

Resumen

Los sedimentos constituyen una parte básica del medio ambiente acuático, al proporcionar alimento y refugio a innumerables especies acuáticas. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, los sedimentos pueden actuar como fuentes de peligrosos contaminantes principalmente de origen antropogénico. Dentro de los sedimentos los metales pesados están entre los más peligrosos, ya que son incorporados por los organismos, no están sometidos a procesos de degradación y, en muchos casos, están asociados a sustancias orgánicas que potencian su toxicidad.

La especiación de un elemento es la identificación y cuantificación de las diferentes formas químicas bajo las que se presenta en el medio natural, por ello la especiación es una técnica de aplicación frecuente y creciente en los estudios medioambientales, debida básicamente a la relación hallada entre la toxicidad de un elemento y su estado químico.

Este trabajo revisa las técnicas comúnmente usadas en la especiación elemental, así como los resultados obtenidos de la especiación cinética del cinc en muestras de sedimentos superficiales de la Bahía de Cádiz. La metodología usada es habitual en muestras de suelos, pero en este estudio se ha aplicado a sedimentos litorales. Los resultados muestran que los sedimentos con mayores concentraciones de materia orgánica contienen mayores proporciones de compuestos de cinc extraíbles con el AEDT. Así el estudio cinético de la especiación de los metales pesados podría usarse en un futuro para determinar los posibles peligros de transferencia de éstos desde los sedimentos a la fase acuosa.

Palabras clave:

Especiación, metales pesados, cinética, AEDT, sedimentos, mar, cinc.

Abstract

A new approximation to the speciation in sediments of the Bay of Cádiz: kinetic speciation of zinc

Sediments are basic components of our aquatic environment, providing food and refuge to many marine organisms. Under some conditions, however, they can act as the source of dangerous contaminants. Sediments are a sink for many contaminants originating mainly from anthropogenic activities. Currently, various trace elements, some persistent, toxic and bioaccumulative, are discharged into estuaries by anthropogenic activities.

Elemental speciation is the identification and quantification of the chemical forms of an element. Speciation analysis has attracted considerable attention in recent years especially in environmental studies, due to the strong dependence of the toxicity of an element on its chemical form. This article reviews the commonly used techniques in elemental speciation, and the results of kinetic speciation of zinc. This methodology has frequently been applied to soil samples but in this study, its application to sediments of the Bay of Cadiz has been assessed. In samples of this sediment, the application of kinetic speciation to zinc compounds has given good results, showing that sediments with a high concentration of organic carbon and heavy metals of anthropogenic origin had the highest percentage of labile zinc components. It is considered that this speciation procedure could be used to determine the possible transfer of heavy metals from sediments to the aqueous phase.

Keywords:

Speciation, heavy metals, kinetic, EDTA, sediments, sea, zinc.

Nueva aproximación a la especiación en sedimentos de la Bahía de Cádiz: especiación cinética del cinc

Por: M. Carrasco^(*); J.L. García-Morales^(*); D. Sales^(*); F. López-Aguayo^(**)

^(*) Departamento de Ingeniería Química, Tecnología de Alimentos y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Universidad de Cádiz.

E-mail: manuel.vega@uca.es

^(**) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología, y Geoquímica. Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales. Universidad de Cádiz.

1. Introducción

Turekian (1977) muestra que en los estuarios hay una continua entrada y salida de metales, pero un escaso porcentaje de éstos abandona el sistema. Los estuarios, por tanto actúan como verdaderas trampas para los metales y los sedimentos pueden considerarse sumideros en los que éstos son acumulados e inmovilizados. La palabra sumidero, sin embargo, sugiere que los sedimentos se comportan como agujeros sin fondo con capacidad infinita, de los cuales los metales no pueden salir nunca. En la actualidad está claro que todas las reacciones que tienen lugar entre los metales de la fase disuelta y particulada son reversibles, y que los metales pueden liberarse de los sedimentos además de por agentes químicos y biológicos, en los procesos de diagénesis sedimentaria. Además la capacidad de acumulación de los sedimentos no es infinita, por lo que éstos se comportan más bien como esponjas capaces de acumular metales pesados hasta un cierto límite (1, 2).

Por tanto, los sedimentos pueden actuar también como fuentes de contaminación, puesto que la asociación del contaminante con la matriz mineral del sedimento o con la fase orgánica puede ser reversible. Es bajo determinadas condiciones (fuertes corrientes, dragados, variaciones de la salinidad, del potencial redox o del pH, presencia de quelantes orgánicos, etc.), cuando los contaminantes acumulados pueden retornar a las aguas, en suspensión o incluso solubilizados. Este retorno de contaminantes al agua puede derivar en una transferencia a los seres vivos, incluido el hombre, constituyendo por tanto un riesgo potencial.

