

## FIJACION Y MOVILIDAD DE CADMIO Y ZINC EN TRES TIPOS DE SUELOS ACIDOS DE GALICIA, ESPAÑA.

J Estévez, M L Andrade, P Marcet, M J Montero.

Departamento de Biología Vegetal y Ciencia del Suelos. Facultad de Ciencias. Universidad de Vigo. Campus As Lagoas. 36200. Vigo. España.

Recibido 3 de enero de 2000, aceptado 27 de abril de 2000.

### RETENTION AND MOBILITY OF CADMIUM AND ZINC IN THREE ACID SOILS OF GALICIA, SPAIN.

The retention and mobility of Cd and Zn were studied in three acid soils of Galicia, Spain. Soils were treated with 500 mg kg<sup>-1</sup> of cadmium, 1000 mg kg<sup>-1</sup> of zinc and a mixture of both elements. Total contents of both metals were determined by acid digestion using a microwave oven, and their available contents by NH<sub>4</sub>COO CH<sub>3</sub> extraction. Significant differences were found in all the three soils. Stronger retention was found in the soil with higher organic matter contents, finer texture, more effective cationic exchange capacity, and lower percentage of Al saturation. Zn mobility was greater than Cd mobility in all three soils. High concentrations of one of the metal favours mobility and inhibits the retention of the other.

**Key words:** soil, cadmiun, zinc, mobility, bioavailability, adsorption.

**Palabras claves:** suelo, cadmio, zinc, movilidad, biodisponibilidad, adsorción.

### INTRODUCCION

Los estudios sobre contaminación del medio ambiente por metales pesados son de gran importancia debido a la toxicidad y el peligro que estos elementos suponen para la vida humana y los ecosistemas. El cadmio y el zinc llegan al medio ambiente a través del suelo como resultado de actividades antrópicas o procedentes de los procesos de formación de suelos desarrollados sobre materiales que los contengan.

Las fuentes antrópicas incluyen aportes procedentes de las actividades industriales que contribuyen tanto a deposiciones atmosféricas como terrestres, de la minería, de la aplicación de residuos y lodos residuales urbanos e industriales y de fertilizantes.

La falta de control en las actividades mineras y en sus escombreras y efluentes, y la manufacturación y deposición de metales, o de materiales que los contienen, pueden conducir a la contaminación medioambiental.

Tanto el Cd como el Zn son elementos móviles y pueden concentrarse y desplazarse a lo largo de la cadena trófica y llegar al hombre.

Por este motivo es importante cono-

cer los niveles de metales pesados en los suelos y su bioasimilabilidad para prevenir la contaminación, ya que el destino de estos elementos depende, en buena parte, de su retención y movilidad en el suelo (Ewers 1991, Mench, Martin 1991).

Las propiedades y componentes de los suelos juegan un importante papel, sobre todo el contenido de arcilla coloidal y de materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico, que son esenciales en la dinámica de los metales pesados (Reddy, Perkins 1974).

El objetivo de este trabajo es evaluar la retención y movilidad del Cd y el Zn en diversos suelos, cuando son aplicados en la capa superficial de los mismos, y los efectos sinérgicos o antagónicos que pueden producirse cuando se añaden conjuntamente.

### MATERIALES Y METODOS

#### Material

En la experiencia se utilizaron tres suelos procedentes de la provincia de Pontevedra (España): Suelo 1 (S1): Umbric Udifluent, desarrollado sobre coluvios de granito, Suelo 2 (S2): Umbric Udorthent, desarrollado sobre granito, Suelo 3 (S3): Umbric Haplumbrept, desarrollado sobre sedimentos arcillosos.

### Diseño experimental

Se muestrearon los horizontes superficiales y en el laboratorio se secaron al aire y tamizaron por malla de 2 mm de luz. Se introdujeron en cilindros de PVC de 40 x 11 cm (Figura 1), cerrados en su parte inferior con tela de lino y se les aplicaron los siguientes tratamientos: Tratamiento 1: 500 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, Tratamiento 2: 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, Tratamiento 3: mezcla de 500 mg kg<sup>-1</sup> de Cd y 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Zn.

