

FIJACION DE ELEMENTOS TRAZAS POR LA FRACCION ARCILLA EN SUELOS DE LA PROVINCIA DE SALAMANCA

A. GARCÍA SÁNCHEZ*

J. SAAVEDRA ALONSO*

RESUMEN.—Se hace un estudio en distintos tipos de suelos del sur de la provincia de Salamanca sobre la retención de elementos trazas por la fracción arcilla. Los resultados ponen de manifiesto que esta retención es alta para la mayoría de los elementos considerados. A lo largo del perfil la retención viene determinada por la mineralogía de dicha fracción.

SUMMARY.—A study of the fixation of trace elements in the clay fraction of several soil types of the Salamanca province is made in this paper. The results show that this fixation is high for most of the involved elements. The fixation is determined by the mineralogical composition of the clay fraction along the profile.

INTRODUCCION

El grado con que un mineral puede fijar un elemento traza depende de numerosos factores, tales como radio, carga, poder polarizante, número de coordinación, medio químico de formación, estructura del mineral, etc. Refiriéndose más concretamente a los minerales arcillosos, muchos autores han señalado la gran capacidad de retención de estos minerales, con respecto a tales elementos, BUTLER (1953), McLAUGHLIN (1957), DOBROVOL'SKIY (1960), TOOKER (1963), BORCHARDT y cols. (1971). También se considera que el factor determinante en el poder de fijación de la fracción arcilla de un suelo es la naturaleza mineralógica de ésta. Pero son muchos los mecanismos implicados en la sorción de los microelementos por las arcillas. Principalmente se consideran: la sustitución isomórfica por otro elemento mayor de parecidas constantes cristaloquímicas en coordinación octaédrica, la retención interlaminar como cationes de cambio, la absorción superficial y la oclusión formando parte de los geles de óxidos e hidróxidos presentes en las arcillas, principalmente de hierro y manganeso.

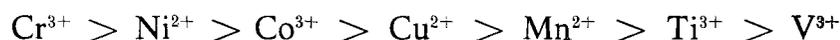
* Centro de Edafología del C.S.I.C. de Salamanca. Departamento de Mineralogía, Universidad de Salamanca.

Con respecto al primer punto las sustituciones isomórficas son más comunes para los minerales del grupo de la montmorillonita que los del caolín, ROLFE y cols. (1960). Las sustituciones isomórficas del Al en coordinación octaédrica por otros cationes tales como Fe^{+++} , Fe^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} , etc., y del Si por Al en coordinación tetraédrica, originan un exceso de carga negativa en la red que determina la capacidad de cambio del mineral, ROSS y HENDRICKS (1945). Esta capacidad de cambio también es mayor para la montmorillonita que para la caolinita, HAWKES y WEBB (1962). Para MITCHELL (1959) es la capacidad de cambio el factor primordial en la retención de los microelementos por las arcillas. ELGABALY (1950), NELSON y MELSTED (1955), BANERJEE y cols. (1953), HATHAWAY (1956), HODSON y TILLER (1960), HODSON (1960), etc., consideran dos formas de retención, una no cambiante, por introducción del catión en la red en coordinación octaédrica y otra cambiante por retención más débil. HODSON (1963) piensa que es la absorción superficial, externa al mineral, el principal factor implicado en la fijación de elementos trazas. MENZEL y JACSON (1950) sugieren lo mismo, únicamente para el Cu^{++} . La meteorización química provoca defectos estructurales en las superficies basales externas favoreciendo su capacidad de absorción. Parece ser que este fenómeno es más acentuado en la caolinita que en la montmorillonita.