2. Movilidad de los metales pesados de los sedimentos

En los últimos años existe un creciente interés en el estudio de la posible liberación de los contaminantes presentes en los sedimentos, como consecuencia de las operaciones de dragado y de deposición del material (3, 4). Entre estos contaminantes destacan los metales,

dada la elevada toxicidad de muchos de ellos para los organismos vivos (5). En numerosos trabajos de investigación (6, 7) se ha puesto de manifiesto que, la mayor o menor facilidad con la que se liberan los metales desde los sedimentos, depende del tipo de unión de éstos con la fase sólida (ligados a carbonatos, a sulfuros, a la materia orgánica, etc.) y de diversos procesos (cambios de pH, salinidad, oxidación, reducción, etc.) que pueden tener lugar en las zonas donde se realizan los dragados o en la que se deposita el material (8). Estos aspectos tienen una especial importancia en zonas de estuarios, debido, entre otras razones, a que la interfase agua dulce/agua salada se caracteriza por sus drásticos cambios en diversos parámetros fisicoquímicos (salinidad, pH, etc.).

Un ejemplo de movilidad de contaminantes se produce en la operación de dragado, donde debido a la resuspensión de sedimentos con características anóxicas, son trasladadas las partículas de éstos a aguas que generalmente tienen carácter óxico, este cambio de condiciones reductoras a oxidantes puede traer consigo la disolución de parte de los sulfuros (9) y ocasionar, por tanto, un incremento en la movilidad de los metales pesados, lo que constituye un riesgo potencial para los ecosistemas acuáticos, dada la elevada toxicidad de numerosos metales

3. Técnicas de especiación

La determinación de la cantidad total de metales traza presente en un sedimento da una estimación de la contaminación por éstos, pero no proporciona información sobre los posibles riesgos ocasionados por su presencia, es decir, no indica su biodisponibilidad. Sin embargo, es de sobra conocido que el riesgo producido por la presencia de una determinada cantidad de metales en el medio está estrechamente ligado a las formas fisicoquímicas bajo las cuales pueda presentarse, es decir, su especiación.

Las formas de asociación de los metales con la matriz de sedimento son diversas: éstos pueden estar adsorbidos a la superficie, incorporados a fases minerales u ocluidos en materiales amorfos. Estas formas de asociación generalmente exhiben diferentes propiedades químicas y la medición de sus concentraciones individuales proporciona información para entender su comportamiento geoquímico (diagénesis, ciclos, transporte, etc.) y su disponibilidad biológica (10).

Sin embargo, la determinación de la asociación específica sedimento/metal es difícil debido a la amplia variedad de fases sólidas que pueden fijar metales pesados, su característica amorfa y las bajas concentraciones de metales involucrados (11). Debido a estas limitaciones, se han desarrollado métodos indirectos: el más común es el de la extracción secuencial que utiliza extractantes parciales (o "selectivos") como una aproximación para obtener información sobre las formas de asociación de los metales con el sedimento (12, 13).

Hoy en día la especiación de un elemento puede estudiarse a través de métodos físicos y químicos (14):

1. Métodos físicos. Permiten acceder a la especiación de los metales pesados por medio de características tales como su contorno atómico, estado de oxidación y la naturaleza de los enlaces químicos. Dos tipos de técnicas pueden ser utilizadas y son las técnicas de microanálisis y las de macroanálisis (14).

2. Métodos químicos. La utilización de reactivos químicos para el estudio de la especiación se viene utilizando desde hace algunos años. Sin embargo, mediante la utilización de los clásicos métodos de extracción, no se hace referencia directa a la forma fisicoquímica en la que se encuentra el metal en el sedimento. Mediante estos métodos sólo se cuantifican los metales asociados a una fracción concreta del sedimento. Esto ha llevado a ciertos autores a diferenciar entre la especia-

ción "funcional" y la "operacional" (16).

- **Especiación funcional.** Este tipo de especiación caracteriza únicamente a los metales por su función en el sedimento. El ejemplo más conocido lo constituye la determinación de los metales disponibles por los organismos bentónicos (biodisponibilidad).
- **Especiación operacional.** Corresponde a la cuantificación del metal que está adsorbido a las diferentes fracciones de las que se compone el sedimento (intercambiable, carbonatada, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica y sulfuros y residual). De esta forma se clasifican arbitrariamente a los metales en "fracciones" o "compartimentos" del sedimento.

