

OXIDOS DE HIERRO SINTETICOS Y AGREGACION EN MUESTRAS DE CAOLINITA Y CUARZO

M. Arias, M. T. Barral y F. Díaz-Fierros

*Departamento de Edafología y Química Agrícola,
Facultad de Farmacia, Santiago de Compostela.*

RESUMEN

Los óxidos de hierro presentan un papel controvertido en la agregación de los suelos. Una vía para su estudio es examinar la agregación producida por óxidos de hierro sintéticos en distintas muestras minerales bien caracterizadas.

En este trabajo se estudió el efecto agregante de los óxidos de hierro, mediante la variación en la distribución de tamaño de partícula producida por la precipitación de dichos óxidos sobre sustratos caoliníticos y cuarzosos.

La cristalinidad de los precipitados obtenidos sobre cuarzo dependía de la concentración de hierro y del tiempo de envejecimiento; sobre sustrato caolinítico únicamente se obtuvieron precipitados amorfos. En ambos casos se observó un efecto favorable de este elemento sobre la microagregación.

Los microagregados caoliníticos presentaron menor estabilidad frente a la dispersión química que a la agitación ultrasónica. Un comportamiento inverso se observó en los agregados obtenidos con el sustrato cuarzoso.

Palabras clave: Óxidos de hierro. Agregación. Distribución de tamaño de partícula.

SUMMARY

SYNTHETIC IRON OXIDES AND AGGREGATION IN QUARTZITIC AND KAOLINITIC SAMPLES

Much discussion exists on the role of iron oxides in soil aggregation. A way to gain knowledge on this is to study how iron oxides aggregate different, well-characterized mineral samples.

The aggregating effect of iron oxides was studied by means of the variation in particle size distribution produced by iron oxide precipitation on kaolinitic and quartzitic substrates.

Iron oxide crystallinity depended on iron concentration and ageing in quartzitic samples, whereas only amorphous precipitates were obtained on kaolinitic substrates. In both cases, a favourable effect on microaggregation was observed.

Kaolinitic aggregates were less stable against chemical dispersion than against ultrasonic agitation; the reverse was true for quartz-rich samples.

Key words: Iron oxides. Aggregation. Particle size distribution.

INTRODUCCION

La formación de agregados en el suelo es un proceso complejo en el que intervienen una gran variedad de factores. La importancia relativa de los distintos agentes estabilizantes de la estructura (materia orgánica, óxidos de Fe y Al, cationes floculantes) depende de su abundancia e interacciones, así como de las condiciones del medio.

El papel de los óxidos de hierro en la agregación ha sido investigado por numerosos autores, con resultados contrapuestos. Lutz (1936), Krishna Murty *et al.* (1977) y Bartoli *et al.* (1988) encontraron correlaciones positivas entre el contenido de óxidos de hierro y de agregados estables; por el contrario, Desphan-de *et al.* (1968) y Borggaard (1983) no observaron cambios significativos en la distribución del tamaño de partícula o en otras propiedades físicas como consecuencia de la extracción selectiva de los óxidos de hierro. Estudios previos acerca de la estabilidad estructural de los suelos gallegos (Benito y Díaz-Fierros, 1989) han puesto en evidencia un papel significativo del hierro en la formación de agregados estables, si bien se han apreciado importantes

diferencias según el tipo y uso del suelo, así como las formas de hierro consideradas, que justifican un análisis más detallado de su efecto agregante.

Ante las dificultades que presenta el estudio de muestras naturales, por el gran número de componentes implicados, se ha optado por utilizar muestras constituidas por una matriz de textura y mineralogía conocidas, a la que se adicionan distintas cantidades y formas de hierro.

Este tipo de ensayos presenta el problema de la extrapolación de los resultados al comportamiento real de los suelos, por lo que se consideran como un complemento del estudio del efecto agregante del hierro en muestras naturales. Su ventaja es que permiten examinar aisladamente el papel de este elemento como agente estabilizante de la estructura e intentar dilucidar sus mecanismos de acción.

En el presente estudio se analiza la influencia de los óxidos de hierro sobre la estabilidad de microagregados, evaluada mediante la variación en la distribución del tamaño de partícula de sustratos caoliníticos y cuarzosos.

MATERIALES

SUSTRATOS

Se utilizaron dos tipos de sustrato: un caolín de Burela (Lugo), constituido por caolinita de elevada cristalinidad (índice de Hinckley 1.28), y un material cuarzoso obtenido por molienda en una explotación de cuarcitas del Pico Sacro (La Coruña).

Algunas de sus características se presentan en la Tabla 1.

OXIDOS DE HIERRO

Con el fin de obtener un intervalo aproximado de concentraciones de hierro entre 0 y 6% del peso total de la muestra, dentro del cual se en-

TABLA 1

Características de los sustratos.

	Granulometría %				pH		SEGME* m ² g ⁻¹	C.I.C. cmol _c kg ⁻¹
	2 μm	2-20 μm	20-50 μm	50-100 μm	H ₂ O	KCl		
Cuarzo	9.0	23.8	48.8	18.4	5.6	4.5	3.1	—
Caolín	61.6	36.5	1.6	0.3	5.5	4.2	46.7	7.0

* Superficie Específica (Heilman *et al.*, 1965).

cuentran la mayor parte de los suelos de Galicia, se añaden 0 (control), 10, 25, 50, 100 y 150 mL de una disolución 0.4 M de Fe(NO₃)₃ a 50 gramos de cada sustrato, completando hasta 200 mL con agua destilada. Estas adiciones equivalen a 0, 0.45, 1.12, 2.23, 4.45 y 6.68% de Fe. Después de mantener el contacto entre el sustrato y la disolución durante media hora, con agitación intermitente, se provocó la hidrólisis de la sal de hierro mediante adición, gota a gota, de NH₄OH al 30%, agitando continuamente, hasta alcanzar un pH de 7.5 (Schwertmann y Murad, 1983). Las muestras se lavaron a continuación con agua destilada hasta obtener una respuesta negativa al reactivo de Nessler.

