

Aplicación de criterios geoquímicos al reconocimiento de medios hipersalinos en los materiales arcillosos terciarios de la Depresión Central Catalana.

por Montserrat INGLES URPINELL y Juan José PUEYO MUR

Departamento de Petrología y Geoquímica. Universidad de Barcelona.

RESUMEN

El efecto de distintos ácidos en la puesta en solución de cationes adsorbidos en los minerales de las arcillas ha sido tratado a menudo, tanto desde el punto de vista del estudio de sedimentos arcillosos como del análisis de elementos traza en carbonatos. En este trabajo se estudia el comportamiento de algunos cationes frente al lavado con agua destilada y con ácido acético (20 % v/v). Asimismo se comparan las concentraciones de cationes en las soluciones de lavado de sedimentos depositados en medios de distinta salinidad. Se observa que, comparando sedimentos de composición mineralógica parecida, las concentraciones de sodio, potasio, litio y magnesio de muestras depositadas en ambientes hipersalinos son mucho más elevadas que las depositadas en ambientes de salinidad menor.

Palabras clave: Paleosalinidad. Indicadores geoquímicos. Materiales arcillosos. Depresión central catalana.

SUMMARY

The behavior of some cations through experimental leaching (with distilled water and 20 % v/v acetic acid solution) and the relationship between cationic extraction and paleosalinity are studied. Sodium, potassium, lithium and magnesium concentrations in leaching solutions are the highest for samples of hypersaline environments. For comparative purposes, similar mineralogical composition of clays and a representative number of samples are needed.

INTRODUCCION

Los cationes adsorbidos en la superficie de los minerales de las arcillas son fácilmente ex-

traídos por soluciones ácidas diluídas e, incluso, por el agua destilada. Por tanto, al atacar un sedimento para solubilizar los carbonatos que contiene y poder estudiar los minerales de las arcillas, éstos quedan empobrecidos en algunos cationes que pasan a la solución. La adsorción y fijación de cationes por parte de los minerales de las arcillas, la capacidad de intercambio de dichos minerales, así como el comportamiento de ciertos cationes durante la meteorización ha sido objeto de numerosos estudios (Krauskopf, 1956; Hirst, 1962; Wiklander, 1964; Keller, 1970; Cody, 1971; Farrah et al., 1980; Nesbitt et al., 1980).

Además, el enriquecimiento de las soluciones de lavado en elementos alcalinos y alcalinotérreos ha sido utilizado como indicador de la salinidad del medio deposicional (Spears, 1973; Villumsen y Nielsen, 1976; Coradossi et al., 1980).

El efecto de distintos ácidos sobre los minerales de las arcillas y la extracción de cationes adsorbidos a las mismas ha sido tratado a menudo, tanto desde el punto de vista del estudio de sedimentos arcillosos, como de la determinación de elementos traza en calizas. A grandes rasgos se ha observado que la solubilización de los elementos alcalinos es pequeña, mientras que la del hierro es importante y tanto mayor cuanto más fuerte es el ácido empleado (Hirst y Nicholls, 1958; Barber, 1974; Pomerol, 1977; Robinson, 1980). Sin embargo, la puesta en solución de cationes no depende únicamente del ácido utilizado, sino también de la posición estructural y comportamiento geoquímico del ele-