Recientemente algunos autores han abordado aspectos relacionados con una especiación cinética (14, 17). Estos autores asimilan la cinética de extracción de los metales pesados existentes en el suelo o sedimento, mediante la utilización de diferentes agentes extractantes (AEDT, DPTA, etc.), a diversos modelos matemáticos que los asociarían y distribuirían en varios compartimentos ambientales que pueden encontrarse relacionados con su biodisponibilidad. Este punto de vista cinético se ha utilizado, generalmente con muestras de agua (18), y con compuestos como los ácidos fúlvicos (19), los ácidos húmicos (20), o los óxidos de hierro y manganeso (21). En estos casos, la mayoría de los autores estaban más interesados en la determinación de las constantes globales de disociación compleja que en aspectos ligados a la especiación.

Los métodos clásicos de especiación química, realizaban una diferenciación demasiado aproximada de los metales en el sedimento, diferenciando de tres a ocho compartimentos según los diferentes autores. En el seno de un mismo compartimento o fracción geoquímica los elementos pueden estar formando

diferentes especies químicas, de modo que las características cinéticas de éstas serán diferentes aún perteneciendo a la misma fracción geoquímica.

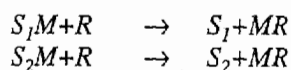
4. Metodología

En el contexto de la especiación cinética, Ghestem (1997) desarrolló un método simple y fácil de aplicar que a su vez incluía el factor tiempo a fin de evaluar el riesgo que conllevaría la presencia del metal en un suelo. Distinguía dos grupos de fracciones geoquímicas. Una primera de "lábil" (extracción rápida), y otra segunda de "no lábil" (extracción lenta) (Figura 1). Así de esta forma intentaba correlacionar la cantidad de cationes lábiles con los posibles riesgos esperables; obteniéndose de manera rápida y sencilla una estimación de la posible movilidad de los metales asociados a los sedimentos.

El efecto del parámetro tiempo hasta ahora no se había tenido en cuenta en las técnicas de fraccionamiento descritas anteriormente. Todas las extracciones químicas anteriores se realizaban en equilibrio. Sin embargo, el parámetro tiempo puede tener cierta importancia en la estimación de la movilidad, de la biodisponibilidad y por tanto del consiguiente riesgo ambiental.

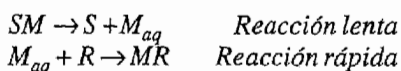
Por otra parte, el tiempo que se necesita para alcanzar el equilibrio es la mayoría de las veces mayor al que necesitan los organismos para absorber dichos elementos. Por tanto, la etapa en la que el metal pasa al seno de la disolución será el paso limitante, de modo que la biodisponibilidad y toxicidad del elemento estará más influenciada por el conjunto de las constantes cinéticas del proceso que de las propias constantes dinámicas del mismo.

La suposición de un modelo de dos compartimentos como método propuesto para la especiación con el reactivo extractante (R) puede ser representado por las reacciones que se presentan a continuación:



Donde S_1 y S_2 representan respectivamente, los compartimentos lábil y no lábil; y M a la especie metálica. Los diferentes metales extraídos por la solución extractante se asociarían, por tanto, a un compartimento denominado de compuestos lábiles o compuestos fácilmente extraíbles y en un segundo compartimento no lábil o de compuestos difícilmente extraíbles.

Desde el punto de vista del mecanismo implicado, se pueden decir que la etapa limitante probablemente se corresponda con la reacción de extracción que es seguida de una reacción de complejación en solución como se puede observar en las siguientes reacciones:



Si el reactivo se encuentra en exceso, se puede considerar que las re-

acciones son de pseudo primer orden; quedando la ecuación correspondiente a la evolución de la concentración de los metales en solución frente al tiempo de la siguiente manera:

$$Q(t) = Q_L \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{T_L}} \right] + Q_{NL} \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{T_{NL}}} \right] \tag{1}$$

donde:

- $Q(t)$ = concentración del metal extraído con el tiempo.
- Q_L, Q_{NL} = cantidades ligadas inicialmente a cada uno de los compartimentos (lábil y no lábiles).
- T_L, T_{NL} = constantes de velocidad asociadas a cada uno de los dos compartimentos.

