

## Identificación del contenido de arcillas y óxidos de hierro en sedimentos terciarios y cuaternarios del borde noroeste de la Cuenca del Duero mediante espectroscopía de reflectancia difusa (VNIR–SWIR)

Báscones, A. <sup>(1,2)</sup>, Suárez, M. <sup>(1)</sup>, García-Meléndez, E. <sup>(2)</sup>, Ferrer-Julià, M. <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced, s/n, Salamanca, 37008. España.

<sup>(2)</sup> Departamento de Geografía y Geología. Facultad de Ciencias Biológicas y Ambientales. Campus de Vegazana, s/n, León, 24071. España.

**Resumen:** El estudio está basado en la descripción de la mineralogía de sedimentos terciarios y cuaternarios de abanicos aluviales y diferentes niveles de terrazas en la zona noroccidental de la Cuenca del Duero a través de los espectros de reflectancia VNIR-SWIR (400-2500 nm). Este trabajo examina los resultados obtenidos por dos métodos diferentes para la estimación del contenido de arcillas y óxidos de Fe: (1) la relación entre la mineralogía de arcillas y las bandas de absorción puede ser caracterizada en el *continuum removal* (CR) a través de los parámetros de posición del centro de banda (P), profundidad (D), ancho de banda (W), asimetría (AS) y el ancho a mitad de la banda (FWHM) y (2) el método de la primera y segunda derivada (SD) aplicado sobre las curvas espectrales medidas en laboratorio. Este último resuelve la superposición de bandas y cuantifica sutiles bajadas de reflectancia de la curva. La respuesta espectral y los valores de los parámetros anteriormente descritos dependen, lógicamente, del contenido de los diferentes minerales presentes en las muestras. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X muestran una proporción mayoritaria de illita y caolinita, con cantidades variables de clorita y menor proporción de arcillas con agua interlamina (vermiculita, esmectitas). La profundidad alrededor de 900 nm (D900) sirve para estimar la cantidad de óxidos de Fe, y la posición entre 890–960 nm (P900) y la relación de las profundidades alrededor de 470 y 900 nm (D470/D900) permite cuantificar la relación entre hematite/goethite. Bajos valores de P900 y D470 indican un contenido mayoritario de hematites en las muestras, confirmado por la correlación entre ellos. El grado de meteorización está altamente relacionado con la presencia de caolinita reflejada en la profundidad a 1410 y 2200 (D1410 y D2200) y en los rasgos de absorción cercanos a 1390 y 2160 nm, analizados en la SD.

**Palabras clave:** mineralogía de arcillas y óxidos de hierro, reflectancia difusa, continuum removal, segunda derivada.

### *Identification of the Fe oxide and clay content in tertiary and quaternary sediments from the northwestern edge of the Duero Basin through diffuse reflectance spectroscopy (VNIR–SWIR)*

**Abstract:** The study is based on the description of the mineralogy of tertiary and quaternary sediments from alluvial fans and different terrace levels in the northwestern area of the Duero Basin through the reflectance spectra VNIR-SWIR (400-2500 nm). This work examines the results obtained from two different methods in order to estimate the Fe oxide and clay content: (1) the relationship between the clay mineralogy and the absorption bands can be characterized in the *continuum removal* (CR) through the parameters of the band centre position (P), depth (D), bandwidth (W), asymmetry (AS) and the width of the middle band (FWHM), and (2) the method of the first and second derivative applied to the spectral curves measured in laboratory. This latter method solves the band overlapping and quantifies subtle reflectance drops in the curve. The content of the mineral mixtures that are present in the samples produces a great influence on such parameters and modifies their spectral response. The results obtained by X-ray diffraction show a large proportion of illite and kaolinite, with varying amounts of chlorite and a lower proportion of clays with interlamina water (vermiculite, smectites). The depth at around 900 nm (D900) is used to estimate the amount of Fe oxides, while the position between 890-960 nm (P900) and the relationship between the depths at around 470 and 900 nm (D470/D900) quantify the relationship between hematite/goethite. Low values of P900 and D470 indicate a large proportion of hematite in the samples, endorsed by the correlation between them. The degree of weathering is highly related to both the presence of kaolinite, which is reflected in the depth at 1410 and 2200 (D1410 and D2200), and the absorption features near 1390 and 2160 nm, which are analysed in the SD.

