

EXTRACCIÓN SECUENCIAL DE PLOMO Y VANADIO EN SEDIMENTOS DEL RÍO CATATUMBO UTILIZANDO FAAS, ETAAS E ICP-AES

Dr. Julio Cesar Torres Puentes^{1,2*}; Dra. Marinela Colina¹; Dra. Yulixis Nohemi Cano de Torres^{1,2}

¹ Universidad del Zulia. Facultad Experimental de Ciencias. Departamento de Química. Laboratorio de Química Ambiental. Maracaibo 4011. Zulia. Venezuela. colinamarinela@gmail.com

² Universidad Técnica de Manabí. Instituto de Ciencias Básicas. Departamento de Química. Portoviejo-Manabí-Ecuador. ycano@utm.edu.ec

*Autor para la correspondencia. Email: ictorres@utm.edu.ec

Recibido: 2-8-2016 / Aceptado: 10-10-2016

RESUMEN

Se presenta la evaluación del procedimiento de extracción secuencial aprobado por la BCR (BCR, por sus siglas en inglés, Community Bureau of Reference) para determinar metales en muestras de sedimentos del río Catatumbo, Venezuela. Las fracciones consistieron en 4 etapas: en la primera, llamada intercambiable, se extrajo utilizando ácido acético; la segunda, o reducible, con hidroxidocloruro de amonio; la tercera, u oxidable, con peróxido de hidrógeno y acetato de amonio y la residual, que es la etapa remanente, se digirió con agua regia. El análisis se realizó por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS), horno de grafito (ETAAS) y espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). Los metales determinados fueron Pb y V. Las determinaciones por FAAS, ETAAS e ICP-AES indicaron que no hubo diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) cuando se compararon los resultados de 24 muestras de sedimentos del río Catatumbo realizadas por triplicado. La exactitud encontrada sumando las cuatro etapas de la BCR para Pb y V fueron comparables a los resultados obtenidos por digestión ácida, lo cual indica que el procedimiento es adecuado para la cuantificación de los metales estudiados. El Pb y V se encontró mayormente (55-97 %) en la etapa residual lo que los hace no disponibles.

Palabras clave: digestión ácida, extracción BCR, sedimento, plomo, vanadio

SEQUENTIAL EXTRACTION OF LEAD AND VANADIUM IN SEDIMENTS FROM CATATUMBO RIVER USING FAAS, ETAAS AND ICP-AES

ABSTRACT

The aim of the present work is the evaluation of the procedure of sequential extraction approved by the BCR and used to determine metals in samples of sediments from Catatumbo River in Venezuela. The fractions consisted in four (4) stages: the first one or interchangeable was extracted using acetic acid, the second one or reducible with ammonia hydroxi-chloride, the third one or oxidable with hydrogen peroxide and ammonium

acetate and the residual which is the remnant stage was digested with aqua regia. The analysis was made by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS), Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry (ETA-AAS) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The metals evaluated were Pb and V. The evaluations for FAAS, ETA-AAS and ICP-AES indicated that there were not statistically significant differences ($p < 0.05$) when the results of 24 samples of sediments from the Catatumbo River carried out in triplicate were compared. The exact result found by adding the four stages of the BCR for Pb and V were comparable to the results obtained by acid digestion. The Pb and V were found mainly (55-97 %) in the residual stage which makes them not available and these results are comparable to other studies published.

