

Elementos traza en el cuarzo de la arena fina de Orthents de Sierra Nevada (España)

Trace elements in quartz in the fine sand of Orthents from Sierra Nevada (Spain)

J.M. Martín-García ⁽¹⁾, R. Delgado ⁽²⁾, G. Delgado ⁽²⁾, R. Márquez ⁽²⁾, J. Calero ⁽¹⁾, V. Aranda ⁽¹⁾, M. Sánchez-Marañón ⁽²⁾ e I. Abad ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Campus Las Lagunillas, 23071 Jaén. jmmartin@ujaen.es

⁽²⁾ Departamento de Edafología y Química Agrícola, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Campus Cartuja, 18071 Granada.

ABSTRACT

The trace elements of the quartz mineral, in the fine sand fraction (50 - 250 μm) from two Orthent soils from Sierra Nevada have been studied. Fe³⁺ is the most abundant trace element, followed by Al³⁺, and K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mn⁴⁺, Mg²⁺ and Ti⁴⁺ in smaller quantities. The heteroelectric substitution in the Si⁴⁺ tetrahedra by Fe³⁺ and Al³⁺ has been evidenced, generating a deficit of positive charge which is compensated by the entrance in the crystalline network of K⁺, Ca²⁺, Na⁺ and Mg²⁺. These substitutions are more abundant in the edges of the grains than in the centres of the same ones; from what a decisive paper of the soil solution in the mobility of these elements is postulated. We propose a process of alteration of the quartz in the soil environment.

Key words: trace elements, quartz, fine sand, soil solution, Orthents, mineral alteration.

Geogaceta, 44 (2008), 227-230

ISSN: 0213683X

Introducción

El cuarzo es un importante constituyente de la mayoría de los suelos y se concentra en las fracciones arena y limo por herencia, es decir, como un constituyente clásico que procede de la roca madre por disgregación física (fragmentación) o liberación por disolución (caso de las rocas carbonatadas), o bien aportado exógenamente por eolismo (Delgado *et al.*, 2003). También han sido descritos cuarzoes neoformados.

Es uno de los minerales más estables del medio edáfico, viéndose afectada su estabilidad por la presencia de materia orgánica, el tamaño de grano, pátinas de óxidos y silicatos, y la dinámica de la solución del suelo (Drees *et al.*, 1989). Tradicionalmente se ha relacionado su alteración en el suelo tanto con el tipo de clima (máxima en ambientes tropicales) como con un tiempo prolongado de meteorización; habiéndose descrito por esto último formas de disolución avanzada en cuarzoes en climas templados (White, 1981; Howard *et al.*, 1995). Sin embargo, en un reciente trabajo de nuestro grupo de investigación (Martín-García *et al.*, 2004) se han mostrado cuarzoes física y químicamente alterados en suelos jóvenes de climas templados montañosos con escaso tiempo de meteorización.

La fórmula química del cuarzo es SiO₂, siendo uno de los minerales con la composición más pura de la naturaleza. A pesar de ello presenta elementos traza, los cuales: 1) reemplazan al Si⁴⁺ en el centro del tetraedro (principalmente Al³⁺, aunque también Fe³⁺, Ti⁴⁺, Ge⁴⁺, P⁵⁺; Drees *et al.*, 1989; Götze *et al.*, 2001), generando en ocasiones un déficit o exceso de carga positiva; 2) entran en canales intersticiales que discurren paralelamente al eje *c* cristalográfico (Na⁺, K⁺, H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Li⁺) y ayudan al balance de cargas (Smith y Steele, 1984; Drees *et al.*, 1989; Müller *et al.*, 2003); o 3) están presentes en forma sólida (óxidos presentes en fisuras sub-microscópicas, como componentes de cristales minerales de pequeño tamaño embebidos durante la cristalización del cuarzo, ...) o en forma líquida como inclusión de fluidos. La presencia de estos elementos traza en el cuarzo, proporciona informaciones muy valiosas sobre la génesis de éste (Götze *et al.*, 2004). Así, por ejemplo, Monecke *et al.* (2002) distingue los cuarzoes hidrotermales de los metamórficos por la mayor abundancia de elementos traza en los primeros.