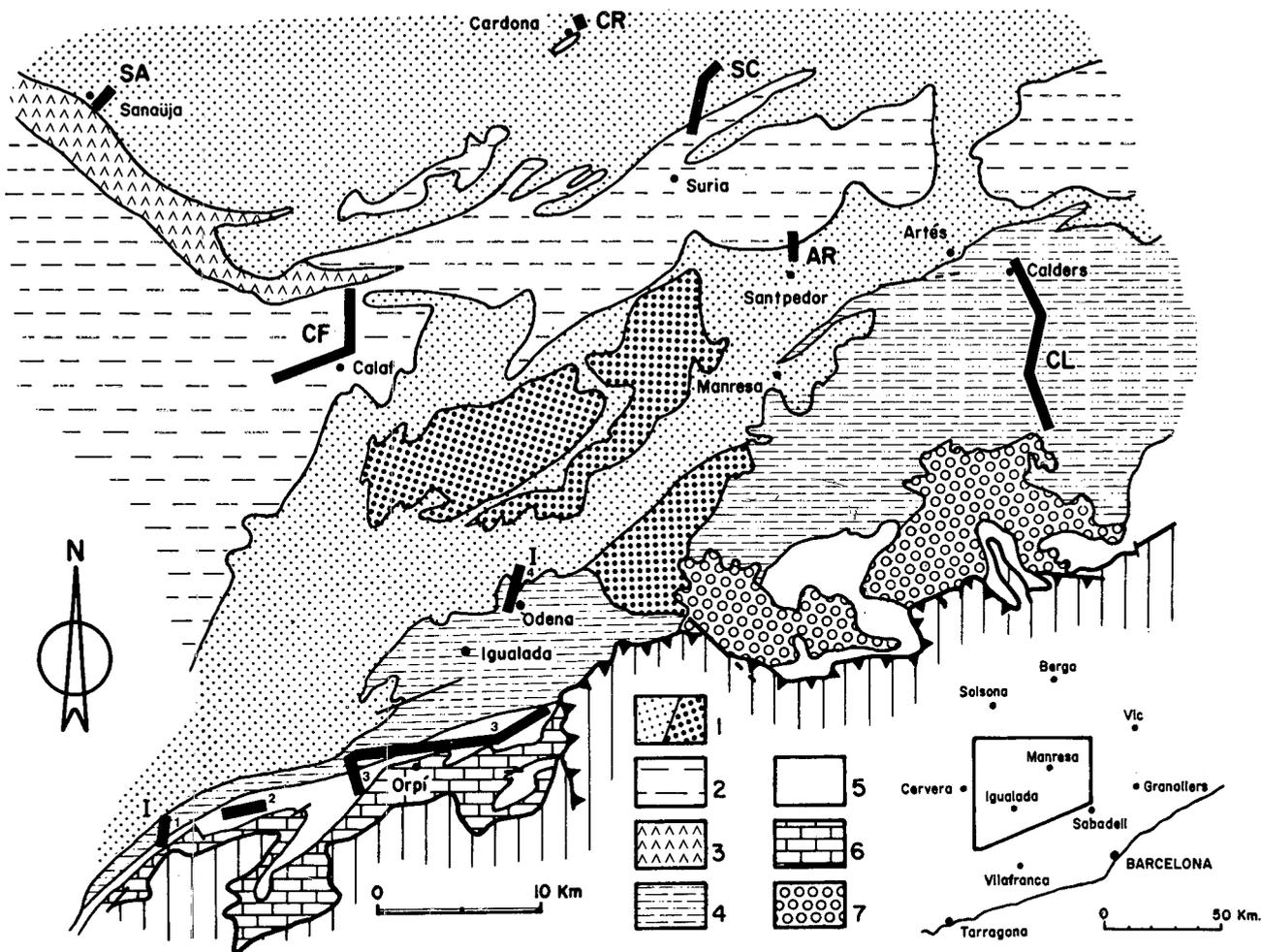


Figura 1.—Esquema litoestratigráfico de la zona estudiada del borde oriental de la Depresión del Ebro sintetizado de Ferrer (1971) y Riba (1967, 1975). Se indican las zonas donde se ha efectuado el muestreo. 1, Conglomerados, areniscas y lutitas. Fm. molásicas de Artés y Solsona; 2, Calizas y lutitas con intercalaciones de lignito. Fm. calcárea de Tárrega; 3, Yesos. Fm. Barbastro; 4, Areniscas, lutitas carbonatadas y calizas arrefifales. Grupo Santa María; 5, Lutitas y calizas con intercalaciones de areniscas, conglomerados, yesos y dolomías. Grupo Pontils; 6, Calizas. Fm. Orpí; 7, Conglomerados de Montserrat y Sant Llorenç de Munt. El complejo lacustre de Sanaüja, no representado en el mapa, queda incluido en la Fm. Molasas de Solsona y en la Fm. calcárea de Tárrega. En Cardona hay un afloramiento por diapirismo de la Fm. salina.