GONZÁLEZ GARCÍA y GARCÍA GÓMEZ (1964), concretamente para el cobalto, indican que la mayor proporción se encuentra formando parte los geles de óxidos e hidróxidos presentes en las arcillas. También hay que considerar en este fenómeno las ideas de DE VORE (1955) sobre la oclusión de los microelementos en los defectos estructurales de la red. Para un mineral arcilloso determinado, son las propiedades químicas del catión implicado en el fenómeno las que determinan su mayor o menor retención. Para los alcalinos y alcalinotérreos es la energía de hidratación del ión la que determina su selectiva retención como catión de cambio. Baja energía de hidratación conduce a una mayor fijación, SAWHNEY (1972).

Para los elementos de transición (1.ª serie), BURNS (1970), aplica la teoría del campo cristalino a los fenómenos de retención de estos metales en las redes cristalinas en aquellas posiciones con coordinación octaédrica. Considera la energía de activación del campo cristalino, originada por el desdoblamiento de los orbitales 3d, en dos estados, uno de triple degeneración (t_{2g}) y otro de doble degeneración (e_g), debido a la acción de un campo eléctrico octaédrico. La fijación de un metal de transición, retenido en la red del mineral arcilloso en coordinación octaédrica, dependerá de la facilidad con que una molécula de agua (o cualquier otro anión en disolución) pueda aproximarse al catión, para formar un complejo de número de coordinación siete. Esta facilidad será mayor si cualquiera de los tres orbitales t_{2g} , de más baja energía que los e_g , y en dirección de las diagonales de los ejes cristalográficos

ficos está vacío. También lo es si las diferencias de energías de activación entre la coordinación 6 y la coordinación 7 (octaedro y bipirámide pentagonal) son mínimas. Considerando las energías de activación para estas dos coordinaciones y para los dos tipos de campos, fuerte y débil, dadas por BASSOLO y PEARSON (1958), se deduce la siguiente secuencia de retención (resistencia a la hidrólisis):



En este trabajo se estudia la acumulación y distribución a lo largo del perfil en la fracción arcilla de varios elementos trazas, en diversos suelos de la provincia de Salamanca.

Además de todas las consideraciones anteriores se tienen en cuenta los factores edáficos principalmente. Se han elegido suelos de distintos tipos y con diferentes condiciones de formación. Los datos utilizados que no pertenecen estrictamente a la fracción arcilla figuran en el trabajo de GARCÍA SÁNCHEZ (Tesis doctoral, en preparación).

TECNICAS DE ESTUDIO

Las muestras de suelos se desecaron al aire y se tamizaron a tamaño de grano menor de 2 mm.

Para la obtención del porcentaje de fracción menor de 2 micras, se utilizó el método de la pipeta, utilizando como dispersante mezcla de polimetafosfato sódico y carbonato sódico.

En la extracción de la fracción arcilla se trató previamente la muestra con agua oxigenada, para la eliminación de materia orgánica, en tratamientos sucesivos. Posteriormente se realizó la extracción por agitación de suspensiones al 50 % en agua, con amoníaco como agente dispersante. Se dejó sedimentar durante ocho horas y se sifonó hasta una profundidad de 10 cm., desecando finalmente a 60°C.

Los análisis químicos de los elementos trazas en esta fracción, se realizaron siguiendo el método de SAAVEDRA y GARCÍA SÁNCHEZ (1972).

Por difracción de Rayos X se obtuvieron los siguientes diagramas:

- a) de polvo, de la fracción arcilla obtenida como se citó anteriormente y molida a tamaño de grano inferior a 50 micras.
- b) de agregados orientados, por evaporación a sequedad a 60°C de suspensiones al 2 %.
- c) de agregados orientados tratados con glicerol.

Los resultados obtenidos figuran en las tablas 1 y 2.

Las arcillas detectadas se presentan en orden decreciente de abundancia. Esta concentración relativa se ha obtenido considerando las áreas de los picos de difracción corregidas mediante la utilización de algunos factores (SCHULTZ, 1964). También se obtuvieron las curvas de análisis térmico diferencial para las muestras que se estimó conveniente.

