

ADSORCION-DESORCION DE COBRE EN SUELOS CARBONATADOS

Raquel Vigil de la Villa Mencia, Montserrat de la Flor Macedo, Victoria Cala Rivero.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049. Madrid.

Abstract: The adsorption-desorption behaviour of seven agricultural carbonated soils was studied using Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. Langmuir isotherm describes with the best precision the copper adsorption in these soils. Calcium carbonate is the main factor that governs the adsorption maxima. The study of desorption shows a low reversibility of adsorbed copper even to the higher concentrations of added metal.

Key Words: Copper, adsorption-desorption, Carbonated-Soils.

Resumen: Se estudia el comportamiento de adsorción-desorción de siete suelos de cultivo de naturaleza carbonatada mediante la aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. La isoterma de Langmuir describe con mayor precisión el proceso de adsorción de cobre en estos suelos, siendo el contenido en carbonato cálcico el factor de mayor influencia en la máxima capacidad de adsorción. Los experimentos de desorción indican muy baja reversibilidad del cobre retenido incluso a altas concentraciones de metal añadido.

Palabras clave: Cobre, Adsorción, Desorción, Suelos carbonatados.

INTRODUCCION

Las formas químicas en que se encuentra el cobre en el suelo y su grado de movilidad, son la consecuencia final del conjunto de interacciones entre este elemento y los constituyentes más reactivos del suelo que inciden directamente sobre su disponibilidad en el medio natural. La predicción de la movilidad de cobre en suelos, se basa en la actualidad en la aplicación de modelos que incluyen reacciones de adsorción/desorción, controladas en mayor o menor grado por diversos parámetros del suelo como son textura, pH, cantidad y naturaleza de los minerales de la arcilla...etc (Raghupathi y Vasuki, 1993; Garcia-Miragaya y Sosa, 1993; et al, 1993)

En este trabajo se estudia el comportamiento de adsorción/desorción de cobre de diversos suelos de cultivo de naturaleza carbonatada con objeto de evaluar la distinta influencia de los factores edáficos en la disponibilidad de este metal.

MATERIAL Y METODOS

El estudio se realizó en siete muestras de suelo de cultivo pertenecientes a las vegas de los ríos Jarama (J1, J2, J3, J4), Tajo (T1, T2) y Tajuña (Tj1), ubicadas al Sur de la Comunidad de Madrid. Las distintas características edáficas y mineralógicas de estos suelos se indican en las Tablas 1a ; 1b y 1c.

Tabla 1 a. Características edáficas y mineralógicas de suelos.

	J1	J2	J3	J4	T1	T2	Tj1
pH H₂O	8,2	7,6	7,4	7,8	8,1	7,8	8,3
C.E. (mS/cm)	0,38	2,18	2,01	0,22	0,47	0,64	0,32
Yeso (%)	0,5	14,7	15,9	0,4	0,6	1,3	0,4
M.O. (%)	2,3	1,8	1,8	2,7	2,7	2,3	2,1
CO₃²⁻ (%)	3,0	19,3	11,1	8,1	41,4	11,7	41,5
Fe_{am.} (%)	0,05	0,11	0,09	0,21	0,14	0,10	0,08
Fe_{cris.} (%)	0,41	0,24	0,35	0,43	0,65	0,78	0,49
Arena (%)	43	44	35	27	16	29	6
Limo (%)	21	47	53	36	29	42	27
Arcilla (%)	36	9	12	37	55	29	67

Tabla 1 b. Análisis mineralógico semicuantitativo (expresado en %) en fracción tierra fina (>2mm).

