

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA LIXIVIACIÓN SELECTIVA DE ARSÉNICO Y OTROS ELEMENTOS DEL MATERIAL SEDIMENTARIO ARRASTRADO POR AGUAS SUBTERRÁNEAS DEL DISTRITO MINERO DE ZIMAPÁN, HIDALGO (MÉXICO).

F. Pérez, F. Prieto, L. Vargas, M. Lozada y E. Barrado (*)

Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo, km. 4.5. Pachuca, C.P. 42076. Hidalgo. México. E-mail: prietog@uaeh.reduaeh.mx.

(*) Facultad de Ciencias, Departamento de Química Analítica. Universidad de Valladolid, España

Resumen

Se lleva a cabo la caracterización físico-química de los sedimentos a ambos lados del distribuidor general de agua potable de la ciudad de Zimapán, Hidalgo, México, con el fin de comprobar su relación con el origen del suministro. Los análisis realizados a lo largo de 10 meses revelan contenidos elevados de Silicio (como SiO_2), Fe, Al, As, Ca y Mn.

Ante la ausencia de normativa específica para determinar el índice de peligrosidad de estas muestras se han llevado a cabo estudios de especiación mediante los esquemas de Tessier y el BCR (Community Bureau of Reference), que demuestran que los componentes más tóxicos se lixivian en las primeras porciones, y por tanto fácilmente. La comparación con los resultados de las muestras de agua indica la existencia de procesos de lixiviación, lo que es especialmente grave en el caso del As, ya que llega a alcanzar niveles del 11% (m/m) que pasan al lixiviado.

Palabras Clave: Especiación de lodos, esquema Tessier, esquema BCR, Arsénico contaminante.

Abstract

The physical-chemical characterization of the both sides sediments of the general distributor of potable water in the Zimapan city is realized with the purpose of verify the relation with the origin of the supply. The analysis realized during ten months, show high contents of silicon (like SiO_2), iron, aluminum, arsenic, calcium and manganese.

Before the absence of specific normative to determinate the dangerous index of this samples, the studies have been realized with the Tessier an BCR (Community Bureau of Reference), schemes, the results demonstrate that the most toxic components lixivate in the first portions and easy of course. The comparison with the results of the water samples indicate the existence of the lixiviation process, this is specially dangerous in the case of the arsenic, because this element can reach levels of the eleven percent (w/w).

Keywords: Sediments, Scheme Tessier, Scheme BCR, Zimapán, Lixiviation, Arsenic.

1. Introducción

La Ciudad de Zimapán, Hidalgo, situada en la Cuenca Hidrológica del río Lerma y de la Subcuenca Hidrológica del río Moctezuma que desembocan en el Golfo de México, se encuentra ubicada dentro del Distrito y la Región minera del mismo nombre, con una temperatura y una precipitación media anual de 21°C y 1070 mm. y un 20% de escurrimiento. Tiene un clima semicaluroso, con una vegetación del tipo matorral y cactáceas (Núñez, 1997). La región de Zimapán se encuentra en la región fisiogeográfica de la "Sierra Madre Oriental". En esta región minera se extrae plomo, zinc, cobre, hierro, plata y oro que se encuentran en los yacimientos minerales de la misma (INEGI, 1990). El desarrollo minero de la zona, así como la explotación industrial de estos recursos, pueden contribuir en cierta medida al deterioro del sistema hidrogeológico.

En un trabajo anterior hemos llevado a cabo un estudio químico de las aguas de los distintos pozos que alimentan el distribuidor general de agua potable de la ciudad de Zimapán y de muestras del propio distribuidor, encontrando que de forma general estas aguas pueden clasificarse como bicarbonatadas-cálcicas y bicarbonatadas mixtas. Las concentraciones de As en algunas muestras alcanzaron valores de hasta 0,8 mg L⁻¹, superando en más de 10 veces la norma NOM-127-SSA1-1994 (revisión de 1999 para aguas potables). Lo mismo ocurría en los casos de Mn y de Fe, si bien estos metales no son tan tóxicos. Se encontraron también variaciones significativas de carácter estacionario, observándose un incremento en las concentraciones en los meses de febrero a marzo (temporada de escasas lluvias) y una disminución en los meses de abril a julio (temporadas de lluvias).

Estas variaciones estacionales pueden estar relacionadas con la lixiviación de los sedimentos que arrastran las aguas y se depositan en el distribuidor, por lo que en este trabajo llevamos a cabo una caracterización química de dichos sedimentos. Además, y dado que en México no existe normativa para determinar la peligrosidad de estos sedimentos, se realiza un estudio de especiación secuencial siguiendo los esquemas de Tessier (Tessier, et. al., 1979) y el BCR (Quevauviller, et. al., 1994; Fiedler, et. al., 1994; Quevauviller, 1995; Tu, et. al., 1994; Morabito, et. al., 1995). Se realiza también una caracterización física mediante XRD y MEB con el fin de relacionar sus características cristalinas con su comportamiento en la especiación. Finalmente se sigue su evolución temporal mediante DSC.

