

Estudio comparativo de diferentes métodos de extracción secuencial para metales pesados en suelos

S. Vilar, A. Gutiérrez, J. Antezana, P. Carral y A. Álvarez⁽¹⁾

(1) Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Carretera de Colmenar Viejo, km 15, 28049. Madrid.
E-mail: anamaria.alvarez@uam.es

RESUMEN

Comparación de tres métodos de extracción secuencial de metales pesados en suelos: Tessier (1979), Sposito (1989) y Gomes (1997), para lo cual se analizaron por absorción atómica muestras provenientes de suelos contaminados debidos al impacto producido por una mina de cobre abandonada. Los resultados ponen de manifiesto las diferentes capacidades extractantes de las soluciones bien por el agente empleado, bien por la proporción suelo-solución o bien por la concentración del agente. Se observa que para la determinación de los contenidos de "fondo" son válidos los tres métodos; para evaluar mayores contenidos es mejor la utilización del método de Tessier cuyo poder extractante es mayor.

Palabras clave: contaminación, extracción secuencial, metales pesados, métodos, suelos

Comparative study of the three methods of sequential extraction of heavy metals in soils

ABSTRACT

Three methods of sequential extraction of heavy metals, Tessier (1979), Sposito (1989) and Gomes (1997), have been compared, in order to which, several samples were analysed by atomic absorption, these samples belonged to a copper mine impacted soils. The results show the different power of extraction of the solutions, either for the agent or for the soil-solutions used, or for the agent concentration. The three methods are correct for the "bottom" content; it is better using the Tessier method to evaluate bigger contents of heavy metals, because its power of extraction is stronger.

Key words: heavy metals, methods, pollution, sequential extraction, soils

Introducción

Una gran parte de los estudios realizados sobre suelos y sedimentos se refieren a la concentración total de metales, en especial cuando el estudio se encamina a concretar niveles de referencia de los metales o contenidos de fondo según diferentes litologías. El uso de esta concentración total, empleado como criterio de evaluación, para la determinación de los efectos potenciales de una contaminación por metales pesados en suelos, significaría que todas las formas químicas en las que puede encontrarse el metal causan o producen el mismo impacto sobre el medio ambiente, lo que es claramente insostenible.

Conceptualmente un material sólido se puede dividir en fracciones específicas que serán extraídas selectivamente usando los reactivos apropiados.

Considerando la similitud entre aluviones y suelos, el procedimiento de extracción, caso del propuesto por Tessier (1979), puede adaptarse a los métodos de análisis de suelos (Jackson, 1958), empleándose indistintamente para ambos tipos de muestras.

Los metales pesados pueden ser retenidos en los suelos, entre otros, por mecanismos de adsorción: sobre minerales de arcilla, sobre oxihidróxidos metálicos y sobre materia orgánica. En la retención por quelatación con la materia orgánica juega un papel importante el pH, aunque no solamente en este proceso ya que se considera un factor primordial a la hora de estudiar los procesos de adsorción de metales en el suelo. El pH influye asimismo es el comportamiento del propio metal y de los grupos funcionales de las superficies activas del suelo.

Los metales pesados están inmersos dentro de un

sistema reactivo gobernado por un conjunto de equilibrios que controlan las concentraciones de dichos metales en la disolución del suelo por medio de reacciones de precipitación-disolución, reacciones ácido-base, formación de complejos, reacciones redox, reacciones de cambio iónico y adsorción. Los factores que afectan a la concentración de un metal en la solución del suelo son: la concentración acuosa de ligandos (orgánicos tienen propiedades quelantes), pH, potencial redox, temperatura del suelo, cantidad de "sitios" de sorción asociados a la fase sólida, etc.

Algunos investigadores han realizado procedimientos experimentales con una extracción secuencial. Este tipo de procesos ofrecen un mejor contraste entre anomalía y fondo geoquímico, que un análisis total. Entendiendo por anomalía a la muestra cuya concentración en determinado elemento es tal, que se desvía de la media de la población (de Pedro, 1971). El empleo de estas metodologías secuenciales suministra información más detallada sobre el origen, forma de aparición, disponibilidad biológica, fisicoquímica, movilización y transporte de metales pesados, etc.

Se han ensayado métodos de extracción secuencial de metales pesados, alternativos al propuesto por Tessier en 1979, entre ellos el de Sposito (1989) y el de Gomes *et al.* (1997). Este último, es una modificación del método propuesto por Mann y Ritchie (1993) para la extracción secuencial de Cd ligado a diferentes fases de suelos australianos desarrollados sobre variadas climatologías, todos ellos caracterizados por ser ácidos, arenosos y carentes de carbonatos.