**Keywords:** Fe oxide and clay mineralogy, diffuse reflectance, continuum removal, second derivative.

### 1. INTRODUCCIÓN

Se ha demostrado la capacidad para predecir importantes propiedades del suelo a través de la información suministrada por los espectros de reflectancia en laboratorio bajo unas condiciones determinadas (Ben-Dor, 2002). La utilización del rango de radiación electromagnética

entre el visible, infrarrojo cercano y de onda corta (VNIR–SWIR, 400-2500 nm) ha sido utilizada por diversos autores para el estudio de minerales de arcilla de sedimentos y suelos (Ben-Dor, 1995; García-Meléndez *et al.*, 2004; Viscarra *et al.*, 2006, 2009; García-Rivas *et al.*, 2018). La profundidad, forma y posición de los rasgos de absorción

desarrollados en las curvas espectrales se relaciona con la proporción de cada componente mineral mayoritario presente en las muestras de los sedimentos analizados. Estos parámetros están relacionados con la composición química (absorciones debidas a transiciones electrónicas en metales de transición) y la estructura cristalina (absorciones debidas a procesos vibracionales) (Van der Meer, 2004). El objetivo de esta investigación es definir las características espectrales que desarrollan las diferentes mezclas minerales en el dominio del VNIR-SWIR presentes en los sedimentos de la zona de estudio. Las muestras proceden de materiales detríticos de terrazas y abanicos aluviales del borde noroeste de la Cuenca del Duero. Las estimaciones de la diferenciación mineralógica del contenido en arcillas fueron determinadas por métodos de aproximación estadística mediante correlación lineal. Los espectros desarrollados en laboratorio serán integrados con los datos suministrados por imágenes multiespectrales con la finalidad de desarrollar una cartografía mineralógica de la zona de estudio.

## 2. MATERIAL Y MÉTODOS

### 2.1. Marco geográfico

El área de estudio está situada en el noroeste de la Cuenca del Duero. La zona tiene una amplia red de drenaje formada por los tres ríos más importantes de la zona, de norte a sur: Tuerto, Duerna y Eria. La red de drenaje se extiende por un valle asimétrico con dirección noroeste a sudeste, desarrollando grandes abanicos y sistemas de terrazas aluviales que se apoyan sobre los sedimentos terciarios. Los materiales son depósitos de borde de cuenca formados por sedimentos miocenos y cuaternarios de carácter continental constituidos por material detrítico aluvial de niveles de conglomerados de clastos de cuarcita y pizarra, de arenas y de arcillas, de tonos pardos oscuros, con presencia de óxidos de hierro (Pérez-García, 1977).

### 2.2. Análisis espectral

Para reproducir los espectros de laboratorio hemos utilizado un espectrorradiómetro de campo ASD– Fieldspec® 4 Standard-Res Spectroradiometer. Las medidas de reflectancia fueron tomadas mediante una sonda de contacto con una fibra óptica en el interior que recoge espectros con 2151 bandas desde 350-2500 nm, con una resolución espectral de 3 nm en el rango de 350-1000 nm y de 10 nm en el rango de 1000-2500 nm. Los valores de reflectancia fueron calibrados a través de un blanco (Spectralon®), con una secuencia de calibrado de 10 minutos. Un total de 120 espectros fueron medidos sobre las muestras recogidas sobre los diferentes sedimentos y suelos. Las características espectrales exhibidas por las muestras analizadas fueron relacionadas con los resultados mineralógicos obtenidos por difracción de rayos X.

#### 2.2.1. Parámetros de medida de reflectancia (CR)

Se ha utilizado el método del *continuum removal* (CR) para la cuantificación de los rasgos de absorción característicos que producen los minerales de arcilla a determinadas longitudes de onda (Figura 1). El CR fue desarrollado para conectar por una línea recta dos máximos

de reflectancia locales (Clark y Roush, 1984). Este proceso aísla bandas de absorción individuales en las que sus parámetros pueden ser medidos y comparados (Clark, 1999). Los parámetros geométricos fueron calculados de los espectros sobre el CR (Figura 1). La variable D mide la profundidad del rasgo de absorción en el centro de banda y la asimetría (AS) de la banda de absorción fue calculada por la relación entre la anchura en la parte izquierda y derecha de la banda en la mitad de su máximo de reflectancia (Ecuación1) (Dufrechou *et al.*, 2015):

$$AS = \frac{LWHD_{eq}}{RWHD_{der}} \quad (1)$$

#### 2.2.2. Aproximación mediante el método de derivadas

La técnica de derivadas espectrales ha sido aplicada para eliminar señales de ruido de fondo, diferenciar solapamiento de bandas de absorción y revelar sutiles bajadas de reflectancia (Demetriades-Shah *et al.*, 1990). Las bandas de absorción en los espectros originales se comportan como bandas gaussianas, en las que la segunda derivada puede ser conceptualizada como la pendiente de la primera derivada. Matemáticamente, se basa en utilizar diferencias finitas entre dos puntos adyacentes:

$$\left(\frac{dR}{d\lambda}\right)_i = \frac{R(\lambda_i) - R(\lambda_j)}{\Delta\lambda} \quad (2)$$