2. Desarrollo Experimental

2.1- Ubicación de los puntos de muestreo. Muestras y muestras.

El distribuidor general de agua potable, localizado en la parte alta de la ciudad, es un tanque de hormigón que está dividido en 2 áreas por un muro interior, comunicadas por la parte inferior de dicho muro. Las dimensiones del distribuidor por cada una de las áreas son: *Largo: 8.9 m; Ancho: 7.95 m; Profundidad: 3.75 m*, lo que hace un volumen o capacidad total de 530 m³. Normalmente se encuentra entre un 10-20 % de su capacidad total, esto representa un volumen de ocupación que generalmente oscila en 50-100 m³. Se encuentra conectado a 4 líneas de entrada de agua (procedentes de bombeos de pozos individuales).

Las muestras de sedimentos fueron seleccionadas únicamente en los fondos de ambos lados del distribuidor general, debido a que en la salida de los pozos individuales, los niveles de sólidos sedimentables son relativamente muy bajos (< 0.01 mL). Se calcularon los niveles de sedimentos acumulados en el fondo del distribuidor, que alcanzan una altura aproximada de 3 cm, lo que hace un volumen total de 4.25 m³, con una densidad base seca de 1.25 g/ml.

Se realizaron muestreos probabilísticos y de forma estratificada, de manera que cada mes, se colectaban cantidades de muestras representativas de sedimentos (Münch y Ángeles, 1997). De esta forma se obtuvieron mensualmente, 2 Kg. de sedimentos por cada una de las áreas. La toma de muestras se realizó en recipientes de polietileno, lavados cuidadosamente, primero con agua abundante y posteriormente con mezcla de HNO₃ (1:1) y enjuagados posteriormente con abundante agua bidestilada.

2.2 Análisis y especiación de sedimentos.

Los sedimentos fueron desecados a temperatura ambiente para eliminar la mayor cantidad de agua presente y posteriormente fueron secados a una temperatura de 80 °C durante 3 horas para procesar las muestras en base seca. Las mues-

tras para los análisis, fueron tomadas aplicando la técnica de cuarteo, y tamizadas a tamaño de partícula de 100 µm. Los estudios de especiación de metales se realizaron siguiendo los esquemas Tessier y BCR (Community Bureau of Reference), como ya se ha indicado.

Los análisis de las diferentes fracciones lixiviadas, se realizaron según la NOM y otras (NOM-127-SSA1-1994; Clesceri, et.al. 1998; Hemining, et. al., 1991; Janjic, et. al., 1997; Prichard, et. al., 1996). Los mismos se llevaron a cabo en un espectrofotómetro secuencial de plasma acoplado inductivamente con bomba peristáltica controlada por computadora, con flujo de 0.5-2.0 mL/min. y nebulizador tipo Grid. Las curvas de calibrado para cada catión se realizaron a partir de disoluciones estándar que fueron preparadas a partir de reactivos puros. Para eliminar las interferencias químicas en los análisis de Ca, Na, K, y Mg se adicionó LaCl₃ a las muestras. Otras alícuotas se trataron con KI, ácido ascórbico y HCl, para reducir el As presente a As (III) que posteriormente se determinó con el mismo espectrofotómetro pero utilizando un sistema simulador de generación de hidruros semejante al FIAS. Otra fracción de las muestras se trato con HCl para analizar Hg mediante ICP por vapor frío. Los análisis del resto de los componentes se realizaron siguiendo la Normativa Oficial Mexicana.

Para las caracterizaciones de las fases cristalinas o amorfas presentes en los sedimentos, se utilizó un Difractómetro de rayos X con fuente de radiación CuKα, λ = 0.15406 nm, filtro de níquel, porta muestra de aleación de Titanio, tensión del generador y corriente de 40 KV y 30 mA, respectivamente, con barridos de ángulos (2θ) de 5 a 70° con integrador de señales acoplado. Igualmente se realizaron análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con vistas a estudiar de manera preliminar, la morfología de los lodos y sedimentos, así como la evaluación cualitativa de la presencia de elementos metálicos en los mismos. Se realizó un análisis semicuantitativo de la concentración de los cationes presentes.

La calorimetría diferencial de barrido (CDB) se realizó en barridos desde temperatura ambiente hasta 500 °C y velocidades de calentamiento de 5 °C/min. en atmósfera de aire y crisoles de aluminio; pesos de muestras de 3.0 mg.

3.- Discusión de resultados

3.1 Caracterización química

La Tabla 1 recoge los valores promedios de los análisis químicos realizados en los sedimentos durante 10 meses de muestreo en réplicas de tres por cada muestra. Se puede observar que en los sedimentos del lado A como en los del lado B, las concentraciones de Silicio (como SiO₂), así como las de Fe, Al, As, Ca y Mn son elevadas.