Pretendiendo evaluar la influencia

del grado de cristalinidad de los precipitados sobre la agregación, las muestras se sometieron a continuación a dos tipos de tratamientos:

a) *Secado rápido a 40 °C.*

b) *Envejecimiento a 70 °C*, durante 17 días, de la muestra lavada resuspendida en un volumen constante de 500 mL de agua, con un secado final a 40 °C. Durante el envejecimiento se tomaron submuestras a fin de comprobar la evolución de los precipitados amorfos hacia formas de mayor cristalinidad, lo que se estimó por su solubilidad diferencial en ácido oxálico-oxalato amónico (Fe_o) (Schwertmann, 1964) y citrato-bicarbonato-ditionito (Fe_d) (Mehra y Jackson, 1960).

METODOS

El efecto de los precipitados de hierro sobre la agregación de los sustratos caolínico y cuarzo se estimó mediante la variación en la distribución del tamaño de partícula (D.T.P.), comparando los resultados obtenidos por dispersión en

agua, dispersión con hexametáfosfato más carbonato sódicos, y mediante ultrasonidos, a fin de evaluar la estabilidad de los agregados frente a la disgregación mecánica y química. En todos los casos se partió de muestra seca tamizada por 2 mm.

Dispersión en agua: Una suspensión de 5 g de muestra en 25 mL de agua destilada se sometió a agitación durante una hora.

Dispersión en medio alcalino: Una suspensión de 5 g de muestra en 20 mL de agua destilada y 5 mL de una disolución de hexametáfosfato sódico al 3.6% y carbonato sódico al 0.8% se agitó durante una hora.

Dispersión ultrasónica: Suspensiones de relación sólido-disolución 1:5 se sometieron a agitación ultrasónica

durante períodos de 3 y 10 minutos. Se utilizó un modelo Branson B-12, a una potencia de 100 W, con una punta de 12 mm de diámetro sumergida 5 mm en la suspensión, que se refrigeró en un baño de hielo.

En todos los casos, el tamaño de partícula se determinó por tamizado en húmedo para las fracciones mayores de 50 micras y por el método de la pipeta para las inferiores a este tamaño. Los resultados se refieren a muestra seca a 105 °C.

RESULTADOS Y DISCUSION

CARACTERISTICAS DE LOS PRECIPITADOS

De acuerdo con la relación Fe_o/Fe_d , la proporción de formas cristalinas de óxidos de hierro en los precipitados sobre sustrato cuarzoso aumenta con el tiempo de envejecimiento, especialmente en las muestras más ricas en hierro (Tabla 2). En la muestra con un 6.7% de Fe, y de acuerdo con esta relación, casi la mitad de los óxidos son cristalinos; en el correspondiente diagrama de DRX se aprecian unas pequeñas reflexiones a 2.69 y 2.51 Å que pueden indicar la presencia de hematites, lo que parece confirmar el color de la muestra, con un tono de 2.5 YR, típico de este mineral.

Los precipitados sobre sustrato caolínico se caracterizan por su baja cristalinidad, que no mejora con el incremento en la concentración de hierro, dentro del intervalo estudiado. Otros autores como Greenland y Oades (1968), y El-Swaify y Emerson (1975) han destacado también la falta de ordena-

miento de los precipitados de hierro sobre arcillas, cuya presencia parece impedir la aparición de óxidos cristalinos, los cuales se forman, sin embargo, en ausencia de aquéllas. Este hecho puede estar relacionado con fenómenos de adsorción, pudiendo esperarse que, por su mayor reactividad superficial, la caolinita ejerza un mayor efecto inhibitor sobre la cristalinidad de los óxidos de hierro que el sustrato cuarzoso. Probablemente, las superficies de la caolinita tienen que ser saturadas con hierro (es decir, ha de alcanzarse una densidad máxima de recubrimiento) antes de que puedan formarse óxidos cristalinos. Este "punto de saturación" (D'Hoore, 1954) a partir del cual puede existir hierro como partículas discretas se consigue para la caolinita aproximadamente para un 10-14% de Fe_2O_3 (Fripiat y Gastuche, 1952; D'Hoore, 1954, y Eswaran y Sys, 1970), concentraciones en general superiores a las utilizadas en este estudio, lo que puede justificar la escasa cristalinidad de los precipitados obtenidos.

TABLA 2

Evolución del grado de cristalinidad con el envejecimiento de los óxidos de hierro precipitados.

% Fe	Días Incubación	Fe _o /Fe _d	
		Cuarzo	Caolín
0.45	0	0.97	0.96
	6	0.93	1
	17	0.86	1
1.12	0	1	0.96
	6	0.87	1
	17	0.75	0.96
2.23	0	0.93	0.86
	6	0.83	0.90
	17	0.73	0.86
4.45	0	1	1
	6	1	1
	17	0.69	1
6.68	0	0.95	0.96
	6	1	1
	17	0.58	0.94

VARIACION DE LA DISTRIBUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA

Dispersión en agua

La dispersión en agua es un método utilizado habitualmente en la estimación de la microagregación en suelos (Quirk, 1950, y Rengasamy *et al.*, 1974). Puede considerarse que los resultados así obtenidos reflejan el comportamiento probable del suelo, en cuanto a estabilidad estructural, en condiciones en las que no es de esperar una fuerte dispersión química, como es el caso de la generalidad de los suelos gallegos.