El Cd y Zn fueron añadidos en disoluciones 0,5 M de CdCl<sub>2</sub> y ZnCl<sub>2</sub>, respectivamente. Se evitó el uso de fosfatos, nitratos, o cualquier otra forma química que pudiera interferir en la retención o movilidad de los metales (El Kherwaby, Sanders 1984, Eriksson 1990). La aplicación de las diferentes cantidades de cada metal se llevó a cabo en varias etapas a lo largo de un periodo de tres meses. Durante este tiempo los suelos se regaron con agua destilada, para mantenerlos a capacidad de campo. En este periodo, el aporte de Cd y Zn se realizó mediante dosis de 45 ml de disolución que se introdujeron en la columna de suelo a una velocidad de 5 ml min<sup>-1</sup>, intentando simular un vertido contaminante. Transcurrido ese tiempo se retiró el suelo de los cilindros y se dividió en 3

secciones de igual longitud (superior, media e inferior). Las muestras procedentes de cada sección se guardaron en recipientes de polietileno. En los tres casos se realizó la comparación con un control. De cada tratamiento y tipo de suelo se han efectuado tres réplicas.

### Metodología Analítica

El pH del suelo se midió en agua, usando una relación suelo/agua 1:1, con un periodo de equilibrio de 10 minutos, y en una disolución de KCl 1 mol dm<sup>-3</sup> en una relación suelo /disolución 1:2,5 tras un periodo de 2 horas (Guitián, Carballas 1976). El potencial redox se midió en el campo por potenciometría con electrodo de platino. El análisis textural se realizó tras ataque con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl, separando las fracciones mayores de 50 µm por medio de tamices y las fracciones más finas mediante el método de la pipeta Robinson (Guitián, Carballas 1976). Se efectuaron las determinaciones de la densidad según se indica en Blake y Hartge (1986) y de la porosidad según Danielson y Sutherland (1986). El contenido total de materia orgánica se analizó por el método de Walkley y Black (1934). La cantidad de P disponible se determinó por extracción por el procedimiento Bray II (Bray, Kurtz 1945) y el P se analizó en los extractos por el método colorimétrico de Murphy y Riley (1962), modificado por Alexander y Robertson (1968). El nitrógeno total se determinó mediante el método Kjeldahl, modificado por Guitián y Carballas (1976), la capacidad de intercambio catiónico por desplazamiento con NH<sub>4</sub>COO CH<sub>3</sub>, (Guitián, Carballas 1976) y las bases de cambio según el procedimiento propuesto por Peech *et al.* (1947).

El contenido total de Zn y Cd se determinó mediante digestión ácida en horno de microondas con una mezcla de ácido nítrico, clorhídrico y fluorhídrico y el asimilable se extrajo con Sol. NH<sub>4</sub>COO CH<sub>3</sub> a pH 7, tras agitación de una suspensión 1:10 de suelo/Sol. NH<sub>4</sub>COO CH<sub>3</sub>, durante 7 horas.

El análisis de los cationes de cambio se realizó por fotometría de llama (K y Na), o espectrofotometría de absorción (Ca, Mg, Al), al igual que el Cd y Zn. Todos los resultados son la media de las tres repeticiones. Los datos obtenidos de las determinaciones anteriormente descritas fueron tratados con el programa estadístico SPSS 8.0 para Windows. Se efectuaron análisis de varianza y regresión.

### RESULTADOS Y DISCUSION

Los horizontes superficiales de los suelos seleccionados presentaron diferencias texturales, de porosidad, de capacidad de in-

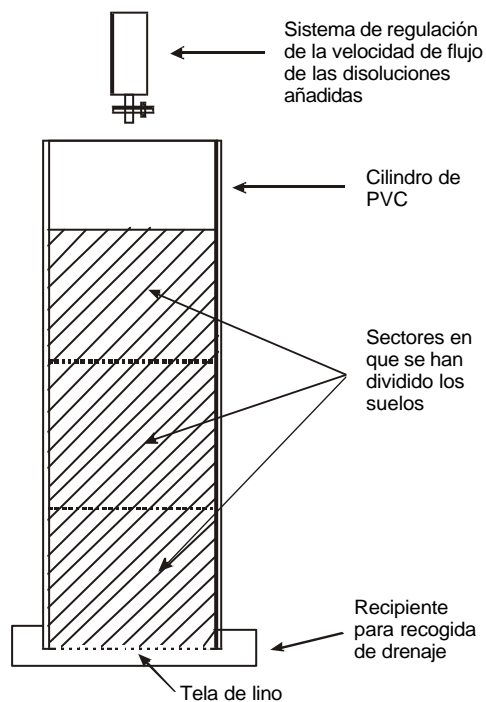


Figura 1. Esquema del dispositivo utilizado en el experimento.

