

U.E.I. DE FISICA Y QUIMICA AMBIENTAL
I.R.N.A.S. (C.S.I.C.)

SOLUBILIZACION DE METALES PESADOS PROCEDENTES
DE DOS SEDIMENTOS POR ALPECHIN

XXIX Curso Internacional
de Edafología
y Biología Vegetal
María Bejarano Bravo
Sevilla, Junio 1992.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Dr. D. Luis Madrid Sánchez del Villar por su dirección y constante apoyo en la realización de este trabajo.

Al Dr. D. F. Cabrera por sus valiosas sugerencias.

A la Dirección General de Investigación Científica y Técnica por el soporte financiero como parte del Proyecto de Investigación número PB88-0535.

INDICE

	<u>Página</u>
1.- INTRODUCCION	1
2.- MATERIAL Y METODOS	6
3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	13
4.- DISCUSION	31
5.- CONCLUSIONES	39
6.- BIBLIOGRAFIA	42

1.- INTRODUCCION

La contaminación de suelos y aguas es un problema de gran actualidad y graves consecuencias a largo plazo. El estudio de equilibrios en los que intervienen metales pesados en suelos y sedimentos es de interés especial debido a la limitada capacidad de los suelos para acumularlos. Al sobrepasarse dicha capacidad se origina una mayor movilidad de los metales en exceso con consecuencias medioambientales poco conocidas, como por ejemplo su entrada en la cadena trófica, bien vía plantas o directamente por las aguas superficiales o de la capa freática. Su movilidad y toxicidad varía según la forma en que se encuentren (1).

Los sedimentos son frecuentemente considerados como "sumideros" de metales pesados liberados en el medio, aunque se sabe relativamente poco de cómo dichos metales se unen a ellos o de la facilidad con la que pueden liberarse (2).

En la interfase entre suelos o sedimentos y las aguas de riego o de corrientes naturales se establece un equilibrio que es fruto del balance entre dos grupos de procesos químicos: por un lado reacciones de precipitación y/o adsorción contribuyen a una acumulación de metales en la fase sólida, y por otro, la disolución, desorción y complejación contribuyen a liberarlos, pasando a las corrientes de agua subterráneas (3,4).

El paso a la solución de metales pesados está favorecido por varias causas, como por ejemplo la mayor solubilidad que generalmente tienen los iones de valencia más baja de un metal dado, por lo que cambios en las condiciones redox pueden causar la disolución de precipitados altamente insolubles; la disminución del pH, que causa la disolución de carbonatos e hidróxidos; la presencia de agentes complejantes, naturales o de origen humano, que pueden formar complejos solubles muy estables de la mayoría de los metales pesados, etc. Las dos primeras causas citadas tienen un efecto localizado, debido a que los cambios opuestos ocurren fácilmente y se invierte rápidamente el proceso, pero la alta estabilidad de muchos

complejos puede hacer que los metales complejados sean transportados a grandes distancias por las aguas naturales. Este último punto es especialmente importante en el caso de la materia orgánica de suelos y sedimentos, debido a los grupos funcionales $-COOH$ y $-OH$ presentes en los ácidos húmicos y fúlvicos en la forma de grupos ácido salicílico.

Además de las sustancias húmicas, otras sustancias orgánicas complejantes están presentes en las aguas, como es el caso de subproductos de industrias olivareras (alpechines) y azucareras (vinazas), muy frecuentes en nuestra región, que habitualmente se vierten en los ríos o se añaden a los suelos, y pueden contribuir de forma importante al proceso existiendo escasa información al respecto (5,6).

En este trabajo se estudia la influencia de la presencia de alpechín sobre la movilización de ocho metales pesados presentes en dos sedimentos fluviales a valores de pH entre 3 y 5.

El alpechín, que como ya se ha dicho antes, es el producto residual de la obtención del aceite de oliva, es una importante causa de contaminación de aguas. Su vertido en éstas crea condiciones fuertemente reductoras, con consecuencias negativas para el ecosistema. Por otra parte los alpechines contienen abundantes compuestos orgánicos con grupos activos que los convierten en sustancias capaces de

formar quelatos solubles con metales pesados. Se ha llegado a demostrar que un alpechín es capaz de complejar cobre añadido en solución en cantidades de hasta 44 mg g^{-1} lo que ayudaría a explicar el poder de disolución de cobre y otros metales de sedimentos que manifiesta el alpechín (6).

2.- MATERIALES Y METODOS

El alpechín utilizado en este trabajo procede de la planta experimental del Instituto de la Grasa y sus Derivados de Sevilla (CSIC). El material original fue concentrado al vacío, liofilizado, molido y almacenado en frigorífico. Inmediatamente antes de cada uso se disolvió alpechín en la proporción de 5 g por cada 100 ml de agua, se removió con agitador magnético durante 3 horas y se centrifugó durante 20 minutos a 30000 x g, quedando una pequeña fracción insoluble que se descartó.

Se escogieron dos sedimentos fluviales tomados respectivamente del río Agrio, en las proximidades de

las minas de Aznalcollar, y del estuario de los rios Tinto y Odiel. Se les denominará sedimentos 14 y 16 respectivamente para mantener la nomenclatura que existe en otros trabajos dedicados a ellos.

Se hizo la especiación de metales en ambos sedimentos según el método de Tessier et al.(7). Los resultados se presentan en las tablas 1 y 2, donde CAM, CAR, OXI y MO se refieren a metales cambiables, metales unidos a carbonatos, a los oxidos de Fe y Mn y a la materia orgánica respectivamente. En la última columna se encuentra la suma de las 4 fracciones.

Los datos sobre los contenidos totales en metales pesados se obtuvieron en un trabajo anterior (8). Los resultados se pueden observar en la tabla 3. Se tomaron los valores obtenidos por el método de extracción BH (block heater), según la terminología de dicho trabajo.

Las muestras se secaron al aire y se molieron hasta un tamaño de 0.5 mm. Submuestras de 0.5 g se trataron, en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 ml, con 25 ml de soluciones de 0 a 30 g l⁻¹ de alpechín en NaNO₃ 0.2 M, obtenidas por dilución de la solución original anteriormente citada. Se eligió NaNO₃ 0.2 M para mantener un valor de fuerza iónica constante utilizando iones que no formen complejos fuertes con metales pesados y que no interactúen específicamente con superficies minerales. Las suspensiones.

Tabla 1

ESPECIACION DE METALES EN EL SEDIMENTO 14 (mg kg⁻¹)

	CAM	CAR	OXI	MO	SUMA
Cu	3.13	1760	950	150	2870
Mn	19.9	373	1080	22.9	1490
Fe	6.53	1660	12900	5920	20500
Ni	6.93	55.3	27.4	5.08	94.7
Co	6.27	21.4	43.6	2.42	73.8
Cd	9.27	23.9	7.17	0.00	40.3
Pb	30.3	152	163	8.08	354
Zn	58.3	458	3480	262	4260

Tabla 2

ESPECIACION DE METALES EN EL SEDIMENTO 16 (mg kg⁻¹)

	CAM	CAR	OXI	MO	SUMA
Cu	32.3	196	45.1	1620	1890
Mn	25.4	29.9	46.8	33.8	136
Fe	5.60	168	6280	437	6890
Ni	8.40	6.20	4.83	24.3	43.7
Co	6.13	6.00	3.92	3.17	19.2
Cd	7.27	2.00	1.50	1.33	12.1
Pb	33.7	83.1	18.3	76.3	211
Zn	228	1090	1140	625	3080

Tabla 3

CONTENIDO TOTAL DE METALES (mg kg⁻¹)

