

FRACCIÓN DE METALES SOLUBLES EN SEDIMENTOS DEL CAUCE DEL RÍO MATANZA ARGENTINA

MARTHA BARGIELA; ALICIA RENDINA; ANA GARCÍA y ALICIA F. DE IORIO

RESUMEN

Se analizó la fracción soluble de Cu, Zn y Ni en sedimentos del cauce del río Matanza en sitios teniendo en cuenta los usos de la tierra, con diferentes niveles de contaminación orgánica. Se establecieron cuatro sitios de muestreo distribuidos en cuenca media y alta. Se muestran los datos de dos campañas realizadas en otoño y en primavera, épocas con distinto caudal. Se realizó un ensayo de incubación a pH y potencial redox fijos y se determinaron las distintas especies de la fracción soluble mediante resinas de intercambio iónico según la metodología de Sims y Patrick (1978) adaptada por Iorio (1999). Los contenidos de metales totales en los sedimentos no variaron significativamente en ninguno de los sitios entre épocas de muestreo. En el cauce principal los valores de Zn y Cu (Zn: 198,9 mg/g Cu: 33,28 mg/g) fueron más importantes que en los otros sitios (entre 47,50 y 62,50 mg/g para el Zn y entre 12,59 y 20,90 mg/g para el Cu), lo que se encuentra relacionado con la contaminación del lugar. En todos los sitios hay mayores concentraciones de Zn complejo (entre 0,16 a 1,00 mg/l), aunque a excepción del arroyo Rodríguez, los porcentajes frente a los contenidos de metales totales disueltos son más importantes para el Cu y el Ni, más afines por la materia orgánica. En las nacientes del arroyo Morales es importante su constancia en el tiempo, tanto de los contenidos metálicos en los sedimentos, como de la proporción de metales complejados disueltos ya que el sitio no está afectado por contaminación metálica, encontrándose en una zona especialmente pecuaria, y cualquier influencia es filtrada por las macrófitas del arroyo.

Palabras clave. Metales pesados, especies solubles, aguas superficiales, sedimentos, resinas de intercambio.

SOLUBLE METALS FRACTION IN BED SEDIMENTS OF THE MATANZA RIVER ARGENTINA

SUMMARY

We analyzed the soluble fraction of Cu, Zn and Ni in bed sediments of the Matanza River in environments with different levels of organic contamination. Four sites of sampling on the upper and middle river basin were selected based on land uses. We show in this work the data of two campaigns, in fall and spring with different water flow. An incubation assay was performed with pH redox potential fixed during the experiment. The separation of free and complexed ions was obtained by an ionic exchange methodology used by Sims & Patrick (1978) adapted by Iorio (1999). Total metal contents in sediments did not vary significantly in the sites between samplings. In the main course the values of Zn and Cu (Zn: 198,9 mg/g Cu: 33,28 mg/g) was more important than in the other locations, which is related to the site contamination sites (Zn: between 47,50 and 62,50 mg/g Cu: between 12,59 and 20,90 mg/g). There are greater amounts of complexed Zn everywhere (between 0,16 and 1,00 mg/l) but they represent a minor percentage of total dissolved metal that for Cu and Ni, except in the Rodriguez stream. These metals have a greater affinity by the organic matter. In the head of the Moral stream the behaviour was similar in the two samplings, either by sediment metal concentration or dissolved complexed metals proportion, since the site is not affected by metallic contamination, being a cattle zone, and any influence would be filtered by the stream macrophytes.

Key words. Heavy metals, dissolved species, freshwaters, sediments, ionic exchange resin.

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos del cauce de los ríos y su agua intersticial interactúan fuertemente con el cuerpo de agua. Esto ha llevado a la incorporación en los modelos de calidad de agua de los procesos de intercambio en los sedimentos, una práctica que se encuentra en aumento (Vink, 2002; Van der Perk *et al.*, 1997; van der Berg *et al.*, 1987). Aunque los metales usualmente permanecen almacenados en suelos y sedimentos por considerables períodos de tiempo, estos compartimentos no son reservorios estáticos ni sellados y pueden producirse removilizaciones si los sitios son disturbados o las condiciones ambientales cambian (Macklin, 1992).

