

MATERIALES DE BAJO GRADO DE ORDEN (IMOGOLITA Y GELES ALUMINICOS) EN ALTERACIONES Y SUELOS PODSOLICOS DERIVADOS DE ROCAS GRANITICAS DE GALICIA.

E. García-Rodeja y F. Macías.

Depto. Edafología y Química Agrícola. Fac. Biología.
Universidad de Santiago de Compostela



RESUMEN :

Se estudian las propiedades, clasificación y composición mineralógica de la fracción coloidal de los suelos de una catena sobre granito en el valle fluvio-glaciar de Piornedo.

En todas las posiciones topográficas se pone de manifiesto la presencia de componentes de bajo grado de orden, cuya existencia se refleja en muchas de las propiedades de los suelos.

Las tendencias geoquímicas de la alteración y de la edafogénesis no difieren de la que se dan en otras partes de Galicia, pero con menor intensidad, por lo que se observan mejor cuando se emplean datos derivados de la utilización de métodos de disolución selectiva en lugar del análisis total.

Los componentes no cristalinos son de naturaleza predominantemente aluminica, detectándose la presencia de imogolita en el horizonte Bs del suelo podsólico (Podsol Leptico, FAO, 1973; Typic Haplohumod, Soil Taxonomy, 1975) situado en la zona de mayor drenaje lateral.

ABSTRACT :

The properties, classification and mineralogy of colloidal fractions are studied in the soils of a catena on granite in the fluvio-glacial valley of Piornedo.

In all topographic positions, the presence of components with low range of order can be related to many soil properties.

The geochemical trends of weathering and pedogenesis are similar to those reported in other areas of Galicia, but showing lower intensity. For this reason they are better reflected using data derived from chemical dissolution techniques instead of the total analysis.

Non crystalline components are, dominantly aluminic, but in a podzolic soil (Leptic Podzol, FAO, 1973; Typic Haplohumod, Soil Taxonomy, 1975) is detected the presence of imogolite .

1.- Introduccion y Objetivos.

La presencia de materiales de bajo grado de orden en suelos y saprolitas derivadas de rocas graníticas de Galicia ha sido puesta de manifiesto en repetidas ocasiones (1,2,3,...) sin que se llegase a una identificación precisa de la naturaleza de las sustancias reactivas, cuya composición parece oscilar entre compuestos similares a la gibbsita (criptogibbsita,...) y compuestos de aluminio con P y Si de estequiometría variable asociados, en mayor o menor medida, a compuestos orgánicos (4) .

Estos materiales comunican a los suelos propiedades características tales como una elevada capacidad de fijación de fosfatos (2,5) , y reactividad frente al NaF (6) así como una fácil solubilización del aluminio reactivo con agentes extractantes como el oxalato , carbonato sódico o sosa en ebullición (7) que ponen de manifiesto el "*caracter aluminico*" de estos suelos y los llevan, en ciertas situaciones, a cumplir determinados criterios taxonómicos utilizados en la definición de los Suelos Andicos y/o Pod-sólicos, pudiendo existir una cierta confusión acerca del lugar sistemático que les corresponde si no se recurre a una diferenciación de los procesos edafogeoquímicos (8) .

En los últimos años, la identificación de imogolita (*) en los suelos ácidos y podsólicos de diferentes zonas (10) ha llevado a Farmer (11, 12) a proponer una intervención directa de esta sustancia en la génesis de los Podsoles a través de un mecanismo de movilización inorgánica del aluminio en forma de protoimogolita , con posterior acumulación en el horizonte espódico, en contraposición a la teoría de la movilización de complejos organo-alumínicos .Para suministrar datos acerca de esta hipótesis objeto de fuertes controversias actuales (13) se pretende realizar una caracterización mas precisa de la "fracción coloidal activa" de una secuencia de suelos sobre granito , en la zona de Piornedo, en los que se había encontrado una capacidad de fijación de fosfatos próxima a la de la imogolita (5), con el fin de determinar su distribución en las distintas posiciones topográficas y discutir su influencia en el lugar sistemático atribuido por los modernos sistemas de clasificación de suelos. Posteriormente, se realizarán estudios

(*) - Silicato de aluminio hidratado de morfología fibrosa y organización bidimensional descubierto por Yoshinaga y Aomine en 1962 (9) en los suelos y productos de alteración formados a partir de rocas piroclásticas.