	J1	J2	J3	J4	T1	T2	Tj1
Cuarzo	25	21	4	12	8	16	7
Feldespatos K	15	2	7	4	5	6	0
Plagioclasas	5	14	2	2	0	0	0
Calcita	1	32	51	35	32	17	33
Dolomita	1	3	0	0	13	6	7
Filosilicatos	52	28	36	47	42	55	53

Tabla 1 c. Análisis mineralógico semicuantitativo (expresado en %) en fracción arcilla (<2mm)

	J1	J2	J3	J4	T1	T2	Tj1
Cuarzo	6	50	8	3	5	57	5
Feldespatos K	7	2	0	0	3	0	2
Plagioclasas	0	0	0	0	3	0	0
Yeso	0	15	0	0	1	0	0
Calcita	0	16	4	4	19	10	18
Dolomita	0	0	29	3	0	0	2
Filosilicatos	87	17	59	90	69	33	73
Esmectita	28	17	0	18	5	16	19
Ilita	46	0	0	60	53	14	46
Caolinita	13	0	59	12	11	3	8

Los experimentos de adsorción siguiendo el método propuesto por García-Miragaya y Sosa, 1993. A 0,5 g de muestra de suelo se le añadieron alícuotas de 20 ml de CuCl₂ con concentraciones de cobre que oscilan entre 0,1 10⁻³ M y 13,8 10⁻³ M

Después de un periodo de agitación de 30 minutos las muestras se dejaron en equilibrio durante 24 horas, tiempo considerado suficiente para alcanzar el equilibrio de adsorción, Gallacher et al, 1989; Están et al 1984, 1985. Tras centrifugación de la suspensión, se deter-

minó en el sobrenadante la concentración de cobre mediante espectroscopía de absorción atómica. La cantidad de metal retenido se calculó mediante diferencia entre la concentración de cobre inicialmente añadida y la observada en el procedimiento anterior.

Los experimentos de desorción fueron realizados sobre los residuos sólidos obtenidos en el procedimiento de sorción, previamente lavados con agua bidestilada. A ellos se añadieron 20 ml de KNO_3 0,5 M con agitación continua durante una hora y posterior centrifugación repitiéndose esta operación tres veces. El contenido de cobre desorbido, a nivel de cambio, se determinó mediante absorción atómica estimándose la cantidad de metal desorbido por diferencia entre la concentración de metal sorbida y la medida en el extracto.

RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción de cobre en los suelos de estudio. En ella se pueden observar tres etapas diferenciadas en la retención que podrían ser indicativas de tres procesos diferentes en relación con la adsorción y/o retención de cobre en estos suelos.

La primera etapa corresponde a un rango de concentración de adsorbato (cobre inicialmente añadido) en el cual, tras alcanzarse el equilibrio de adsorción, la práctica totalidad de cobre añadido es adsorbido, permaneciendo la concentración en el extracto prácticamente constante y siempre inferior a 1 $\mu\text{g/ml}$. El intervalo de concentración inicial de adsorbato que comprende esta etapa es variable según los suelos estudiados. Así en los suelos correspondientes a las vegas del Jarama (J1, J2, J3, J4) y Tajo (T2) oscila entre 0 y 75 $\mu\text{g/ml}$ con un porcentaje de adsorción del 95 %. Para los suelos T1 y Tj1 la concentración inicial de cobre en esta etapa oscila entre 0 y 129 $\mu\text{g/ml}$ correspondiendo a un 99 % de adsorción.

Se observa una segunda etapa en este pro-

ceso en la cual el incremento de la concentración de metal retenido por el suelo va acompañado de un incremento significativo de la concentración de metal en el extracto. El intervalo del porcentaje de metal adsorbido y/o retenido queda comprendido entre un límite superior indicado en la etapa anterior (95 %) y otro inferior que corresponde aproximadamente a un 50 % para los suelos de la vega del Jarama. Esa etapa se verifica para concentraciones iniciales de cobre añadido que oscilan entre 75 $\mu\text{g/ml}$ y 280-430 $\mu\text{g/ml}$ en función de los suelos.

Finalmente, existe un rango de concentración de cobre añadido en el que tras alcanzarse el equilibrio de adsorción, la concentración de cobre en el extracto aumenta paulatinamente y es siempre superior a la de metal retenido. Esta etapa final sólo aparece en los suelos de la vega del Jarama y para concentraciones de Cu añadido superiores a 400 $\mu\text{g/ml}$, pudiendo sugerir que estos suelos han alcanzado su capacidad máxima de retención de cobre. En los suelos T1 y Tj1 y para los rangos de concentración de cobre empleados en este estudio esta etapa no ha sido observada, indicando una mayor capacidad de retención de cobre respecto a los suelos anteriores.