SEDIMENTOS	14	16

Cu	2880	2790
Mn	1870	224
Fe	50600	97900
Ni	99.0	26.0
Cd	46.0	16.5
Pb	427	2140
Zn	12100	3280

recibieron pequeños volúmenes de HNO_3 o NaOH , estimados por medio de experimentos previos con objeto de obtener valores de pH finales de 3, 4 y 5. Dichas suspensiones se agitaron durante 19 horas, tras las cuales se centrifugaron a $30000 \times g$ durante 20 minutos y se recogieron las soluciones sobrenadantes. En éstas se midió el pH y se determinaron los contenidos en Ni, Co, Cd, Cu, Mn, Fe, Zn y Pb por espectrofotometría de absorción atómica (AA), en un espectrofotómetro Perkin Elmer AA 1100 B. Previamente a estas medidas se destruyó la materia orgánica por medio del siguiente método: a 15 ml de las soluciones del sobrenadante se le añadió entre 2 y 3 ml de HNO_3 conc., se calentó suavemente hasta observar evaporación y en este momento se dejó enfriar para añadirle de 1 a 2 ml de H_2O_2 y llevar hasta sequedad. Las soluciones de alpechin contenían cantidades no despreciables de algunos de los metales estudiados por lo que estas mismas determinaciones se llevaron a cabo en ellas sin sedimento, ajustando previamente el pH a los mismos valores que los experimentos con sedimento. Las concentraciones encontradas se sustrayeron de las totales con objeto de estimar las cantidades extraídas por las soluciones de alpechin.

Todos los experimentos se hicieron por duplicado.

3.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

En las figuras 1 a 8 se han representado las cantidades de metales extraídos por las soluciones de alpechín a valores de pH 3, 4 y 5 para el sedimento 14, y en las figuras 9 a 13 para el sedimento 16. En este último sedimento las cantidades extraídas de Ni, Cd y Co fueron despreciables por lo que no se presentan datos de estos metales.

Las cantidades de la mayor parte de los metales en las soluciones de alpechín no eran significativas excepto para el Mn y Fe, por lo que en las figuras 6, 8, 11 y 13 las cantidades extraídas se calcularon substrayendo de la

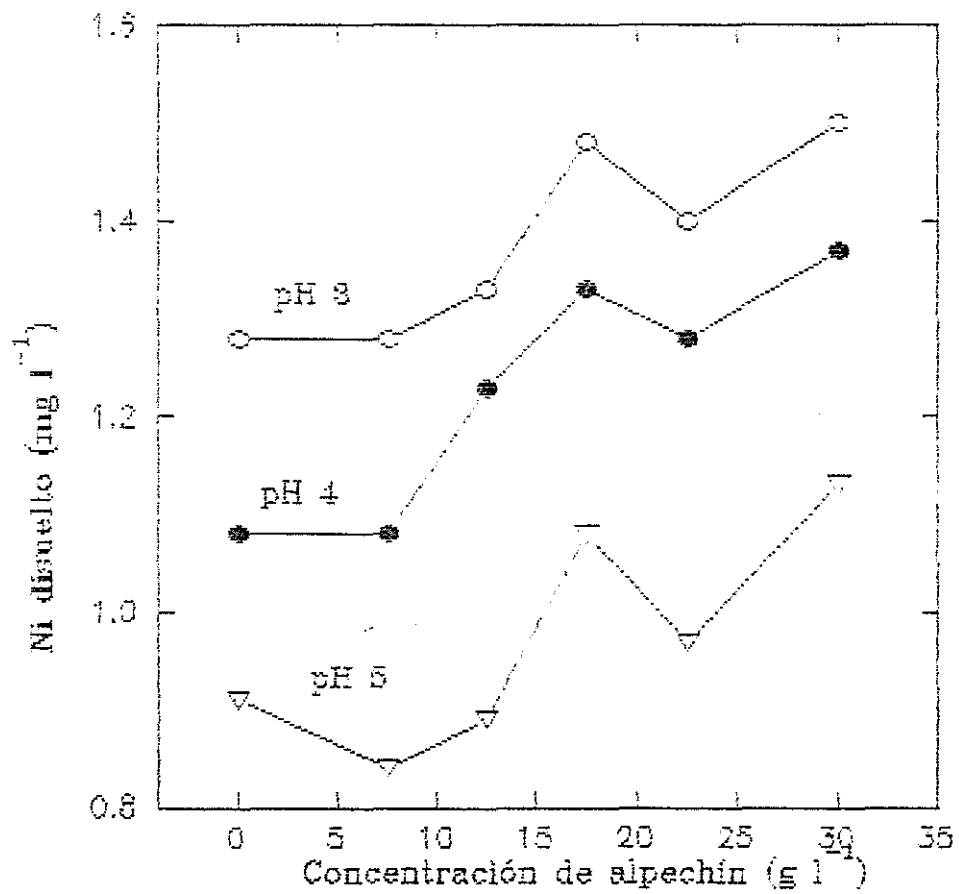


Figura 1.- Cantidad de Ni extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 14.

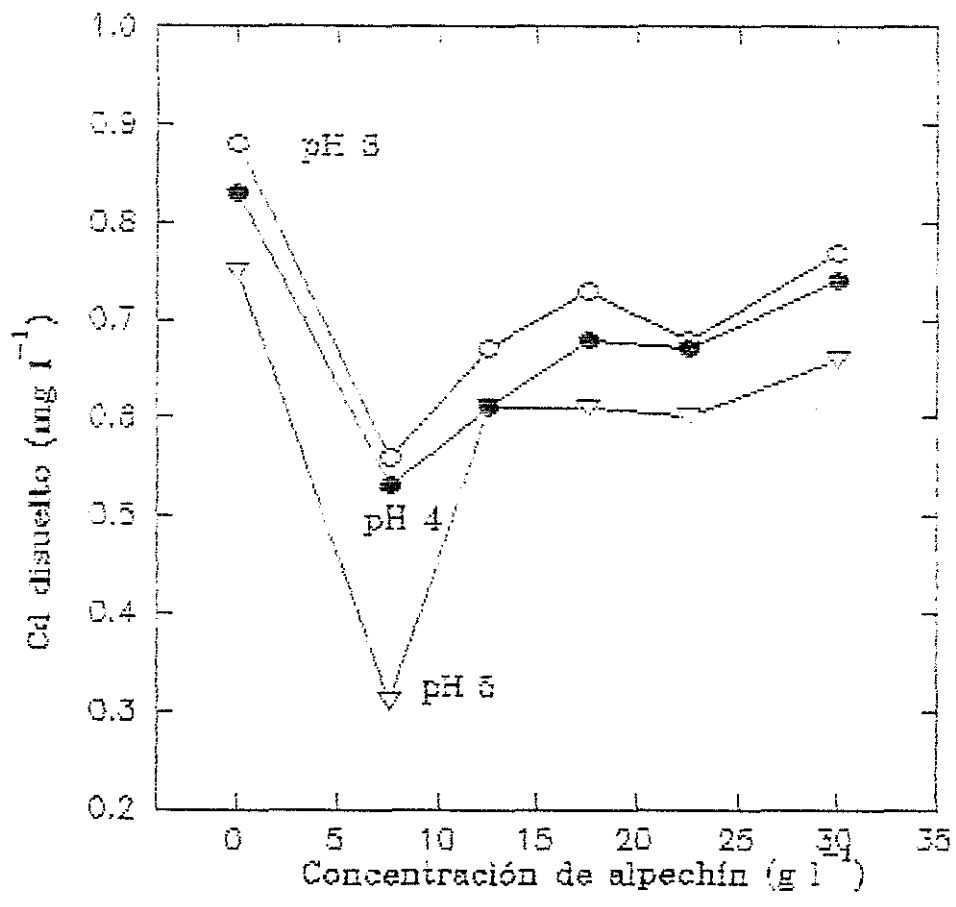


Figura 2.- Cantidad de Cd extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 14.