Figure 1. Schematic representation of the apparatus used for the experiment

tercambio catiónico efectiva y en el contenido de materia orgánica (Tabla 1). Ello les confiere diferente potencial de adsorción y fijación de los aportes recibidos (Titova *et al* 1996). Lo más destacable es el contenido, muy superior, de materia orgánica en el suelo S3 que es casi cuatro veces más elevado que en S1 y S2, lo cual indica mayor capacidad de adsorción y complejación para los, casi iguales, valores de pH de estos suelos. La capacidad de intercambio catiónico, sobre todo la suma de bases de cambio, fue prácticamente el doble en S3 que en S2 y S1, lo que permite suponer que en el primero de ellos el Zn y el Cd serán más fácilmente adsorbidos que en los dos restantes.

#### Tratamiento con 500 mg kg<sup>-1</sup> de Cd.

El suelo S1 fue en el cual el Cd se fijó con menor intensidad y en menor cantidad. Se desplazó y repartió casi de modo uniforme

a lo largo de la profundidad estudiada. De la cantidad añadida se perdió por drenaje un 31,22%.

El Cd asimilable representó un porcentaje muy elevado del contenido total agregado, aproximadamente la mitad en cada uno de los sectores del horizonte (55,68, 55,72 y 57,30% respectivamente de arriba abajo, Figura 2 a).

El suelo S2 mostró un comportamiento intermedio entre el S1 y el S3 frente a la fijación de este elemento. Aunque el Cd presentó mayor movilidad, se fijó más intensamente que en el suelo S1. Ello quedó demostrado por los contenidos asimilables en los sectores en los que se ha dividido el horizonte. Estos representan un 34,73; 53,98 y 44,38% del contenido total, respectivamente, a medida que se desciende desde la zona superficial.

Esta mayor fijación del Cd queda resaltada con la ausencia de pérdidas por

Tabla 1. Características físico-químicas de los suelos estudiados.

Table 1. Physico chemical characteristics of the studied soils.

	Suelo			
	S1	S2	S3	
Materia orgánica (mg kg <sup>-1</sup> )	29,7	32,9	111,2	
N (mg kg <sup>-1</sup> )	0,8	1,3	4,5	
P (mg kg <sup>-1</sup> )	16,88	23,66	20,89	
Bases de cambio (cmol kg <sup>-1</sup> )	Ca	0,207	0,378	0,302
	K	0,052	0,084	0,028
	Mg	0,048	0,066	0,029
	Na	0,066	0,073	0,039
	Al	0,352	0,410	0,727
	Suma de Bases	0,373	0,601	0,398
	Al (%)	48,51	40,59	64,55
Análisis granulométrico (%)	Arena Gruesa <2000 μm	57,14	32,81	20,58
	Arena Fina <500 μm	17,89	31,23	26,24
	Limo Grueso <50 μm	14,14	20,99	31,85
	Arcilla <2 μm	10,83	14,97	21,33
Textura	Franco Arenosa	Franco Arenosa	Franco	
PH en H <sub>2</sub> O	4,78	4,83	4,71	
PH en KCl	4,41	4,41	4,39	
Eh (mV)	352	354	355	
Densidad aparente (Mg m <sup>3</sup> )	1,37	1,11	0,75	
Densidad real (Mg m <sup>3</sup> )	2,47	2,41	2,18	
Porosidad (%)	44,4	53,9	65,7	
Cap. retención agua (ml kg <sup>-1</sup> )	292	440	701	