5. Área de estudio

La Bahía de Cádiz y su zona oriental de marismas (zona marítimo-terrestre) ocupan una superficie aproximada de 30.000 hectáreas, situada al suroeste de Europa (W-NW

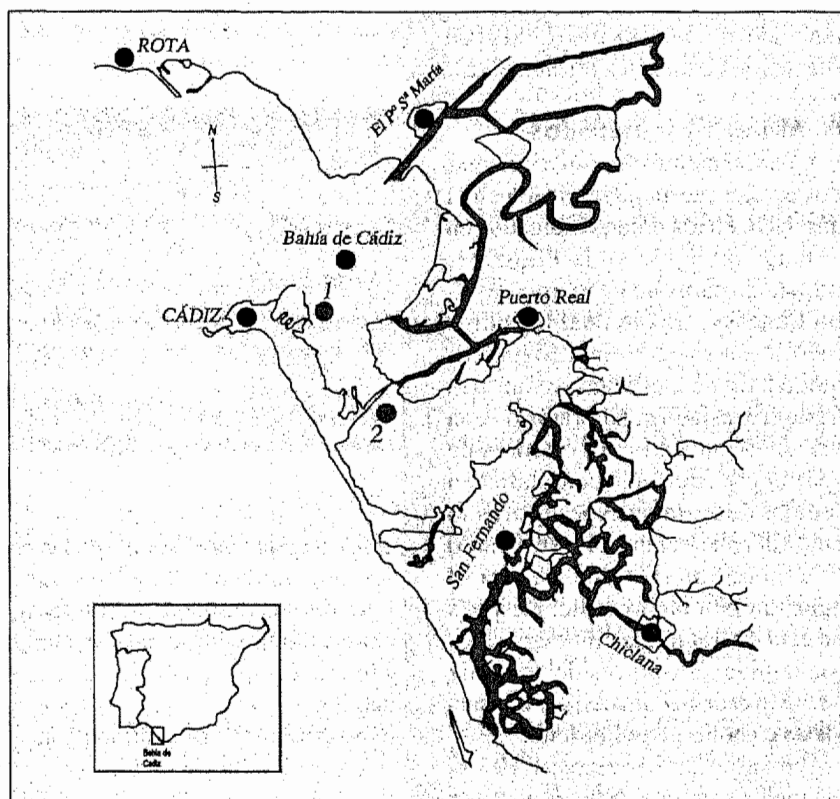


Figura 1. Mapa de localizaciones de las estaciones de muestreo

de la provincia de Cádiz), entre los paralelos 36° 23' y 36° 37' de latitud norte, y los meridianos 6° 08' y 6° 15' de longitud oeste (Figura 1). De esta superficie, 12.000 hectáreas corresponden al espejo de agua y 18.000 a las zonas emergidas. Dentro del conjunto se engloban parte de los municipios de Cádiz, San Fernando, Chiclana de la Frontera, Puerto Real, Rota y El Puerto de Santa María.

Numerosos estudios sobre la contaminación de la zona (22, 23), ponen claramente de manifiesto la existencia de niveles de contaminación muy peligrosos para la fauna acuática y sus consumidores directos, las aves marinas y los humanos. Dentro de la gran diversidad de agentes contaminantes que se están introduciendo en las marismas y salinas de la Bahía de Cádiz, merece destacarse especialmente por sus efectos perjudiciales la materia orgánica (detergentes, petróleos, grasas, aceites, etc.) y los metales pesados.

La elección de la ubicación de las estaciones de muestreo se ha hecho teniendo en cuenta la proximidad de fuentes de contaminación antrópica.

6. Material y métodos

Los sedimentos fueron recolectados en una campaña realizada en el año 1996 en los puntos indicados en el mapa recogido en la Figura 1, utilizando para ello un vibrocores tipo Lanesky, tras lo cual los cores fueron sumergidos en nitrógeno líquido a fin de inertizar las muestras hasta su traslado al laboratorio. Una vez en el laboratorio, los cores de sedimento fueron seccionados en rodajas de 2 cm de espesor, tras lo cual fueron secadas en estufa a 60 °C con el objetivo de eliminar el agua intersticial presente. Después de esta operación las muestras fueron tamizadas a través de un tamiz de 500 µm de luz de malla, y conservadas en botes de polietileno.