Figure 1.—Lithostratigraphic scheme of the studied area in the eastern margin of the Ebro depression. Synthesized after Ferrer (1971) and Riba (1967, 1975). Sampling areas are indicated. 1, Conglomerates, sandstones and argillaceous rocks. Artés and Solsona molassic Formations; 2, Limestones and argillaceous rocks with lignite intercalations. Tárrega calcareous formation; 3, Gypsum. Barbastro formation; 4, Sandstones, marls and reef limestones. Santa María Group; 5, Lutites and limestones alternating with sandstones, conglomerates, gypsum and dolomites. Pontils Group; 6, Limestones. Orpí formation; 7, Conglomerates of Montserrat and Sant Llorenç de Munt. The Sanaüja lacustrine Complex, not shown in the map, is included in the Solsona and Tárrega Formations. In Cardona there is a diapiric outcrop of the Cardona saline Formation.

mento, así como de la composición mineralógica de la muestra. La presencia de carbonatos en los sedimentos dificulta la puesta en solución de los cationes adsorbidos gracias al efecto tampón ejercido por el mismo en la solución (Pomerol, 1977).

CONTEXTO GEOLOGICO

Los materiales estudiados pertenecen al Eoceno y Oligoceno y están situados en el borde oriental de la Depresión del Ebro. Los sedimentos más antiguos muestreados son los del Grupo Pontils (Anadón, 1978), de litología muy variada, constituido predominantemente por lutitas y calizas con intercalaciones de yesos, areniscas y conglomerados. Estos materiales fueron depositados, principalmente, en ambientes continentales de baja salinidad e hipersalinos. Sobre el Grupo Pontils se hallan los materiales del Grupo Santa María (Ferrer, 1971) formados por lutitas carbonatadas marinas que, hacia el Sur pasan lateral y verticalmente a una franja de calizas arrecifales. Las lutitas constituyen el muro de la Formación Salina de Cardona (Pueyo, 1975), sobre la cual y durante el tránsito Eoceno - Oligoceno se depositan en los bordes de la cuenca grandes espesores de materiales detríticos continentales depositados en régimen fluvial que constituyen las Formaciones Molásicas de Artés, al Sur, y de Solsona al Norte. Al mismo tiempo en el centro de la cuenca se instala un régimen lacustre de baja salinidad que queda representado en el registro estratigráfico por lutitas, areniscas y calizas que constituyen el Complejo Lacustre de Sanaüja. El tránsito entre la Formación Salina de Cardona y el Complejo Lacustre de Sanaüja está constituido por lutitas grises con yeso y halita. En su parte superior, los sedimentos del Complejo Lacustre de Sanaüja pasan lateral y verticalmente a la Formación Calcárea de Tárrega, formada por calizas y lutitas con intercalaciones de lignito (Riba, 1967, 1975).

MATERIALES ESTUDIADOS

Se han estudiado un total de 167 muestras de materiales lutíticos del borde de la depresión del Ebro, recogidas en 8 perfiles (fig. 1), en cuyo conjunto queda reflejado el tránsito de

las condiciones marinas a las continentales. De estas muestras, 17 pertenecen al Grupo Pontils, 24 al Grupo Santa María, 34 a las Formaciones Molásicas de Artés y Solsona, 62 al Complejo Lacustre de Sanaüja y 30 a la Formación Calcárea de Tárrega. Las de esta última formación corresponden en su mayoría al paquete arcilloso basal que contiene capas de lignito intercaladas; del total de muestras de esta formación, 8 pertenecen a arcillas ricas en materia orgánica directamente asociadas a las capas carbonosas.

Si se clasifican según la salinidad del ambiente deposicional, 114 muestras pertenecen a materiales continentales fluviales o lacustres de baja salinidad, 34 corresponden a ambientes hipersalinos continentales y de transición, y 19 a sedimentos marinos. El bajo número de muestras correspondientes a sedimentos marinos se debe a que dichos sedimentos son, en general, muy carbonatados y a que, cuando son lutíticos, presentan una gran homogeneidad. Por el contrario, los ambientes continentales muestran una variabilidad mucho mayor.