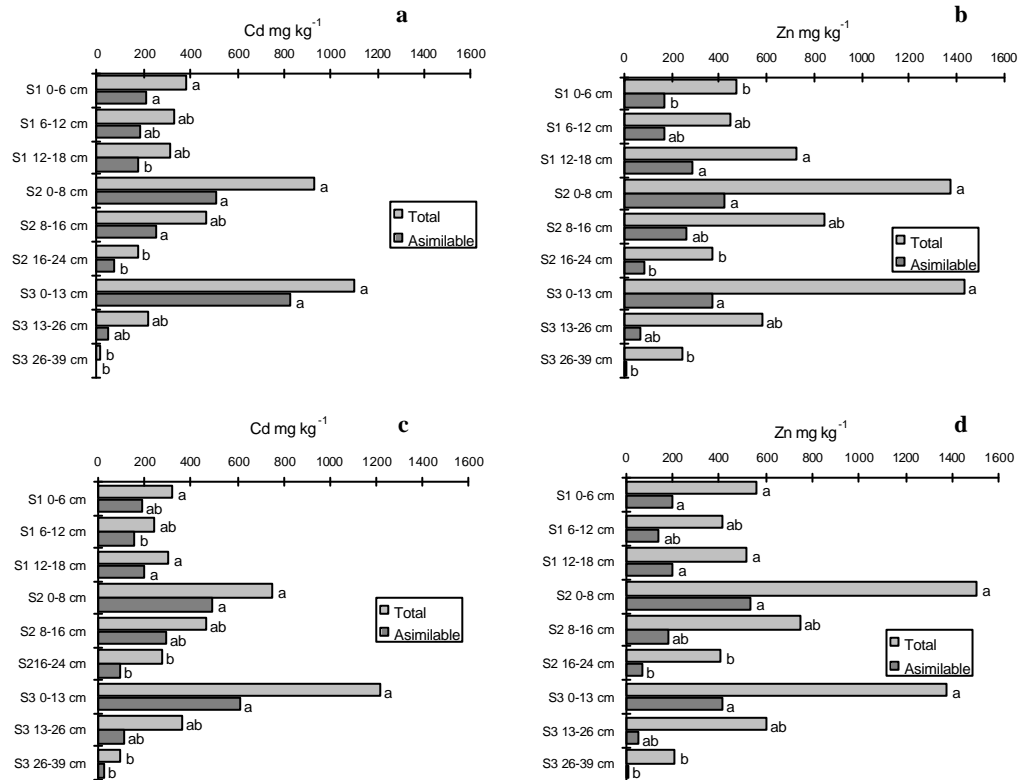
lixiviación, ya que todo el Cd añadido fue fijado por el suelo. La mayor adsorción tuvo lugar en la zona superficial, lo que, junto con la disminución del porcentaje de Cd en forma asimilable al descender en profundidad, confirma la mayor retención por este suelo.

En S3 se adsorbió prácticamente todo el Cd y esta retención se produjo mayoritariamente en la capa superficial, conteniendo ésta cinco veces más Cd que la inmediatamente inferior y casi sesenta veces más que la profunda. Estos resultados coinciden con los de diversos trabajos en los que ha sido demostrada la tendencia del Cd a adsorberse, aunque débilmente, en la zona superficial (Bogacz *et al.* 1991, Giusquiani *et al.* 1992,

Yaron *et al.* 1996) siempre que las propiedades del suelo favorezcan esta retención, sobre todo el contenido de materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico (Laskowsky, Berg 1993, Alloway 1995, Novotny 1995).

La fijación fue más intensa a mayor profundidad. Así en la zona superficial (Figura 2 a) el 75% del Cd estaba en forma disponible, y en los sectores inferiores solamente un 24,4 y un 14,02%, respectivamente.

Esta tendencia ha sido ya citada en diversos trabajos que indican que el Cd débilmente fijado se desplaza en profundidad por lixiviación (Boekhold 1992) pero que la capacidad de retención de agua del suelo puede evitar las pérdidas por drenaje, quedando fi-



Para cada suelo, letras diferentes indican diferencias significativas ( $P < 0,05$ ) en los contenidos totales o asimilables de Cd y Zn, en las distintas profundidades.

