

**EVALUACIÓN DEL
COMPORTAMIENTO AMBIENTAL DE
LOS CONTAMINANTES EN
RESIDUOS SÓLIDOS MINEROS
METALÚRGICOS (RSMM) POR EL
MÉTODO DE EXTRACCIONES
SECUENCIALES Y APLICACIÓN DE
MODELOS DE MOVILIDAD Y
TRANSPORTE**

M. Sinche González¹

**Master Internacional
“Aprovechamiento Sostenible en
Recursos Minerales”, Red DESIR,
Perú**

RESUMEN

La actividad minera en sus diferentes etapas y operaciones genera considerable cantidad de residuos los cuales son almacenados en canchas de desmontes y presas de relaves. Los mismos se caracterizan por su alto contenidos de metales, bajo pH y poca cantidad de materia orgánica.

Para una correcta gestión estos residuos, en nuestro caso lodos de neutralización y relaves de flotación, es necesario mecanismos de evaluación que ayuden a predecir el potencial riesgo de contaminación del medio ambiente, por lo que el presente trabajo se ha desarrollado:

Primero la extracción química secuencial donde se evalúa la especiación o diferentes formas químicas en que se encuentran los metales en los residuos. La cinética de lixiviación para predecir el tiempo y las constantes cinéticas de los elementos más móviles. Ambos nos proporcionan información respecto a la movilidad y disponibilidad de los metales en determinadas condiciones ambientales

En segundo lugar, la aplicación de modelos matemáticos: de movilidad para estimar la proporción en que un elemento puede pasar a una fracción fácilmente disponible y de transporte para estimar como estos contaminantes impactan y se distribuyen a otras zonas a través de las diferencias de concentración. Ambos modelos constituyen herramientas para una rápida proyección y evaluación del potencial de contaminación.

Keywords: Extracción secuencial, cinética de lixiviación, movilidad y transporte de metales

1. INTRODUCCION

En la Unidad Minera Quiruvilca los principales residuos minero-metalúrgicos están constituidos por lodos generados en el proceso de neutralización de aguas ácidas y por relave generado en el proceso de tratamiento de mineral. El conocimiento de su composición, propiedades físico-químicas de cualquier tipo de residuo es fundamental para realizar la correcta gestión del mismo.

Aunque el contenido de metales en los residuos mineros se encuentran en concentraciones extremadamente bajas, cuando superan determinados límites pueden llegar a ser tóxicos debido a su gran persistencia (a diferencia de la mayoría de compuestos orgánicos) y a la tendencia a acumularse en los sistemas biológicos, siendo de gran peligro para el ambiente en general.

La extracción química secuencial es de interés en la química analítica ambiental porque el comportamiento de los elementos traza en un sistema depende de las formas o especies, tanto como de las cantidades.

¹ Correspondencia del autor: Fax 0051-1-3540608; E mail: marysinche@cip.org.pe

La especiación se refiere a las formas físicas y químicas en las cuales un elemento puede existir en un sistema.

La extracción secuencial consiste en tratar sucesivamente el suelo con reactivos de grado creciente de extractabilidad: agua, disoluciones salinas, ácidos débiles, agentes quelantes, reductores, oxidantes; que permitan liberar de manera gradual los metales pesados en función de su capacidad de movilización: en forma de sal soluble, ab/absorbido en los minerales, ab/adsorbido en la materia orgánica y otros, liberando las especies químicas en orden de movilidad y peligrosidad decreciente.

La utilización de diversos extractantes y su forma de aplicación, hizo que la *Community Bureau of Reference (BCR) de la Comisión de la Comunidad Europea en 1992* actualmente Standards Measurement and Testing Programme (SM&T) pretenda armonizar los diferentes esquemas de extracción secuencial como una forma de garantizar que los resultados puedan ser comparables, estableciendo así un protocolo de extracción secuencial.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la movilidad potencial de los elementos contaminantes de los residuos (lodos y relave), a los que denominaremos elementos traza (metales pesados y elementos en bajas concentraciones) el mismo que nos determinará su transferencia al medio y su posible peligrosidad. La que depende en gran parte de las formas químicas específicas en que estos se encuentren y según su fraccionamiento en los reactivos extractantes que son usados en este trabajo. No obstante, en general, la determinación de las especies químicas en matrices sólidas es difícil ya que en muchos casos la utilización de técnicas muy sofisticadas requiere un período largo de análisis y no siempre son aplicables en análisis de

rutina debido a su elevado costo económico (Szpunar et al., 1999).