Key words: Acid Digestion, Extraction of BCR, sediment, Pb, V

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de las actividades industriales y humanas ha resultado en la liberación de varios contaminantes a los ecosistemas acuáticos; entre ellos plomo (Pb) y vanadio (V) que se encuentran en los sedimentos en altas concentraciones como consecuencia de las actividades antropogénicas. Para estimar el grado de contaminación ambiental en los sedimentos se utilizan los llamados procedimientos de extracción secuencial. La mayoría de los procedimientos de extracción convierten los metales enlazados a las fases de sedimentos en formas solubles con el extractante usado en cada etapa. Los niveles de concentración, movilidad y procesos de transformación y acumulación en el ecosistema dependen de parámetros como pH, condiciones redox, estado de oxidación, temperatura, presencia de materia orgánica y actividad microbológica (Torres, colina, Rivas & Cano, 2006). Estos factores influyen fuertemente en el ciclo biogeoquímico de elementos en el ambiente. El uso de la distribución o extracción secuencial, hace posible definir las formas metálicas bioasimilables o las más móviles en el ambiente siendo estas las más estudiadas en los procesos de extracción secuencial (Davidson *et al.*, 1998, Svete, Milačič & Pihlar, 2001, Jiang *et al.*, 2013, Idriss & Ahmad, 2013, Samhan *et al.*, 2013, Wen, Yi & Zeng, 2016, García-Ordiales *et al.*, 2016, Yang *et al.*, 2016, Mittermüller *et al.*, 2016). Algunos métodos de extracción reportados para la evaluación de metales que han sido ampliamente estudiados se pueden citar a: Tessier *et al.*, 1979, Oughton *et al.*, 1992, Silveira *et al.*, 2006, Guo *et al.*, 2007. Algunos autores han comparado diferentes métodos de extracción o los han modificado parcialmente, tales como: Kheboian & Bauer 1987, Rauret *et al.*, 1989, Fiedler *et al.*, 1994, Mester *et al.*, 1998. Estos procedimientos de extracción tienen la desventaja de requerir más tiempo para realizar el análisis, puede romperse el equilibrio entre las fases o producirse reabsorción por la no selectividad de los reactivos, la inadecuada sensibilidad de algunas técnicas analíticas cuando se tiene concentraciones muy bajas y la existencia de pocos materiales certificados (Fernández *et al.*, 2004, Okoro *et al.*, 2012).

La falta de una uniformidad en los diferentes procedimientos de extracción usados, no permite la comparación de los resultados o con los procedimientos validados, lo cual genera mucha controversia; ya que los resultados son altamente dependientes de los procedimientos de extracciones usadas y el tipo de muestra. La necesidad de armonizar los métodos existentes para la distribución de metales en muestras con matrices complejas, es importante para el desarrollo del análisis de especiación (con respecto a la determinación de elementos trazas extraíbles durante el procedimiento de extracción secuencial). Por lo que el programa para la medición y ensayo BCR de la Comisión Europea, ha desarrollado un protocolo de extracción secuencial de cuatro etapas en el cual los metales se dividen en fracciones solubles ácidas/intercambiable, reducible, oxidables y residual (Cappuyns *et al.*, 2007, Davidson *et al.*, 1998).

Por otra parte, las técnicas más comunes para evaluar metales son la espectrometría de absorción atómica en los modos: llama (FAAS) y horno de grafito (ETAAS), así como la espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), voltametría anódica y la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (Okoro *et al.*, 2012, Torres 2012, Bin *et al.*, 2013, Nasirian *et al.*, 2013). La primera es ampliamente utilizada por muchos laboratorios porque la operación de equipos es relativamente fácil, se determinan los elementos en forma individual y cuando se utiliza la FAAS necesita una cantidad mayor de muestra. Mientras que la ICP-AES ofrece la posibilidad de la evaluación de los metales y no metales en forma secuencial o simultánea en una sola corrida. En este trabajo se evaluó la concentración de Pb y V en muestras de sedimentos del río Catatumbo, aplicando el procedimiento de extracción BCR y digestión ácida, utilizando las técnicas de FAAS, ETAAS y ICP-AES.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Área de estudio

El sistema hidrográfico del río Catatumbo constituye una cuenca binacional, la cual es compartida por la República de Colombia y la República Bolivariana de Venezuela en porcentajes del 70 y 30 %, respectivamente. Nace al este de la Cordillera Oriental de Colombia, en el Departamento del Norte de Santander y abarca un área de 25.565 km² hasta la desembocadura del río en el Lago de Maracaibo, de los cuales 16.243 km², pertenecen a Colombia. En el territorio venezolano el río forma una planicie aluvial del estado Zulia, enmarcada entre la Cordillera de Perijá y la Sierra de Mérida, con extensas

áreas cenagosas como consecuencia del elevado volumen de aguas que confluyen en él hasta su desembocadura, afectando la dinámica ecológica de sistema. El sistema del río Catatumbo se puede dividir en tres grandes sub-cuencas: la del río Zulia, la del río Tarra-Socuavo y la del río Catatumbo (**Figura 1**).