Figura 2. Contenidos totales y asimilables de a) Cd, luego del agregado de 500 mg kg<sup>-1</sup> de Cd, b) Zn, luego del agregado de 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, c) Cd, luego del agregado de 500 mg kg<sup>-1</sup> de Cd y 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Zn, y d) Zn, luego del agregado 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Zinc y 500 mg kg<sup>-1</sup> de Cd.

Figure 2. Contents of total and assimilable a) Cd after treatment with 500 mg kg<sup>-1</sup> of Cd, b) Zn after treatment with 1000 mg kg<sup>-1</sup> of Zn, c) Cd after treatment with 500 mg kg<sup>-1</sup> of Cd and 1000 mg kg<sup>-1</sup> of Zn, and d) Zn after treatment with 1000 mg kg<sup>-1</sup> of Zn and 500 mg kg<sup>-1</sup> of Cd.

jado por el complejo adsorbente (Bruemmer *et al.* 1986, Fraters, Beurden 1993, Nielsen *et al.*, 1994).

#### **Tratamiento con 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Zn.**

Al suelo S1 no se adsorbió más que el 35% de los 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Zn añadidos, perdiéndose el resto por drenaje. La zona inferior fue la que retuvo mayor cantidad de Zn, tanto total como disponible y en ella fue también superior la fracción del Zn en forma asimilable; disminuyendo esta proporción en las capas superficiales (un 39,8; 38 y 36% de abajo a arriba respectivamente), lo cual demuestra migración en profundidad (Figura 2b).

Todo ello está en concordancia con las características de este suelo, con textura más gruesa, contenido de materia orgánica, capacidades de intercambio catiónico y de retención de agua muy inferiores a las de los otros dos.

En el suelo S2 el contenido y la distribución en profundidad del Zn aportado, mostró claras diferencias con el S1. Solamente se perdió por drenaje un 13,53% del cinc añadido, con lo cual queda confirmado mayor poder de fijación. La retención fue más elevada en el sector superficial ya que en la zona media se fijó alrededor de la mitad que en superficie y en la más profunda aproximadamente una cuarta parte. Además, los contenidos disponibles en las diferentes profundidades representaron el 31; 31,5 y 22,6% de arriba abajo respectivamente, de la cantidad total, lo cual indica una fijación más intensa que en el suelo S1 (Figura 2b).

En S3 se vuelve a mostrar la adsorción en la capa superficial, aunque debido a su mayor porosidad perdió por drenaje un 24,63% del Zn añadido. Este, al ser aportado en cantidad tan elevada, permanece en la solución del suelo por haber saturado la capacidad de retención del complejo adsorbente (Figura 2b).

La capa intermedia contuvo aproximadamente la mitad de Zn que la superior, y ésta fue aproximadamente seis veces mayor que en la inferior. Además, la distribución entre contenido total y disponible en cada uno de los sectores, mostró el elevado poder de fijación de este suelo. Desde la zona superficial a la inferior, los contenidos de Zn asimilable

representan un 25,71, 11,43 y 4,2% respectivamente del contenido total. Ello indica la mayor capacidad adsorbente de este suelo y la influencia del contenido de materia orgánica en la fracción asimilable (Fagbami *et al.* 1995).

#### **Tratamiento Conjunto con 500 mg kg<sup>-1</sup> de Cd y 1000 mg kg<sup>-1</sup> de Zn.**

Los resultados obtenidos muestran diferencias apreciables en la capacidad de fijación de Cd y Zn por los suelos respecto a los dos tratamientos previos.

El suelo S1 sigue presentando el menor poder de retención pero, en este caso, aún menor que cuando se le añadieron idénticas dosis de Cd sin la presencia de Zn. Las pérdidas por lixiviación llegan al 41,6% del Cd añadido. El Zn también se movilizó en una proporción mucho más alta, perdiéndose un 75,25%. Así pues se aprecia que el Zn es más móvil que el Cd, tal y como indican Matos *et al.* (1996).

Por ello, y con estas dosis, existirían riesgos de movimiento descendente hacia las capas freáticas si se produjera la deposición de cantidades elevadas de estos metales en este suelo.

