

Contenido y fraccionamiento de Cu, Cr, Ni y Zn en suelos montmorilloníticos y alofánicos: comparación entre dos diferentes procedimientos de extracción *

E.B. SCHALSCHA, P. ESCUDERO S. e I. AHUMADA T.

Departamento de Química Inorgánica y Analítica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile

INTRODUCCIÓN. — La movilidad y disponibilidad de micro elementos o trazas de metales pesados es una función de su contenido en el substrato y está determinada principalmente por las formas químicas en que esté presente en aquel (KABATAPENDIAS, 1993). Estos metales pesados presentes en un sistema suelo integrarán tanto la fase líquida como la sólida de éste y, en el último caso, pueden estar presentes, entre otros, en formas intercambiables, enlazadas orgánicamente, precipitados, adsorbido u ocluido por compuestos amorfos y/o cristalinos o formando parte de redes cristalinas (URE y col., 1993; AHUMADA y col., 1997).

Las fases sólidas de un metal pesado en un suelo, pueden ser extraídas casi selectivamente mediante el uso de reactivos adecuados y empleando secuencias apropiadas. Son numerosos los métodos de extracción selectiva secuencial que se han propuesto, sobre todo en el caso de sedimentos de cuerpos de agua (TESSIER y col., 1979; LIANG y SCHOENAU, 1996; BRANDVELD y col., 1997). Con el transcurso del tiempo se han aplicado estos métodos y otros propuestos por diversos autores, también a suelos, tanto a aquellos a los cuales se han incorporado lodos y residuos de plantas de tratamiento de aguas servidas, como en general a diversos tipos de suelos agrícolas (ROCA y POMARES, 1991; CHLOPEKA y col., 1996; MANBLO LI y col., 1997; AHUMADA y col., 1997).

Con el fin de lograr una mayor información acerca de las formas químicas en que se encuentran presentes metales pesados tales como Cr, Ni, Cu y Zn tanto en suelos regados con aguas servidas (cloacales e industriales) no tratadas, como en otros suelos montmorilloníticos y también en suelos alofánicos muy

* El presente trabajo fue financiado con fondos provenientes del proyecto FONDECYT 1970250.

abundantes en nuestro país, se planteó la necesidad de evaluar la aplicabilidad y utilidad de métodos comúnmente utilizados para este efecto, tales como el propuesto por TESSIER y colaboradores (1979) y el método recomendado por la comunidad europea BCR (WHALLEY y GRANTS, 1994) y, comparando los resultados obtenidos, recomendar sus respectivas aplicaciones. Esto con la finalidad de poder establecer la bio-disponibilidad del elemento en cuestión, además de su movilidad dentro del perfil de suelo, contribuyendo así a visualizar tanto el efecto sobre los cultivos, como los posibles peligros de migración de estos metales pesados contaminando aguas freáticas y más profundas.

MATERIALES Y METODOS. – Los suelos utilizados fueron: dos Andisolcs, uno de la serie Santa Bárbara y el otro de la serie Temuco. En ambos casos se trabajó con los niveles de 0-10 cm y 10-20 cm de profundidad, un Inceptisol de la serie Mapocho, regado exclusivamente con aguas servidas cloacales e industriales no tratadas, en sus profundidades 0-10 cm y 10-40 cm y un Vertisol serie Hospicio también de los mismos niveles de 0-10 cm y 10-40 cm.

Una vez trasladados al laboratorio, los suelos fueron secados al aire, tamizados por tamiz de 2 mm no metálico y luego almacenados en frascos de polietileno con tapa, a temperatura ambiente.

Caracterizaciones químicas generales:

Humedad. Se determinó gravimétricamente manteniendo la muestra durante 24 horas a 105 °C hasta peso constante.

pH. Se determinó en una relación 1:1 suelo:agua, utilizando un electrodo combinado (PAGE *et al.*, 1982).

Carbono orgánico. Se determinó por el método de Walkley-Black (PAGE y *col.*, 1977) que se basa en una oxidación rápida de la materia orgánica mediante un exceso medido de dicromato de potasio en medio ácido, retrotitulando con solución de sulfato ferroso.