Para abordar los estudios de especiación cinética se ha de realizar el seguimiento de la cantidad de

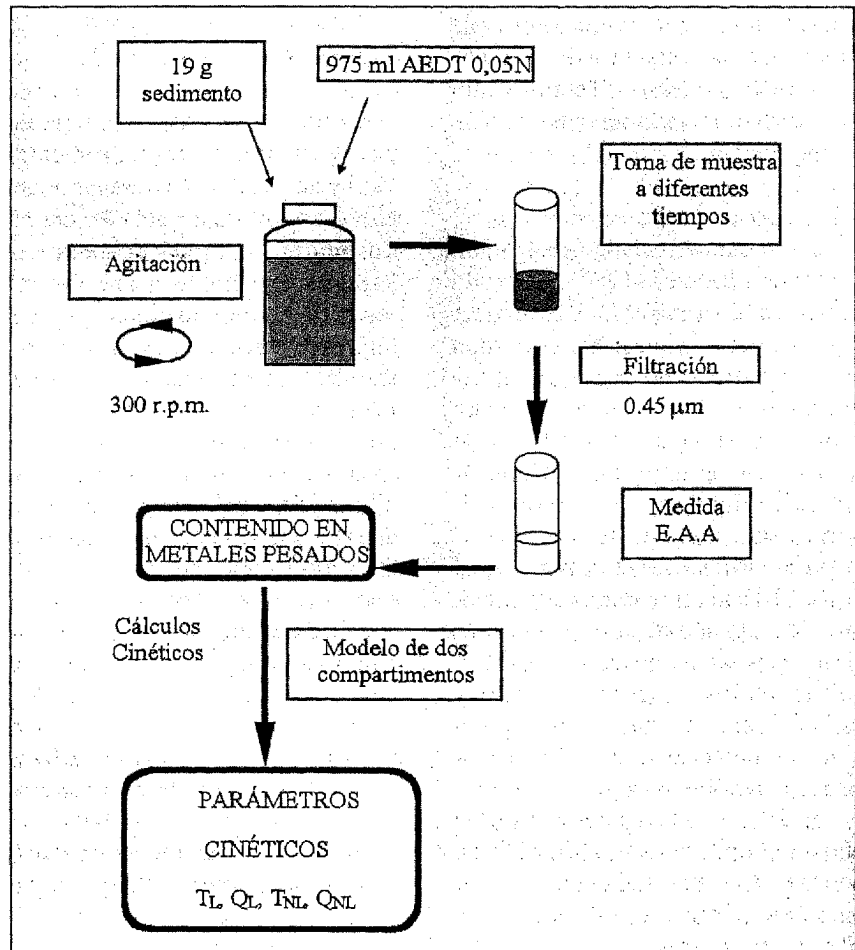


Figura 2. Protocolo experimental del sistema de extracción descrito por Ghestem, 1997.

ESTACIÓN 1		ESTACIÓN 2	
Q_L (mg/L)	0.32	Q_L (mg/L)	0.60
Q_{NL} (mg/L)	0.27	Q_{NL} (mg/L)	0.72
T_L (min)	8.54	T_L (min)	1.08
T_{NL} (min)	136.7	T_{NL} (min)	226.4
r^2	0.94	r^2	0.98

Tabla 1. Parámetros de ajuste obtenidos en las estaciones 1 y 2.

cinc extraída con el tiempo en las diferentes muestras seleccionadas. Para ello ha empleado el esquema experimental que se presenta en la Figura 2 y que a continuación se detalla:

- Se pesan 19 g de sedimento seco en un erlenmeyer de 1 L.
- Se prepara 1 L de disolución de AEDT (Ácido Etilendiaminote-

traacético Sal Disódica 2-hidrato) 0.05 M con un pH entre 3.5 y 6.5. Se reservan 25 mL de esta disolución como blanco.

- Los 975 mL restantes son vertidos al erlenmeyer que contiene el sedimento ($m/v = 0.02$ g/mL). El tiempo cero de la cinética es aquel en el que se empieza a verter el AEDT sobre la muestra de

ESTACION 1		ESTACION 2		
	mg/kg	%	mg/kg	%
Q_L	16.4	24.8	30.8	32.4
Q_{NL}	13.9	20.9	35.9	38.9
Q_{TOTAL}	30.3	45.7	67.7	71.3
Q_{acida}	66.2	100	95	100

Tabla 2. Porcentajes de Q_L , Q_{NL} y Q_{TOTAL} ($Q_L + Q_{NL}$) respecto a la fracción extraída con la digestión ácida (Q_{acida}) en las estaciones 1 y 2.

sedimento. La agitación se efectúa mediante el empleo de un agitador magnético. La velocidad de agitación se mantuvo aproximadamente a 300 r.p.m..