En la figura 1 se presenta la variación de la D.T.P. para distintas concentraciones de hierro precipitado sobre cuarzo. No se aprecian grandes diferencias entre las muestras correspondientes a 0 y 17 días de envejecimiento, que difieren en su grado de cristalinidad, principalmente las más ricas en hierro. En ambos casos se observa la aparición de microagregados mayores de 100 micras (inexistentes en el sustrato inicial), en proporción algo superior en las muestras envejecidas. Paralelamente se observa (Fig. 2) que una pequeña adición de hierro (0.4%) provoca una clara disminución de las fraccio-

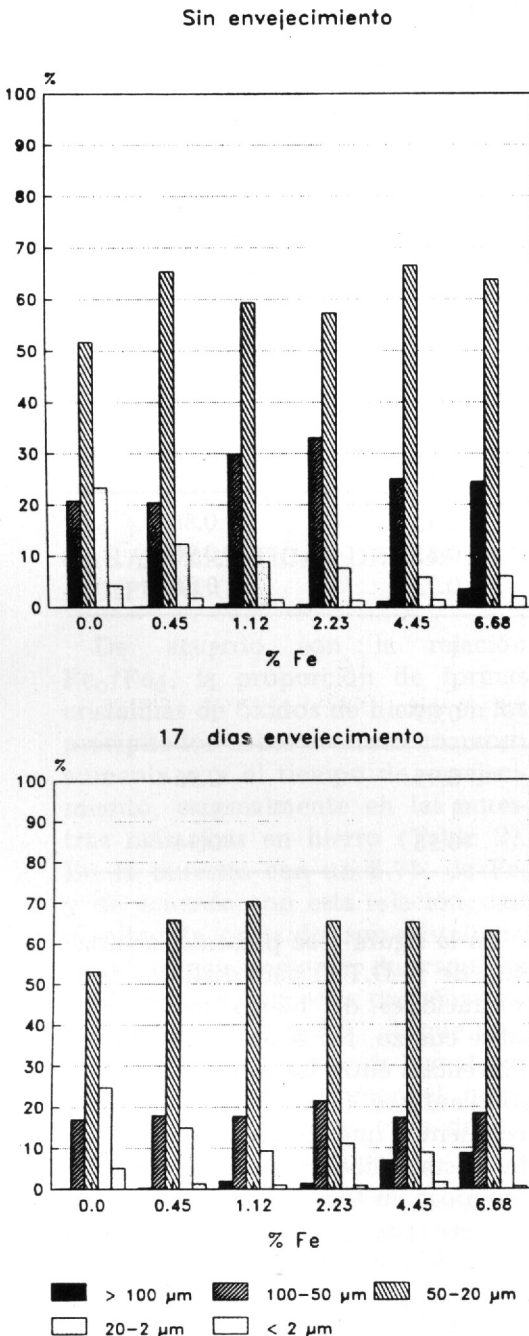


FIG. 1.—Distribución del tamaño de partícula (D. T. P.) del sustrato cuarzo dispersado en agua después de la precipitación de óxidos de hierro.

nes finas dispersables en agua, sin que posteriores incrementos de hierro produzcan variaciones significativas.

En cuanto a los precipitados sobre sustrato caolinítico, se ha señalado con anterioridad que no se aprecian diferencias en el grado de cristalinidad entre las muestras con y sin envejecimiento. Su comportamiento en cuanto a la distribución de tamaño de partícula es, asimismo, prácticamente idéntico, por lo que no se discutirán separadamente. En la figura 3 se aprecia un efecto muy marcado del hierro precipitado sobre la D.T.P. La adición de un 1% de hierro ocasiona la desaparición de la arcilla dispersable en agua, y la fracción 2-20 micras representa la práctica totalidad de la muestra, mientras que para un 2% de hierro la fracción predominante pasa a ser la de 20-50 micras, con una drástica disminución de la de 2-20 micras. Con el aumento en la concentración de hierro se observa un incremento paralelo de la fracción superior a 50 micras, que no existe en la muestra natural.

De acuerdo con estos resultados, pequeñas variaciones del contenido de hierro, dentro de un intervalo de concentraciones comunes en los suelos, pueden modificar significativamente el estado de agregación de los mismos, con las repercusiones sobre sus propiedades físicas que esto conlleva.

Dispersión química

Los resultados de la D.T.P. de las muestras cuarzosas se presentan en la figura 4. Para los precipitados no envejecidos sólo se observa agregación eficaz para una concentra-

FIG. 2.—Variación del porcentaje de fracciones finas con el incremento de hierro del sustrato cuarzo.

