

Caracterización de minerales de arcilla y óxidos de hierro mediante espectroscopía de reflectancia difusa (VNIR–SWIR)

Báscones, A.*¹, Suárez, M.², Ferrer-Julà, M.¹, García-Meléndez, E.¹, Colmenero-Hidalgo, E.¹, Quirós, A.³

¹ Departamento de Geografía y Geología, Facultad de Biológicas y Ambientales, Universidad de León, Campus de Vegazana s/n, León, España.

² Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Plaza de la Merced s/n, Salamanca, España.

³ Departamento de Matemáticas. Escuela de Ingenierías Industrial, Informática y Aeronáutica, Campus de Vegazana, s/n, León, España.

Resumen: Se ha realizado el análisis mineralógico a través de las propiedades espectrales desarrolladas por muestras de suelos y sedimentos del borde noroccidental de la Cuenca del Duero. Las absorciones producidas por los óxidos y oxihidróxidos de hierro (hematites y goethita, principalmente) están localizadas en zonas del VNIR (400-1200 nm), mientras que las bandas de absorción presentes en los espectros del SWIR (1200-2500 nm) están relacionadas con la composición química de minerales arcillosos. Los espectros de reflectancia medidos en laboratorio han sido normalizados aplicando los métodos del *Continuum Removal* (CR) y la segunda derivada (SD). Este último puede resolver la superposición de bandas al cuantificar sutiles inflexiones de la curva. Esto ha permitido examinar las bandas de absorción por separado midiendo los parámetros geométricos desarrollados en ellas. La proporción de los minerales influye en la respuesta espectral y, por tanto, en los valores de los parámetros. Se han realizado correlaciones lineales entre estos valores y la proporción de las diferentes fases minerales obtenidas por difracción de rayos X. De los parámetros estudiados, la correlación entre la posición del centro de banda (BC) en la máxima absorción alrededor de longitudes de onda de 890-960 nm y la profundidad del rasgo de absorción a 470 nm (D470) ha permitido realizar una estimación relativa de la proporción de hematites/goethita. En cuanto a la distribución de los diferentes minerales de arcilla, se ha podido establecer una correlación entre la proporción de caolinita y la profundidad de las bandas de absorción a 1415 y 2210 nm, y en los rasgos de absorción cercanos a 1390 y 2160 nm, analizados en SD.

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

Characterization of clay minerals and Fe oxides through diffuse reflectance spectroscopy (VNIR–SWIR)

Abstract: The mineralogical analysis was carried out through the spectral properties developed by samples of soils and sediments from the northwestern edge of the Duero Basin. The absorptions produced by the oxides and Fe-oxhydroxides (mainly hematite and goethite) are located in VNIR zones (400-1200 nm), while the absorption bands that are present in the SWIR spectra (1200-2500 nm) are related to the chemical composition of clay minerals. The

To cite this article: Báscones, A., Suárez, M., Ferrer-Julà, M., García-Meléndez, E., Colmenero-Hidalgo, E., Quirós, A. 2020. Characterization of clay minerals and Fe oxides through diffuse reflectance spectroscopy (VNIR–SWIR). *Revista de Teledetección*, 55, 49-57. <https://doi.org/10.4995/raet.2020.13331>

* Corresponding author: abas1@unileon.es

reflectance spectra measured in the laboratory have been normalized by using the methods of *Continuum Removal* (CR) and the second derivative (SD). This last method can solve the band overlapping because it quantifies subtle drops in the curve. This has allowed the absorption bands to be examined separately by measurement of their geometrical parameters. The proportion of the minerals affects the spectral response and, accordingly, the values of the parameters. Linear correlations were conducted between these values and the proportion of the different mineral phases obtained by X-ray diffraction. In the studied parameters, the correlation between the band center (BC) position in the maximum absorption around the wavelengths at 890-960 nm and the absorption feature depth at 470 nm (D470) has enabled a relative estimation of the proportion of hematite/goethite. As for the distribution of the different clay minerals, a correlation has been established between the proportion of kaolinite and the absorption bands depth at 1415 and 2210 nm, and in the absorption features near 1390 and 2160 nm, analyzed in SD.

Key words: Fe oxide and clay mineralogy, diffuse reflectance, *Continuum Removal*, second derivative.