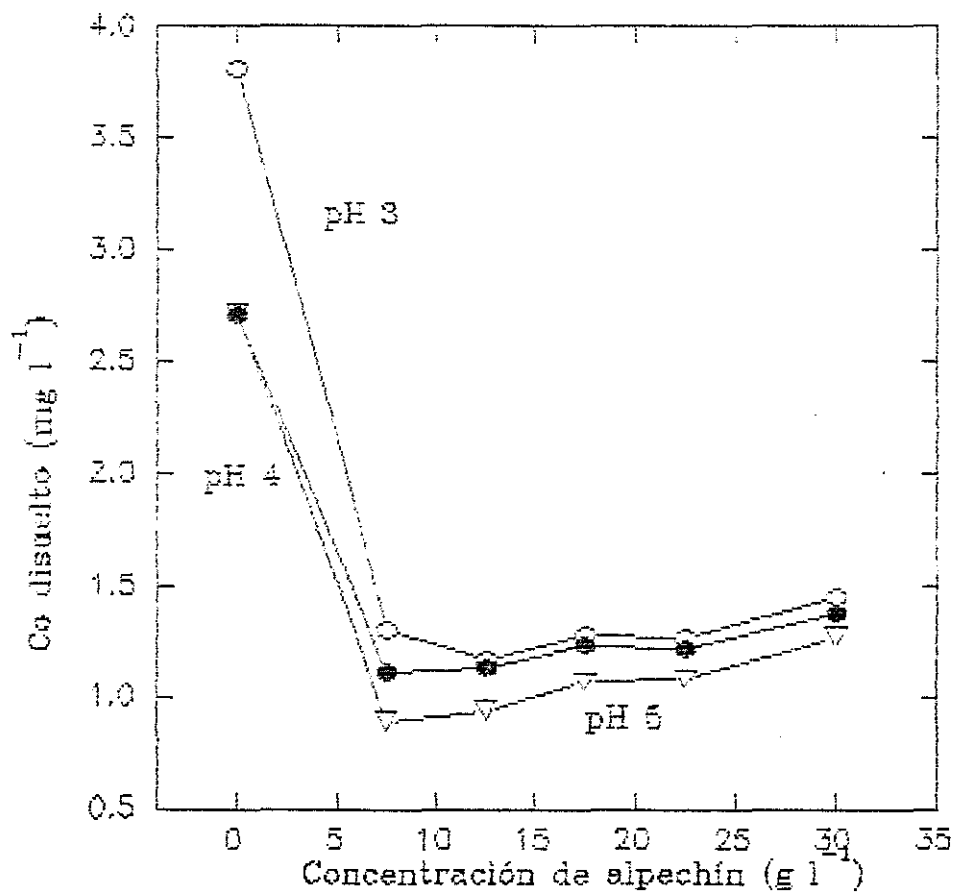


Figura 3.- Cantidad de Co extraída en función de la concentración de alpechin a varios valores de pH para el sedimento 14.

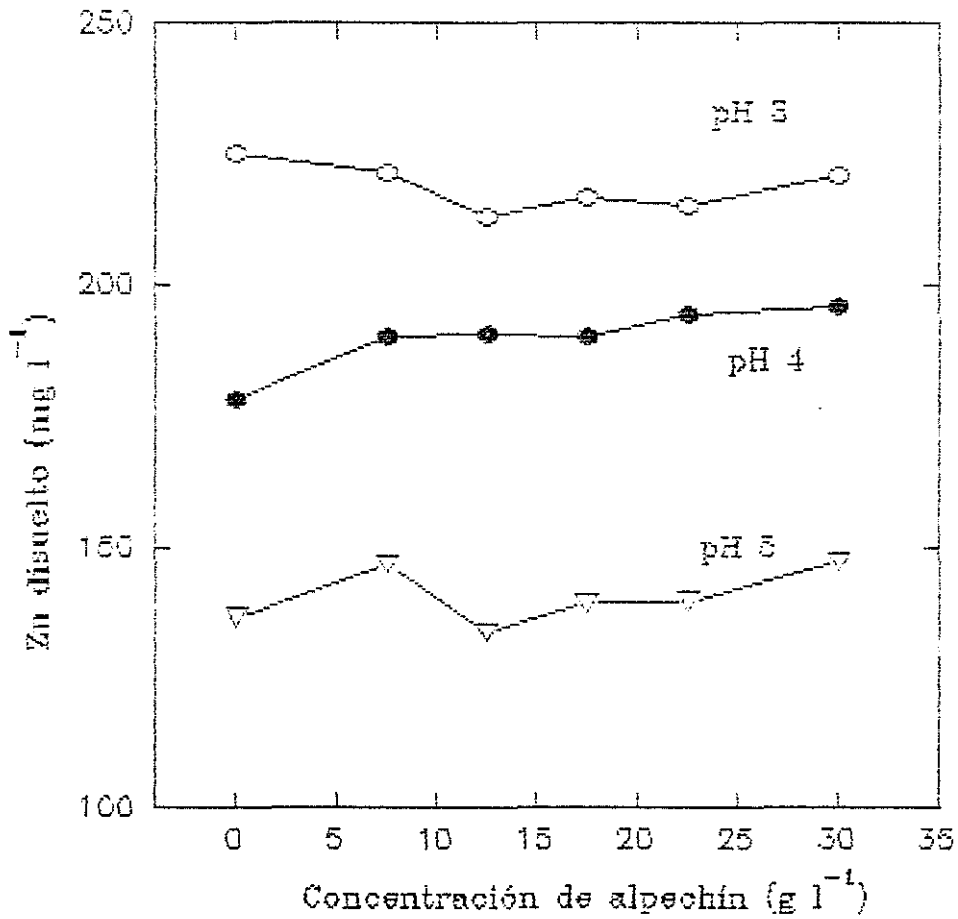


Figura 4.- Cantidad de Zn extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 14.

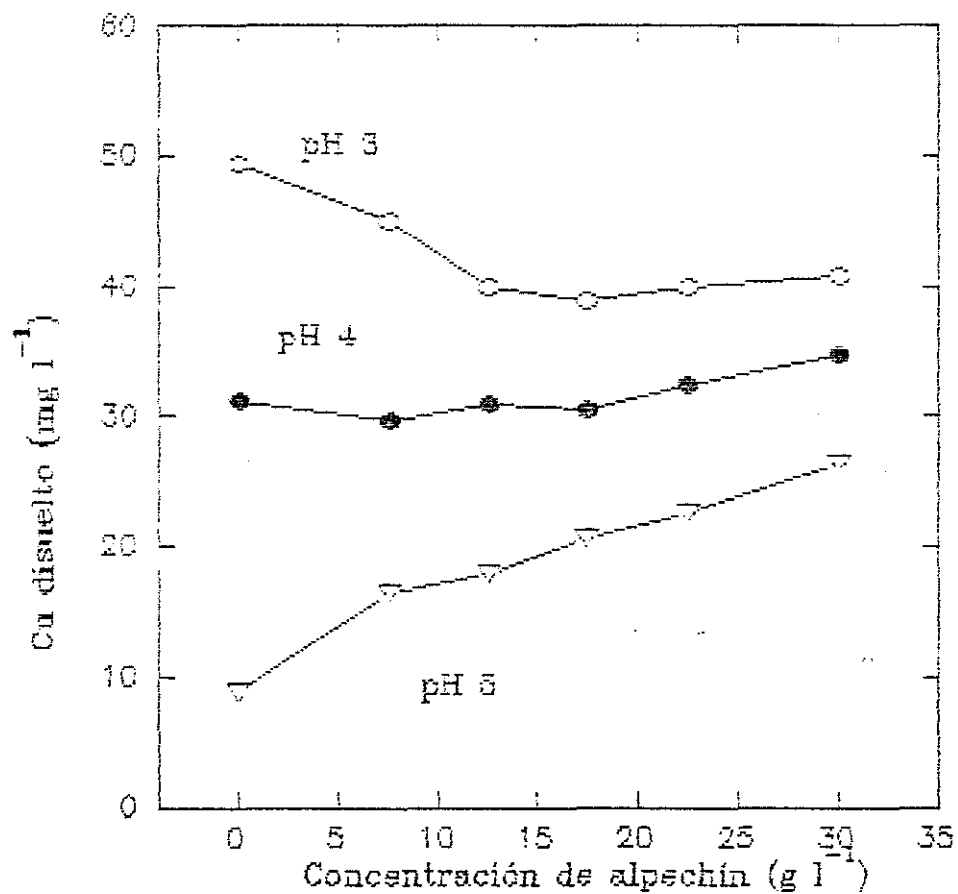


Figura 5.- Cantidad de Cu extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 14.