Las muestras estudiadas son de composición química y mineralógica conocida (Inglés y Pueyo, 1983), tanto en lo que se refiere a la fracción arcillosa como a la carbonatada. Su contenido en carbonato varía del 5 al 50 %, siendo la calcita el carbonato predominante, acompañada de pequeñas cantidades de dolomita en muestras de ambientes marinos e hipersalinos. Los minerales de las arcillas más abundantes en el conjunto de muestras son la illita y la clorita acompañadas, en algunos casos, por caolinita y esmectita, especialmente en sedimentos lacustres y marinos. La attapulgita está presente en algunas muestras del Grupo Pontils.

PROCEDIMIENTO ANALITICO

Para extraer los elementos débilmente fijados a los minerales de las arcillas se ha tenido 1 g de muestra, previamente molida, en agitación con 100 ml de agua desionizada durante 24 horas, transcurridas las cuales se ha separado por centrifugación el residuo insoluble. En la solución obtenida se ha medido (*) magnesio y

(*) Los análisis se han efectuado en el Departamento de Petrología y Geoquímica y en el Servicio de Análisis Químico de la Facultad de Geología de la Universidad de Barcelona.

hierro por espectrofotometría de absorción atómica y sodio, potasio, litio y rubidio por fotometría de llama. En el caso del rubidio su concentración quedaba, en todas las soluciones analizadas, por debajo de las 20 ppb, límite de detección práctico para la técnica empleada. El calcio no se ha determinado debido a la presencia de pequeñas cantidades de yeso en bastantes muestras.

La muestra inicial molida se ha atacado con ácido acético al 20 % v/v durante 24 horas, a temperatura ambiente. El residuo insoluble se ha separado por filtración y en la solución se ha determinado hierro por espectrofotometría de absorción atómica y sodio y potasio por fotometría de llama. El litio y el rubidio no se han podido determinar debido a la existencia de fuertes interferencias de la matriz cálcica.

DISCUSION E INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

Extracción con agua destilada

Al tener en agitación el sedimento con agua destilada pasan a la solución los elementos que forman parte de las sales solubles y aquéllos que están débilmente fijados a los minerales de las arcillas. En las muestras estudiadas las únicas sales solubles que se han detectado han sido yeso y, en las capas carbonosas, carfosiderita. Por esta razón puede suponerse que los elementos determinados provienen exclusivamente de la fracción arcillosa excepto el hierro de las capas carbonosas.

La figura 2 representa las concentraciones de los elementos determinados (calculadas respecto de la cantidad de fracción arcillosa de la roca tratada), agrupando las muestras por unidades litoestratigráficas. Debido a la diferencia de comportamiento de las capas carbonosas, y de las arcillas a ellas asociadas, respecto del resto de materiales arcillosos, se ha indicado la media de las concentraciones considerando o excluyendo los materiales carbonosos de la Formación Calcárea de Tárrega.

El litio y el magnesio presentan la misma distribución y, junto con el hierro, se acumulan en elevadas cantidades en las arcillas carbonosas de las que se extraen fácilmente con agua destilada. Hay que destacar las elevadas concentraciones de estos tres elementos en todas

las muestras de la Formación Calcárea de Tárrega, como si la presencia de estos materiales creara una anomalía en el tramo arcilloso basal de dicha formación. Es conocida la afinidad de comportamiento geoquímico entre el litio y el magnesio (Ronov et al., 1970; Heier y Billings, 1970; Tardy, 1972) debida, principalmente, a la gran semejanza de sus radios iónicos, así como la afinidad del litio por la materia orgánica (Goldschmidt, 1954; Swain, 1963). El hierro asociado a las capas carbonosas proviene de la disolución de sulfuros primarios. A causa