Una vez obtenidos los resultados se desarrolla un modelo de transporte y movilidad de contaminantes.

1 METODOLOGIA Y PROCESO EXPERIMENTAL

La metodología es netamente experimental y se ha realizado la caracterización química, física y mineralógica de los residuos en estudio, pruebas de extracción química secuencial y lixiviación para ver la cinética de reacción.

A partir de los resultados se realizó una primera tentativa de desarrollo de los modelos de movilidad y transporte.

Para la evaluación química de los residuos se tomaron en cuenta el pH, porcentaje de materia orgánica y el contenido total de elementos mayoritarios.

En la caracterización física se ha evaluado: humedad, humedad higroscópica, densidad, permeabilidad, porosidad, índice de poros, grado de saturación, granulometría, límites de Atterberg y otros.

La caracterización mineralógica de las fases cristalinas y amorfas se realizó mediante Difracción de Rayos X.

El método de ensayo de extracción secuencial aplicado es en tres etapas BCR -SM&T como se muestra en la Tabla 11

Las pruebas de lixiviación fueron realizadas a partir de 1 g de muestra con ácido acético diluido (0.11 mol l^{-1}), con un ratio de L/S de 40/1 y diferentes tiempos de agitación: 15, 30, 60, 100, 150, 240, 360, y 960 min. Las pruebas se realizaron bajo las condiciones indicadas, con el objetivo de poder comparar los resultados con los obtenidos en la 1ª etapa de extracción secuencial en similares

condiciones.

Tabla 1: Extracción secuencial propuesto BCR SM&T-SES

Fase	Reactivos y condiciones
Fracción de metal Intercambiable soluble en ácido y agua	Agitación por 16 h con 0.11 mol l ⁻¹ ácido acético
Fracción de metal Reducible	Agitación por 16 h con 0.1 mol l ⁻¹ clorhidrato de hidroxilamina, pH=1.5
Fracción de metal Oxidable	Digestión con peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente, evaporación, redigestión y evaporación, luego agitación por 16 h con 1.0 mol l ⁻¹ acetato de amonio.
Residual	Digestión con Agua Regia (ISO 11466 protocolo)

Fuente: Pérez G. y Valiente M.

Los modelos de movilidad y transporte de contaminantes se usan para estimar:

Primero el modelo de movilidad para estimar la proporción en que un elemento puede pasar a una fracción fácilmente disponible a condiciones ambientales y los modelos de transporte se usan para estimar como estos contaminantes impactan y se distribuyen a otras zonas a través de las diferencias de concentración, son una representación matemática de factores que afectan a la distribución de la contaminación como la difusión, dispersión, adsorción entre otros.

Para ello se proponen las ecuaciones matemáticas que describen el movimiento y transporte de los contaminantes metálicos debido a la difusión, advección y aporte por lixiviación y consideramos dos posibles métodos que solución a nuestro problema de transporte de contaminantes.

2 RESULTADOS Y DISCUSION

2.1 CARACTERIZACION DE LOS RESIDUOS

Tabla 2: Contenido metálico

RESIDUO	As %	Bi %	Cd %	Cu %	Fe %	Mn %	Pb %	Sb %	Zn %
Lodo	0.311	0.007	0.012	0.843	13.283	0.916	0.029	0.037	2.122
Relave	0.21	0.010	0.003	0.057	29.723	0.491	0.089	0.032	0.456

Tabla 3: Caracterización química- física

Residuo	pH	Materia Orgánica	Densidad Real g/cm ³	Densidad aparente g/cm ³	Permeabilidad	Granulometría	Clasificación del suelo
Lodo	7.90	0.86%	2.92	1.54	0.53cm/h ML	96.4% limo	Limo elástico
Relave	5.80	0	3.69	2.25	8.06cm/h ME	60.4% arena	Arena Limosa

Tabla 4: Mineralogía de lodos y relaves

	MINERAL	FORMULA	LODO %	RELAVE %
01	Bassanita	CaSO ₄ 0.5H ₂ O	67.04	
02	Amorfo	-	18.73	
03	Cuarzo	SiO ₂	5.99	43.26
04	Augita	Ca(Mg, Fe, Al)(Si, Al) ₂ O ₆	4.87	1.01
05	Muscovita	KAl ₂ Si ₃ Al ₁₀ (OH) ₂	3.37	4.35
06	Pirita	FeS ₂		51.38

Fuente: Reporte análisis INGEMMET e INETI

Los resultados muestran las características de las muestras compuesto del lodo y residuo, ya que la homogeneidad de las mismas tomadas a diferentes profundidades nos dio la posibilidad de trabajar con un compuesto.