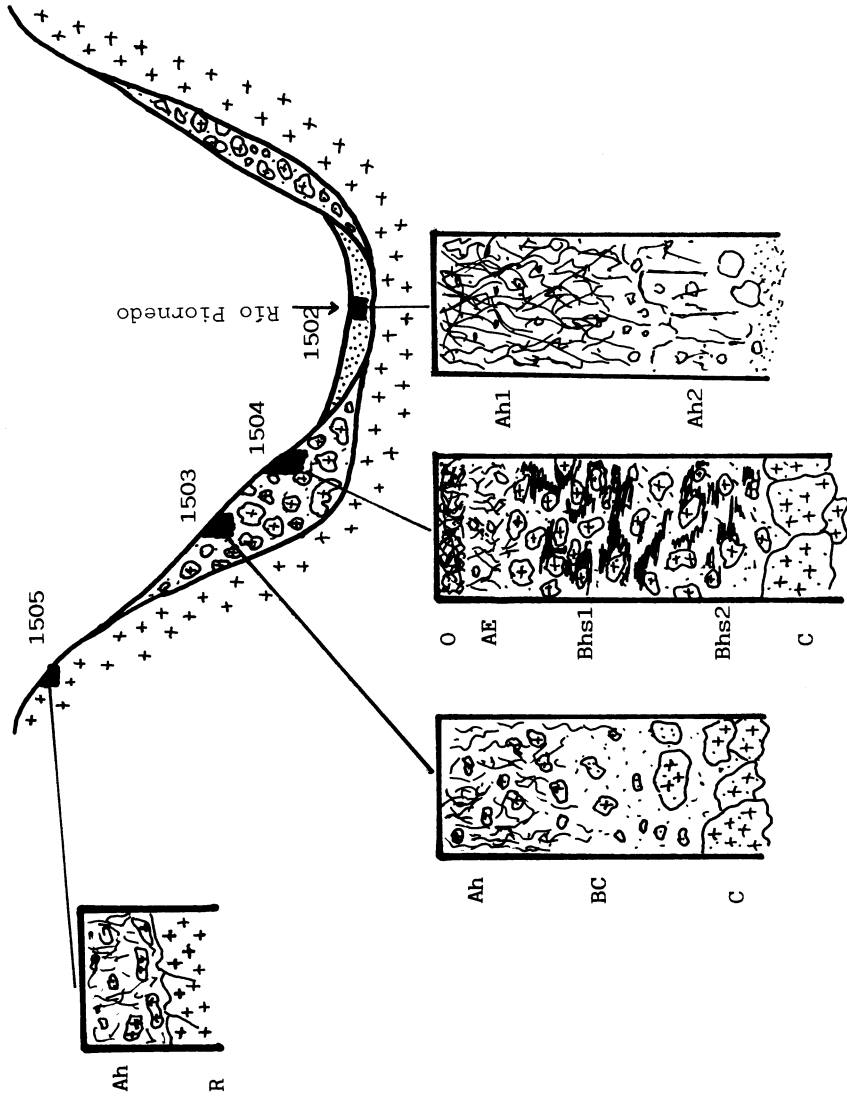


Figura 1.- Esquema de la catena estudiada.

acerca de la estabilidad y de las condiciones de formación de la imogolita a partir de los datos de la solución del suelo en Podsoles y Suelos aluminicos de Galicia .

2.- Material y Métodos.

Se ha estudiado una secuencia de suelos localizada en la cabecera del valle fluvio-glaciar del rio Piornedo, en la Sierra de Ancares (Lugo) a altitudes entre 1050 y 1100 m.

El material de partida es un granito porfídico de dos micas, intensamente arenizado, y con frecuencia recubierto por coluviones/aluviones de igual naturaleza.

El clima se caracteriza por una elevada precipitación (2042 mm en la estación de Pedrafita) con una distribución que origina un régimen de humedad "udico" con tendencia a "acuico" en el fondo de valle. La temperatura media es de 8°C, con 4 meses al año de Tª media inferior a 5°C , siendo el régimen de temperatura del suelo "mésico" con cierta proximidad a "frío-gido".

Las principales características de los suelos estudiados se encuentran en las tablas I y II y su distribución en el paisaje en la fig. 1 .

Los métodos químicos utilizados en la caracterización de los datos generales de los suelos son los propuestos por Guitián y Carballas (14) y el Servicio de Conservación de Suelos de los E.E.U.U. (15) . Además se han realizado las siguientes determinaciones : Fijación de fosfatos por los métodos de Kawai (16) y Blakemore (17) , reactividad al FNa de la fracción arcilla (18) , superficie específica total y de la fracción arcilla (19) determinación de la carga variable , en % (21) , contenido de Al y Si soluble en sosa a ebullición (22) y Al, Fe y Si soluble en reactivo combinado (23) .

En la identificación mineralógica se han utilizado las técnicas usuales de caracterización por difracción de rayos X , DTA , y espectroscopía I.R

RESULTADOS Y DISCUSION

En la caracterización de la fracción coloidal activa se han utilizado diferentes técnicas de determinación de parámetros físico-químicos, análisis químico total y de diferentes agentes extractantes, realizados tanto en el suelo como en la fracción arcilla y varias técnicas instrumentales

Tabla I .- Datos seleccionados acerca del sitio, de la morfología de los horizontes y clasificación (Soil Taxonomy y FAO) de los suelos estudiados .