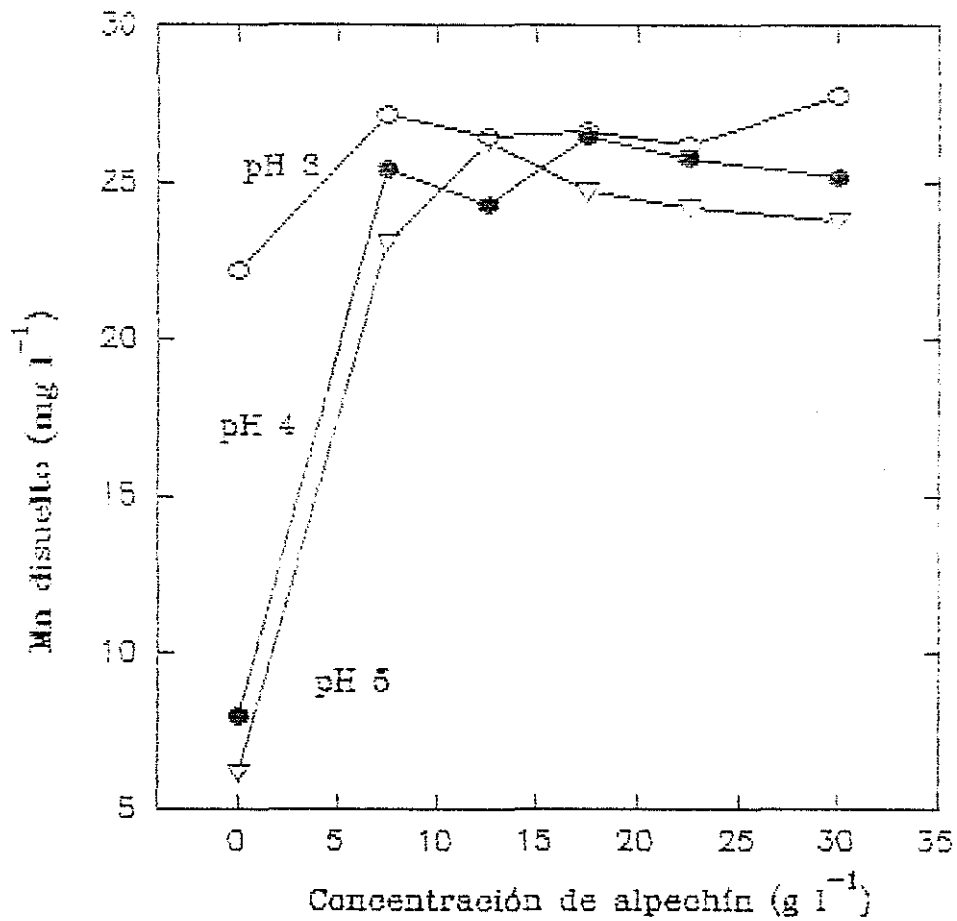


Figura 6.- Cantidad de Mn extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 14.

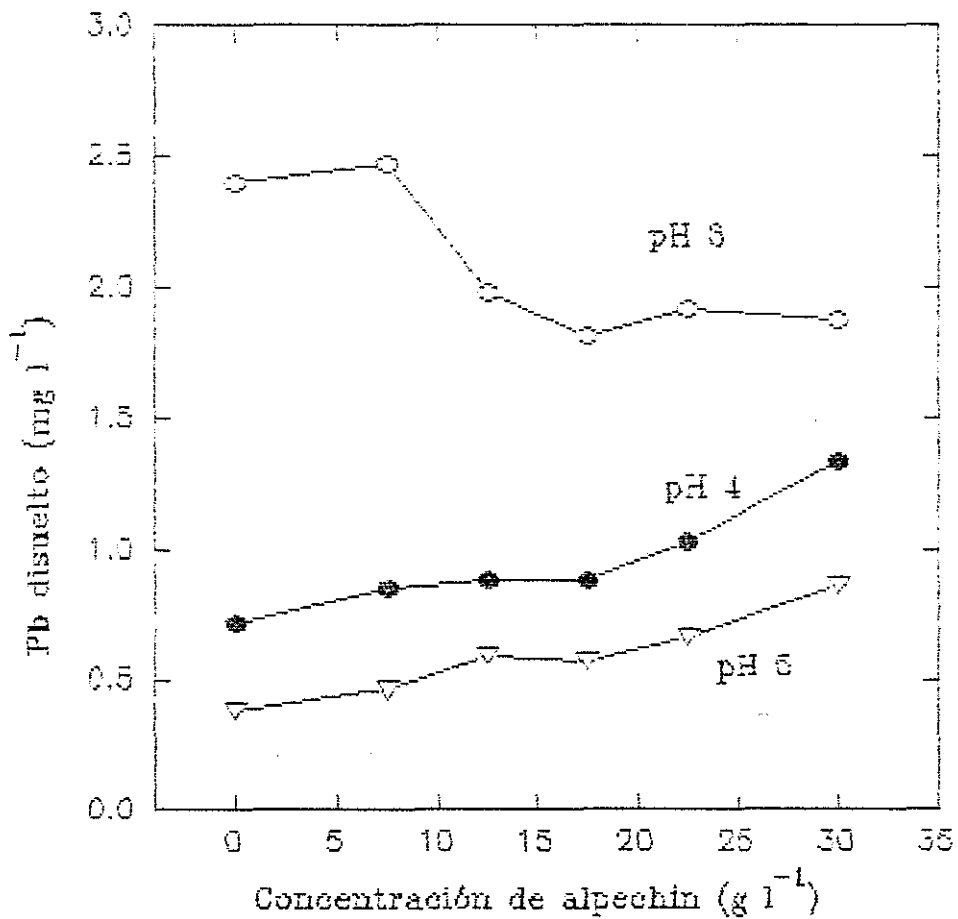


Figura 7.- Cantidad de Pb extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 14.