Objetivos

Subrayada la importancia, y casi la necesidad, de la metodología de extracción secuencial para la valoración del impacto provocado en los suelos por metales pesados. Con el presente trabajo se quiere comparar la efectividad de los tres métodos de extracción secuencial seleccionados, aplicados sobre las mismas muestras de unos suelos, tomados de estudios previos, Vilar (2000) e impactados por las aureolas de dispersión secundaria originadas a partir de las escombreras de una antigua mina de sulfuros, cuya mena principal era el cobre en forma de calcopirita y con paragénesis, pobre, de plomo y de cinc.

Métodos comparativos

Se han utilizado tres métodos. El de Tessier porque ha sido ampliamente usado en suelos españoles,

generalmente con buenos resultados. Tiene la desventaja de su lentitud por lo que se han ensayado otras dos metodologías. Una de ellas, la de Sposito, se ha empleado en la determinación de metales pesados en suelos tratados con lodos residuales bajo clima semiárido. La tercera metodología corresponde a la utilizada por Gomes, como se dijo anteriormente, es una modificación de la propuesta por Mann y Ritchie, para suelos ácidos de carácter arenoso. La ventaja en principio, que muestran estos dos fraccionamientos es su mayor rapidez de ejecución.

En el método de Tessier se ha procedido a la determinación de: *Fracción I* de cambio o desorbible a pH 7; *Fracción II*, asociada a carbonatos y/o extraíble a pH 5; *Fracción III*, asociada a oxihidróxidos de hierro y manganeso; *Fracción IV*, asociada a materia orgánica y sulfuros; *Fracción V*, residual. (Figura 1).

En el método de Sposito las fracciones estudiadas se denominan: *Fracción intercambiable* (Fracción I); *Fracción adsorbida* (Fracción II); *Fracción orgánica*

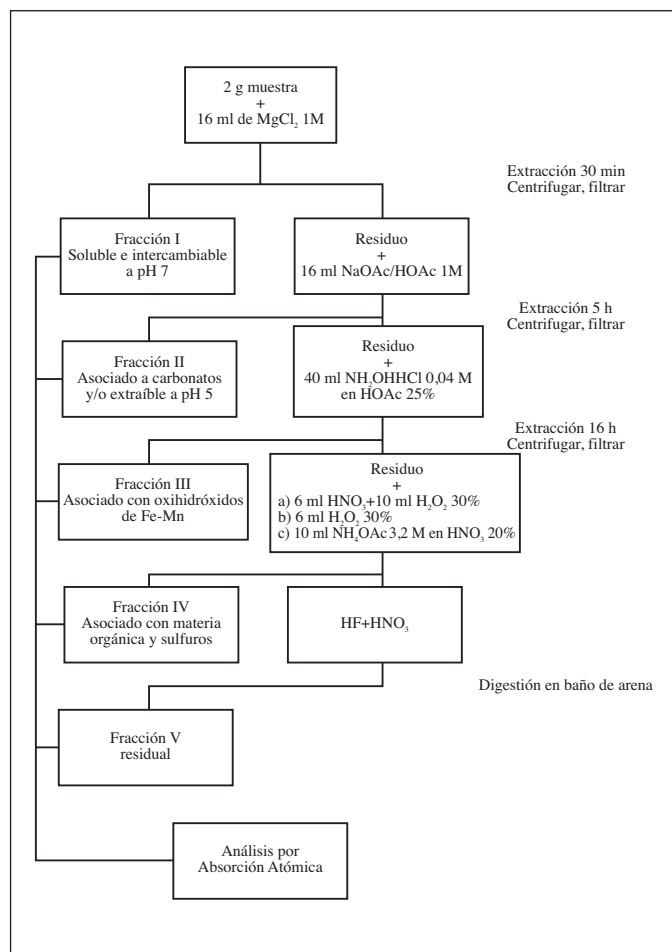


Fig. 1. Método de Tessier
Fig. 1. Tessier Method

(Fracción III); *Fracción de carbonatos* (Fracción IV) y *Fracción sulfuro* (Fracción V). (Figura 2).

En el método Gomes, se han analizado las siguientes fracciones: *Fracción soluble* (Fracción I); *Fracción intercambiable* (Fracción II); *Fracción orgánica* (Fracción III); *Fracción óxidos* (Fracción IV) y *Fracción residual* (Fracción V). (Figura 3).

Las concentraciones de los metales, en cada una de las muestras realizadas por duplicado, se han determinado en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer modelo 3110. Las condiciones de trabajo se han mantenido constantes durante los análisis: Tiempo de Integración 0,5 s; número de lecturas por muestra 3; calibración lineal; absorción de llama; tiempo de lectura 2 s; y empleando corrector de fondo de deuterio para las determinaciones de Pb y Zn. Se ha contado siempre con blancos para cada una de las extracciones y se han utilizado patrones internacionales para los tres metales medidos. El límite de detección del equipo empleado, es de 1 mg/Kg.

