



UNIVERSIDAD DE CHILE - FACULTAD DE CIENCIAS – ESCUELA DE PREGRADO

“ANÁLISIS CRÍTICO DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL PARA MUESTRAS DE SUELOS Y SEDIMENTOS”

Seminario de Título entregado a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de

Química Ambiental

DANIELA DELGADO MORALES

Dr. Antonio Galdámez Silva
Director del Seminario de Título

Abril 2018
Santiago - Chile



INFORME DE APROBACIÓN SEMINARIO DE TITULO

Se informa a la Escuela de Pregrado de la Facultad de Ciencias, de la Universidad de Chile que el Seminario de Título, presentado por la Srta.:

DANIELA DELGADO MORALES

**“ANÁLISIS CRÍTICO DE LOS MÉTODOS DE EXTRACCIÓN SECUENCIAL
PARA MUESTRAS DE SUELOS Y SEDIMENTOS”**

Ha sido aprobado por la Comisión de Evaluación, en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al Título de Químico Ambiental

Dr. Antonio Galdámez Silva
Director Seminario de Título:

Comisión Revisora y Evaluadora

Dr. Richard Toro Araya
Presidente Comisión:

M. Cs. Sylvia Copaja Castillo
Evaluador:

Santiago de Chile, abril de 2018



Llegué al mundo el día jueves 12 de diciembre de 1991 en la ciudad de Valdivia, soy la segunda hija de mis padres que vivían hace cinco años en esta ciudad con mi hermana Catherine. Después de dos años nació mi hermano Ivan, y tan solo un año después nos trasladamos a Santiago donde comencé el largo andar de mi educación.

Hasta octavo año estudié en el Colegio Alemán Sankt Thomas Morus donde principalmente nos inculcaban ser perseverantes y responsables. La educación media la cursé en el Liceo 7 de niñas, durante este tiempo creció mi interés por la química y pude conocer más de cerca la Universidad de Chile mediante los cursos de verano que se imparten en esta. Es así como llegué a estudiar Química Ambiental, lo que me ha abierto la visión a toda la problemática medio ambiental.

Estoy convencida que con las herramientas que me han entregado puedo aportar el conocimiento necesario para que nuestro país aproveche sosteniblemente sus recursos naturales y que se preocupe por conservar el ambiente conciliando el desarrollo económico con la sustentabilidad ambiental.

Agradecimientos

Al Dr. Antonio Galdámez, director de mi seminario, por todo el apoyo, que fue bastante, y por su característica buena onda durante este proceso. Además, por supuesto, de las críticas constructivas.

En el ámbito personal, quisiera agradecer a mis padres y hermanos, por el constante amor y apoyo, son los mejores. A mis amigos por su apoyo y cariño.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|-----------|
| I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| I.1 Antecedentes Generales | 1 |
| I.1.1 Movilidad de metales pesados | 6 |
| I.1.2 Especiación y fraccionamiento | 7 |
| I.2 Antecedentes Específicos | 9 |
| I.2.1 Contaminación en suelos de Chile | 9 |
| I.3 Objetivos | 11 |
| I.3.1 Objetivo General | 11 |
| I.3.2 Objetivos Específicos | 11 |
| II. MATERIALES Y MÉTODOS | 10 |
| III. RESULTADOS | 11 |
| III.1 Extracción secuencial | 11 |
| III.2 Técnicas de análisis | 16 |
| III.2.1 Espectroscopía de absorción atómica (AAS) | 16 |
| III.2.2 Espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) o Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) | 17 |
| III.2.3 Espectrometría de masa por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) | 18 |
| III.3 Digestión total y digestión pseudo-total | 19 |
| III.4 Evaluación de los resultados | 20 |
| IV. DISCUSIÓN | 26 |
| IV.1 Suelos agrícolas | 27 |
| IV.2 Sedimentos de río | 28 |
| IV.3 Suelos mineros | 30 |
| V. CONCLUSIONES | 33 |
| VI. BIBLIOGRAFÍA | 35 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|-----------|
| Tabla 1: Valores de CIC en $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$ para diferentes componentes del suelo (Porta y col., 2003). | 5 |
| Tabla 2: Disponibilidad Relativa de los metales en las diferentes fracciones (Galán Huertos & Romero Baena 2008). | 11 |
| Tabla 3: Comparación método de extracción secuencial propuesto por Tessier y por la BCR. | 12 |
| Tabla 4: Métodos de extracción secuencial propuestos por Sondag y Fanfani (Fanfani y col. 1997; Sondag 1981). | 13 |
| Tabla 5: Método de extracción secuencial para muestras especiales (adaptado de Gleyzes y col., 2002a) | 13 |
| Tabla 6: Estudios actuales (2016-2017) junto a la matriz ambiental analizada, al método de extracción secuencial utilizado, la técnica de análisis y el material de referencia utilizado. | 14 |
| Tabla 7: Límites de detección para elementos que pueden ser medidos por FAAS (Ortega, 2002) | 17 |
| Tabla 8: Límite de detección ICP-AES (Ortega, 2002) | 18 |
| Tabla 9: Comparación entre ICP-AES, ICP-MA y FAAS (adaptado de Elemental, 2001) | 19 |
| Tabla 10: Estudios de caso seleccionados junto al área de estudio, tipo de muestra y método utilizado. | 26 |
| Tabla 11: Resumen estudios de suelos agrícolas | 27 |
| Tabla 12: Resumen estudios sedimentos de río. | 29 |
| Tabla 13: Resumen estudios suelos mineros | 30 |
| Tabla 14: Reactivos utilizados en BCR y BCR modificado para este estudio. | 53 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 1: Diagrama de Eh vs pH para hierro. | 4 |
| Figura 2: Suelos con potencial presencia de contaminantes en Chile para el año 2016 (Tercer reporte del estado del medio ambiente, Ministerio del Medio Ambiente, 2016). | 10 |
| Figura 3: Labilidad de distintos elementos para cada una de las etapas de la extracción secuencial de una muestra de pirita (Pérez-López y col., 2008). | 12 |
| Figura 4: Porcentaje de liberación de zinc, cobre, cadmio, manganeso, plomo, níquel, hierro y cromo utilizando el método de extracción secuencial BCR, Tessier y proteasa K. | 32 |
| Figura 5: Distribución de los metales en las diferentes fracciones de la extracción secuencial BCR. | 46 |
| Figura 6: Distribución de cadmio en las diferentes fracciones donde E es la intercambiable, C la unida a carbonatos, F unida a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, O la unida a materia orgánica y R la residual, para las diferentes estaciones (I, II, III, IV) en suelos con cultivos de zanahoria. | 47 |
| Figura 7: Distribución de cadmio en las diferentes fracciones donde E es la intercambiable, C la unida a carbonatos, F unida a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, O la unida a materia orgánica y R la residual, para las diferentes estaciones (I, II, III, IV) en suelos con cultivos de zanahoria. | 47 |
| Figura 8: Distribución de plomo en las diferentes fracciones donde E es la intercambiable, C la unida a carbonatos, F unida a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, O la unida a materia orgánica y R la residual, para las diferentes estaciones (I, II, III, IV) en suelos con cultivos de repollo. | 48 |
| Figura 9: Distribución de cadmio en las diferentes fracciones donde E es la intercambiable, C la unida a carbonatos, F unida a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, O la unida a materia orgánica y R la residual, para las diferentes estaciones (I, II, III, IV) en suelos con cultivos de repollo. | 48 |
| Figura 10: Distribución de los metales en las diferentes etapas del método de Tessier. | 49 |
| Figura 11: Distribución de los metales en las diferentes etapas. | 50 |
| Figura 12: Distribución de los metales en las diferentes etapas, para las muestras de zona minera (MZ) y tranque de relaves (TP). | 51 |
| Figura 13: Distribución de los metales en las diferentes fracciones para cada una de las muestras (SS-1, SS-2, SS-3, SS-4). | 52 |

Lista de Abreviaturas

| | |
|----------------|---|
| BCR | Community Bureau of Reference |
| SEP-BCR | Extracción secuencial propuesta por BCR |
| ICP-AES | Espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente |
| ICP-OES | Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente |
| ICP-MS | Espectrometría de masa por plasma acoplado inductivamente |
| AAS | Espectroscopía de absorción atómica |
| EPA | Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency) |

RESUMEN

Los metales pesados se encuentran naturalmente como parte de la corteza terrestre y por influencia antropogénica por actividades como la minería. Para conocer los efectos que tienen estos metales en el medio ambiente, no sólo es necesario conocer las concentraciones totales de los elementos, sino que también la forma química en que se encuentran (especiación). Es sabido que las distintas especies químicas en las que puede presentar un mismo elemento tienen diferente movilidad, solubilidad y, en consecuencia, toxicidad. Para su análisis es muy frecuente el empleo métodos de extracción secuencial.

En especial para Chile, que es un país minero, conocer la forma química en que se encuentran los metales pesados adquiere relevancia debido a que de esta forma se pueden predecir los impactos ambientales que pueden tener los metales de sitios contaminados. Sin embargo, existen pocos estudios sobre la especiación de los metales.

El objetivo de este trabajo es analizar la situación actual de los métodos de extracción secuencial y técnicas de análisis para el estudio de liberación de metales pesados y metaloides, además de analizar estudios actuales que utilicen estos métodos en diferentes matrices (suelos, sedimentos) con el fin de determinar las limitaciones de los métodos.

Para la recopilación de información sobre métodos de extracción secuencial se seleccionarán los estudios aplicados a suelos, suelos contaminados y sedimento. Esta búsqueda se realizó principalmente en fuentes primarias, como revistas científicas y libros. De la información recopilada, se revisaron los trabajos más recientes en cuanto a técnicas de análisis y extracción secuencial, para dilucidar la situación actual y determinar cuáles son los métodos más utilizados hoy en día. Para analizar las limitaciones de los métodos de extracción secuencial, se seleccionarán seis trabajos recientes, dos trabajos en los que se incluyen análisis de sedimentos y 4 para suelos de tal forma que utilicen diferentes métodos de extracción secuencial para poder realizar una comparación entre ellos.

En los dos trabajos de suelos mineros analizados se obtienen resultados acordes al tipo de muestra ya que evidencian la contaminación antropogénica. En el caso de los sedimentos de río se observa una mayor contaminación en uno de los estudios, lo cual se evidencia en la asignación de código de evaluación de riesgo (RAC). Los trabajos de suelos agrícolas presentan también, resultados que dilucidan la contaminación antropogénica generada por actividades agrícolas. Además, existen estudios que evidencia una sobrestimación de los resultados obtenidos por estos métodos.

De la revisión bibliográfica se concluyó que, dentro de los métodos de extracción secuencial los más utilizados en los últimos años son el propuesto por la Comisión Europea (BCR) y por Tessier y col. en 1979. El método de Tessier considera la extracción de 5 diferentes fracciones: intercambiable, carbonatada, unida a óxidos de hierro y manganeso, unida a materia orgánica y residual. El método BCR propone 3 etapas y recomienda realizar una cuarta conocida como residual, este método une las dos primeras fracciones del método de Tessier de tal forma que extrae la fracción intercambiable y la carbonatada en una misma etapa. El tipo de método a utilizar va a depender de la muestra en estudio, dado que se pueden necesitar modificaciones para extraer fracciones específicas no incluidas como, por ejemplo, óxidos de hierro cristalinos. Otro aspecto relevante es que solo el método BCR cuenta con materiales de referencia certificados, lo cual es una ventaja sobre el método de Tessier.

Por otra parte, las técnicas de análisis más utilizadas son AAS y ICP-OES, la elección de la técnica a utilizar depende del límite de detección requerido y de las interferencias.

ABSTRACT

Heavy metals are found naturally as part of the earth crust and by the anthropogenic influence of activities such as mining. In order to know the effects that these metals have on the environment, in addition to knowing the total concentrations of the elements, it is also important to know the chemical form in which they are found (speciation). It is known that different chemical species of the same element have different mobility, solubility and toxicity. For this purpose, it is very common the used of sequential extraction procedures.

Especially for Chile, a mining country, knowing the chemical species in which heavy metals are found becomes relevant due to is possible predicts the environmental impacts that may have contaminated the sites. However, there are few studies on the speciation of metals.

The aim of this work is to discuss the current situation of the sequential extraction methods and the analysis techniques for the analysis of heavy metal and metalloid release. In addition, this approach aims to analyze actual studies that use these methods in different matrices (soils, sediments and contaminated soils) to determine the limitations of the methods.

For gathering information on sequential extraction methods applied to studies soils, contaminated soil and sediment will be selected. This bibliographical research was carried out mainly in primary sources, such as scientific journals and books. From the information gathered, the most recent works were reviewed in terms of technical analysis and sequential extraction, to clarify the current situation and determine what methods are most commonly used today. In order to analyze the limitations of sequential extraction methods, six current investigations were studied, with two works per matrix in such a way that they use different sequential extraction methods in order to make a comparison between both.

The studied works of mining soils shows results according to the type of sample (anthropogenic contamination). In the case of fluvial sediments, greater contamination is observed in one of the studies, which is evidenced in the risk assessment code (RAC). The agricultural land works also present results that elucidate the anthropogenic contamination generated by agricultural activities. In addition, there are studies that show an overestimation of the results obtained by these methods.

From the bibliographical research it was concluded that, within the sequential extraction methods, the most used in recent years are the proposed by the European Commission (BCR) and by Tessier et al. in 1979. The Tessier method extracts 5 different fractions: interchangeable, carbonated, bonded to iron and manganese oxides, bonded to organic matter and residual. The BCR method proposes 3 stages and recommends a fourth known as residual, this method joins together the first two fractions of the Tessier method in such a way that it extracts the interchangeable fraction and the carbonated fraction in the same stage. The selection of the method to be used will depend on the sample studied, since they may require modifications to extract specific fractions that are not contemplated, such as crystalline iron oxides. Another relevant aspect is that only the BCR method has certified reference materials, which is an advantage over the Tessier method.

On the other hand, the most used analysis techniques are AAS and ICP-OES, the choice of technique to use depends on the detection limit required and the interferences.

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes Generales

Los metales pesados son elementos con densidad atómica superior a 5 g/cm^3 o con una masa molecular superior a 40 g mol^{-1} (Järup, 2003; Chen, 2012). Dentro de este grupo se incluyen metaloides tales como arsénico, selenio y antimonio (Alloway, 2013a). Se encuentran naturalmente en el ambiente como parte de la corteza terrestre, y también por influencia antropogénica en actividades como la minería, producción y uso industrial, y agricultura (Alloway, 2013b).