El objetivo del presente trabajo es analizar elementos traza presentes en los granos de cuarzo de la fracción arena fina de horizontes de dos suelos jóvenes de Sierra Nevada y su relación con la solución del suelo, lo que nos permitirá proponer tanto

los mecanismos de sustitución de elementos químicos en la red cristalina como la evolución de este mineral en el medio edáfico.

Material

Se ha seleccionado la arena fina (50 - 250 μm) de horizontes Ah y C de dos suelos de escaso desarrollo de Sierra Nevada (Fig. 1): un Typic Xerorthent (P-1) a 1460 m de cota; y un Lithic Cryorthent (P-2) a 2000 m. Las principales características morfológicas, analíticas y mineralógicas de la tierra fina se encuentran en la Tabla I (extraída de Martín-García, 1994). Ambos suelos se desarrollan sobre micasquistos y cuarcitas del manto del Veleta del complejo Nevado-Filábride (Puga, 1976). Los horizontes C del P1 corresponden con derrubios de ladera, mientras que el horizonte C del perfil P2 constituye el relleno de las fisuras de la roca *in situ*.

Métodos

La arena fina de los horizontes seleccionados fue extraída de la tierra fina por tamizado en húmedo y luego montada en lámina delgada. Los granos de cuarzo fueron estudiados con microsonda electrónica (EMPA) utilizando una Cameca SX-50, con una tensión de 20 kV, una corriente de sonda de 200 nA y un haz de 1

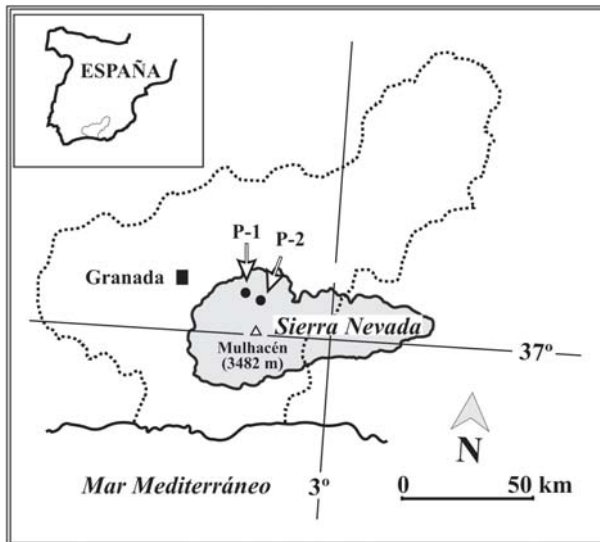


Fig. 1.- Localización de la zona de estudio y de los perfiles muestreados.

Fig. 1.- Location of the study zone and the sampled profiles.

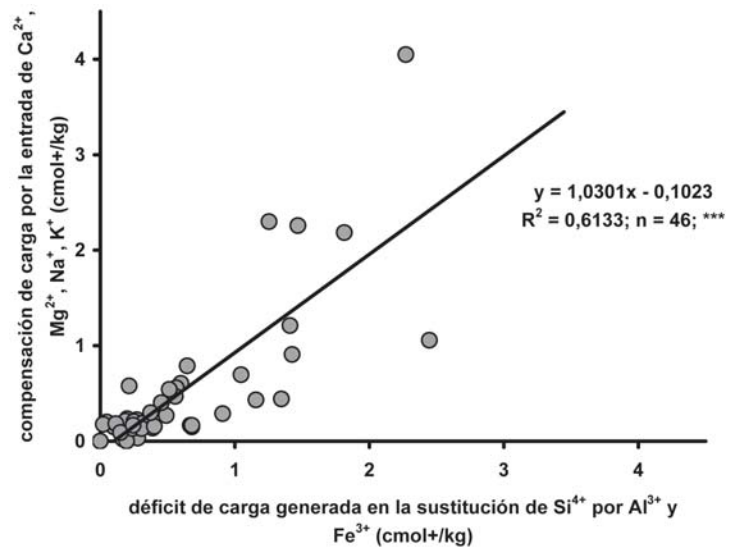


Fig. 2.- Relación entre las cargas generadas por la sustitución tetraédrica heteroeléctrica de Si⁴⁺ por Al³⁺ y Fe³⁺, y las cargas de compensación de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ y K⁺.