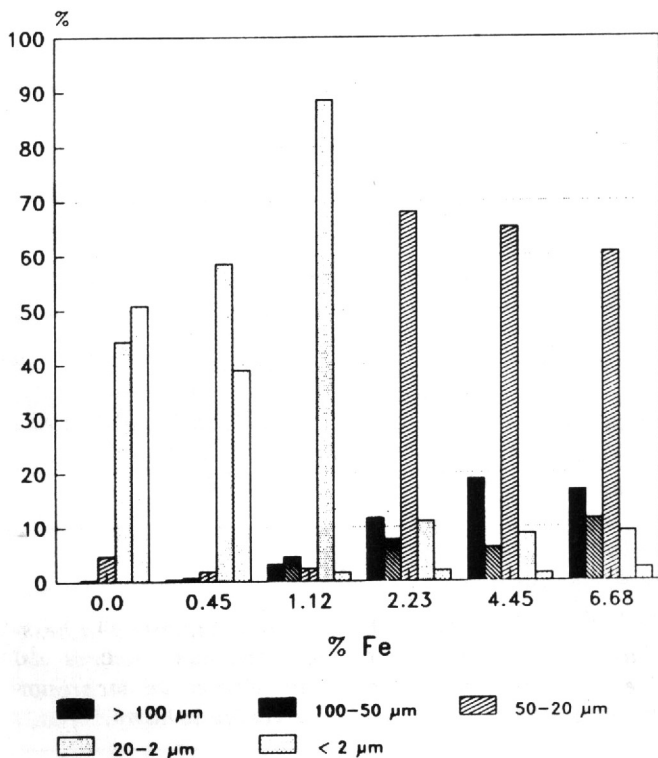
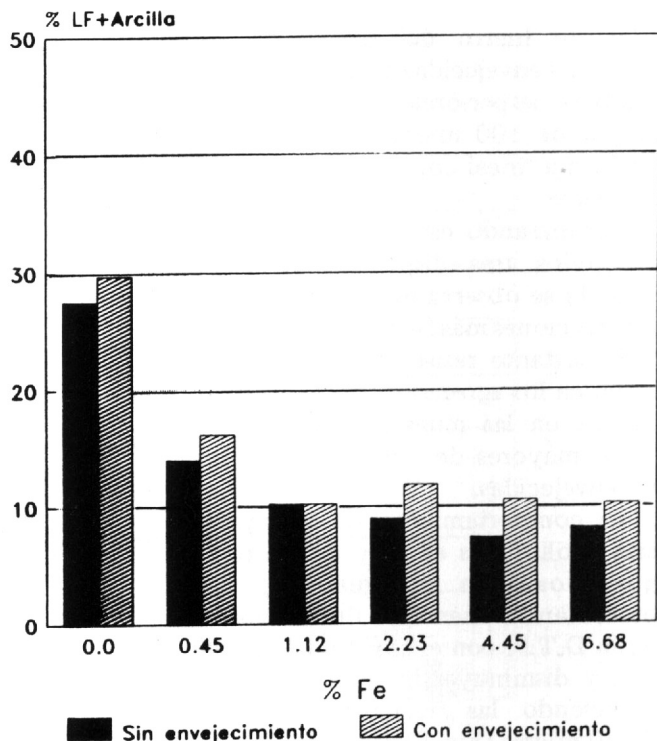


FIG. 3.—D. T. P. tras dispersión en agua, de caolín con distintas cantidades de hierro precipitado, sin envejecimiento.

ción de hierro del 6.7%. En las muestras envejecidas se obtienen porcentajes superiores de la fracción mayor de 100 micras, que aumenta de forma lineal con la concentración de hierro.

Comparando estos valores con los obtenidos tras dispersión en agua (Fig. 1) se observa un incremento de las fracciones más finas (< 20 micras). Son bastante resistentes a la acción química los agregados mayores de 50 micras en las muestras envejecidas, y los mayores de 100 micras en las no envejecidas.

El comportamiento de las muestras caolínicas es muy diferente al que mostraban en agua (Fig. 3), presentando menores fluctuaciones de la D.T.P. con el contenido de hierro, y disminuyendo o incluso desapareciendo las fracciones mayores de 20 micras (Fig. 5).

Dispersión con ultrasonidos

Este procedimiento permite obtener unas condiciones de intensa agitación mecánica. Se han utilizado dos períodos de agitación ultrasónica (3 y 10 minutos) para estudiar la evolución de la D.T.P. con el incremento de la energía de dispersión. No se ha observado una variación significativa de la D.T.P. de las muestras control de cuarzo y caolín, por lo que no parece producirse un efecto indeseado de fragmentación de las partículas elementales por efecto de los ultrasonidos, con los tiempos de agitación utilizados.

La figura 6 presenta la variación de la D.T.P. para el sustrato cuarzoso con un 6.7% de hierro, con y sin período de envejecimiento (A), y para el caolín (B). Las fracciones mayores

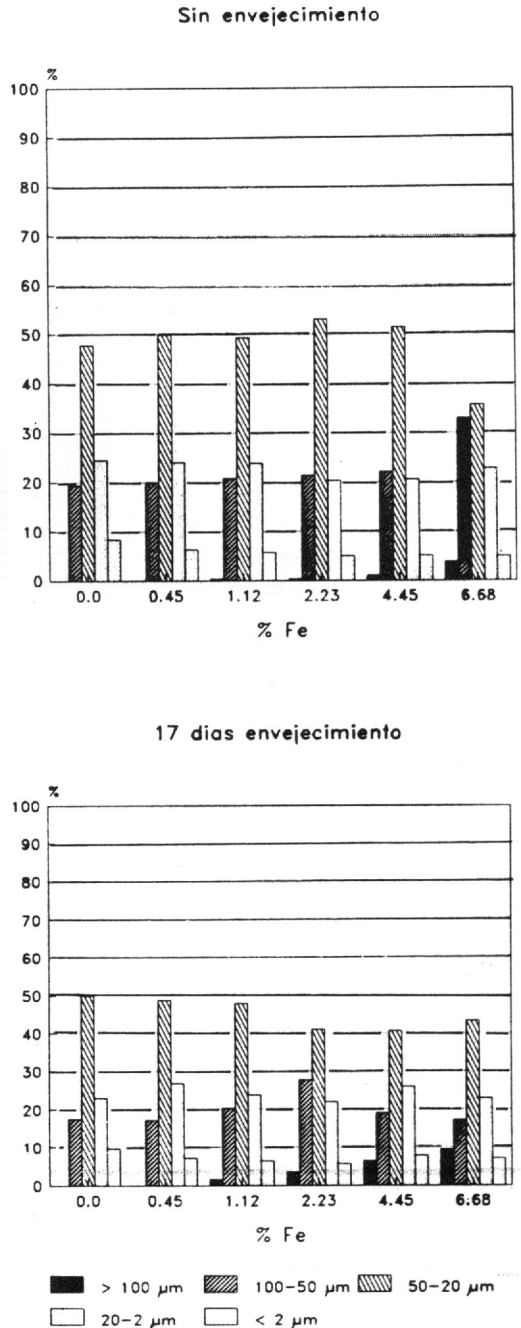


FIG. 4.—D. T. P. tras dispersión en hexametafosfato más carbonato sódicos del sustrato cuarzoso después de la precipitación de óxidos de hierro.