Los metales pesados y metaloides (metal(oid)es) se encuentran divididos en dos grupos, los oligoelementos o micronutrientes y los sin función biológica conocida. Metales como el cobalto, cobre, cromo, hierro, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, selenio y zinc, son nutrientes esenciales utilizados en procesos fisiológicos y bioquímicos en plantas y animales (Nordberg y col., 2002), lo cuales son requeridos en concentraciones “traza”, en concentraciones más altas son considerados tóxicos. Los metales sin función biológica son principalmente cadmio, mercurio y plomo, estos metales tiende a acumularse y son altamente tóxicos.

La presencia de metal(oid)es en el suelo se debe a la presencia de estos en el material parental y en las diversas fuentes antropogénicas, dentro de las cuales se encuentra a depositación atmosférica, lluvia que contenga metales pesados o metaloides, aplicación de fertilizantes, desechos mineros, combustión de combustibles fósiles fundiciones, etc.. (Alloway, 2013b; He y col., 2015) Se han informado más de 10 millones de sitios contaminados en el mundo, en donde más del 50% están contaminados por metales pesados y metaloides (He y col., 2015).

La fuente litogénica es el factor determinante en la concentración total de metal(oid)es en el suelo. El 99% del contenido total de elementos en la corteza terrestre está constituido por oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, sodio, potasio, magnesio, fósforo y titanio. El 1% restante son los llamados elementos traza, estos elementos no exceden los 1000 mg kg⁻¹. (Alloway, 2013b)

Las fuentes antropogénicas de metales pesados han acelerado la contaminación del medio ambiente debido a la industrialización, el rápido aumento de la población y la agricultura (He y col. 2015).

Por otro lado, la concentración de estos elementos se puede dividir en concentración total y disponible. La concentración total incluye todas las formas en que se encuentra el elemento en el suelo, por ejemplo, unido a estructura cristalina de minerales primarios y secundarios, unidos a la superficie de minerales secundarios como arcillas, óxidos y carbonatos, unidos a la materia orgánica, iones libres (Alloway, 2013b). La concentración disponible incluye los iones libres, complejos solubles y formas lábiles, esto es, las dos primeras fracciones (Rievwerts y col., 1998, Lassat, 2001, Silveira y col., 2003). La disponibilidad de los metales en el suelo depende su especiación, la cual está determinada por las características del suelo como pH, potencial redox, composición de la solución suelo, presencia de carbonatos, materia orgánica, textura, contenido y tipo de arcillas, capacidad de intercambio catiónico (CIC), y presencia de óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso.

- **pH:** La concentración de los metales en la solución suelo está controlada por las reacciones de adsorción y desorción, lo cuales son influenciados por el pH (Gerriste y van Driel, 1984; Naidu y col., 1994). Además, el cambio del pH afecta el equilibrio entre la especiación metálica, solubilidad, adsorción e intercambio de iones en el suelo (Hooda y Alloway, 1994a, 1994b, 1998; McBride y col., 1997; Kabata-Pendias, 2010). La biodisponibilidad de los metales pesados disminuye con el aumento del pH del suelo, con excepción del Mo, Se, Cr y As, debido a su precipitación como hidróxidos insolubles, carbonatos y complejos orgánicos

(Basta y Tabatabai, 1992; Alloway, 1995; Silveira et al., 2003). Por otra parte, en suelos ácidos, se produce una competencia entre los cationes metálicos y los iones H^+ por los sitios de intercambio, lo cual provoca la desorción de los metales pesados, aumentando su biodisponibilidad (Alloway, 1995).

El valor de pH en el cual la carga neta total es cero se denomina punto de carga cero (PCZ). Esta propiedad es importante en la formación de agregados y en la retención de iones, ya que, al aumentar el pH por sobre el PCZ la carga se vuelve negativa y la capacidad de intercambio catiónico aumenta, en el caso contrario ($pH < PCZ$) aumenta la capacidad de intercambio aniónico. (Pansu y Gautheyrou, 2007)

- **Potencial redox:** afecta el tipo de especies metálicas en la solución suelo alterando su solubilidad (Patrick y Jugsujinda, 1992; Kabata-Pendias, 2010). En los suelos con poca aireación, se favorecen las condiciones reductoras, incrementando la biodisponibilidad de metales como Mn, Cd, Cu, Cr y Zn, aumentando su toxicidad (Kabata-Pendias, 2010).

Por ejemplo, en el caso del hierro, el diagrama de Eh vs. pH que se muestra en la Figura 1, muestra que $FeOOH$ se disuelve a Fe^{2+} en condiciones de pH moderados y reductoras, mientras que Fe^{+3} predomina en condiciones oxidantes y pH fuertes. Fe^{2+} y $FeOOH$ son predominantes en suelos bien aireados. (Bohn y col. 2002)

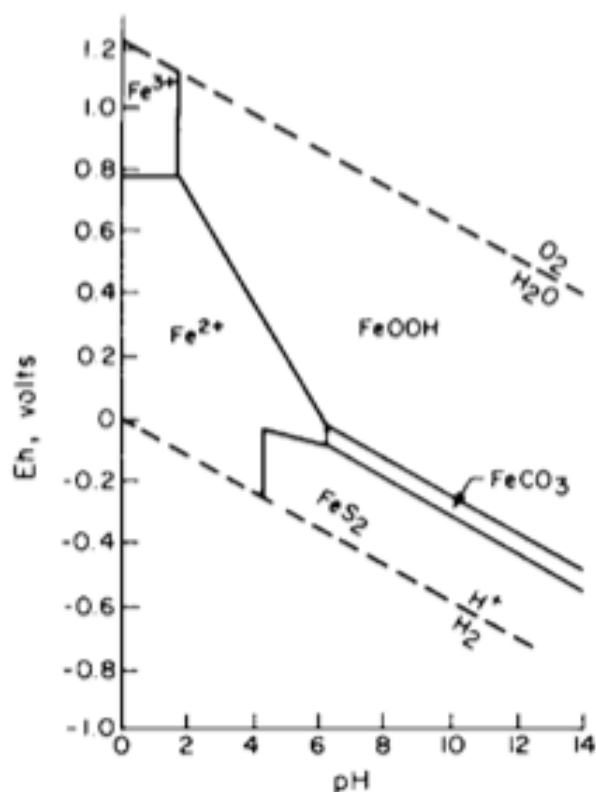


Figura 1: Diagrama de Eh vs pH para hierro.

- **Composición iónica de la solución suelo:** la adsorción de cationes metálicos es un proceso selectivo dependiente de la carga y radio iónico del catión, por lo cual existe una competencia por los sitios de adsorción (Silva, 2004). La concentración de aniones también puede tener efecto sobre la solubilidad de los metales; los aniones pueden formar complejos con los cationes metálicos y tal reacción puede afectar la biodisponibilidad de los metales (Rieuwerts y col., 1998).
- **Presencia de carbonato:** los carbonatos corresponden a superficies de adsorción de metales, por lo cual afecta su movilidad en el suelo. Además, tienen efecto sobre el pH del suelo, lo cual afecta indirectamente la movilidad (Sánchez, 2003).
- **Materia orgánica:** la materia orgánica del suelo tiene gran cantidad de grupos funcionales, como COO^- , OH , $C=C$, $COOH$, y $COOH$ que adsorben los iones

metálicos debido a su alta afinidad, formando complejos estables con ellos (González, 1993; Kabata-Pendias y Pendias, 2010).

- **Textura:** indica el contenido de partículas de diferente tamaño, arcilla, arena y limo. Las arcillas influyen en la movilidad de los metales ya que tienden a adsorber los metales quedando retenidos en sus posiciones de cambio. En cambio, los suelos arenosos no presentan esta propiedad. (Porta y col., 2003; Sánchez, 2003)
- **Contenido y tipo de arcilla:** la mayor parte de las arcillas se caracterizan por tener cargas eléctricas negativas en su superficie, lo cual impide el movimiento de los cationes metálicos en la solución del suelo, haciendo que los metales permanezcan más tiempo en el suelo disminuyendo su solubilidad y biodisponibilidad (Kabata-Pendias, 2010).
- **Capacidad de intercambio catiónico:** es la capacidad que tienen los coloides del suelo de adsorber y desadsorber los cationes presentes en la solución suelo. (Núñez, 1981) La CIC varía dependiendo del coloide (Porta y col., 2003) (Tabla 1). Los coloides al retener los cationes, disminuyen su concentración en la solución suelo. Un suelo con alta CIC, tiene mayor cantidad de sitios de intercambio, los cuales podrían adsorber e inmovilizar más cationes (Acevedo y col., 2005)

Tabla 1: Valores de CIC en $\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$ para diferentes componentes del suelo (Porta y col., 2003).

| Componente | CIC ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$) | Componente | CIC ($\text{cmol}(+) \text{kg}^{-1}$) |
|----------------------------------|---|------------------|---|
| Arena | 0 | Clorita | 10-40 |
| Caolinita | 1-10 | Esmectita | 80-150 |
| Halloysita $2\text{H}_2\text{O}$ | 5-10 | Vermiculita | 120-150 |
| Halloysita $4\text{H}_2\text{O}$ | 40-50 | Alófana | 10-150 |
| Palygorskita | 5-30 | Limo | Escasa |
| Ilita | 10-40 | Mica | 0 |
| Glauconita | 5-40 | Materia orgánica | 100-300 |

- **Óxidos de hierro, manganeso y aluminio:** la biodisponibilidad de los metal(oid)es pesados queda determinada por la adsorción de estos por parte de los óxidos hidratados de hierro, aluminio y manganeso (Sposito, 1986; Miller et al., 1987). Se ha demostrado que los óxidos de Fe y Mn tienen mayor capacidad de adsorción de metales pesados que los óxidos de Al y otros minerales de arcilla (Basta, 2005). Además, la cristalinidad de los óxidos también influye en la disponibilidad, debido a que a menor grado de cristalinidad existe una mayor adsorción de metales pesados en el suelo (Okazaki y col., 1986).

Adicionalmente a las características del suelo, la disponibilidad de los metal(oid)es en el suelo depende también de las condiciones ambientales como acidificación, variación de la temperatura y cambio en las condiciones redox.

1.1.1. Movilidad de metales pesados

En el suelo, se han observado procesos de adsorción en la materia orgánica, óxidos de hierro, manganeso y aluminio, intercambio catiónico, precipitación, quelación, entre otros (Sánchez Bascones, 2003; Pagnanelli y col., 2004; Chen, 2012). Es importante destacar que los metal(oid)es no pueden ser degradados ni química ni biológicamente y se tienden a bioacumular y biomagnificar, provocando efectos nocivos en los seres vivos y el medio ambiente (Siegel, 2002). En el ser humano se ha demostrado que afectan al sistema nervioso y los riñones, etc. (Eróstegui Revilla, 2009). Los mecanismos por los cuales los metales pueden ser movilizados son:

- **Acidificación:** Se puede dar como resultado de la oxidación de sulfuros y fertilizantes, fijación biológica de nitrógeno, por descomposición de MO, por precipitación atmosférica ácida, por agotamiento de bases por lixiviación
- **Cambio de las condiciones redox:** condiciones reductoras pueden provocar disolución de óxidos, mientras que condiciones oxidantes pueden causar la oxidación y disolución de sulfuros

- **Complejación de especie metálicas con ligando orgánicos**
- **Cambios en la composición iónica de la solución suelo:** pueden afectar la adsorción de elementos traza mediante la competencia por los sitios de adsorción, la formación de complejos solubles, la formación de compuestos insolubles y por efectos de fuerza iónica
- **Metilación:** Afecta la movilidad y toxicidad para organismos vivos de los elementos. Por ejemplo, el As metilado es menos toxico que en su forma inorgánica, mientras que, para Hg, su forma metilada es más toxica. Estas especies metiladas puede volatilizarse o acumularse en la materia orgánica del suelo.

1.1.2. Especiación y fraccionamiento

Para conocer los efectos que tienen los metales en el medio ambiente, no sólo es necesario conocer las concentraciones totales de los elementos, sino que también la forma química en que se encuentran (especiación) (Tokalioğlu y col. 2000). Es sabido que las distintas especies químicas en las que puede presentar un mismo elemento tienen movilidades, solubilidades y, en consecuencia, toxicidades diferentes (Ashraf y col. 2012; Gómez-Ariza y col. 2001). Por ejemplo, el arsénico puede encontrarse en forma de arseniato ($[\text{AsO}_4]^{3-}$) de hierro, calcio y aluminio los cuales son insolubles en agua. En cambio, los arsenitos ($[\text{AsO}_2]^-$) son más solubles en agua y por lo tanto más móviles y tóxicos (Van Herreweghe y col. 2003). Otro ejemplo es el cromo, el Cr (III) y el Cr (VI) presentan toxicidad diferente la cual es función de su estado de oxidación, el cromo trivalente no solo no es tóxico, sino que es esencial para los mamíferos, mientras que el cromo hexavalente es altamente tóxico (Jiménez, 2001; Pazos, 2007).

La especiación de un elemento está definida como la distribución de un elemento entre especies químicas definidas en un sistema. Las especies químicas a su vez son la forma específica de un elemento definida como composición isotópica, electrónica o estado de oxidación, y complejos o estructura molecular. (Templeton y col., 2000)

Debido a la gran cantidad de especies que pueden existir en una muestra hace difícil determinar la especiación de los elementos se ha optado por definir “clases” de elemento, y así determinar la concentración de cada una de estas clases. Un ejemplo de esto es el fraccionamiento, el cual se basa en las propiedades de las especies químicas, tales como tamaño, solubilidad y afinidad, entre otros. El fraccionamiento se define como el proceso de clasificación de un analito o grupo de analitos de una muestra de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas. (Templeton y col., 2000)

Los metales pesados y metaloides presentes en el suelo están distribuidos en 5 fracciones F1: intercambiable, F2: carbonatada, F3: unida a óxidos de hierro y manganeso, F4: unida a materia orgánica y F5: residual cada una de ellas con diferente solubilidad y disponibilidad (Tessier y col. 1979; Rievwerts y col., 1998; Lassat, 2001; Reichman, 2002).

Cada una de estas fracciones es extraída en diferentes etapas de la extracción secuencial propuesta por Tessier y col., y cada una de estas etapas simula una condición ambiental a la cual el suelo o sedimento puede ser expuesto. Posteriormente, se realizaron modificaciones a este método y, también, se propusieron nuevos con el fin de extraer fracciones que el método de Tessier no considera, como la unida a sulfuros o la diferenciación entre minerales de hierro cristalinos y no-cristalinos, dentro de estos métodos se encuentra el propuesto por la Comisión Europea mediante el Community Bureau of Reference (BCR).

