hf}>$ = 52.60 T y la magnetita

con campos de $\langle B_{hf} \rangle$ = 48.80 T y $\langle B_{hf} \rangle$ = 48.13 T correspondiente a los dos sitios cristalinos respectivamente (ver figura 5.6)

En la figura 5.7 observamos los espectros de la *muestra M4-superficie sin tratar*, a temperaturas diferentes: TA, TNL y THL. De acuerdo a sus parámetros hiperfinos, M4 a TA mostró cuatro desdoblamientos cuadrupolares: Illita, goethita paramagnética, ferrihidrita y montmorillonita, y un sexteto adjudicado a la hematita (ver tabla 5.1)

A temperatura de *nitrógeno líquido (TNL)*, *M4-superficie* muestra cuatro desdoblamientos cuadrupolares: illita (Fe^{+2}, Fe^{+3}) con sus dos sitios cristalinos, ferrihidrita y montmorillonita, y dos sextetos magnéticos: de hematita y goethita (ver tabla 5.2)

A temperatura de *helio líquido (THL),(4,2K*) M4--superficie muestra dos desdoblamientos cuadrupolares: illita (Fe^{+2}, Fe^{+3}) y montmorillonita. El mineral arcilloso illita, en los ajustes por EM como se mencionó en (4.4), demuestra la presencia de ambos sitios : divalentes y trivalentes, lo que significa que a bajas temperaturas coexisten ambas fases minerales de la illita paramagnética (Fe^{+3} , Fe^{+2}) y tres sextetos magnéticos: hematita, goethita y ferrihidrita. Tanto la ferrihidrita como la goetita son minerales que a *TA* se muestran con un comportamiento paramagnético, pero al bajar la temperatura éstos se ordenan magnéticamente (ver tabla 5.3)

La muestra *M4-superficie*, tratada con el método *"DCB"*, exhibe cuatro desdoblamientos cuadrupolares: illita, goethita paramagnética, ferrihidrita y montmorillonita, y un sexteto adjudicado a la hematita. Se observa que existe variación en comparación con la muestra sin tratar, aquí la absorción por hematita ha disminuido.

La *muestra M5-superficie* exhibe dos desdoblamientos cuadrupolares, adjudicándose éstos a la illita y montmorillonita. En esta muestra se presenta abundante calcita y feldespato potásico como sanidine, anorthoclase, microline. Tomada a temperatura de *helio líquido (THL),(4,2 K),* no se observa ningún ordenamiento magnético; por el contrario se sigue observando la presencia de dos dobletes paramagnéticos.

A continuación, la *tabla 5.1* muestra los parámetros hiperfinos calculados para los espectros tomados a temperatura de ambiente, la *tabla 5.2* los parámetros respectivos para los espectros tomados a 80 K (THL), la *tabla 5.3* los parámetros para los espectros tomados a 4,2 K (TNL), y la *tabla 5.4* muestra los parámetros para las muestras tratadas con el método "DCB".

En estas tablas los valores de ISO están referidos a una matriz de Rhodio; los valores de H están en Teslas, y los de 2ε, ΔE_Q e IS en mm/s. Los parámetros de la tablas 5.1 y 5.4 han sido medidos a temperatura de ambiente. Los parámetros de la tablas 5.2 y 5.3 han sido medidos a bajas temperaturas.

TABLA 5.1. Parámetros hiperfinos de las especies minerales identificadas en muestras de suelos sin tratar a TA

Superficie sin tratar TA														
< 2mm, 160 mg														
	S 1 Hematita			S 2 Magnetita			D 1 Illita		D 2 Muscovita/ goethita		D 3 Montmorillonita		D 4 Ferrihidrita	
	Hm	2ε	ISO	Hm	2ε	ISO	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ
M2	51,49	-0,22	0,270				0,28	0,55	0,25	0,73	1,05	2,75		
M3	52,69	-0,22	0,255	49,20	-0,02	0,15	0,26	0,65			1,15	2,90		
				46,00	0,00	0,56								
M4	51,26	-0,20	0,256				0,28	0,52	0,24	0,80	1,08	2,60	0,25	0,52
M5							0,27	0,45			1,00	2,10		
50cm sin tratar TA														
< 2mm, 160 mg														
	S 1 Hematita			S 2 Magnetita			D 1 Illita		D2 Muscovita/ goethita		D 3 Montmorillonita		D 4 Ferrihidrita	
	Hm	2ε	ISO	Hm	2ε	ISO	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ
M2	51,52	-0,20	0,26				0,28	0,246	0,246	0,73	1,05	2,70		
M3	51,55	-0,20	0,26	48,6	-0,02	0,15	0,29	0,60						
				46,0	0,00	0,56								
M4	51,43	-0,20	0,27				0,25	0,55	0,25	0,83	0,98	2,8	0,256	0,50
M5							0,28	0,53			1,08	2,68		
superficie sin tratar TA														
< 45mm, 160 mg														
	S 1 Hematita			S 2 Magnetita			D 1 Illita		D 2 Muscovita/ goethita		D 3 Montmorillonita		D 4 Ferrihidrita	
	Hm	2ε	ISO	Hm	2ε	ISO	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ
M2	51,35	-0,20	0,26				0,28	0,55	0,247	0,73	1,03	2,66		
M3	51,55	-0,20	0,26	48,6	-0,02	0,15	0,27	0,60			1,07	2,73		
				46,0	0,00	0,56								
M4	51,26	-0,22	0,26				0,25	0,52	0,24	0,80	1,00	2,78	0,256	0,51
M5							0,28	0,57			1,01	2,68		