Encuadre y situación

La toma de muestras se localiza en Garganta de los Montes, una de las zonas más húmedas y accidentadas de la Comunidad de Madrid; los suelos más representativos de acuerdo con la clasificación de la F.A.O (1988), son los Cambisoles húmicos y los Leptosoles úmbricos.

La zona de estudio pertenece a la hoja Geológica 484 a escala 1:50000 de Buitrago de Lozoya entre las coordenadas (U.T.M.) 4530,0 y 4530,5 de latitud norte y 443,0 y 443,5 de longitud este. Está limitada por dos arroyos laterales que desembocan en otro mayor, y que constituyen una barrera geoquímica, en el entorno de la mina de Garganta de los Montes.

Esta mina, cuya mineralización está encajada en gneises, se halla abandonada en la actualidad, aunque en el pasado se explotó el cobre como mena principal, con una abundancia de escombreras, en otro tiempo apreciables. Hoy en día lo único que

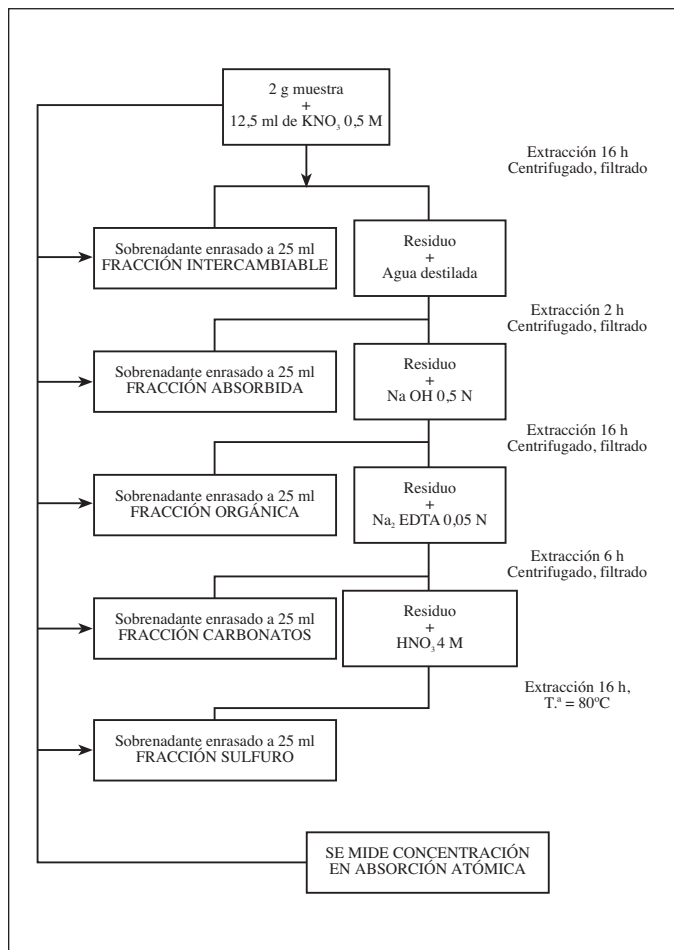


Fig. 2. Método de Sposito
Fig. 2. Sposito Method

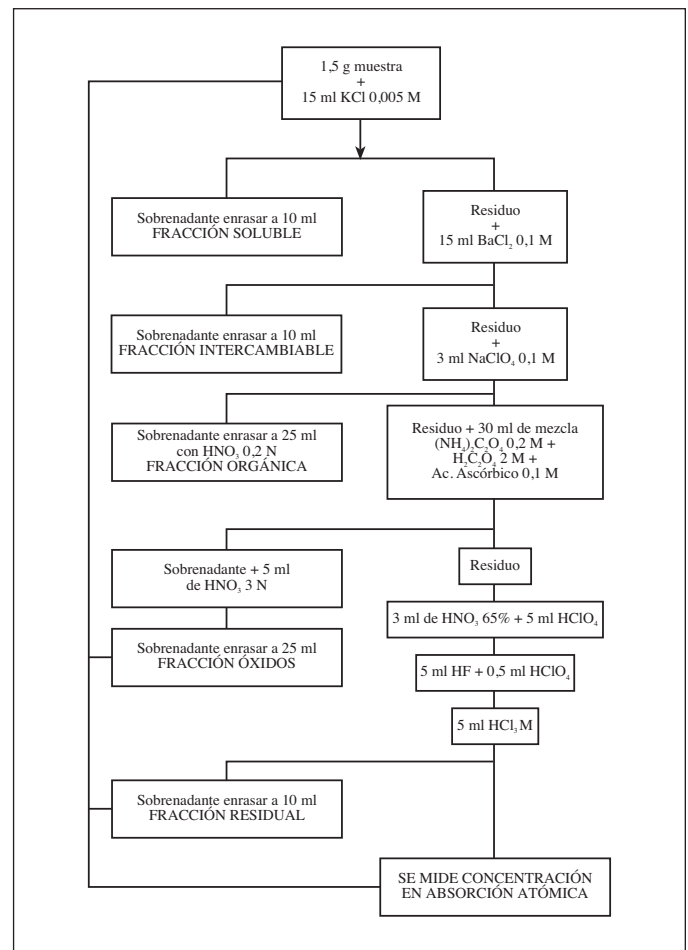


Fig. 3. Método de Gomes
Fig. 3. Gomes Method

queda de ellas son arenas lavadas procedentes de la trituración primaria de la ganga. La pendiente de la zona oscila entre un 4 y un 5%. La precipitación media anual es de 725 mm y la temperatura media de los tres meses de verano es de 18,6 °C; según la clasificación de Papadakis este tipo climático es Mediterráneo templado y el régimen térmico es templado cálido, lo cual favorecerá los procesos de alteración y por ende los de dispersión.

El muestreo se ha realizado teniendo en cuenta el estudio de Encabo *et al.* (1995) para seleccionar suelos con variación en los contenidos, principalmente de cobre, que es la mineralización principal.

Todas las muestras, se han tomado en la zona impactada por las escombreras, excepto S13 que sirve como referencia y se ubica en el borde del arroyo que actúa de barrera geoquímica.

Preparación de las muestras y análisis de las mismas

Sobre las muestras secadas y pasadas por tamiz de 2 mm, se han realizado las siguientes determinaciones:

- Acidez.- pH en agua, y en KCl 1N. Materia orgánica, según método propuesto por Walkey-Black (1947). Textura mediante el hidrómetro de Boyoucos (Kilmer y Alexander 1949). Capacidad de intercambio catiónico por desplazamiento de cationes con disolución tampón de NH_4Ac . 1 M a pH 7. Carbonatos mediante una valoración por retroceso, con NaOH, 1 M previamente factorado.

Igualmente se han realizado, simultáneamente sobre cada muestra, las extracciones secuenciales descritas por los tres métodos objeto del trabajo: Extracción secuencial de Tessier, de Sposito y de Gomes (Figuras 1, 2 y 3).