2.2 EXTRACION SECUENCIAL

De los resultados obtenidos hemos realizado un Análisis de Componentes Principales (ACP) el que muestra la relación de los diferentes elementos y etapas evaluadas en la extracción

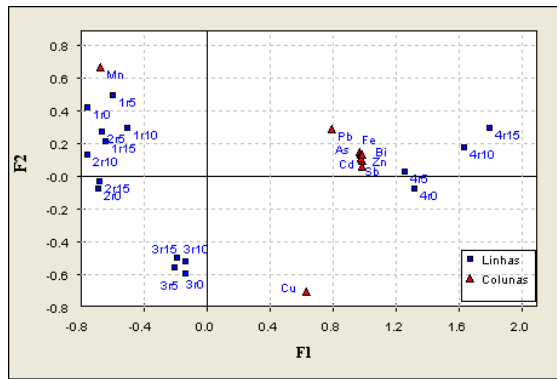


Figura 2: ACP en los relaves

Observar el Zn y Cd se encuentran estrechamente relacionados a la 1ª etapa de EQS en el lodo (fig.1) y el Mn en el relave (fig.2). Estos resultados de extracción secuencial se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5, esta también esta representado por el factor de contaminación.

La razón de este Fe insoluble puede deberse a que el Fe^{+2} que estaba en el agua ácida a través del proceso de neutralización (donde hay oxigenación) ha logrado precipitar en forma de $Fe(OH)_3$ que es químicamente más estable, en el relave es un buen resultado que el Fe presente baja lixiviabilidad ya que asumimos que en el proceso de flotación este se ha oxidado a Fe^{+3} el cual tiene alta estabilidad y usualmente persistirá en el medio ambiente inalterable largos periodos de tiempo, solo pudiendo ser disueltos por reducción microbiana pero también el Fe^{+2} forma parte de la fase insoluble de la pirita.

2.3 LIXIVIACION

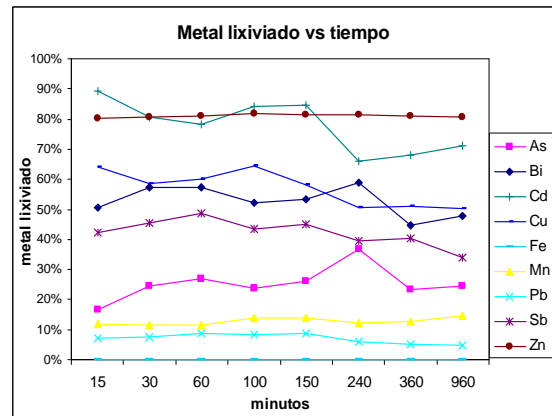


Figura 3: Lixiviación de metales en el lodo

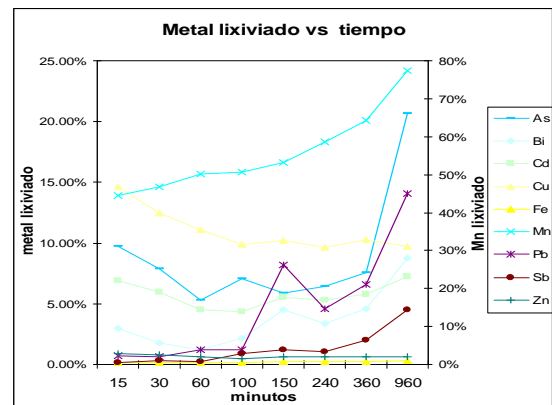


Figura 4: Lixiviación de metales en el relave

Es indudable que las muestras sometidas a lixiviación sufren reacciones heterogéneas que son influenciadas por el tiempo, el pH y las propiedades físicas y químicas de la fase sólida, es decir pueden existir procesos de lixiviación, saturación, reabsorción, complejación, precipitación y otros que pueden ser materia de trabajos posteriores.