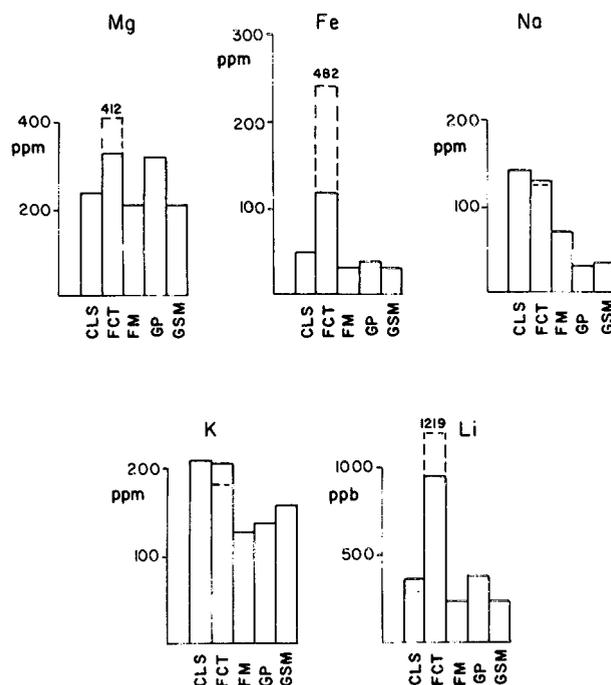


Figura 2. — Valores medios de magnesio, hierro, sodio, potasio y litio calculados respecto del contenido en arcilla de cada muestra. CLS, Complejo Lacustre de Sanauja; FCT, Fm. calcárea de Tárrega; FM, Fm. molásicas de Artés y Solsona; GP, Grupo Pontils; GSM, Grupo Santa María. En trazo discontinuo se representan los contenidos medios de la Formación calcárea de Tárrega cuando se incluyen las muestras carbonosas.

Figure 2. — Mean values of magnesium, iron, sodium, potassium and lithium referred to the clay fraction content of samples. CLS, Sanauja lacustrine complex; FCT, Tárrega calcareous Fm.; FM, Artés and Solsona molassic Fmns.; GP, Pontils Group; GSM, Santa Maria Group. The dotted line represents the mean values of Tárrega Fm when carbonaceous materials are included.

de la meteorización, dichos sulfuros se descomponen formándose óxidos de hierro y ácido sulfúrico. En estas condiciones de pH fuertemente ácido los óxidos se descomponen y el hierro precipita en forma de sulfato (Berner, 1970).

El sodio presenta grandes diferencias de contenido entre los sedimentos fluviales de las Formaciones Molásicas, los lacustres del Complejo Lacustre de Sanaija y de la Formación Calcárea de Tárrega y los marinos del Grupo Santa María, mientras que el potasio muestra contenidos más similares en todos los ambientes, con un mínimo en los sedimentos fluviales. Los sedimentos lacustres situados por encima de la Formación Salina de Cardona presentan las concentraciones más elevadas de sodio y potasio, mientras que las capas carbonosas tienen contenidos inferiores al resto de sedimentos.

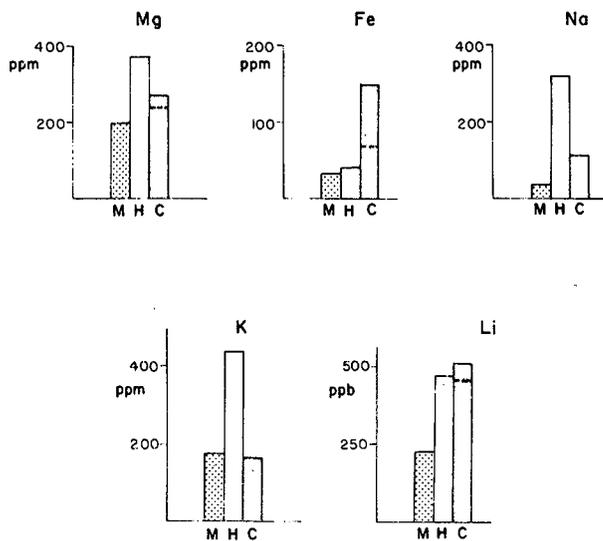


Figura 3.— Valores medios de los cationes extraíbles con agua (calculados respecto del contenido en arcilla de cada muestra) según la salinidad del medio deposicional. M, Sedimentos marinos; H, Sedimentos hipersalinos; C, Sedimentos continentales. En trazo discontinuo se representan los contenidos medios de la Fm. calcárea de Tárrega cuando se incluyen las muestras carbonosas.

Figure 3.— Mean values of cations leached with distilled water (referred to the clay fraction content of samples) grouped according to the salinity of the depositional environment. M., marine sediments; H. hypersaline sediments; C, fresh-water sediments. The dotted line represents mean values of the Tárrega Fm when carbonaceous materials are included.