Debido a la gran variedad de métodos de extracción secuencial propuestos y sus respectivas mejoras, se hace necesario dilucidar la situación actual de estos métodos y las técnicas de análisis en el estudio de liberación de metales aplicado a diferentes tipos de matrices ambientales. Para esto se realizará una revisión bibliográfica de los métodos de extracción secuencial a lo largo del tiempo, además de una revisión más detallada de los últimos años (2016-1017) para establecer los métodos y técnicas de análisis más utilizados hoy en día. Finalmente, realizará un análisis de la efectividad de los métodos de extracción secuencial en diferentes matrices ambientales utilizando estudios recientes.

1.2. Antecedentes Específicos

1.2.1. Contaminación en suelos de Chile

Particularmente para Chile, la contaminación de metal(oid)es pesados es un tema importante debido a que la minería es una de las principales actividades económicas del país, y posiciona a Chile como el mayor productor de cobre del mundo (Copper Development Association Inc., 2017). Al 2011 la cantidad de faenas activas de mediana y gran minería eran 150, 867 depósitos de relaves de los cuales solo el 14% se encuentran en operación (Ministerio del Medio Ambiente, 2011). Si bien la minería ayuda a la economía del país, sus efectos en el medio ambiente son negativos por la contaminación que genera. El catastro de suelos con potencial presencia de contaminantes generado por el Ministerio del medio ambiente da cuenta de los efectos, no sólo de la minería, en la contaminación de suelos (Figura 1) (Ministerio del Medio Ambiente, 2016).

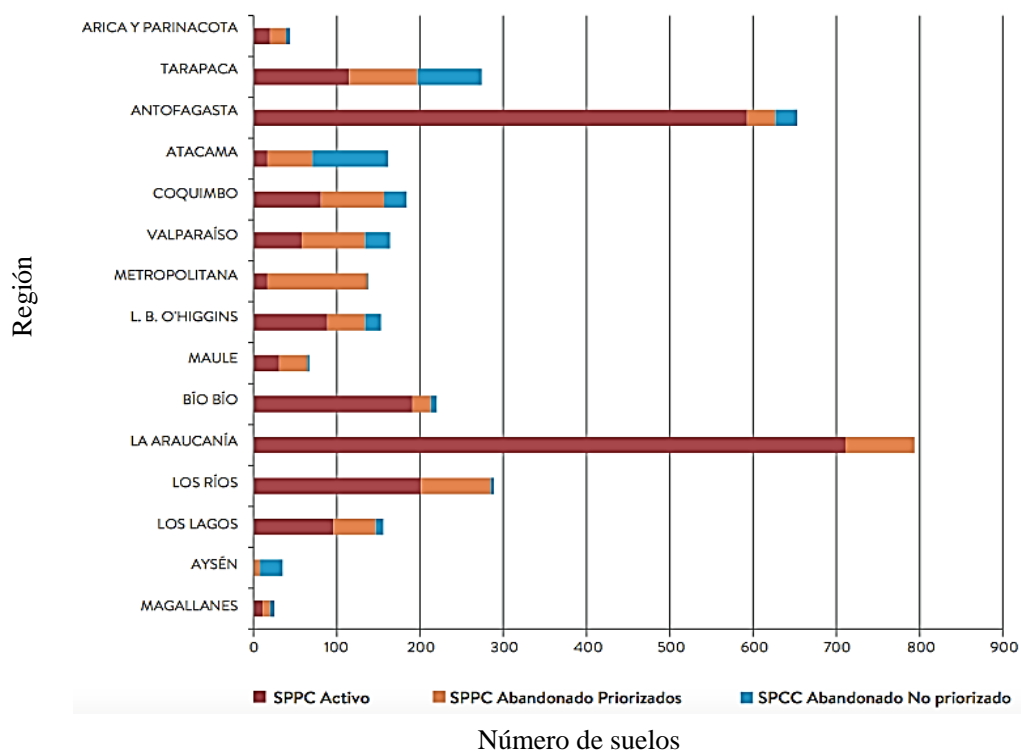


Figura 2: Suelos con potencial presencia de contaminantes en Chile para el año 2016 (Tercer reporte del estado del medio ambiente, Ministerio del Medio Ambiente, 2016).

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Estudiar las diferentes propuestas de extracción secuencial de metales y metaloides y analizar sus limitaciones en diferentes matrices ambientales.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Recopilar información sobre los métodos de extracción secuencial.
- Determinar la situación de las técnicas de análisis y métodos de extracción secuencial utilizadas en la actualidad.
- Analizar las limitaciones de los métodos de extracción secuencial en diferentes matrices ambientales.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Para caracterizar y comparar los métodos de extracción, y analizar las históricamente utilizadas para la determinación de metales, de acuerdo a publicaciones especializadas se realizó una recopilación de información sobre métodos de extracción secuencial y se seleccionó los estudios aplicados a suelos, sedimentos y residuos mineros. Esta búsqueda se realizó principalmente en fuentes primarias, como revistas científicas y libros.

Se revisó los trabajos más recientes en cuanto a técnicas de análisis y extracción secuencial, para dilucidar la situación actual y determinar cuáles son los métodos más utilizados hoy en día. Esta búsqueda se realizó entre los años 2016 y 2017.

Para analizar las limitaciones de los métodos de extracción secuencial, se seleccionó seis trabajos actuales (2014-2017), de las cuales se excluyeron las extracciones realizadas en plantas. Se tomaron en cuenta 2 matrices ambientales (suelos, sedimentos) y se seleccionó dos trabajos por matriz con el objeto de comparar los diferentes métodos de extracción utilizados.

III.RESULTADOS

3.1. Extracción secuencial

Para estudiar la distribución de las distintas fracciones de los metales se han utilizado ampliamente procesos de extracción tanto individuales como secuenciales (Tessier y col. 1979; Förstner 1993; Ure y col. 1993; Tokalioğlu y col. 2000; Copaja y col. 2014). Las extracciones simples utilizan un sólo extractante, siendo un ejemplo de éstas los test de lixiviación (Rodríguez y col. 2006).

Por otro lado, el procedimiento de extracción secuencial se basa en la digestión selectiva de algunos componentes de la muestra mediante el uso de distintos reactivos, tales como agua, soluciones salinas, ácidos débiles, agentes quelantes, reductores y oxidantes. Así, se simulan procesos naturales tales como la complejación, acidificación, oxidación o reducción del medio. De esta forma, se puede identificar la fracción móvil y disponible de la muestra según como se encuentre retenido el metal (Tabla 2). El principal inconveniente de este tipo de extracciones es la falta de especificidad para el tipo de muestra y los elementos que la componen (Tessier y col. 1979; Tipping y col. 1985; Shuman 1985; Van Herreweghe y col. 2003).

Tabla 2: Disponibilidad Relativa de los metales en las diferentes fracciones (Galán Huertos & Romero Baena 2008).

| Forma del metal | Movilidad- Disponibilidad relativa |
|--|--|
| Iones simples o complejos en solución | Fácil |
| Cationes intercambiables | Media |
| Metales quelados por compuestos orgánicos | Menos disponible |
| Metales adsorbidos sobre partículas del suelo (arcillas) | Menos disponible |
| Compuestos metálicos precipitados sobre partículas de suelo | Disponible cuando se disuelve el compuesto |
| Metal asociado o formando parte de la estructura de un mineral | Disponible cuando se meteoriza/destruye el mineral |

Tessier y col. (1979) definió 5 etapas para extraer: la fracción intercambiable, ligada a carbonatos, unida a óxidos de magnesio e hierro, unida a materia orgánica y residual, estas etapas se muestran en la Tabla 3 junto a los reactivos utilizados en cada una de ella.

Tabla 3: Comparación método de extracción secuencial propuesto por Tessier y por la BCR.

| Tessier | | | BCR | |
|---------|--------------------------------------|---|--|--|
| Etapa | Fracción | Reactivos | Fracción | Reactivos |
| 1 | Intercambiable | MgCl ₂ 1 mol L ⁻¹ (pH 7) | Intercambiable | CH ₃ COOH 0,11 mol L ⁻¹ |
| 2 | Carbonatada | NaOAc 1 mol L ⁻¹ HOAc (pH 5) | Reducible (unida a óxidos de hierro y manganeso) | NH ₂ OH·HCl 0,5 mol L ⁻¹ Acidificada a pH 1.5 con HNO ₃ |
| 3 | Unida a óxidos de hierro y manganeso | NH ₂ OH·HCl 0,04 mol L ⁻¹ en HOAc 25% | Oxidable (unida a materia orgánica) | H ₂ O ₂ 8,8 mol L ⁻¹ + CH ₃ COONH ₄ 1 mol L ⁻¹ (pH 2 HNO ₃) |
| 4 | Unida a materia orgánica | H ₂ O ₂ 8,8 mol L ⁻¹ NH ₄ OAc y HNO ₃ 0,8 mol L ⁻¹ | Residual | HCl/HNO ₃ |
| 5 | Residual | HF/HClO ₄ | | |

Posteriormente, se han realizado modificaciones al método de Tessier buscando complementar este método, por ejemplo, Förtsner y col. (1993) realizaron modificaciones buscando una mayor especificidad para la disolución selectiva de óxidos de hierro y manganeso. También se han propuesto métodos de extracción secuencial modificados con diferente número de pasos. Entre las muchas extracciones propuestas, cabe citar el método de Sondag y col. (1981) el cual busca diferenciar entre óxidos de hierro amorfos y cristalinos, y el método de Fanfani y col. (1997) que busca diferenciar entre el yeso y el

carbonato presente en la muestra, las etapas y reactivos utilizados en ambos métodos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Métodos de extracción secuencial propuestos por Sondag y Fanfani (Fanfani y col. 1997; Sondag 1981).

| Sondag 1981 | | Fanfani 1997 | |
|------------------------------|---|---------------------|--|
| Fracción | Reactivo | Fracción | Reactivo |
| Intercambiable | AcNH ₄ 1 mol L ⁻¹ (pH=4,5) | Soluble | Agua desmineralizada |
| Unida a óxidos de manganeso | NH ₂ OH·HCl 0,1 mol L ⁻¹ (pH=4,5) | Intercambiable | MgCl ₂ 1 mol L ⁻¹ (pH 7) |
| Orgánica | H ₂ O ₂ 35% | Carbonatada | NaAc 1 mol L ⁻¹ + HAc (pH=5) |
| Óxidos de hierro amorfos | (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,175 mol L ⁻¹ ácido oxálico 0,1 mol L ⁻¹ (pH=3) en oscuridad | Reducible (6 veces) | NH ₂ OH·HCl 0,04 mol L ⁻¹ en HAc 25% |
| Óxidos de hierro cristalinos | (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ 0,175 mol L ⁻¹ C ₂ H ₂ O ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (pH=3) bajo luz UV | Orgánica | H ₂ O ₂ 30% + HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ (pH=2) |
| Residuos de Arcillas | HCl + HF | Sulfurada | HNO ₃ + HCl |

Debido a la gran cantidad de métodos de extracción secuencial y a las variadas condiciones en que se realizan, la comparación entre los resultados se ve impedida. Es por esto que la Comisión Europea mediante el Community Bureau of Reference (BCR), actualmente Standards Measurement and Testing Programme (SM&T), propuso un método de extracción secuencial estandarizado (SEP-BCR) (Quevauviller y col. 1994; Davidson y col. 1998; Davidson y col 1999) compuesto por 3 etapas, las cuales están ordenadas de tal forma que la movilidad y la peligrosidad decrezcan a medida que se avanza en éstas (Rodríguez y col. 2006).

Inicialmente se logró certificar el material de referencia CRM 601 utilizando el método BCR (Quevauviller y col. 1997; Rauret y col. 2000). Para la primera etapa de la

extracción BCR se logró certificar Cd, Cr, Ni, Pb y Zn, para la segunda Cd, Ni y Zn y para la tercera Ni y Pb. Los 5 elementos certificados para la primera etapa no se lograron certificar para el resto de etapas debido a la alta variabilidad de resultados en los distintos laboratorios, especialmente en la etapa 2 (Rauret y col. 1999). Además, el material de referencia CRM 601 está actualmente agotado en el mercado.

Este procedimiento estandarizado de extracción secuencial fue posteriormente optimizado por su baja reproducibilidad e inconsistencia en la extracción de elementos traza (Rauret y col., 1999; Sahuquillo y col., 1999). Junto con esta optimización del procedimiento se obtuvo un material de referencia, BCR 701, el cual se encuentra certificado en las 3 etapas del procedimiento para cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), plomo (Pb) y zinc (Zn). De esta forma el estándar BCR 701 permite controlar la calidad de los resultados (Sahuquillo y col. 1999). La BCR recomienda realizar además una cuarta etapa conocida como residual, la cual fue propuesta por Rauret y col, junto con la modificación antes mencionada. En esta cuarta etapa se encuentran los metales asociados a la estructura cristalina de los minerales más resistentes al ataque químico (comúnmente los silicatos). Esta última fracción es la que posee menos movilidad y disponibilidad. La inclusión de esta cuarta etapa es muy útil, ya que permite la realización de un control de calidad, ya que la suma de las cuatro etapas secuenciales debe ser igual a la de una digestión independiente y paralela de la muestra usando también agua regia (Mossop y Davidson 2003). El método de extracción secuencial propuesto por la BCR (SEP-BCR) modificado por Rauret y col., se muestra en la Tabla 3 junto al método de Tessier y col.

Este método modificado por Rauret (Tabla 3) ha sido ampliamente y satisfactoriamente utilizado en muestras de suelos y sedimentos (Stephens y col. 2001; Guevara-Riba y col. 2004; Fernández y col. 2004; Sutherland y col. 2004; Larner y col. 2007; Douay y col. 2009; Anju y Banerjee 2010). Sin embargo, muchos de estos estudios no han estado exentos de problemas, principalmente por no usar el material de referencia para validar sus resultados. Al igual que para el método propuesto por Tessier, este método

ha sido modificado por diversos autores (Nemati y col., 2011; Ma y col, 2016; Quevauviller y col., 2002).