- d. La cinética de desorción del cinc fue seguida durante un período de 24 horas. En este período se efectuaron 24 tomas de 25 mL cada una, manteniendo siempre la mezcla en agitación. La toma de muestra fue realizada siguiendo la distribución de tiempos: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50 minutos, y de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 24, 24.5, y 25 horas. Esta distribución temporal de la toma de muestra ha sido seleccionada atendiendo a la forma que presentan las curvas de las cinéticas de extracción, con, en general, una evolución rápida en la primera media hora y mucho más lenta después.
- e. Las muestras se filtran a continuación con un filtro de membrana Millipore AP40044705, de diámetro medio de poro igual a

0.45 μ m, y conservadas en frío (+4°C) hasta su análisis.

Las muestras fueron analizadas mediante espectrofotometría de absorción atómica, en la modalidad de Llama (FAAS) (equipo UNICAM, modelo 939).

7. Resultados y discusión

Para el ajuste de los resultados experimentales y la obtención de los diferentes parámetros cinéticos presentes en la ecuación 1 se utilizó el programa MARQUARDT desarrollado en el INAP-G (Institut National de Agronomique, París-Grignon) para el tratamiento de señales de RMN (24) y basado en el algoritmo de Marquardt (1963).

Los resultados de dicho ajuste se recogen en las Tablas 1 y 2 y la evolución temporal de la concentración de cinc en ambas estaciones viene representada en las Figuras 3 y 4.

En la Tabla 2 aparecen tanto las concentraciones obtenidas de cinc

para la fracción lábil y no lábil del sedimento, como las concentraciones obtenidas de cinc tras una extracción con ácidos fuertes del mismo.

A continuación se presenta un resumen de las características fisicoquímicas más relevantes de los sedimentos objeto de la experimentación (Tabla 3).

En la estación 1 se obtiene que la fracción "lábil" (Q_L) es ligeramente mayor a la fracción "no lábil" (Q_{NL}). En cambio, en la estación 2 es la fracción "no lábil" la preponderante. El hecho de que en la estación 1 la fracción lábil sea superior a la no lábil y al contrario en la estación 2, puede indicar un origen diferente del cinc para ambas estaciones (Tabla 2). Normalmente valores de $Q_L > Q_{NL}$ indican la existencia de contaminación exógena, generalmente de carácter antropogénico, en los sedimentos. Esta situación es la que presenta la estación 1, por lo que a pesar de que en valor absoluto dichos valores de Q_L y Q_{NL} son más bajos a los de la estación 2, se puede suponer un origen alóctono de dicho metal en esta estación. La constante de tiempo asociada a la fracción lábil es alta, lo cual implica una más retardada movilidad de dicho metal en dicha fracción "fácilmente extraíble", lo que hace disminuir el riesgo asociado a la liberación de cinc por parte de esta fracción.

En la estación 2 el porcentaje que corresponde a la cantidad extraída por el AEDT a las 24 horas respecto al total extraído mediante digestión ácida es alto (71%), lo que indica una mayor facilidad en la posible liberación de dicho metal (Tabla 2). Además, este alto porcentaje de fracción extraíble con AEDT viene acompañado de un pequeño valor de la constante de tiempo asociada a la fracción lábil ($T_L = 1.08$ min.), este aspecto reafirma que en la estación 2 existe una posibilidad más elevada de liberación de cinc al medio acuático circundante.

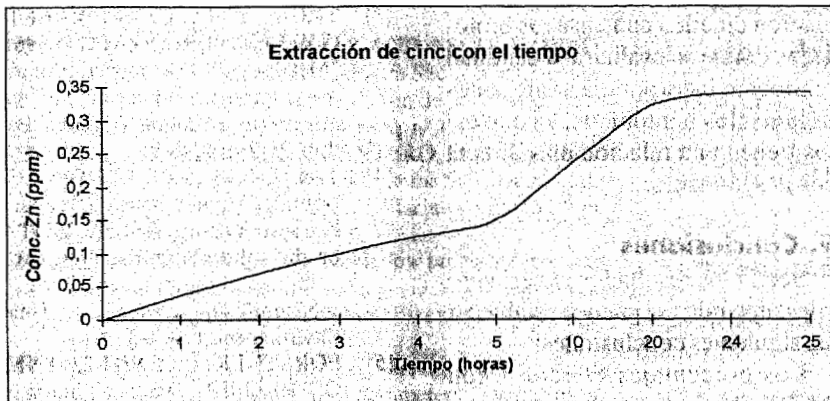


Figura 3. Evolución en la extracción de cinc con el tiempo en la estación 1.