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

TABLA 5.2. *Parámetros hiperfinos de las especies minerales identificadas en muestras de suelos sin tratar a TNL*

superficie sin tratar, 80K (TNL)														
< 2mm, 160 mg														
	S 1 Hematita			S 2 Goethita			D1 Muscovita		D 2 Illita		D 3 Ferrihidrita		D 4 Montmorillon	
	Hm	2ε	ISO	Hm	2ε	ISO	I SO	ΔEQ	I SO	ΔEQ	ISO	ΔE Q	ISO	ΔEQ
M 2	53,14	-0,197	0, 270				0,738	0,36	0,29	0,60			1,06	2,90
M 4	53,00	- 0,180	0,330	39,60	-0,28	0.23			0,28	0,52	0,33	1,00	1,00	2,00
									1,18	2,50				

TABLA 5.3. *Parámetros hiperfinos de las especies minerales identificadas en muestras de suelos sin tratar a THL.*

superficie sin tratar, 4.2K (THL)																
< 2mm, 160 mg																
	S.1 Hematita			S.2 Muscovita/ goethita			S3 Magnetita			S 4 Ferrihidrita			D.1 Illita		D.1 Montmorillo	
	Hm	2ε	ISO	Hm	2ε	ISO	Hm	2ε	ISO	Hm	2ε	ISO	ISO	ΔE Q	ISO	ΔE Q
M 2	53,45	-0,210	0,376	50,0	0,73	0,25							0,31	0,55	1,09	2,72
				3,99	3,08	1,11										
M 3	52,60	-0,197	0,376				48,80	-0,02	0,15				0,28	0,60	1,24	2,60
							48,13	0,00	0,56							
M 4	52,00	-0,190	0,37	49,0	-0,24	0,36				45,9 0	0,24	-0,11	0,95	2,60	1,00	2,70
													0,28	0,63		
M 5													0,27	0,50	0,95	2,73

TABLA 5.4. *Parámetros hiperfinos de las especies minerales identificadas en muestras de suelos tratadas con DCB a TA*

superficie tratada "DCB", T.A.										
< 2mm, 300 mg										
	S 1 Hematita			D 1 Illita		D2 Muscovita/ goethita		D3 Montmorillonita		D4 Ferrihidrita
	Hm	ISO	2ε	I SO	ΔEQ	ISO	ΔE Q	ISO	ΔEQ	ISO	ΔEQ
M 2	51,48	0,27	-0,20	0,28	0,525	0,25	0,73	1,057	2,75		
M 4	51,24	0,246	-0,20	0,28	0,550	0,25	0,80	1,04	2,69	0,35	0,50

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

TABLA 5.5 Relación de fracciones de absorción resonante integrados

< 2mm- superficie sin tratar, TA								
	MUESTRA M2		MUESTRA M3		MUESTRA M4		MUESTRA M5	
	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%
Hematita	0,082	63,520	0,021	29,663	0,037	33.992		
Magnetita Sitio (A)			0,002	2,381				
Magnetita Sitio (B)			0,003	4,762				
Ferrihidrita					0,023	21,233		
Goethita					0,014	13,186		
Illita	0,025	19,309	0,044	61,952	0,031	28,666	0,030	88,502
Montmorillonita	0,012	9,357	0,002	1,241	0,003	2,923	0,004	11,498
Muscovita	0,010	7,816						
TOTAL	**0,130**	**100,00**	**0,072**	**100,00**	**0,108**	**100,00**	**0,020**	**100,00**
< 2mm- 50cm sin tratar, TA								
MUESTRA M2			MUESTRA M3		MUESTRA M4		MUESTRA M5	
	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%
Hematita	0,018	65,800	0,024	29,096	0,017	24,908		
Magnetita Sitio (A)			0,002	2,148				
Magnetita Sitio (B)			0,004	4,297				
Ferrihidrita					0,023	33,376		
Goethita					0,011	16,157		
Illita	0,003	10,500	0,051	61,033	0,014	21,008	0,007	87,299
Montmorillonita	0,003	9,800	0,003	3,427	0,003	4,551	0,001	12,702
Muscovita.	0,004	14,000						
TOTAL	**0,028**	**100,00**	**0,084**	**100,00**	**0,068**	**100,00**	**0,008**	**100,00**

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

TABLA 5.5 Relación de fracciones de absorción resonante integrados (Continuación)

< 45um- superficie sin tratar, T.A.								
	MUESTRA M2		MUESTRA M3		MUESTRA M4		MUESTRA M5	
	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%
Hematita	0,043	62,800	0,012	24,420	0,012	38,320		
Magnetita Sitio (A)			0,004	8,840				
Magnetita Sitio (B)			0,006	12,330				
Ferrihidrita					0,009	28,66		
Goethita					0,009	26,48		
Illita	0,009	15,194	0,025	50,800	0,001	1,560	0,017	88,650
Montmorillonita	0,007	11,930	0,002	3,610	0,002	4,980	0,002	11,350
Ilmenita								
Muscovita	0,005	10,078						
TOTAL	**0,064**	**100,00**	**0,049**	**100,00**	**0,033**	**100,00**	**0,019**	**100,00**

TABLA 5.6 Relación de fracciones de absorción resonante integrados

<2mm superficie sin tratar, 82K (TNL)				
	MUESTRA M2		MUESTRA M4	
	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%
Hematita	0,050	58,375	0,023	25,690
Magnetita				---
Ferrihidrita			0,008	8,42
Goethita				26,070
Illita (Fe^{+2})			0,005	5,024
Illita (Fe^{+3})	0,014	16,175	0,026	29,100
Montmorillonita	0,011	12,797	0,005	5,702
Muscovita	0,011	12,653		-----
TOTAL	**0,086**	**100,00**	**0,067**	**100,00**