En particular, para muestras de suelos contaminados por metales y muestras de residuos mineros, los estudios no han sido satisfactorios. El estudio realizado por Pueyo y col. en 2008 muestra como en los suelos contaminados utilizados en el estudio, los elementos liberados en cada fase corresponden a la distribución teórica. Además, los valores obtenidos y los certificados en los materiales de referencia BCR-701, BCR-601 y BCR-483 concuerdan para Cd, Cu, Pb y Zn. A pesar de esto, al aplicar el método a una matriz compleja como lo son los lodos piríticos, se dificulta la asociación de los elementos extraídos a cada una de las fracciones, lo cual se podría atribuir a que el método fue diseñado para muestras de suelos y sedimentos (Pueyo y col. 2008). Los lodos piríticos son el residuo del proceso de flotación de pirita, esta constituido principalmente de pirita con cerca de un 72% y otros sulfuros, en presencia de oxígeno sufren disolución selectiva y generan drenajes ácidos de mina (AMD) (Pérez-López y col., 2005)

Uno de los problemas que presenta la aplicación del método de extracción secuencial BCR es que se está aplicando de forma mecánica y no se toma en cuenta la naturaleza de la muestra, lo cual se refleja en diferentes estudios (Pérel-López y col. 2008.; Jabłońska-Czapla y col. 2016). Un caso representativo podría ser el informado por Pérez-López y col. (2008) quienes realizaron el estudio en Sao Domingos, uno de los distritos mineros portugueses más emblemáticos. En este estudio se puede observar que, en la muestra de pirita molida formada única y exclusivamente por pirita (FeS_2), el hierro y el azufre que componen este sulfuro deberían ser extraídos selectivamente en la etapa oxidable (F3), sin embargo, en la Figura 3 se observa que el hierro y el azufre son extraídos principalmente en la primera etapa (F1) y en la residual (R) (Figura 3).

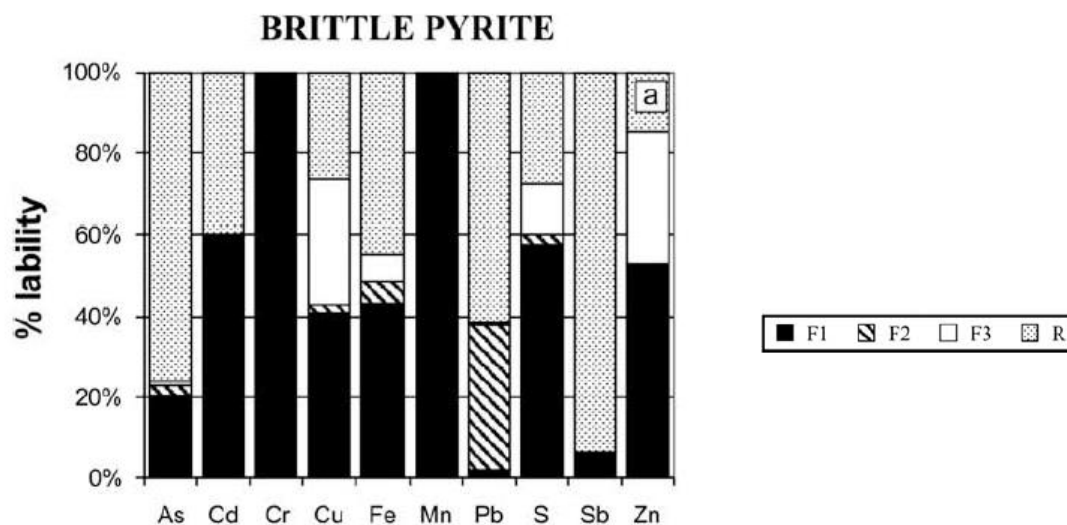


Figura 3: Labilidad de distintos elementos para cada una de las etapas de la extracción secuencial de una muestra de pirita (Pérez-López y col., 2008).

Otros estudios han informado que los minerales como galena (PbS), esfalerita (ZnS), pirita (FeS₂) y marcasita (FeS₂) no se disuelven totalmente en la etapa oxidable (Cappuyns y col. 2007; Esshaimi y col. 2013).

Debido a los resultados poco satisfactorios, se han llevado a cabo estudios para modificar u optimizar el método de extracción secuencial BCR. Como se mencionó anteriormente, Rauret y col. (1999) propusieron la modificación actualmente utilizada, debido a la baja reproducibilidad del protocolo original. Davidson y col. (2004) plantearon la utilización de oxalato ácido de amonio en lugar de cloruro de hidroxilamonio en la etapa 2, específicamente para muestras donde el hierro es el elemento de interés (Davidson et al. 2004). Por otra parte, Nemati en 2009, informa que para muestras de cobre se obtienen mejores resultados utilizando el protocolo original (Nemati y col. 2009), mientras que para muestras de zinc, la modificación de Rauret y col. (1999) es la más conveniente de utilizar. Por esto, la elección del método de extracción secuencial a utilizar va a depender de diversos factores, uno de los cuales es el tipo de muestra.

Diferentes autores han propuesto métodos de extracción secuencial para muestras específicas como suelos contaminados o lodos, en la Tabla 5 se muestran los diferentes métodos propuestos junto a los reactivos utilizados para cada fracción.

Tabla 5: Método de extracción secuencial para muestras especiales (adaptado de Gleyzes y col., 2002a)

| Muestra | Reactivos | Fracciones | Autores |
|------------------------|---|--|-------------------------------------|
| Lodos | 0,1ml L ⁻¹ CaCl ₂ 0,5 mol L ⁻¹ NaOH 0,005 mol L ⁻¹ Na ₂ EDTA Agua regia | Intercambiable Ligada a comp. orgánicos Ligada a carbonatos Residual | McGrath y col., 1992 |
| Lodos | 1mol L ⁻¹ KNO ₃ 0,5 mol L ⁻¹ KF 0,1mol L ⁻¹ Na ₄ P ₂ O ₇ 0,1mol L ⁻¹ EDTA 1 mol L ⁻¹ HNO ₃ | Intercambiable Adsorbida Ligada a comp. orgánicos Ligada a carbonatos Sulfuros | Gupta y col., 1990 |
| Sedimentos | NH ₄ NO ₃ 1 mol L ⁻¹ NH ₄ OAc 1 mol L ⁻¹ NH ₂ OH HCl 0,1 mol L ⁻¹ en NH ₄ OAc 1 NaOAc 1 mol L ⁻¹ + HOAc NH ₂ OH HCl 0,1 mol L ⁻¹ + HOAc HF/agua regia | Fase alcalina móvil a pH 8 Fase neutra móvil a pH 7 Fase fácilmente reducible a pH6 Fase soluble en ác. débil a pH 5 Fase reducible en condiciones ácidas pH 3 Fase residual | Van der Merve y col., 1994 |
| Suelos contaminados | CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ DTPA 0.005 mol L ⁻¹ + CaCl ₂ 0,01 mol L ⁻¹ + TEA 0,1 mol L ⁻¹ HF/ agua regia | Móvil Movilizable Residual | Maiz y col., 1997 |
| Suelos contaminados | EDTA 0,1 mol L ⁻¹ EDTA 0,1 mol L ⁻¹ + ácido ascórbico 0,1 mol L ⁻¹ | Movilizable Residual | Gleyzes y col., 2002b |

De acuerdo con la información recopilada, los métodos de extracción secuencial y técnicas de análisis más utilizadas en la actualidad se muestran en la Tabla 6. Siendo los métodos de extracción secuencial más utilizados el de Tessier y SEP-BC, ambos métodos

se muestran en la Tabla 4, mientras que las técnicas de análisis más utilizadas son ICP-OES, ICP-AES, ICP-MS y AAS.

Tabla 6: Estudios actuales (2016-2017) junto a la matriz ambiental analizada, al método de extracción secuencial utilizado, la técnica de análisis y el material de referencia utilizado.

| Autor | Año | Matriz ambiental | Método de extracción | Técnica Análisis | Material de referencia para SEP |
|--------------------|------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|--|
| Gabarrón y col. | 2017 | Suelos | Tessier mod. por Li y col 1995 | AAS | - |
| Xiao y col. | 2017 | Suelos | SEP-BCR mod. por Nemati y col 2011 | FAAS GFAAS | - |
| Yin y col. | 2016 | Suelos | Tessier mod. por Yin y col. | ICP-OES | - |
| Ma y col. | 2016 | Sedimentos | SEP-BCR mod. por Ma y col. 2016 | HR-ICP-MS | |
| Rosado y col. | 2016 | Sedimentos | SEP-BCR, Tessier | AAS GFAAS | BCR-701 |
| Schintu y col. | 2016 | Sedimentos | SEP-BCR | AAS GFAAS | BCR-701 |
| Unda-Calvo y col. | 2017 | Sedimentos | SEP-BCR | ICP-OES | BCR-701 |
| Wen y col. | 2017 | Sedimentos | SEP-BCR | ICP-OES | - |
| Zhang y col. | 2017 | Sedimentos | SEP-BCR | ICP-OES | - |
| Lu y col. | 2016 | Suelos | SEP-BCR | ICP-OES | - |
| Mouni | 2017 | Suelos | Tessier | AAS | - |
| Wisawapipat y col. | 2017 | Suelos | Zeien y Brümmer | MP-AES | - |
| Pinto y col. | 2017 | Suelos | Jegadeesan y col. | ICP-AES | - |
| Cui y col. | 2017 | Suelos | Tessier | ICP-AES | - |

Tabla 6: Estudios actuales (2016-2017) junto a la matriz ambiental analizada, al método de extracción secuencial utilizado, la técnica de análisis y el material de referencia utilizado (continuación).

| Autor | Año | Matriz ambiental | Método de extracción | Técnica Análisis | Material de referencia para SEP |
|-------------------------|------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|--|
| Abdallah y col. | 2017 | Sedimentos | Yap y col. 2002 | FAAS | - |
| Vázquez y col. | 2017 | Suelos | SEP-BCR mod. por Quevauviller | FAAS | - |
| Tatone y col. | 2016 | Sedimentos | SEP-BCR | FAAS | - |
| Qin y col. | 2017 | Suelos | Kulp and Pratt (2004) | HG-AFS | - |
| Favorito y col. | 2017 | Suelos | Martens and Suarez mod. Amacher | ICP-AES | - |
| Bhattacharya y col. | 2016 | Sedimentos | SEP-BCR | FAAS | - |
| McNamara | 2016 | Suelos | Tessier, SEP-BCR, Voegelin,. | FAAS | - |
| Matong y col. | 2016 | Suelos | Matong y col. 2016 | ICP-MS | - |
| Chavez y col. | 2016 | Suelos | Tessier | ICP-OES | - |
| Ren y col. | 2017 | Suelos | Quantin y col. 2002 | ICP-AES | - |
| Wan y col. | 2017 | Suelos | Tessier, BCR, Shiowatana | AFS | - |
| Fernández-Ondóño y col. | 2017 | Relaves | BCR | AAS | - |
| Zheng y col. | 2017 | Relaves | BCR | ICP-MS | - |
| Pedersen y col. | 2016 | Relaves | BCR | ICP-OES | - |
| Heltai y col. | 2018 | Suelos y sedimentos | SEP-BCR | ICP-OES | BCR-601 |
| Xu y col. | 2017 | Suelos | Xu y col. y BCR | ICP-MS | - |

3.2. Técnicas de análisis

La técnica de análisis utilizada para los estudios ambientales se elige de tal forma de minimizar las interferencias que puedan afectar las mediciones (Ortega, 2002). Para la mayoría de las técnicas de análisis es necesario transferir los analitos a una solución. El extractante utilizado con este propósito es de gran importancia debido a que cada uno libera diferentes componentes de la muestra y por lo tanto se obtiene diferente información (Ortega, 2002; Davidson, 2013).

3.2.1. Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

Esta técnica involucra la absorción de energía producida por una fuente, en este caso una lámpara, por los átomos en su estado basal. Estos absorben luz ultravioleta o visible y realizan la transición a niveles electrónicos de mayor energía (Ortega, 2002).

Ya que las muestras son generalmente líquidas o sólidas, es necesario que los átomos o iones presentes en el analito sean vaporizados y atomizados, los diferentes tipos de AAS se diferencian por la introducción de la muestra y atomización. La más utilizada para análisis de metales pesados en matrices ambientales es la espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS). En esta técnica la muestra líquida nebulizada es mezclado con acetileno u óxido nitroso/acetileno e introducido en un atomizador de llama. El FAAS es aplicable a cerca de 70 elementos, los límites de detección se muestran en la Tabla 7. Si bien, para muchos elementos como metales alcalinos, la temperatura alcanzada (2600°C para la llama de N₂O/acetileno) no es un problema, para algunos elementos refractarios como V, Zr, Mo y B la llama de N₂O/acetileno es insuficiente para romper los compuestos que forman (Elemental, 2001). Los límites de detección se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Límites de detección para elementos que pueden ser medidos por FAAS (Ortega, 2002)

| Límite de detección FAAS (µg/L) | Elementos |
|---------------------------------|---|
| <10 | Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd |
| 10-100 | Al, Ti, V, Fe, Co, Ni, As, Rb, Sr, Rh, Pd, Te, Cs, Au, Tl, Pb |
| 100-1000 | Si, Sc, Cr, Ga, Ge, Se, Y, Ru, In, Sn, Sb, Ba, Ta, Os, Pt, Hg, Bi |

3.2.2. Espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) o Espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Esta técnica mide la emisión óptica de átomos excitados para determinar la concentración del analito. Se utilizan fuentes de atomización de alta temperatura para que los átomos aumenten el nivel de energía, lo cual causa que decaigan a niveles más bajos emitiendo luz. El plasma acoplado inductivamente es una fuente muy alta de excitación que disuelve, vaporiza excita y ioniza efectivamente. La longitud de onda de los fotones emitidos es específica para cada elemento. Una de las ventajas de esta técnica frente a FAAS es que mide simultáneamente la concentración de 20 o más elementos, su rango dinámico es más amplio, permite la cuantificación de no metales como el fósforo y, además las interferencias químicas son eliminadas eficientemente por la energía del plasma, que es mucho mayor a la de la llama. Los límites de detección se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Límite de detección ICP-AES (Ortega, 2002)

| Límite de detección | Muestra |
|------------------------|----------|
| 0,1-10 $\mu\text{g/g}$ | Sólidos |
| 1-50 $\mu\text{g/L}$ | Líquidos |

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en muestras de agua naturales, agua de mar, suelos, sedimentos, y partículas atmosféricas, las cuales deben ser preparadas utilizando el método 200.2 de la EPA.

El principal problema de esta técnica es el límite de detección que posee, ya que puede ser muy bajo para algunas aplicaciones.

3.2.3. Espectrometría de masa por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Se utiliza un plasma de argón ICP como fuente iónica, lo cual asegura la descomposición casi completa de la muestra en sus componentes atómicos (Gray, 1985). En este caso, los iones son detectados a diferencia de ICP-AES, donde es la luz que emiten la que es detectada (Elemental, 2001).

La principal ventaja de esta técnica sobre ICP-OES es que los límites de detección de la primera son más bajos, casi tres órdenes de magnitud más sensible. En la Tabla 9 se muestra una comparación entre las tres técnicas descritas.