Fig. 2.- Relationship between the charges generated by the heteroelectric tetrahedral substitution of Si⁴⁺ for Al³⁺ and Fe³⁺, and the charges of compensation of Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and K⁺.

mm. Los elementos analizados fueron Fe, Al, Na, Mg, K, Ti, Ca y Mn, elegidos por ser los típicos elementos traza de los cuarzos (Deer *et al.*, 1963; Drees *et al.*, 1989). También se obtuvieron imágenes de electrones retrodispersados.

Se extrajo solución del suelo (método de la pasta saturada) y se determinaron por espectrometría de absorción atómica las concentraciones de los siguientes elementos: Fe³⁺, Al³⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺ y Ca²⁺.

Resultados y discusión

Los suelos y el mineral cuarzo de la fracción arena fina

Se trata de suelos de pH ácido, de texturas franco arenosas gruesas, con altos contenidos de arena fina y no saturados en bases de cambio (el P-2 está desaturado: grado de saturación inferior al 50%) (Tabla I). El cuarzo es el mineral

más abundante de la tierra fina, siendo además el mayoritario en la arena fina (siempre por encima del 54%).

El cuarzo de la fracción arena fina es del polimorfo α, en consonancia con las facies de esquistos verdes de las rocas madres, formadas a temperaturas inferiores a 450 °C y presiones como máximo de 7 kbar (Puga y Díaz de Federico, 1976) y de acuerdo con las condiciones superficiales de baja temperatura y baja presión del medio en estudio. El tamaño de los cristales de cuarzo en la roca madre, según Puga (1976), es inferior a 500 mm, lo que sugiere que el cuarzo de la fracción arena fina (50-250 mm) del suelo procede por herencia de la roca por fragmentación.

Elementos traza en el cuarzo de la fracción arena fina (EMPA)

Los contenidos de elementos traza en los cuarzos de la fracción arena fina estudiados (Tabla II) están dentro de los rangos que aparecen en la bibliografía (Deer *et al.*, 1963, 2004; Drees *et al.*, 1989). En valores medios, los más abundantes son Fe³⁺ y Al³⁺, seguidos de K⁺ y Ca²⁺ y, en menor medida Na⁺, Mn⁴⁺, Mg²⁺ y Ti⁴⁺. Descendiendo al nivel de detalle, el contenido de elementos traza no es homogéneo y varía mucho entre granos e incluso dentro del grano. Este hecho podría estar motivado por el origen metamórfico de los mismos, ya que según Suttner y Leininger (1972) los cuarzos de origen metamórfico son menos uniformes en

Hor	Prof (cm)	Color (Munsell)	Clase textural y contenido de fragmentos gruesos	Arena fina (%)	CO (%)	pH	CCC (cmol _c .kg ⁻¹)	Sat. (%)	Formas libres (CD)		Mineralogía (DRX)	
									Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Tierra fina	Cuarzo en arena fina (%)
P-1 Xerorthent Típico franco-esquelético mésico (Soil Survey Staff, 2006); cota 1460 m snm; coordenadas: 37° 8' 58'' lat., 3° 24' 9'' long.												
Ah	0-11	2.5Y 5.5/2	Franco arenoso grueso con grava	34,8	1,90	6,7	11,3	61,1	2,42	0,28	Qz>>Ill>>Par=Cao=Clor=Int>Gt>Hm>FdK=Plag>Esm	62
C1	30-60	2.5Y 6/2	Franco arenoso grueso muy rocoso	39,1	0,40	6,8	6,2	62,9	2,42	0,25	Qz>>Ill>>Par=Cao=Clor=Int>Gt>Hm>FdK=Plag>Esm	58
P-2 Cryorthent Lítico franco-esquelético frígido (Soil Survey Staff, 2006); cota 2000 m snm; coordenadas: 37° 8' 46'' lat., 3° 22' 12'' long.												
Ah	0-14	10YR 5/3	Franco arenoso grueso muy rocoso	32,7	1,64	6,1	10,0	37,0	3,33	0,49	Qz>>Ill>>Cao>Clor>Int=Par>Gt>Hm>FdK=Plag>Esm	66
C	>28	10YR 7/4	Franco arenoso grueso con grava	39,5	0,53	5,8	4,5	20,0	3,19	0,32	Qz>>Ill>>Cao>Clor>Int=Par>Gt>Hm>FdK=Plag>Esm	54

Tabla I.- Principales características morfológicas, analíticas y mineralógicas de la tierra fina (<2 mm) y arena fina (50 – 250 mm) de los horizontes del suelo (abreviaturas: CO= carbono orgánico; CCC= capacidad de cambio catiónico; Sat.= saturación en bases; CD= citrato ditionito; Qz= cuarzo; Ill= illita; Par= paragonita; Cao= caolinita; Clor= clorita; Int= interestratificados illita-esmectita; Gt= goethita; Hm= hematites; FdK= feldespato potásico; Plag= plagioclasa; Esm= esmectita). Datos de Martín-García (1994).