Los altos valores de estos elementos, están en correspondencia con las características geológicas de la zona, y se corresponden con los altos índices de los mismos presentes

en fase acuosa; lo que puede asociarse a procesos de lixiviación-disolución. Al no existir una Normativa Oficial Mexicana de análisis para lodos y sedimentos, no es posible estimar un índice de peligrosidad de los mismos; sin embargo, los resultados obtenidos indican que los altos niveles de arsénico posibilitan la lixiviación de cantidades considerables de esta especie a la fase acuosa.

Tabla 1. Resultados medios de los análisis realizado a los sedimentos por Espectroscopía de plasma y % Desviación Estándar Relativa.

Componente:	D/LA	%DER(LA)	D/LB	%DER(LB)
SiO ₂ (gKg ⁻¹)	707.70	12.10	549.21	9.95
Al (gKg ⁻¹)	9.80	3.46	5.04	1.59
Ba (gKg ⁻¹)	0.15	0.01	0.28	0.03
Cd (gKg ⁻¹)	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn (gKg ⁻¹)	0.13	0.02	0.26	0.02
Cu (gKg ⁻¹)	0.18	0.07	0.60	0.07
Cr (gKg ⁻¹)	0.04	0.00	0.02	0.01
Fe (gKg ⁻¹)	40.10	2.20	62.95	3.36
Mn (gKg ⁻¹)	0.52	0.05	1.18	0.21
Pb (gKg ⁻¹)	0.03	0.00	0.05	0.00
Hg (gKg ⁻¹)	0.00	0.00	0.00	0.00
As* (gKg ⁻¹)	25.54	6.47	30.15	6.53
Na (gKg ⁻¹)	1.10	0.03	1.00	0.08
Mg (gKg ⁻¹)	0.53	0.05	0.40	0.05
K (gKg ⁻¹)	0.28	0.03	0.24	0.02
Ca (gKg ⁻¹)	6.80	0.23	8.51	0.49

*Una parte de los valores medios contempla análisis de control y verificación que fueron realizados en otro laboratorio (Fac. Química, Universidad de Valladolid, España).

2.2.- Especiación de los metales

Mediante técnicas de extracciones secuenciales se comprobaron los índices de lixiviación de los metales presentes en los sedimentos y la determinación de las formas de asociación de dichos elementos metálicos. La Figura 1 muestra, a modo de ejemplo, los resultados de la especiación de los lodos del lado A y B, aplicando el esquema de Tessier y el método del BCR. Se puede observar que los elementos mayoritarios que se encuentran en los sedimentos del lado A, son Al, As, Fe, Mn, Zn y Pb. Esto ocurre también para los sedimentos del lado B. También se observa que el As es extraído en un mayor porcentaje en la primera fracción y que se encuentra en mayor concentración en el lado B.

En la tabla 2 se indican los contenidos de Fe, Mn, As y Pb, como los elementos metálicos de mayor importancia presentes en estos sedimentos y el porcentaje (m/m) de estos que lixivian en las primeras extracciones secuenciales según el esquema Tessier. Se puede observar que los porcentajes relativos de As que lixivian al medio acuoso en las primeras dos extracciones secuenciales (esquema de Tessier; primera fracción de metales intercambiables con protones a pH neutro y segunda fracción metales unidos a carbonatos) son muy superiores a los correspondientes para el Pb.

Los porcentajes de lixiviación del Pb resultan de interés a partir de la segunda y siguientes fracciones extraíbles, lo que explica las bajas concentraciones que de éste se encuentran en las aguas y que sólo en períodos de escasas lluvias comiencen a ser notables sus incrementos de concentraciones y más tardíamente que para el As.

Podemos apreciar igualmente, que para los sedimentos de ambos lados, la concentración mayoritaria lixiviada corresponde al arsénico. Se resalta que la cantidad porcentual relativa del lado A es mayor que en el lado B, coincidiendo con la concentración total de As en los sedimentos, mayor en el lado B. Esto permite corroborar que el As presente en los sedimentos acompañantes de las aguas en el distribuidor, no se encuentran asociado a estructuras cristalinas estables y probablemente se encuentren asociadas a arcillas amorfas en forma de sales del tipo Me₂(HAsO₄)_n y/o Me(H₂AsO₄)_n.

Al analizar para el As, los porcentajes de lixiviación a pH neutro con respecto a la concentración total presente en los sedimentos, podemos notar que aproximadamente unos 15.28 g/Kg y 13.31 g/Kg (lados A y B respectivamente), resultan los contenidos que de este elemento pasan fácilmente a la fase acuosa. Si tomamos en cuenta el volumen total del distribuidor (189 m³) y que, como promedio, se encuentra ocupado a un 20 % de su capacidad nominal (37.8 m³ ó 37800 litros), estos valores de As lixiviados, representan aproximadamente 0.40 mg/L y 0.35 mg/L (para lados A y B respectivamente) como concentración de As a esperar en las aguas del distribuidor. Esto está en correspondencia con los resultados promedio de todos los muestreos de caracterización en el punto DLA-Salida a consumo de la población que es de 0.36 mg/L.