Metales totales. Se determinaron por digestión con una mezcla de HF, HNO₃ y H₂O₂ en un sistema digestor Milestone el cual se compone de un módulo de microonda, un panel de control y un sistema de extracción de gases generados durante la digestión, colocando la muestra en vasos de Teflón. Una vez digerida la muestra, se enfría y se lleva a sequedad. Luego el residuo se disuelve con HCl 1 M, se afora a 10 mL, se filtra y se determinan los metales (Cu, Cr, Ni y Zn) mediante el uso de la Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) utilizando un instrumento Perkin Elmer 1100 B.

Fraccionamiento. Utilizando métodos de extracción secuenciales, se determinaron las formas químicas en que están presentes cada uno de los metales en cuestión en los diversos suelos. Aplicando paralelamente dos métodos diferentes, se realizaron estas extracciones según el siguiente procedimiento:

Método de la Comunidad Europea (European Community Reference) BCR (WHALLEY y GRANT, 1994), recomendado para la evaluación de formas químicas de metales en lodos y sedimentos y el método propuesto por TESSIER y *col.*

(1979) y desarrollado para ser empleado en la caracterización de las formas químicas de metales presentes en sedimentos.

El método BCR utiliza tres extracciones secuenciales, reconociendo básicamente tres formas en que se podría encontrar el metal en el suelo. PASO 1: Se extrae 0,5 g de suelo con 20 mL de ácido acético 0,11 M a pH 2,9. Se agita durante 16 horas, luego se centrifuga, se decanta el sobrenadante y se analiza en éste el metal por EAA obteniéndose la fracción o forma *Intercambiable*. PASO 2: el residuo del paso anterior se lava con 8 mL de agua destilada, se centrifuga y se descarta el sobrenadante, posteriormente se extrae con 20 mL de solución de hidroxilamina clorhidrato 0,1 M acidificada con HNO_3 a pH 2, se agita durante 16 horas, se centrifuga y se determina el metal en el sobrenadante obteniéndose así la forma o fracción *Reducible*. Después de lavar con agua destilada, se procede al PASO 3, en que el residuo se trata dos veces consecutivas con H_2O_2 al 30%, llevando cada vez a casi sequedad, se agregan luego 50 mL de acetato de amonio 1 M ajustado a pH 5 con ácido acético y se agita durante 16 horas, se centrifuga y se determina el metal en el sobrenadante por EAA, obteniéndose así la fracción o forma unida a *Materia Orgánica*.

El método de Tessier a su vez, comprende 5 etapas o extracciones sucesivas siendo el PASO 1 una extracción con 8 mL de solución de MgCl_2 1 M a pH 7, agitando durante 1 hora, centrifugando y determinando el metal en el sobrenadante utilizando la EAA, obteniéndose la fracción o forma *Intercambiable*. Luego de decantar y lavar con 8 mL de agua, se procede al PASO 2, extrayendo el residuo anterior con 8 mL de solución de acetato de sodio 1 M a pH 5 y agitando durante 5 horas, centrifugando, decantando y determinando el metal en el sobrenadante por EAA, obteniéndose la fracción o forma unida a *Carbonatos*. El residuo se lava con agua como ya se describió, procediéndose enseguida al PASO 3 consistente en agregar 20 mL de hidroxilamina clorhidrato 0,04 M en ácido acético 25%, calentar durante 5 horas a 95 °C centrifugar, decantar y determinar el metal en el sobrenadante por EAA, obteniéndose la forma o fracción *Reducible*. Enseguida se lava con agua como ya se describió y se procede al PASO 4, agregando 2 mL de HNO_3 0,02 M y 5 mL de H_2O_2 al 30% (ajustada a pH 2), calentando 2 horas a 85 °C con agitación ocasional y se agrega otra porción de 3 mL de H_2O_2 al 30% a pH 2. Se calienta agitando ocasionalmente durante otras 3 horas, se enfría, se agregan 5 mL de acetato de amonio 3,3 M en HNO_3 al 20%, se diluye a 20 mL con agua destilada y se agita 30 minutos. Enseguida se centrifuga y se determina el metal por EAA en el sobrenadante, obteniéndose la fracción o forma *Oxidable*. Luego de lavar como ya se describió, se procede al PASO 5 colocando el residuo en un vaso de Teflon, agregando 2 mL de HClO_4 y 10 mL de HF y calentando hasta sequedad. A continuación se agrega 1 mL de HClO_4 se evapora nuevamente y el residuo se disuelve con HCl 12 M, se diluye a 25 mL con agua destilada y se determina el metal por EAA en la solución obtenida.