Table I.- Main morphologic and analytic characteristics and mineralogy of the fine earth (<2 mm) and fine sand (50 – 250 mm) of the soil horizons (abbreviations: CO = organic carbon; CCC = cation exchange capacity; Sat. = base saturation; CD = citrate-dithionite; Qz = quartz; Ill = illite; Par = paragonite; Cao = kaolinite; Clor = chlorite; Int = interstratified illite-smectite; Gt = goethite; Hm = hematite; FdK = K-feldspar; Plag = plagioclase; Esm = smectite). Data from Martín-García (1994).

contenido de impurezas que, por ejemplo, los plutónicos. En este sentido, Hurst y Storch (1981) afirman que el contenido de impurezas aumenta cuando decrece el grado metamórfico.

Los cuarzos de todos los horizontes de suelo analizados presentan menores concentraciones de elementos traza en la zona central del grano que en la zona próxima al borde. En otros estudios de distribución zonal de elementos traza en granos de cuarzo se muestran tendencias contrapuestas que se explican por las condiciones de formación del mineral: hay cristales donde la concentración de algunos elementos traza aumenta desde el centro hacia el borde (Audetat y Gunther, 1999; Muller *et al.*, 2003; Gotze y Plotze, 1997) y otros, donde hay más elementos traza en el centro que en el borde (Gotze y Plotze, 1997).

El papel que desempeña cada uno de los elementos traza en nuestros granos de cuarzo puede ser analizado. La principal misión del Fe^{3+} , que es la impureza más abundante, y del Al^{3+} es la de sustituir al Si^{4+} en el centro de los tetraedros. Estas sustituciones heteroelectricas generan un déficit de carga que es compensado con la entrada de cationes alcalinos (K^+ , Na^+) y alcalinotérreos (Ca^{2+} , Mg^{2+}). En nuestro caso, este hecho se constata por la siguiente correlación lineal significativa: $(cmol\ kg^{-1}\ de\ K^+ + Na^+ + Ca^{2+} + Mg^{2+}\ que\ entran\ a\ compensar) = 1.0301x(cmol\ kg^{-1}\ generados\ por\ la\ sustitución\ de\ Si^{4+}\ por\ Fe^{3+}\ y\ Al^{3+}) - 0.1023$; $n = 46$; $R^2 = 0,6133$ (Fig. 2). El que la pendiente de esta recta sea próxima a la unidad y que la ordenada en el origen sea próxima a cero, confirma el papel asignado a estos elementos químicos, soportando la hipótesis planteada. Sin embargo, como el coeficiente de correlación no es 1 y la distribución de los puntos se aleja de la recta, no se pueden descartar otras posibilidades que contribuyan a la compensación de la carga: o bien entran otros cationes como el H^+ o el Li^+ a compensar el déficit de carga (Broekmans, 2004); o bien el papel del Al^{3+} y Fe^{3+} es distinto a la sustitución tetraédrica del Si^{4+} (por ejemplo, forman parte de microinclusiones, rellenos de microfisuras en los bordes, etc); o bien se debe a la presencia de defectos en la composición y en la red cristalina del mineral (vacantes de oxígeno, oxígeno no enlazado, grupos silanol, radicales peróxido, etc).