La representación de la concentración de cobre en solución frente a la concentración de cobre retenido, adquiere la forma de una isoterma denominada de tipo L. Este tipo de isoterma es la más representativa de procesos de adsorción en la química del suelo (Sposito, 1989). Su descripción matemática ha sido asociada a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

La expresión matemática de la isoterma de Freundlich es:

$$\frac{x}{m} = KC^n \quad \text{y la forma lineal:} \quad \log \frac{x}{m} = n \log C + \log K$$

La expresión matemática de la isoterma de Langmuir es:

$$\frac{x}{m} = \frac{KCb}{1+Kc} \quad \text{y la forma lineal:} \quad \frac{C}{x/m} = \frac{1}{Kb} + \frac{C}{b}$$

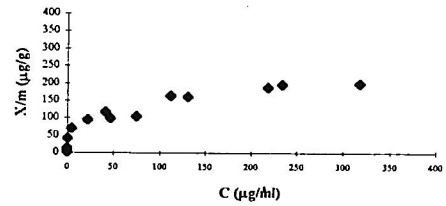
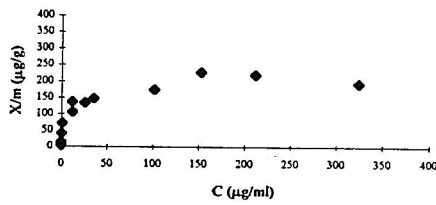
Tabla 2. Absorción-Desorción de Cu.

J1

Cin (µg/ml)	Cext (µg/ml)	Cu Ads (µg/g)	%Ads	Cu Desorb (µg/g)	Desor. %
2,3	0,1	2,2	97,8	0	0
9,3	0,1	9,2	99,1	0	0
15,1	0,1	15	99,3	0	0
40,8	0,3	40,5	99,3	0	0
72,4	1	71,4	98,7	0,2	0,3
117,2	11,7	136,9	89,7	0	0
148,7	12,1	105,2	92,1	3,1	2,3
158,6	25,7	132,9	83,8	0	0
181,6	35,4	146,2	80,5	4,8	3,3
275,9	101,6	174,3	63,2	7,5	4,3
379	152,5	226,4	59,8	12,7	5,6
431,3	211,9	219,4	50,9	11,3	5,1
516,9	324	192,9	37,3	14,5	7,5

J2

Cin (µg/ml)	Cext (µg/ml)	Cu Ads (µg/g)	%Ads	Cu Desorb (µg/g)	Desor. %
1,5	0,1	1,4	95,3	0	0
7,9	0	7,9	99,6	0	0
13,4	0,1	13,3	99,3	0	0
42,2	0,6	41,6	98,6	0,1	0,2
75	4,8	70,2	93,6	0,2	0,3
117,2	22,2	95	81	0,2	0,2
145,3	46,7	98,6	67,9	1,1	1,1
158,6	41,2	117,4	79	0,3	0,3
179,7	74,8	104,8	58,4	1,1	1
275,9	111,9	164	59,4	1,1	0,7
292,3	130,9	161,4	55,2	1,9	1,2
406,3	218,6	187,7	46,2	1,6	0,9
431,3	234,3	197	45,7	2	1
516,8	317,1	199,7	38,6	3,2	1,6



J3

Cin (µg/ml)	Cext (µg/ml)	Cu Ads (µg/g)	%Ads	Cu Desorb (µg/g)	Desor. %
7,9	0,1	7,8	99,1	0	0
13,4	0,2	13,2	98,6	0	0
42,2	1,2	41	97,3	0,1	0,2
75	9,1	65,9	87,9	0,2	0,3
117,1	24	93,1	79,5	0	0
145,3	60,8	84,5	58,2	0,1	0,1
158,5	44,7	113,8	71,8	0	0
179,7	79,7	100	55,7	1,1	1,1
275,7	122,2	153,5	55,7	0,3	0
292,2	148,1	144,1	49,3	0,8	0,6
406,3	234,2	172,1	42,4	1,1	0,6
479,9	351,6	128,3	26,7	1,4	1,1
516,8	396,4	120,4	23,3	2	1,7