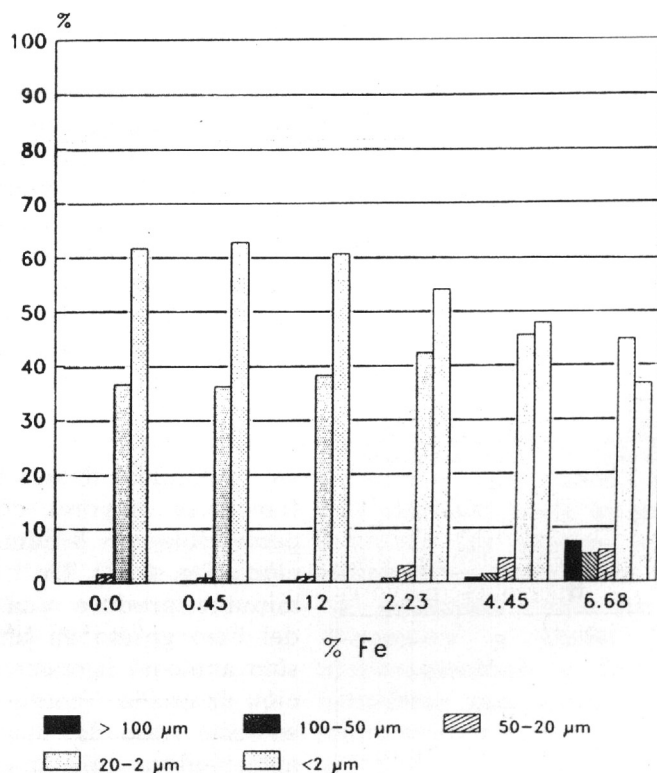


FIG. 5.—D. T. P. tras dispersión en hexametáfosfato más carbonato sódicos del caolín con hierro precipitado sin envejecimiento.

TABLA 3

Comparación de los distintos métodos de dispersión (H_2O , Hexametáfosfato más Carbonato sódicos y Ultrasonidos). A. Sustrato Cuarzoso con un 6.7% de Fe envejecido durante 17 días. B. Sustrato caolínico con un 6.7% de Fe.

	AGUA	US 3	US 10	Na_2CO_3 + $(\text{NaPO}_3)_6$
CUARZO (% > 50 micras) (A)	27.1	18.3	12.9	26.7
CAOLIN (% > 20 micras) (B)	88.7	63.3	33.0	18.4

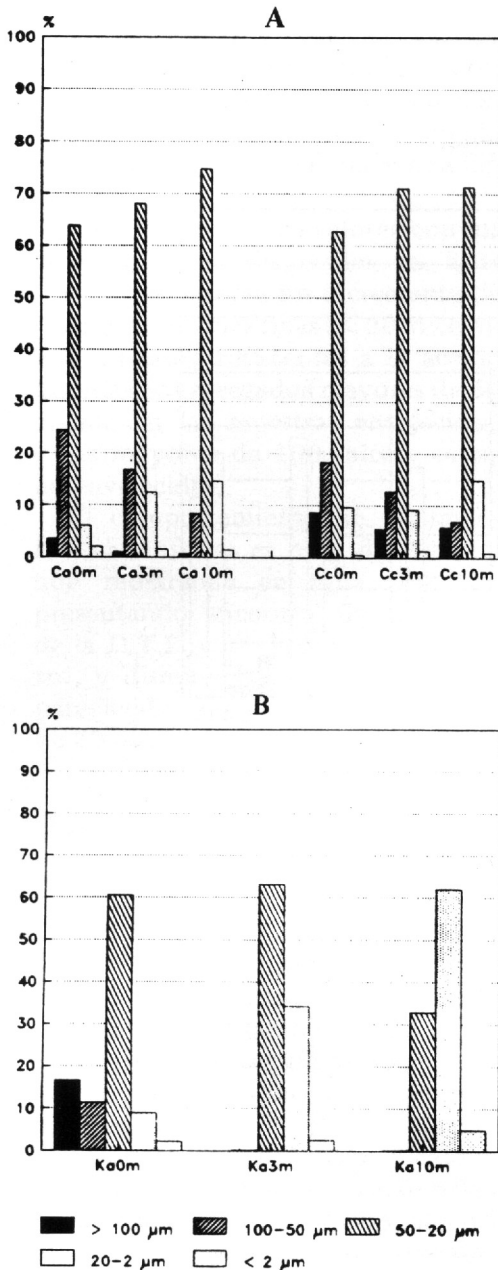


FIG. 6.—D. T. P. de las muestras con un 6.7 % de hierro después de distintos tiempos de agitación ultrasónica. A. Cuarzo. B. Caolín. (Ca = Cuarzo con precipitados sin envejecimiento; Cc = cuarzo con precipitados envejecidos; Ka = Caolín; 0m, 3m y 10 m = tiempo de agitación).

de 50 micras disminuyen al aumentar el tiempo de agitación, en el cuarzo, si bien la muestra envejecida presenta microagregados mayores de 100 micras que son bastante resistentes a la acción de los ultrasónicos. La dispersión obtenida por agitación ultrasónica es superior a la obtenida por dispersión química (Tabla 3), aunque no parece conseguirse la dispersión total, lo que puede estimarse por comparación con la D.T.P. de la muestra control dispersada en medio alcalino.