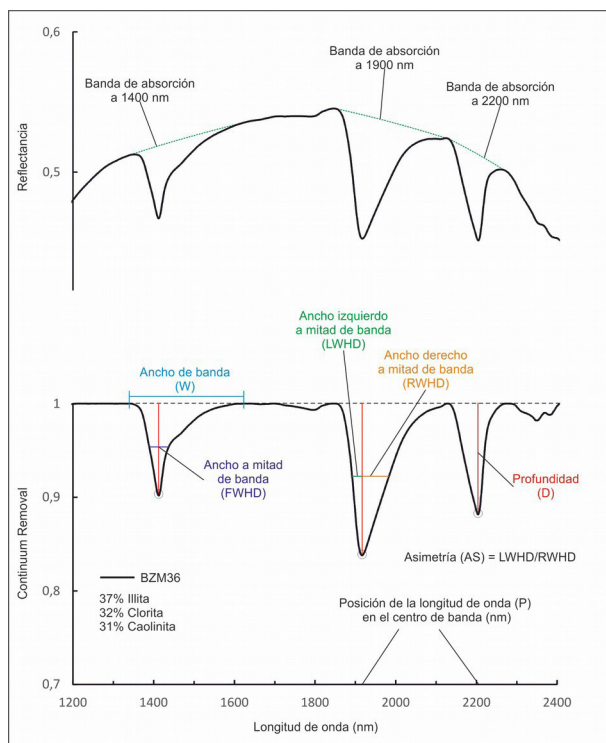
donde  $R(\lambda)$  es la medida de la reflectancia en función a su longitud de onda;  $\Delta\lambda = \lambda_j - \lambda_i$ , siendo  $\lambda_j > \lambda_i$ .

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Relación entre los parámetros geométricos y la composición mineralógica de arcillas

Las absorciones mostradas en zonas del VNIR revelan la presencia de óxidos de Fe. El cambio del centro de banda en posiciones alrededor de 900 nm explica la relación entre concentraciones variables de hematite/goethita. Es necesario caracterizar la banda secundaria alrededor de 470 nm para establecer la proporción diferencial entre ambos minerales. Una concentración mayoritaria de hematites se pone de manifiesto en centros de banda alrededor de 900 nm y a longitudes de onda más bajas. La relación entre D470/D900 por encima de 1 de algunas muestras evidencia un contenido mayoritario de goethita. El gráfico de correlación bivalente relaciona la posición del centro de banda en el rasgo de absorción en torno a los 900 nm (P900) con la profundidad de absorción alrededor de 470 nm (D470). La línea de tendencia presenta un valor  $R^2 = 0,5767$  y los valores están situados, en general, por debajo de 920 nm y a bajas profundidades del rasgo de absorción a 470 nm, lo que expresa la concentración mayoritaria de hematites frente a goethita (Figura 2). Los tres amplios rasgos de absorción en el SWIR alrededor de 1400, 1900 y 2200 nm indican cantidades variables de minerales de arcilla, validadas en difracción de rayos X. Las bandas a 1400 y 2200 nm son estrechas, y se relacionan con la presencia mayoritaria de grupos hidroxilo (OH) y de aluminio unido a grupos hidroxilo ( $Al_2-OH$ ) en la estructura de los minerales, fundamentalmente de filosilicatos dioctaédricos. La banda a 1900 nm es ancha, y muestra una asimetría en la mitad del ancho de banda hacia la

derecha. Esta banda se relaciona con el agua interlamilar presente en arcillas como esmectitas y vermiculita (Cariati *et al.* 1981).