Por el esquema de especiación BCR, se observa que de igual forma, para los sedimentos de ambos lados, la fracción porcentual mayoritaria que lixivía en la primera extracción es el As. Por este esquema, son apreciables los niveles de lixiviado en Mn, Fe y Zn, lo que no se observó en el esquema Tessier. Es de suponer que las condiciones más agresivas aplicadas en este caso, comprende las fracciones de la segunda extracción en el caso del esquema Tessier. Como quiera que sea, podemos señalar que los resultados en cuanto a los niveles de As, indican que resulta muy viable su lixiviación a la fase acuosa, por lo que probablemente sus formas no se encuentren absolutamente cristalizadas y sí asociadas a arcillas.

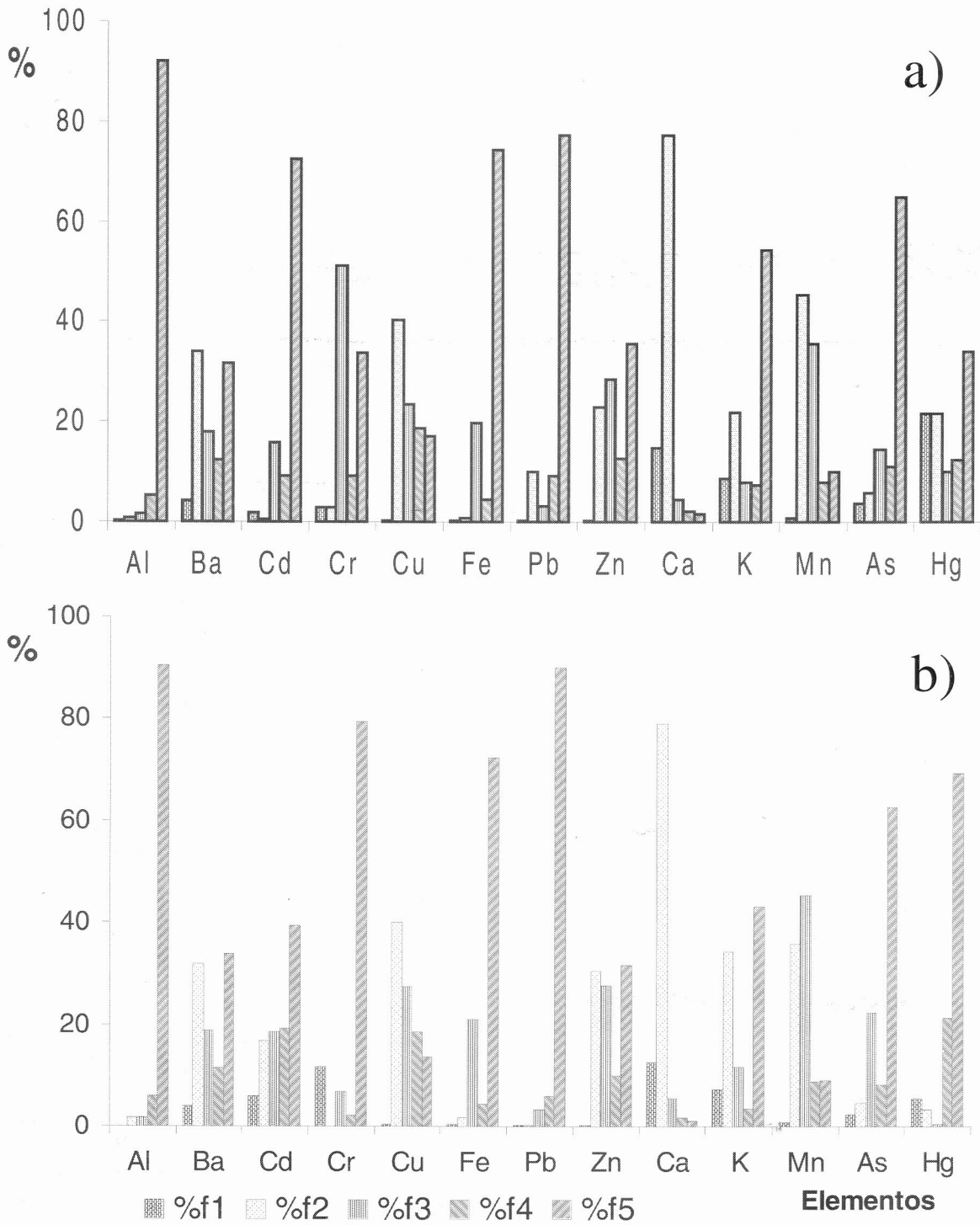


Fig. 1 A. Diagrama de barras de valores medios en los estudios de especiación por técnicas de Tessier para lodos del distribuidor de Zimapán a) lado A y b) lado B