J4

Cin (µg/ml)	Cext (µg/ml)	Cu Ads (µg/g)	%Ads	Cu Desorb (µg/g)	Desor. %
1,9	0,2	1,8	92,7	0	0
4,2	0,2	4	95,7	0	0
11,6	0,3	11,4	97,7	0	0
16,2	0,6	15,6	96,4	0	0
51,5	1,4	50,1	97,3	0,2	0,4
117,2	9,7	107,6	91,8	0,7	0,6
117,7	19	98,7	83,9	2	1,7
158,6	13,7	144,9	91,4	1,5	0,9
158,8	24,6	134,3	84,5	1,7	1,1
292,3	133,3	159,5	54,6	8	2,7
320,6	110,7	209,9	65,5	9	4,3
390,6	188,8	201,8	51,7	10,2	2,6
480	325,9	154,2	32,1	12,9	2,7
516,9	322,2	194,8	37,7	14	2,7

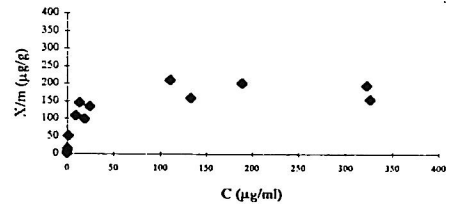
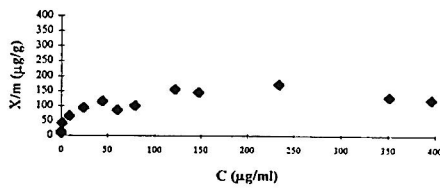


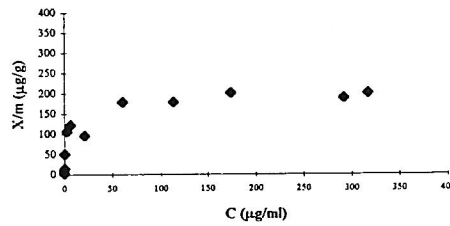
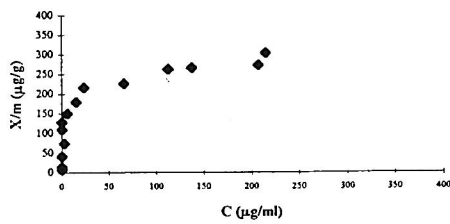
Tabla 2. Absorción-Desorción de Cu.

T1

Cin (µg/ml)	Cext (µg/ml)	Cu Ads (µg/g)	%Ads	Cu Desorb (µg/g)	Desor %
7,9	0,3	7,7	96,8	0,2	1,6
15,5	0,3	15,2	98,4	0,2	1,3
42,2	0,3	41,9	99,3	1,2	2,8
78,1	3,1	75	96	0,2	0,3
110,6	0,5	110,1	99,5	0,3	0,3
129,1	0,7	128,4	99,5	0,3	0,2
156,3	6,3	150,1	96	0,3	0,1
195,3	15,6	179,7	92	0,2	0,1
239,9	23,7	216,2	90,1	0,5	0,2
292,2	66,6	225,6	77,2	0,2	0,1
375,2	112,9	262,3	69,9	0,2	0,1
403,1	137,5	265,6	65,9	1,7	0,4
479,9	207,3	272,5	56,8	0,3	0,1
516,8	214,7	302,2	58,4	0,3	0,1