La especiación de los metales traza influye sobre el transporte, la toxicidad y la biodisponibilidad de éstos en ambientes acuáticos. Para el caso de metales tan tóxicos como el Cu (II) este hecho resulta importante para establecer criterios de calidad debido al efecto diferencial de los iones metálicos, ya sea libres o complejados concordando con lo expresado por Allen *et al.* (1993). Por lo tanto, para entender mejor el impacto de los metales sobre la biota es necesario determinar las formas químicas del elemento en la fase solución de los sistemas sedimento-agua (Patrick y Verloo, 1998).

El pH y el potencial redox de los sedimentos afectan la especiación de los metales en ambas fases, sólida y solución (Vink, 2002; Patrick y Verloo, 1998; Riise, 1994). Las reacciones de descomposición bacteriana son más lentas en ambientes reducidos, llegando a una descomposición incompleta de la materia orgánica. Es por eso que los complejos formados aquí son mucho más estables que en medios aeróbicos, donde el material orgánico está dividido en unidades pequeñas que disminuyen su capacidad de complejar. Por tal motivo los sistemas anaeróbicos, que contienen altas concentraciones de materia orgánica disuelta complejante, son muy importantes en la química ambiental de ciertos metales (Patrick y Pardue, 1992). Iorio (1999) encontró que los complejos orgánicos solubles de hierro y cobre de un Natracuol de la Serie General Guido aumentaron con la disminución del potencial redox.

Para separar los iones metálicos libres de los complejos orgánicos en solución es de uso común la resina catiónica Chelex 100 (Laboratorios Bio Rad), un copolímero de estireno y divinilbenceno en cuya superficie están unidos iones iminodiacetato $[\text{CH}_3\text{-N-(CH}_2\text{COO-)}_2]$. Estos grupos coordinan los

metales a través de las uniones con O y N de forma similar al ácido etilendiaminotetracético (EDTA). Su estructura hace a la resina mucho más selectiva para metales pesados y alcalinotérreos que para iones alcalinos como Na y K. La unión a través de sus uniones nitrógeno a Cu, Ni, Zn y Cd es muy importante (Herrin *et al.*, 2001; Vink, 2002). Se suele usar en combinación con resinas aniónicas del tipo AG1-X8. Estas últimas separan los metales unidos a la materia orgánica, especies que presentan carga negativa (Sims y Patrick, 1978; Iorio, 1999; Jiang y Presley, 2002).

La cuenca del río Matanza-Riachuelo es considerada la de mayor relevancia regional, dada su intensa relación con el crecimiento urbano ocurrido durante el siglo XX. Como consecuencia, registra la mayor cantidad de problemas ambientales debido al vertido de aguas residuales, con o sin tratamiento, provenientes de la industria, efluentes cloacales, desechos domésticos y contaminantes asociados al escurrimiento superficial de aguas pluviales (Malpartida, 2003; Boneto *et al.* 2001). Ocupa una superficie de 2.200 km², área en la que recorre unos 80 km antes de desaguar en el Río de la Plata. En el tramo superior el río discurre sin mayores dificultades perdiendo sus características naturales cuando ingresa a la planicie baja (Malpartida, 2003), donde se encuentran zonas de bañados e inundables.

Los contaminantes más importantes encontrados en la cuenca son materia orgánica y metales pesados (Iorio *et al.*, 2001). Existe por lo tanto la posibilidad de la formación de complejos órgano metálicos que influyan sobre la dinámica de los metales y su posible toxicidad. Por consiguiente, se hace necesario el estudio del comportamiento de estos compuestos en el sistema sedimento agua, que hasta el presente es escaso en nuestro país (Malla *et al.*, 2000; Bargiela *et al.*, 2001; Bargiela *et al.*, (2005).

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo fue analizar la fracción soluble de Cu, Zn y Ni en sedimentos del cauce del río Matanza en sitios con diferentes usos de la tierra.