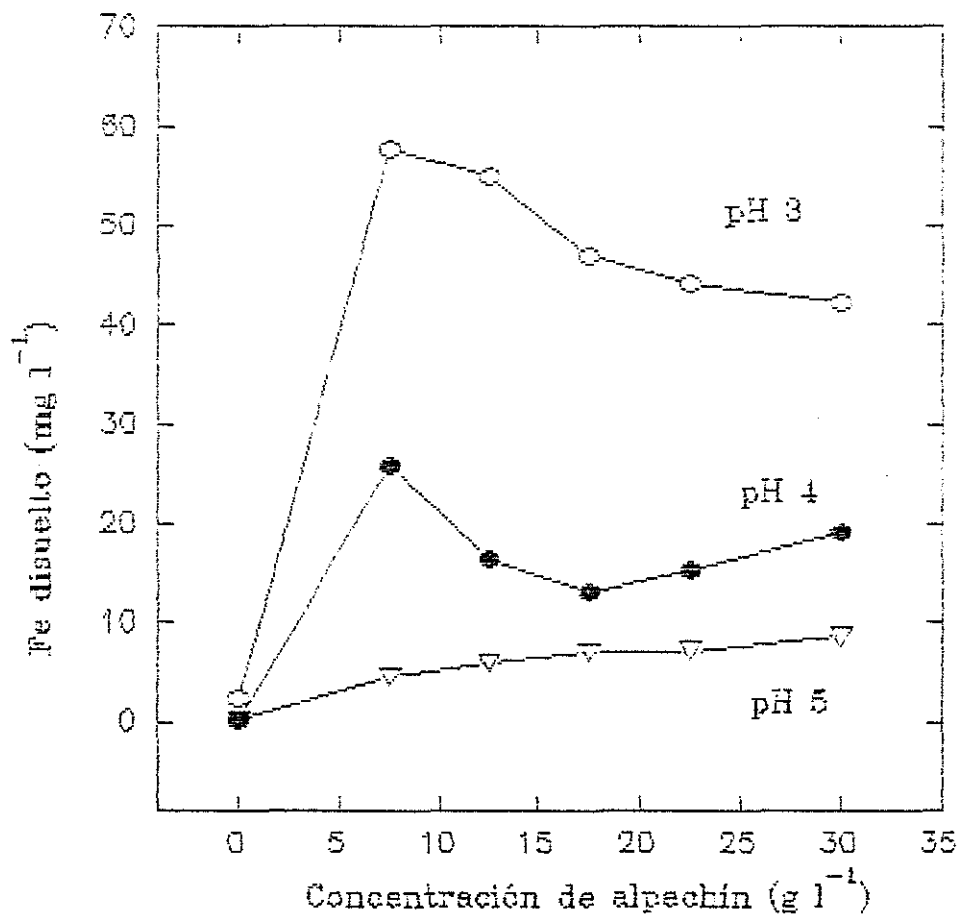


Figura 8.- Cantidad de Fe extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 14.

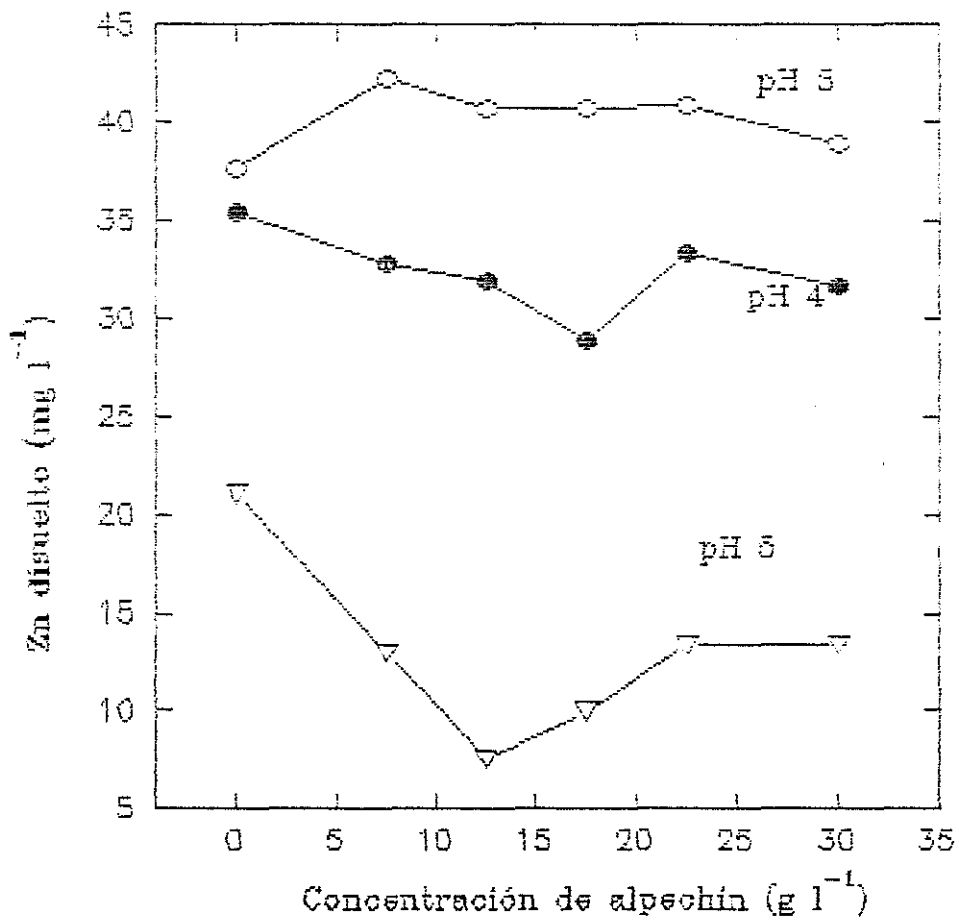


Figura 9.- Cantidad de Zn extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 16.

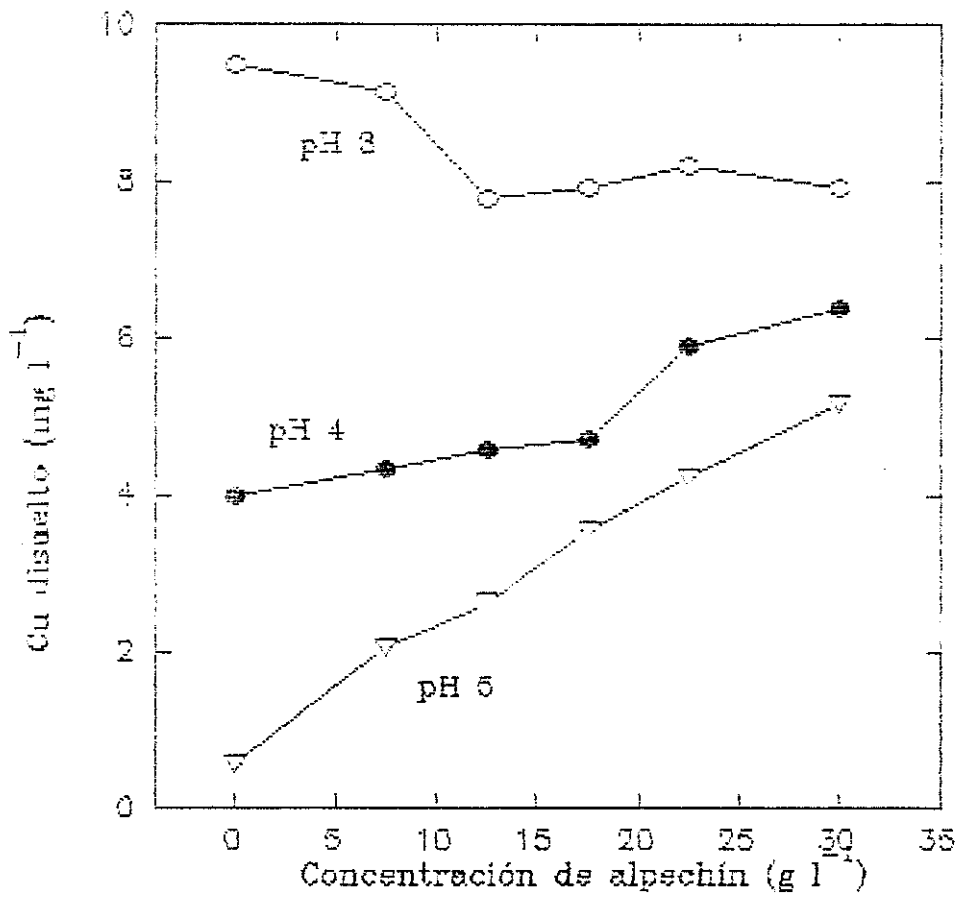


Figura 10.- Cantidad de ⁶⁴Cu extraída en función de la concentración de alpechin a varios valores de pH para el sedimento 16.