Se trabajó siempre en triplicado, informándose el promedio de los tres valores.

Se aplicó el test de Duncan de rangos múltiples para comparar los valores obtenidos para cada fracción equivalente al utilizar los procedimientos de extracción descritos.

TABLA 1. — *Algunas características de los suelos estudiados.*

	Inceptisol		Vertisol		Andisol 1		Andisol 2	
	0-10 cm	10-40 cm	0-10 cm	10-49 cm	0-10 cm	10-40 cm	0-10 cm	10-40 cm
pH	7.1	7.3	6.9	7.5	5.4	5.5	5.4	6.1
C-orgánico, %	8.4	2.3	2.8	1.4	14.7	10.2	4.2	4.1
Zn, ppm	461	247	215	169	67	70	125	142
Cu, ppm	431	296	227	158	116	104	95	89
Cr, ppm	223	36	36	31	28	21	28	26
Ni, ppm	56	25	31	34	18	20	24	22

RESULTADOS. — En la Tabla 1 se presentan los obtenidos en las determinaciones generales. Se puede observar que tanto el Inceptisol, regado con aguas servidas no tratadas, como el Vertisol, tienen un pH casi neutro (6,95 a 7,5). Los dos Andisoles a su vez tienen un pH ligeramente ácido (5,4 a 6,0).

El contenido de carbono orgánico en el suelo regado con aguas servidas es de 8,45% en el nivel superficial, muy alto para este tipo de suelos y explicable por el aporte de materia orgánica que haría el agua de riego y de 2,28% en el nivel subsuperficial. El Vertisol regado con aguas del estero de Lampa contiene un 2,75% y un 1,45% de C-orgánico en sus respectivos niveles. El contenido de carbono orgánico de los Andisoles varía entre 14,7% y 4%, valores habituales en este tipo de suelos.

El contenido de metales pesados de los suelos es muy variado. En el Inceptisol se observa una clara contaminación con Cu, Zn y Cr con niveles de alrededor de 400 ppm de Cu y Zn y de 200 ppm de Cr. Esta contaminación se atribuye al riego con aguas servidas no tratadas y se observa también en el nivel subsuperficial. En el Vertisol el nivel de Cr puede considerarse el común para este tipo de suelos. Sin embargo el Cu y el Zn se encuentran en cantidades algo mayores que las habituales. En los Andisoles los niveles de todos los metales estudiados son los usuales y resulta por tanto obvio que no hay contaminación con ellos en estos suelos. No se observa contaminación con Ni en ninguno de los suelos.

En las Tablas 2 y 3 se encuentran los datos obtenidos al realizar extracciones secuenciales o fraccionamiento de Cr, Ni, Cu y Zn en estos suelos. Puede observarse que los valores obte-

nidos varían según cual fuere el método de fraccionamiento empleado, ya que aún cuando el número de etapas de extracción es diferente, varias de ellas corresponderían a las mismas formas químicas.

En los Andisoles no se detecta la forma de Cr intercambiable por ninguno de los dos métodos, pero sí las formas reducibles y oxidables y esto en cantidades que no son muy diferentes en ambos casos. En cambio, hay diferencias más visibles en el Vertisol, extrayéndose más Cr en las formas intercambiables, reducibles y oxidables por el método Tessier que con el método BCR, con la excepción de la forma oxidable del nivel subsuperficial en que BCR extrae más Cr. En donde las diferencias son más marcadas es en el caso del Inceptisol, en que con el método Tessier se extrae bastante más Cr intercambiable, reducible y oxidable que con el método BCR. La excepción es en la forma oxidable del nivel subsuperficial en que con BCR se extrae el doble de Cr que con el otro método.

En el caso del níquel no son muchas las consideraciones que

TABLA 2. — Cobre en suelos. Extracción secuencial utilizando los métodos de Tessier y BCR (expresado en mg kg⁻¹).