Discusión y resultados

Los suelos sobre los que se ha realizado el estudio, se caracterizan por ser ácidos, los valores de pH oscilan entre 4.2 y 5.7; presentan contenidos variables en materia orgánica, entre 4.2 y 12.5 por ciento; la textura es fundamentalmente arenosa, (con porcentajes que van de 45.3 a 69.3) con bajos contenidos en arcilla, los porcentajes varían de 12.7 a 20.7; la capacidad de cambio es variable, oscila entre 19.0 y 37.3 $\text{cmol}(+)/\text{Kg}$, coincidiendo los valores más elevados con altos contenidos de materia orgánica o arcilla. El contenido en carbonatos es bajo del orden de 1.5% para algunas muestras, en otras, apenas hay indicios (Vilar, 2000).

Cobre

La fracción de elementos solubles e intercambiables es utilizada por los tres autores: Tessier en la fracción primera; Sposito también en la primera y Gomes en la primera y segunda. Cuando se comparan las concentraciones de cobre en estas fracciones y en estos suelos, los contenidos de Cu soluble e intercambiable más elevados se obtienen empleando el método de Tessier, para los otros procesos propuestos los contenidos determinados son considerablemente menores. La diferencia de los resultados no se puede atribuir al tipo de extractante sino más bien a la concentración del mismo, Tessier emplea 1 M, Sposito 0,5 M y Gomes 0,005 M en la primera y 0,1 M en la segunda extracción.

Al no haber apenas carbonatos, el Cu extraído en la segunda fracción ha de corresponder a Cu adsorbido específicamente a superficies activas. El proceso de extracción se realiza forzando las condiciones experimentales, facilitando una mayor capacidad extractante que para la solución anteriormente empleada. Las cantidades de Cu determinadas son sensiblemente más altas que las obtenidas en la primera fracción. Cuando se compara con la segunda fracción del método de Sposito, se observa la prácticamente nula capacidad de extracción del agua destilada, por lo que los metales así asociados, tendrán que ser puestos en solución en fases posteriores del proceso secuencial. Cuando se considera la fracción de carbonatos en el método de Sposito, los contenidos de Cu son menores que en la correspondiente de Tessier. Al tratarse de suelos no carbonatados, el metal extraído en esta fase, forzosamente ha de corresponder a formas asociadas a algún componente del suelo no liberadas en fracciones anteriores. La metodología de Gomes no tiene en cuenta esta fracción.