Tabla 9: Comparación entre ICP-AES, ICP-MA y FAAS (adaptado de Elemental, 2001)

| | FAAS | ICP-AES/ICP-OES | ICP-MS |
|------------------------------|---------------------|---------------------------|--|
| Límite de detección | Ppb | ppb | ppt |
| Rango dinámico | 10 ³ | 10 ⁶ | 10 ⁸ |
| Rendimiento por muestra | 10-15s por elemento | 1-60 elementos por minuto | Todos los elementos en menos de 1 minuto |
| Interferencias espectrales | Muy pocas | Muchas | Pocas |
| Interferencias químicas | Muchas | Muy pocas | Algunas |
| Interferencias físicas | Algunas | Muy pocas | Algunas |
| Aplicable a elementos (n°) | 68+ | 73 | 82 |
| Volumen de muestra requerido | Alto | Medio | Bajo a medio |
| Análisis semicuantitativo | No | Si | Si |
| Costos | Bajos | Medio | Alto |

3.3. Digestión total y digestión pseudo-total

En general, es importante determinar la concentración total de metal(oide)s pesados en el suelo para establecer la concentración geogénica de los metales. Esta puede ser determinada mediante un método físico y uno químico, el físico corresponde a espectroscopía de fluorescencia de rayos X, mientras que el químico corresponde a una digestión total. Para realizar la digestión total se utiliza ácido fluorhídrico (HF), ya que este puede disolver silicatos. Para disolver la materia orgánica de la muestra, se utiliza además ácido nítrico (HNO₃) o clorhídrico (HCl).

Cuando el objetivo del estudio es estimar la contaminación o, determinar la concentración máxima de metales que puede ser movilizadada y transportada, como es el caso de las extracciones secuenciales, se realiza la digestión pseudo-total. En esta

digestión se utiliza agua regia (1 HNO₃: 3 HCl), la cual no disuelve silicatos. (Davidson, 2013).

3.4. Evaluación de los resultados

Para poder saber si el procedimiento se está realizando de manera correcta es necesario contar un material de referencia certificado (BCR 701, BCR 601, CRM 483) y tratarlo como una muestra más. (Davidson, 2013)

Para realizar un control de los resultados obtenidos mediante el método de extracción secuencial se debe comparar la suma de las cuatro etapas de la extracción secuencial con las concentraciones obtenidas de la digestión pseudo total. (Rauret y col., 1999).

IV. DISCUSIÓN

En el siguiente apartado se analizarán los 6 casos de estudios seleccionados (Tabla 10) de tres tipos de muestra diferentes. Para analizar los estudios de caso se utilizaron 2 trabajos por matriz, ambos utilizan diferentes métodos de extracción secuencial. Para poder comparar los estudios se utilizan solo los metales analizados en ambos, un resumen de los porcentajes de metales liberados en cada etapa se muestra en las Tablas 11, 12 y 13. La liberación de los metales por etapas se encuentran en el anexo I.

Tabla 10: Estudios de caso seleccionados junto al área de estudio, tipo de muestra y método utilizado.

| Autores | País | Muestra | Método de extracción secuencial |
|-------------------------|-------------|------------------|--|
| Sungur y col., 2015 | Turquía | Suelo agrícola | BCR |
| Sabo y col., 2014 | Nigeria | Suelo agrícola | Tessier |
| Tatone y col, 2016 | Argentina | Sedimento de río | BCR |
| Dhanakumar y col., 2015 | India | Sedimento de río | Tessier |
| Mouni y col., 2017 | Argelia | Suelos mineros | Tessier |
| Monterroso y col., 2015 | España | Suelos mineros | BCR modificado |

4.1. Suelos agrícolas

Al comparar ambos casos de suelos agrícolas, se observan diferencias en las distribuciones de los metales (Tabla 11). Considerando que la primera etapa de la SEP-BCR incluye las primeras dos del método de Tessier, se observa que para el plomo la concentración en estas se diferencia, en el primer caso la F1 de BCR es inferior al 5% mientras que para F1 y F2 de Tessier esta sobrepasa el 50%. Estos resultados pueden deberse al tipo de cultivo, a los pesticidas y químicos utilizados en cada uno. Sin embargo, ambos métodos coinciden en que las fracciones no residuales obtienen un porcentaje mayor que la fracción residual.

Tabla 11: Resumen estudios de suelos agrícolas

| Autor | Sungur y col. | Sabo y col. | |
|---|---------------|-------------|-----------|
| Método de extracción | BCR | Tessier | |
| Material referencia | BCR-701 | - | |
| Técnica análisis | FAAS | AAS | |
| Tipo de cultivo | - | Repollo | Zanahoria |
| Pb | | | |
| % Fracción residual | 36,1 | 16-28 | 16-20 |
| % Fracciones no residuales | 63,9 | 72-85 | 80-84 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <5 | 52-64 | 55-61 |
| Cd | | | |
| % Fracción residual | 34,1 | 43-52 | 43-52 |
| % Fracciones no residuales | 65,9 | 48-56 | 48-57 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | 20 | 24-35 | 30-40 |

En el caso del cadmio, también se observa que en el estudio que utiliza SEP-BCR el porcentaje de cadmio en la fracción residual es cercano al 30%, mientras que en el que utiliza Tessier varía entre 45 y 52%, por lo tanto, este último tiene menor porcentaje en las fracciones no residuales que son las que mayor movilidad poseen. La fracción más móvil y biodisponible (F1 para BCR y F1+F2 para Tessier) es cercana al 20% utilizando el método BCR y entre 25 y 40% con Tessier.

Cabe destacar que el estudio realizado por Sungur y col. utiliza el material de referencia BCR 701 para validar el método obteniendo porcentajes de recuperación entre 89,6% y 104,7%, estos valores se consideran satisfactorios.

El alto contenido de plomo y cadmio en las fracciones no residuales indican que estos metales poseen una alta movilidad, por lo cual pueden integrarse a cursos de agua y posteriormente a la cadena alimenticia.

4.2. Sedimentos de río

En los estudios de sedimentos de río se observan grandes diferencias (Tabla 12), principalmente en los valores obtenidos para el porcentaje de los metales en la fracción residual. El estudio de Tatone y col. arroja valores entre el 63% y 90% para todos los metales excepto el Mn (18%), mientras que el de Dhanakumar los valores parten en un 30% y alcanzan un 70% en el caso de Ni y Cr. En el caso del estudio de Tatone y col. el metal más disponible es el manganeso (23%) y en el caso de Dhanakumar y col. el zinc (30-40%).

Tabla 12: Resumen estudios sedimentos de río.

| Autor | Tatone y col. | Dhanakumar y col. |
|---|----------------------|--------------------------|
| Método de extracción | BCR | Tessier |
| Material referencia | BCR-701 | - |
| Técnica análisis | FAAS | AAS |
| Cu | | |
| % Fracción residual | 86 | 40 |
| % Fracciones no residuales | 63,9 | 60 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <5 | 20-30 |
| Cr | | |
| % Fracción residual | 74 | 50-70 |
| % Fracciones no residuales | 65,9 | 30-50 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | 20 | <20 |
| Fe | | |
| % Fracción residual | 90 | 50-60 |
| % Fracciones no residuales | 10 | 40-50 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <10 | <20 |
| Mn | | |
| % Fracción residual | 18 | 50 |
| % Fracciones no residuales | 82 | 50 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | 23 | <25 |
| Ni | | |
| % Fracción residual | 75 | 50-70 |
| % Fracciones no residuales | 25 | 30-50 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <10 | <20 |
| Pb | | |
| % Fracción residual | 63 | 30 |
| % Fracciones no residuales | 37 | 70 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <5 | 20-30 |
| Zn | | |
| % Fracción residual | 80 | 30 |
| % Fracciones no residuales | 20 | 70 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <5 | 30-40 |

En el caso del Pb, Zn y Cu, en el estudio de Dhanakumar, son los metales que mayor movilidad poseen y por lo tanto mayor posibilidad de alcanzar cursos de agua, ya

que la concentración obtenida para estos es mayor en las etapas no residuales. En el estudio de Tatone y col., solo el Mn tiene mayor concentración en las etapas no residuales, sin embargo alrededor de un 20% se encuentra en la fracciones más móviles (intercambiable y carbonatada).

4.3. Suelos mineros

En ambos estudios se extraen por separado la fracción intercambiable y la carbonatada debido al tipo de muestra, para esto se debió modificar la SEP-BCR y así obtener resultados acordes a la naturaleza de la muestra. Al utilizar una versión modificada de la SEP-BCR, no se puede utilizar ningún material de referencia.

Tabla 13: Resumen estudios suelos mineros

| Autor | Monterroso y col. | Mouni y col. |
|---|--------------------------|---------------------|
| Método de extracción | BCR mod. (Anexo II) | Tessier |
| Material referencia | - | - |
| Técnica análisis | FAAS | AAS |
| Cd | | |
| % Fracción residual | 20-30 | <20 |
| % Fracciones no residuales | 70-80 | >80 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <40 | 3,2-45,4 |
| Cu | | |
| % Fracción residual | >60 | <20 |
| % Fracciones no residuales | <40 | >80 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <10 | 11,6-22,5 |
| Pb | | |
| % Fracción residual | <30 | <20 |
| % Fracciones no residuales | >70 | >80 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | <30 | 1,5-7,2 |
| Zn | | |
| % Fracción residual | <20 | <20 |
| % Fracciones no residuales | <70 | >80 |
| % Fracción intercambiable + unida a carbonatos | 40 | 0,9-11,6 |

También se observa en ambos estudios que las mayores concentraciones de metales se encuentran en las etapas no residuales lo cual indica una alta movilidad de los metales presentes en la muestra (Tabla 13). La principal diferencia entre ambos métodos es el porcentaje de cobre extraído en la fracción residual, en el estudio de Monterroso y col. se obtienen valores superiores al 60% mientras que Mouni y col. obtiene valores inferiores al 20%.

El estudio de Monterroso y col. obtiene los mayores porcentajes de fracción intercambiable y unida a carbonatos para Zn, mientras que el de Mouni y col, los obtiene para cobre y cadmio. Estos metales serían los más móviles y que por lo tanto mayores efectos nocivos podrían generar.

La alta concentración de los metales obtenida en las etapas no residuales de ambos métodos indica que ambos suelos mineros poseen metales con alta movilidad. Como se ha mencionado anteriormente estos metales pueden integrarse a cursos de agua contaminándolos.

Cabe destacar que para realizar una adecuada comparación entre los métodos de extracción secuencial se deben aplicar a la misma muestra, un ejemplo de esto es la investigación realizada por Rosado y col. en 2016 compara tres métodos dos químicos (Tessier y BCR) y uno biométrico (proteasa K) en la misma muestra en un estuario en Huelva España. La Figura 3 muestra los resultados de este estudio obtenidos para la fracción intercambiable y unida a carbonatos (F1 para BCR, F1+F2 para Tessier) donde el método BCR extrae un mayor porcentaje para zinc, cobre, cadmio, manganeso, níquel y hierro, seguido por los métodos de Tessier y la proteasa K. En el caso de plomo y cromo es el método de Tessier el que extrae el mayor porcentaje.

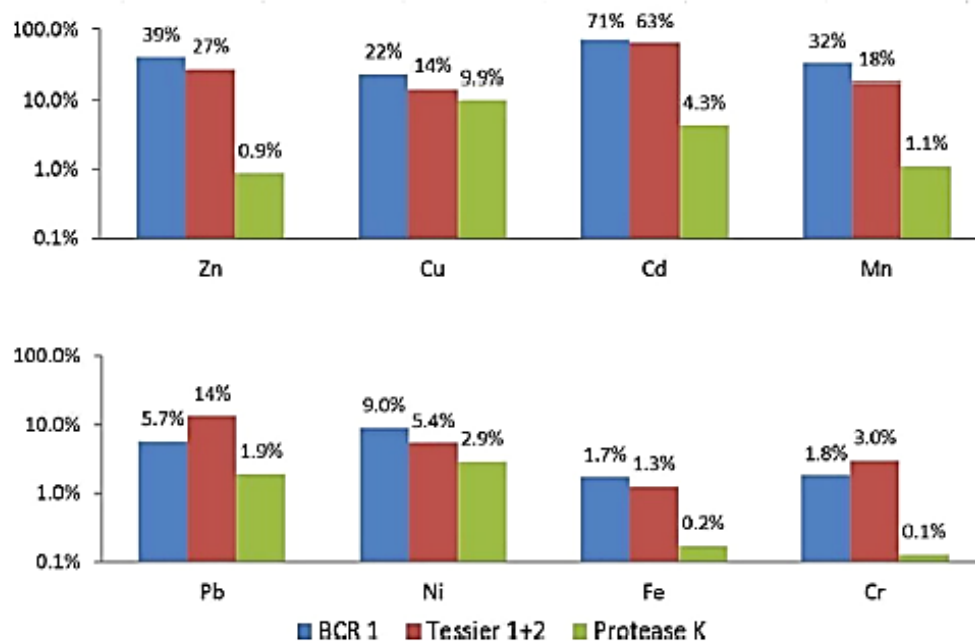


Figura 4: Porcentaje de liberación de zinc, cobre, cadmio, manganeso, plomo, níquel, hierro y cromo utilizando el método de extracción secuencial BCR, Tessier y proteasa K.

Los resultados de este estudio son comparados con los obtenidos por Ianni y col, 2010, los cuales coinciden en donde se advierte que los métodos químicos sobreestiman los porcentajes de metales liberados en la fracción lábil.