La Figura 3 y la

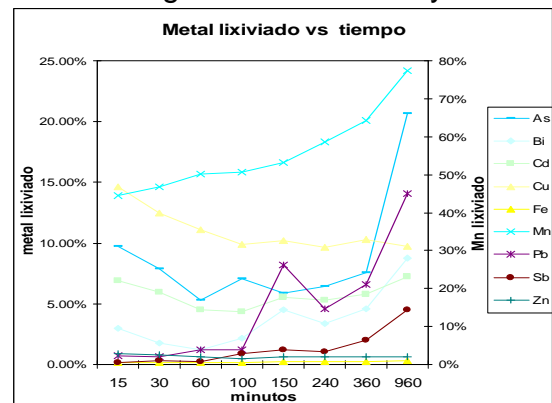


Figura 4 representan el efecto del tiempo de lixiviación en la cantidad de

metal solubilizado, lo que se puede observar en un corto tiempo de lixiviación para la mayoría de metales (mayor en el lodo) la cinética de extracción del metal es muy rápida, la movilización de una gran cantidad de metal en los primeros 15 minutos, pero a largos tiempos de lixiviación los metales son mas lentamente extraídos y de forma casi constante.

Es lógico que en los primeros minutos hayan mayor solubilidad de los elementos con el ácido acético ya que este es un ácido débil que se va consumiendo con el tiempo y por lo cual también hay incremento del pH.

Se debe notar que existen valores de concentración que pasan de menor a mayor concentración y luego a menor, debido a que se producen varias reacciones debido a la composición del material y proceso del que provienen, pero también hay valores puntuales que pueden ser valores outlier o erróneos.

En estas pruebas lo que hemos logrado es ver la variación de la lixiviación de los metales traza evaluados con el tiempo y pH, cuyos resultados nos servirá para relacionarlos con los de extracción química secuencial en el modelo de movilidad.

2.4 MODELO DE MOVILIDAD

Se parte de la hipótesis que es posible a partir de la extracción secuencial de metales traza de una muestra de residuo relacionarla con el tiempo, obteniéndose dos fracciones de metales traza, la primera los rápidamente extraídos llamados móviles y los segundos los menos rápidamente extraídos llamados no móviles^[2, 11]. Donde las reacciones de lixiviación pueden ser consideradas como de primer orden, y requieren estimación por regresión no lineal de la constante K_1 Y K_2 , de una ecuación tipo:

$$C = C_L(1 - e^{-K_1 t}) + C_{nL}(1 - e^{-K_2 t})$$

Donde:

C: representa la cantidad total de metal (mg/g)

C_L y C_{nL} : representa la cantidad móvil y no móvil respectivamente,

k_1 y k_2 : son las constantes cinéticas asociadas con **C_L y C_{nL}** , respectivamente para cada metal evaluado (min^{-1})

Se trata de evaluar el fraccionamiento de los metales traza versus el tiempo, hallando el modelo o ecuación específica para cada uno de ellos.

De donde obtenemos para el caso de los metales más móviles los siguientes resultados:

Residuo	Metal	Constantes cinética K_1 y K_2	Cantidad de metal móvil $C_L(1 - e^{-K_1 t})$	Cantidad de metal no móvil $C_{nL}(1 - e^{-K_2 t})$
Lodo	Cd	$K_1 = 4E - 06x - 0.0004$ $K_2 = -3E - 05x + 0.021$	$C_L(1 - e^{-3E - 06t^2 + 0.0004284t})$	$C_{nL}(1 - e^{-3E - 05t^2 - 0.021t})$
	Zn	$K_1 = 6.94E - 05$ $K_2 = -4E - 05x + 0.0285$	$C_L(1 - e^{-6.94E - 05t})$	$C_{nL}(1 - e^{-4E - 05t^2 - 0.0289t})$
Relave	Mn	$K_1 = -6E - 05x + 0.0435$ $K_2 = -1E - 05x + 0.0125$	$C_L(1 - e^{-6E - 05t^2 - 0.0435t})$	$C_{nL}(1 - e^{-1E - 05t^2 - 0.0125t})$

Donde el modelo de movilidad calculado para cada metal:

Residuo	Metal	Modelo calculado
Lodo	Cd	$C(t) = C_L(1 - e^{-4E - 06t^2 + 0.0004284t}) + C_{nL}(1 - e^{-3E - 05t^2 - 0.021t})$

	Zn	$C(t) = C_L(1 - e^{-6.94 E - 05 t}) + C_{nL}(1 - e^{4E - 05 t^2 - 0.0289 t})$
Relave	Mn	$C(t) = C_L(1 - e^{6E - 05 t^2 - 0.0435 t}) + C_{nL}(1 - e^{1E - 05 t^2 - 0.0125 t})$

Como observamos estos modelos o ecuaciones son diferentes para un mismo elemento en los dos tipos de residuos motivo de este estudio (lodos y relaves), esto debido a la diferencia de estos en cuanto a sus propiedades físicas, químicas, composición y proceso del que provienen.