T2

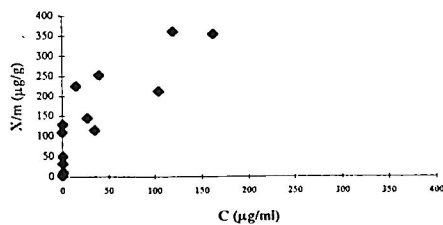
Cin (µg/ml)	Cext (µg/ml)	Cu Ads (µg/g)	%Ads	Cu Desorb (µg/g)	Desor %
1,9	0,1	1,8	95,3	0	0
4,2	0,1	4,1	97,1	0	0
11,6	0,2	11,5	98,7	0	0
16,2	0,3	15,9	98,3	0	0
51,5	0,6	50,9	98,8	0	0
110,8	3,3	107,5	97,1	0	0
117,7	6,7	122,6	81,8	0,2	0,2
129,3	21,5	96,2	94,8	0,1	0
240	60,9	179,1	74,6	0,9	0,4
292,3	113,8	178,5	61,1	1,6	0,5
375,4	173,8	201,6	53,7	2,4	0,6
480	292,2	187,8	39,1	2,8	0,6
516,9	316,9	200,1	38,7	3,5	0,7



T11

Cin (µg/ml)	Cext (µg/ml)	Cu Ads (µg/g)	%Ads	Cu Desorb (µg/g)	Desor %
2,9	0,2	2,7	93,5	0,1	3,5
7,2	0,3	6,9	96	0,1	1,4
12,1	0,8	11,3	93,5	0,1	0,8
33,2	0,3	32,8	99	0,5	1,5
50,7	0,7	50	98,7	0,2	0,4
110,7	0,2	110,4	99,8	0,1	0,1
129,1	0,6	128,5	99,6	0,1	0,1
149,1	34,9	114,2	76,6	0,1	0,1
171,3	27	144,3	84,2	0,9	0,5
239,9	15,3	224,5	93,6	0,1	0,1
292,2	40	252,2	86,3	0,3	0,1
315,8	104,8	211	66,8	0,4	0,1
479,9	120	359,9	75	0,6	0,1
516,8	163,1	353,7	68,4	0,8	0,2

- Cin: Concentración de Cu inicial
- Cext: Concentración de Cu en el equilibrio
- Cu Ads: Concentración de Cu adsorbido
- % Ads: Porcentaje de Cu adsorbido
- Cu Desorb: Concentración de Cu desorbido
- Desor: Porcentaje de Cu desorbido



Donde x/m es la cantidad adsorbida por gramo de adsorbente en mg/g. c es la concentración de metal en la solución de equilibrio en mg/l. b es el máximo de adsorción en mg/g. K es la constante relacionada con la energía de enlace en l/mg.

Los parámetros correspondientes a ambas isotermas, determinados mediante su linearización, y el coeficiente de correlación de las rectas se muestran en la Tabla 3. Se puede considerar que la isoterma de Langmuir describe con mayor precisión el proceso de adsorción de cobre en estos suelos, teniendo en cuenta la mayor significación de los coeficientes de ajuste (Tabla 3). Los valores alcanzados por el parámetro b de la ecuación de Langmuir, que define la máxima capacidad de adsorción, indican una clara diferencia entre las muestras siendo los suelos T1 y Tj1 los que presentan los valores más altos para este parámetro, correspondiendo el valor más bajo al suelo J3.

Las correlaciones a distinto nivel de significación entre los valores de b y los parámetros físico-químicos, texturales y mineralógicos de los suelos estudiados se indican en la Tabla 4.

Destaca el coeficiente de correlación altamente significativo, entre el máximo de adsorción (b) y el contenido en carbonato cálcico de acuerdo con Mc Bride y Boulding (1984); Raghupathi y Vasuki (1993). Estos autores atribuyen esta elevada correlación bien a la adsorción de cobre en el carbonato como especie hidroxycarbonato o a la formación de precipitados, como malaquita, sobre el carbonato cálcico a mayores concentraciones de metal. Asimismo, se ha indicado la influencia del tamaño de la calcita en la adsorción de determinados metales. McBride (1980) reportó una adsorción superior de 6,5 a 7,5 veces en la superficie de la calcita de tamaño fino con respecto a la de tamaño más grueso.

Tabla 3. Parámetros y ajuste de las isotermas de Langmuir y Freundlich para la absorción de Cu.