Perfil	ALTITUD	PENDIENTE #	DRENAJE #	ROCOSIDAD #	PEDREGOSIDAD #	Hor.	Prof. cm.	Color húmedo	Estructura	Clasificación
1505	1100	4	5	4	4	Ah	0-9	10YR3/1	migajosa muy débil	Udorthent lítico Litosol
1503	1080	5	5	4	4	Ah BC C	0-25 25-40 + 40	10YR3/1 10YR4/4 10YR6/6	migajosa muy débil sin estrc. definida** estrc. de roca***	Haplumbrept ándico-éntico Cambisol húmico
1504	1075	5	6	4	4	AE Bhs1 Bhs2	0-10 10- -60	10YR3/2 2,5YR2/2 2,5YR2/4	suelto migajosa fina migajosa fina	Haplohumod típico Podzol léptico
1502	1050	1	*	3	2	Ah1 Ah2	0-30 30-50	10YR2/1 7,5YR2/1	migajosa gruesa bloques subangulares	Fluvaquent andaqueptico-humaquepti co . Fluvisol dístrico

* nivel freático a 50 cm.

** con zonas con estructura de roca (arena granítica)

*** arena granítica

según normatica FAO

Tabla II .- Propiedades físico-químicas de los suelos estudiados

	Textura	pH			CEC meq/100 gr				Retenc. P				EDCAM (1)			
		H ₂ O	ClK	FNa	% C	% N	SpH7	Al	TpH7	TpH8.2	% Carga variable	Kawai mg/100g		Blakemore %	D.a. g/cc	
1505	Ah	fa	4.40	3.55	9.30	4.14	0.33	0.83	6.00	13.69	23.73	74	930	28	0.84	No
1503	Ah	fa	4.90	4.35	10.70	4.30	0.34	0.33	3.19	10.89	26.27	86	2250	57	0.81	Si
	BC	fa	5.20	4.65	10.65	0.99	0.10	0.37	0.55	3.40	11.31	91	2100	52	0.96	No
	C	fa	5.00	4.30	10.50	0.40	0.06	0.24	0.22	3.50	5.91	90	1500	28	1.31	No
1504	AE	af	4.40	3.40	8.80	4.54	0.35	0.25	3.47	8.59	21.33	82	700	29	1.11	No
	Bhs1	af	4.95	4.15	11.00	3.11	0.20	0.99	4.44	9.19	28.96	80	2100	55	1.02	No
	Bhs2	af	5.20	4.70	11.00	3.23	0.19	1.30	0.97	10.79	40.22	94	2400	83	1.04	No
1502	Ah1	f	4.70	4.15	10.20	13.07	0.93	0.96	2.92	22.18	41.10	90	1350	82	0.67	Si
	Ah2	fa	4.70	4.00	10.90	8.92	0.50	0.60	0.83	16.39	47.63	97	1050	79	0.57	Si

(1) Complejo de cambio dominado por material amorfo (Soil Taxonomy, 1975) .

utilizadas en los estudios mineralógicos.

a) Parámetros físico-químicos. - De los datos de las tablas I y II deben destacarse, por su relación con la naturaleza de los coloides, los referentes a la reacción del suelo, complejo de cambio y reactividad superficial.

La escasa diferencia entre el pH en H_2O y KCl que, en algunos horizontes, es inferior a 0,55 y los elevados porcentajes de carga variable (entre el 74 y el 97 % del total) indican que hay un predominio claro de las cargas negativas y que, al pH del suelo, puede sugerirse la presencia de cierta carga positiva en los coloides del suelo (24).

La capacidad de cambio de cationes, muy baja al pH del suelo y extremadamente variable con el pH (fig. 2), está claramente relacionada con el contenido y calidad de la materia orgánica, tanto de la total como del C extraído con pirofosfato. Sin embargo, no se observan relaciones claras con el contenido y naturaleza de los compuestos aluminicos extraíbles con NaOH a ebullición, pirofosfato u oxalato (25).

En cuanto a la reactividad superficial son importantes los datos de pH en NaF del suelo (superior a 11 en varios horizontes), y la reactividad frente al mismo compuesto de la fracción arcilla que alcanza valores muy superiores a los de los coloides cristalinos (< 200 meq OH^- /100 grs a los 25 minutos) y se acerca, sobre todo en los horizontes Bhs del perfil 1504, a los propios de alófanos e imogolita (1000-1900 meq. OH^- /100 grs. a los 25 minutos). Sin embargo, la mayor reactividad total de estos horizontes no debe atribuirse a la presencia exclusiva en ellos de coloides más reactivos, sino que está relacionado con una superficie específica mucho más alta aunque de reactividad similar a la de los restantes horizontes de la catena. En efecto, si se comparan los datos de la superficie específica del suelo y de la arcilla y el porcentaje que ésta representa en la superficie específica total (tabla III) se comprueba que son claramente superiores a los restantes y entre 2 y 3 veces los valores medios encontrados en una catena similar en la zona de Mougás (Pontevedra). De este modo, al referir la reactividad a la superficie (tabla III) encontramos, en todos los casos, valores entre 1,1 y 3,5 meq. OH^- /100 grs. que coincide con el intervalo que se obtiene para alófanos e imogolita (1,1-2,8) y resulta claramente inferior al de algunos geles de alúmina (≈ 15) y superior al de caolinitas y haloisitas (0,01-0,02) (7).