CARACTERISTICAS DE LOS SUELOS UTILIZADOS

Para este estudio se han elegido nueve perfiles, todos ellos desarrollados sobre diversos tipos de rocas del basamento antemesozoico de la provincia de Salamanca. Su descripción, características físicas y químicas y clasificación se detallan en el trabajo antes citado de GARCÍA SÁNCHEZ. Únicamente se aludirán aquí a algunas de sus características más relacionadas con los fines de este trabajo.

Los perfiles n.º 1, 2, 3 y 4 están desarrollados sobre granitos. Todos ellos en zona llana o en vaguada. La topografía es la que condiciona principalmente su tipología. Aunque no pueden considerarse estrictamente como suelos gley, es común para todos ellos, el presentar un drenaje muy dificultoso, depósitos de reducción y en la fracción arcilla minerales del grupo de la montmorillonita (en este punto son los únicos desarrollados sobre granitos de la región con este mineral). Pueden considerarse como tierras pardas gleyzadas. Es de señalar también que para un perfil determinado, la mayor abundancia de la montmorillonita está en profundidad.

El perfil n.º 5, corresponde a un suelo desarrollado sobre un granito más cálcico que los correspondientes a los demás suelos utilizados en este estudio (SAAVEDRA y GARCÍA SÁNCHEZ, 1973). La topografía es mucho más accidentada que en los casos anteriores (pendiente del 15 %). Es un suelo muy poco evolucionado. En su fracción arcilla sólo se han detectado ilita y clorita y/o vermiculita. Se le puede considerar como ranker subhúmedo.

Los perfiles n.º 6 y 7, presentan una tendencia hacia la podsolización. Su tipo de humus es moder, tienen gran acidez, y la fracción de ácidos fúlvicos es importante, condicionando la génesis de arcillas de forma distinta a los demás (GARCÍA SÁNCHEZ y cols. 1973). La característica más importante de su fracción arcilla es la presencia de gibsita, cuya concentración aumenta con la profundidad, en estos perfiles.

El perfil n.º 8 está desarrollado sobre cornubianitas. Aquí el clima es mucho más cálido que en los restantes. Su desarrollo es muy potente (4 ó 5 metros de profundidad) y el arrastre es evidente, por lo que se le puede considerar como vega parda.

Finalmente el perfil n.º 9, corresponde a un suelo desarrollado sobre pizarras, en una zona de topografía suave, sin posibilidad de arrastre de otros materiales litológicos distintos. Es un suelo delgado (profundidad inferior a 1 metro). Gran parte de su mineralogía arcillosa es heredada. Su tipología es: tierra parda meridional.

INTERPRETACION Y DISCUSION

Para la interpretación de los datos de los análisis químicos de las fracciones granulométricas de un suelo se han propuesto varios coeficientes o índices de concentración y distribución. Por ejemplo, CONNOR y cols. (1956), proponen el cociente entre la concentración de un elemento dado en la fracción arcilla del horizonte A o B por la concentración de ese elemento en el horizonte C (en todo él). Puesto que las variaciones edáficas ocurren a partir del horizonte C (éste es únicamente una meteorización físico-química de la roca madre) parece ser que este coeficiente será un índice solamente parcial de la meteorización y formación del suelo. SHORT (1961) propone como índice de concentración la relación entre la concentración de un elemento en una fracción granulométrica de un determinado horizonte, por la concentración en el suelo total para ese horizonte. Puesto que no considera el porcentaje de fracción arcilla en el horizonte, ni la contribución de dicha fracción a la concentración del elemento en la muestra total del horizonte, en este trabajo utilizaremos el siguiente índice de acumulación:

$$\frac{(X)_{AH}}{(X)_H - \% A_H \cdot (X)_{AH}}$$

$(X)_{AH}$: concentración del elemento X en la fracción arcilla de un determinado horizonte H.

$(X)_H$: concentración del elemento X en el horizonte H.

$\% A_H$: porcentaje de arcilla en el horizonte H.