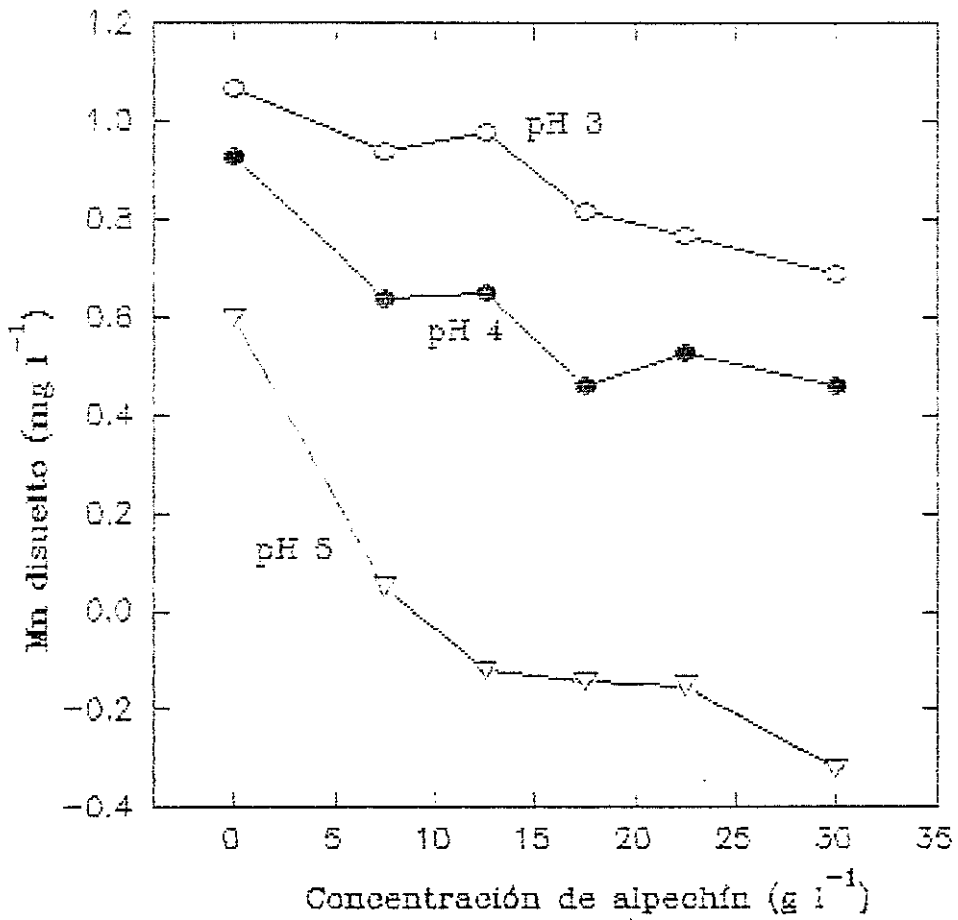


Figura 11.- Cantidad de Mn extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 16.

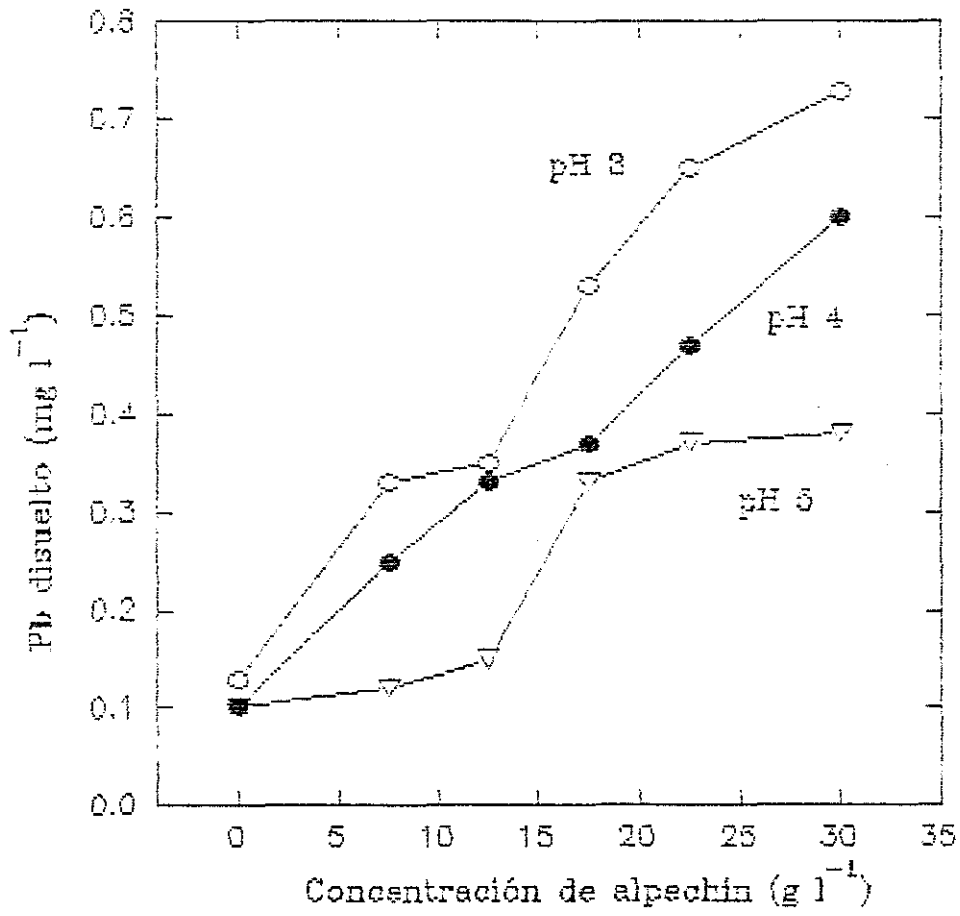


Figura 12.- Cantidad de Pb extraída en función de la concentración de alpechin a varios valores de pH para el sedimento 16.