Esto, no justificaría la afirmación de que en todos los casos la fracción

Tabla III .- Datos de superficie específica de suelo y arcilla y reactividad al FNa de la arcilla

		% Arcilla	SE ₂ suelo m ² /g	SE ₂ arcilla m ² /g	% de la SE debida a la arcilla	Reactividad al FNa	
						meqOH/100 gr.	meqOH/100 m ²
1505	Ah	10,9	84	124	16	198	1,60
1503	Ah	9,9	75	238	31	469	1,97
	BC	5,6	37	276	42	731	2,65
	C	3,8	19	209	42	623	2,98
1504	AE	5,0	77	125	8	142	1,13
	Bhs1	7,5	44	398	68	915	3,56
	Bhs2	7,5	55	374	51	1419	2,45
1502	Ah1	18,1	208	197	17	568	2,88
	Ah2	5,5	131	156	7	417	2,69

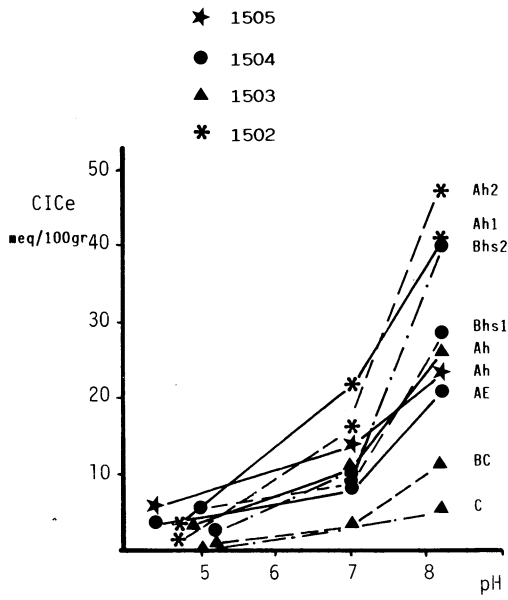


Figura 2.- Variación de la CICE con el pH.

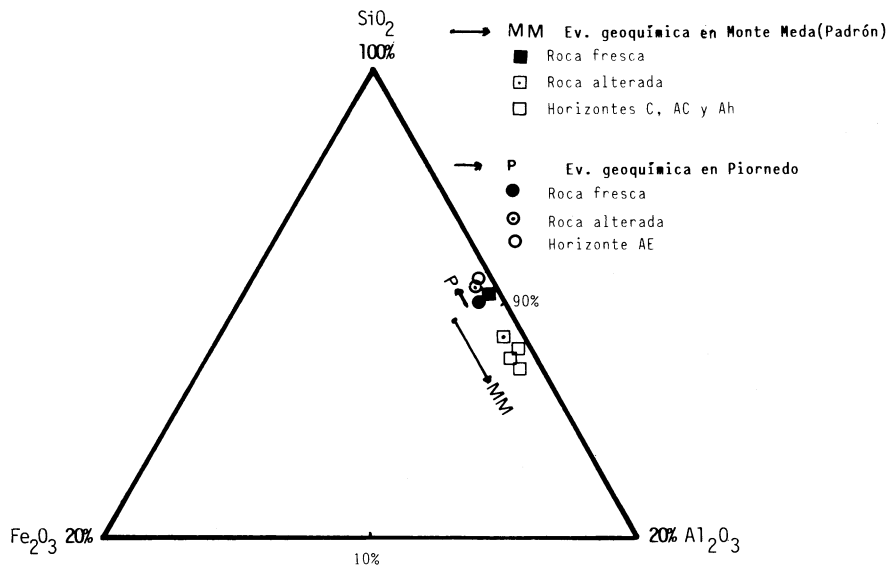


Figura 3.- Comparación de la evolución geoquímica de la alteración y edafogénesis en los granitos de Piornedo y Monte Meda (Sistema SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃).

arcilla está constituida por alofanos o imogolita en diferentes cantidades, ya que, por una parte, un posible componente, la gibbsita, presenta valores enormemente variables según su grado de cristalinidad y tamaño y, por otra, es obvio que mezclas de diferentes componentes y proporciones pueden dar un valor medio similar para la reactividad. Sin embargo, sí queda clara la presencia, en todos los casos, de materiales de mayor superficie específica y reactividad que la que presentan normalmente los filosilicatos cristalinos.

La fijación de fosfatos alcanza valores equiparables a los de Andosoles con contenidos medios a altos en Al amorfo (16) y se aproximan al 85 % (tabla II) de retención cuando se utiliza el método de Blakemore, valor que es el mínimo necesario en las definiciones del "complejo de cambio dominado por material amorfo" (ECDAM) propuesto por Thomas et al (20) y "propiedades ándicas" según Leamy (26).

b) Análisis químico.— Los datos de análisis químico se utilizan frecuentemente para conocer las tendencias geoquímicas que se producen durante los procesos de alteración y edafogénesis, teniendo un significado especial en la determinación de la intensidad del proceso y de los minerales que pueden constituirse.

Dadas las características de composición de la roca y el tipo de alteración, fuertemente sustrativo de los elementos alcalinos y alcalino-terreos, existente en Galicia, el diagrama de mayor aplicación es el que incluye los componentes del "sistema residual" ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con los que se van a constituir básicamente los minerales secundarios.