	Langmuir				Freundlich		
	n° alicuot.	b_l mg/g	K_l l/mg	r^2	n_F	K_F	r^2
J1	13	8,3	0,19	0,99***	0,40	1,29	0,84***
J2	14	8,3	0,05	0,96***	0,40	0,97	0,78***
J3	13	5,3	0,26	0,97***	0,33	1,05	0,93***
J4	14	7,1	0,18	0,98***	0,50	0,71	0,83***
T1	14	12,5	0,13	0,99***	0,35	2,09	0,68**
T2	13	7,7	0,15	0,99***	0,46	0,91	0,81***
Tj1	14	14,3	0,05	0,83***	0,44	1,48	0,60**

nivel de significación *** P 0,1%; ** P 1%; * P 5%

Tabla 4. Coeficientes de correlación entre los valores b_l y los parámetros del suelo.

	del suelo.			
	pH	%CaCO ₃	% Arcilla	% Calcita <2µm
b_l	$r=0,799^*$	$r=0,899^{**}$	$r=0,867^*$	$r=0,803^*$

nivel de significación *** P 0,1%; ** P 1%; * P 5%

El contenido en arcilla y el pH son factores que parecen influir en el proceso de adsorción del cobre en estos suelos, de acuerdo con Shuman (1975) y Atassonova (1995).

Los elevados contenidos en carbonatos, en calcita de tamaño $<2 \mu\text{m}$ y en arcilla de los suelos T1 y Tj1 (Tabla 1) justifican los valores más elevados del máximo de adsorción, encontrados en estos suelos.

Si bien el suelo funciona como una unidad reactiva, en los últimos tiempos se han realizado diversos intentos de caracterización de la contribución individual de los distintos componentes hacia la retención de contaminantes (Zachara et al. 1992). Una aproximación matemática a ese intento de modelización se puede lograr mediante la obtención de ecuaciones de regresión múltiple. Dichas ecuaciones intentan describir la influencia individual y combinada de los distintos constituyentes del suelo en el máximo de adsorción de metal. Las ecuaciones de regresión múltiple relacionadas con la adsorción de cobre en estos suelos y obtenidas mediante la aplicación del programa BMDP 2R son:

$$b_{1L} = 5,6 + 0,179 \text{ carbonat.} \\ (R^2 = 0,753)^*$$

$$b_{1L} = -30,98 + 4,75\text{pH} + 0,13 \text{ carb.} \\ (R^2 = 0,978)^{***}$$

$$b_{1L} = -19,1 + 3,04\text{pH} + 0,16 \text{ carb.} + 0,07 \text{ esm.} \\ (R^2 = 0,998)^{***}$$

$$b_{1L} = -30,31 + 4,34\text{pH} + 0,16 \text{ carb.} + 0,03 \\ \text{lim.} + 0,06 \text{ esm.} \\ (R^2 = 0,999)^{***}$$

$$b_{1L} = -27,93 + 4,04\text{pH} + 0,15 \text{ carb.} + 0,02 \\ \text{lim.} + 0,07 \text{ esm.} + 0,008 \text{ dol.} \\ (R^2 = 0,999)^{***}$$

Dichas ecuaciones parecen confirmar que el factor más significativo, respecto a la máxima capacidad de retención de cobre en estos suelos, es el contenido en carbonatos. Los restantes factores que muestran un mayor influencia hacia la retención de cobre son: pH, contenido en esmectita y en fracción limo, y en menor proporción la presencia de dolomita. Así, mientras que la variabilidad en la absorción de cobre es superior al 75% cuando se considera únicamente el contenido en carbonatos, llega a superar el 99,9% al estimar el conjunto de variables anteriormente citadas.

Los resultados correspondientes al procedimiento de desorción realizados en las muestras de suelo se presentan en la Tabla 2. Los contenidos de cobre desorbidos para el conjunto de los suelos estudiados son en general muy bajos, incluso a altas concentraciones de metal añadido y adsorbido. Este comportamiento podría confirmar que el cobre en estos suelos se encuentra fuertemente retenido, bajo formas no cambiables, probablemente mediante adsorciones específicas, incluso a altas concentraciones de metal añadido. De igual modo, diversos autores (McLaren et al. 1983; Padamanabham, 1983; McBride y Bouldin, 1984), han considerado la sorción de cobre por los componentes del suelo, a determinadas concentraciones, como irreversible o débilmente reversible.