La literatura considera que tanto el Ti^{4+} como el Mn^{4+} pueden sustituir al Si^{4+} en los tetraedros del cuarzo (Broekmans, 2004), si bien tales reemplazamientos no generarían déficit de carga (sustituciones isoeléctricas). Para el caso del Ti^{4+} , es pro-

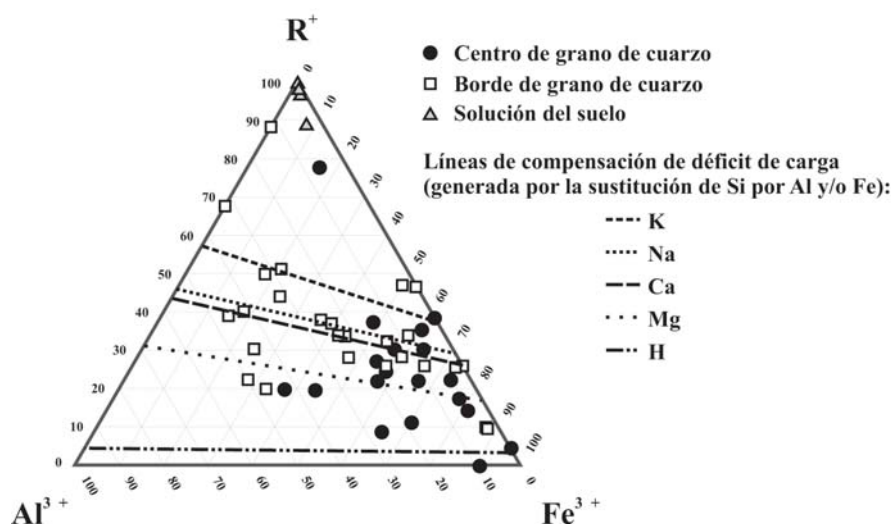


Fig. 3.- Representación triangular de los contenidos de elementos traza en los granos de cuarzo y de las concentraciones en la solución del suelo. $R^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+$. La suma total de los contenidos de estos elementos se ajusta a 100%.

Fig. 3.- Triangular representation of the contents of trace elements of the quartz grains and the concentrations in the soil solution. $R^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + K^+$. The total sum of the contents of these elements is adjusted to 100%.

bable que se deba a microinclusiones de rutilo, mineral minoritario ya documentado en este tipo de rocas (Puga, 1976).

Con estos resultados no se puede afirmar fehacientemente el origen de los elementos traza detectados en el cuarzo, planteándose la hipótesis de que sean heredados de los procesos del metamorfismo o adquiridos por los granos en el medio edáfico por alteración.

La solución del suelo como fuente de los elementos traza del cuarzo

Los elementos más abundantes en la solución del suelo (Tabla III) son los cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y Na^+ , siendo las actividades de Al^{3+} y Fe^{3+} mucho más bajas, aunque destacables (por la baja movilidad de estos elementos). Pero estas concentraciones se han estimado en unas condiciones estandarizadas (pasta saturada), si bien en la solución del suelo están estrechamente relacionadas tanto con los

cambios en el contenido de agua en el medio edáfico (ciclos alternantes de humectación y secado) como con el microambiente que envuelve el grano. En este caso, la ultramicrofábrica juega un papel destacable.

La presencia en la solución del suelo de Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , y Na^+ y su mayor abundancia como elementos traza en el borde respecto al centro de los granos de cuarzo (demostrado en el apartado anterior), parece indicar el papel que juega la solución del suelo en la dinámica de dicho mineral (Drees *et al.*, 1989). Desde este medio es desde donde se producirá la entrada de estos iones a la red del cuarzo, lo que podemos considerar como un indicio de alteración edafoquímica. En cuarzos hidrotermales, Perny *et al.* (1992) sugieren que las variaciones en el contenido de elementos traza se deben más a cambios en la composición de los fluidos que

Perfil	hor	zona	Nº análisis	Fe ³⁺	Al ³⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Ti ⁴⁺	Mn ⁴⁺
P-1	Ah	Centro	6	93 ±46	18 ±18	2 ±3	1 ±1	23 ±29	3 ±5	41 ±53	15 ±33
		Borde	12	154 ±133	56 ±98	33 ±35	14 ±22	35 ±41	33 ±45	7 ±14	29 ±78
	C1	Centro	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2	Ah	Centro	7	208 ±129	114 ±169	49 ±84	19 ±33	57 ±59	72 ±82	4 ±8	7 ±6
		Borde	3	143 ±67	42 ±55	1 ±1	0 ±1	21 ±18	21 ±3	1 ±2	4 ±7
	C	Centro	5	320 ±243	248 ±236	119 ±170	39 ±53	111 ±79	94 ±159	3 ±7	7 ±6
		Borde	6	113 ±41	54 ±84	7 ±8	1 ±2	27 ±6	30 ±9	3 ±4	5 ±4
	Media total		Borde	7	129 ±26	158 ±123	21 ±22	10 ±11	67 ±55	51 ±27	5 ±6
Media total		Centro	19	118 ±55	38 ±57	3 ±5	1 ±1	24 ±19	18 ±12	14 ±34	8 ±19
		Borde	27	184 ±151	124 ±154	48 ±83	18 ±29	60 ±59	53 ±77	6 ±10	15 ±52