En la extracción de metales asociados a oxihidróxidos, Tessier y Gomes, emplean extractantes distintos: Tessier reduce las formas oxidadas con clorhidrato de hidroxilamina en ácido acético al 25% (pH próximo a 2); este método no disuelve ni sulfuros ni materia orgánica, siendo selectivo para oxihidróxidos. Gomes emplea una metodología también específica para la extracción de los óxidos de Fe con las mismas condiciones de pH y presencia de ligandos. Los resultados pueden considerarse del mismo orden y, por tanto las diferencias, poco significativas. La metodología de Sposito no tiene en cuenta esta fracción.

En cuanto a la fracción correspondiente a la extracción de metales pesados asociados a la materia orgánica, se observan diferencias significativas en

MÉTODO DE TESSIER						
SUELO	Intercambiable	Carbonatos	Oxihidróxidos	Orgánica	Residual	Suma de Fracciones
S6	71	175	88	293	500	1127
S7	39	194	320	349	433	1336
S8	412	275	<d.l.	214	399	1300
S10	285	432	1240	584	1008	3551
S11	7	38	62	248	186	542
S13	<d.l.	1	2	4	26	33
S14	22	261	220	384	440	1328
S15	11	78	252	263	363	968

MÉTODO DE SPOSITO						
SUELO	Intercambiable	Adsorbida	Orgánica	Carbonatos	Sulfuros	Suma de Fracciones
S6	31	4	337	85	253	710
S7	6	1	269	118	165	559
S8	251	1	156	157	277	843
S10	166	6	424	223	641	1459
S11	2	1	156	56	38	253
S13	<d.l.	<d.l.	23	6	8	37
S14	3	1	308	137	177	627
S15	1	2	173	57	115	347

MÉTODO DE GOMES						
SUELO	Soluble	Intercambiable	Orgánica	Óxidos	Residual	Suma de Fracciones
S6	5	27	11	181	167	391
S7	1	11	5	183	108	308
S8	17	143	3	156	122	441
S10	6	142	13	424	311	896
S11	<d.l.	1	3	83	50	137
S13	<d.l.	<d.l.	1	3	8	12
S14	<d.l.	8	3	204	113	328
S15	1	4	5	109	97	218

Tabla 1. Cobre, en mg/Kg
Table 1. Copper, mg/Kg

cuanto a los resultados, debidas a las diferentes características de las soluciones empleadas: Sposito y Gomes usan soluciones alcalinas, que según lo indicado por Bohn *et al.* (1985) y Tan (1982) extraen selectivamente ácidos húmicos y fúlvicos, despreciando otras formas orgánicas no humificadas. Por el contrario, Tessier emplea soluciones fuertemente ácidas (pH próximo a 2 y en un medio muy oxidante), resultando mucho menos selectiva, de modo que puede oxidar la totalidad de la materia orgánica. La materia orgánica total incluye formas no humificadas, el extractante empleado libera además metales asociados a otras fracciones aún no extraídas por el proceso secuencial (Pickering, 1981) y reconocidas por Tessier como sulfuros. Dichos sulfuros han de ser amorfos o de neoformación para poder ser extraídos por este agente. No son sulfuros de mineralización ya que la capacidad extractante empleada libera un porcentaje mínimo de cobre presente en la calcopirita; hecho comprobado experimentalmente por Encabo (1995), sobre calcopirita de la mineralización. La cantidad de Cu extraída no llegó a un 10% del valor teó-

rico de cobre presente por fórmula. No obstante reconocemos que la metodología de Tessier tiene en esta falta de selectividad uno de sus principales inconvenientes.

Tessier y Gomes, para extraer la fracción V o residual, emplean el mismo tipo de extractante dándose nuevamente una diferencia cuantitativa en los resultados debido a la cantidad empleada y no así a la concentración del mismo (para un gramo de muestra Tessier utiliza 4 ml de HF y 20 de perclórico mientras que Gomes 5 ml de HF y 0,5 ml de perclórico). Los valores más altos obtenidos en la considerada fracción residual de Tessier, pueden deberse a la mayor concentración de ácido perclórico empleado y a su efectividad para mantener los cationes en forma complejada evitando su readsorción en la matriz residual. Otra posible explicación, es que el método utilizado por Gomes emplee unas soluciones extractantes de menor poder de extracción, por lo que siempre quedará una posible cantidad de elemento sin ser liberada en fases anteriores. Al avanzar en la especiación y llegar a la fase residual, esas fracciones no liberadas