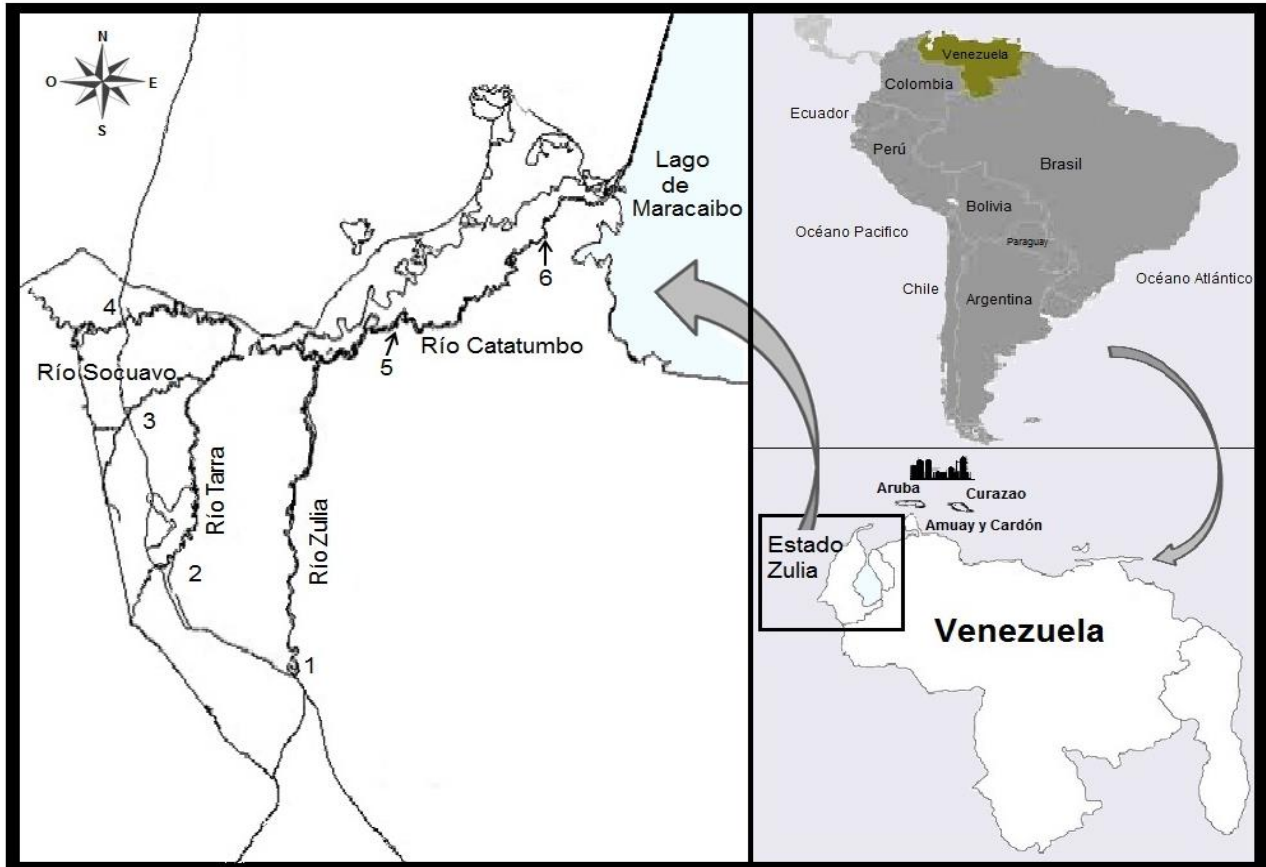


Figura 1. Mapa del río Catatumbo con la ubicación de las estaciones de muestreo (Torres et al., 2006).

Los sitios de muestreo se muestran en la Figura 1, que corresponde al mapa de la Cuenca del río Catatumbo. Geográficamente se encuentra ubicada entre las coordenadas $72^{\circ}45'00''$ y $73^{\circ}26'19''$ de longitud Este y entre $7^{\circ}46'30''$ y $9^{\circ}31'05''$ de latitud Norte. Sus límites geográficos son: por el norte la Sierra de Perijá en la República de Colombia y la cuenca del río Santa Ana, ciénaga de Juan Manuel y la Sierra de Perijá en territorio venezolano. Por el sur, los Andes colombianos. Por el este, la cuenca del río Escalante y la Cordillera de Mérida. Por el oeste, la cuenca de los ríos Magdalena, Ciénega de Castillo y la laguna de Zapatosa en territorio colombiano. En el periodo de muestreo se recolectaron 24 muestras de sedimentos de enero a noviembre del año 2001.

2.2. Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de alta pureza. Las soluciones concentradas de estándares certificadas de plomo (II) (1001 ± 2 mg/L) y vanadio (IV) (1000 ± 2 mg/L) (Concentrado Merck, Alemania), preparados a partir de las siguientes sales: nitrato de plomo y sulfato óxido de vanadio. Todas las soluciones fueron preparadas con agua grado I ASTM (American Society for Testing and Materials), por dilución del stock de aproximadamente 1000 ppm.