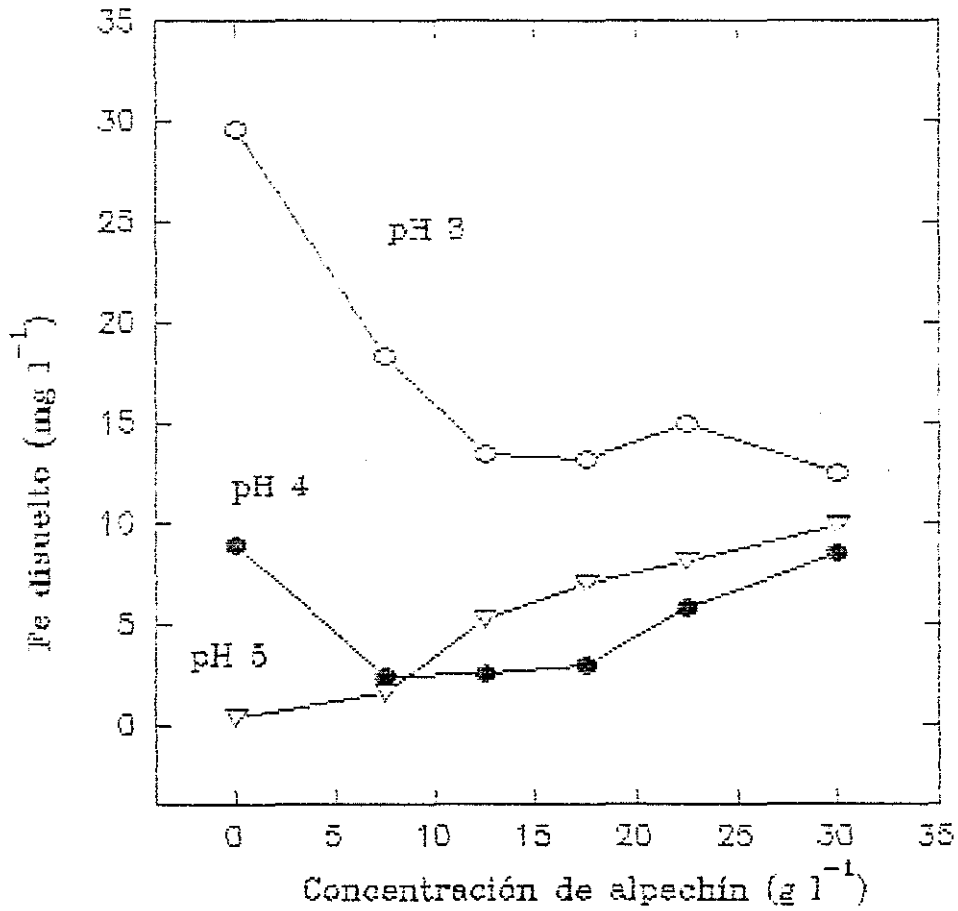


Figura 13.- Cantidad de ⁵⁷Fe extraída en función de la concentración de alpechín a varios valores de pH para el sedimento 16.

concentración en solución los contenidos iniciales del alpechín.

En todos los casos, excepto para el Fe en el sedimento 16 a pH 5, las cantidades de metal extraído aumentan al disminuir el pH, aunque pueden observarse distintos comportamientos respecto a la concentración de alpechín.

La cantidad de metales pesados que posee el sedimento 14 es mayor que la del 16 (Tabla 3), excepto para Pb y Fe. Sin embargo para una misma concentración de alpechín usada se extrae más metal del sedimento 14 que del 16 para todos los casos.

Para el caso del Ni (Fig. 1) hay un aumento del metal solubilizado con el alpechín. La secuencia seguida para los tres valores de pH es prácticamente paralela.

En el caso del Cd y Co (Figuras 2 y 3) se solubiliza más cantidad de metal en ausencia de alpechín, si bien a continuación, se observa un leve aumento de metal extraído con la concentración de alpechín, manteniéndose siempre por debajo del valor encontrado en su ausencia.

No parece influir mucho la concentración de alpechín en la extracción de Zn en ambos sedimentos (Figuras 4 y 9), que se mantiene alrededor de 220, 190 y 140 mg l⁻¹ para el sedimento 14 y unos 40, 33 y 10-15 mg l⁻¹ para el 16 a pH 3, 4 y 5 respectivamente.

Para el Cu se observa una gran similitud entre las figuras 5 y 10, aunque a escala diferente, de forma que a pH 3 hay una leve disminución del metal solubilizado por alpechín, a pH 4 se da un ligero aumento y a pH 5 existe una relación creciente prácticamente lineal, confluyendo todas las curvas hacia un valor común de aproximadamente 30-35 mg l⁻¹ para el sedimento 14 (Fig. 5) y 6-6.5 mg l⁻¹ para el sedimento 16 (Fig. 10).

Los demás metales presentan un comportamiento distinto en ambos sedimentos. El caso más peculiar es el del Mn. Mientras que en el sedimento 16 (Fig. 11) la cantidad de Mn extraída disminuye con la concentración de alpechín, llegando incluso a ser negativas a pH 5 (o sea parte del Mn que tiene la propia solución de alpechín se inmoviliza), con una extracción máxima cuando no existe alpechín en el medio, en el sedimento 14 en ausencia de residuo se extrae la cantidad más pequeña de Mn y con el alpechín la extracción se incrementa fuertemente, llegando a ser hasta aproximadamente cuatro veces mayor a pH 5 que sin el uso de éste y que es prácticamente independiente de la concentración de alpechín y del pH.

En ambos sedimentos aumenta la concentración de Pb solubilizado (Figuras 7 y 12) excepto a pH 3 en el sedimento 14 donde hay una leve disminución del Pb extraído con la concentración de alpechín.

Para el caso del Fe (Figuras 8 y 13) a pH 5 hay una disolución neta de Fe en ambos sedimentos con un valor final similar. Sin embargo a otros pH existen importantes diferencias que radican sobre todo en los puntos obtenidos en ausencia de alpechín (primer punto de cada curva). Así, si se prescinde de este punto en ambos sedimentos se da una disminución de la concentración de metal con el alpechín a pH 3 y la situación es intermedia a pH 4 con la presencia de un mínimo. En el sedimento 16 hay tendencia hacia un valor común para los tres pH como se observó para el Cu.

4.- DISCUSSION

Las cantidades totales de Pb y Fe que posee el sedimento 16 (Tabla 3) son mayores que en el 14 pero tanto en la especiación como con el alpechín se solubilizan menos que en el 14. Esto indica que en realidad la cantidad total de estos metales no influye en la solubilización, sino que ésta parece estar relacionada con la forma en que se encuentren dichos metales. Una idea de esto último nos la puede dar la especiación realizada en ambos sedimentos (Tablas 1 y 2). En la última columna de ambas tablas podemos comprobar que la suma de las distintas fracciones del sedimento 14 es mayor que en el sedimento 16 en todos los

casos, lo cual está de acuerdo con la solubilización causada por el alpechín.

Otro aspecto a destacar es la pequeña cantidad de Fe que se solubiliza en la especiación para el sedimento 16 (última columna de la tabla 2), siendo la cantidad total de 6 a 7 veces mayor (Tabla 3). Por ello los residuos de los sedimentos procedentes de la especiación se sometieron a análisis total por el mismo método que los datos de la tabla 3. El valor observado fue 32000 mg kg^{-1} para el sedimento 14 y 88500 mg kg^{-1} para el sedimento 16. Esto nos indica que existe una parte importante del Fe (sobre todo en el sedimento 16) que se encuentran como metal residual, probablemente en forma de óxido.

Los metales minoritarios se extraen en la especiación en la proporción $\text{Cd} < \text{Co} < \text{Ni}$, la secuencia seguida en la extracción con alpechín es $\text{Cd} < \text{Co} \leq \text{Ni}$.

Parece lógico pensar, en principio, que en general la fracción unida a carbonatos (CAR en las tablas 1 y 2) que se obtiene por tratamiento con tampón acético-acetato a pH 5, no presente resistencia a su solubilización por efecto del pH en tratamientos con alpechín a pH entre 3 y 5, así mismo es probable que la fracción de metales residuales no se disuelva ni por efecto del pH ni del alpechín. De las tres fracciones restantes la llamada MO es la que se obtiene por un tratamiento más energético por lo que puede suponerse que

es la que presenta mayor resistencia a disolverse, mientras que los metales cambiabiles y unidos a óxidos son de esperar que se disuelvan en cierta proporción.

Para el caso del Ni la presencia de alpechín implica una solubilización neta del metal muy pequeña, aunque creciente al aumentar la concentración de residuo; sin embargo para el Cd y Co la presencia de alpechín causa una significativa reducción de la cantidad disuelta en ausencia de residuo al mismo pH, lo que sugiere que el producto de la interacción alpechín-metal podría quedar retenido sobre las superficies sólidas.

En el caso del Zn en el sedimento 14 se obtiene aproximadamente de 5 a 6 veces más metal que en el sedimento 16. Considerando la razón sólido/solución utilizada en los experimentos con soluciones de alpechín, la concentración que daría al medio la suma de la fracción unida a carbonatos y a óxidos es:

Sedimento 14: 78.8 mg l^{-1}

Sedimento 16: 44.6 mg l^{-1}

Para el sedimento 16 la cantidad resultante se parece a la cantidad real obtenida a pH 3 (Fig. 9), mientras que para el 14 sin embargo los datos de la Fig. 4 son considerablemente más altos que la suma de todas las fracciones de la especiación, lo que implicaría que en el sedimento 14 se

libera incluso Zn procedente de la fracción residual en proporción casi independiente de la presencia de alpechín.