MATERIALES Y MÉTODOS

En cuenca media y alta (Fig. 1), se establecieron cuatro sitios de muestreo distribuidos. Los sitios de

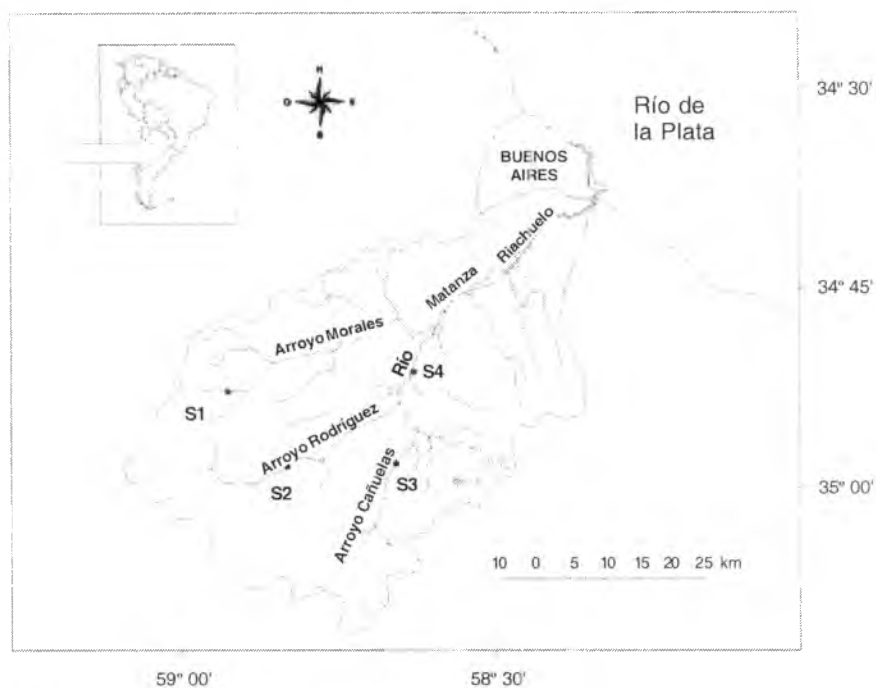


FIGURA 1. Ubicación de los sitios de muestreo.

muestreo ubicados sobre el arroyo Morales (S1) y arroyo Rodríguez (S2) representan zonas de la cuenca alta y su uso de la tierra es principalmente agropecuario, con parcelas ocupadas en gran parte con pastizales naturales de tipo herbáceo, matorrales y arbustos. También se realizan actividades intensivas, siendo importante la horticultura en el arroyo Rodríguez. El paisaje de los sitios en estudio presenta planicies suavemente onduladas con escasas cubetas. Los suelos presentes en su mayor parte corresponden a los siguientes subgrupos: Argiudol típico, Natracualf típico, Argialbol argiácuico, Natracualf mólico y Argiudol ácuico. El plano aluvial está formado por complejos. El tipo mineralógico de arcillas que se encuentran en los suelos son del tipo illita (INTA, 1997; Massobrio *et al.*, 2000).

Los otros dos sitios están ubicados sobre la cuenca media, una zona periurbana en vías de expansión y con incremento de la actividad industrial. S3 está ubicado sobre el Ao. Cañuelas y S4 sobre el curso principal del río Matanza, aguas abajo de la desembocadura del arroyo Chacón, receptor de efluentes industriales con tratamiento inadecuado. Es característico de la zona periurbana, las tierras que bordean la margen izquierda del río se utilizan clandestinamente para el depósito de desechos, funcionan hornos de ladrillos y asentamiento poblacionales que viven de estas prácticas. El paisaje de los sitios es de lomas

bajas donde se encuentran Hapludoles thaptoárgicos, y en las depresiones Natracuales típicos, Natracualfes típicos y Natralboles típicos (Morello *et al.*, 2000; Massobrio *et al.*, 2000).

Se tomaron muestras superficiales de sedimentos del cauce, durante 1999. Los datos aquí presentados son correspondientes a dos campañas, una en otoño y otra en primavera en concordancia con datos de aguas ya publicados (Bargiela, 2005). Las características generales de los sedimentos se encuentran en el Cuadro 1. Las lluvias fueron escasas en ese período y no se produjeron los días previos a cada campaña. En consecuencia, en primavera se encontraron valores de caudal por debajo del nivel base, que reforzó condiciones de salinidad especialmente en el Arroyo Morales (García *et al.*, 2005).