2.5 MODELO DE TRANSPORTE

En el caso de la presa de relaves se trata de la aplicación de un modelo que simula la evolución de la concentración de iones entre la descarga de la pulpa y la salida de agua para la cuenca hidrográfica. Con la recolección de los datos adecuados sería también posible simular la evolución de la concentración de metales pesados a lo largo del río Moche.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el trabajo de campo y laboratorio son los mecanismos de advección y difusión los que aplican para el modelo a desarrollar.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x}$$

Un posible método de solución al problema de transporte de contaminantes cuando existen diferencias de concentración de contaminantes que va de mayor a menor concentración, caso del Mn en la presa de relaves es por diferencias finitas

$$C_i^{n+1} = C_i + D \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} (C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}) - u \frac{\Delta t}{\Delta x} (C_{i+1} - C_i)$$

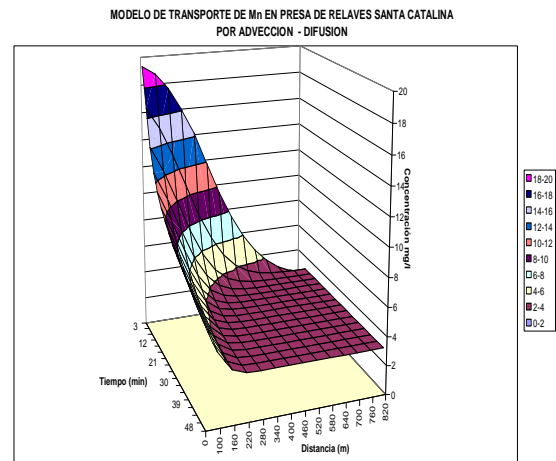


Figura 5: Modelo de transporte del Mn

En la presa de lodos el problema que se presenta es mucho mas complicado desde el punto de vista de simulación. Ahí las concentraciones en metales pesados suben desde la descarga de los lodos hasta el canal de drenaje de agua de la presa. En este caso se trata del transporte de contaminantes donde predomina la difusión pero donde hay que considerar el aporte por lixiviación de los metales traza, es decir, los coeficientes de cinética de lixiviación de lo metales presentes λ ($\lambda = K_1$), veremos el caso del Zn que es uno de los mas móviles.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x}) + \lambda C$$

La solución analítica la obtenemos por el método de elementos finitos y a través de su representación gráfica, con ayuda del programa Matlab 7.0

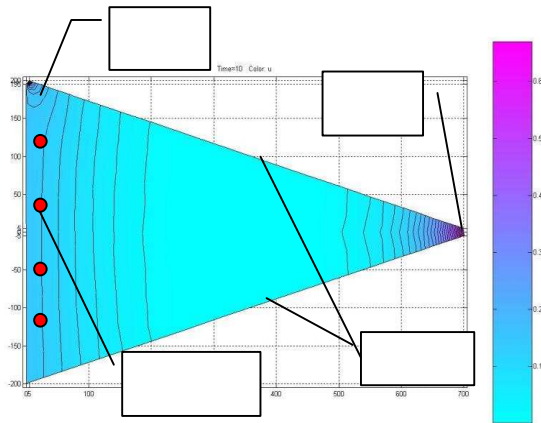


Figura 6: Modelo de transporte del Zn

3 CONCLUSIONES

3.1 DEL PROYECTO

El método de extracción secuencial permite obtener las especies químicas de los residuos mineros permitiéndonos predecir la posible movilidad de contaminantes a condiciones ambientales.

Con la cinética podemos relacionar adecuadamente la especiación esta nos permite predecir tiempos, lo que se complementa a su vez con el modelo de movilidad con el que podemos hallar las constantes de cinética para cada metal.

El pH es un factor esencial en la solubilidad de metales, así como el tamaño de partícula: la mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, es por ello que la adsorción de los metales pesados está fuertemente condicionada por el pH del residuo y por tanto, también su solubilidad; tamaños de partícula pequeña proporcionan mayor área superficial favoreciendo la lixiviación.