1. Introducción

La espectroscopía de reflectancia difusa es una técnica que ha mostrado su capacidad para identificar las características de los suelos a partir del análisis de sus curvas espectrales obtenidas en laboratorio entre el visible, infrarrojo cercano e infrarrojo de onda corta (VNIR-SWIR, 400-2500 nm) (Ben-Dor, 1995, 2002; García-Meléndez et al., 2004; Rianza et al., 2004; Viscarra et al., 2006, 2009; Stenberg et al., 2010; García-Rivas et al., 2018). En concreto, se ha aplicado al estudio de minerales de arcilla de muestras procedentes de materiales sedimentarios detríticos de origen fluvial tanto neógenos como cuaternarios (terrazas y abanicos aluviales) del borde noroeste de la Cuenca del Duero. La medición se ha realizado utilizando un espectrorradiómetro de campo en laboratorio obteniéndose diferentes curvas espectrales a través de reflectancia bidireccional. A lo largo de todo el espectro, se observan variaciones en las curvas espectrales de los distintos suelos. Dichos cambios están relacionados con la composición química (absorciones debidas a transiciones electrónicas en metales de transición) y la estructura cristalina (absorciones debidas a procesos de vibración) (Van der Meer, 2004). Por esta razón, este tipo de estudios se centran en definir la profundidad, forma y posición de los distintos rasgos de absorción desarrollados en las curvas espectrales con el fin de relacionar dichas características con la proporción de cada componente mineral mayoritario presente en las muestras de los sedimentos analizados. En los últimos años se han desarrollado estudios que han determinado como la composición química de diferentes minerales de arcilla y óxidos de hierro afecta a las curvas espectrales (Petit et al., 2004;

Brown et al., 2006; Bishop et al., 2008; Viscarra et al., 2010; Kokaly et al., 2017).

El objetivo de esta investigación es definir las características espectrales en el dominio del VNIR-SWIR que exhiben las diferentes mezclas minerales presentes en los sedimentos de la zona de estudio en relación con la proporción de cada mineral identificada por difracción de rayos X (DRX). Para ello se han analizado las propiedades espectrales a través de los parámetros extraídos de los rasgos de absorción mediante la normalización de espectros (aplicando el método del *Continuum Removal* y la segunda derivada). Las correlaciones lineales establecidas entre estas medidas y los datos mineralógicos aportados por DRX definen la influencia que producen las diferentes fases de minerales de arcillas y óxidos de hierro sobre las curvas espectrales. Los resultados definidos en este trabajo serán integrados con los datos suministrados por imágenes multispectrales con la finalidad de elaborar una cartografía mineralógica de la zona de estudio.

2. Marco geográfico y geológico

El área de estudio está situada en el noroeste de la Cuenca del Duero, con una extensión de unos 1530 km². La zona tiene una amplia red de drenaje articulada por los tres ríos más importantes de la zona, de norte a sur: Tuerto, Duerna y Eria, desarrollando grandes sistemas de terrazas fluviales encajadas en abanicos aluviales que representan el relleno sedimentario de la cuenca, todo ello desarrollado y apoyado sobre los sedimentos neógenos (Figura 1). Los materiales corresponden a depósitos de borde de cuenca formados por sedimentos

miocenos y cuaternarios de carácter continental, constituidos por material detrítico aluvial organizado en niveles de conglomerados de clastos de cuarcita y pizarra, y niveles de arenas y de arcillas, de tonos pardos oscuros, con presencia de óxidos de hierro (Pérez García, 1977; Villar Alonso et al., 2005; González Menéndez et al., 2008).

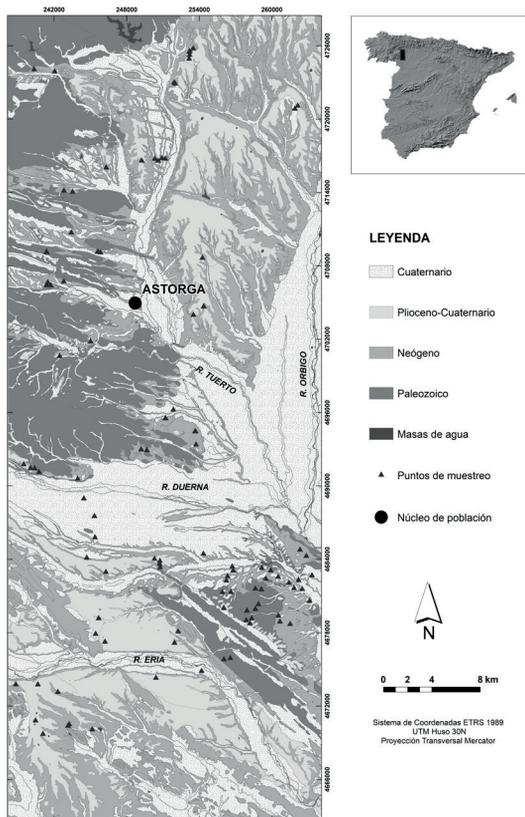


Figura 1. Marco geológico y localización de las muestras (modificado del Mapa Geológico de España 1:50000, IGME).