Este índice tiene un poder dispersivo mucho mayor que los anteriores, acusándose más fuertemente cualquier enriquecimiento o empobrecimiento de un elemento en esta fracción arcilla.

Los índices de acumulación obtenidos según este procedimiento, se presentan en la tabla 3.

En dicha tabla se observa que el conjunto de valores del índice de acu-

mulación en la fracción menor de 2 micras (en cuyo fenómeno están implicados todos los procesos de la meteorización, geoquímicos y edáficos) indican una acumulación más o menos acentuada de todos los elementos en dicha fracción, exceptuando vanadio y fósforo.

También se deduce el siguiente orden de retención por las arcillas, de mayor a menor:



No concuerda en nada con lo propuesto por MITCHELL (1959), pero sí perfectamente en lo que se refiere a los elementos de transición, con las deducciones teóricas de BURNS (1970), utilizando como base las energías de activación del campo cristalino.

De una forma general se advierte que el índice de acumulación crece con la profundidad, presentando un valor máximo en el horizonte inferior, roca meteorizada (arenización), donde al parecer los procesos edáficos no han actuado, al menos intensamente. En este horizonte la capacidad receptiva para con los elementos traza parece ser exclusiva de la fracción arcilla. Esta es prácticamente la única fracción del horizonte, de neoformación, puesto que los porcentajes de fracción orgánica son despreciables y los demás minerales son los mismos de la roca madre ligeramente meteorizados. Parece ser que están implicados en el fenómeno dos mecanismos: o bien son lixiviados de horizontes superiores, o son liberados de los minerales primarios en los procesos iniciales de meteorización, lo que supone una gran movilidad, puesta ya de manifiesto en diversos trabajos de alteración experimental, GOÑI (1964), etcétera, debida a su débil retención como elementos fisurales.

Los elementos P y V, de potencial químico elevado, tienen gran facilidad para formar aniones complejos solubles. Su movilidad en los procesos geoquímicos exógenos, es en general, elevada. De aquí que no presenten una tendencia a la acumulación en la fracción arcilla de estos suelos, producto final de la meteorización. Para el fósforo hay que considerar también su acumulación tan acusada por las plantas. Aunque todos los suelos estudiados son predominantemente naturales, en general, es manifiesta la acción del pastoreo y desforestación, por lo que el proceso del fósforo es irreversible, con su empobrecimiento paulatino en los perfiles. En algunos suelos hay una acumulación en superficie, probablemente debido a la acumulación de restos vegetales.

El manganeso presenta un carácter muy complejo, debido a su gran facilidad de oxidación y reducción en los suelos. En un medio reductor se encuentra como Mn^{++} , con un comportamiento semejante a los demás elementos divalentes de transición. Su movilidad en este caso es más grande que

en medio oxidante, donde precipita como dióxido de manganeso muy poco soluble.

Considerando separadamente los suelos, agrupados según las características de la roca madre y demás factores edafológicos de formación, encontramos que estos últimos tienen una participación muy importante en los procesos de acumulación por la fracción arcilla.

Los perfiles n.º 1, 2, 3 y 4 desarrollados sobre granitos, y como se indicó anteriormente, con un carácter gleyzado, y presencia de minerales arcillosos del grupo de la montmorillonita. El porcentaje de arcilla total, el de montmorillonita y los índices de acumulación, todos ellos crecen con la profundidad, presentando los máximos valores en los horizontes de gleyzación. Parece ser que esta acumulación de elementos en estos tipos de suelos, viene condicionada principalmente por la montmorillonita, con su mayor capacidad de cambio de cationes y su facilidad para el isomorfismo, así como también por el drenaje restringido y ambiente reductor en algunos casos, que disminuyen la movilidad de estos iones. Para el vanadio, en general no se observa acumulación como se dijo anteriormente de forma general, pero sí se advierte un ligero incremento en profundidad, debida probablemente al carácter reductor que permitiría las sustituciones isomórficas de V^{3+} , en coordinación octaédrica. En los casos de ambiente oxidante cabría esperar una mayor movilidad de V^{4+} y V^{5+} o incluso de aniones complejos. Un punto de interés es el fósforo. En el perfil n.º 4, hay un descenso de su concentración con la profundidad. Como tampoco se aprecia acumulación en el mismo perfil parece clara la acción antropológica, talas de bosques y posterior dedicación al pastoreo, lo que acarrea una pérdida constante de este elemento en el suelo.