	Intercambiable		Carbonato		Reducible		Oxidable		TOTAL
	Tessier	BCR	Tessier	BCR	Tessier	BCR	Tessier	BCR	
0-10cm	3.2d*	11.8d	12.1	—	46.6c	8.6d	243.4b	266.1a	435
INCEPTISOL									
10-40 cm	1.9d*	3.7c	5.7	—	55.2b	6.5d	79.4a	47.8c	296
0-10 cm	1.3d*	3.3c	5.1	—	16.5c	2.9e	105.5a	71.4b	227
VERTISOL									
10-40 cm	8.3c*	1.0e	2.5	—	24.8b	3.4d	35.1a	10.1c	158
0-10 cm	ne	ne	0.2	—	6.7	ne	16.1c	7.5d	116
ANDISOL 1									
10-40 cm	0.1	ne	0.2	—	67.8c	ne	15.3c	10.3e	104
0-10 cm		0.1	0.1	—	8.3	ne	26.2b	22.3c	95
ANDISOL 2									
10-40 cm	ne	ne	0.2	—	11.5	ne	23.5c	25.4c	89

ne: no extrae

Los valores de cada par no seguidos por la misma letra son significativamente diferentes a nivel de 5%, de acuerdo con el test de Duncan de rangos múltiples.

TABLA 3. — *Cromo en suelos. Extracción secuencial utilizando los métodos de Tessier y BCR (e-resado en mg kg⁻¹).*

	Intercambiable		Carbonato		Reducible		Oxidable		TOTAL
	Tessier	BCR	Tessier	BCR	Tessier	BCR	Tessier	BCR	
0-10 cm	3.5d	1.7e	3.1	—	28.7c	5.1d	87.4b	235.2a	22
INCEPTISOL									
10-40 cm	3.2c	0.4e	2.7	—	4.2d	0.9e	10-7b	23.1a	36
0-10 cm	4.5c	0.3e	3.1	—	5.8d	0.6e	10.7b	19.7a	36
VERTISOL									
10-40 cm	3.3c	0.2e	2.8	—	3.6d	0.6e	7.1b	12.7a	31
0-10 cm	ne ^o	nc	ne	—	2.2	nc	6.6b	4.8c	28
ANDISOL 1									
10-40 cm	nc	nc	nc	—	2.5	nc	4.7d	8.7c	21
0-10 cm	nc	nc	nc	—	7.9c	3.5d	6.3d	14.7b	28
ANDISOL 2									
10-40 cm	nc	nc	nc	—	6.1b	0.3d	5.8e	12.2b	26

ne^o: no extrac

Los valores de cada par no seguidos por la misma letra son significativamente diferentes a nivel de 5%, de acuerdo el test de Duncan de rangos múltiples.

podieren hacerse, ya que dadas las relativamente pequeñas cantidades de él presentes en los suelos, lo extraído es casi siempre inferior a 20 ppm. Llama la atención que en todos los Andisoles se encuentra Ni por el método BCR, lo que no acontece al extraer por el método Tessier.

Al revisar los datos obtenidos en la extracción secuencial de cobre, podemos observar que no se extrae Cu intercambiable en los Andisoles, existiendo esta forma en los otros dos suelos pero en cantidades bajas y, con la excepción que señalaremos, las cantidades extraídas por ambos métodos no son muy diferentes. Sólo en el Inceptisol se observa que con el método BCR se extrae bastante más Cu intercambiable. La forma reducible extraída por el método Tessier es, en cambio, mucho mayor que la obtenida por BCR en el Inceptisol y el Vertisol, no extrayéndose Cu reducible por el método BCR en los Andisoles. La forma oxidable por su parte, muestra también diferencias en todos los casos, ya que con Tessier se extrae más Cu en todas las fracciones del Vertisol y del Inceptisol, con la excepción de la forma

TABLA 4. — Niquel en suelos. Extracción secuencial utilizando los métodos de Tessier y BCR (expresado en mg kg⁻¹).