2.3. Métodos y equipos

Para el análisis de las muestras de sedimentos se utilizaron las siguientes técnicas analíticas: espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) para la evaluación de vanadio; espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) para plomo y vanadio y la espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) para la evaluación de plomo. Los equipos utilizados fueron: a) Espectrofotómetro Varían 400 Plus, b) ICP-AES Perkin Elmer, modelo Óptima 3000XL. Las condiciones instrumentales de operación, líneas espectrales y slit de la espectrometría de absorción atómica en el modo: llama y horno y espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) se presentan en la **Tabla 1**. Las líneas espectrales de las técnicas y el slit se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Condiciones de operación para la evaluación de Pb y V usando ICP-AES, ETAAS y FAAS.

ICP-AES	
Parámetros Instrumentales	
Flujo de argón: Plasma	15,0 L/min
Auxiliar	0,5 L/min
Replicas	3
Energía aplicada	1,3 KW
λ (nm)	
Pb	220,353
V	292,402
^b ETAAS	
Tipo de gas	Argón
Tipo de tubo	Grafito pirolítico
μ L de inyección	20
Réplicas	3
^a FAAS	
Llama	Aire/acetileno
Flujo oxidante	14,0 L/min
Flujo combustible	2,0 L/min
Tiempo de registro	3 seg
Réplicas	3
λ (nm): ^a Pb=283,3 Slit=0,5 nm; ^b V=318,5 Slit=0,2 nm	

La digestión ácida se realizó pesando 0,300 g de sedimento liofilizado, adicionándole 5 mL de ácido nítrico y 2 mL de agua desionizada en bombas de alta presión digiriéndola por 4 horas a 110 °C. Se utilizó el protocolo de extracción secuencial de la BCR (Davidson y col., 1998, Okoro y col., 2012) el cual consiste en cuatro etapas: la primera llamada intercambiable y la extracción se realizó utilizando ácido acético; la segunda o reducible con hidroxiclورو de amonio; la tercera u oxidable con peróxido de hidrógeno y acetato de amonio; y la residual, que es la etapa remanente, se realizó digestión ácida con agua regia (HCl-HNO₃).

2.4. Control de calidad analítica de la digestión ácida y el procedimiento de la BCR

2.4.1. Materiales certificados

Se evaluaron tres materiales certificados: 2 de ríos y uno de lago, que son matrices parecidas a la de los sedimentos del río Catatumbo. Estos materiales tienen las características que presentan altas concentraciones de V y Pb, certificadas sólo para el metal total y no para distribución.

2.4.2. Precisión y exactitud

La precisión expresada como desviaciones estándar relativas encontradas para la digestión ácida fueron menores a 2,95%, mientras que para el procedimiento de extracción aprobado por la BCR el máximo fue de 6,20%, lo cual indica que esta fue adecuada (**Tabla 2**).

2.4.3. Recuperación

Para obtener la recuperación al comparar la digestión ácida con el protocolo de extracción secuencial de la BCR, este se calculó por medio de dividir la suma de las concentraciones de un elemento en las cuatro etapas con la concentración de la digestión ácida ($R (\%) = [(F1+F2+F3+F4)/DA]*100$). Para V y Pb la recuperación mínima-máxima: 91,10-93,15 % y 89,86-102,34 % con una media 92,17 % y 96,40 % (**Tabla 2**).

2.4.4. Límites de detección

En la **Tabla 3** se presentan los límites de detección y es destacar que por absorción atómica tanto para plomo y vanadio estos son más bajos (2 y 13 veces), cuando se comparan con ICP-AES.

Tabla 2. Evaluación de la exactitud y precisión en materiales certificados evaluados por digestión ácida y BCR utilizando la técnica ICP-AES.