ESTACIÓN 1		ESTACIÓN 2	
Humedad (%)	36	Humedad (%)	52
Carbono orgánico total (%)	0,30	Carbono orgánico total (%)	1,65
Materia orgánica (%)	2,69	Materia orgánica (%)	5,91
Nitrógeno Kjeldahl (mg/kg)	55,7	Nitrógeno Kjeldahl (mg/kg)	229
Fosfatos (mg/kg)	0,82	Fosfatos (mg/kg)	1,12
Zn (mg/kg)	22,9	Zn (mg/kg)	66,2
Pb (mg/kg)	5,5	Pb (mg/kg)	5,7
Cd (mg/kg)	0,02	Cd (mg/kg)	0,02
Limo (%)	10,8	Limo (%)	9,2
Arcilla (%)	78,7	Arcilla (%)	68,4
Arena (%)	10,5	Arena (%)	22,4

Tabla 3. Características fisicoquímicas de los sedimentos objeto de la experimentación.

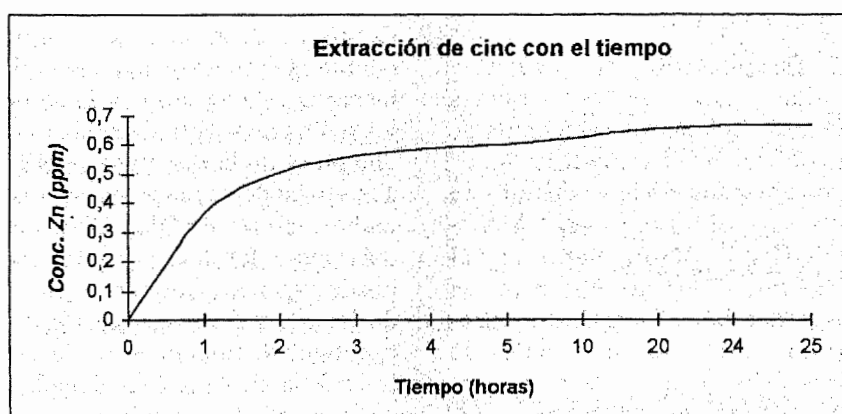


Figura 4. Evolución en la extracción de cinc con el tiempo en la estación 2.

Por último, resaltar que la estación 2, donde se obtuvieron los mayores porcentajes de fracción extraída con AEDT, se corresponde con la estación donde se encontraron mayores niveles de materia orgánica (1,65%, método Gaudette y col., 1974) por lo que parece existir una relación evidente entre la fracción extraíble con el AEDT y la existencia de materia orgánica que actuaría de ligando para estos metales.

Este tipo de estudios de especiación, por tanto, proporcionaría una información valiosa sobre el origen de los metales pesados presentes en un sedimento e indicios sobre la posible biodisponibilidad de los mis-

mos. Una información complementaria sobre la biodisponibilidad diferentes metales se obtendría al correlacionar los resultados de la especiación cinética con ensayos biológicos donde se evaluara la cantidad realmente incorporada a diferentes organismos bentónicos, ya que éstos tienen una relación más directa con el sedimento.

9. Conclusiones

Según los resultados experimentales obtenidos se pueden establecer las siguientes conclusiones:

Los porcentajes extraídos con AEDT a las 24 horas en nuestros sedimentos estuarinos son del mismo

orden de magnitud a los obtenidos por Ghestem (1997) para muestras de suelos agrícolas contaminados, por lo que se puede afirmar la viabilidad de dicho método (desarrollado en principio para su aplicación en suelos), para evaluar la movilidad y consecuentemente el riesgo asociado a la presencia de metales pesados en los sedimentos.

Por tanto, además de llevar un control de los niveles de contaminación metálica de los sedimentos, hay que prever la posibilidad de que se produzca alguna situación que propicie la movilización de cantidades peligrosas de metales pesados. Siendo por tanto los estudios de especiación cinética interesantes cuando se prevé un cambio en las condiciones ambientales, y por tanto una posible movilización de las especies metálicas presentes en los sedimentos. Así por ejemplo, este tipo de cambios en las condiciones ambientales se pueden producir en los procesos de dragados de puertos, dársenas, playas, etc., donde el material dragado a veces contaminado con metales es reubicado en otras zonas en unas condiciones fisicoquímicas diferentes a las originales.