Para obtener el contenido de metales en los sedimentos se realizó una mineralización húmeda con HNO_3 - HClO_4 -HF según Page (1982).

La determinación de los iones metálicos solubles en agua y sus respectivas formas a pH y potenciales redox controlados se hizo según la metodología de Sims y Patrick (1978) adaptada por Iorio (1999).

Para el ensayo de incubación se prepararon suspensiones en agua bidestilada con muestras de la capa super-

CUADRO 1. Características físicas y químicas de los sedimentos de los sitios en estudio.

	Color a	Hum. %	pH	CIC meq/100g	CaCO ₃ %	Arena %	Limo %	Arcilla %	Textura b
S1	N	58,7	7,8	42,3	4,6	32,2	46,8	21,0	F
S2	Mo	52,9	7,4	28,0	5,3	33,6	46,3	20,1	F
S3	Mo	59,4	8,2	30,4	9,5	31,0	39,8	29,2	F-A
S4	N	93,1	8,5	67,3	10,7	31,0	40,1	28,9	F-A

a: N: negro; G: gris; Mo: marrón oscuro.

b: F: Franco F-A: Franco arcilloso

ficial (0-2 cm) de los sedimentos utilizándose una relación sedimento: agua 1:5. Las suspensiones se mantuvieron durante 30 días a potenciales redox fijos similares a los presentes en condiciones naturales, obtenidos en una preincubación de dos semanas. El pH se mantuvo también constante durante la incubación de acuerdo con los datos obtenidos a campo. Después de este período las suspensiones se centrifugaron a 10.000 rpm separándose el sobrenadante del residuo por decantación y posterior filtración. El filtrado se dividió en tres alícuotas, una de las cuales se acidificó para la posterior determinación de metales totales disueltos, las otras dos se utilizaron para la determinación de las especies solubles.

Se agregaron 40 ml del agua sin acidificar a un tubo de centrifuga conteniendo, 4 g de resina de intercambio catiónico Chelex 100, forma sódica (100-200 mesh). El tubo y su contenido se agitaron durante 2 horas centrifugándose luego. Igual cantidad de agua se equilibró con resina aniónica AG1-X8, forma cloruro (100-200 mesh), procediéndose de una manera similar a la mezcla de la solución con la resina catiónica.

Los contenidos de metales disueltos totales y en cada uno de los extractos obtenidos en el tratamiento con las resinas se obtuvieron por espectroscopia de absorción atómica (EAA) después de una digestión ácida. Los iones libres y los complejados se calcularon por diferencia.

También se determinó el contenido de carbono orgánico soluble (COS) en los extractos según el método de Golterman (1978), y materia orgánica en los sedimentos según Walkley y Black (1947).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los contenidos de metales totales en los sedimentos (Cuadro 2) no variaron significativamente en ninguno de los sitios entre épocas de muestreo. En

CUADRO 2. Contenidos de metales totales en mg/g de los sedimentos de los distintos sitios para las dos fechas de muestreo.

Sitio ^a	Cu	Zn	Ni
S1 A	16,60	62,50	27,34
S1 N	16,54	61,15	18,54
S2 A	12,59	51,31	16,94
S2 N	17,00	47,50	23,50
S3 A	14,36	57,97	13,85
S3 N	20,90	59,23	18,42
S4 A	31,98	198,9	20,49
S4 N	33,28	149,5	19,87

a: A: otoño N: primavera

S4 los valores de Zn y Cu en menor medida, fueron más importantes que en los otros sitios muestreados, lo que se encuentra relacionado con la contaminación del lugar ya establecida (Rendina, 2002).