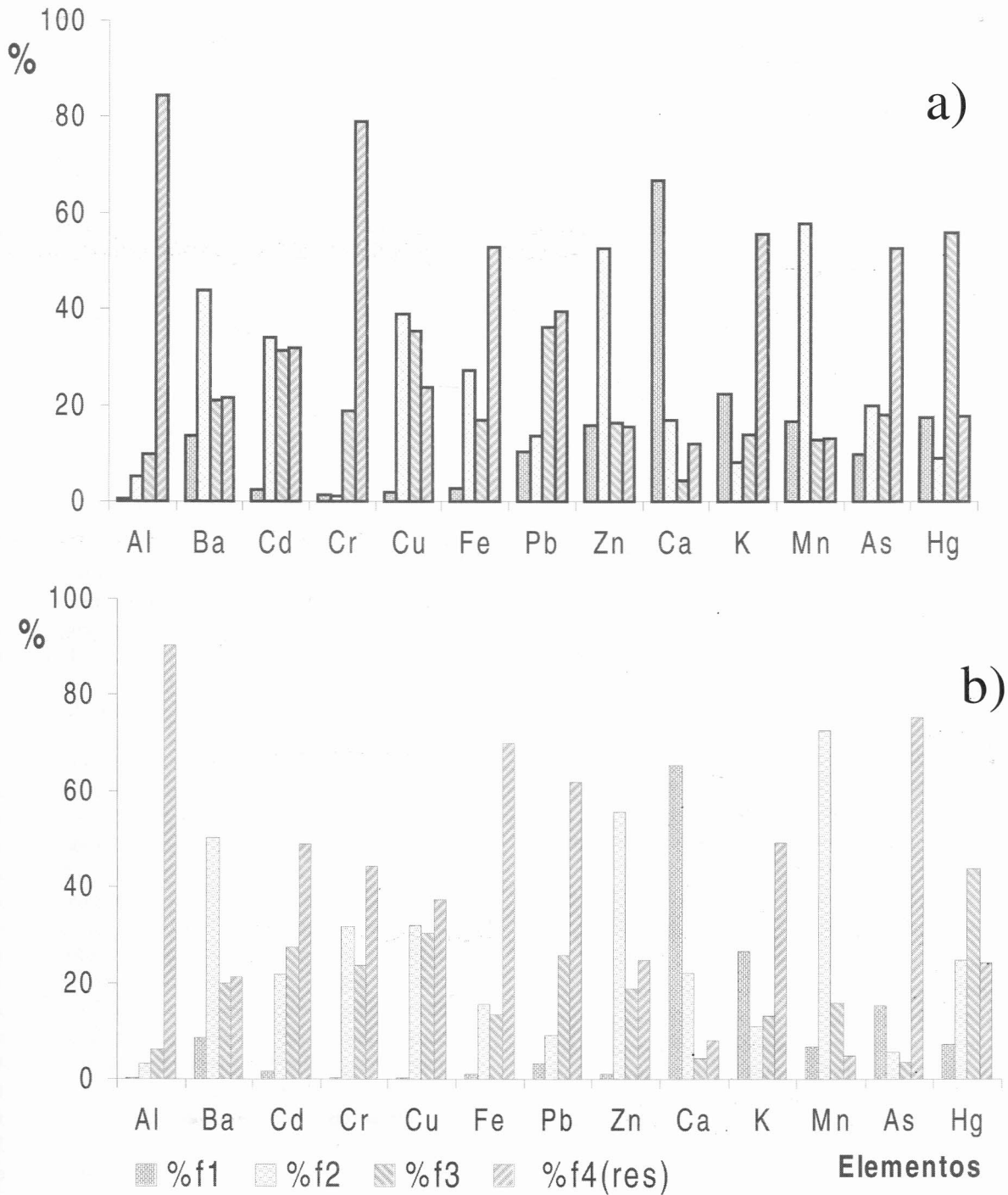


Fig. 1 B. Diagrama de barras de valores medios en los estudios de especiación por técnicas de BCR (Community Bureau of Reference), para lodos del distribuidor de Zimapán: a) lado A y b) lado B

Tabla 2. Contenidos de Fe, Mn, As y Pb en los sedimentos acompañantes (tomados en el Distribuidor General) y porcentajes de elementos lixiviados en las dos primeras extracciones secuenciales, según esquema de especiación de Tessier.

Valores promedios de cuatro elementos en los sedimentos acompañantes	Concentración promedio en sedimentos (gKg ⁻¹)		% m/m de cada elemento lixiviado (esquema de extracción Tessier)			
			1ª fracción (metales intercambiables)		2ª fracción (metales unidos a carbonatos)	
			DLA	DLB	DLA	DLB
Elementos	DLA	DLB	DLA	DLB	DLA	DLB
Fe	40.10	62.95	0.40	0.67	28.01	30.62
Mn	0.52	1.18	2.49	3.17	22.47	49.00
As	25.54	30.15	59.84	44.16	11.76	33.72
Pb	0.03	0.05	3.11	4.47	10.76	13.09

2.3 Caracterización física

Los sedimentos fueron analizados por difracción de rayos X con el objetivo de analizar las características cristalinidad y/o amorfas de estos sólidos así como identificar las fases mayoritarias presentes para definir las características de la matriz química y su relación con la lixiviación de los metales en extracciones secuenciales.