La fracción asimilable de Cd fue desde la superficie hacia abajo un 58,47, 64,70 y 65,75% respectivamente, del contenido total (Figura 2 c), siendo bastante más elevada, sobre todo en la zona superficial y en la más profunda, que en el caso del tratamiento 1 (Figura 2 a). Ello confirma la mayor movilidad influida por la presencia del Zn, tal como indican Kabata-Pendias y Pendias (1992). Para el Zn, con este tratamiento (Figura 2 d), se observó una mayor fijación en la zona superficial que en el caso del tratamiento 2. La proporción de Zn en forma asimilable fue similar a la existente cuando fue tratado únicamente con este metal (Fig. 2 b). Esto, junto con las mencionadas pérdidas por lixiviación, que suponen un 20% más que en el tratamiento individual, confirman la mayor movilidad del Zn causada por la presencia del Cd. Ello pone de manifiesto un efecto sinérgico entre Zn y Cd en la disponibilidad de ambos elementos cuando son aportados en cantidades importantes. Efectos análogos han sido señalados en diversos trabajos (Page *et al.* 1987, Alloway

1995).

La migración en profundidad está confirmada por el mayor contenido en el sector inferior del horizonte y por la proporción asimilable, en esta zona, mayor que en las dos restantes. Por tanto, la adición de cantidades elevadas de Zn y Cd en este suelo favorece la movilidad y asimilabilidad de ambos elementos.

El suelo S2 mostró de nuevo mayor poder de fijación que el S1, ya que es retenido todo el Cd aportado con este tratamiento (Figura 2 c), al igual que ocurrió cuando se aportó solamente este elemento en igual dosis. Sin embargo, se pierde por lixiviación un 11,4% de Zn frente al 13,53% perdido con el tratamiento 2 (Figuras 2 b y d).

La distribución en profundidad mostró una adsorción y retención preferente en las capas subsuperficiales. Así, en superficie y con este tratamiento (Figura 2 d), el suelo contiene 176,5 mg kg<sup>-1</sup> de Cd menos que en el tratamiento 1; la capa intermedia presentó prácticamente igual concentración y la zona inferior un contenido que superó en 101 mg kg<sup>-1</sup> al de este suelo tratado únicamente con Cd. Ello indica mayor movilidad de este metal hacia la zona inferior, al ser aportado conjuntamente con Zn.

Con este tratamiento, en este suelo y en las capas superficiales, la proporción del Cd en forma asimilable representó un 65,9 y un 63,08% respectivamente de arriba abajo del contenido total. Esta proporción fue superior a cuando se aportó sin Zn. En la capa inferior la fracción asimilable disminuyó un 10% con respecto al tratamiento 1.

En este suelo el contenido de Zn asimilable fue mayor que cuando fue incorporado sin estar presente el Cd. Se produce una mayor movilidad, favorecida por la presencia del otro metal. Ello indica un efecto sinérgico entre ambos elementos, tanto colaborando a una débil adsorción, como contribuyendo a la movilidad en profundidad (Kabata-Pendias, Pendias 1992). Esta acción conjunta favorece la retención por el complejo adsorbente y se reducen las pérdidas por lixiviación.

La fijación del Zn quedó reflejada en el hecho de que la proporción en forma disponible es menor en cualquiera de las profundidades estudiadas, sobre todo en la sección in-

ferior.

El suelo S3 mostró de nuevo su mayor poder de fijación con este tratamiento. El Cd añadido es adsorbido completamente y se perdió un 27,11% de Zn por lixiviación. Sin embargo cuando este suelo fue tratado con la misma cantidad de Zn, pero sin Cd, la pérdida por drenaje fue de un 24,63%. Ello indica que la presencia de ambos metales favorece, al menos, la movilidad del Zn.

En este caso, la distribución en profundidad mostró, una vez más, una fijación preferente de ambos metales en la capa superficial (Figuras 2 c y d), tal y como indican West (1981); Haan *et al.* (1985); Bogacz *et al.* (1991) y Bogacz (1993).

El Cd es adsorbido en el suelo S3 y con este tratamiento en mayor cantidad en cualquiera de las profundidades que cuando fue aportado sin añadir Zn. Sin embargo, la adición conjunta de ambos elementos hizo que la movilidad fuera también mayor, ya que se produjo un reparto más uniforme a largo de todo el perfil. Asimismo aumentó la fracción asimilable frente al contenido total.