10. Bibliografía

- [1] TUREKIAN, K.K. (1977) "The fate of metals in the oceans". *Geochim. Cosmochim. Acta.* 44: 1139-1144.
- [2] STIGLIANI, W.M.; DOELMAN, P.; SALOMONS, W.; SCHULIN, R.; SMIDT, G.R.B. & VAN DER ZEE, S.E.A.T.M. (1991). "Chemical time bombs: predicting the unpredictable". *Environment*. 4: 4-9 y 26-30.
- [3] TACK, F.M.; CALLEWAERT, O.W.J.J. & VERLOO, M.G. (1996). "Metal solubility as a function of pH in a contaminated dredged sediment affected by oxidation". *Environ. Pollut.*, 91(2): 199-208.
- [4] TACK, F.M. & VERLOO, M.G. (1996). "Impact of single reagent extraction using NH₄OAc-EDTA on the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment". *The science of the Total Environment*, 178: 1-3.
- [5] FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. (1983). "Metal pollution in the aquatic environment". Springer-Verlag, Berlin.

ARTICULOS TECNICOS

- [6] SZEFER, P.; GLASBY, G.B.; PEMPKOWIAK, J. & KALIZAN, R. (1995). "Extraction studies of heavy-metal pollutants in surficial sediments from the Southern Baltic Sea off Poland". *Chemical geology*, 120: 11-126.
- [7] BOROVEC, Z. (1996). "Evaluation of the concentrations of trace elements in stream sediments by factor and cluster analysis and the sequential extraction procedure". *The science of the Total Environment*, 177: 237-250.
- [8] FÖRSTNER, U. (1989). "Contaminated sediments". Springer-Verlag, Berlín.
- [9] MORSE, J.W. (1991). "Sedimentary pyrite oxidation kinetics in sea-water". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3665-3668.
- [10] BELZIE, N.; LECOMTE, P. & TESSIER, A. (1989). "Testing readsorption of trace metals during partial chemical extractions of bottom sediments". *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1015-1020.
- [11] RAPIN, F. TESSIER, A. CAMPBELL, G.C. & CARIGNAN, R. (1986). "Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure". *Environ. Sci. Technol.* 20: 836-840.
- [12] KERSTEN, M. & FÖRSTNER, U. (1989). "Speciation of trace elements in sediments". G.E. Batley (ed). *Trace Element Speciation Analytical methods and Problems*. CRC Press. Boca Ratón, Florida. 245-317.
- [13] HIRNER, A.V. (1992). "Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods". *Int. J. Environ. Anall. Chem.* 46: 77-85.
- [14] GHESTEM, J.P. (1997). "Extraction par L EDTA de Metaux Traces de Sols Pollues: Application a L Etude de la Faisabilite dune Speciation de ces Metaux". Tesis Doctoral. Paris.
- [15] MANCEAU, A.; BOISSET, M.C.; SARRET, G.; HAZEMANN, R.L.; MENCH, M.; CAMBIER, P. & PROST, R. (1996). "Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy.". *Environmental Science & Technology*, 30: 1540-1552.
- [16] URE, A.M. (1991). "Trace elements speciation in soils, soils extracts and solutions". *Mikrochimica Acta*, 2: 49-57.
- [17] YU, J.; KLARUP, D. (1994). *Water, Air & Soil Pollution*, 75: 205-225.
- [18] CHAKRABARTI, C.L.; LU, Y.; GREGOIRE, D.C.; BACK, M.H. (1994). *Environmental Sciences & Technology*, 28, 1957-1967.
- [19] CANABANISS, S.E. (1990). *Environmental Science & Technology*, 24(4): 583-588.
- [20] BONIFAZI, M.; PANT, B.C.; LANGFORD, C.H. (1996). *Environmental Technology*, 17: 885-890.
- [21] BACKES, C.A.; MCLAREN, R.G.; RATE, A.W.; SWIFT, R.S. (1995). *Soil Science Society of America Journal*, 59: 778-785.
- [22] GÓMEZ, A.; ESTABLIER, R & BLASCO, J. (1984). "Distribución de Metales Pesados en Sedimentos Superficiales de los Caños de Alimentación de los Esteros de la Bahía de Cádiz". *Inf. Técn. Inv. Pesq.* n° 120.
- [23] SALES, D; GÓMEZ, A. & CANTERO, D. (1983). "Incidence of Urban Sewage Disposal in the Salt-Ponds Areas of the South of the Bay of Cádiz". *Marine Pollution Bulletin*, 14(12): 447-452.
- [24] RUTLEDGE, D.N. (1996). "A window program for relaxation parameter estimation". Rutledge, D.N. (ed) *Signal Treatment and signal analysis NMR*. Elsevier, Amsterdam, 191-217.
- [25] MARQUARDT, D.W. (1963). "An Algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters". *Journal of the Society of Industrial and Applied Mathematics*. 11(2): 431-441.