V. CONCLUSIONES

- Los métodos más utilizados en la actualidad son el BCR y el de Tessier, mientras que las técnicas de análisis más utilizadas son AAS e ICP-AES. La elección de estos depende del tipo de muestra y, del límite de detección e interferencias respectivamente.
- El tipo de muestra a analizar es una de las principales limitaciones de los métodos de extracción secuencial debido a que sus características determinan el método a utilizar y, además, pueden necesitar modificaciones, añadiendo etapas y reactivos específicos.
- La principal ventaja del método BCR sobre el propuesto por Tessier es que cuenta con materiales de referencia certificados para las 3 etapas del método, lo cual permite saber si el procedimiento se lleva a cabo de forma correcta. A pesar de poseer este material de referencia aún hay estudios que no los utilizan. Esta ventaja desaparece al modificar el método BCR para las fracciones que este no considera.
- Otro problema que tienen los métodos de extracción secuencial, evidenciado por investigaciones que comparan estos métodos con métodos biométricos, es que sobrestiman los porcentajes de metales liberados en la fracción lábil.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- Abdallah, M. A. M., 2017. Chemical speciation and contamination assessment of Pb and V by sequential extraction in surface sediment off Nile Delta, Egypt. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(1), 68-75.
- Acevedo, E., Carrasco, M. A., León, O., Marínez, E., Silva, P., Castillo, G., Ahumada, I., Borie, G. y González, S., 2005. Metales pesado en el suelo. En *Criterios de calidad de suelo agrícola*. Servicio Agrícola y Ganadero. 66-98
- Alloway, B. J., 2013a. Introduction. En Alloway, B. J. (ed.) *Heavy metals in soils*. Springer Netherlands, 3-9.
- Alloway, B. J., 2013b. Sources of heavy metals and metalloids in soils. En Alloway, B. J. (ed.) *Heavy metals in soils*. Springer Netherlands, 11-50.
- Amacher, M., 2010. Sequential extraction of selenium. USDA-Forest Service Open File Report, 155-159.
- Anju, M. and Banerjee, D.K., 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere*, 78(11), 1393–1402.
- Ashraf, M.A., Maah, M.J. and Yusoff, I., 2012. Chemical Speciation and Potential Mobility of Heavy Metals in the Soil of Former Tin Mining Catchment. *The Scientific World Journal*, 1–11.
- Basta N.T., Ryan J.A., and Chaney L. 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.*, 34(1),49-63
- Bhattacharya, P., Samal, A. C., Bhattacharya, T., & Santra, S. C., 2016. Sequential extraction for the speciation of trace heavy metals in Hooghly river sediments, India. *Int. J. Exp. Res. Rev*, 6, 39-49.
- Bohn, H. L., Myer, R. A., & O'Connor, G. A., 2002. Oxidation and reduction en *Soil chemistry*. John Wiley & Sons. 107-128.
- Cappuyns, V., Swennen, R. and Niclaes, M., 2007. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 93(2), 78–90.
- Chavez, E., He, Z. L., Stoffella, P. J., Mylavarapu, R. S., Li, Y. C., & Baligar, V. C., 2016. Chemical speciation of cadmium: An approach to evaluate plant-available cadmium in Ecuadorian soils under cacao production. *Chemosphere*, 150, 57-62.

- Chen, J. P., 2012. Occurrence and Importance of Heavy Metal Contamination and Decontamination of heavy metals: processes, mechanisms, and applications. Crc Press. 1-2
- Copaja Castillo, S., Molina Paredes, M. X., & Tessada, R., 2014. Determination of heavy metals in Choapa river sediments using BCR sequential extraction procedure. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 59 (1), 2353-2358.
- Copper Development Association Inc., 2017. Annual Data, Copper Supply & Consumption -1996-2016.
- Cui, J. L., Luo, C. L., Tang, C. W. Y., Chan, T. S., & Li, X. D., 2017. Speciation and leaching of trace metal contaminants from e-waste contaminated soils. *Journal of hazardous materials*, 329, 150-158.
- Davidson, C. M., Duncan, A. L., Littlejohn, D., Ure, A. M., & Garden, L. M., 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, 363(1), 45–55.
- Davidson, C. M., Hursthouse, A. S., Tognarelli, D. M., Ure, A. M., and Urquhart, G. J., 2004. Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment? *Analytica Chimica Acta*, 508(2), 193–199.
- Davidson, C. M., 2013. Methods for the determination of heavy metals and metalloids in soils. In Alloway, B. J. (ed.) *Heavy metals in soils*. Springer Netherlands, 97-140.
- Davidson, C.M., Ferreira, P.C.S. and Ure, A.M., 1999. Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 363(5–6), 446–451.
- Dhanakumar, S., Solaraj, G., & Mohanraj, R., 2015. Heavy metal partitioning in sediments and bioaccumulation in commercial fish species of three major reservoirs of river Cauvery delta region, India. *Ecotoxicology and environmental safety*, 113, 145-151.
- Douay, F., Pruvot, C., Waterlot, C., Fritsch, C., Fourier, H., Lorient, A., Bidar, G., Grand, C. de Vaufléury, A. and Scheifler, R., 2009. Contamination of woody habitat soils around a former lead smelter in the North of France. *Science of the Total Environment*, 407(21), 5564–5577.
- Elemental, T. (2001). AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of elemental analysis.
- Eróstegui Revilla, C.P., 2009. Contaminación por metales pesados. *Revista Científica Ciencia Médica*, 12(1), 45–46.

- Esshaimi, M., Ouazzani, N., El Gharmali, A., Berrekhis, F., Valiente, M., and Mandi, L., 2013. Speciation of Heavy Metals in the Soil and the Tailings , in the Zinc-Lead Sidi Bou Othmane Abandoned Mine. *Journal of Environment and Earth Science*, 3(8), 138–147.
- Fanfani, L., Zuddas, P. and Chessa, A., 1997. Heavy metals speciation analysis as a tool for studying mine tailings weathering. *Journal of Geochemical Exploration*, 58(2-3), 241–248.
- Favorito, J. E., Luxton, T. P., Eick, M. J., & Grossl, P. R., 2017. Selenium speciation in phosphate mine soils and evaluation of a sequential extraction procedure using XAFS. *Environmental Pollution*, 229, 911-921.
- Fernández, E., Jiménez, R., Lallena, A. M., & Aguilar, J., 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental Pollution*, 131(3), 355-364.
- Fernández-Ondoño, E., Bacchetta, G., Lallena, A. M., Navarro, F. B., Ortiz, I., & Jiménez, M. N., 2017. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 133-141.
- Fonseca, E. C., & da Silva, E. F., 1998. Application of selective extraction techniques in metal-bearing phases identification: A South European case study. *Journal of Geochemical Exploration*, 61(1), 203-212.
- Förstner U., 1993. Metal Speciation - General Concepts and Applications. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 5-23.
- Galán Huertos, E. and Romero Baena, A., 2008. Contaminación de Suelos por Metales Pesados. *Macla*, 10, 48–60.
- Gabarrón, M., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., & Acosta, J. A., 2017. Assessment of metals behaviour in industrial soil using sequential extraction, multivariable analysis and a geostatistical approach. *Journal of Geochemical Exploration*, 172, 174-183.
- Gleyzes, C., Tellier, S., & Astruc, M., 2002a. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(6), 451-467.
- Gleyzes, C., Tellier, S., & Astruc, M., 2002b. En Ph. Quevauviller (eds.) *Single and sequential extraction procedures for soil and sediment partitioning analysis*. Cambridge, UK: RSC.
- Gómez-Ariza, J. L, Giráldez, I., and Sánchez-Rodas, D., 2001. Sample Treatment and Storage in Speciation Analysis. En L. Ebdon et al. (eds). *Trace Elements Speciation for Environment, Food and Health*. The Royal Society of Chemistry, UK. 51.

- Gray, A. L., 1985. The ICP as an ion source—origins, achievements and prospects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 40(10), 1525-1537.
- Guevara-Riba, A., Sahuquillo, A., Rubio, R., & Rauret, G., 2004. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of the Total Environment*, 321(1), 241-255.
- Gupta, S., Mehrotra, I., & Singh, O. V., 1990. Simultaneous extraction scheme: A method to characterise metal forms in sewage sludge. *Environmental Technology*, 11(3), 229-238.
- Heltai, G., Györi, Z., Fekete, I., Halász, G., Kovács, K., Takács, A., Takács A. & Horváth, M., 2018. Longterm study of transformation of potentially toxic element pollution in soil/water/sediment system by means of fractionation with sequential extraction procedures. *Microchemical Journal*, 136, 85-93.
- Ianni, C., Bignasca, A., Magi, E., & Rivaro, P., 2010. Metal bioavailability in marine sediments measured by chemical extraction and enzymatic mobilization. *Microchemical Journal*, 96(2), 308-316.
- Jabłońska-Czapla, M., Nocoń, K., Szopa, S., and Łyko, A., 2016. Impact of the Pb and Zn ore mining industry on the pollution of the Biała Przemsza River, Poland. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(5), 262.
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin*, 68(1), 167-182.
- Jegadeesan, G., Al-Abed, S. R., & Pinto, P., 2008. Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash. *Fuel*, 87(10), 1887-1893.
- Jiménez, B. E., 2001. Contaminación del agua en La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología aplicada. Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A. C., Instituto de Ingeniería de la UNAM y FEMISCA, México. 57.
- Kulp, T. R., & Pratt, L. M., 2004. Speciation and weathering of selenium in Upper Cretaceous chalk and shale from South Dakota and Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18), 3687-3701.
- Larner, B. L., Seen, A. J., Palmer, A. S., and Snape, I., 2007. A study of metal and metalloid contaminant availability in Antarctic marine sediments. *Chemosphere*, 67(10), 1967–1974.
- Lassat M., 2001. The uses of plants for removal of toxic metal from contaminated soil. US-EPA.
- Li, X., Coles, B. J., Ramsey, M. H., & Thornton, I., 1995. Sequential extraction of soils for multielement analysis by ICP-AES. *Chemical Geology*, 124(1-2), 109-123.

- Lu, T., Yuan, H., Wang, Y., Huang, H., & Chen, Y., 2016. Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 18(4), 725-733.
- Ma, X., Zuo, H., Tian, M., Zhang, L., Meng, J., Zhou, X., Min, N., Chang, X. & Liu, Y., 2016. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques. *Chemosphere*, 144, 264-272.
- Maiz, I., Esnaola, M. V., & Millan, E., 1997. Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 206(2-3), 107-115.
- Martens, D. A., & Suarez, D. L., 1996. Selenium speciation of soil/sediment determined with sequential extractions and hydride generation atomic absorption spectrophotometry. *Environmental science & technology*, 31(1), 133-139.
- Matong, J. M., Nyaba, L., & Nomngongo, P. N., 2016. Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Chemosphere*, 154, 249-257.
- McGrath, S. P., & Cegarra, J., 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *European Journal of soil science*, 43(2), 313-321.
- McNamara, A. C., 2016. Application of sequential extraction methods to determine the speciation of Cr-contaminated soils from the New Jersey Meadowlands (Doctoral dissertation, Rutgers University-Graduate School-Newark).
- Ministerio del Medio Ambiente, 2011. Informe del estado del medio ambiente.
- Ministerio del Medio Ambiente, 2016. Tercer reporte del medio ambiente.
- Monterroso, C., Rodríguez, F., Chaves, R., Diez, J., Becerra-Castro, C., Kidd, P. S., & Macías, F., 2014. Heavy metal distribution in mine-soils and plants growing in a Pb/Zn-mining area in NW Spain. *Applied geochemistry*, 44, 3-11.
- Mossop, K.F. and Davidson, C.M., 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478(1), 111–118.
- Mouni, L., Belkhiri, L., Bouzaza, A., & Bollinger, J. C., 2017. Interactions between Cd, Cu, Pb, and Zn and four different mine soils. *Arabian Journal of Geosciences*, 10(4), 77.
- Nemati, K., Bakar, N. K. A., Sobhanzadeh, E., and Abas, M. R., 2009. A modification of the BCR sequential extraction procedure to investigate the

potential mobility of copper and zinc in shrimp aquaculture sludge. *Microchemical Journal*, 92(2), 165–169.

- Nemati, K., Bakar, N. K. A., Abas, M. R., & Sobhanzadeh, E., 2011. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia. *Journal of hazardous materials*, 192(1), 402-410.
- Nordberg, G. F., Sandström, B., Becking, G., Robert, A. G., 2002. Essentiality and toxicity of metals. En Sarkar, B. (eds) *Heavy metals in the environment*. CRC Press, 1-33.
- Núñez Solís, J., 1981. *Fundamentos de edafología*. Universidad Estatal a Distancia, San José (Costa Rica), 90-91.
- Okazaki M., Takamidoh K. and Yamane I., 1986. Adsorption of Heavy Metal Cations on Hydrated Oxides and Oxides of Iron and Aluminum with Different Crystallinities. *Soil Science and Plant Nutrition*, 32:4, 523-533
- Othmani, M. A., Souissi, F., Bouzahzah, H., Bussièrè, B., Da Silva, E. F., & Benzaazoua, M., 2015. The flotation tailings of the former Pb-Zn mine of Touiref (NW Tunisia): mineralogy, mine drainage prediction, base-metal speciation assessment and geochemical modeling. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(4), 2877-2890.
- Pagnanelli, F., Moscardini, E., Giuliano, V., & Toro, L., 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: Pollution detection and affinity series. *Environmental Pollution*, 132(2), 189–201.
- Pansu, M., y Gautheyrou, J., 2007. Isoelectric and zero charge points en *Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer Science & Business Media. 645-656.
- Pazos, P., 2007. Biodisponibilidad de cromo en sedimentos marinos de la ría de Arousa (tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.
- Pinto, P. X., y Al-Abed, S. R., 2017. Assessing metal mobilization from industrially lead-contaminated soils located at an urban site. *Applied Geochemistry*.
- Pedersen, K. B., Jensen, P. E., Ottosen, L. M., Evenset, A., Christensen, G. N., & Frantzen, M., 2017. Metal speciation of historic and new copper mine tailings from Repparfjorden, Northern Norway, before and after acid, base and electrolytic extraction. *Minerals Engineering*, 107, 100-111.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A. M., Nieto, J. M., Sáez, R., & Matos, J. X., 2008. Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry*, 23(12), 3452-3463.

- Pérez-López, R., Nieto, J.M. y Ruiz de Almódovar, G., 2005. Mejora de la calidad de aguas ácidas de mina generadas por oxidación de pirita en la zona no saturada. En Geta, J. A. L., Campos, J. R., & Martín-Machuca, M. (Eds.). (2005). VI Simposio del Agua en Andalucía. IGME, 1331-1341.
- Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., López-Sánchez, J. F., and Rauret, G., 2008. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*, 152(2), 330–341.
- Qin, H. B., Zhu, J. M., Lin, Z. Q., Xu, W. P., Tan, D. C., Zheng, L. R., & Takahashi, Y., 2017. Selenium speciation in seleniferous agricultural soils under different cropping systems using sequential extraction and X-ray absorption spectroscopy. *Environmental Pollution*, 225, 361-369.
- Quantin, C., Becquer, T., Rouiller, J. H., & Berthelin, J., 2002. Redistribution of metals in a New Caledonia Ferralsol after microbial weathering. *Soil Science Society of America Journal*, 66(6), 1797-1804.
- Quevauviller, P., Rauret, G., Muntau, H., Ure, A. M., Rubio, R., López-Sánchez, J. F., Fiedler, H.D., and Griepink, B, 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 349(12), 808–814.
- Quevauviller, P., Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Rubio, R., Ure, A., and Muntau, H., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of the Total Environment*, 205(2), 223–234.
- Quevauviller, P., 2002. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(11), 774-785.
- Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), 449-455.
- Rauret, G., López-Sánchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., & Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(1), 57-61
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Muntau H. and Quevauviller, Ph., 2000. EUR 19502 - Addendum to EUR-Report 17554 EN: Indicative values for extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment (CRM 601) following the modified B C R-sequential extraction (three-step) procedure, European Comission, Belgica. 4.
- Reichman, S. M., 2002. *The Responses of Plants to Metal Toxicity: A Review Focusing on Copper, Manganese & Zinc*. Melbourne: Australian Minerals & Energy Environment Foundation, 22-26.