Concentración (mg/kg)		Digestión ácida	Fracción 1 (intercambiable)	Fracción 2 (reducible)	Fracción 3 (oxidable)	Fracción 4 (residual)	Recuperación (%)
Buffalo River 2704	VO ^a	92,66±0,51	4,55±0,26	8,15±0,04	6,56±0,30	65,15±0,07	91,10±2,81
	V	(0,55)	(5,72)	(0,49)	(4,58)	(0,12)	(3,08)
	VC	95±4	-	-	-	-	-
	VO ^a	160,05±1,39	20,99±0,15	19,81±0,06	17,98±0,67	105,02±4,07	102,34±1,28
	Pb	(0,88)	(0,71)	(0,3)	(3,72)	(3,88)	(1,25)
	VC	161±17	-	-	-	-	-
GBW 08301	VO ^a	98,25±2,90	0,45±0,01	13,59±0,75	13,51±0,67	63,97±1,72	93,15±3,50
	V	(2,95)	(2,22)	(5,52)	(4,96)	(2,69)	(3,76)
	VC	96 ^b	-	-	-	-	-
	VO ^a	87,23±1,34	3,59±0,07	18,59±0,90	20,15±1,25	36,06±0,70	89,86±1,80
	Pb	(1,54)	(1,95)	(4,84)	(6,20)	(1,94)	(2,00)
	VC	79±12	-	-	-	-	-
SL-1	VO ^a	177,49±2,12	0,25±0,01	33,74±1,01	5,63±0,17	124,92±5,93	92,70±3,99
	V	(1,19)	(4,00)	(2,99)	(3,02)	(4,74)	(4,30)
	VC	170±15	-	-	-	-	-
	VO ^a	44,63±0,99	1,15±0,04	2,83±0,08	10,76±0,21	28,55±0,81	96,99±1,93
	Pb	(2,22)	(3,48)	(2,83)	(1,95)	(2,84)	(1,99)
	VC	37,7±7,4	-	-	-	-	-

Recuperación (%) = [(1+2+3+4)/DA]*100; VC=valor certificado; VO=Valor experimental obtenido

Tabla 3. Límites de detección de Pb y V utilizando FAAS, ETAAS y ICP-AES (mg/kg).

Metal	Técnica		
	FAAS	ETAAS	ICP-AES
V	-	0,13	1,80
Pb	2,50	-	5,00

3. RESULTADOS

3.1. Distribución de V y Pb en sedimentos

En el sedimento del río Catatumbo, el vanadio está asociado mayoritariamente (66-97 %) a la fase residual, la reducible (2-28 %), oxidable (2-16 %) y la intercambiable (0-6 %) en las 24 muestras del río Catatumbo (**Figura 2A**). En el caso del plomo está asociado a las etapas en el siguiente orden creciente: residual (55-88 %)>oxidable (0-29 %)>reducible (0-29 %)>intercambiable (0-25 %) (**Figura 2B**).

Figura 2A. vanadio

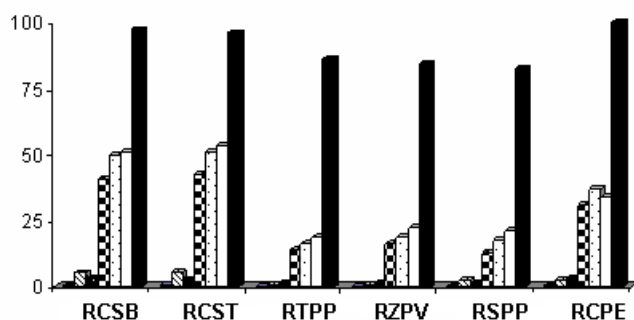


Figura 2B. plomo

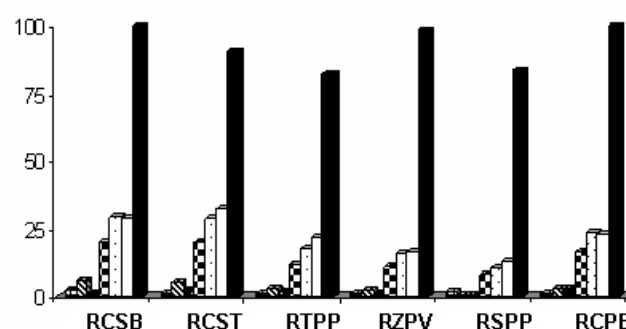


Figura 2. Patrón de extracción de: A) vanadio y B) plomo en sedimentos del río Catatumbo, Venezuela, basado en el procedimiento de la BCR, utilizando FAAS, ETAAS y ICP-AES (promedio de 24 sedimentos) ■ F1 ■ F2 ■ F3 ■ F4 ■ (F1+F2+F3+F4) □ DA ■ R (%)

3.2. Comparación de FAAS, ETAAS e ICP-AES en la determinación de V y Pb

Se utilizaron las técnicas de FAAS (Pb), ETAAS (V) e ICP-AES (Pb y V) para la evaluación de los analitos en sedimentos del río Catatumbo. Mientras que para evaluar los dos metales, la técnica de ICP-AES la realiza en una sola corrida, cuando se utiliza la espectrometría de absorción atómica en el modo llama y horno de grafito el tiempo es mucho mayor. Estas dos técnicas se utilizan en muchos laboratorios y sería interesante compararlas. Los resultados de plomo y vanadio fueron comparados por regresión lineal a un nivel de 95 %.