	Intercambiable		Carbonato		Reducible		Oxidable		TOTAL
	Tessier	BCR	Tessier	BCR	Tessier	BCR	Tessier	BCR	
0-10 cm	2.6e	7.3c	4.2	—	1.5f	9.8b	8.9c	12.3a	56
INCEPTISOL									
10-40 cm	1.6b	2.2c	2.7	—	4.9a	3.8b	2.1d	2.9c	25
0-10 cm	2.7a	2.9B	2.1	—	4.9a	2.2b	4.5a	5.3a	31
VERTISOL									
10-40 cm	2.5a	1.6b	1.9	—	4.5a	3.5b	4.2a	3.3b	34
0-10 cm	nc	6.9	0.2	—	6.2b	1.7d	5.5a	3.6b	18
ANDISOL 1									
10-40 cm	nc	7.1	nc	—	6.8a	3.4b	5.2a	5.4a	20
0-10cm	nc	7.1	nc	—	3.4	nc	3.1a	2.3a	24
ANDISOL 2									
10-40 cm	nc	6.2	nc	—	2.2b	1.1c	2.8b	1.5c	22

nc: no extrac

Los valores de cada par no seguidos por la misma letra son significativamente diferentes a nivel de 5%, de acuerdo con el test de Duncan de rangos múltiples.

oxidable en este último. En los Andisoles el método BCR no acusa presencia de formas intercambiables y reducibles de Cu, pero sí cantidades no muy distintas a las extraídas por Tessier en la forma oxidable.

Al extraer cinc se encuentra en todos los casos que con el método BCR se extraen cantidades mucho mayores de la forma intercambiable. En cambio la cantidad de Zn oxidable extraída por Tessier es mucho mayor que la extraída por BCR en el caso del Andisol 1. Los valores de Zn reducible y oxidable obtenidos por Tessier fueron siempre mayores a los obtenidos por BCR.

DISCUSIÓN. — Los resultados obtenidos permiten disponer de una información útil para evaluar por un lado, una posible contaminación de estos suelos con metales pesados y por otro lado, la trascendencia e impacto de esta contaminación. Junto a ello también puede visualizarse la fito-disponibilidad de estos metales y, proyectándose a mayor plazo, el posible destino último del metal incorporado al suelo.

Así es posible observar que en ninguno de los Andisoles se encuentra cinc, cobre, cromo o níquel en su forma intercambiable, con la sola excepción del Zn en el Andisol 2 en que algo se extrae en esta fracción. Como era de esperar dado el pH de los Andisoles, tampoco se encuentra la forma unida a carbonatos, nuevamente con la misma excepción señalada. Esto quizás pueda explicarse por el pH del Andisol 2 cercano a 6 (CHLOPEKA y col., 1996). En particular en estos suelos se extrae poco Cr y Ni en las formas unidas a óxidos de Fe y Mn. Algo similar ocurre con el Cu, ya que solo en Andisol 2 se extrae sobre 20 mg kg⁻¹ de Cu unido a materia orgánica, siendo que en otros suelos no se sobrepasa los 5 mg kg⁻¹. Llama la atención eso sí, la cantidad de Zn unido a óxidos de Fe y Mn que se extrae del Andisol 2 y que llega a 30 ppm, siendo también la fracción orgánica del Zn en este suelo bastante alta. La proporción de metal extraída, en relación al contenido total de él, es superior al 100% en los casos de Cr y Ni, pero está entre un 70 y un 95% en el caso de Cu y Zn.

TABLA 5. — Cinc en suelos. Extracción secuencial utilizando los métodos de Tessier y BCR (expresado en mg kg⁻¹).

	Intercambiable		Carbonato		Reducible		Oxidable		TOTAL
	Tessier	BCR	Tessier	BCR	Tessier	BCR	Tessier	BCR	
0-10 cm	4.6c	118.9a	70.6	—	108.6b	16.3c	58.2d	52.4d	461
INCEPTISOL									
10-40 cm	0.6a	17.3c	17.2	—	36.8b	30.4c	92.0a	20.6d	247
0-10 cm	2.6c	7.6e	10.5	—	47.1a	22.6c	33.2b	13.8d	215
VERTISOL									
10-40 cm	0.6a	1.3e	20.1	—	17.6b	13.1c	13.1c	7.2b	169
0-10 cm	0.3a	0.3a	nc	—	11.8b	1.3d	4.5c	7.4d	67
ANDISOL 1									
10-40 cm	0.1a	0.2b	nr	—	6.3b	1.1d	3.8b	8.8c	70
0-10 cm	3.4a	20.8c	2.8	—	28.1a	22.3b	18.2b	20.1b	125
ANDISOL 2									
10-40 cm	3.3a	18.8c	3.4	—	29.6a	19.3c	14.1b	28.9d	142

nc°: no extrae

Los valores de cada par no seguidos por la misma letra son significativamente diferentes a nivel de 5%, de acuerdo con el test de Duncan de rangos múltiples.