- Ren, Z. L., Sivry, Y., Tharaud, M., Cordier, L., Li, Y., Dai, J., & Benedetti, M. F., 2017. Speciation and reactivity of lead and zinc in heavily and poorly contaminated soils: Stable isotope dilution, chemical extraction and model views. *Environmental Pollution*, 225, 654-662.
- Rieuwerts, J. S., Thornton, I., Farago, M. E., & Ashmore, M. R., 1998. Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 10(2), 61-75.
- Rodríguez, R. and García-Cortés, Á., 2006. Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid. 408 y 617.
- Rosado, D., Usero, J., & Morillo, J., 2016. Ability of 3 extraction methods (BCR, Tessier and protease K) to estimate bioavailable metals in sediments from Huelva estuary (Southwestern Spain). *Marine pollution bulletin*, 102(1), 65-71.
- Sabo, A., Gani, A. M., & Ibrahim, A. Q., 2014. Geochemical Partitioning of Metal Pollutants in Agricultural Soil as Index of Human Health Risk Assessment. *Journal of Environment Pollution and Human Health*, 2(5), 91-99.
- Sahuquillo, A and Lopez-Sanchez, J F and Rubio, R and Rauret, G and Thomas, R P and Davidson, C M and Ure, A M, 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382(3), 317–327.
- Sánchez Bascones, M.I., 2003. Determinación de metales pesados en suelos de Mediana del Campo (Valladolid): contenidos extraíbles , niveles fondo y de referencia, 12-13.
- Schintu, M., Marrucci, A., Marras, B., Galgani, F., Buosi, C., Ibba, A., & Cherchi, A., 2016. Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): Environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera. *Marine pollution bulletin*, 111(1), 45-56.
- Shi, Y., Gan, L., Li, X., He, S., Sun, C., & Gao, L., 2017. Dynamics of metals in backfill of a phosphate mine of guiyang, China using a three-step sequential extraction technique. *Chemosphere*.
- Shiowatana, J., McLaren, R. G., Chanmekha, N., & Samphao, A., 2001. Fractionation of arsenic in soil by a continuous-flow sequential extraction method. *Journal of environmental quality*, 30(6), 1940-1949.
- Shuman, L.M., 1985. Fractionation method for soils microelements. *Soil Science*, 140(1), 11-22.
- Siegel, F.R., 2002. *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*, Springer, New York. 71-73.

- Silva, C. 2004. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Tesis Mestre em Agronomia, área de concentração: Solos e nutrição de plantas. Piracicaba, Estado de São Paulo, Brazil. 79.
- Silviera M.L.A., L.R.F. Alleoni, and L.R.G. Guilherme. 2003. Biosolids and heavy metals in soils. *Scientia Agricola* 60(4), 793-806.
- Sondag, F., 1981. Selective Extraction Procedures Applied to Geochemical Prospecting in an Area Contaminated by Old Mine Working. *Journal of Geochemical Exploration*, 15, 645-652.
- Stephens, S. R., Alloway, B. J., Parker, A., Carter, J. E., & Hodson, M. E., 2001. Changes in the leachability of metals from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental Pollution*, 114(3), 407-413.
- Sungur, A., Soylak, M., Yilmaz, E., Yilmaz, S., & Ozcan, H., 2015. Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: the relationship between soil properties and heavy metal fractions. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 24(1), 1-15.
- Sutherland, R. A., Tack, F. M., Ziegler, A. D., & Bussen, J. O., 2004. Metal extraction from road-deposited sediments using nine partial decomposition procedures. *Applied Geochemistry*, 19, 947-955.
- Tatone, L. M., Bilos, C., Skorupka, C. N., & Colombo, J. C., 2016. Comparative approach for trace metal risk evaluation in settling particles from the Uruguay River, Argentina: enrichment factors, sediment quality guidelines and metal speciation. *Environmental Earth Sciences*, 75(7), 575.
- Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L. G., Muntau, H., van Leeuwen, H. P., & Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure and applied chemistry*, 72(8), 1453-1470.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-851.
- Tipping, Nigel B. Hetherington, John. Hilton, Dudley W. Thompson, Emma. Bowles, and John. Hamilton-Taylor, 1985. Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese and iron. *Analytical Chemistry*, 57(9), 1944-1946.
- Tokalioglu, Ş., Kartal, Ş., and Elci, L., 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 413(1), 33-40.

- Unda-Calvo, J., Martínez-Santos, M., & Ruiz-Romera, E., 2017. Chemical and physiological metal bioaccessibility assessment in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment: Harmonization of PBET, TCLP and BCR sequential extraction methods. *Ecotoxicology and environmental safety*, 138, 260-270.
- Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H. and Griepink, B., 1993. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51(1-4), 135-151.
- Van der Merwe, L., Kempster, P. L., Van Vliet, H. R., & Van Staden, J. F. (1994). A pH-dependent sequential extraction procedure to determine mobilisation and transport of metals in sediments. *WATER SA-PRETORIA-*, 20, 27-27.
- Van Herreweghe S, Swennen R, Vandecasteele C, Cappuyns V., 2003. Solid phase speciation of arsenic by sequential extraction in standard reference materials and industrially contaminated soil samples. *Environmental Pollution*, 122(3), 323-342.
- Vázquez, F. A. V., Cid, B. P., & Segade, S. R., 2016. Assessment of metal bioavailability in the vineyard soil-grapevine system using different extraction methods. *Food chemistry*, 208, 199-208.
- Voegelin, A., Tokpa, G., Jacquat, O., Barmettler, K., & Kretzschmar, R., 2008. Zinc fractionation in contaminated soils by sequential and single extractions: influence of soil properties and zinc content. *Journal of environmental quality*, 37(3), 1190-1200.
- Wan, X., Dong, H., Feng, L., Lin, Z., & Luo, Q., 2017. Comparison of three sequential extraction procedures for arsenic fractionation in highly polluted sites. *Chemosphere*, 178, 402-410.
- Wen, J., Yi, Y., & Zeng, G., 2016. Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *Journal of environmental management*, 178, 63-69.
- Wisawapipat, W., Janlaksana, Y., & Christl, I., 2017. Zinc solubility in tropical paddy soils: A multi-chemical extraction technique study. *Geoderma*, 301, 1-10.
- Xiao, L., Guan, D., Peart, M. R., Chen, Y., & Li, Q., 2017. The respective effects of soil heavy metal fractions by sequential extraction procedure and soil properties on the accumulation of heavy metals in rice grains and brassicas. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(3), 2558-2571.
- Xu, Y. H., Huang, J. H., & Brandl, H., 2017. An optimised sequential extraction scheme for the evaluation of vanadium mobility in soils. *Journal of Environmental Sciences*, 53, 173-183.

- Yap, C. K., Ismail, A., Tan, S. G., & Omar, H., 2002. Concentrations of Cu and Pb in the offshore and intertidal sediments of the west coast of Peninsular Malaysia. *Environment International*, 28(6), 467-479.
- Yin, H., Tan, N., Liu, C., Wang, J., Liang, X., Qu, M., Feng, X., Qiu, G., Tan, W. & Liu, F., 2016. The associations of heavy metals with crystalline iron oxides in the polluted soils around the mining areas in Guangdong Province, China. *Chemosphere*, 161, 181-189.
- Zeien, H. U., & Brümmer, G. W., 1989. Chemische extraktion zur bestimmung von schwermetallbindungsformen in böden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 59(1), 505-510.
- Zhang, C., Shan, B., Tang, W., Dong, L., Zhang, W., & Pei, Y., 2017. Heavy metal concentrations and speciation in riverine sediments and the risks posed in three urban belts in the Haihe Basin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 139, 263-271.
- Zhang, J., & Liu, C. L., 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China—weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuarine, coastal and shelf science*, 54(6), 1051-1070.
- Zheng, T., Yang, J., Huang, P., Tang, C., & Wan, J., 2017. Comparison of trace element pollution, sequential extraction, and risk level in different depths of tailings with different accumulation age from a rare earth mine in Jiangxi Province, China. *Journal of Soils and Sediments*, 1-11.

ANEXO I

Distribución de los metales de cada estudio analizado

“Characterization of heavy metal fractions in agricultural soils by sequential extraction procedure: The relationship between soil properties and heavy metal fractions” (2014) A. Sungur, M. Soylak, E. Yilmaz, S. Yilmaz y H. Ozcan.

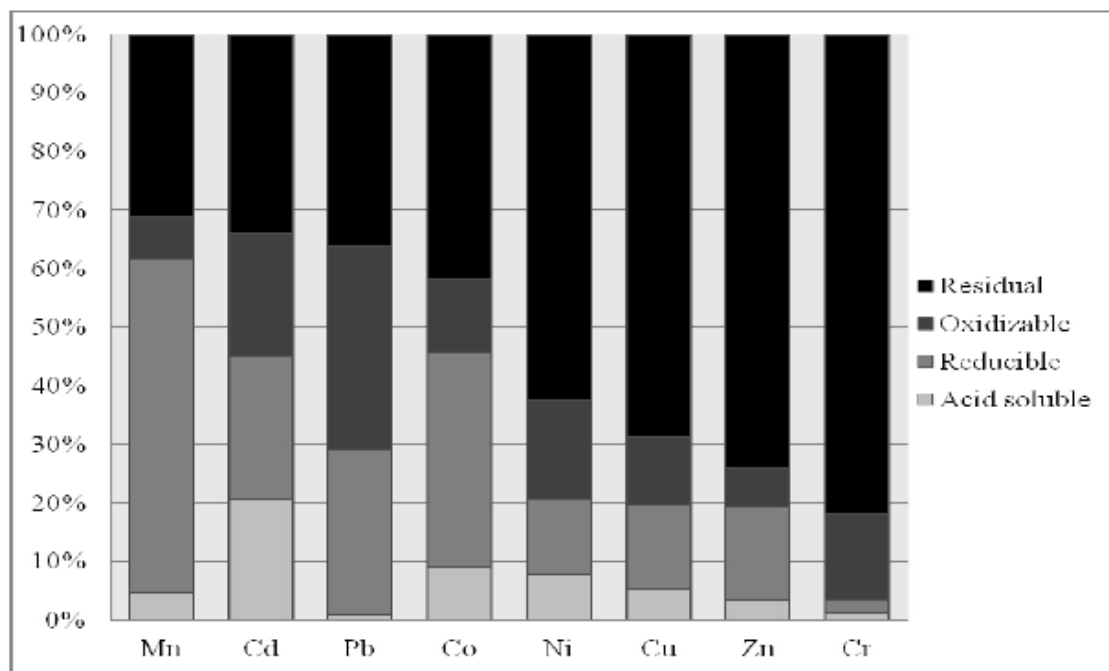


Figura 5: Distribución de los metales en las diferentes fracciones de la extracción secuencial BCR.

“Geochemical partitioning of metal pollutants in agricultural soil as index of human health risk assessment” (2014) A. Sabo, A. M. Gani, A. Q. Ibrahim

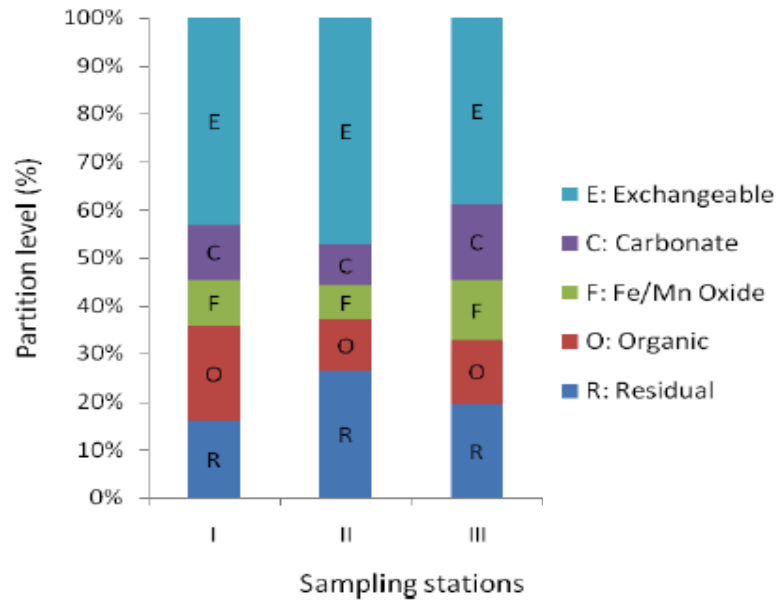


Figura 6: Distribución de cadmio en las diferentes fracciones donde E es la intercambiabile, C la unida a carbonatos, F unida a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, O la unida a materia orgánica y R la residual, para las diferentes estaciones (I, II, III, IV) en suelos con cultivos de zanahoria.

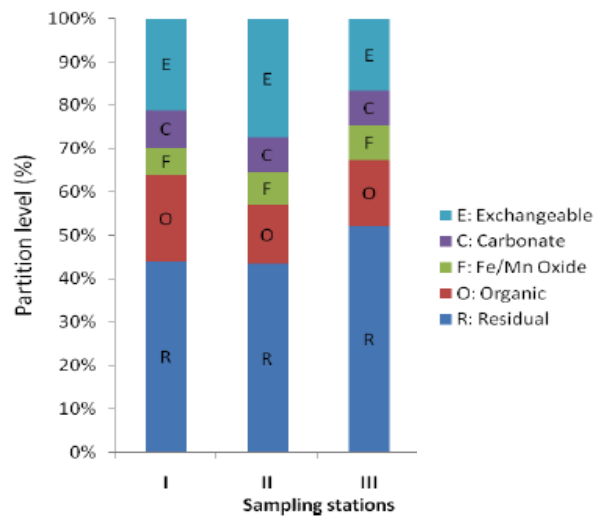


Figura 7: Distribución de cadmio en las diferentes fracciones donde E es la intercambiabile, C la unida a carbonatos, F unida a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, O la unida a materia orgánica y R la residual, para las diferentes estaciones (I, II, III, IV) en suelos con cultivos de zanahoria.