Debe destacarse la baja concentración de sodio en las aguas de lavado de los sedimentos marinos. El escaso contenido de este elemento como catión de intercambio en los sedimentos marinos ha sido puesto de manifiesto por Spears (1973). Dicho autor sugiere que en medio continental las arcillas potásicas se degradan y el potasio es substituído parcialmente por sodio, pero cuando estos minerales se depositan en medios salobres o marinos se regeneran captando el potasio presente en la solución y liberando sodio. En el caso de las arcillas continentales del Grupo Pontils, el bajo contenido en sodio vendría justificado por la escasez de illita en dichos materiales.

En las muestras marinas estudiadas no se ha hallado el enriquecimiento en magnesio citado por Spears (1973). Sin embargo, los materiales continentales del Grupo Pontils constituídos mayoritariamente por esmectita y attapulgita liberan cantidades elevadas de magnesio.

En la figura 3 se hallan representadas las concentraciones medias de los elementos según la salinidad del medio en que se depositaron los sedimentos.

Las aguas de lavado de las muestras estudiadas depositadas en ambientes hipersalinos muestran contenidos mucho más elevados de sodio, potasio y magnesio que las de medios marinos o no salinos y también contienen una elevada concentración de litio. Las cantidades de estos cuatro elementos, extraíbles con agua destilada, pueden, por lo tanto, ser utilizadas como indicador regional de hipersalinidad siempre que se posean datos analíticos suficientes que abarquen a los sedimentos anteriores y posteriores al episodio salino, siendo la comparación entre concentraciones el criterio válido y no los valores absolutos. Del mismo modo, los sedimentos comparados deben tener composiciones mineralógicas parecidas, puesto que los cationes adsorbidos y, por lo tanto, susceptibles de ser lavados, varían según los minerales de las arcillas presentes. Este hecho se ha puesto de manifiesto en los materiales del Grupo Pontils, compuestos esencialmente por arcillas magnésicas, respecto al resto de sedimentos continentales en los que la illita es el mineral predominante.

Extracción con ácido acético

La figura 4 representa las concentraciones de

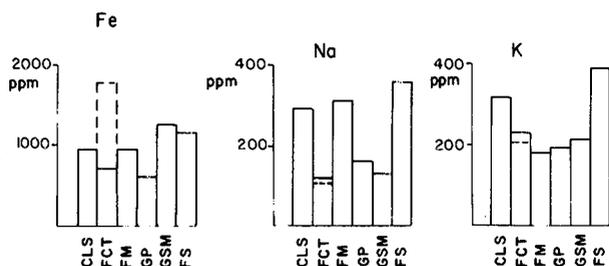


Figura 4.— Valores medios del contenido en hierro, sodio y potasio extraídos con ácido acético (20 % v/v) calculados respecto del contenido en arcillo de cada muestra. CLS, Complejo Lacustre de Sanauja; FCT, Fm. calcárea de Tárrega; FM, Fm molásicas de Artés y Solsona; GP, Grupo Pontils; GSM, Grupo Santa María. En trazo discontinuo se representan los contenidos medios de la Fm. calcárea de Tárrega cuando se incluyen las muestras carbonosas. Como dato comparativo se representan los contenidos medios de 10 capas de arcilla intercaladas en la zona potásica de la Fm. salina de Cardona (FS). Estas arcillas habían sido previamente lavadas para disolver las sales solubles.

Figure 4.— Mean values of iron, sodium and potassium leached with acetic acid (20 % v/v) referred to the clay fraction content of samples. CLS, Sanauja lacustrine Complex; FCT, Tárrega calcareous Fm; FM, Artés and Solsona molassic Fms.; GP, Pontils Group; GSM, Santa María Goup. The dotted line represents the mean values of the Tárrega Fm. when carbonaceous materials are included. For comparative purposes the mean value of 10 clay intercalations of the Cardona saline Fm. (potassic zone) are given. This samples have been washed previously to remove soluble salts.

los elementos analizados en la solución acética clasificada por formaciones. Para las capas carbonosas y las arcillas asociadas a ellas el comportamiento del hierro, del potasio y del sodio es semejante al hallado en la extracción con agua destilada. Destaca la elevada concentración de hierro en las capas carbonosas y su bajo contenido en sodio y en potasio.