3. Materiales y métodos

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

Para estudiar la composición mineralógica de las muestras se ha utilizado un difractómetro Siemens D500 con un monocromador de grafito y radiación de cobre α , a una velocidad de escaneo de $0,05^\circ 2\theta/s$. Para la mineralogía de arcillas, las mediciones se realizaron en la fracción inferior a $2 \mu\text{m}$ de los agregados orientados (AO), que se obtuvo a partir de una solución acuosa en suspensión siguiendo la ley de Stokes (Moore y Reynolds, 1997). Se secaron a temperatura ambiente y fueron escaneados de 1 a 40° . Estos AO se trataron

con etilenglicol durante 24 horas y se calcinaron a 500°C durante 2 horas, escaneados ambos de 1 a 20° . La semicuantificación de los difractogramas se realizó siguiendo el método de los poderes reflectantes (Martín Pozas, 1975).

3.2. Análisis espectral

Las curvas espectrales que se han utilizado para realizar el presente estudio se han adquirido en laboratorio utilizando un espectrorradiómetro 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 $350\text{-}2500 \text{ nm}$, con una resolución espectral de 3 nm en el rango de $350\text{-}1000 \text{ nm}$ y de 10 nm en el rango de $1000\text{-}2500 \text{ nm}$. Los valores de reflectancia fueron calibrados a través de un blanco (Spectralon®), con una secuencia de calibrado de 10 minutos. En total, se analizaron 106 muestras procedentes de los diferentes sedimentos y suelos medidos sobre la fracción menor de 4 mm .

3.2.1. Parámetros de medida de la reflectancia

Para poder caracterizar y comparar los rasgos de absorción característicos que producen los minerales de arcilla a determinadas longitudes de onda, las curvas espectrales obtenidas de cada una de las muestras se han normalizado siguiendo el método conocido como *Continuum Removal* (CR). Este método define una envolvente convexa conectando por una línea recta dos máximos de reflectancia locales (Clark y Roush, 1984) con el objetivo de hacer comparables las muestras y aislando los distintos rasgos de absorción de forma individual. De esta manera es posible medir y comparar los distintos parámetros geométricos de cada uno de los rasgos de absorción que muestra la curva CR (Clark, 1999). A estos rasgos de absorción normalizados se les denomina bandas en la bibliografía anglosajona, ya que se refieren al comportamiento espectral en un intervalo de longitud de onda. La asimetría de la banda de absorción (AS) se ha calculado a partir de la Ecuación 1, que estima la relación entre la anchura en la parte izquierda y derecha de la banda en la mitad de su máximo de reflectancia (Dufrechou et al., 2015):

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

3.2.2. Aproximación mediante el método de derivadas

La separación individual de cada una de las bandas obtenida mediante CR no siempre se corresponde con la respuesta de un único mineral. En muchas bandas se pueden superponer los procesos de absorción de la energía debidos a diferentes minerales. En este contexto, la técnica de derivadas espectrales puede ser usada para diferenciar sutiles bajadas de reflectancia que se producen en una misma banda de absorción, a la vez que permite eliminar señales de ruido de fondo (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 aproxima utilizando diferencias finitas entre dos puntos adyacentes:

$$[dR/d\lambda]_i = [R(\lambda_j) - R(\lambda_i)] / \Delta\lambda \quad (2)$$

donde $R(\lambda)$ es la medida de la reflectancia en función a su longitud de onda; $\Delta\lambda = \lambda_j - \lambda_i$, siendo $\lambda_j > \lambda_i$. En esta segunda derivada se localizan los picos, que se corresponden con los mínimos en el espectro normal, y se cuantifica su intensidad, que está relacionada con la profundidad de los rasgos de absorción en el espectro original.

3.3. Análisis estadístico

Se realizó un análisis descriptivo de los datos de mineralogía obtenida por DRX. Para determinar la influencia que tienen las diferentes fases minerales sobre las curvas espectrales se hicieron correlaciones lineales bivariantes calculando los coeficientes de correlación de Pearson. Los datos de mineralogía se relacionaron con los parámetros geométricos medidos en las curvas espectrales y con la intensidad de los picos representados en la segunda derivada.