El efecto de la dispersión mecánica sobre la D.T.P. del sustrato caolínico con 6.7% de Fe se manifiesta en la rápida desaparición de las fracciones mayores de 50 micras, perceptible con 3 minutos de agitación (Fig. 6 B). Un período de 10 minutos produce una disgregación del limo grueso en limo fino, pero sólo aumenta ligeramente la proporción de arcilla. Tampoco se consigue en este caso la dispersión total, apreciándose una mayor susceptibilidad de los microagregados caolínicos a la acción química que a la dispersión mecánica, para las energías utilizadas (Tabla 3).

DISCUSION

De acuerdo con los resultados obtenidos, los óxidos de hierro precipitados modifican apreciablemente la distribución del tamaño de partícula de las mezclas estudiadas, particularmente las de sustrato caolínico, favoreciendo su microagregación. Otros autores (Schahabi y Schwertmann, 1970; Blackmore, 1973; El-Rayah y Rowell, 1973;

El-Swaify y Emerson, 1975; Kavanagh y Quirk, 1978) han observado también el papel agregante del hierro sobre sustratos arcillosos de diversa mineralogía. Su eficacia y sus mecanismos de acción parecen sin embargo ser dependientes de la forma de hierro implicada y de las condiciones del medio, fundamentalmente del pH.

Así, se ha observado que tanto las especies monómeras de hierro en disolución como los polímeros hidroxiférricos positivamente cargados son muy eficaces promoviendo la agregación (Rengasamy y Oades, 1977; Kavanagh y Quirk, 1978; Frenkel y Shainberg, 1980). En cuanto a la interacción entre los óxidos de hierro y las superficies de las arcillas, ésta depende del pH al que se realice la hidrólisis para la obtención de los precipitados, del pH al que se encuentre el sistema, y de la naturaleza amorfa o cristalina de los óxidos implicados. A pH bajo, los óxidos poseen carga positiva y precipitan sobre las superficies de las arcillas; estos revestimientos, una vez formados, son estables a valores más altos de pH. Sin embargo, cuando los óxidos son precipitados a pH elevado, tienden a constituir fases separadas de las arcillas (Greenland y Oades, 1968; Greenland, 1970; Saleh y Jones, 1984). Blackmore (1973) demostró que el grado de agregación producido en dispersiones de minerales puros de la arcilla era función del grado de hidrólisis de la sal de hierro utilizada, siendo necesario el contacto de la arcilla con los productos iniciales de la hidrólisis para obtener uniones estables. En experiencias de agregación llevadas a cabo con óxidos de hierro sintéticos

y partículas de arcilla, Schahabi y Schwertmann (1970) observaron que goethita y hematites eran menos eficaces en la agregación que los óxidos de hierro solubles en oxálico. Robert *et al.* (1987) consideran que los revestimientos sobre las superficies de las arcillas generalmente consisten en policationes, polímeros o compuestos cristalinos de bajo grado de orden, unidos electrostáticamente a las superficies negativamente cargadas.

Si bien de modo general se reconoce al hierro un papel fundamental en la agregación de los suelos, son aún poco conocidos sus mecanismos de acción. Lutz (1936) sugirió que este elemento tenía un papel doble, actuando las especies solubles de hierro como floculantes y el material gelatinoso como un cemento. Rengasamy y Oades (1979), y Shanmuganathan y Oades (1982) consideran que los policationes de hierro ocasionan la floculación al ser adsorbidos específicamente por las superficies de las arcillas. Chauvel *et al.* (1976) proponen un mecanismo de acción similar al de Lutz, como resultado de sus ensayos con sistemas caolinita-hierro. El papel "floculante" se debería a la existencia de iones férricos en disolución, que pueden fijarse en pequeña cantidad para compensar el déficit de carga de las micelas arcillosas; el papel de "cemento" estaría ligado a la precipitación de hidratos férricos y a su posible floculación con la arcilla.

El efecto de la precipitación de óxidos de hierro sobre sustratos cuarzosos está menos documentada, aunque existen numerosas evidencias de revestimientos de hierro sobre

granos de cuarzo en muestras naturales. Follet (1965) obtuvo complejos estables entre coloides de hierro y partículas de cuarzo, que atribuyó a la adsorción del hierro sobre superficies constituidas por tetraedros de sílice.

De acuerdo con los resultados de nuestra experiencia, la agregación obtenida en los sustratos caoliníticos es muy susceptible a la dispersión en medio alcalino, que se ha efectuado a pH 9 aproximadamente. Este comportamiento puede deberse al pH relativamente elevado al que se efectuó la hidrólisis de la sal de hierro y parece indicar que las uniones que se han establecido entre los óxidos de hierro y las superficies de la caolinita son en gran medida de tipo electrostático, pu-

diendo romperse por elevaciones del pH que modifican las cargas variables de ambos coloides y provocan la redispersión cuando éstos presentan carga neta negativa. De acuerdo con El-Swaify (1976) el balance de carga está determinado por las características de carga de los constituyentes del sistema y sus proporciones relativas, que condicionarán el intervalo de pH al que se produce la floculación mutua y los consiguientes efectos beneficiosos sobre la estructura de los suelos.