En la solución acética de sedimentos depositados en ambientes de salinidad diversa, se observa una mayor abundancia de hierro, sodio y potasio y, especialmente, de los dos últimos, en muestras de ambientes hipersalinos.

Las cantidades de sodio y potasio extraídas con ácido acético son insignificantes en relación con los contenidos totales de las muestras arcillosas. Sin embargo, la cantidad de hierro extraída puede llegar a ser significativa respecto de la cantidad total, aún utilizando un ácido débil.

Si se comparan las cantidades de potasio extraídas con agua y con ácido acético se observa que, prácticamente, son las mismas en ambos casos. Sin embargo, el sodio muestra dos tipos de comportamiento: mientras algunas muestras liberan las mismas cantidades en ambas extracciones, en otras el lavado con acético extrae mucho más sodio que el efectuado con agua.

Aunque la dolomita puede contener concentraciones de hasta 1500 ppm de sodio, no se ha podido relacionar la presencia de este carbonato en los sedimentos estudiados con un mayor contenido en sodio de la extracción acética. En algunas muestras con cantidades elevadas de dolomita se extrae a menudo menos sodio que en otras sin ella del mismo perfil. Asimismo se presentan los dos tipos de comportamiento descritos en los perfiles de las formaciones molásicas que contienen únicamente calcita y cuya mineraloga de la fracción arcillosa es la misma en todas las muestras.

Esta ausencia de relación entre el sodio y la dolomita induce a creer que es extraído mayoritariamente de las arcillas. Puede suponerse que presenta dos tipos de fijación a las arcillas, independientemente de la mineralogía de éstas, que se traduce en el distinto comportamiento frente al lavado con agua y con un ácido débil. Este hecho, como se ha mencionado, no sucede con el potasio para el que las cantidades extraídas en ambos lavados son las mismas.

CONCLUSIONES

Del lavado de muestras lutíticas de materiales terciarios de la Depresión Central Catalana y del estudio de las concentraciones de sodio, potasio, litio y magnesio liberados por la fracción arcillosa pueden extraerse las conclusiones siguientes:

— Las aguas de lavado de los sedimentos depositados en condiciones de salinidad elevada tienen concentraciones mucho mayores de sodio, potasio, litio y magnesio que los sedimentos marinos y continentales de baja salinidad de la misma área. Estos elementos provienen de la fracción arcillosa a la cual se hallan adsorbidos.

— La salinidad de las aguas de lavado puede utilizarse como criterio de reconocimiento de sedimentos depositados en condiciones de hi-

persalinidad siempre que las muestras comparadas tengan una mineralogía de la fracción arcillosa semejante. Coincidiendo con la mayoría de estudios en los que se utiliza la distribución de elementos traza como indicadores de paleosalinidad, se ha confirmado que no son válidos como criterios los valores absolutos de las concentraciones. Siempre debe estudiarse un perfil, o un área, para conocer el contenido medio de las concentraciones (fondo local) y determinar por comparación los sedimentos anómalos.

— Los sedimentos marinos liberan mucho menos sodio que los continentales de agua dulce e hipersalinos estudiados, resultados que coinciden con los hallados por otros autores.

— El litio y el magnesio presentan un comportamiento geoquímico idéntico en todas las muestras estudiadas. Los sedimentos marinos muestran contenidos en ambos elementos más bajos que los hipersalinos y continentales de agua dulce. Asimismo, las capas carbonosas y arcillas asociadas muestran un enriquecimiento notable respecto al resto de materiales.