El Cu se solubiliza de 5 a 6 veces más en el sedimento 14 que en el 16. Ambos tienen prácticamente la misma cantidad original (Tabla 3), y la suma de fracciones de la especiación (Tablas 1 y 2) en el sedimento 14, aunque mayor que en el 16, tampoco justifica las diferencias en la extracción con alpechín. Ahora bien, la fracción mayoritaria en el 14 está unida a carbonatos, mientras que en el 16 está unida a materia orgánica. Esta podría ser la causa de la disparidad en la extracción. De hecho puede calcularse que la fracción CAR para el sedimento 14 equivaldría a 35 mg l^{-1} y para el 16 a 3.9 mg l^{-1} , valores muy cercanos a los de la convergencia observada en las Figs. 5 y 10. Incluyendo la fracción ligada a óxidos (OXI), las conclusiones no son distintas en lo fundamental, debido a que esta fracción es relativamente minoritaria comparada con la fracción CAR.

Para el caso del Mn se observa que la suma de la especiación (Tablas 1 y 2) en el sedimento 14 es unas 11 veces mayor que en el 16, estando la mayor parte unida a carbonatos en el 14, y repartida más o menos uniformemente en el 16. Una vez más, si consideramos la suma de las fracciones CAR y OXI el resultado se aproxima a las cantidades extraídas en los casos más favorables: CAR + OXI equivaldría a 29 y 1.5 mg l^{-1} respectivamente para los

sedimentos 14 y 16, perfectamente congruentes con los valores de las Figs. 6 y 11. Ahora bien, mientras que la disolución de Mn en el sedimento 14 parece deberse al alpechín (Fig. 6), en el 16 la máxima disolución se da a concentraciones bajas de residuo o incluso en su ausencia, sugiriendo un entorpecimiento de la disolución a causa, quizá, del recubrimiento de la superficie por polímeros orgánicos o por readsorción de los posibles complejos formados.

La causa de este comportamiento tan distinto podría estar en factores relacionados con la distinta naturaleza de los sedimentos o de sus propiedades superficiales, propiciando o impidiendo la adsorción del complejo o de la materia orgánica. También puede pensarse que el complejo de Mn tiende a adsorberse con un máximo de adsorción pequeño, que se alcanzaría en el sedimento 14 y el metal restante pasaría a la solución.

En las Figs. 7 y 12 vemos que se extrae de 3 a 4 veces más Pb en el sedimento 14. Las fracciones mayores son las unidas a carbonatos y óxidos para el 14 y las unidas a carbonatos y materia orgánica para el 16. Sin embargo, mientras que en el sedimento 16 (Fig. 12) la cantidad de Pb extraída aumenta manifiestamente con la concentración de alpechín, sugiriendo que la cantidad máxima posible no se ha alcanzado aún, en el caso del 14 (Fig. 7) parece darse de

nuevo una confluencia de las curvas a distintos pH, definiendo una concentración de "equilibrio" de aproximadamente 1.5 mg l^{-1} . La diferencia radica en que en el 16 parece necesitarse más alpechín para conseguir una extracción similar a la del 14, lo que coincide con una presencia mayoritaria del metal ligado a materia orgánica (MO en la Tabla 2) junto con la fracción CAR. Ya se ha dicho anteriormente la posibilidad de que la fracción MO sea más difícil de extraer que otras.

Ya hemos destacado para el Fe el contraste en el comportamiento de los dos sedimentos para los puntos en ausencia de alpechín (Figs. 8 y 13), si bien la tendencia general del resto de los puntos de cada curva no es muy diferente de un sedimento a otro. Ambos sedimentos tienen una mayor proporción de la suma de la especiación ligada a óxidos (OXI), un 63% para el 14 y un 90% para el 16, si bien el 14 contiene una fracción MO importante (29%). La diferencia en solubilidad en ausencia de alpechín no es fácil de explicar. Una posible razón puede radicar en la diferente naturaleza de los óxidos presentes en cada sedimento, de tal forma que los del 16 sean precipitados más recientes, debido a su proximidad a explotaciones mineras, lo que los haga más fácilmente solubles tanto por efecto del pH como por el alpechín. Este proceso de disolución podría

darse tanto por formación de complejos solubles como por reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Este trabajo continua realizándose con vistas a distinguir formas libres y complejadas en las soluciones procedentes de los tratamientos con alpechín y con el objetivo de encontrar posibles modelos de complejación entre estos metales y el residuo utilizado.

5.- CONCLUSIONES

1.- La adición de alpechin a fases acuosas que entran en contacto con sedimentos contaminados por metales pesados tiene influencia en la solubilidad de dichos metales, que puede reflejarse en un efecto movilizador e inmovilizador de tales metales dependiendo de la naturaleza del metal y su disposición en el sedimento.

2.- Se pueden formar complejos solubles metal - materia orgánica (movilización) , lo que ocurre en la mayoría de los casos, o podrían quedar precipitados o adsorbidos en la superficie del sedimento (inmovilización) y quizá más tarde puedan pasar de nuevo a la solución en caso

de variación de la carga superficial de los componentes de la carga variable del sedimento.

Los resultados no permiten excluir que los polimeros orgánicos puedan recubrir la superficie de los sedimentos impidiendo la solubilización de los metales.

3.- Para los metales Pb en el sedimento 14, Fe en el 16 y Cu en ambos existe una convergencia hacia un cierto valor común de concentración en solución para los tres pH definiendo una concentración de "equilibrio" entre el sólido y el alpechín.

4.- Los casos en que se observa un claro efecto movilizador son:

- Cu a pH 5 para ambos sedimentos
- Mn en el sedimento 14
- Pb en el sedimento 16
- Fe en el sedimento 14 y a pH 5 para el 16

Los casos claros de inmovilización son:

- Mn en el sedimento 16
- Fe a pH 3 y 4 en el sedimento 16

Para el Zn la presencia de alpechín es indiferente en ambos sedimentos.

6.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Adriano, D. C. "Trace Elements in the Terrestrial Environment". Springer-Verlag, N. Y., 1986.
- (2) Salomons, W. y Förstner U. "Metals in the Hydrocycle". Spring - Verlag, Berlín, 1984.
- (3) Förstner, U. y Wittman, G.T.W. "Metal Pollution in the Aquatic Environment". Springer - Verlag, Berlín, 1983.
- (4) Bruemmer, G. W. En: "The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes" (eds. M. Bernard, F. E. Brickman y P. J. Sadler), 169 - 192. Springer - Verlag, Berlín, 1986.
- (5) Cabrera, F., Toca, C. G., Diaz, E. y Arambarri. P. Water Research 18, 1469 - 1482, 1984.
- (6) Cabrera, F., Soldevilla, M., Osta, F. y Arambarri, P. Limnética 2, 311 - 316, 1986.
- (7) Tessier, A. Campbell, P. G. C. y Bisson M. "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals". Analytical Chemistry 51, 844 - 851, 1979.
- (8) Diaz Barrientos, E., Madrid, L., Cabrera, F., y Contreras, M. C. "Comparison of two

methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 22, 1559 - 1568, 1991.

- (9) Ritter, C. J., Bergman, S. C., Cothorn, C. R. y Zamierowski, E. E. "Comparison of Sample Preparation Techniques for Atomic Absorption Analysis of Sewage Sludge and Soil". *At. Absorpt. Newsl.* 17, 70 -72, 1978.
- (10) Mc Bride, M. B., "Rections Controlling heavy metal solubility in soils". *Advances in Soil Science*, 10, 1 - 56. Springer - Velag., New York, 1989.