El porcentaje de arcilla dispersable en medio alcalino presenta una correlación negativa muy significativa con el contenido de hierro de las muestras (Fig. 7), lo que refleja el establecimiento de un número creciente de uniones estables con el aumento

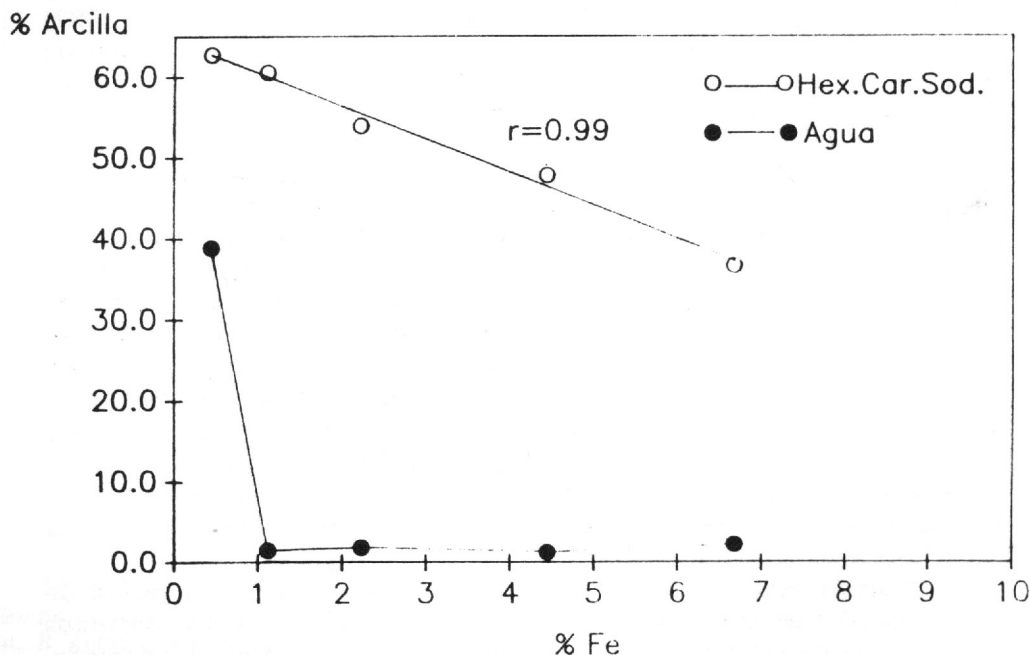


FIG. 7.—Correlación entre el porcentaje de arcilla dispersable en agua y en hexametáfosfato más carbonato sódicos del sustrato caolinítico, y el porcentaje de hierro.

de la concentración de hierro. La naturaleza de estas uniones requiere de un mayor estudio y contrasta claramente con el mecanismo responsable de la floculación en agua, que se consigue con pequeñas cantidades de hierro precipitado y que debe ser atribuido a una simple compensación de cargas. Las uniones que en nuestra experiencia han resultado ser estables a la dispersión química pueden ser atribuidas en parte a fenómenos de adsorción específica, pero también a un efecto de cementación favorecido por el secado, que probablemente es decisivo en la formación de los agregados de tamaño arena. Se conoce desde hace tiempo que la desecación incrementa el efecto de cementación y es esencial en la formación de unidades fuertes y estables, particularmente en suelos oxídicos (El-Swaify, 1976). Este autor sugiere que el secado produce la disminución de las distancias entre partículas, de modo que los hidróxidos de Fe unen a la arcilla por puentes de hidrógeno y por fuerzas de Van der Waals.

El efecto de la adición de hierro sobre la D.T.P. de las muestras cuarzosas es menos marcado que en el sustrato caolinítico. Afecta escasamente a las fracciones finas y da lugar a la formación de agregados mayores de 100 micras, aparentemente a expensas de la fracción 20-100 micras. La menor superficie específica de este sustrato cuaroso en comparación con el material caolinítico (Tabla 1) puede favorecer la formación de revestimientos continuos sobre las partículas, tal como se

observa en la naturaleza, donde se encuentran frecuentemente costras endurecidas en sustratos arenosos que, sin embargo, rara vez se forman en materiales arcillosos. Este mecanismo de unión puede explicar la relativa estabilidad de los agregados cuarzosos a la dispersión química y su fragmentación por dispersión ultrasónica.

De los resultados expuestos y de las experiencias de otros autores se deduce que el efecto agregante del hierro no depende sólo de la cantidad y forma de este elemento presente, sino también de las condiciones en las que ocurre su interacción con otras partículas del suelo. Es especialmente importante el pH del medio, que condiciona el grado de hidrólisis del hierro y las características de carga de los distintos componentes sólidos del suelo.

La complejidad de estas interacciones es probablemente la causa de algunos resultados contradictorios que se han obtenido al evaluar el efecto del hierro sobre la agregación en sistemas naturales, lo que frecuentemente se ha realizado por procedimientos estadísticos, considerando los contenidos y ocasionalmente las formas de hierro de un conjunto de muestras. Una interpretación correcta requeriría, sin embargo, del conocimiento de las condiciones de alteración y edafogénesis, así como de las posibles modificaciones inducidas por los distintos usos del suelo, que determinan el tipo de interacción que tiene lugar entre el hierro y los otros constituyentes del suelo.

CONCLUSIONES

La precipitación de óxidos de hierro sobre sustratos caoliníticos y cuarzosos influye apreciablemente en la distribución del tamaño de partícula, incrementando la proporción de las partículas más gruesas.

En comparación con la granulometría del sustrato original la modificación producida es mayor en el sustrato caolinítico, donde la adición de pequeñas cantidades de hierro provoca un cambio drástico de su dispersabilidad en agua, al tiempo que se obtiene una correlación negativa muy significativa entre el contenido de hierro y la arcilla dispersable en álcali.

La adición de hierro al sustrato cuarzoso se traduce fundamentalmente en un ligero incremento de la

fracción arena, algo más marcado en las muestras de mayor cristalinidad.

Los microagregados obtenidos en las muestras caoliníticas son más susceptibles a la dispersión química que a la agitación mecánica, en las condiciones utilizadas, invirtiéndose esta relación en el caso de las muestras cuarzosas.