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

TABLA 5.7: Relación de fracciones de absorción resonante integrados

< 2mm- superficie sin tratar, 4.2K (THL)								
	MUESTRA M2		MUESTRA M3		MUESTRA M4		MUESTRA M5	
	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%	Area Relativa (mm/s)	%
Hematita	0,121	63,748	0,006	5,104	0,050	31,134		
Magnetita Sitio (B)			0,029	24,180				
Magnetita Sitio (A)			0,064	54,020				
Ferrihidrita					0,069	43,324		
Goethita					0,014	8,665		
Illita(Fe^{+3})			0,016	13,233	0,020	12,726	0,074	82,190
Illita(Fe^{+2})	0,021	11,318			0,003	2,000		
Montmorillonita	0,026	13,851	0,004	3,463	0,003	2,156	0,016	17,810
Ilmenita								
Muscovita	0,001	4,211						
TOTAL	**0,176**	**100,00**	**0,119**	**100,00**	**0,159**	**100,00**	**0,090**	**100,00**

TABLA 5.8 Relación de fracciones de absorción resonante integrados

<2mm Superficie DCB TA				
	MUESTRA M2		MUESTRA M4	
	Área Relativa	%	Área Relativa	%
Hematita	0,031	32,864	0,018	33,600
Ferrihidrita			0,003	5,100
Goethita			0,004	7,040
Illita	0,026	27,520	0,022	40,380
Montmorillonita	0,024	26,150	0,007	13,880
Muscovita	0,013	13,460		
TOTAL	**0,094**	**100,00**	**0,054**	**100,00**

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

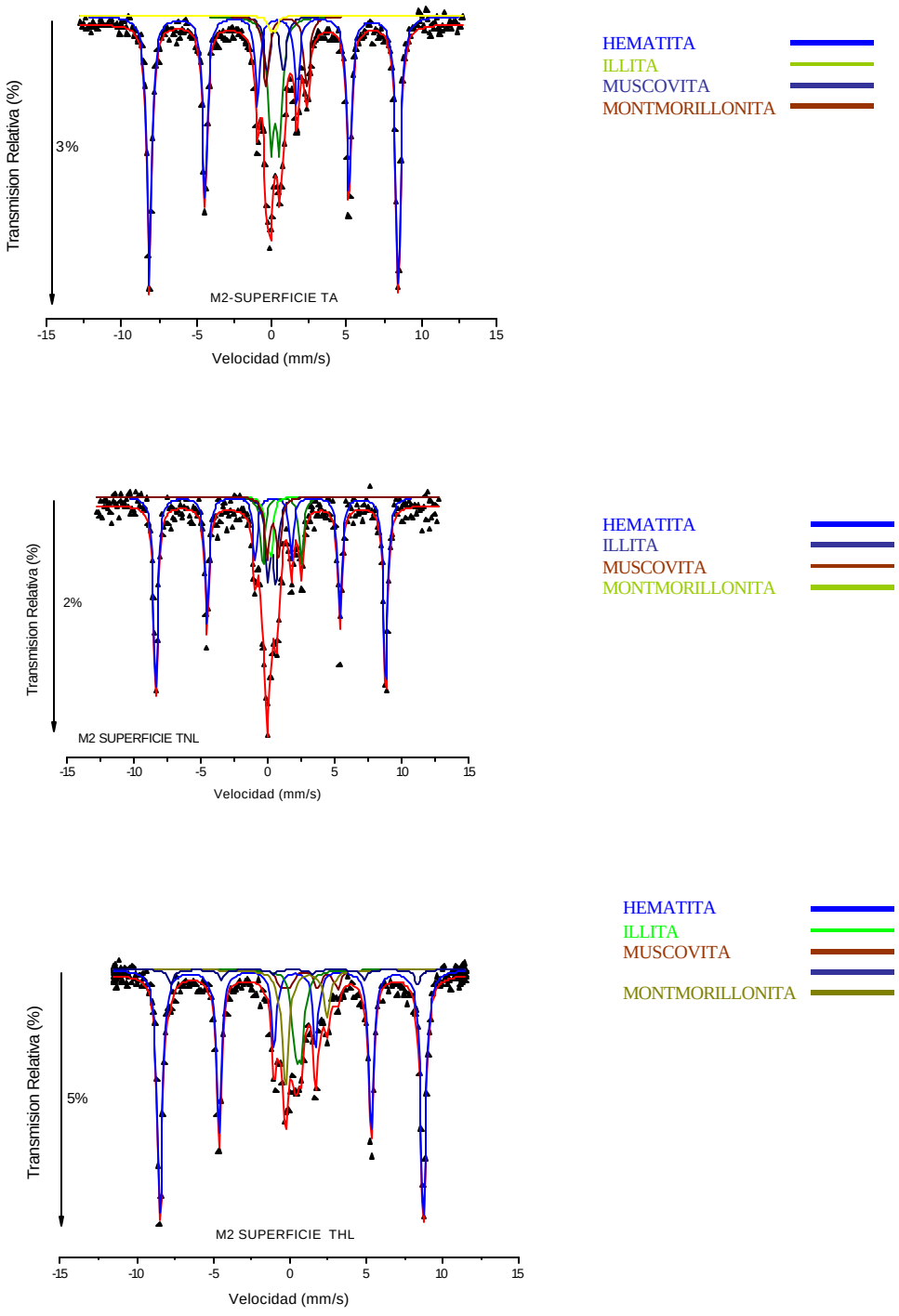


Figura 5.5 Espectros Mössbauer de la muestra de suelo M2-superficie en función de las temperaturas de medición: TA, TNL y THL.