Revisando la información obtenida en el caso del Inceptisol, suelo regado con aguas altamente contaminadas, es posible observar que la contaminación de este suelo con Cr, Cu y Zn se refleja en el alto valor de la fracción unida a óxidos y la orgánica. Esto es especialmente visible en el caso del Cu, en que la fracción orgánica es más de un 50% del Cu total existente en el suelo en el nivel superficial y baja notablemente en el nivel sub-superficial. En cambio la fracción de Cu asociada a óxidos de Fe y Mn no varía mayormente, lo que permitiría aseverar que la contaminación es con cobre unido a materia orgánica, caso muy factible si se tiene en cuenta que las aguas están contaminadas con residuos cloacales e industriales, confirmándose esto también por el alto contenido de carbono orgánico del suelo. También el Cr se encuentra mayoritariamente en la forma orgánica. El zinc en cambio, se extrae mayoritariamente en la forma unida a óxidos de Fe y Mn y en la fracción unida a carbonatos, siendo esta última mucho mayor que la fracción orgánica en el nivel superficial.

En el Vertisol el Cr se encuentra en pequeñas cantidades, al igual que el Ni y su distribución entre las cinco fracciones es más o menos similar. El cobre se encuentra mayormente en la forma orgánica (> 100 ppm) y el Zn en la forma unida a óxidos (> 40 ppm).

Los resultados analizados aquí permiten, desde luego, confirmar lo ya señalado en el sentido que el Inceptisol está manifiestamente contaminado con Cr, Cu y Zn. Este suelo contaminado tiene un porcentaje relativamente bajo de la fracción residual o sea de las formas unidas a minerales primarios, lo que podría estar indicando, como ya se señaló, que el aporte contaminante consiste en compuestos asociados con materia orgánica (caso del Cu y Cr) y/o a carbonatos y formas de óxidos en el caso del Zn.

También es posible observar una probable contaminación del Andisol 2 con cinc.

Lo anterior corrobora lo afirmado por KABATA-PENDIAS (1993) en el sentido que los metales pesados de origen antrópico son fáciles de movilizar y son potencialmente más fito-disponibles, en las condiciones habituales de la mayoría de los suelos.

CONCLUSIONES. – El análisis precedente permite afirmar que, con las pocas excepciones señaladas, el método Tessier extrae mayores cantidades de metal que el BCR y con ello, a nuestro parecer, suministra una información más completa. Si a esto agregamos que el método Tessier incluye una extracción de la forma unida a carbonatos, que para suelos no ácidos es una información importante, la ventaja se acrecienta. Por otra parte, la quinta y última etapa del método de Tessier (frente a sólo tres etapas del BCR) da cuenta del metal en formas químicas muy estables, especialmente silicatos. Estimamos que esta forma no es necesario extraerla en esta secuencia, ya que si se ha determinado, como es habitual, el metal total, esta forma puede calcularse por diferencia entre la suma de las formas extraídas y este total.

BIBLIOGRAFIA

- AHUMADA I., A. BUSTAMANTE, SCHALSCHA E.: Zinc speciation in phosphate affected soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 28: 989 (1997).
- BRANDVELD L.A., McLEMORE V.T., O'CONNOR C.: Distribution of copper, lead, and zinc in stream sediments above and below an abandoned mining and milling area near Pecos, New Mexico, USA *Analyst* 120: 1485 (1995).
- CILOPEKA A., BACON J.R., WILSON M.J., KAY J.: Forms of cadmium and zinc in contaminated soils from southwest Poland. *J. Environ. Qual.* 25: 69 (1996).
- KARATA-PENDIAS A.: Behavioural properties of trace metals in soils. *Appl. Geochem. Suppl. Issue* 2: 3 (1993).
- LIANG J., SCHOENAU J.J.: Speciation in metal contaminated soils as revealed by an ion exchange resin membrane fractionation procedure. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 27: 3013 (1996).
- LOGANATHAN P., BURAN R.G., FUERSTENAN W.: Influence of pH on sorption of cobalt, zinc and calcium ions by a hydrous manganese oxide. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 57 (1977).
- MENGBO LI N.V., HUE, HUSSAIN K.G.: Change of metal forms by organic Ammendments of Hawaii soils. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 28: 381 (1997).
- PAGE A.L., MILLER R.H., KEENEY D.R. (Editors): Methods of soil analysis. Part 2. Agronomy 9. ASA Madison Wisc. USA (1982).
- ROCA J., POMARES F.: Prediction of available heavy metals by six chemical Extractants in sewage sludge amended soil. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 22: 2119 (1991).
- SHUMAN L.M.: Adsorption of zinc by iron an aluminum hydrous oxides as Influenced by aging and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 703 (1977).
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.: Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51: 844 (1979).
- URE A.M., QUEVAVILLER P.H., MUNTAU H., GRIEPIECK B.: Speciation of heavy metals in soils and sediments. *Internatl. J. Envir. Analyt. Chem.* 51: 135 (1993).
- WHALLEY C., GRANT A.: Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediments. *Analytica Chim. Acta* 29: 287 (1994).