Al graficar los resultados obtenidos de concentración por ambas técnicas podemos revelar si las concentraciones son distintos por FAAS, ETAAS e ICP-AES (**Figura 3A y 3b**).

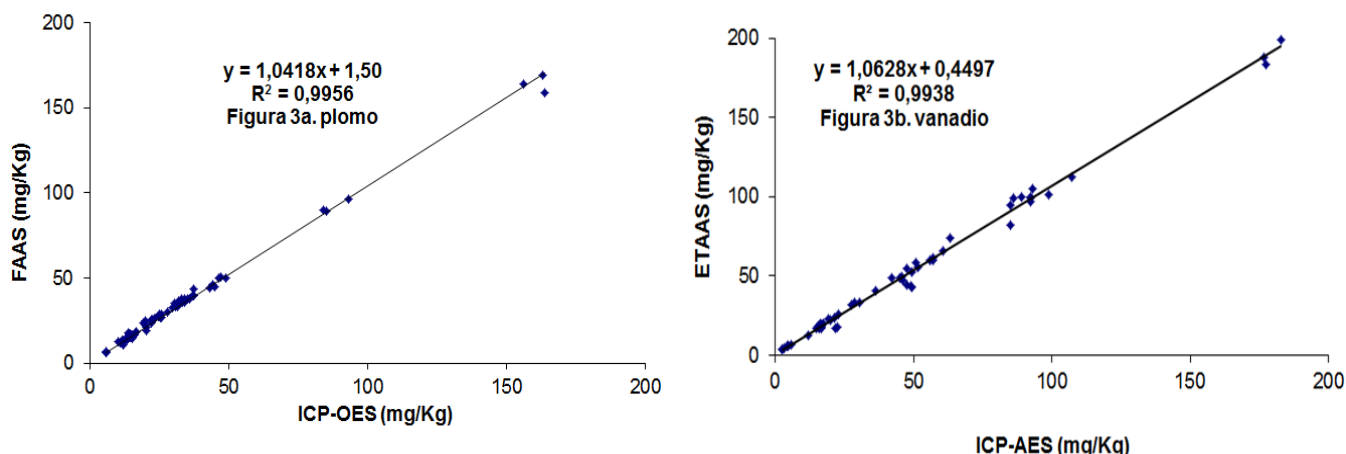


Figura 3. Curva de regresión lineal para la comparación de: a) Pb por FAAS y ICP-AES y b) V por ETAAS e ICP-AES (n=24 muestras de sedimentos evaluados por triplicado).

4. DISCUSIÓN

Las concentraciones medias obtenidas por ICP-AES no se diferenciaron significativamente de los valores certificados; estos resultados corroboran la adecuada exactitud (97,50-118 %) de las metodologías analíticas utilizadas (**Tabla 2**). Los valores encontrados para Pb y V son cercanos al valor certificado para el metal total. En el caso de las 4 fracciones obtenidas por el procedimiento de la BCR al sumarlas y compararlas con el valor certificado la exactitud estuvo entre 88-101 %. Los valores de recuperación (**Tabla 2**) son comparables a los reportados por otros autores cuando se utiliza este esquema de extracción (Tessier *et al.*, 1979, Rauret *et al.*, 1989, Davidson *et al.*, 1994, Fiedler *et al.*, 1994, Davidson *et al.*, 1998, Mester *et al.*, 1998, Fernández *et al.*, 2004, Silveira *et al.*, 2006, Okoro *et al.*, 2012).

Al comparar los resultados encontrados en los sedimentos del río Catatumbo con los reportados en los ríos Tinto y Odiel (España) (Morillo *et al.*, 2004), río Tiete–Pinheiros y Barra Bonita (Brasil) (da Silva *et al.*, 2002) el plomo se asoció mayoritariamente a la fase residual, lo cual indica que no está disponible y no puede liberarse fácilmente al ecosistema acuático (**Figura 3A**). Otros estudios realizados tuvieron el mismo comportamiento en los lagos Doirani y Kerkini (Grecia) (Pertsemli & Voutsas 2007), Lago de Maracaibo, Venezuela (Colina 2001), estuarios (Gomez *et al.*, 2000, Li *et al.*, 2001) y en muestras de cenizas (Bódog *et al.*, 1996). En el caso del vanadio (**Figura 2B**) al igual que el plomo se encuentran asociados mayoritariamente a la fase residual lo que indica que no están disponibles y se necesitan condiciones muy drásticas para liberarse del sedimento a la columna de agua.