Los espectros de difracción de rayos X obtenidos de las muestras de sedimentos, indican, para los sedimentos de ambos lados del distribuidor, la presencia de las fases cristalinas: cuarzo (α -SiO₂), cristobalita (γ -SiO₂), calcita (CaCO₃) y maghemita (γ -Fe₂O₃) consideradas como mayoritarias o predominantes (figura 2). Se observa que la fase α -SiO₂ (cuarzo) es la más abundante en el Lado A, en tanto que para la muestra del Lado B aunque resulta abundante también es mayoritaria la calcita (CaCO₃). Estos resultados están en correspondencia con los análisis cuantitativos realizados a dichas muestras de sedimentos en los que se encontraron valores de 70.7% y 54.92% para los lados A y B respectivamente como se puede ver en la Tabla 1. Igualmente, se comprobó que los contenidos en Calcio en los sedimentos del lado B son mucho más altos que los del lado A. Los difractogramas mostraron además la presencia de la maghemita (γ -Fe₂O₃), aunque de manera más fuerte en las muestras del lado A que del lado B. Igualmente se pudo apreciar que existe un contenido mayoritario de fases cristalinas que oscila entre el 92-95%, correspondiendo el resto a fases amorfas.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) proporcionó información de la abundancia relativa de los elementos presentes en las muestras. Se observó así, que los elementos mayoritarios presentes en todas las muestras de sedimentos,

son Si, Ca, Fe y Al, además de As y otros elementos minoritarios. La aplicación de esta técnica como complemento de la DRX, nos permitió corroborar las pequeñas diferencias observadas entre las muestras de los lados A y B. Los valores semicuantitativos arrojaron para el Si, 15.32% y 7.03% y para el Ca, 12.18% y 12.89% en los lados A y B respectivamente.

Mediante la MEB pudo notarse la presencia de As en los sedimentos de ambos lados, siendo mayores las cantidades acumuladas en el lado B. Estos resultados se corresponden con algunos aspectos teóricos sobre la autodeposición del As, con el tiempo de residencia (Harper, et. al., 1998; Min, et. al., 1998). Si se tiene en cuenta que el lado A recibe de forma continua el abastecimiento de aguas, en tanto que el lado B es llenado por comunicación entre ambos lados por la parte inferior, de alguna manera existe un mayor tiempo de residencia y reposo en el lado B, lo cual posibilita el proceso de sedimentación natural de sales de As en forma de arseniatos. Así podemos notar que los contenidos de As en los sedimentos del lado A son del orden de 7.85% en tanto que los del lado B son del orden de 11.87%. Un espectro de energía dispersiva obtenido se muestra en la Figura 3. La MEB permitió analizar además, la morfología de estos sedimentos, lo cual permite comprobar la presencia de estados cristalinos diferentes, así como puntos más brillantes que se corresponden con zonas de alta dispersión, características de zonas altamente concentradas en elementos metálicos, y otras más opacas, características de altas concentraciones de aniones del tipo carbonatos, bicarbonatos y silicatos, entre otros.

De forma adicional se realizaron evaluaciones preliminares del comportamiento de los sedimentos, mediante técnicas de análisis térmicos, por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). En la Figura 4 se muestra esta valoración. Por los

valores de entalpía calculados, se puede observar que para un mismo mes (fig. 4a), los sedimentos del lado A son menos ricos en HCO_3^- que los del lado B (primeros efectos endotérmicos que muestran la transición cristalina de los bicarbonatos, alrededor de 150°C , con $\Delta H = -19.88 \text{ mJ}$ y -21.89 mJ respectivamente) y más ricos en CO_3^{2-} (segundos efectos endotérmicos de la transición de los carbonatos, alrededor de 380°C , con $\Delta H = -74.27 \text{ mJ}$ y -56.64 mJ , respectivamente). Todo ello coincide con los resultados obtenidos en las caracterizaciones de los sedimentos y las aguas; al correlacionar que los valores promedios de carbonatos encontrados en las aguas en el mes de junio/99 en el lado A, han sido de 210.8 mgL^{-1} (como CaCO_3) en tanto

que para el lado B son superiores (298.9 mgL^{-1} como CaCO_3), en 1.4 veces. De manera similar se puede notar que los contenidos en carbonatos en los sedimentos del lado A sea 1.3 veces superior en valores de entalpía, que en el lado B.