previamente, quedan en solución agotándose la capacidad extractante de la mezcla de ácidos. Las cantidades determinadas son menores ya que no queda HF disponible en cantidad suficiente para disolver la matriz cristalizada y los metales asociados a ella. Estas diferencias son tanto más elevadas cuanto mayores contenidos de Cu presente el suelo. Cuando se considera la última fracción de Sposito, los valores obtenidos son menores que los de Tessier, pero más altos que los determinados por el método de Gomes. Aquí si se observa diferente tipo de extractante, sólo emplea ácido nítrico 4M. Se trata de un fuerte oxidante pero sin capacidad para disolver las redes de silicatos, motivo por el cual los contenidos en fase residual son menores que los determinados por Tessier. Vistos los contenidos de cobre en fases anteriores, tercera y cuarta fracción, se deduce un alto poder extractante en las soluciones empleadas (aunque menor que las correspondientes de Tessier), así que el descenso de metal en la fase residual puede deberse a su menor capacidad de extracción.

Las soluciones empleadas por Tessier para disolver metales asociados a diferentes componentes del suelo, presentan para el Cu en las muestras estudiadas, mayor capacidad extractante que las correspondientes en las metodologías de Sposito o Gomes.

Cinc

Comparando la fracción I de Tessier, que corresponde a la fracción I de Sposito y a las fracciones I y II de Gomes, se observa que los valores obtenidos para este elemento son del mismo orden, manifestando las tres soluciones la misma capacidad de extracción. Al estar las concentraciones del cinc dentro del fondo geoquímico de estos suelos, ya que no aparece como mineralización en la mina, la diferente capacidad extractante de las soluciones empleadas parece no estar agotada, y por ello, no se aprecian variaciones tan significativas como en el caso del cobre.

En cuanto a la fracción II de Tessier los contenidos de cinc, resultan ser del mismo orden, siendo incluso más altos para algunos de los suelos estudiados. Sposito emplea en esta fase un extractante de baja especificidad. La bibliografía detalla su diferente capacidad para extraer metales asociados a carbonatos, a materia orgánica o a oxihidróxidos (Beckett, 1985). Dado que apenas hay carbonatos, y que esta solución se emplea con posterioridad a la correspondiente a metales asociados a materia orgánica, podría pensarse que los metales así extraídos corresponden a formas asociadas a oxihidróxidos. La bibliografía in-

dica que esta solución libera metales específicamente adsorbidos a superficies de óxidos, no indica que tenga capacidad para reducir y disolver los oxihidróxidos. Este hecho conduce a comparar la capacidad extractante de esta solución con la correspondiente a la fracción II de Tessier en el caso, como el que nos ocupa, de suelos sin carbonatos. Teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, queda indicar que, para el cinc, esta solución extrae niveles más elevados de metal que la empleada por Tessier debido a su mayor poder de extracción o a la especificidad del enlace entre el elemento y la superficie; una última explicación podría ser que la solución tenga un efecto de arrastre de metal no liberado en pasos anteriores.

No podemos comparar la fracción de carbonatos en la metodología propuesta por Gomes ya que no está considerada.

Comparando la fracción III, asociada a óxidos, de Tessier y IV de Gomes, observamos nuevamente diferencias a favor de la propuesta por Tessier. Sposito no considera un extractante específico para óxidos; pero observando la marcha analítica, éstos podrían extraerse en la fracción IV siempre que los suelos carezcan de carbonatos. No podemos predecir lo que sucedería en caso de suelos carbonatados, la bibliografía consultada indica que el empleo de HNO₃ 4M, es adecuado para analizar contenidos totales de metales pesados en lodos residuales, o bien, en el caso de extracciones secuenciales, para disolver grupos de compuestos, que pueden ser sulfuros o cualquier otro componente del suelo, que haya sido resistente a extracciones precedentes. Incluso, se le conoce capacidad para extraer metales específicamente adsorbidos, lo cual induce a pensar que esta solución tiene capacidad para extraer formas residuales no liberadas anteriormente.

Cuando se comparan las fracciones IV de Tessier y III de Sposito y III de Gomes, que corresponden a la fase de metal asociado a materia orgánica, se vuelven a obtener resultados favorables a la metodología de Tessier. Esto indica que, para nuestros suelos, es más efectiva la metodología de oxidación con peróxido de hidrógeno y ácido nítrico que la de oxidación con hidróxido e hipoclorito sódico a las concentraciones empleadas. Pero, si se tiene en cuenta la suma de las fracciones III y V de Sposito, correspondientes a materia orgánica y sulfuros, como equivalente a la IV de Tessier, los valores de extracción son más elevados en la metodología de Sposito, lo cual corrobora la idea de que el ácido nítrico 4 molar pueda extraer formas residuales.