4. Resultados y discusión

4.1. Relación entre los parámetros geométricos y la composición mineralógica

Los parámetros geométricos de las curvas espectrales analizados en el presente estudio están expuestos en la Figura 2. Se han obtenido

diferentes espectros en los que se identifican tres principales rasgos de absorción en el SWIR alrededor de 1400, 1900 y 2200 nm (Figura 3), indicando cantidades variables de minerales de arcilla, validadas en DRX (Figura 4). 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 (Al₂-OH) en la estructura de los minerales, fundamentalmente de filosilicatos dioctaédricos. El rasgo de absorción correspondiente a los 1900 nm es ancho, y muestra una asimetría en la mitad del ancho de banda hacia mayores longitudes de onda. Esta banda se relaciona con el agua interlamilar, presente en mayor proporción en esmectitas y vermiculitas (Cariati et al., 1981). A partir de 2300 nm se producen bajadas de reflectancia de mayor o menor medida en las curvas espectrales, así como pequeñas inflexiones entre 2350 y 2400 nm, relacionadas con la vibración de otros enlaces M-OH como Mg₃-OH, Al-Fe-OH y Fe₂-OH (Clark et al., 1990) y que probablemente son ocasionadas por filosilicatos como cloritas y/o vermiculitas.

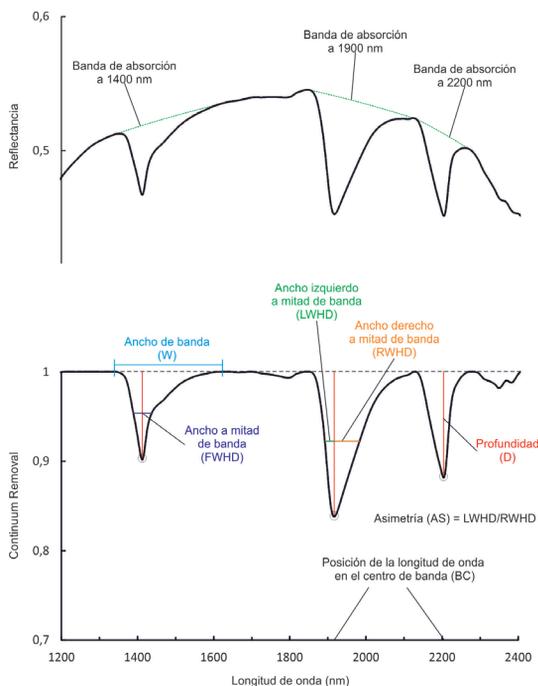


Figura 2. Parámetros geométricos medidos sobre el método del *Continuum Removal* (CR) en las bandas de absorción desarrolladas en el SWIR.

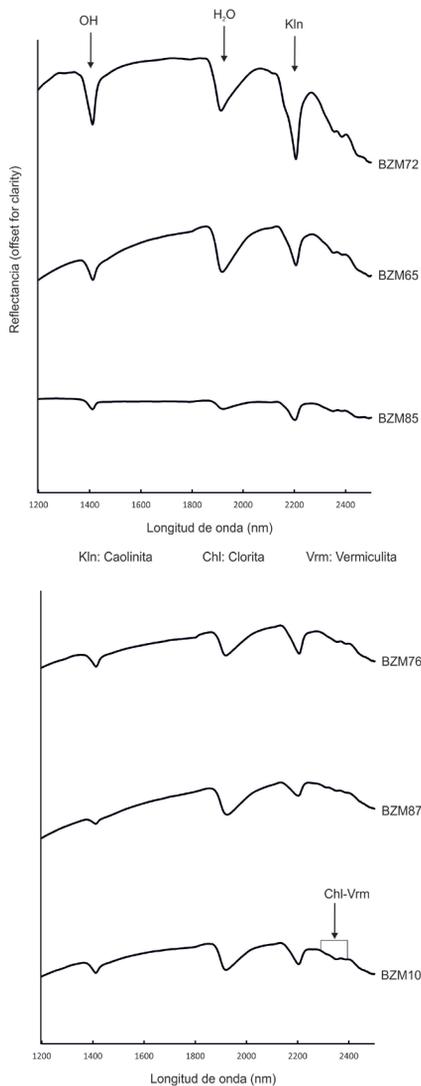


Figura 3. Rasgos de absorción desarrollados en el SWIR por muestras con diferente porcentaje mineral.

De los minerales mayoritarios presentes en las muestras analizadas, el contenido en caolinita, semicuantificado a partir de los datos de DRX, es el que exhibe una mejor correlación con los datos espectrales, ya que este mineral 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 de los rasgos espectrales en torno a longitudes de onda de 1400 y 2200 nm.