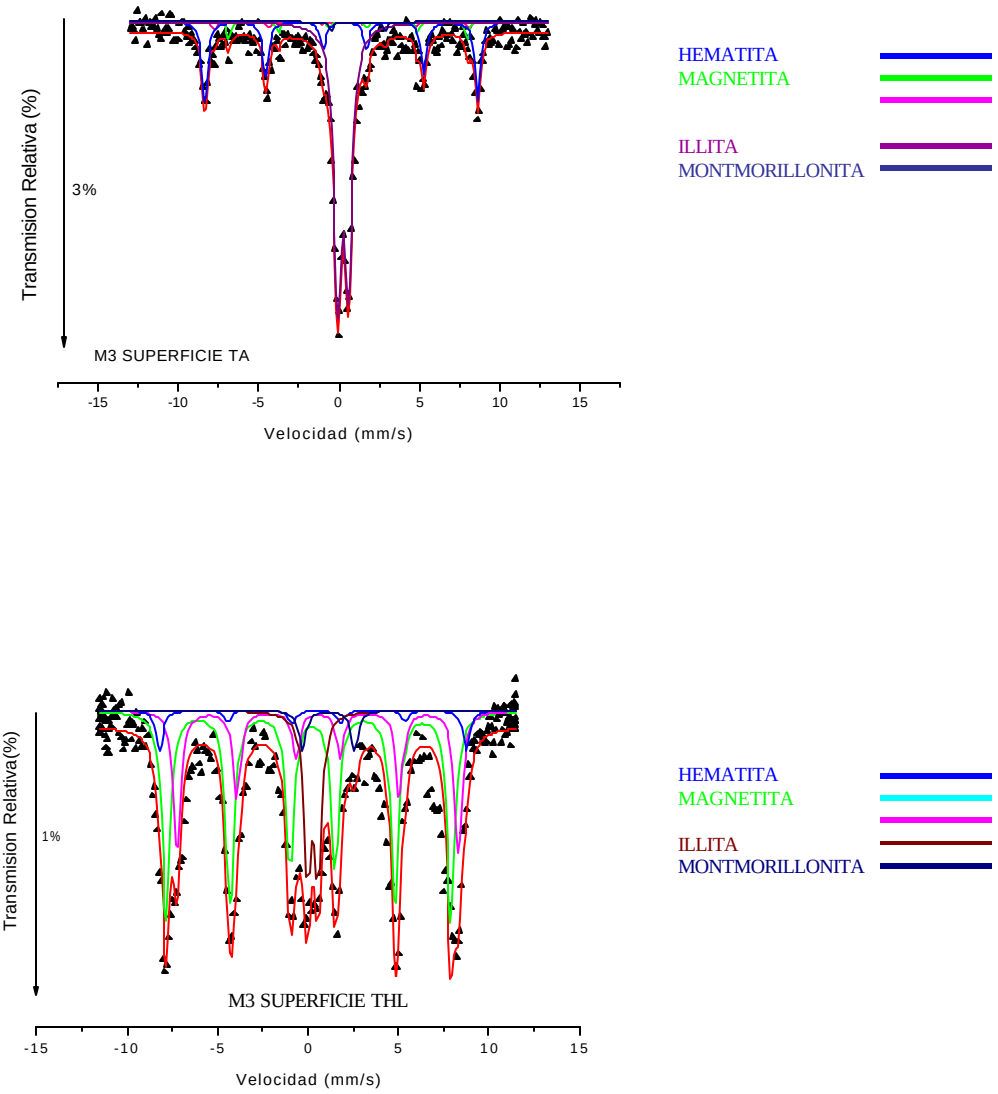


figura 5.6 Espectros Mössbauer de las muestras de suelos M3-superficie en función de las temperaturas de medición: TA y THL.