Estudios realizados en sedimentos de suelos (Davidson *et al.*, 1998) y en muestras de cenizas (Bódog *et al.*, 1996) reveló que el vanadio se encontró mayoritariamente en la fracción residual.

Al realizar la comparación de FAAS, ETAAS e ICP-AES en la determinación de Pb y V, las gráficas **3a** y **3b** indican que el R es cercano a 1 al comparar el valor teórico y el experimental, lo que indica que los errores al determinar Pb y V por FAAS, ETAAS e ICP-AES fueron muy pequeños (< 5 %). Al evaluar la repetitividad de Plomo por FAAS y V por ETAAS se encontró que fluctuó entre (2,1-9,8 %) mientras que para la ICP-AES esta fue menor, entre 0,9-5,4 %. La exactitud al comparar la recuperación ((%) =Recuperación en porcentaje= $[(1+2+3+4)/DA]*100$) se encontró en promedio para FAAS, ETAAS y ICP-AES entre 91-109 %, que es satisfactoria (1-9, 21-25).

La información generada en el presente estudio constituye el inicio del establecimiento de niveles de referencia de los metales Pb y V en sedimentos del río Catatumbo, Venezuela. La extracción secuencial resultó una técnica útil, ya que a diferencia de la estimación de la concentración total, proporciona información sobre la distribución de metales en los sedimentos en forma exacta y precisa.

5. CONCLUSIONES

El método de digestión ácida y el de distribución BCR son comparables y presentan una adecuada exactitud y precisión, que permite que pueda ser utilizada para evaluar metales pesados en distintas matrices de sedimento. Por otra parte, al comparar los resultados obtenidos por FAAS y ETAAS con los encontrados por ICP-AES, no hubo diferencias significativas. Esto permitió corroborar que el plomo y el vanadio, mayoritariamente se encontraron en la fase residual, lo que indica que no están disponibles y fácilmente no pueden liberarse a la columna de agua. Esto concuerda con otros estudios publicados, lo que aporta confiabilidad a la determinación por el procedimiento aplicado.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES-LUZ) por el financiamiento de esta investigación y al Instituto para la Conservación de la Cuenca del Lago de Maracaibo (ICLAM).

7. REFERENCIAS

- Bin, H., ZhaoJun, Y., JianBo, S. & GuiBin, J. (2013). Review: Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity. *Chin Sci Bull.* 58, 134-140.
- Bódog, I., Polyák, K., Csikós-Hartyányi, Z. & Hlavay, J. (1996). *Microchem. J.* 54 (3), 320-330.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Niclaes, M. (2007). Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb–Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *J. Geochem. Explor.* 93, 78–90.
- Colina M. (2001). Tesis Doctoral September 2001. Sheffield Hallam University, Inglaterra.
- da Silva I., Abate, G., Lichtig, J., Masini, J. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry* 17 (2), 105–116.
- Davidson, C., Thomas, R., McVey, S., Perala, R., Littlejohn, D., Ure, A. (1994). Evaluation of sequential extraction procedure for speciation of heavy metals in sediments. *Anal. Chim. Acta*, 291, 277-286.
- Davidson, C., Duncan, A., Littlejohn, D., Ure, A., Garden, L. (1998). A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Anal Chim Acta* 363, 45-55.
- Fernández, E., Jiménez, R., Lallena, A., Aguilar, J. (2004). Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environ. Poll.* 131, 355-364.
- Fiedler, H., López-Sánchez, J., Rubio, R., Rauret, G., Quevauviller, Ph., Ure, A., Muntau, H. (1994). Study of the stability of extractable trace metal contents in a river sediment using sequential extraction. *Analyst* 119, 1109-1114.
- García-Ordiales, E., Covelli, S., Esbrí, J., Loredó, J., Higuera, P. (2016). Sequential extraction procedure as a tool to investigate PTHE geochemistry and potential geoavailability of dam sediments (Almadén mining district, Spain). *Catena* 147, 394-403.
- Gómez, A., Giradles, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E. (2000). Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain *Sci. Tot. Environ.* 246 (2), 271-283.
- Guo, P., Duan, T., Song, X., Chen, H. (2007). Evaluation of a sequential extraction for the speciation of thorium in soils from Baotou area, Inner Mongolia. *Talanta* 71, 778–783.
- Idriss, A., Ahmad, A. (2013). Heavy Metals Nickel and Chromium in Sediments in the Juru River, Penang, Malaysia. *Journal of Environmental Protection*, 4, 1245-1250.
- Jiang, M., Zeng, G., Zhang, C., Ma, X., Chen, M. (2013) Assessment of Heavy Metal Contamination in the Surrounding Soils and Surface Sediments in Xiawangang River, Qingshuitang District. *PLoS ONE* 8(8): e71176. doi:10.1371/journal.pone.0071176.
- Kheboian, C., Bauer, C. (1987). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59, 1417-1423.
- Li, X., Shen, Z., Wai, O. & Li, Y. (2001). Chemical forms of Pb, Zn and Cu in the sediment profiles of the pearl river estuary. *Mar. Pollution Bull.* 42 (3), 215-223.