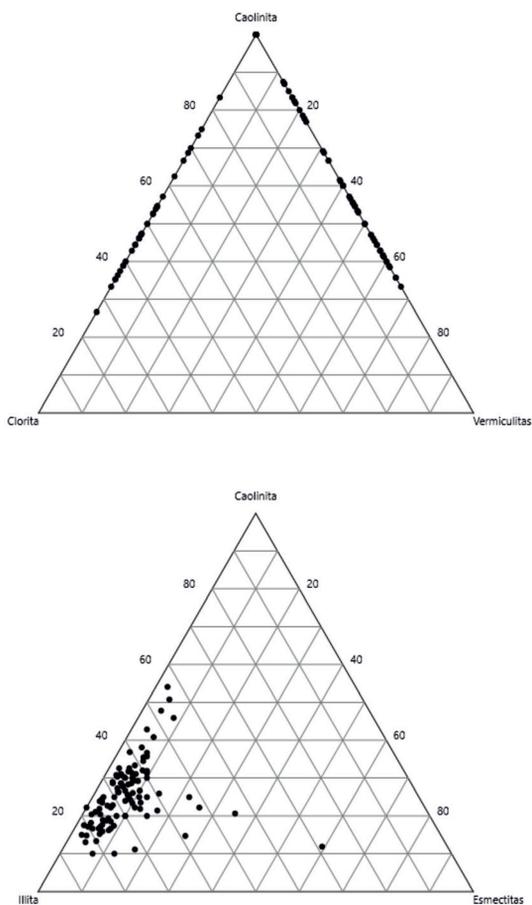


Figura 4. Porcentaje de la mineralogía de arcillas medido en DRX.

Por otro lado, el rasgo de absorción mostrado entre los 890-960 nm del VNIR revela la presencia de óxidos de Fe. En este caso, la goethita exhibe máximos de absorción entre 930-960 nm, y a 670 nm de longitud de onda, relacionados con transiciones electrónicas del ion Fe^{3+} (Figura 5). En hematites, en cambio, las absorciones que producen las transiciones electrónicas se ven desplazadas hacia longitudes de onda más bajas, debido a una menor energía de separación del campo cristalino (Burns, 1993). Paralelamente, existen otros rasgos de absorción relacionados con transiciones electrónicas de pares de electrones, que están definidos a 470 nm en la goethita y en 530 nm para hematites (Sherman y Waite, 1985; Scheinost et al., 1998). Todo esto supone que el cambio del centro de banda en posiciones

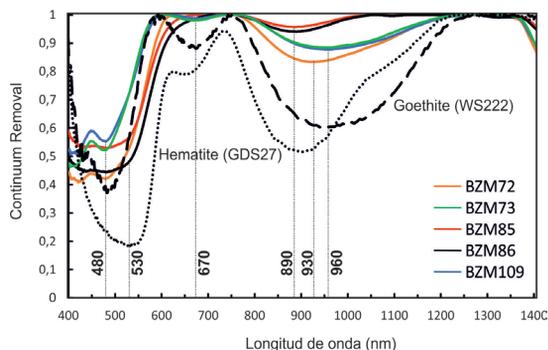


Figura 5. Espectros de reflectancia de diferentes muestras en el VNIR (BZM72-73-85-86-109) en relación a las curvas espectrales que desarrollan minerales puros de hematites y goethita. *Hematite (GDS27)* y *Goethite (WS222)* extraídos de la librería espectral del USGS (Kokaly et al., 2017).

entre 890-960 nm en las muestras analizadas explica la relación entre concentraciones variables de hematites/goethita. Así, se observa que en las muestras con centros de banda alrededor de 900 nm y a longitudes de onda más bajas (hasta los 880 nm) existe una concentración mayoritaria de hematites. Sin embargo, este dato no es suficiente, es necesario correlacionar la posición del centro de banda del rasgo de absorción entre 880-960 nm (BC) con algún otro parámetro geométrico de otras bandas del CR. El parámetro que mejor resultado ha mostrado ha sido la profundidad de absorción a 470 nm (D470) (Figura 6). La línea de tendencia de su gráfico de correlación bivalente presenta un valor $R^2=0,6528$ 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 una proporción mayoritaria de hematites frente a goethita. La mayor parte de las muestras analizadas que han desarrollado el rasgo de absorción a 670 nm están desplazadas hacia la