La extracción química secuencial nos permitió predecir la movilidad de los metales, junto con otras herramientas como el Análisis de Componentes Principales y los modelos matemáticos es posible estimar los resultados de su comportamiento y efectos en el medio ambiente.

Al emplear un modelo podemos observar que ha sido posible reproducir el comportamiento de los iones metálicos en el agua. La experiencia de su utilización también nos dice que es posible predecir la evolución del comportamiento de los residuos en el tiempo y en el espacio.

El modelo aplicado, considerando el trabajo de campo puede ser aplicado no solo al transporte desde las condiciones de frontera definidas por nuestro muestreo sino complementarse y aplicarlo al transporte de contaminantes en otros sistemas de agua (escorrentías, efluentes, ríos).

Los modelos matemáticos de movilidad y transporte de contaminantes nos dan la posibilidad de su uso en la previsión de la evolución de sistemas naturales minimizando la necesidad de recursos y procesos analíticos más dispendiosos y de desarrollar tecnologías de prevención y remediación como el uso de barreras de contención de plumas de transporte de contaminantes.

3.2 PERSPECTIVAS

Se debe trabajar en la selectividad de reactivos, teniendo en cuenta la mineralogía del residuo y condiciones de la zona.

Los modelos de transporte usados ampliamente para contaminantes orgánicos o volátiles pueden perfectamente resultar adecuados para el caso de inorgánicos, es necesario investigar su aplicación.

El modelo de transporte puede incluir el fenómeno de dispersión: transporte de contaminantes a través del suelo y hacia aguas subterráneas; se espera realizar trabajos de campo posteriores para obtener valores de las variables necesarias que optimicen el modelo.

Técnicas estadísticas como el Análisis de Componentes Principales a través de la Estadística Multivariada nos muestra la posibilidad de su aplicación a la minería como la observación de valores elevados de coeficientes de correlación, podría encaminarnos para modelos de previsión y en determinado momento poder predecir el valor de una variable dado un valor determinado de otra variable.

Los mecanismos de atenuación en el transporte o difusión de contaminantes existen naturalmente pero deben hacerse investigaciones de los mismos para incrementar su capacidad de evitar la movilidad de contaminantes al ambiente.

Se puede desarrollar e implementar modelos que permitan simular fluctuaciones positivas e negativas de la concentración de los iones metálicos en el agua y en el suelo.

La movilidad y transporte de metales, se trata de un problema interesante no solo desde el punto de vista académico sino también desde el punto de vista ambiental ya que existe la posibilidad de remobilización de iones metálicos con un potencial aumento del radio de influencia de la pluma de contaminación, e industrial, por que existe la perspectiva de formas simples y económicas de recuperación de metales por lixiviación de los residuos mineros.

RECONOCIMIENTOS:

La autora agradece a la Red Desir, a la beca Alfa de la Unión Europea, a la Universidad Politécnica de Madrid y a la Universidad de Porto.

REFERENCIAS:

1. BAPTISTA C. (ca. 2000): "Contaminación de Agua y Suelos". Instituto de Investigaciones Tecnológicas de Sao Paulo. II Curso Internacional de Aspectos Geológicos de Protección Ambiental. (en línea). Consulta realizada 12-01-07.

www.unesco.org.uy/geo/campinaspdf/14contaminacion.pdf

2. BENZÉCRI J. y BASTIN CH. (1980): L'Analyse des données. 3Vol. Dunod, Paris, Francia

3. BERMOND A., VARRAULT G., SAPPIN V. Y MENCH M. (2005): "A Kinetic approach to predict soil trace metal bioavailability: Preliminary results". Plant and Soil 275: 21-29. Instituto National Agronomique, Francia. Biblioteca Universidad de Porto.

4. BURGUILLO F. (2002): "Ajuste de ecuaciones a curvas: introducción a la regresión lineal y no lineal". Facultad de Farmacia, Universidad de Salamanca, España.

5. BRUNORI C., CREMISINI C., D'ANNIBALE L., MASSANISSO P., PINTO V. Y TORRICELLI L. (2005): "Kinetic study of trace element leachability from abandoned mine polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with result from sequential extraction" Special Issue Paper. Anal Bioanal Chem (2005) 381: 1347 – 1354. Biblioteca Universidad de Porto..