- Mester, Z., Cremisini, C., Ghiara, E., Morabito, R. (1998). Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Anal. Chim. Acta* 359, 133-142.
- Mittermüller, M., Saatz, J., Daus, B. (2016). A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials. *Chemosphere* 147, 155-162.
- Morillo, A., Usero, G., Gracia, M. (2004). Heavy Metal Distribution in Marine Sediments From the Southwest Coast of Spain. *Chemosphere*. 55 (3), 431-442.
- Nasirian, H., Mahvi, A., Hosseini, M., Vazirianzadeh, B., Sadeghi, S., Nazmara, S. (2013). Study on the heavy metal bioconcentrations of the Shadegan international wetland mosquitofish, *Gambusia affinis*, by inductively coupled plasma technique. *J. Environ. Health Sci. Eng.* 11, 22.
- Okoro, H., Fatoki, O., Adekola, F., Ximba, B., Snyman, R. (2012). A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. 1: 181. doi:10.4172/scientificreports.181.
- Oughton, D., Salbu, B., Riise, G., Lien, H., Ostby, G., Noren, A. (1992). Radionuclide mobility and bioavailability in Norwegian and Soviet soils. *Analyst* 117, 481-486.
- Pertsemli, E., Voutsas, D. (2007). Distribution of heavy metals in Lakes Doirani and Kerkini, Northern Greece. *J. Hazard. Mater.* 148, 529–537.
- Rauret, G., Rubio, R., Lopez-Sanchez, J. (1989). Optimization of tessier procedure for metals solid speciation in river sediments. *Int. Environ. Anal. Chem.* 36, 69-83.
- Samhan, S., Friese, K., Tümping, W., Pöllmann, H., Hoetzel, H., Ghanem, M. (2013). Anthropogenic influence of trace metals in sediments of the Al-Qilt catchment, West Bank, Palestine: 1. Contamination factor and bonding forms. *Environ Earth Sci* DOI 10.1007/s12665-013-2559-9.
- Silveira, M., Alleoni, L., O'Connor, G., Chang, A. (2006). Heavy Metal Sequential Extraction Method - A Modification for Tropical Soils. *Chemosphere* 64, 1929–1938.
- Svete, P., Milačič, R., Pihlar, B. (2001). Partitioning of Zn, Pb, and Cd in river sediments from lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *J Environ Monit.* 3, 586-590.
- Tessier, A., Campbell, P., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51, 844-849.
- Torres, J., Colina, M., Rivas, Z. & Cano, Y. (2006). Distribución de As, Pb, Se y V en muestras de sedimento del río Catatumbo, Venezuela. *Ciencia*. 14, 1-10.
- Torres, J. (2012). Flujo de nutrientes en la interfase agua-sedimento del sistema acuático tropical: Lago de Maracaibo. Tesis Doctoral. Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, 114-118 pp.
- Wen, J., Yi, Y., Zeng, G. (2016). Effects of modified zeolite on the removal and stabilization of heavy metals in contaminated lake sediment using BCR sequential extraction. *Journal of Environmental Management* 178, 63-69.
- Yang, Y., Wu, Y., Zhang, H., Zhang, M., Liu, Q., Yang, H., Lu, J. (2016). Improved sequential extraction method for determination of alkali and alkaline earth metals in Zhundong coals. *Fuel* 181, 951-957.