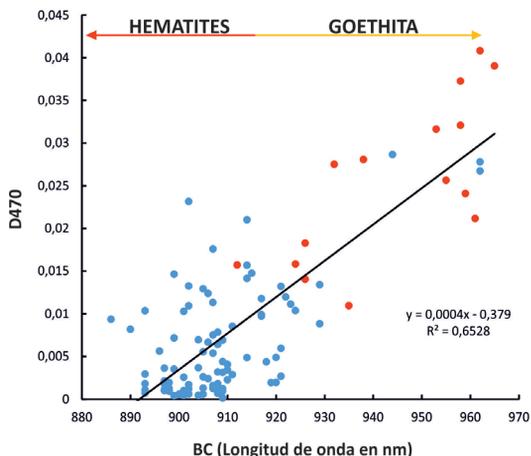


Figura 6. Medidas de correlación entre la posición del centro de banda entre 880-970 nm (BC) y la profundidad del rasgo de absorción alrededor de 470 nm (D470). Las muestras en rojo desarrollan rasgos de absorción a 670 nm.

derecha del gráfico, es decir, hacia posiciones del centro de banda de absorción a longitudes de onda entre 930-960 nm, lo que indica una mayor proporción de goethita en estas muestras.

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

La aplicación del método de la segunda derivada obtiene buenos resultados en la diferenciación de los dobletes de absorción a 1390 y 1415 nm, y a 2160 y 2210 nm (Figura 7). Los dos primeros rasgos de absorción son atribuidos a vibraciones $2\nu\text{Al}_2(\text{OH})$ de la caolinita y la banda de absorción relacionada con los modos de vibración $(\nu+\delta)\text{Al}_2\text{OH}$ se refleja en los rasgos de absorción de 2160 y alrededor de 2200 nm (Petit et al., 2004)

Tabla 1. Correlación entre la proporción de caolinita (Kln) y esmectitas (Sme) y la intensidad de los picos calculados en la segunda derivada a diferentes longitudes de onda en el SWIR (* la correlación es significativa al nivel bilateral 0,01).

	%Kln	%Sme	I1397	I1415	I1900	I2113	I2154	I2210
%Kln	1							
%Sme	0,067	1						
I1397	0,606*	-0,135	1					
I1415	0,607*	0,542*	0,399	1				
I1900	0,117	0,860*	-0,181	0,501*	1			
I2113	0,554*	0,13	0,339	0,783*	0,329	1		
I2154	0,654*	0,039	0,599*	0,784*	0,183	0,706*	1	
I2210	0,582*	0,171	0,415*	0,973*	0,408	0,792*	0,828*	1