Por ello, a pesar de que en la zona superficial en el suelo tratado únicamente con Cd la fracción disponible era mayor, su movilidad no se vio favorecida, por lo cual el Cd estará fijado, aunque débilmente, en el complejo adsorbente del suelo. La presencia de Zn contribuyó a movilizar el Cd, ya que los suelos presentan una adsorción preferente por el primero de ellos (Mullins *et al.* 1986, Oliver *et al.* 1994).

El Zn también se fijó en la capa superficial, aunque la fracción asimilable fue mayor en este suelo en el caso del tratamiento 2 (Figura 2 c). Los contenidos totales en las diferentes secciones en que se dividió el horizonte fueron prácticamente idénticos para ambos tratamientos. Las diferencias, pequeñas, se debieron a mayores pérdidas por lixiviación en el caso del tratamiento 3. La proporción de Zn asimilable, en las dos profundidades inferiores (Figura 2 d), fue mucho menor que en el caso de su adición sin presencia de Cd, lo que confirmó que, a pesar del efecto sinérgico que favorece la movilidad, el suelo adsorbe y retiene al Zn con mayor intensidad en cualquiera de las profundidades. Ello se debe a la mayor afinidad del complejo

adsorbente por el Zn y probablemente también a que los complejos de Zn con la materia orgánica son más insolubles que los de Cd tal y como señalan Giusquiani *et al.* (1992) y Bityukova (1994).

El aporte conjunto de Zn y Cd en este suelo, que es el de mayor poder de adsorción, muestra los efectos sinérgicos entre ambos elementos en la movilidad de los dos metales en profundidad, y también sinérgicos sobre la adsorción, lábil para el Cd y más intensa para el Zn, por los componentes del suelo.

### CONCLUSIONES

La fijación de Cd y Zn es mayor en los suelos con más elevados contenidos de materia orgánica, textura más fina, mayor capacidad de intercambio catiónico efectiva y menor saturación de aluminio intercambiable.

El Zn es más móvil que el Cd en todos los suelos estudiados.

La adición conjunta de Cd y Zn mostró efectos sinérgicos entre ambos metales. Elevadas concentraciones de uno de ellos favorecen la movilidad e inhiben la retención del otro.