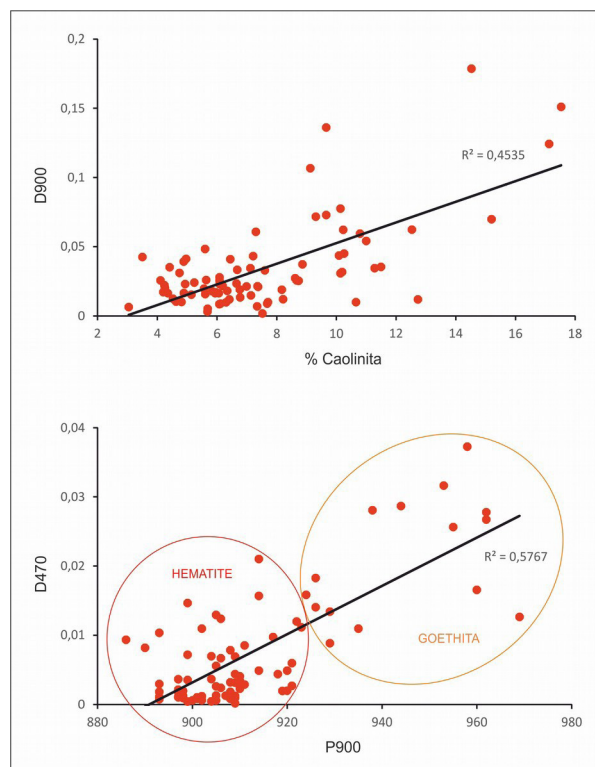
**Figura 1.** Parámetros geométricos medidos sobre el método del continuum removal (CR) en las bandas de absorción

De los minerales mayoritarios presentes en las muestras analizadas, la caolinita es la que exhibe una mejor correlación con los datos espectrales, ya que está presente en alta concentración en la mayoría de muestras, y produce importantes rasgos de absorción en zonas del espectro infrarrojo debido a los enlaces  $Al_2-OH$ . Se ha establecido una relación entre la proporción de este mineral y la profundidad del rasgo espectral a 1410 y 2200 nm. El índice  $R^2=0,4535$  entre la concentración de caolinita y la D900 demuestra la correlación positiva entre los óxidos de Fe y la caolinita como minerales de alteración (Figura 2).

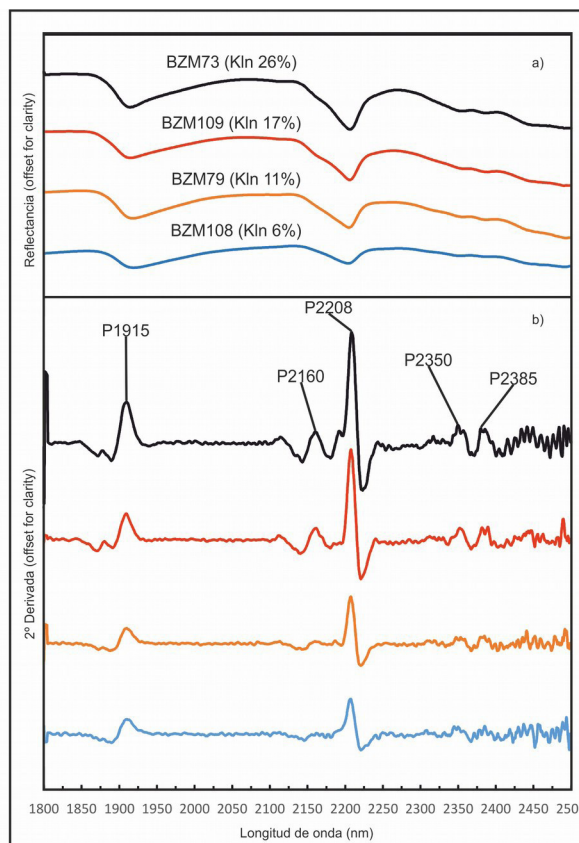
### 3.2. Relación entre la profundidad de los rasgos de absorción aplicando el método de derivadas y la composición mineralógica de arcillas

Se obtienen buenos resultados en la diferenciación de los rasgos de absorción a 1390 y 1410 nm, y entre 2160 y 2208 nm, aplicando la segunda derivada. Los dos primeros rasgos de absorción son atribuidos a vibraciones del grupo  $2\nu Al_2(OH)$ . La banda de absorción relacionada con los modos de vibración  $(\nu+\delta)Al_2OH$  aparece en muestras con altas concentraciones de caolinita a 2160 y 2208 nm (Figura 3).