Finalmente, en cuanto a la fracción residual el método de Tessier presenta mayor poder de extracción que el de Gomes. Sposito carece de ella, pero se

MÉTODO DE TESSIER						
SUELO	Intercambiable	Carbonatos	Oxihidróxidos	Orgánica	Residual	Suma de Fracciones
S6	16	13	15	54	229	327
S7	4	13	12	31	301	361
S8	49	15	10	48	286	408
S10	32	24	40	88	353	537
S11	14	13	10	<d.l.	183	220
S13	<d.l.	5	7	57	90	158
S14	51	240	38	55	315	699
S15	22	11	26	33	257	349

MÉTODO DE SPOSITO						
SUELO	Intercambiable	Adsorbida	Orgánica	Carbonatos	Sulfuros	Suma de Fracciones
S6	23	<d.l.	10	56	72	161
S7	13	<d.l.	25	76	75	189
S8	50	<d.l.	<d.l.	56	113	219
S10	42	<d.l.	<d.l.	38	102	182
S11	11	<d.l.	12	44	108	176
S13	44	<d.l.	35	78	51	209
S14	36	<d.l.	18	50	101	206
S15	7	<d.l.	61	76	90	235

MÉTODO DE GOMES						
SUELO	Soluble	Intercambiable	Orgánica	Óxidos	Residual	Suma de Fracciones
S6	<d.l.	30	2	6	42	79
S7	<d.l.	20	2	9	41	71
S8	<d.l.	52	2	8	41	103
S10	6	51	1	9	55	122
S11	<d.l.	<d.l.	5	2	31	37
S13	<d.l.	33	<d.l.	2	24	59
S14	<d.l.	11	<d.l.	25	51	88
S15	<d.l.	11	<d.l.	6	44	61

Tabla 2. Cinc, en mg/Kg
 Table 2. Zinc, mg/Kg

podría asimilar a la fase de sulfuros, en cuyo caso, muestra contenidos que superan a los determinados por Gomes. Puesto que, el extractante empleado por Sposito en esta fracción, tiene menor poder solubilizante que la mezcla de ácidos empleada por Gomes, y sin embargo, la cantidad de metal extraído es mayor, se cree que las soluciones empleadas por Sposito resultan más efectivas que las utilizadas por Gomes. Se tiene no obstante, una objeción a la metodología de Sposito, y es el empleo de agua para extraer la fracción de metal considerada adsorbida específicamente a superficies.

Plomo

Revisando los distintos procedimientos de extracción secuencial para el plomo, y comparando entre sí las diferentes metodologías, se obtienen resultados semejantes a los observados para el cinc. Se comprueba que el plomo, al ser menos móvil y no ser mineral de mena, presenta en los suelos estudiados

contenidos considerablemente menores a los otros metales. Es de destacar los muy bajos contenidos en las fracciones más lábiles, lo cual indica que se trata de contenidos de fondo y no debidos a efectos de la dispersión ocasionada por el lavado de las escombreras.

Cuando se considera la suma de las fracciones III y V de Sposito correspondiente a las asociaciones con materia orgánica y sulfuros frente a la fracción IV de Tessier, para este elemento en los suelos estudiados, son prácticamente iguales. Se observa nuevamente que, las diferentes metodologías aplicadas muestran resultados más uniformes cuanto menores son los contenidos en los suelos.

Conclusiones

Los suelos sobre los que se ha realizado el estudio son, en general, ácidos no carbonatados, arenosos, con contenidos variables de materia orgánica y diferente capacidad de intercambio catiónico.

MÉTODO DE TESSIER						
SUELO	Intercambiable	Carbonatos	Oxihidróxidos	Orgánica	Residual	Suma de Fracciones
S6	5	5	24	29	51	114
S7	<d.l.	2	9	16	32	60
S8	3	<d.l.	9	11	34	58
S10	5	5	24	29	79	143
S11	2	1	8	13	32	56
S13	1	1	7	5	29	43
S14	<d.l.	3	6	23	45	77
S15	<d.l.	1	14	15	36	67

MÉTODO DE SPOSITO						
SUELO	Intercambiable	Adsorbida	Orgánica	Carbonatos	Sulfuros	Suma de Fracciones
S6	4	<d.l.	1	33	20	58
S7	3	<d.l.	<d.l.	13	17	33
S8	3	<d.l.	1	13	14	30
S10	2	1	1	34	24	62
S11	3	<d.l.	2	9	15	28
S13	2	<d.l.	1	10	10	23
S14	3	<d.l.	2	15	18	38
S15	4	<d.l.	3	17	13	37