Los perfiles n.º 6 y 7 también desarrollados sobre granitos, tienen como característica primordial su tendencia hacia la podsolización (criptopodsos). La naturaleza de la roca madre, granito leucocrático de grano fino y tendencia alcalina, su pluviosidad abundante y su topografía accidentada condicionan un proceso edáfico muy distinto al anterior, con la génesis de gibsitita como mineral arcilloso más característico. En ellos el porcentaje de gibsitita crece con la profundidad, por el contrario el porcentaje global de arcillas así como el de illita y clorita y/o vermiculita desciende. Como los índices de acumulación en general aumentan hacia la superficie parece ser que son estos últimos minerales citados, los implicados principalmente en la retención de los microelementos. Encontramos una cita bibliográfica, MUÑOZ TABOADELLA y RAMÍREZ MUÑOZ (1953), que indica una concentración alta de Zn en gibsitita; sin embargo, en el perfil n.º 6, claramente se observa la disminución del índice de acumulación del Zn con el aumento del porcentaje de gibsitita; en el perfil n.º 7 no se aprecia variación notable para el índice del Zn. De todas

formas en estos suelos (criptopodsólicos) probablemente es la materia orgánica (fracción fúlvica) la que debe condicionar sobre todo la dinámica de los elementos trazas en el perfil.

El perfil n.º 5 también desarrollado sobre granitos, está poco evolucionado (ranker), las variaciones en los índices de acumulación son pequeñas, siendo de resaltar únicamente cierta acumulación en el horizonte intermedio, (B), correspondiendo también a una mayor proporción en fracción arcilla.

En el perfil n.º 8 (vega parda) con la presencia de montmorillonita, además creciente en profundidad, se pone de manifiesto un aumento de los índices de acumulación paralelamente a ella. En este perfil se observa una acumulación de fósforo en superficie, debida claramente a la acumulación de restos vegetales, dado que en este caso (monte bajo, jaras) la acción antropológica es muy escasa.

Finalmente en el perfil n.º 9, desarrollado sobre pizarras, delgado y poco evolucionado, los minerales arcillosos son principalmente heredados y la influencia edáfica en la distribución de los elementos trazas es muy pequeña. Cabe destacar cierta acumulación en el horizonte intermedio. Es el único perfil de los estudiados que presenta alguna acumulación de vanadio en la fracción arcilla. Estas pizarras, material originario de perfil, son ricas en materia orgánica. La gran afinidad geoquímica del vanadio por la materia orgánica, SZALAY and SZILAGYI (1966), y el carácter heredado de la fracción arcilla de este perfil pueden ser la causa de su acumulación.

CONCLUSIONES

En general, considerando los diversos tipos de suelos estudiados, se aprecia en todos ellos una acumulación en la fracción arcilla de los distintos horizontes del perfil, de los elementos trazas considerados, con la excepción de vanadio y fósforo. La secuencia de retención observada parece concordar perfectamente con las ideas de BURNS sobre la resistencia a la hidrólisis de los elementos de transición presentes en los silicatos. También se advierte en la mayoría de los suelos un aumento de la acumulación en la fracción arcilla con la profundidad, que en general se debe a las arcillas del tipo montmorillonita cuyo porcentaje, cuando está presente en el perfil, crece también con la profundidad.

Este fenómeno está emparejado igualmente con los drenajes impedidos y ambiente reductor (suelos gleyzados). Por el contrario, en los perfiles con tendencia a la podsolización la acumulación se presenta hacia la superficie, inversamente a como lo hace el porcentaje de gibsita, presente en este tipo de suelos.