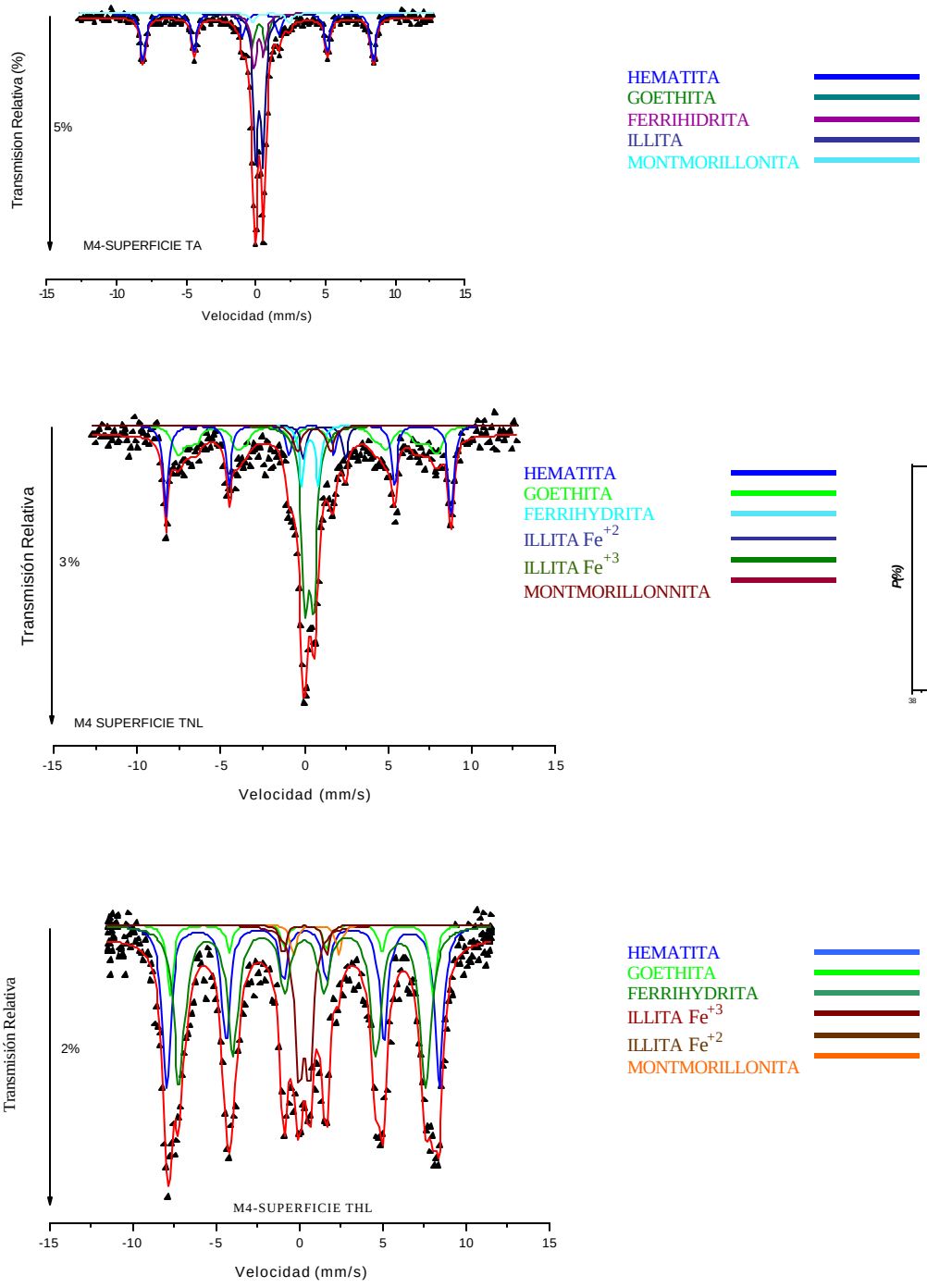


Figura 5.7 Espectros Mössbauer de las muestras de suelos M4 en función de las temperaturas de medición: TA, TNL y THL. El espectro tomado a TNL se presenta como una distribución de sitios.

Elaboración y diseño en formato PDF, por la Oficina General del Sistema de Bibliotecas y Biblioteca Central UNMSM