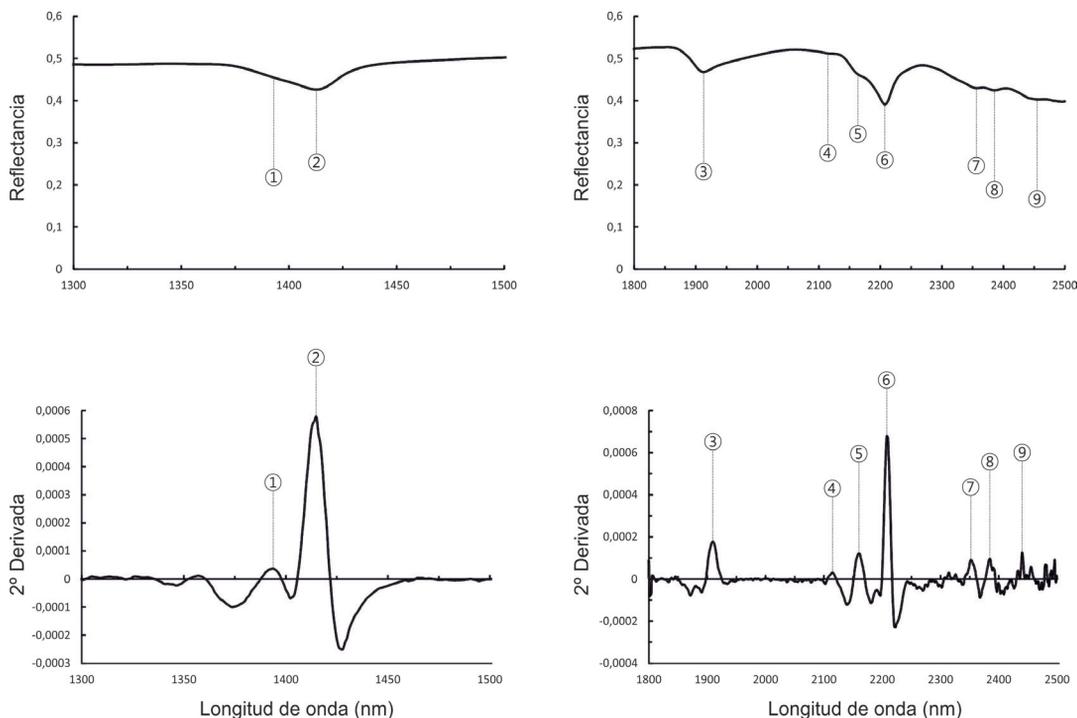


Figura 7. Curvas de reflectancia en espectros originales en zonas del SWIR y la transformación de los rasgos de absorción aplicando la segunda derivada.

(Figura 8). Las vibraciones entre los iones metálicos (Fe, Mg) con grupos OH se manifiesta en los picos de absorción en 2315 nm ($\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$) y a partir de 2340 ($\text{Mg}^{2+}\text{-OH}$) y 2350 nm ($\text{Fe}^{2+}\text{-OH}$) (Bishop et al., 2008).

La intensidad de los picos en la segunda derivada originados por la caolinita está relacionada con la proporción de caolinita obtenida mediante DRX (Tabla 1). Los datos estadísticos validan esta relación para el mineral caolinita, con una correlación positiva moderada (coeficientes de correlación $\sim 0,6$). El pico a 2113 nm es debido a la combinación de las vibraciones de estiramientos internos del grupo OH y vibraciones de red del enlace Si–O en la estructura de la caolinita (Petit et al., 1999). La relación entre la flexión de la molécula de agua (H–O–H) más la vibración de grupos O–H y el pico a 1900 nm es evidente al aumentar la proporción de esmectitas, debido a la alta proporción de moléculas de agua presentes en la capa interlamilar de su estructura. De todas formas, la proporción de esmectitas de las muestras es escasa y sólo en algunas de ellas se puede tomar en consideración para establecer correlaciones estadísticas.

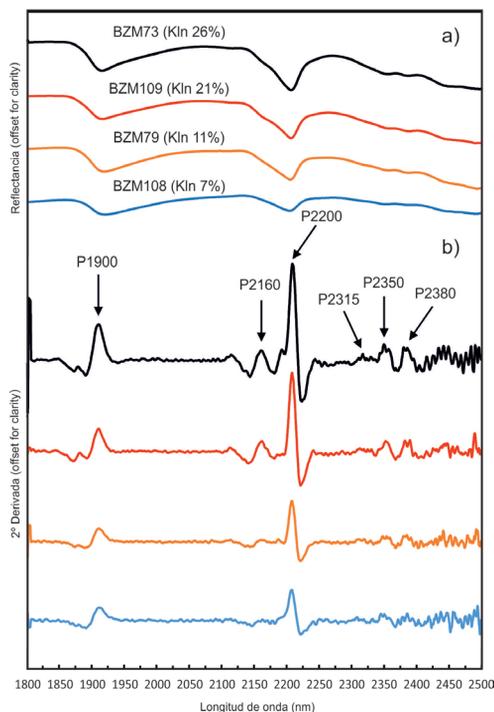


Figura 8. (a) Espectros de reflectancia medidos en el SWIR y su concentración de caolinita (Kln); (b) segunda derivada de las curvas espectrales en el SWIR.

5. Conclusiones

La evaluación de los parámetros espectrales a través de los dos métodos utilizados permite identificar la presencia de minerales de arcilla y de óxidos de Fe en mezclas complejas de minerales y su influencia con los rasgos de absorción a determinadas longitudes de onda. Se ha podido establecer una diferenciación relativa entre los distintos tipos de óxidos de Fe (hematites/goethita) a través de los parámetros geométricos medidos en los rasgos y bandas de absorción que desarrollan en el VNIR (profundidad del rasgo absorción y centro de banda de absorción). Así mismo, la aplicación del método de la segunda derivada permite normalizar los espectros y relacionar la intensidad con el contenido en los distintos minerales determinado a partir de DRX, cuya cuantificación del mineral caolinita ha validado los resultados obtenidos a través del análisis espectral. La información obtenida en este trabajo podrá ser utilizada en el análisis de imágenes de Teledetección como fundamento para la realización de una cartografía que muestre la presencia de arcillas y de óxidos de hierro, así como su validación.

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.