6. CHYAN-LAN LIU, TA-WEI CHANG, MING-KUANG WANG, T, CHIUNG-HUI HUANG (2005): "Transport of cadmium, nickel, and zinc in Taoyuan red soil using one-dimensional convective-dispersive model". Department of Soil and Environmental Sciences, National Chung-Hsing University. Taiwan.

7. DAVID J. (2002). Statistics and data analysis in geology. 3ra Edición. Ed. Wiley, EEUU

8. DOLD B., FONTBOTE L., (2001): "A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu-Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile". Earth Sciences Department, University of Lausanne, Switzerland

9. DOLD B., Y SPANGENBERG J. (ca. 2002): "Sulfur Speciation and Stable Isotope Trends of Water-Soluble Sulfates in Mine Tailings Profiles Centre d'Analyse Minérale and Laboratoire des Isotopes Stables". Institut de Minéralogie et Géochimie, Université de Lausanne, Switzerland

10. ESPINOZA C. Y NIÑO Y. (2001): "Modelación Numérica en Ingeniería

Hidráulica y Ambiental, Métodos de diferencias finitas". (en línea). Consulta realizada 11-01-2007. www.fi.uba.ar/materias/7538/material/DIF_01.pdf

11. GISMERA J., LACAL J, DA Y SILVA P. (2004): "Study of metal fractionation in river sediments. A comparison between Kinetic and sequential extraction procedures". Environmental Pollution 127 pp 175-182. (en línea). Consulta realizada 28-10-2006. www.sciencedirect.com

12. GOIS J. (1993): Técnicas Geomatemáticas Aplicadas ao tratamento de dados de prospección sísmica de petróleos. Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Lisboa. Universidad de Porto.

13. GRUPO DE GESTION DE RECURSOS HIDRICOS (en línea). "Hidrogeoquímica" Universitat Jaume I – Castellon, Departamento de ciencias Experimentales. Consulta realizada 04-01-07. www.agua.uji.es

14. KIELY G. (1998): Environmental Management. McGraw-Hill, Singapur

15. NAAMOUN, T. (2002): "Estimation of mobility of heavy metals in tailings sediments. Institute of Applied Physics" T.U. Germany. Porporcionado por el Servicio de Documentacao - Universidade de Aveiro.

16. NIGRO N., STORTI M. (2005): "Métodos Numéricos en Fenómenos de Transporte" (en línea). <http://www.cimec.org.ar/cfd>

17. RODRIGUEZ R. Y OLDECOP L. (2006): "Propiedades Físicas, mecánicas e hidrogeológicas de los residuos minero metalúrgicos sólidos" Capitulo 1. Paper Maestría ALFA

18. SANCHEZ, L. (ca 2000): "Control de la Contaminación de las Aguas", Cap 17, II congreso internacional de aspectos geológicos de Protección ambiental, Pág. 265 paper. Departamento Ingeniería de Minas Escuela Politécnica de Universidad de Sao Paulo Brasil. (en línea). Consulta realizada 12-01-07. www.unesco.org/uy/geo/campinaspdf

19. SANCHEZ, M.I. (2003): Determinación de Metales Pesados en Suelos de Mediana del Campo (Valladolid: contenidos extraíbles, niveles fondo y de referencia. Tesis Doctorado. Biblioteca Visual Miguel de Cervantes

20. TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. (1979): "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals". Analytical Chemistry, Vol 51, No 7: 844-851. Univ de Quebec, Canada.

21. TOKALIOGLU, S., KARTAL S. Y BIROL G. (2001): "Application of a Three-Stage Sequential Extraction Procedure for the Determination of Extractable Metal Contents in Highway Soils". Erciyes University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Biblioteca Universidad de Porto.

22. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (2001): Official Soil Series Descriptions. Soil Survey Division, Natural Resources Conservation Service. Consulta realizada 10-10-06 [en línea]. "<http://www.statlab.iastate.edu/soils/osd/>" [Accessed 23 Mar 2001]

23. VAN HERCK P., VAN DER BRUGGEN B., VOGELS G., Y VANDECASTEELE C. (1999): "Application of computer modelling to predict the leaching behavior of heavy metals from MSWI fly ash and comparison with a sequential extraction method". Waste Management 20, Belgium.

24. WANTY R., Y BERGER B. (2006): "Geologic, hydrologic, and geochemical interpretations of mineral deposits as analogs for understanding transport of environmental contaminants". Journal of Geochemical Exploration 88 (2006) 162–165 U.S. Geological Survey, Denver, Colorado USA, Biblioteca Universidad de Porto.