El contenido total de las especies solubles de los tres metales difirió entre fechas de muestreo únicamente en el sitio 2 (Fig. 2), donde el Cu y el Ni muestran un comportamiento opuesto. En este sitio se observó también una variación en los contenidos de materia orgánica sedimentaria bastante importante entre las dos fechas, no variando de igual manera la cantidad de COS (Cuadro 3). Es de esperar que la solubilidad del Cu en los momentos de mayor contenido sedimentario disminuya por la elevada afinidad de

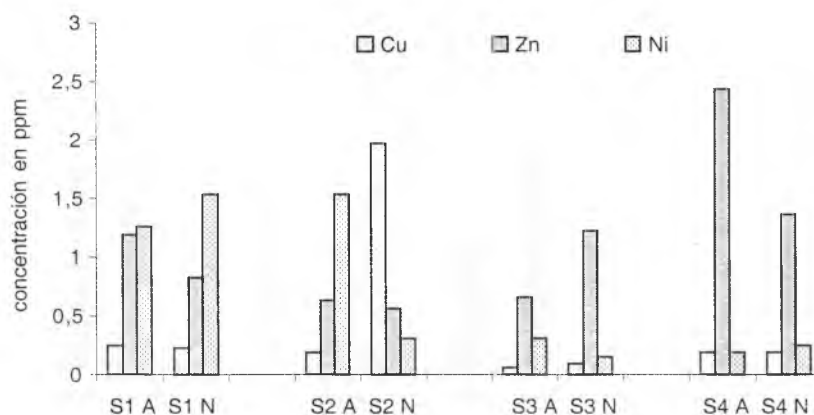


FIGURA 2. Contenidos de Cu, Zn y Ni solubles en agua (mg/l) en los distintos sitios para las dos fechas de muestreo.

CUADRO 3. Contenidos de materia orgánica de los sedimentos y de carbono orgánico disuelto en los extractos acuosos en las diferentes fechas de muestreo.

	Otoño (A)		Primavera (N)	
	Morg (%)	COS (mg/l)	Morg (%)	COS (mg/l)
S1	1,67	5,4	0,86	1,58
S2	2,76	2,7	0,72	2,96
S3	3,3	33,46	2,5	0,79
S4	6,0	43,26	6,4	27,39

este metal hacia la materia orgánica de mayor peso molecular. Este tipo de material es el predominante en el lugar debido a la migración en profundidad de los ácidos fúlvicos (Bargiela e Iorio, 2005). La diferencia en el comportamiento de la materia orgánica entre las dos fechas de muestreo mostraría una variación en su naturaleza, relacionada con la diferencia de sedimentación. Este último proceso podría ser producto de las variaciones del caudal observadas entre las dos fechas (García *et al.* 2005).

En cuanto al contenido de metales solubles complejados con la materia orgánica se encontraron en

todos los sitios mayores concentraciones de Zn complejado (Cuadro 4). Los porcentajes frente a los contenidos de metales totales disueltos son más importantes para el Cu y el Ni en todos los sitios salvo en el sitio 2. Tanto el Cu como el Ni son más afines por la materia orgánica. (Fig. 3) (Rashid, 1985). El hecho de que estos dos metales se encuentren me-

CUADRO 4. Contenidos de metales solubles complejados con la materia orgánica en mg/l de los distintos sitios para las dos fechas de muestreo.

Sitio ^a	Cu	Zn	Ni
S1 A	0.2	0.34	0.05
S1 N	0.13	0.16	0.09
S2 A	0.06	0.5	0.09
S2 N	0.25	0.25	0.05
S3 A	0.06	0.3	0.05
S3 N	0.03	0.66	0.15
S4 A	0.19	0.32	0.19
S4 N	0.15	1.00	0.06

a: A: otoño N: primavera

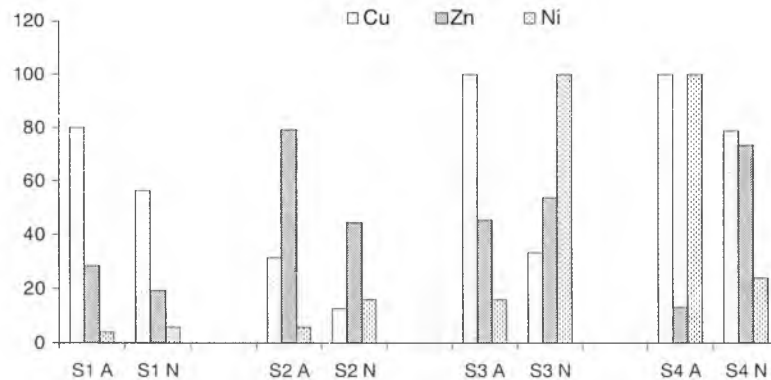


FIGURA 3. Porcentajes de Cu, Zn y Ni solubles complejados con la materia orgánica en los diferentes sitios en las dos fechas de muestreo.

nos complejados que el Zn en S2 podría explicarse por una mayor influencia de la fase química unida a los óxidos de Fe y Mn en el control de la solubilidad, que originaría iones Cu y Ni libres o contenidos elevados de Zn, dada la importancia de esa fase en la especiación de este último metal (Rendina, 2002). El Zn podría entonces competir por los sitios de mayor afinidad en la materia orgánica que se solubiliza en el proceso resultando entonces un efecto másico (Iorio, 1999).