Perfil	Profundidad cm.	Cu	Pb	Zn	MnO	Co	Ni	V	P ₂ O ₅
1	0-30	11,3	31	78	680	5,0	68	50	900
	30-85	14,0	42	100	860	7,2	85	85	760
	85	15,3	40	115	520	6,5	80	80	600
2	0-10	20,0	22	100	495	3,5	42	105	2000
	10-60	18,5	26	104	910	12,8	58	90	2500
	60	17,4	31	106	390	9,6	30	80	1800
3	0-15	13,5	19	76	230	6,0	80	100	380
	15-70	20,3	24	122	450	7,2	72	85	300
	70	21,2	23	100	340	6,8	65	75	300
4	0-10	12,9	28	88	550	6,7	30	80	400
	10-60	18,5	31	163	1053	5,8	60	85	320
	60	24,2	37	119	380	16,6	42	100	200
5	0-40	19,3	44	161	2260	6,7	85	75	1200
	10-40	18,5	38	170	1750	7,7	80	80	1000
	40	16,3	20	160	1400	8,0	76	100	880
6	0-50	26,0	45	330	400	12,0	50	75	2000
	50-75	25,0	42	350	400	14,0	40	70	1800
	75	20,5	40	374	416	10,1	45	70	2000
7	0-40	14,6	42	116	1230	5,5	75	70	2800
	40-56	12,1	41	110	660	5,8	68	70	1200
	65	8,0	46	50	330	8,8	56	80	2800
8	0-40	40,8	28	200	2400	8,5	92	155	800
	40-200	51,0	26	231	1426	23,3	98	160	920
9	0-15	40,8	44	180	2560	6,7	110	200	3200
	15-35	37,5	39	168	1033	8,0	105	140	900
	35	35,7	42	168	1160	18,0	105	140	800

TABLA 1

*Concentración de elementos trazas en la fracción arcilla
(expresada en p.p.m.)*

Perfil	Profundidad cm.	% Arcilla	Minerales arcillosos encontrados			
1	0-30	8,5	M.	I.	K.	
	30-85	10,6	M.	I.	K.	
	85	15,7	M.	K.	I.	
2	0-10	13,0	I.	K.	M.	
	10-60	15,7	I.	K.	M.	
	60	25,6	I.	K.	M.	
3	0-15	13,0	K.	M.	CV.	I.
	15-70	12,5	K.	M.	CV.	I.
	70	23,6	M.	K.	I.	CV.
4	0-10	11,2	M.	K.	I.	
	10-60	12,8	M.	K.	I.	G.
	60	14,4	M.	K.	I.	G.
5	0-10	9,7	I.	CV.	K.	
	10-40	10,8	I.	K.	CV.	
	40	8,8	I.	K.	CV.	
6	0-50	7,3	I.	K.	CV.	G.
	50-75	10,0	G.	K.	I.	CV.
	75	6,0	G.	K.		
7	0-40	14,3	I.	K.	G.	
	40-65	11,8	K.	G.	I.	
	65	6,0	G.	K.	I.	
8	0-40	16,7	M.	K.	I.	
	40-200	20,1	M.	K.	I.	
9	0-15	13,2	I.	K.	CV.	M.
	15-35	14,1	I.	K.	CV.	M.
	35	14,0	I.	K.	M.	CV.