Por otra parte, al analizar el comportamiento para los sedimentos de un mismo lado del distribuidor (lado A) en dos meses distintos (Junio/99 y Julio/99, Fig. 4.b), podemos apreciar que existen variaciones relativas en sus contenidos y con ello se puede inferir, que las especies metálicas asociadas a estos bicarbonatos y carbonatos, aparezcan en concentraciones variables en diferentes períodos estacionales, tanto en aguas como en sedimentos.

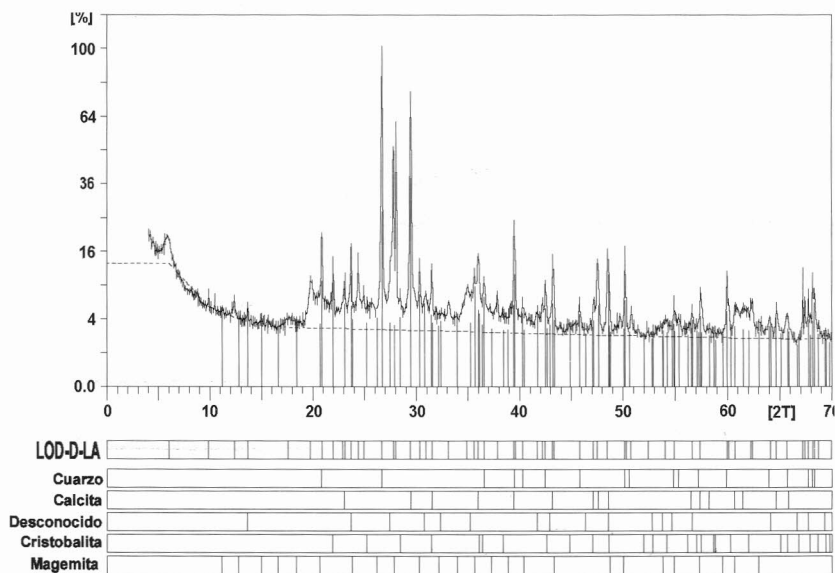


Fig. 2. Patrón de Difracción de rayos X de los sólidos no disueltos en el proceso de extracciones secuenciales. Cuarzo como fase mayoritaria y calcita y cristobalita como fases minoritarias.

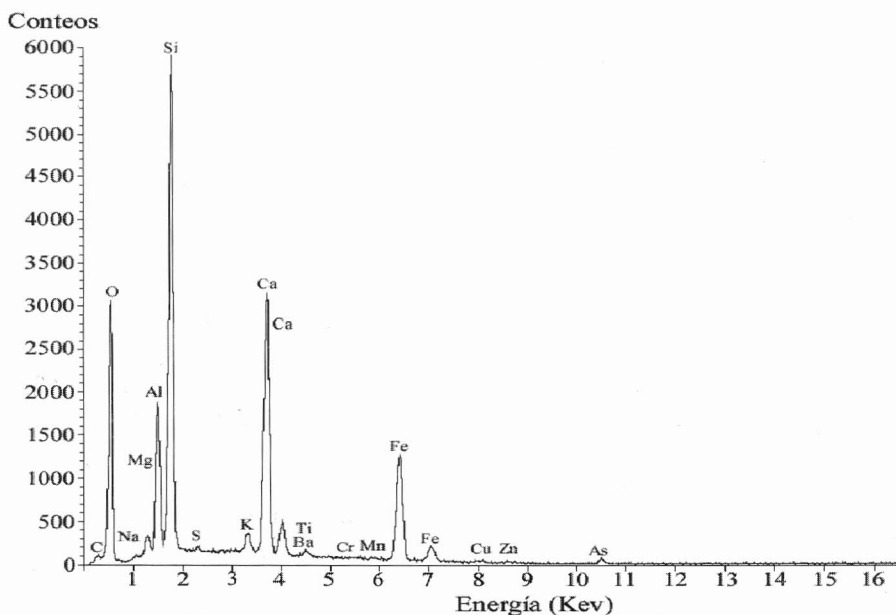


Figura 3. Espectro de energía dispersiva de los sedimentos depositados (lodos del Lado B), colectados en el distribuidor general de agua en Zimapán, Hidalgo, México.