Un análisis total de los granitos de Piornedo, de la saprolita de alteración y de los horizontes edáficos no permite apreciar ninguna tendencia significativa, ya que si bien parece existir un ligero incremento relativo de SiO_2 , propio de ambientes donde domina la podsolización, las diferencias son escasas y pueden considerarse como prácticamente inexistentes. Esto indica que la caracterización global del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en Piornedo no permite conocer la tendencia de los procesos edafogeoquímicos quizás, porque las condiciones de temperatura ralenticen los procesos de alteración con eliminación de cationes y sílice y enriquecimiento relativo en Al que son la norma en otras zonas de Galicia de mayor T^a . (Fig.3).

Tabla IV - Al, Fe y Si totales en roca, suelo y arcillas y extracciones con NaOH en ebullición (Al y Si) y reactivo combinado (Fe) en la arcilla .

			TOTAL			NaOH en ebullición		Reactivo combinado
			Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %
Muestra Total	Granito fresco		13,94	1,95	74,94	n.d.	n.d.	n.d.
	1503	C	11,80	0,90	76,00	1,32	0,56	0,15
	1504	Bhs2	10,80	1,23	69,50	5,57	0,99	0,90
Arcilla	1505	Ah	26,0	6,00	50,0	3,54	5,35	3,82
	1503	Ah	24,4	9,40	36,0	8,98	4,81	6,61
		BC	27,3	6,25	27,0	14,17	6,42	5,29
		C	24,3	5,15	37,0	12,28	8,56	3,81
	1504	AE	20,0	5,80	60,0	2,13	14,44	4,68
		Bhs1	24,3	9,15	25,0	20,06	4,17	6,13
		Bhs2	29,4	8,30	17,0	26,46	3,21	4,25
	1502	Ah1	22,6	3,00	40,0	11,81	12,84	2,25
		Ah2	28,1	2,85	47,0	7,32	18,19	1,52

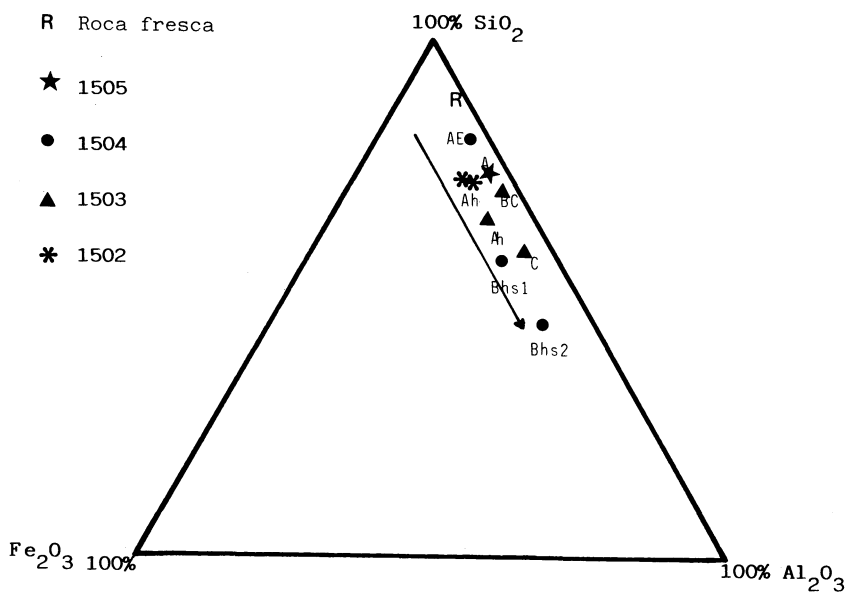


Figura 4.- Composición total de la arcilla
(Sistema SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃).

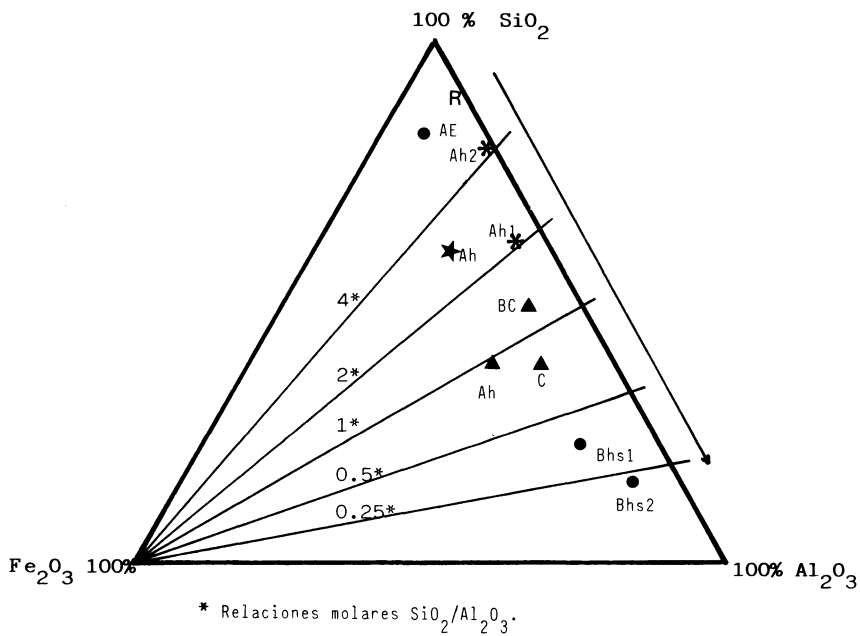


Figura 5.- Fracción soluble en NaOH (Al y Si) y reactivo combinado (Fe).