En el sitio 4 se encontró, una mezcla de materia orgánica producto de la sedimentación *in situ*, que conjuntamente con la anoxia en el sistema, puede modificar afinidades por los metales (Bargiela *et al.*, 2004). El contenido de sulfuros volatilizables por ácidos es muy importante en este sitio; estos dos factores generan que la cantidad de metales solubles sea baja pese a que se haya disuelto una importante cantidad de carbono orgánico (Rendina, 2002).

En el caso del Sitio 1 es importante su constancia en el tiempo, tanto de los contenidos metálicos en los sedimentos, como de la proporción de metales complejados disueltos. Por un lado, el sitio no está afectado por contaminación metálica, encontrándose en una zona especialmente pecuaria y, por otro, cualquier influencia es filtrada por las macrofitas del arroyo (Iorio *et al.*, 2005).

En S3 el cauce del arroyo sufrió modificaciones por la construcción de la autopista a Cañuelas entre los muestreos, lo que puede haber influido en las variaciones de las especies de los metales solubles.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto UBACyT G033 (convocatoria 2004-2007)

Se agradece la subvención otorgada por la ANPCYT en el marco del Programa de Modernización Tecnológica Contrato préstamo BID 1201/OC-AR.

BIBLIOGRAFÍA

- ALLEN, H.E. 1993. The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards. The Science of the Total Environment. Supplement 1993 23-45. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- BARGIELA, M.; A. RENDINA; L. CABRERIZO y A.F. DE IORIO. 2001 Influencia del vertido de un establecimiento de ganadería intensiva sobre las especies solubles de Fe y Cu en el Ao. Morales, tributario del río Matanza (Prov. de Buenos Aires, Argentina). Seminario Taller Internacional. Un Enfoque Integrado para la Gestión Sustentable del Agua. Experiencias de Cooperación. Buenos Aires, Argentina.