### REFERENCIAS

- Alexander TG, Robertson JA. 1968. Ascorbic acid as a reductant for total phosphorus determination of plant available micronutrients in soils. *Can. J. Soil Sci.*, 48: 217-218.
- Alloway BJ. 1995. Cadmium. In: Alloway BJ (Ed) *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional. London. pp 122-151.
- Bityukova L. 1994. Heavy metals in the soils of Tallinn (Estonia) and its suburbs. *Geomicrobiology Journal*. 11: 285-298.
- Blake GR, Hartge KH. 1986. Particle density. In: Klute A (Ed) *Methods of soil Analysis*. Part I. Agronomy, N° 9. American Society of Agronomy. Madison. Wisconsin. pp 377-382.
- Boekhold S. 1992. Field scale behaviour of Cd in soil. CIP. Gegevens Koninklijke Bibliotheek. Den Haag. Netherlands.
- Bogacz W. 1993. Influence of soil properties on the distribution of Zn in Polish Soils. *Geomicrobiology Journal*. 11: 299-308.
- Bogacz W, Chamcham S, Roszyk E. 1991. Accumulation of heavy metals in the soils and plants of one of the quarters of Wrocław. *Polish Journal of Soil Science*. XXIV/1: 31-34.
- Bray RH, Kurtz LT. 1945. Determination of total, organic and available form of phosphorus in soil. *Soil Sci*. 59: 39-49.
- Bruemmer GJ, Gerth J, Herms U. 1986. Heavy metals species. Mobility and Availability in soils. *Z. Pflanz Bodenk*. 149: 382-398.
- Danielson RE, Sutherland PL. 1986. Soil Porosity. En Klute A (Ed) *Methods of soil Analysis*. Part I Agronomy, n° 9. American Society of Agronomy. Madison. Wisconsin. pp 433-461.
- El Kherbawy MI, Sanders JR.. 1984. Effects of pH and phosphate status of a silty clay loam on manganese, zinc and copper concentrations in soil fractions and in clover. *Journal of Science, Food and Agriculture*. 35: 733-739.
- Erikson JE. 1990. Effects of nitrogen-containing fertilizers on solubility and plant uptake of cadmium. *Water, Air and Soil Pollution*. 49: 355-368.
- Ewers U. 1991. Standards, Guidelines and Legislative Regulations Concerning Metals and their Compounds. En Merian E (Ed.) *Metals and their Compounds in the Environment*. VCH, Weinheim. pp. 687-711.
- Fagbami A, Afayi SO, Ali EM. 1995. Nutrient distribution in the basement complex soils of the tropical dry rainforest of southwestern Nigeria. 2 Micronutrients, Zn and Cu. *Soil Science*. 139 (6): 531-537.
- Fraters D, Beurden AUCJ von. 1993. Cadmium mobility and accumulation in soils of the European Communities. Report n° 48255505005 National Institute of Public Health and Environmental Protection. Bilthoven, Netherland.
- Giusquiani PL, Gigliotti G, Businelly D. 1992. Mobility of heavy metals in urban waste amended soils. *Journal of Environmental Quality*. 21: 330-335.
- Gutián F, Carballas T. 1976. *Técnicas de Análisis de Suelos*, 2ª ed. Pico Sacro, Santiago de Compostela, Spain.
- Haan S de, Rethfeld H, Driel W van. 1985. Acceptable levels of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils depending on their clay and humus content and cation exchange capacity. *Institut voor Bodemvruchbaarheid*. Agricultural Centre, Münster. Rapport 9-85, 42 pp.
- Kabata-Pendias A, Pendias H. 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. 2ª edition. CRC Press, Baton Rouge, France.
- Laskowski R, Berg B. 1993. Dynamics of Some Mineral Nutrients and Heavy Metals in Decomposing Forest Litter. *Scandinavian Journal of Forestry Research*. 8: 446-456.
- Matos AT de, Fontes MPF, Jordao CP, Costa LM da. 1996. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. *Revista Brasileira da Ciencia di Solo*. 20: 3, 379-386.

- Mench M, Martin E. 1991. In: Alloway BJ (Ed.) Heavy Metals in Soils. Blackie Academic & Professional. London.
- Mullins GL, Sommers LE, Barber SA. 1986. Modelling the plant uptake of Cd and Zn from soils treated with sewage sludge. Soil Science Society of America Journal. 50: 1245-1250.
- Murphy JL, Riley JP. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. Anal. Chim. Acta. 27: 31-36.
- Nielsen G, Mercik E, Cieslinski G. 1994. Effect of soil application of cadmium contaminated lime on soil cadmium distribution and cadmium concentration in strawberry leaves and fruit. Journal of Plant Nutrition. 17 (7): 1095-1110.
- Novotny V. 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. En Salomon SW, Förstneru, Mader P (Eds.) Heavy Metals. Springer-Verlag. Berlin.
- Oliver DP, Hannam R, Tiller KG, Wilhelm NS, Merry RH, Cozens GD. 1994. The effects of Zn fertilization on cadmium concentration in wheat grain. Journal of Environmental Quality. 23: 705-711.
- Page AL, Chang AC, El-Amamy M. 1987. pp. 119-146. En Hutchinson TC Meema KM (Eds.) Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, SCOPE 31. John Willey, Chichester.
- Peech M, Alexander LT, Dean L, Reed JF. 1947. Methods of soil analysis for soil fertility investigations. U.S. Department of Agriculture 757.
- Reddy MR, Perkins HF. 1974. Fixation of Zn by clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. 38, 229-231.
- Titova NA, Travnikova LS, Kakhovich ZN, Sorokin SE, Schulz E, Korschens M. 1996. Heavy metal content in various particle-size and density fractions of soils. Eurasian Soil Science. 29:7, 820-830; traducido de Pochvovedenie (1996). 7: 888-898.
- Walkley A, Black IA. 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic titration method. Soil Sci. 34:29-38.
- West TS. 1981. Soils as the source of trace elements. Phil Trans Soc. London B.. 294: 19-39.
- Yaron B, Calvet R, Prost R. 1996. Soil pollution. Processes and dynamics. Springer-Verlag, Berlin. 310pp.