En los casos en que el análisis global no suministra información suficiente, como el de Piornedo, puede intentarse una mejor definición de las tendencias de la alteración en medios superficiales a partir del análisis de las fracciones más finas ($< 2 \mu$) y, dentro de ellas, de las más reactivas, ya que sin duda son éstas las fracciones que mejor representan la composición de los posibles productos secundarios.

Los datos del análisis de la fracción arcilla dan una buena definición tanto a nivel de la secuencia como de las diferencias existentes en las distintas posiciones topográficas y horizontes. Se observa (fig. 4) que la fracción arcilla está en todos los casos enriquecida en Al respecto al material original y, aunque en menor medida, también en Fe .

La menor pérdida de Si, respecto al material original, se observa en el horizonte superficial AE del perfil 1504 , localizado en la zona de ladera y caracterizado por un proceso de podsolización con formación de horizontes espódicos en los que hay un claro enriquecimiento en Al, (el mayor de todos) de modo que mientras que en el horizonte superficial la fracción arcilla tiene una relación SiO_2/Al_2O_3 mayor de 4 en los horizontes espódicos es menor de 2 e incluso llega a 1 en su zona profunda.

En los restantes perfiles, también es evidente el enriquecimiento relativo en Al manifestado por la relación SiO_2/Al_2O_3 , normalmente entre 2 y 4 , que indica claramente la inestabilidad de los filosilicatos 2:1 y la tendencia a la formación de arcillas más ricas en Al en los medios bien drenados. En consecuencia puede afirmarse que la tendencia de la alteración y formación del suelo es decir el "tipo de meteorización" es similar a la observada en otras zonas de Galicia, si bien presenta menor "grado" o "intensidad".

Una diferenciación más clara se observa cuando se analizan los productos coloidales de mayor reactividad, solubles en sosa a ebullición (Al y Si) y reactivo combinado (Fe)(Fig.5). En este caso , los productos presentan un contenido de Al más alto, excepto en el horizonte AE, que llega a dar relaciones SiO_2/Al_2O_3 inferiores a 0,5 e incluso 0,25 en los horizontes espódicos. Asimismo se observa que en el perfil de ladera (1503) hay un mayor enriquecimiento en Al que en el suelo de evolución incipiente de la cima y que en el perfil representativo del fondo de valle, confirmando así la mayor facilidad de formación de arcillas extremadamente ricas en Al en los horizontes minerales por los que el agua circula en grandes cantidades pero con un escaso tiempo de residencia (27) .

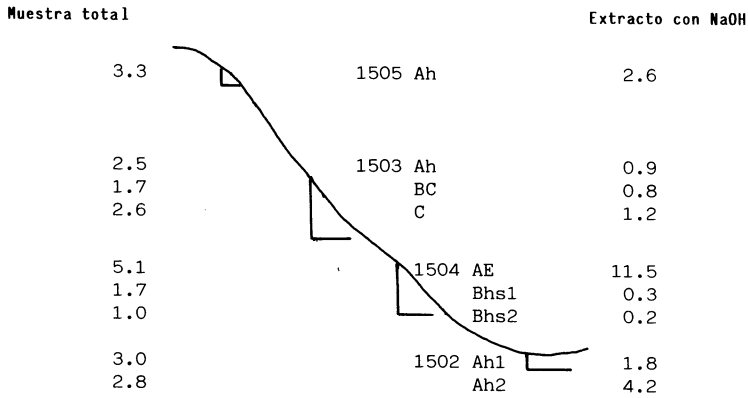


Figura 6.- Relaciones Sílice/Alúmina en la arcilla total y en los extractos con NaOH en ebullición.