- BARGIELA, M.; A.F. DE IORIO; A. RENDINA y N. ZARATE. 2004 Estudio espectroscópico de la materia orgánica en sedimentos del cauce del Río Matanza. XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Paraná. Argentina
- BARGIELA, M.; A. RENDINA y A.F. DE IORIO. 2005 Especiación de metales por resinas de intercambio en aguas superficiales de la cuenca del río Matanza, Buenos Aires. *Rev. Facultad de Agronomía* 25(1): 21-30.
- BARGIELA, M. y A.F. DE IORIO. 2005. Espectros IR de sustancias húmicas de sedimentos del cauce de los arroyos Rodríguez y Cañuelas (Buenos Aires, Argentina). Jornadas Nacionales Materia Orgánica y Sustancias Húmicas del Suelo. Conocimiento Productividad y Ambiente. Bahía Blanca. Argentina
- GARCÍA, A.R. y A.F. DE IORIO. 2005 Incidencia de la descarga de efluentes de un feedlot en la calidad de agua del arroyo Morales. *Rev. Facultad de Agronomía*. En prensa.
- GOLTERMAN, H.; R. CLYMO and M. OHNDTAD. 1978. Methods for the physical and chemical examination of freshwaters. Blackwell Sci. Publ. Oxford, 166 pp.
- HERRIN, R.T.; A. ANDREN and D.E. ARMSTRONG. 2001. Determination of silver speciation in natural waters. I Laboratory tests of Chelex-100 chelating resin as a competing ligand. *Environ. Sci. Technol.* 35 1953-1958.
- INTA. 1997. Cartas de Suelos de la República Argentina Hoja 3560-18 Gral. Las Heras, Pcia. de Buenos Aires.
- IORIO, A.F. DE. 1999. Distribución y dinámica de las formas químicas de cobre en relación con el hierro y el manganeso, en un Natracuol de la Pampa Deprimida *M. Sci. Thesis in Soil Sciences*, EPG Dr Alberto Soriano, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires, 150p.
- IORIO, A.F. DE; L. DE CABO; A. GARCÍA; S. ARREGHINI; A. MAGDALENO; M. BARGIELA; M. BARROS; A. RENDINA y J. MORETÓN. 2005. Impacto de un 'feed lot' sobre un arroyo de bajo caudal (Arroyo Morales, Buenos Aires, Argentina). XX Congreso Nacional del Agua. Mendoza. Argentina.
- JIANG, K.T. and B.J. PRESLEY. 2002 Preservation and determination of trace metal partitioning in river water by a two-column ion exchange method. *Analytical Chemistry* 74 (18). 4716-4724.
- MACKLIN, M. 1992. Metal pollution of soils and sediments: a geographical perspective. *In: Managing the human impact on the natural environment: patterns and processes* Newson, M.D. (ed) Belhaven Press, London.
- MALLA, M.E.; M.B. ÁLVAREZ y D. BATISTONI. 2000. Estudio de la especiación de metales en medioambientes acuáticos empleando la resina quelante Lewatt 207. XXIII Congreso Argentino de Química, Corrientes, Argentina.
- MALPARTIDA, A.R. 2003. La cuenca del río Matanza-Riachuelo. Revisión de antecedentes de recursos naturales, compuestos xenobióticos y otros polutantes de la cuenca. *Multimedios Ambiente Ecológico*. 144pp.
- MASSOBRIO, M.; M. CASTIGLIONI; C. CHAGAS; O. SANTANATOGLIA; A. BUJAN; M. YÁNEZ y B. MARCHETTI. 2000. Estimación del riesgo de degradación física y química en una subcuenca del río Matanza-Riachuelo. Argentina. II Conferencia de la organización internacional de la conservación del suelo. Buenos Aires. Vol I, página 83.
- MORELLO, J.; G.D. BUZAI; G.A. BAXENDAL; S.A. MATTEUCCI; A.F. RODRÍGUEZ; A.R. GODAGNONE y R.R. CASAS. 2000. Urbanización y consumo de tierra fértil. *Ciencia Hoy* 10(55) (Febrero/Marzo).
- PATRICK, W.H. Jr. and J.H. PARDUE. 1992. Redox and pH conditions affecting solubility and mobility of copper in wetlands, *Proceeding of the Bioavailability and Toxicity of Copper Workshop*, Gainesville, Fl., pp 49-71.
- PATRICK, W.H. Jr. and M. VERLOO. 1998. Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediment as affected by pH and redox conditions. *Wat. Sci. Tech.* 37. (6-7) : 165-172.
- RASHID, M.A. 1985. Geochemistry of marine humic compounds. New York: Springer-Verlag. 300 pp.
- RENDINA, A. 2002. Distribución geoquímica de metales pesados en sedimentos del río Matanza y principales arroyos afluentes. *M. Sci. Thesis in Soil Sciences*, EPG Ing. Agr. Alberto Soriano, Facultad de Agronomía, Universidad de Buenos Aires. 143 pp.
- RIISE, G.; B. SALBU; R. VOGT; S.B. RANNEKIEV and T.C. MYKKELBOST. 1994. Mobility of humic substances, major and minor elements in lake Skjervatjern and its catchment area, *Environ. Int.*, 20(3), 287-298.
- SIMS, J.L. and W.H. Jr PATRICK. 1978. The distribution of micronutrients cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Science Society of America Proceedings* 42:258-262.
- VAN DE BERG, C.M.G.; A.G.A. MERKS and E.K. DUURSMA. 1987. Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 24: 351-368.
- VAN DER PERK, M. and P.F.M VAN GAANS. 1997. Variation in composition of stream bed sediments in a small watercourse. *Water Air and Soil Pollution* 96: 107-131
- VINK, J.P. 2002. Measurement of heavy metal speciation over redox gradients in natural water-sediment interfaces and implications for uptake by benthic organisms.
- WALKLEY, A. 1947 A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. *Soil Science* 63: 251-263.