A partir de 2300 nm se producen bajadas de reflectancia de mayor o menor medida en las curvas espectrales, así como pequeñas inflexiones desarrolladas entre 2350 y 2400 nm. Estas combinaciones de bandas de absorción son visibles en los picos de intensidad identificables en la segunda derivada, que se corresponden con la profundidad de los rasgos de absorción descritos en el espectro original.



**Figura 2.** Medidas de correlación entre la concentración de caolinita y la profundidad del rasgo de absorción alrededor de 900 nm (D900); y entre la posición del centro de banda alrededor de 900 nm (P900) y la profundidad del rasgo de absorción alrededor de 470 nm (D470)



**Figura 3.** (a) Espectros de reflectancia medidos en el SWIR y su concentración de caolinita (Kln); (b) segunda derivada de las curvas espectrales en el SWIR.



Estas inflexiones de bajada de reflectancia se relacionan con la combinación de bandas entre Mg-Fe(OH) (Bishop *et al.*, 2008) que probablemente son ocasionadas por filosilicatos como cloritas y/o vermiculitas.

#### 4. CONCLUSIONES

La evaluación de los parámetros espectrales a través de los dos métodos utilizados nos sirve para estimar las diferentes concentraciones de mezclas minerales y su influencia con los rasgos de absorción a determinadas longitudes de onda. Los datos de espectroscopia de reflectancia medida en laboratorio serán integrados en la información suministrada por imágenes de teledetección multiespectral, como base para el desarrollo de una cartografía de detalle de áreas con diferente mineralogía de arcillas y óxidos de hierro. Esta diferenciación mineralógica explica las diferentes secuencias de alteración sufridas por los materiales sedimentarios del área estudiada.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado por los Proyectos CGL2016-77005-R y ESP2017-89045-R del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, y el Proyecto LE169G18 de la Junta de Castilla y León.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- Ben-Dor, E., Banin, A. 1995. Near-Infrared Analysis as a Rapid Method to Simultaneously Evaluate Several Soil Properties. *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 59, No. 2, 364-37.
- Ben-Dor, E. 2002. Quantitative remote sensing of soil properties. *Advances in Agronomy*, Vol. 75, 173-243.
- Bishop, J.L., Lane, M.D., Dyar, M.D., Brown, A.J. 2008. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals*, 43, p. 35-54.
- Cariati, F., Erre, L., Micera, G., Piu, P., Gessa, C. 1981. Water molecules and hydroxyl groups in montmorillonites as studied by near infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 29, 157-159.
- Clark, R.N., Roush, T.L. 1984. Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *Journal of Geophysical Research*, 89, 6329-6340.
- Clark, R.N. 1999. Spectroscopy of Rocks and Minerals and Principles of Spectroscopy. In *Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing*, 3rd ed., Vol. 3, pp. 3-58. Ed. by A.N. Rencz, ed., John Wiley & Sons Inc.
- Demetriades-Sha, T.H., Steven, M.D., Clark, J.A. 1990. High resolution derivative spectra in remote sensing, *Remote Sens. Environ.* 33, 55-64.
- Dufrechou, G., Grandjean, G., Bourguignon, A. 2015. Geometrical analysis of laboratory soil spectra in the short-wave infrared domain. Clay composition and estimation of the swelling potencial. *Geoderma*, 243, 92-107.
- García-Meléndez, E., Ferrer-Julíà, M., Bermejo, A., Suárez, M. 2004. Relación entre la respuesta espectral (visible - infrarrojo cercano) y la composición mineralógica de materiales sedimentarios del borde occidental de la Cuenca del Duero. *Rev. Soc. Geol. España*, 17 (1-2): 39-47.
- García-Rivas, J., Suárez, M., García-Romero, E., García-Meléndez, E. 2018. Identification and classification of mineralogical associations by VNIR- SWIR spectroscopy in the Tajo basin (Spain). *International Journal of Applied Earth Observations and Geoinformation*, 72, 57-65.
- Pérez-García, L.C. 1977. Los Sedimentos Auríferos del NO de la Cuenca del Duero (Provincia de León, España) y su Prospección. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 403 pp.
- Van der Meer, F. 2004. Analysis of spectral absorption features in hyperspectral imagery. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 5, 55-68.
- Viscarra-Rossel, R.A., McGlynn, R.N., McBratney, A.B. 2006. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV-vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 137, 70-82.
- Viscarra-Rossel, R.A., Cattle, S.R., Ortega, A., Fouad, Y. 2009. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis-NIR spectroscopy, *Geoderma*, 150, 253-266.