I. = illita
 K. = caolín
 M. = montmorillonita
 CV. = clorita y/o vermiculita
 G. = gibsitita

TABLA 2

Porcentaje de fracción arcilla y minerales de dicha fracción en orden decreciente de abundancia

Perfil	Profundidad cm.	Cu	Pb	Zn	MnO	Co	Ni	V	P ₂ O ₅
1	0-30	1,5	4,2	1,2	1,2	3,1	7,4	1,6	1,2
	30-85	2,8	5,5	1,8	2,0	4,1	24,3	1,2	2,3
	85	3,1	7,0	1,4	1,6	3,3	16,6	1,3	0,8
2	0-10	1,3	1,4	1,1	1,1	6,3	20,6	1,0	1,6
	10-60	1,7	2,6	1,3	2,5	8,5	65,0	1,2	1,6
	60	2,6	15,0	1,8	1,5	24,0	90,0	2,0	2,4
3	0-15	1,8	1,6	1,2	3,2	1,6	22,2	1,0	1,0
	15-70	1,5	2,6	1,4	1,8	2,7	36,0	1,5	0,8
	70	3,0	5,0	2,1	1,5	2,1	98,5	1,5	0,7
4	0-10	1,2	1,6	1,2	1,6	8,9	56,0	0,9	1,1
	10-60	1,0	1,9	4,1	2,5	4,6	45,5	1,5	0,6
	60	1,8	6,5	1,5	0,8	14,9	93,3	2,0	0,3
5	0-10	3,7	2,8	2,6	3,9	7,8	17,8	0,9	0,8
	10-40	3,7	4,8	3,8	8,2	4,6	33,9	1,3	1,0
	40	3,6	3,2	3,2	4,2	6,1	18,8	1,7	0,8
6	0-50	4,7	1,8	7,6	2,3	10,6	5,3	1,8	1,2
	50-75	7,1	7,2	5,3	6,6	12,7	5,0	1,3	2,9
	75	2,8	4,1	3,1	1,5	10,0	3,9	1,7	1,3
7	0-40	2,9	2,3	1,7	1,9	7,6	32,8	1,1	4,6
	40-65	2,2	2,4	1,7	3,0	4,4	17,1	1,2	2,6
	65	3,0	6,3	1,1	3,4	3,5	7,3	1,4	4,4
8	0-40	2,1	2,1	2,6	3,0	14,6	10,6	1,3	4,8
	40-200	2,7	5,4	4,9	2,8	28,4	75,3	1,4	2,2
9	0-15	4,3	13,8	2,2	5,5	10,8	20,1	5,9	4,7
	15-35	5,1	8,6	2,5	6,7	4,3	52,5	4,0	1,6
	35	4,7	6,8	2,4	5,5	12,2	35,0	3,6	1,6