Referencias

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*, 59(2), 364-37. <https://doi.org/10.2136/sssaj1995.03615995005900020014x>

Ben-Dor, E. 2002. Quantitative remote sensing of soil properties. *Advances in Agronomy*, 75, 173-243. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(02\)75005-0](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(02)75005-0)

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, 35-54. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.03>

Brown, D.J., Shepherd, K.D., Walsh, M.G., Dewayne Mays, M., Reinsch, T.G. 2006. Global soil characterization with VNIR diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma*, 132, 273-290. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.04.025>

Burns, R.G. 1993. *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge: Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899>

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. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1981.0290211>

Clark, R.N., Roush, T.L. 1984. Reflectance spectroscopy: quantitative analysis techniques for remote sensing applications. *Journal of Geophysical Research*, 89, 6329-6340. <https://doi.org/10.1029/JB089iB07p06329>

Clark, R.N., King, T.V.V., Klejwa, M., Swayze, G., Vergo, N. 1990. High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *Journal of Geophysical Research*, 95, 12653-12680. <https://doi.org/10.1029/JB095iB08p12653>

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-Shah, T.H., Steven, M.D., Clark, J.A., 1990. High resolution derivative spectra in remote sensing. *Remote Sensing of Environment*, 33, 55-64. [https://doi.org/10.1016/0034-4257\(90\)90055-Q](https://doi.org/10.1016/0034-4257(90)90055-Q)

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. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.014>

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. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2018.05.028>

- González Menéndez, L., Heredia, N., Marcos, A. 2008. Mapa Geológico Digital continuo E. 1:50000, Zona Asturoccidental-Leonesa (Zona-1100). En: *GEODE. Mapa Geológico Digital continuo de España*, Cartografía del IGME.
- Kokaly, R.F., Clark, R.N., Swayze, G.A., Livo, K.E., Hoefen, T.M., Pearson, N.C., Wise, R.A., Benzel, W.M., Lowers, H.A., Driscoll, R.L. y Klein, A.J. 2017. USGS Spectral Library Version 7. *U.S. Geological Survey Data Series 1035*, 61pp. <https://doi.org/10.3133/ds1035>
- Martín Pozas, J.M. 1975. Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. En: *Difracción de muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer*, J.A. Saja, ed., I.C.E. Universidad de Valladolid.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C. 1997. X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. 2nd Edition, Oxford University Press, New York.
- 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.
- Petit, S., Madejová, J., Decarreau A., Martin F. 1999. Characterization of octahedral substitutions in kaolinites using near Infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 47, 103-108. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470111>
- Petit, S., Decarreau, A., Martin, F., Buchetet, R. 2004. Refined relationship between the position of the fundamental OH stretching and the first overtones for clays. *Phys. Chem. Minerals*, 31, 585-592. <https://doi.org/10.1007/s00269-004-0423-x>
- Riaza, A., García-Meléndez, E., Suárez, M., Hausold, A., Beisl, U., Van Der Werff, H., Pascual, L. 2004. Climate-dependent iron bearing morphological units around lake marshes (Tablas de Daimiel, Spain) using hyperspectral DAIS 7915 and ROSIS Spectrometer data. *Proceedings of SPIE - the international society for optical engineering*, 5239, 322-332. <https://doi.org/10.1117/12.511810>
- Scheinost, A.C., Chavernas, A., Barrón V., Torrent, J. 1998 Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils. *Clays and Clay Minerals*, 46, 528-536. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460506>
- Sherman, D.M., Waite, T.D., 1985. Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *American Mineralogist*, 70, 1262-1269.
- Stenberg, B., Viscarra Rossel, R.A., Mouazen, A.M., Wetterlind, J. 2010. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. *Advances in Agronomy*, 107, 163-215. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)07005-7](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)07005-7)
- Van der Meer, F. 2004. Analysis of spectral absorption features in hyperspectral imagery. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, 5, 55-68. <https://doi.org/10.1016/j.jag.2003.09.001>
- Villar Alonso, P., Portero Urroz, G., González Cuadra, P., García Crespo J., Nieto García, A.B., Rubio Pascual, F.J., Gómez Fernández, F., Jiménez Benayas, S. 2005. Mapa Geológico Digital continuo E. 1:50000, Zona Centroibérica. Dominio Ollo de Sapo (Zona-1300). En: *GEODE. Mapa Geológico Digital continuo de España*, Cartografía del IGME.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.07.004>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.01.025>
- Viscarra Rossel, R.A., Bui, E.N., de Caritat, P., McKenzie, N.J., 2010. Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible–near-infrared reflectance spectra, *J. Geophys. Res.*, 115, F04031. <https://doi.org/10.1029/2009JF001645>