Tabla II.- Contenidos medios y desviación típica de elementos traza (mg kg⁻¹) en el centro y borde de granos de cuarzo de tamaño arena fina de los horizontes de suelo, estimados con microsonda electrónica (EMPA).

Table II.- Mean contents and typical deviation of trace elements (mg kg⁻¹) in the center and edge of grains of quartz of fine sand of the soil horizons (electron microprobe analysis: EMPA).

		Fe ³⁺	Al ³⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
P1	Ah	0,4	0,0	5,3	17,7	9,8	64,5
	C1	0,5	0,2	4,6	2,9	2,0	16,0
P2	Ah	0,6	0,2	4,8	5,3	21,9	22,8
	C	1,5	0,5	3,9	1,5	4,3	6,0

Tabla III.- Análisis de la solución del suelo (pasta saturada) de los horizontes estudiados (concentraciones en mg L⁻¹).

Table III.- Soil solution analysis (saturation extract) of the studied horizons (in mg L⁻¹).

a las diferencias en la temperatura de formación o a la velocidad de crecimiento.

En el triángulo Fe³⁺ – Al³⁺ – Na⁺+K⁺+Ca²⁺+Mg²⁺ (Fig. 3) los puntos que representan a las composiciones del centro de los cristales de cuarzo están más enriquecidos relativamente en Fe³⁺ y más empobrecidos relativamente en Al³⁺ respecto a los que representan a los bordes de grano. Si ahora comparamos los puntos que representan los granos de cuarzo con los de la solución del suelo (ubicados éstos muy próximos al vértice de 100% bases alcalinas y alcalinotérreas), los bordes se sitúan en una posición intermedia entre el centro y la solución del suelo. Estos últimos hechos parecen poner en evidencia que: 1) se produce una alteración en los bordes del cuarzo que conlleva a una pérdida relativa de Fe³⁺ y ganancia relativa de bases, y 2) el Fe³⁺ de los centros de grano posiblemente sea de origen metamórfico. Respecto a las líneas de compensación de cargas, la mayoría de los puntos que representan las composiciones relativas están comprendidos entre la línea del H⁺ y las del resto de bases, siendo los que representan a los bordes de grano los que están más próximos a las bases. Podría afirmarse: 1) que el H⁺ (u otros cationes ligeros como el Li⁺) juega un papel importante en la compensación de cargas, y 2) que en el transcurso de la alteración, este papel pasan a jugarlo en mayor medida las bases alcalinas.

Conclusiones

- 1- Los cuarzos de la fracción arena fina de los horizontes de los dos Entisoles estudiados presentan una zonación compositiva para los elementos traza Fe³⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ y Mn⁴⁺, mostrando, en valores medios, una mayor concentración cerca de los bordes que en el interior (no fisurado) del grano; esta zonación no la presenta el Ti⁴⁺.
- 2- El Fe³⁺, que es el elemento traza más abundante, muestra una riqueza relativa a alcalinos y alcalinotérreos

mayor en el centro de los granos de cuarzo respecto a la proximidad del borde o fisura, y en los bordes tales contenidos son intermedios entre el centro y la solución del suelo. El Fe³⁺ presente en el cuarzo de la arena fina es posible que se deba a la incorporación de este elemento a los cristales durante la formación de la roca.