MÉTODO DE GOMES						
SUELO	Soluble	Intercambiable	Orgánica	Óxidos	Residual	Suma de Fracciones
S6	2	3	2	10	14	30
S7	1	1	<d.l.	2	21	25
S8	<d.l.	1	1	7	11	20
S10	1	1	2	6	18	28
S11	1	<d.l.	1	6	14	22
S13	1	1	1	8	11	23
S14	1	1	<d.l.	4	74	80
S15	1	1	<d.l.	5	9	16

Tabla 3. Plomo, en mg/Kg
 Table 3. Lead, mg/Kg

En las metodologías propuestas por Tessier, Sposito y Gomes (Mann y Ritchie), no se ha encontrado un criterio uniforme a la hora de considerar las formas de asociación de los metales en los suelos. A pesar de ello, es posible establecer ciertas correspondencias entre los métodos empleados.

Los métodos propuestos emplean, según la fracción a determinar, diferentes soluciones extractantes cuya capacidad varía en función de sus características, fuerza iónica o relación suelo-extractante en que se utilicen. Los resultados más homogéneos, para los tres métodos ensayados, se dan en las primeras fracciones; a medida que se avanza en el proceso secuencial, los resultados comienzan a ser más variables por la pluralidad de las diferentes soluciones empleadas.

En estos suelos y para los metales determinados, los mejores resultados a lo largo de la especiación, se tienen con el método de Tessier. El método de Gomes proporciona los más bajos valores de extracción. El método de Sposito, muestra buena capacidad extractante en tres de sus fracciones. Sin embargo para la segunda y la quinta, los resultados son muy inferior-

res a los obtenidos con el primer método. Las diferencias se explican por los agentes empleados, agua destilada, con nula capacidad extractante, y ácido nítrico 4 molar, sin poder para disolver las redes de silicatos.

Las diferencias más significativas en las distintas determinaciones, se producen cuando los metales se encuentran en concentraciones elevadas, caso del cobre. Cuando los elementos se dan en concentraciones menores, de fondo geoquímico, como es el caso del cinc o el plomo, las diferencias son sensiblemente menores, siendo válido cualquier método para la determinación de la asociación de un elemento a distintas fases del suelo.

Referencias

Bohn, H., McNeal, B. y O'Connor, G. *Soil Chemistry*, John Wiley and Sons. New York. 1985.
 Duchafour, P.H. y Souchier, B. 1966. *Edafología*. Ed. Masson, S.A.
 Encabo, C. 1995. *Evaluación y Dispersión por el Método de*

- Especiación Química de Metales Pesados en Suelos del Entorno de una Mina* Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid.
- Elías Castillo, F. y Ruiz Beltrán, L. 1977. *Agroclimatología de España*. INIA 6.
- FAO, 1998. *FAO-UNESCO: Soil Map of the World*. Revised legend. World Resources report 60 Roma. Reprinted as technical report 20, ISRIC. Wageningen, 1989.
- Gomes, P.C., Fontes, M.P.F., da Costa, L.M. y Mendoca, E.S. 1997. *Extracao fracionada de metais pesados em latos-solo vermelho-amarelo*. Revista. Brasileira. Ciencia do Solo. Vicoso, 21, 453-551.
- Kilmer, J. y Alexander, T. 1949. *Methods of Making Mechanical Analysis of Soils* Soil, Sci. Vol.68; 15-24.
- Mann, S.S. y Ritchie, G.S.P. 1993. *The Influence of pH on the Forms of cadmium in Four West Australian Soils*. Australian. Journal of Soil Research, 31, 255-270.
- De Pedro, F. 1971. Geoquímica minera. *Jornadas minero-metalúrgicas IV nacionales y II internacionales*. Cartagena, III, 335-348.
- Pickering, F. 1981. *Selective Chemical Extraction of Soil Components and Bounds Metal Species* University of New Castle. Australia.
- Sposito, G., Lund, L.J. y Chang, A.C. 1989. *Trace Metal Chemistry in Arid Zone Field Soil amended with Sewage Sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in Solid Phases* Soil. Science. Society of America. J. 46: 260-264.
- Tank, H. *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker, Inc. New York 1982.
- Tessier, A., Campbell, P.G. y Bisson, N. 1979. *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals* Anales. Chemistry. 51,7; 844-850.
- Vilar, S. 2000. *Comparación de Métodos de Extracción Secuencial de Metales Pesados en Suelos*. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid.
- Walkey y Black. 1947. *A Critical Examination of Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils* Soil Science. 63: 251-254.

Recibido: Abril 2001

Aceptado: Septiembre 2003