RESUMEN. – Se determinó la cantidad y las formas químicas de cinc, cobre, cromo y níquel contenidas en suelos montmorilloníticos (uno de ellos regado exclusivamente con aguas servidas no tratadas) y en suelos alofánicos.

Se evaluaron dos métodos de extracción secuencial de metales en cuanto a su utilidad y aplicabilidad en la visualización del impacto de ellos sobre los cultivos en estos suelos y del posible daño ambiental que su presencia pudiera provocar. Los métodos utilizados fueron los propuestos por Tessier y colaboradores y el utilizado por la Oficina de Referencia de la Comunidad Europea (BCR), ambos recomendados para su uso en sedimentos. Los resultados obtenidos señalan que la concentración total de los metales varía desde niveles habituales para estos tipos de suelos hasta niveles mayores que los máximos aceptados para ellos. La cantidad total de Cr en un suelo regado con aguas servidas no tratadas era de 31 mg kg^{-1} para el nivel sub-superficial y de 220 mg kg^{-1} para el superficial, de 296 mg kg^{-1} y de 435 mg kg^{-1} , respectivamente, en el caso del Cu y de 247 mg kg^{-1} y 461 mg kg^{-1} en el caso de Zn. El Ni en cambio, estaba presente en cantidades de 25 y 56 mg kg^{-1} . Otro suelo montmorillonítico similar, pero regado con aguas no contaminadas contiene menos de la mitad de estos elementos. En los suelos alofánicos los valores encontrados fueron los habituales para este tipo de suelos. Evaluando los resultados obtenidos utilizando los dos métodos aplicados, se concluye que el método de Tessier suministra más información que el BCR en cuanto a las formas químicas del metal presente en los suelos, como por ejemplo la unida a carbonatos, importante en el caso de suelos no ácidos. Además, el método propuesto por Tessier extrae mayores cantidades de cada forma de metal. Cabe señalar que la última etapa de extracción del método Tessier se puede omitir ya que bien puede calcularse por diferencia.

SUMMARY. – The content and the chemical forms of chromium, copper, nickel and zinc in allophanic and montmorillonitic soils, one of them irrigated exclusively with untreated sewage waters, were studied.

To gain information about the possible impact of these metals on soil cultivars and the involved environmental damage, two different sequential extraction procedures were used and evaluated as to their usefulness for this purpose. These methods were the one proposed by Tessier et al. and the one used by the European Community Bureau of Reference (BCR), for metals in sediments.

Results obtained showed that total metal concentration varied from background levels up to ones well in excess of the maximum accepted limits for soils. Thus in the wastewater irrigated soil total Cr ranged from 31 mg kg^{-1} in the subsoil to 223 mg kg^{-1} in the surface sample; total Cu values were 296 mg kg^{-1} and 435 mg kg^{-1} , and total Zn 247 mg kg^{-1} and 461 mg kg^{-1} respectively. Nickel varied between 25 and 56 mg kg^{-1} . Values obtained for the other montmorillonitic soil showed concentration that were about half those values. In the allophanic soils values found were in ranges considered normal.

Evaluating the two sequential extraction procedures it was concluded that the method proposed by Tessier et al. extracted higher amounts of metals in all fractions when compared with the BCR procedure and supplied more information about forms present i.e. carbonate ones which could be important in non-acidic soils. The fifth and last extractant used in the Tessier procedure was considered of little interest in this type of studies and could be omitted.