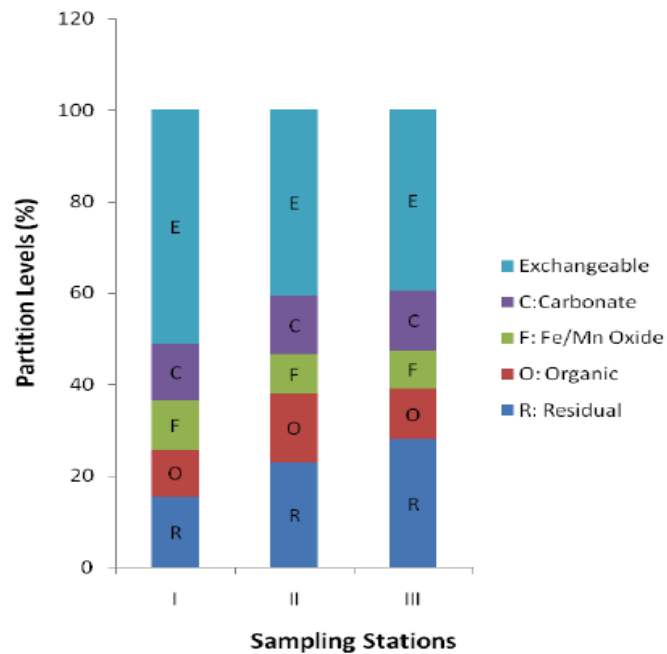


Figura 8: Distribución de plomo en las diferentes fracciones donde E es la intercambiable, C la unida a carbonatos, F unida a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, O la unida a materia orgánica y R la residual, para las diferentes estaciones (I, II, III, IV) en suelos con cultivos de repollo.

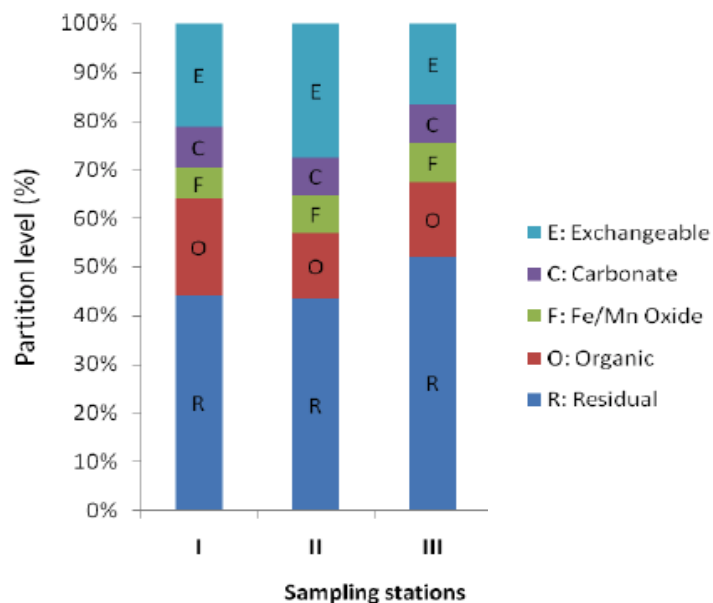


Figura 9: Distribución de cadmio en las diferentes fracciones donde E es la intercambiable, C la unida a carbonatos, F unida a óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso, O la unida a materia orgánica y R la residual, para las diferentes estaciones (I, II, III, IV) en suelos con cultivos de repollo.

“Heavy metal partitioning in sediments and bioaccumulation in commercial fish species of three major reservoirs of river Cauver delta region, India” (2015) S. Dhanakumar, G. Solaraj, R. Mohanraj.

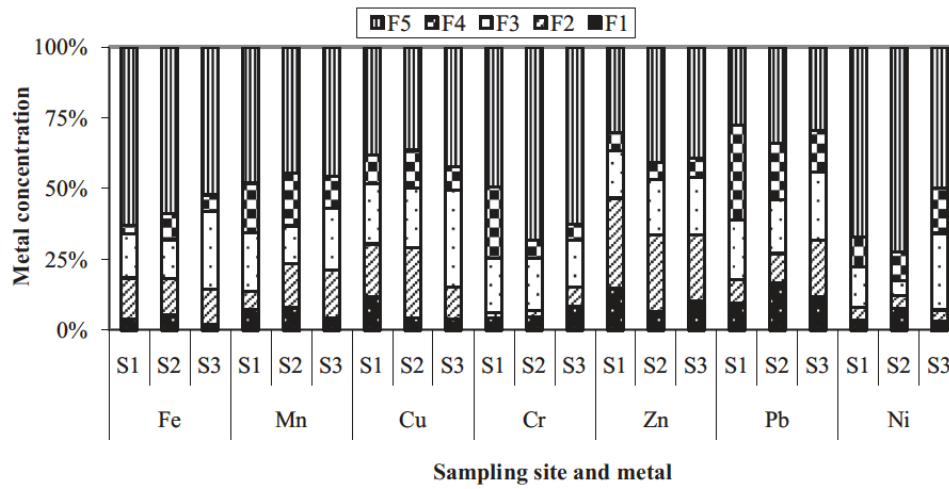


Figura 10: Distribución de los metales en las diferentes etapas del método de Tessier.

“Comparative approach for trace metal risk evaluation in settling particles from the Uruguay River, Argentina: enrichment factors, sediment quality guidelines and metal speciation” (2016) L. M. Tatone, C. Bilos, C. N. Skorupka, J. C. Colombo

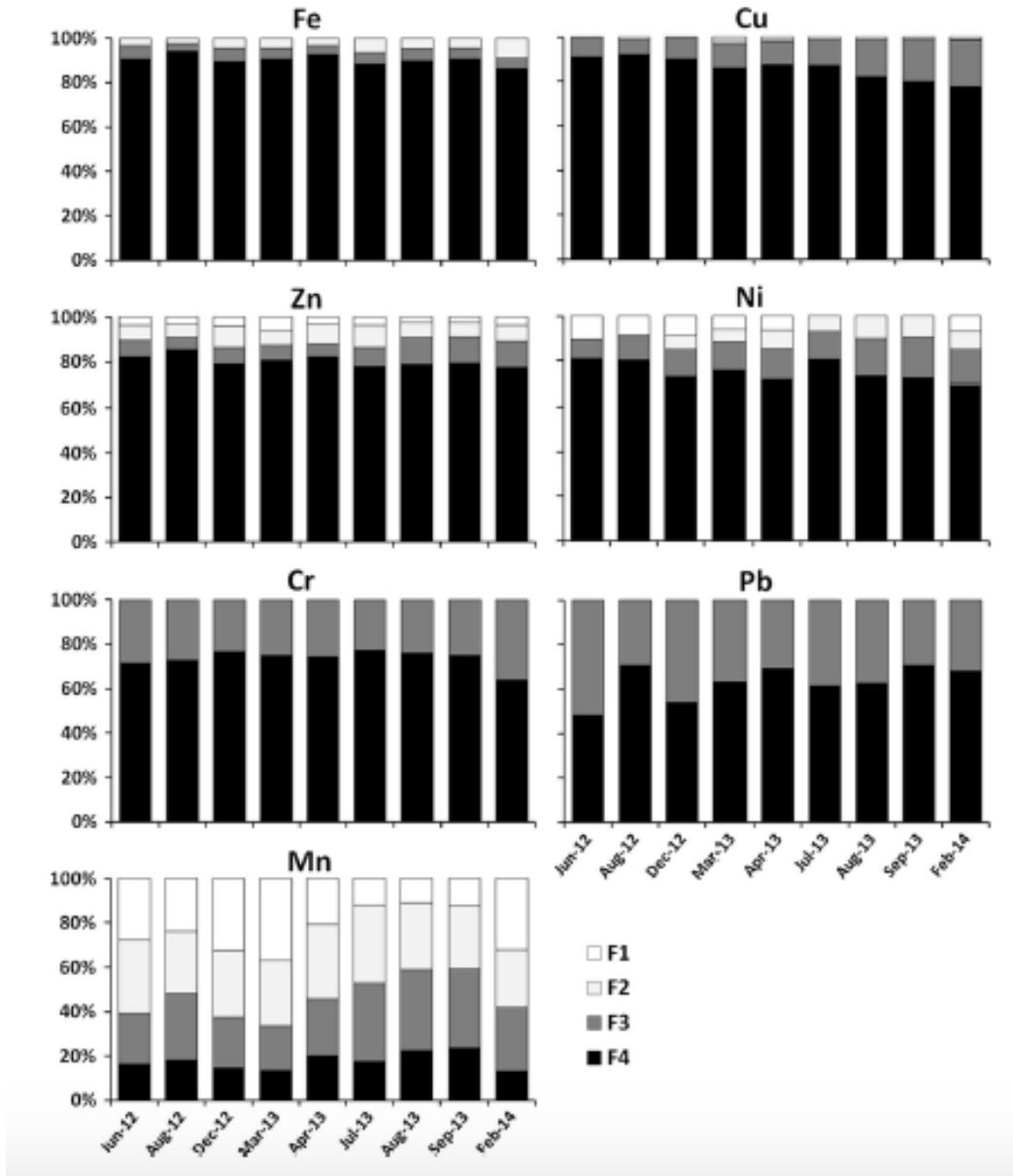


Figura 11: Distribución de los metales en las diferentes etapas.

“Heavy metal distribution in mine soils and plants growing in a Pb/Zn mininf area in NW Spain” (2014) C. Monterroso, F. Rodríguez, J. Diez, C. Becerra-Castro, P.S. Kidd, F. Macías

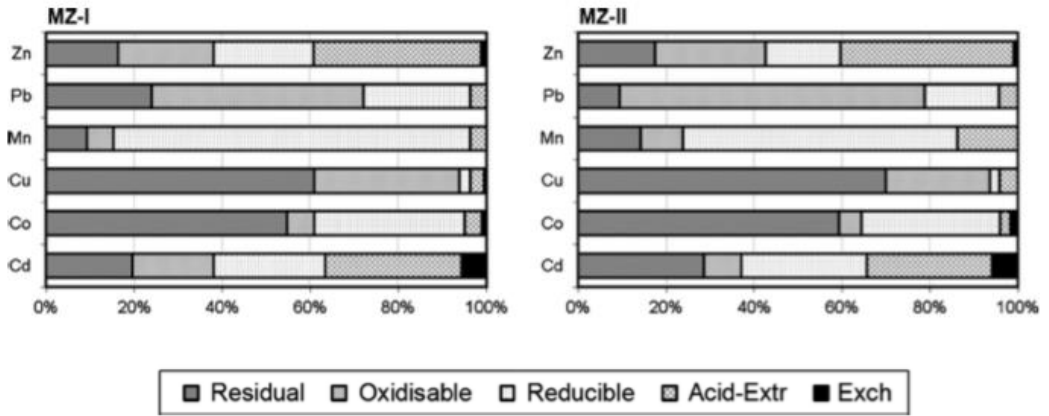


Figura 12: Distribución de los metales en las diferentes etapas, para las muestras de zona minera (MZ) y tranque de relaves (TP).

“Interaction between Cd, Cu, Pb and Zn and four different mine soil” (2017) L. Mouni, L. Belkhiri, A. Bouzaza, J. Bollinger

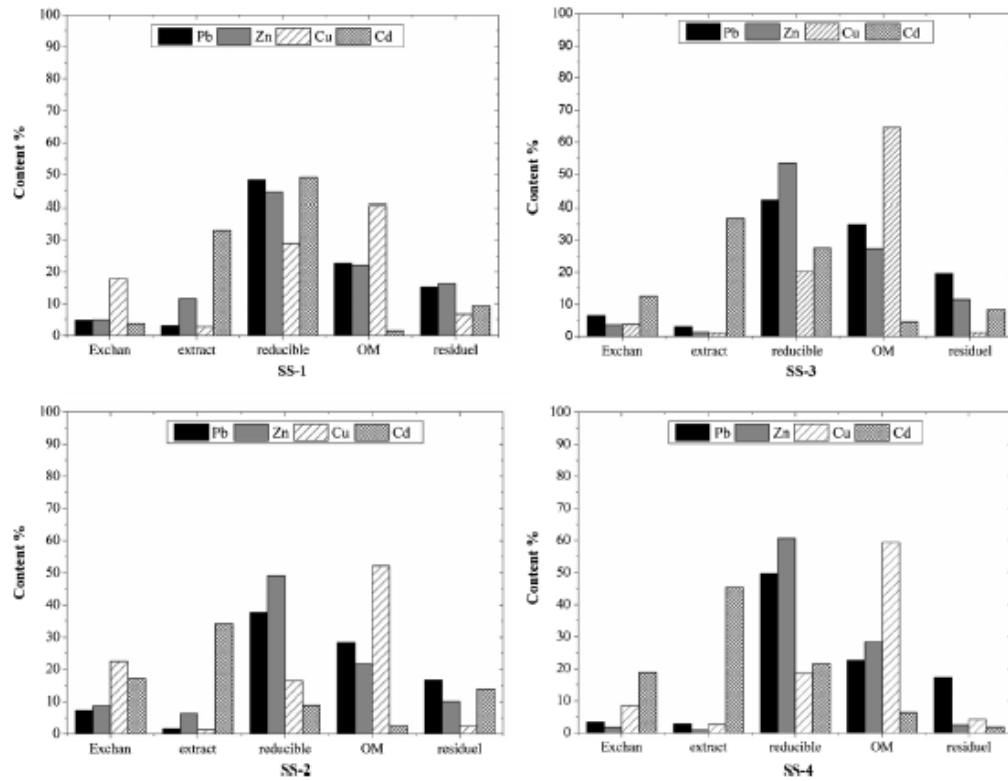


Figura 13: Distribución de los metales en las diferentes fracciones para cada una de las muestras (SS-1, SS-2, SS-3, SS-4).

ANEXO II

Método de extracción secuencial BCR modificado por Monterroso y col.

Tabla 14: Reactivos utilizados en BCR y BCR modificado para este estudio.

| BCR | | | BCR modificado | |
|-------|--|---|--|---|
| Etapa | Fracción | Reactivos | Fracción | Reactivos |
| 1 | Intercambiable | CH_3COOH 0,11 mol L ⁻¹ | Intercambiable | $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ 1 mol L ⁻¹ |
| 2 | Reducible (unida a óxidos de hierro y manganeso) | $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,5 mol L ⁻¹ Acidificada a pH 1.5 con HNO_3 | Unida a carbonatos | CH_3COOH 0,11 mol L ⁻¹ |
| 3 | Oxidable (unida a materia orgánica) | H_2O_2 8,8 mol L ⁻¹ + $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NH}_4^+$ 1 mol L ⁻¹ (pH 2 HNO_3) | Reducible (unida a óxidos de hierro y manganeso) | $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,5 mol L ⁻¹ Acidificada a pH 1.5 con HNO_3 |
| 4 | Residual | HCl/HNO_3 | Oxidable (unida a materia orgánica) | H_2O_2 8,8 mol L ⁻¹ + $\text{CH}_3\text{COO}^- \text{NH}_4^+$ 1 mol L ⁻¹ (pH 2 HNO_3) |
| 5 | | | Residual | HCl/HNO_3 |