De nuestra experiencia y de la de otros investigadores se deduce que al evaluar el efecto agregante del hierro hay que tomar en consideración no sólo las formas y contenidos de este elemento, como suele ser práctica habitual en los estudios de muestras naturales, sino también las condiciones en las que ocurre la interacción entre el hierro y los otros componentes sólidos del suelo.

BIBLIOGRAFIA

- BARTOLI, F., PHILIPPY, R. and BURTIN, G., 1988. Aggregation in soils with small amounts of swelling clays. I. Aggregate stability. *J. Soil Sci.*, 39: 593-616.
- BENITO, E. y DIAZ-FIERROS, F., 1989. Estudio de los principales factores que intervienen en la estabilidad de los suelos de Galicia. *An. Edafol. Agrobiol.*, 48: 229-253.
- BLACKMORE, A. V., 1973. Aggregation of clay by the products of iron (III) hydrolysis. *Aust. J. Soil Res.*, 11: 75-82.
- BORGGGAARD, O. K., 1983. Iron oxides in relation to aggregation of soil particles. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 33: 257-260.
- CHAUVEL, A., PEDRO, G. et TESSIER, D., 1976. Rôle du fer dans l'organisation des matériaux kaoliniques. *Etudes expérimentales. Sci. du Sol*, 2: 101-113.
- DESPANDE, T. L., GREENLAND, D. J. and QUIRK, J. P., 1968. Changes in soil properties associated with the removal of iron and aluminium oxides. *J. Soil Sci.*, 19: 108-122.
- D'HOORE, J., 1954. L'accumulation des sesquioxides libres dans les sols tropicaux. *INEAC, Série Scientifique No. 62.*
- EL-RAYAH, H. M. E. and ROWELL, D. L., 1973. The influence of iron and aluminium hydroxides on the swelling of Na-montmorillonite and the permeability of a Na-soil. *J. Soil Sci.*, 24: 137-144.
- EL-SWAIFY, S. A., 1976. Changes in the physical properties of soil clays due to preci-

- pitated aluminium and iron hydroxides: II. Colloidal interactions in the absence of drying. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 516-520.
- EL-SWAIFY, S. A. and EMERSON, W. W., 1975. Changes in the physical properties of soil clays due to precipitated aluminium and iron hydroxides: I. Swelling and aggregate stability after drying. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39: 1056-1063.
- ESWARAN, H. and SYS, C., 1970. An evaluation of the free iron in tropical basaltic soils. *Pédologie*, 20: 62-85.
- FOLLET, E. A. C., 1965. The retention of amorphous, colloidal 'ferric hydroxide' by kaolinites. *J. Soil Sci.*, 16: 334-341.
- FRENKEL, H. and SHAINBERG, I., 1980. The effect of hydroxy-Al and hydroxy-Fe polymers on montmorillonite particle size. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 626-629.
- FRIPIAT, J. J. et GASTUCHE, M. C., 1952. Etude physico-chimique des surfaces des argiles. Les combinaisons de la kaolinite avec les oxydes de fer trivalent. INEAC, Série Scientifique No. 54.
- GREENLAND, D. J., 1975. Charge characteristics of some kaolinite-iron hydroxide complexes. *Clay Minerals*, 10: 407-416.
- GREENLAND, D. J. and OADES, J. M., 1968. Iron hydroxides and clay surfaces. *Trans. 9 th. Int. Congr. Soil Sci. Adelaide*, 1: 657-668.
- KAVANAGH, B. V. and QUIRK, J. B., 1978. The adsorption of polycationic Fe (III) species on Na-illite. *Geoderma*, 21: 225-238.
- KRISHNA MURTI, G. S. R., GURCHARAN, S. and RENGASAMY, P., 1977. The nature of soil clays and the stability of microaggregates. *Aust. J. Soil Res.*, 15: 115-119.
- LUTZ, J. F., 1936. The relation of free iron in the soil to aggregation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1: 43-45.
- MEHRA, O. P. and JACKSON, M. L., 1960. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. 7th Nat. Conf. Clay Minerals, 317-327.
- QUIRK, J. P., 1950. The measurement of stability of soil microaggregates in water. *Aust. J. Agric. Res.*, 1: 276-284.
- RENGASAMY, P., GURCHARAN, S. and KRISHNA, MURTI, G. S. R., 1974. Iron transformation and microaggregates in submerged soil. *Riso*, 23: 151-157.
- RENGASAMY, P. and OADES, J. M., 1977. Interaction of monomeric and polymeric species of metal ions with clay surfaces. II. Changes in surface properties of clays after addition of iron (III). *Aust. J. Soil Res.*, 15: 235-242.
- RENGASAMY, P. and OADES, J. M., 1979. Interaction of monomeric and polymeric species of metal ions with clay surfaces. III. Aluminium (III) and iron (III). *Aust. J. Soil Res.*, 16: 53-66.
- ROBERT, M., VENEAU, G. et ABREU, M. M., 1987. Etudes microscopiques d'association aluminium-argiles ou fer-argiles. *Congr. Int. Micromorphologie des sols*, Paris, 467-474.
- SALEH, A. M. and JONES, A. A., 1984. The crystallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surfaces. *Clay Minerals*, 19: 745-755.
- SCHAHABI, S. and SCHWERTMANN, U., 1970. Der Einfluss von synthetischen Eisenoxiden auf die Aggregation zweier Loessbodenhorizonte. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 125: 193-204.
- SCHWERTMANN, U., 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammonium oxalat-Lösung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, 105: 194-202.

- SCHWERTMANN, U. and MURAD, E., 1983. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 31: 277-284.
- SHANMUGANATHAN, R. T. and OADES, J. M., 1982. Modification of soil physical properties by manipulating the net surface charge on colloids through addition of Fe (III) polycations. *J. Soil Sci.*, 33: 451-465.

Recibido: 5-6-91.

Acceptado: 29-10-91.