- 3- La entrada de elementos traza en la estructura del cuarzo se realiza sustituyendo heteroeléctricamente el Si⁴⁺ por el Fe³⁺ y el Al³⁺, generando un déficit de carga compensado por K⁺, Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺. Los cationes Ti⁴⁺ y Mn⁴⁺, que producen sustituciones isoeléctricas, podrían deberse también a la presencia de microinclusiones ricas en Ti (como el rutilo) y en Mn.
- 4- La solución del suelo juega un papel importante en esta zonación compositiva, aportando los elementos a la estructura del cuarzo a partir de los bordes del grano. Este proceso parece más factible que las posibles variaciones compositivas provocadas por el crecimiento metamórfico de estos cristales. La causa del aporte de elementos a las zonas de borde de los granos es la alteración en el medio edáfico.
- 5- Hemos constatado así que en suelos jóvenes, Entisoles, de Sierra Nevada, se produce la alteración química del mineral cuarzo (además de su fragmentación física), poniendo en duda el paradigma de la estabilidad química de dicho mineral en estos medios.
- 6- El cuarzo en el ciclo sedimentario tiene un estadio en el suelo y, en general, en los medios supergénicos, que quizás sea necesario revisar a la luz de investigaciones como la presente: No solo sufre fragmentación física y disolución (fuente de Si para el medio), sino procesos específicos de alteración que cambian su quimismo. Estos procesos posiblemente se retrotraigan (a similitud de otros minerales) si el cuarzo, una vez sedimentado, se somete a una diagénesis posterior.

Referencias

- Audetat, A. y Günther, D. (1999). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 137, 1-14.
- Broekmans, MATM (2004). *Materials Characterization*, 53, 129-140.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Wise, W.S. y

- Zussman, J. (2004). *An Introduction to Rock-Forming Minerals*. Longmans. The Geological Society, 696 pp.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. (1963). *Rock Forming Minerals. Vol 4*. Longmans, 435 pp.
- Delgado, R., Martín-García, J.M., Oyonarte, C. y Delgado, G. (2003). *European Journal of Soil Science*, 54, 1-16.
- Drees, L.R., Wilding, L.P., Smeck, N.E. y Senkayi, A.L. (1989). En: *Minerals in Soil Environments* (J.B. Dixon y S.B. Weed, Eds.). Soil Science Society of America, 913-965.
- Götze, J. y Plötze, M. (1997). *European Journal of Mineralogy*, 9, 529-537.
- Götze, J., Tichomirowa, M. Fuchs, H., Pilot, J. y Sharp, Z.D. (2001). *Chemical Geology*, 175, 523-541.
- Götze, J., Plötze, M. Graupner, T., Hallbauer, D.K. y Bray, C.J. (2004). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 3741-3759.
- Howard, J.L., Amos, D.F. y Daniels, W.L. (1995). *Sedimentary Geology*, 105, 51-62.
- Hurst, V.J. y Storch, S.P. (1981). *American Mineralogist*, 66, 204-212.
- Martín-García, J.M. (1994). *La génesis de Suelos Rojos en el macizo de Sierra Nevada*. Tesis Doctoral, Univ. de Granada, 736 pp.
- Martín-García, Aranda, V., Gámiz, E., J.F., Bech, J. y Delgado, R. (2004). *Geoderma*, 118, 115-131.
- Monecke, T., Kempe, U. y Götze, J. (2002). *Earth and Planetary Science Letters*, 202, 709-724.
- Müller, A., Wiedenbeck, M., Van den Kerkhof, A.M., Kronz, A. y Simon, K. (2003). *European Journal of Soil Science*, 15, 747-763.
- Perny, B. Eberhardt, P. Ramseyer, K. Mullis, J. y Pankrath, R. (1992). *American Mineralogist*, 77, 534-544.
- Puga, E. (1976). *Investigaciones petrológicas en Sierra Nevada Occidental*. Tesis Doctoral, Univ. de Granada, 269 pp.
- Puga, E. y Díaz de Federico, A. (1976). En: *Reunión sobre la geodinámica de las Cordilleras Béticas y el mar de Alborán* (Universidad de Granada, Ed.). Servicio de publicaciones de la Univ. de Granada, 79-111.
- Smith, J.V. y Steele, I.M. (1984). *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 3, 137-144.
- Soil Survey Staff (2006). *Keys to soil taxonomy*. 10th Edition. United States Department of Agriculture, 332 pp.
- Suttner, I.J. y Leninger, R.K. (1972). *Bulletin of the Geological Society of America*, 83, 1855-1862.
- White, K.L. (1981). *Soil Science Society of America Journal*, 45, 975-978.