BIBLIOGRAFIA

- ANADON, P. 1978: «El Paleógeno continental anterior a la transgresión biarrritziense (Eoceno medio) entre los ríos Gaià y Ripoll (provincias de Tarragona y Barcelona)». *Estudios Geológicos*, 34: 431-440.
- BARBER, C. 1974: «Major and trace element association in limestones and dolomites». *Chem. Geol.*, 14: 273-280.
- BERNER, R. 1970: «Iron. Behavior during weathering, sedimentation and diagenesis» in K.H. Wedepol, *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag.
- CODY, R.D. 1971: «Adsorption and the reliability of trace elements as environmental indicators for shales». *Jour. Sed. Petrology*, 41: 461-471.
- CORADOSSI, N., CORAZZA, E. y RUSTICI, L. 1980: «Geochemical features and depositional environments of Messinian clay sediments from the Periadriatic Basin». *Chem. Geol.*, 31: 67-81.
- FARRAH, H., HATTON, D. y PICKERING, W.F. 1980: «The affinity of metal ions for clay surfaces». *Chem. Geol.*, 28: 55-68.
- FERRER, J. 1971: «El Paleoceno y Eoceno del borde sur-oriental de la Depresión del Ebro (Cataluña)». *Mem. Suisses de Paléontologie*, 90: 7-29.
- GOLDSCHMIDT, V.M. 1954: *Geochemistry*. Oxford, Clarendon Press, 730 pp.
- HEIER, K.S. y BILLINGS, G.K. 1970: «Lithium» in K.H. Wedepohl, ed. *Handbook of Geochemistry*. Springer-Verlag.
- HIRST, D.M. 1962: «The geochemistry of modern sediments from the Gulf of Paria. II. The location and distribution of trace elements». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26: 1147-1187.
- HIRST, M.D. y NICHOLLS, G.D. 1958: «Techniques in sedimentary geochemistry. 1. Separations of detrital and non detrital fractions of limestones». *Jour. Sed. Petrology*, 26: 468-481.
- INGLES, M. y PUEYO, J.J. 1983: «Estudio geoquímico y mineralógico de los sedimentos lutíticos eocénicos y oligocénicos del margen oriental de la Depresión del Ebro». *Rev. Invest. Geol.*, 36: 49-66.
- KELLER, W.D. 1963: «Diagenesis in clay minerals. - A review». *Clay Clay Minerals (Proc. 11th Nat. Conf.)*, 13: 136-158.
- KRAUSKOPF, K.B. 1956: «Factors controlling the concentration of thirteen rare metals in sea water». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 9: 1-32 B.
- NESBITT, H.W., MARKOVICS, G. y PRICE, R.C. 1980: «Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1659-1666.
- POMEROL, B. 1977: «Le problème du lessivage des phyllites dans le dosage par absorption atomique des éléments traces dans les carbonates». *Chem. Geol.* 19: 61-71.
- PUEYO MUR, J.J. 1975: *Estudio petrológico y geoquímico de los yacimientos potásicos de Cardona, Súria, Sallent y Balsareny (Barcelona, España)*. Tesis Doctoral. Departamento de Petrología y Geoquímica. Universidad de Barcelona. 351 pp. (Inédita).
- RIBA, O. 1967: «Resultados de un estudio sobre el Terciario continental de la parte Este de la Depresión Central Catalana». *Acta Geol. Hispánica*, 2: 1-6.
- RIBA, O. 1975: «Le bassin tertiaire catalan et les gisements de potasse. Introduction». *IX Congr. Intern. Sédiment., Nice, Excur. n.º 20*, pp. 9-13.
- ROBINSON, P. 1980: «Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestones and dolomites». *Chem. Geol.*, 28: 135-146.
- RONOV, A.B., MIGDISOV, A.A., VOSKRESENKAYA, N.T. y KORZINA, G.A. 1970: «Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle». *Geochemistry*, 7: 75-102.
- SPEARS, D.R.A. 1973: «Relationship between exchangeable cations and paleosalinity». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37: 77-85.
- SWAIN, F.M. 1963: «Geochemistry of humus» in I.A. Breger, ed. *Organic Geochemistry*. New York. Mc. Millan.
- TARDY, Y., KRÉMPP, G. y TRAUTH, N. 1972: «Le lithium dans les minéraux argileux des sédiments et des sols». *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36: 397-412.
- VILLUMSEN, A. y NIELSEN, O.B. 1976: «The influence of paleosalinity, grain size distribution and clay minerals on the content of B, Li and Rb in Quaternary sediments from Eastern Jutland, Denmark». *Sedimentology*, 23: 845-855.
- WIKLANDER, L. 1964: «Cation and anion exchange phenomena» in F.E. Bear, ed. *Chemistry of the Soil*, pp. 163-205. Van Nostrand Reinhold.

Recibido: Noviembre 1984.