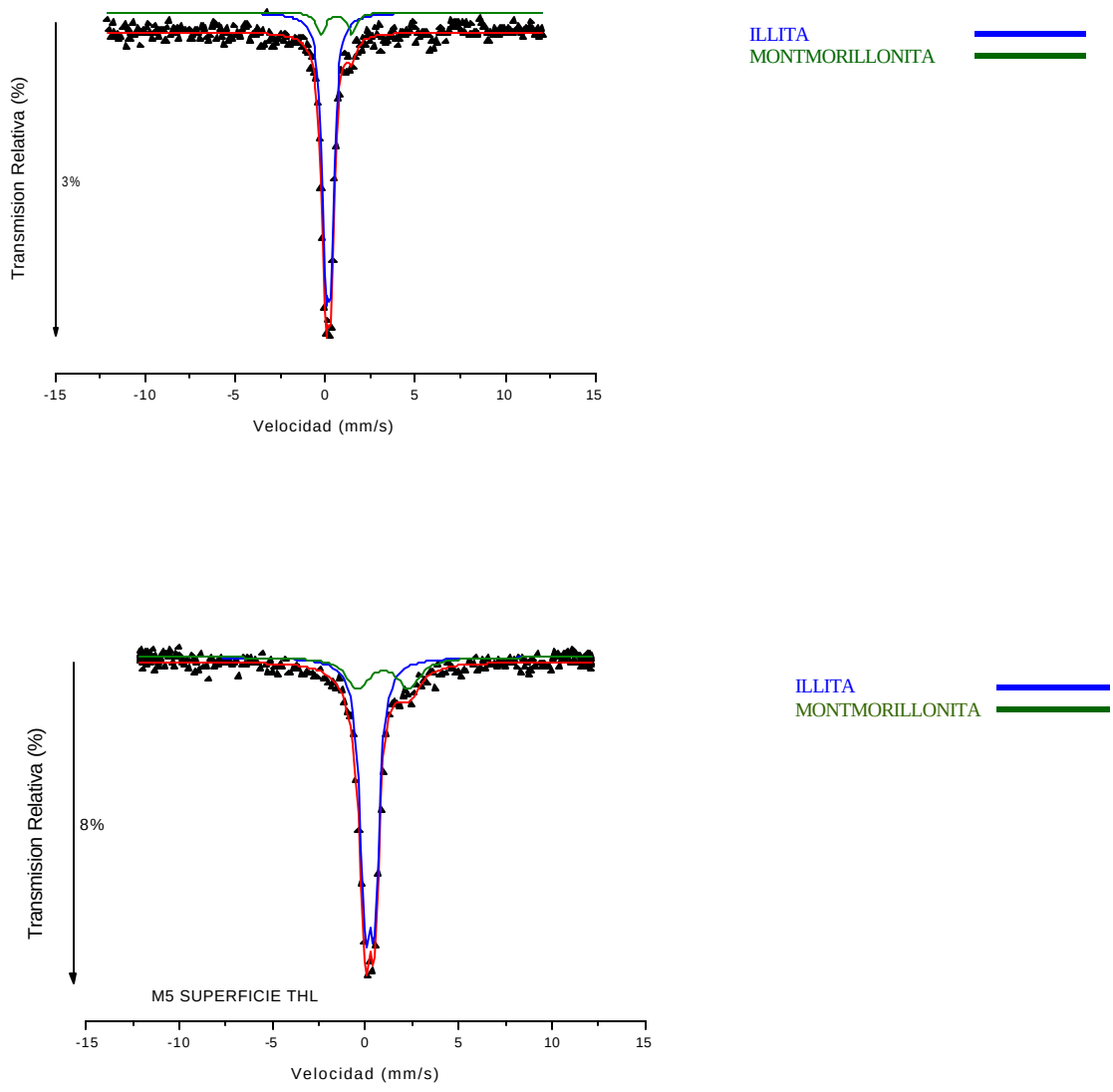


Figura 5.8 Espectros Mössbauer de las muestras del sitio M5 en función de las temperaturas de medición: TA y THL.

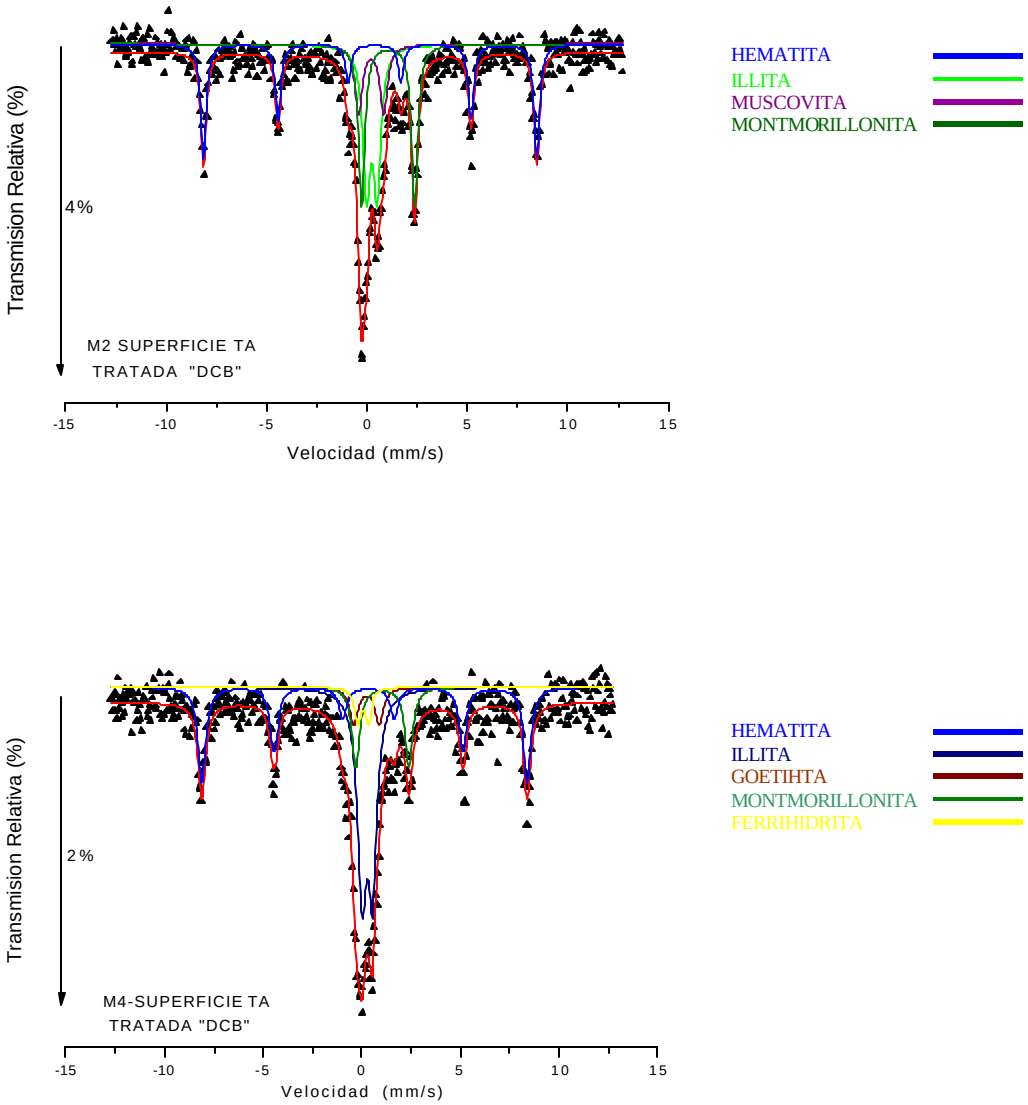


Figura 5.9 Espectros Mössbauer de las muestras de suelo M2 y M4, tratadas con el método "DCB" (Ditionito Citrato Bicarbonato), tomados a TA.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se presenta el estudio sobre la mineralogía de suelos agrícolas de la localidad de Chinchero, Cusco, mediante las técnicas de EM y DR-X. El estudio sobre la estructura de fases mineralógicas de las muestras fue hecho por DR-X y EM.

1.- Los resultados obtenidos de las muestras fotografiadas por el Microscopio Metalográfico, nos proporcionó una información cualitativa de los posibles minerales presentes en las muestras, a través de su coloración y poder observar sus componentes mineralógicas.