CONCLUSIONES

La adsorción de cobre en las muestras de suelo seleccionadas, aparece representada por una isoterma de tipo L. Mediante la aplicación del criterio de ajuste a la curva del máximo coeficiente de correlación, es la ecuación de Langmuir la que mejor define su comportamiento de adsorción.

La capacidad máxima de adsorción de cobre en estos suelos está relacionada principalmente con el contenido en carbonatos, su tamaño y naturaleza mineral. Otros factores que influyen en el proceso de adsorción son el contenido en arcilla y pH.

En estos suelos de naturaleza carbonatada, el cobre se encuentra fuertemente retenido bajo formas difícilmente desorbibles bajo las condiciones experimentales, incluso a altas concentraciones de metal añadido.

BIBLIOGRAFIA

- ATANASSOVA, I.O. (1995) Adsorption and desorption of Cu an high equilibrium concentrations by soil and clay sampls from Bulgaria. *Environ. Poll.* 87: 17-21
- ESTAN, M. T.; BOLARIN, C. Y SANTA CRUZ, F. (1984). Adsorción de cadmio en suelos calizos. Aplicaciones de las isoterms de Freundlich y Langmuir. *An. Edafol. Agrobiol.* VLII, 11-12: 1651-1663.
- ESTAN, M.T.; bolarin, C. y ROMERO, M. (1985). Adsorción de níquel por suelos calizos. Ajuste a las isoterms de Freundlich y Freundlich-Sibbese. *An. Edafol. Agrobiol.* XLIV, 1-2: 131-142.
- GALLACHER, S. Y Pulford, I.D. (1989) Adsorption of copper and cadmium by soil from solutions of bmetal concentration. *Heavy Metals in the Environment International Conference Geneva*, 1: 189-192.
- GARCIA-miragaya, J. y SOSA, A.M. (1993) Sorción-desorción de Zn en suelos de la cuenca del lago de Valencia (Venezuela) y en un oxisol y mollisol aluvial. *Cong. Latinam. de la Ciencia del Suelo.* (Salamanca).
- McBRIDE, M.B. (1980) Chemisorption of Cd on calcite surfaces. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 44: 26-28.
- McBRIDE, M.B. Y BOULDIN, D.R. (1984) Long-term reactions of copper (II) in a contaminated calcareous soil. *Soil Science Soc. Am. J.* 48: 56-59.
- McLAREN, R.G.; WILLIAMS, J.G. Y SWIFT, R.S. (1983) Some observations on the desorption and distribution behaviour of copper with soil components. *J. Soil Sci.* 34: 325-331.
- PADAMANAbahm, M. (1983) Comparative study of the adsorption desorption behaviour of copper (II), Zinc (II) Cobalt (II) and Lead (II) at the goethite-solution interface. *Aust. J. Soil. Res.* 21: 515-525.
- RAGHUPATHI, H.B. Y VASUKI, N. (1993) Cooper adsorption behaviour of some soils of North Kamataka. *J. of the Ind. Soc. of the Soil Sci.* 41 (I): 70-74.
- SHUMAN, L.M. (1979). Zinc, manganese and copper in soil fractions. *Soil Sci.* 127, 1: 10-17.
- SPARKS, D.L.; FENDORF, S.E. ZHANG, P.C.; TANG, L. (1993) Kinetics and mechanisms of environmentally important reactions on soil colloidal surfaces In: *Migration and fate of pollutants in soils and subsoils* Ed. Petruzelli and Helfferich NATTO ASI Series G32. Springer-Verlag Berlín Heidelberg.
- SPOSITO, G. (1989). *The chemistry of soils.* Oxford University Press. New York.
- ZACHARA, J.M.; SMITHS, C.; RESCH, C.T. y COWAN, C.E. (1992). Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminium oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 1074-1084.