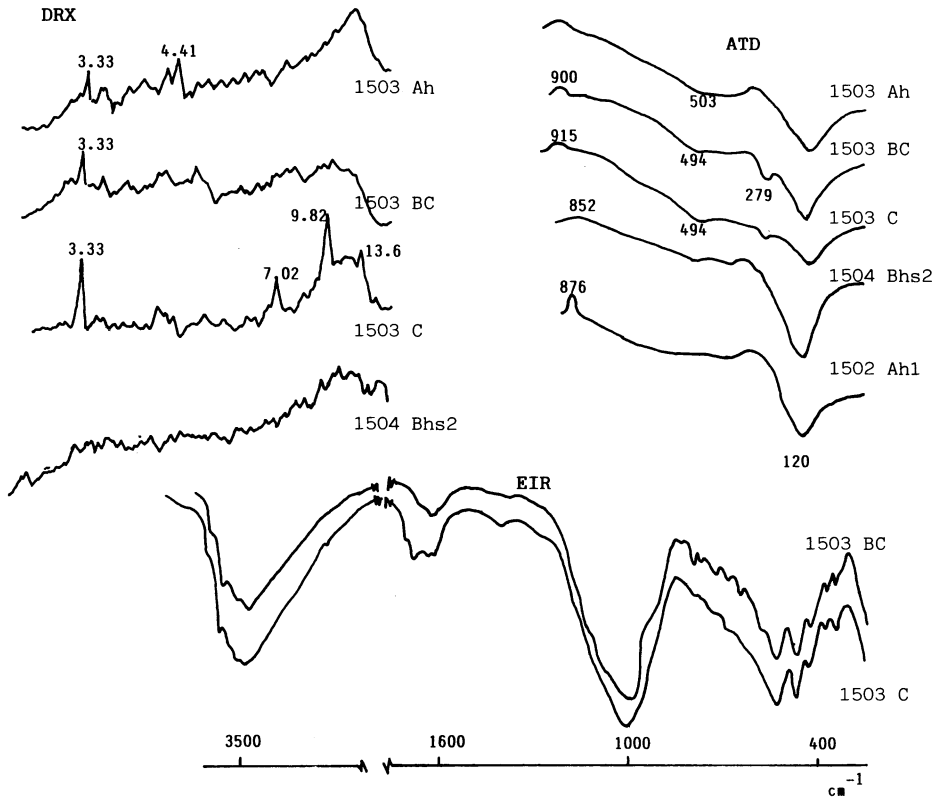


Figura 7.- Diagramas de difracción de rayos X, curvas de ATD y espectros IR de las arcillas de algunos horizontes.

Tal como se observa en la fig. 6 hay importantes diferencias en la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la fracción arcilla y de la fracción solubilizable en sosa en los distintos horizontes de la catena de Piornedo encontrando las arcillas más ricas en Al en los horizontes minerales de los suelos situados en la ladera, coincidiendo con la superficie específica más elevada y la mayor reactividad a los iones fosfato y fluoruro .

c) Aplicación de técnicas instrumentales.- Las técnicas usuales en la determinación de la composición mineralógica de la fracción arcilla por DRX , indican que se trata de arcillas de muy baja cristalinidad (fig. 7) identificándose, solo en algunos casos, efectos de minerales primarios, cuarzo y micas más o menos degradadas y un filosilicato 1:1 de comportamiento haloisítico o caolinita muy desordenada . Los productos de degradación de las micas dan espaciados a 12-13 Å, que no hinchaban con el tratamiento con etilenglicol y apenas colapsan al calentar por lo que se consideran como vermiculitas hidroxialumínicas.

Los diagramas de ATD (Fig. 7) confirman estos resultados presentando únicamente un endotermo a baja T° y un exotermo a T° elevada de modo similar al comportamiento típico de los alofanos y, cuando existen efectos intermedios son pequeños endotermos muy asimétricos , en la región de 490-525°C, característica de los filosilicatos 1:1 .

Los espectros de I.R. se caracterizan por la presencia de bandas anchas de mala definición en las regiones de 3500 cm^{-1} ; 1600 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} así como en bandas poco definidas con máximos a 550 , 475 , 430 , 370 y 345 cm^{-1} en los horizontes espódicos. Su interpretación permite suponer la presencia de materiales imogolíticos y de haloisita, aluminosilicatos de bajo grado de orden y geles hidratados de alúmina en los horizontes minerales (BC y C) del 1503 . En los otros perfiles se aprecia una mayor cristalinidad .

En las arcillas del horizonte Bhs del perfil 1504 se ha utilizado la resonancia magnética nuclear en estado sólido (MAS-RMN) de ^{27}Al y ^{29}Si . En el primer caso el espectro presenta un desplazamiento químico (referido a Cl_3Al aq.) situado a 4,3 ppm. Con ^{29}Si , su valor, referido a TMS (trimetil silano), es de -78,7 ppm. Una primera interpretación de estos resultados indica que el Al en esta arcilla se presenta mayoritariamente (ó única mente) como Al en coordinación octaédrica; mientras que el desplazamiento