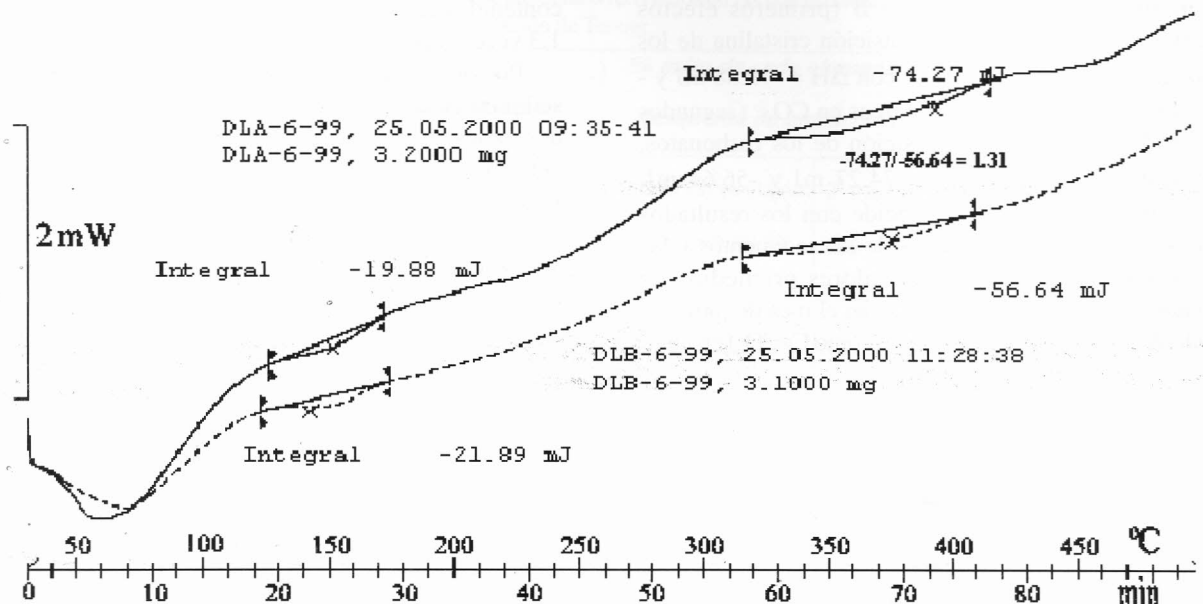


Fig. 4. Evaluación por DSC de muestras de material sedimentado en el distribuidor general colectado en el mes de junio de 1999. Se observan las descomposiciones térmicas de HCO_3^- y CO_3^{2-} entre 130-170°C y de 320-420°C respectivamente. Lado A — Lado B ---.

Referencias Bibliográficas

- Clesceri, L. S. Greenberg, A. E. and A. D. Pato, 1998. *Standard methods for examination of water and wastewater*. 20th Edition. Edit. APHA-AWWA-WPCF. U.S.A., 2-1 a 5-43.
- Harper T. R. and N. W. Kinham, 1992. Removal of arsenic from waste water using chemical precipitation methods. *Water Environment Research*. 64: 200-203.
- Hemmings, M. J. and E. A. Jones, 1991. The speciation of arsenic (V) and arsenic (III), by ion-exclusion chromatography, in solutions containing iron and sulphuric acid. *Talanta*. 38: 151-155.
- Fiedler, H. D. López Sánchez, J. F. Rubio, R. Rauret, G. Quevauviller, P. Ure, A. M. and H. Muntau, 1994 *Analyst* 119: 1109-1114.
- INEGI. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. 1990. *C. Hidrogeología*. Secretaría de Programación y Presupuesto. Mapa: Pachuca F-14-11
- Janjic, J. Conkic, L. J. Kiurski, J. and J. Benak, 1997. A method for arsenic level determination and a device for arsenic reduction in drinking water. *Water Research* 31: 419-428.
- Min, J.H. and J. G. Hering. 1998. Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Research* 32: 1544-1552.
- Morabito, R. "Extraction techniques in speciation analysis of environmental samples" 1995. *Fresenius Journal Analytica Chemistry*. Vol. 351. Iss. 4 - 5. 378 - 385.
- Münch, L. y E. Angeles, 1997. *Métodos y técnicas de Investigación*. Edit. Trillas. México. 99-114.
- NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. *Diario Oficial de la Federación*. 18-01-96.
- Núñez, B. J. 1999. *Evaluación Hidrológica de la Cuenca de Zimapán y sus implicaciones con la presencia de Arsénico*. Informe final. IICT-UAEH. Inédito.
- OMS. Límites de exposición profesional a los metales pesados que se recomiendan por razones de salud. 1980. Ginebra, CH:OMS (*Serie de Informes Técnicos*; 647), p.126.
- Prichard, E.; MacKay, G. M. "Trace Analysis" 1996. Edit. The Royal Society of Chemistry. Cap. 3-8
- Quevauviller, P.; G. Rauret, H. Muntau, A.M. Ure, R. Rubio, J.F.López Sánchez, H.D. Fiedler and B. Griepink, *Fresenius Journal Analytica Chemistry* 349, 808-814 (1994).
- Quevauviller, P. "Conclusions of the workshop - trends in speciations analysis. An overview of discussions on inorganic speciation". 1995. *Analytical Chemistry* Vol. 351. Iss. 4 - 5. p. 345 - 350.
- Tessier, A. Campbell, P. G. C. and M. Bisson, 1979. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851
- Tu, Q. Shan, X. Q. and Z. M. Ni, "Evaluation of sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides organic-matter in soils". 1994. *Science of the total Environment*. Vol. 151. Iss. 2. p. 159 - 165.