TABLA 3

Indices de acumulación en fracción arcilla

BIBLIOGRAFIA

- BANERJEE, D. K.; BRAY, R. H. and MELSTED, S. W. (1953): *Some aspects of the chemistry of cobalt in soils*. Soil Sci., 75, 421-431.
- BASOLO, F. and PEARSON, R. G. (1958): *Mechanisms of Inorganic Reactions*. J. Wiley and Sons, New York.
- BORCHARDT, G. A.; HARWARD, M. E. and KNOX, E. G. (1971): *Trace element concentration in amorphous clays of volcanic ash soils in Oregon*. Clays and Clay Miner., 19, 375-382.
- BURNS, R. G. (1970): *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge University Press. Cambridge.
- BUTLER, J. R. (1953): *The geochemistry and mineralogy of rock weathering. I. The Lizard area, Cornwall*. Geochim. Cosmochim. Acta, 4, 157-163.
- CONNOR, J.; SHIMP, N. F. and TEDROW, J. C. F. (1957): *A spectrographic study of the distribution of trace elements in some podzolic soils*. Jour. Soil Sci., 83, 65-73.
- DE VORE, G. W. (1955): *The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements*. J. of Geol., 63, 159-190.
- DOBROVOL'SKIY, V. V. (1960): *Microelements in several soils and soil-forming parent materials of Kazakhstan*. Soviet Soil Sci., V, 120-127.
- ELGABALY, M. M. (1950): *Mechanism of zinc fixation by colloidal clays and related minerals*. Soil Sci., 69, 167-173.
- GARCÍA SÁNCHEZ, A.; SAAVEDRA ALONSO, J. y SÁNCHEZ CAMAZANO, M. (1973): *Génesis de la gibsita en suelos sobre granitos del Sistema Central, España*. Agrochimica (en prensa).
- GONZÁLEZ GARCÍA, F. y GARCÍA GÓMEZ, A. M. (1964): *Geoquímica del cobalto en los suelos de Andalucía Occidental. IV. Formas de cobalto y el de hierro, arcilla y manganeso*. An. Edaf. y Agrobiol., XXIII, 563-572.
- GOÑI, J. (1966): *Contribution a l'étude de la localisation et de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques*. Memoires du B.R.G.M., n.º 45, 68 pp.
- HATHAWAY, J. C. (1956): *Mixed-Layered Structures in Vanadium Clays*. Clays and Clay Miner. Proc. 4 Nat. Conf., 456-460.
- HAWKES, H. E. and WEBB, J. S. (1962): *Geochemistry in mineral exploration*. Harper & Row, New York.
- HODSON, J. F. (1963): *Chemistry of the micronutrient elements in soils*. Advan. in Agron., 15, 119-156.
- HODSON, J. F. and TILLER, K. G. (1960): *The location of bound cobalt on 2:1 layer silicates*. Clays and Clay Miner. Proc., 9 Nat. Conf., 404-411.
- MCLAUGHLIN, R. J. W. (1957): *Element partition in a Kaolinitic Clay*. Clay Min. Bull., 3, 184-188.
- MENZEL, R. G. and JACKSON, M. L. (1950): *Mechanism of sorption of hydroxy Cupric Ion by Clays*. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 15, 122-124.
- MITCHELL, R. L. (1959): *The geochemical and pedological distribution of trace elements in soils*. Pontificiae Academiae Scientiarum Scripta Varia, 14, 39-69.
- MUÑOZ TABOADELLA, M. y RAMÍREZ MUÑOZ, J. (1953): *Contribución al estudio de algunos elementos trazas en varios materiales arcillosos españoles*. An. Edaf. y Agrobiol., XII, 231-236.

- NELSON, J. L. and MELSTED, S. W. (1955): *The chemistry of zinc added to soils and clays*. Soil. Sci. Soc. Am. Proc., 19, 439-443.
- ROLFE, B. N.; MILLER, R. F. and MCQUEEN, I. S. (1960): *Dispersion Characteristics of Montmorillonite, Kaolinite and Illite Clays in Waters of Varying Quality, and Their Control with Phosphate Dispersants*. Geol. Surv. Prof. Paper, 334-G, 273 pp.
- ROSS, C. S. and HENDRICKS, S. B. (1945): *Minerals of the montmorillonite group. Their origin and relation to soils and clays*. Geol. Surv. Prof. Paper, 205-B, 79 pp.
- SAAVEDRA ALONSO, J. y GARCÍA SÁNCHEZ, A. (1972): *Método rápido de determinación de elementos mayores, menores y trazas en rocas y suelos*. An. Edaf. y Agrobiol., XXXI, 649-672.
- (1973): *Estudio geoquímico de algunos granitos de la provincia de Salamanca*. Bol. Geol. y Min. (en prensa).
- SAWHNEY, B. L. (1972): *Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review*. Clays and Clay Miner., 20, 93-100.
- SHORT, N. M. (1961): *Geochemical variations in four residual soils*. J. of Geol., 69, 534-571.
- SCHULTZ, L. G. (1964): *Quantitative Interpretation of mineralogical composition from X-ray and Chemical Data for the Pierre Shale*. Geol. Surv. Prof. Paper, 391-C, 31 pp.
- SZALAY, A. and SZILAGYI, M. (1966): *The association of vanadium with humic acid*. Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 1-6.
- TOOKER, E. W. (1963): *Altered Wallrocks in the Central Part of the Front Range Mineral Belt Gilpin and Clear Creck Countier, Colorado*. Geol. Surv. Prof. Paper, 439, 102 pp.