2.- Los resultados obtenidos mediante DR-X mostraron, en todos los difractogramas, la presencia de cuarzo por la reflexión a una distancia interplanar de 3.33Å a 3.34 Å (con radiación K_{α}), que está claramente solapado con illita y muscovita. Así mismo, muestran la presencia de una mezcla de arcillas "mallis" que pueden ser muscovita, halloysita y calcita. Así mismo, estos resultados concuerdan con los estudios geológicos realizados por el INGEMMET (21). Estos datos, proporcionados por DR-X, nos ayudan, desde un inicio, a poder determinar con más exactitud los minerales presentes en nuestras muestras y continuar con el análisis por EM. Los componentes mineralógicos que se encuentran con menos del 5% no son observados claramente por DR-x. Sin embargo, por EM si podemos

analizar e identificar el mineral que corresponde, como se observó con la muestra M3 para el mineral de magnetita.

Se logró observar en los difractogramas la presencia de: cuarzo, calcita, feldespato potásico, minerales de Fe como: hematita, goethita, y minerales arcillosos como: illita, montmorillonita y muscovita.

3.- Mediante E.M. se consiguió determinar los componentes mineralógicos de Fe como: hematita, goethita, ferrihidrita, magnetita, y minerales arcillosos como: illita, montmorillonita y muscovita.

4.- La finalidad de obtener datos de los parámetros hiperfinos a bajas temperaturas por EM es lograr resolver mejor los minerales presentes, ya que tratándose de un estudio de minerales, muchos de ellos presentan parámetros similares a temperatura de ambiente, pudiéndose confundir. Solo se puede diferenciarlos realizando medidas a bajas temperaturas (TNL y THL), ya que bajo estas condiciones algunos de estos minerales sufren un ordenamiento magnético. Por ello el estudio se llevó a cabo de esta forma.

5.- Para las muestras tratadas con el método "DCB", se logró un mejor ajuste de los dobletes paramagnéticos.

6.- La muestra M2 presenta un comportamiento magnético fuerte debido a la presencia de hematita. La coloración rojiza de esta muestra es un primer indicio que contiene abundante hematita. A THL la componente mineralógica de muscovita se desdobla en un sexteto magnético. En el espectro de la muestra tratada con el método "DCB", se observa que el efecto ha aumentado en 1% con respecto a la muestra sin tratar, y que el sexteto correspondiente a la hematita ha reducido el efecto de su campo, mientras que los dobletes paramagnéticos no son afectados. Esto nos sirve para poder realizar un mejor ajuste del

espectro y determinar con mayor exactitud los dobletes paramagnéticos. Este resultado es correcto ya que la finalidad de tratar a la muestra es poder *limpiar* al mineral del óxido depositado en él.

7.- La muestra M3 contiene óxidos de hematita y magnetita. En general la magnetita de los suelos proviene de rocas y al ser relativamente estable a la meteorización, se presenta con buena cristalinidad. [02]

8.- En la muestra M4 se observa el fenómeno de superparamagnetismo a TNL con las partículas de goetita, que se comportan como óxido minerales de Fe mal cristalizado y que se producen en general por meteorización de silicatos de Fe^{+2}. En esta muestra, a TA y sin tratar, se presenta la goetita como paramagnética; el efecto superparamagnético se observa al disminuir la temperatura, desdoblándose en un sexteto magnético; ésto indica que esta goetita se encuentra por debajo de la temperatura de ordenamiento, donde los campos hiperfinos que actúan en el núcleo desdoblan al especto Mössbauer en sextetos. Para ello contamos con la información obtenida por DR-x, lo que verifica que este mineral corresponde a la goetita, aunque el pico se muestre pequeño.

9.- En la muestra M5, los parámetros hiperfinos muestran la presencia de dos componentes mineralógicos: illita y montmorillonita, medidas a TA y THL. En los espectros mostrados en la figura 5.8. se observa que la muestra exhibe un comportamiento paramagnético tanto a TA como a THL.

10.- Con los resultados obtenidos se logró discernir que E.M es alrededor de 3 veces más sensitiva que DR-X para minerales que contienen Fe.

11.-El presente trabajo de tesis marca el inicio de la aplicación de técnicas analíticas modernas al estudio mineralógico de suelos en el Perú, con el empleo de las técnicas ya mencionadas con que cuenta la Facultad y otras colaboraciones; contribuye al área geoquímica, minera y agrónoma haciendo énfasis en la parte geoquímica ya que se logró determinar la composición mineralógica en los suelos. Se sugiere a los miembros del Laboratorio de Suelos profundizar y continuar el trabajo iniciado, especialmente en lo que concierne las implicancias de la caracterización de los óxidos de Fe en la geoquímica del suelo.

También se recomienda aplicar técnicas magnetométricas para complementar la caracterización mineralógica.

BIBLIOGRAFIA

[01] **Enver Murad and James H. Johnson**. *Iron Oxides and Oxihydroxides*. *Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry , Vol 2. Editado por Gary J. Long 1*987.

[02] **Ana E. Mijovilovich.** *Estudio Mössbauer de óxidos e hidróxidos de Fe: Aplicación al estudio de suelos. Tesis de doctorado. UNBA*.***1997***.