químico en el espectro de ^{29}Si , próximo a -78ppm. , constituye una evidencia de la presencia de estructuras imogolíticas o alofánicas (28). La ausencia de Al tetraédrico, permite confirmar que se trata de imogolita .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- MACIAS,F.; GUITIAN,R.F.; GARCIA-RODEJA,E.; VIDAL ,J.R. (1980) - Componentes no cristalinos y cristalinos (gibbsita y caolinita) en los productos de neoformación de rocas graníticas de Galicia. Cuad.Lab. Xeol. de Laxe 1, 51-67.
- 2.- GARCIA-RODEJA,E.; MACIAS,F. (1983) - Influencia de los componentes no cristalinos en algunas propiedades de los suelos formados sobre rocas graníticas de Galicia. Cuad. Lab.Xeol. de Laxe 6, 237-253.
- 3.- CALVO DE ANTA,R.M.; GARCIA-RODEJA,E.; MACIAS,F.(1983) - Mineralogical variability in weathering microsystems of a granitic outcrop of Galicia (Spain) . Catena 10, 225-236.
- 4.- GARCIA-RODEJA,E.; FERNANDEZ,M.; BERMEJO,M.; MACIAS,F. (1984)(1984) Recubrimientos no cristalinos en rocas graníticas de Galicia. Propiedades e hipótesis sobre su origen. Cuad. Lab. Xeol. Laxe , 7, 281-304.
- 5.- GARCIA-RODEJA,E.; MACIAS,F. (1983) - Algunos datos sobre la fijación de fósforo por los suelos de Galicia. Cuad. Area de Ciencias Agrarias. Sem. Estudios Galegos. 4, 133-156.
- 6.- GARCIA-RODEJA,E.; MACIAS,F.; GUITIAN,F .(1984) - Reacción con el Na^+ de los suelos de Galicia. II. Suelos sobre rocas graníticas. An.Edafol 43, 787-807.
- 7.- GARCIA-RODEJA,E.(1983) - Componentes no cristalinos en suelos de Galicia: Distribución, naturaleza y propiedades .Tesis Univ. Santiago.
- 8.- GARCIA-RODEJA,E.;MACIAS,F. (1984) - Caracterización de suelos ácidos (Podsoles-Andosoles-Suelos aluminicos) de Galicia. Relación con los procesos edafogeoquímicos .Actas 1er. Congreso Nacional de Ciencia del Suelo.Madrid. 589-602.
- 9.- YOSHINAGA, N.; AOMINE,S. (1962) - Imogolite in some Ando Soils. Soil Sci. Plant. Nutr.,8, 22-29.

- 10.- TAIT, J.M.; YOSHINAGA, N.; MITCHELL, B.D. (1978) - The occurrence of Imogolite in some Scottish soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24, 145-151
- 11.- FARMER, V.C. (1981) - Possibles roles of a mobile hydroxyaluminium orthosilicate complex (protoimogolite) in podzolisation. In: *Migrations organo-minerales dans les sols tempérés. Coll Int. du C.N.R.S. Nancy* 303, 275-279.
- 12.- ANDERSON, H.A.; BERROW, M.L.; FARMER, V.C.; HEPBURN, A.; RUSSELL, J.D.; WALKER, A.D. (1982) - A reassessment of podzol forming processes. *J. Soil. Sci.*, 33, 125-136.
- 13.- BUURMAN, P.; VAN REUWIJK, L.P. (1984) - Protoimogolite and the process of Podzol formation: a critical note. *J. Soil. Sci.* 35, 447-452.
- 14.- GUITIAN, F.; CARBALLAS, T. (1975) - Técnicas de Análisis de suelos. Ed. Pico Sacro, Santiago.
- 15.- SOIL CONSERVATION SERVICE (1972) - Soil Survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. U.S.D.A. Washington D.C.
- 16.- KAWAI, K (1980) - The relationships of P absorption to amorphous Al for characterizing Andosols. *Soil Sci*, 129, 186-190.
- 17.- BLAKEMORE, L.C. (1978) - En G.D. Smith: "The Andisol Proposal". Circular no publicada. Soil Bureau, New Zealand.
- 18.- BRACEWELL, J.M.; CAMPBELL, A.S.; MITCHELL, B.D. (1970) - An assessment of some thermal and chemical techniques used in the study the poorly ordered aluminosilicates in soil clays. *Clay Min.*, 8, 325-335.
- 19.- HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L.; GONZALEZ, C.L. (1965). The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil surface area. *Soil Science*, 100, 409-413
- 20.- THOMAS, R.F.; BLAKEMORE, L.C.; KINLOCH, D.I. (1979) - Flow diagram keys for Soil Taxonomy: A. N.Z. Soil Bureau, Scientific Report 39A.
- 21.- GUITIAN, F. (1980) - Estudio de las materias primas gallegas. Tesis Univ. Santiago.
- 22.- HASHIMOTO, J.M.; JACKSON, M.L. (1960) - Rapid dissolution of allophane and kaolinite and halloysite after dehydration. *Clays Clay Min.* 7, 102-113.

- 23.- DUCHAUFOR,P.; SOUCHIER;B. (1966) - Note sur une methode d'extraction combinee de l'aluminium et du fer libre dans les sols. Sci. du Sol., 1, 1730
- 24.- BLACK,A.S.; WARING,S.A. (1979) - Adsorption of nitrate, chloride and sulphate by some highly weathered soils from South-east Queensland. Aust.J.Soil.Res., 17, 271-282.
- 25.- GARCIA-RODEJA,E.; MACIAS,F. (1986) - Aplicación de técnicas de disolución selectiva al estudio de los componentes no cristalinos de una secuencia de suelos sobre granito en la Sierra de Ancares (Lugo, Galicia).An.Edaf. Agrobiol. (en prensa).
- 26.- LEAMY,M.L. (1984) - ICOMAND.Circular letter nº 6 .Soil Bureau. D.S.I.R. New Zealand.
- 27.- MACIAS,F. (1981) - Formation of gibbsite in soils and saprolites at temperature humid zones. Clay Minerals . 16 , 43-52
- 28.- BARRON , P.F.; WILSON,M.A.; CAMPBELL,A.S.; FROST,R.L. (1982) - Detection of imogolite in soils using solid state ²⁹Si NMR. Nature, 299, 616-618.