[03] **Ana E. Mijovilovich, H. Morras, H. Causevic and C. Saragovi.** *Mössbauer Study of the Mineralogy in two Different Argentine Soils. Hyperfine Interactions 1999.*

[04] **C. Saragovi, F. Labenski, S. M. Duhalde, S. Acebal and R. Venegas.** *Mössbauer Study on some Argentinian Soils: Mollisols from Bahia Blanca. Hyperfine Interactions (1994).765-769.*

[05] **S.G Acebal, E. H. Rueda y M.E. Aguirre.** *Agrochimica. Rivista Vol. XLI No 3-4. Maggio-Agosto 1997*

[06] **P. Glutich, R. Link and A. Trautwein.** *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Spring-Ve3rlag Berlin Heidelberg 1978.*

[07] **B. V. Thosar, P.K. Iyengar, J. K. Srivastava and S.C. Bhargava.** *Advances in Mössbauer Spectroscopy Applicattions to Physics, Chemistry and Biology.*

[08] **G. K. Wertheim**. *Mössbauer Effect*. Academic Press. 1964

[09] **R. M. Cornell y U. Schwertmann**. *The Iron Oxides Structure, Properties, Reactions, Ocurrence and Uses, V C H Verlagsgesellsschaft mbh, 1996.*

[10] **T. C. Gibb.** *Principles of Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall Ltd.* 1976

[11] **A. Vértes, L. Korecz and K. Burger**. *Mössbauer Spectroscopy6 Cambridge University Press 1986*

[12] **N. N. Greenwood and T. C. Gibb** *Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall Ltd. London* ***1971.***

[13] **Dominic P. E. Dickson and Frank J. Berry** *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge *University Press* ***1986.***

[14] **R. A. Brand.** *NORMOS Mössbauer Fitting Program. 1995. (Sold by: Wiss El GmbH)*

[15] **Roger G. Burn** Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlations between chemical shift and *quadrupole splitting* parameters. *Hyperfine* ***Interactions 91 (1994) 739-745.***

[16] **J.J Finney.** *Compiled x-ray data for . Colorado School of Mines*

[17] **Eusebio C. Torres Tapia.** *Aplicaciones de la Espectroscopia Mössbauer en Mineralogía. Programa Académico de Física, UNMSM, tesis de Licenciatura.* ***1980***

[18] **O. P. Mehra and M. L. Jackson.** *Seventh National Conference on Clays and Clay Minerals. University of Wisconsin, Madison, Wisconsin.*

[19] **Juan Dávalos Prado.** *Espectroscopia Mössbauer: Fundamentos y Aplicaciones. Agosto **1996***

[20] **J. López Ritas- J. Ló pez Melida**. *El Diagnostico de Suelos y Plantas. Método de Campo y Laboratorio. 4ta edición. **1985***

[21] **Víctor Carlotto, Willy Gil, José Cardenas, Richard Chávez**. *Geología de los cuadrángulos de Urubamba y Calca. Mapas 27r y 27s. Boletín No 65 Serie A: Carta Geológica Nacional. Lima Perú. **1996***

[22] ***Revista Agro Noticias*** *. Edición No 215. Lima Perú. 20 Noviembre 1997.Pag 47.*

[23] **Justuniano Quispe M.** *Estudio de la Estabilidad Térmica de la Aleación* $Fe_{0.50}Cu_{0.50}$ *Producida por Mecano-Síntesis. 200**0** (tesis de Licenciatura)*

[24] **John G. Stevens, Herman Pollak, Li Zhe, Virginia E. Stevens, Richard M. White, Janet L. Gibson.** *Mineral Data. Mössbauer Effect Data Center.University of North Carolina. September 1983.*

[25] **J. Danon** Lectures on the *Mössbauer Effect**.** Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Copyright 1968 by Gordon and Breach, Science Publishers.*

[26] **Jorge A. Bravo Cabrejos** *Resolución Estadística y Optimización en el Análisis de una Muestra por Espectroscopia Mössbauer. Facultad de Ciencias Físicas.UNMSM. Abril 1995.*

[27] **User Manual model "330 Autotuning Temperature Controler". *Lakeshore.(1994)***

[28] **J. M. D. Coey, At**. *Energy Rev.18 (1980) 73*

[29] **L. Heller-Kallai and I. Rozenson,** *Phys. Chem. Miner, 7 (1981) 223*

[30] **E. Murad.** *Poorly-Crystalline Minerals and Complex Mineral Assemblages. Hyperfine Interactions (1989) 33-53.*

[31] **B. D. Cullity.** *Elements of X-Ray Diffraction. Second Edition. Addison-Weslwy 1978.*

[32] **Benzoany.** *Mineralogía de Arcillas de Suelos.* ***3ra edición 1996.*** *Cap.4*

[33] **Ricardo Honorato P.** *Manual de edafología. 4ª edición Alfaomega 2000.*

[34] **Peter W. Birkeland.** *Soils and Geomorphology. 3ra edition. Oxford University Press, New*

York. 1999

[35] **Cornelius S. Hurlbut, Jr**. *Manual de Mineralogía de DANA. 2da edición 1980. Editorial*

Reverté S.A .Barcelona.

[36] **U. Schwertmann, R. M. Cornell** *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and*

Characterization. 2da. Edition WILEY-VCH GmbH. 2000

[37] **C. M. Srivastava, S. N. Shringi, and M. V. Babu** *Mössbauer Study of the Low-Temperature Phase of Magnetite. Department of Physics, Indian Institute of Technology, Bombay. Phys. Stat. Sol. (a)65, 731 (1981).*

[38] **J. L. Dormann, C. Djega-Mariadassou, and V. A. M. Brabers.** *Reinvestigation of*

Magnetite By Mössbauer Spectroscopy. Lab. de Magnetisme, C. N. R. S., 92190 Meudon-

Bellevue, France. Eindhoven Univer. Of Technology, Eindhoven, The Nederlands.

[39] **J. Gasteboois, C. E. N. , Saclay,** *Quadrupole Moment Of Fe-57m. France.*