

Variación espacial de la movilidad de Fe, Mn, Cu y Zn

Spatial variation of Fe, Mn, Cu and Zn mobility

TABOADA CASTRO, M^a. T.; GÓMEZ SUÁREZ, M^a. J. y PAZ GONZÁLEZ, A.

To investigate the spatial behavior of topsoil Fe, Mn, Cu and Zn in a small (1,8 ha) field 53 samples were taken according to a nested sampling pattern. Metal contents extracted by 0.05 EDTA, both at pH = 5 and pH = 7 were analyzed and the Fe, Mn, Cu and Zn degree of binding was assessed by a mobility index, calculated as the difference between the concentrations released at pH = 5 and at pH = 7.

Both the extractable content and the mobility index of these four metals displayed a wide range of variability. As expected, at the pHs range studied, field-averaged solubility was constant for Fe and increased for the other metals following the rank $Zn \approx Cu < Mn$.

Mobility index data analyzed by geostatistical techniques, specifically variogram computation, were found to have a spatial structure. Block-kriged contour maps allowed to identify microregions with significantly increased risk of Mn, Cu and Zn mobilization.

Organic matter content, exchangeable cation capacity and silt content appeared to be the main factors responsible for the observed distribution of metals extractability and mobility index within the studied field.

Key words: EDTA extractable metals, binding strength, mobilization, geostatistics.

TABOADA CASTRO, M^a. T.(E.P.S. de Lugo. Univ. de Santiago). GÓMEZ SUÁREZ, M^a. J.; PAZ GONZÁLEZ, A. (Fac. Ciencias. Univ. La Coruña).

INTRODUCCION

Es un hecho reconocido que se asiste a un aumento de la concentración de metales en el suelo, debido a fenómenos de contaminación puntual o difusa. Los procesos y riesgos de degradación del medio ambiente han llevado a que en la actualidad se preste cada vez mayor atención tanto a las técnicas de extracción y análisis de los elementos del suelo, como a las estrategias de muestreo.

El lavado de un elemento o su extracción por la vegetación depende más de la fracción presente en la solución del suelo que de la cantidad total. Por ello se considera que el uso de soluciones extractantes selectivas para evaluar la concentración de elementos en una fase determinada, puede dar cuenta de la solubilidad y movilidad potencial de un modo más preciso que los análisis totales (BOEKHOLD y VAN der ZEE, 1992., DIAZ et al., 1992, URE, 1992).

Además del tipo de los análisis químicos, al estudiar la movilidad de los elementos en el suelo es necesario considerar la heterogeneidad espacial. Para ello, en vez de los métodos tradicionales de muestreo al azar, se emplea cada vez más el muestreo sistemático, generalmente en rejilla. La ventaja de este último estriba en que, cuando los datos presentan dependencia espacial, se puede desarrollar un modelo que describa la distribución espacial de la variable estudiada

(YOST et al., 1982; OLIVER, 1987; GASTON et al., 1990; WEBSTER y OLIVER, 1992; PAPRITZ y WEBSTER, 1995).

MATERIAL Y METODOS

Toma de muestras

El estudio se llevó a cabo en un suelo desarrollado sobre esquistos del Complejo de Ordenes. Se recogieron 53 muestras en una parcela situada en Mabegondo (La Coruña). Esta parcela durante los últimos 20 años se dedicó a la investigación agrícola, siendo cultivada y fertilizada de un modo convencional y homogéneamente. Además durante los últimos 7 años recibió diferentes dosis de enclado, aplicadas de modo uniforme. La toma de muestras se efectuó entre 0 y 20 cm de profundidad de acuerdo con una red regular, de modo que 28 muestras se tomaron en los vértices de cuadrados de 32 x 32 m de lado y las 25 muestras restantes en cuadrados de menores dimensiones incluidos en la red anterior, como se describe en otro trabajo (PAZ et al. 1996).

Técnicas analíticas

Los análisis generales se determinaron según el M.A.P.A (1995). En la tabla 1 se presentan los datos medios de pH, C, N, CIC y granulometría, referidos a las 53 muestras.

TABLA 1. Valores medios de las propiedades generales del suelo estudiado

| pH (H ₂ O) | pH (KCl) | C (%) | N (%) | CIC (cmolc/Kg) | Arena (%) | Limo (%) | Arcilla (%) |
|--------------------------|-------------|----------|----------|-------------------|--------------|-------------|----------------|
| 6,01 | 4,15 | 1,77 | 0,21 | 14,17 | 32,4 | 51,5 | 16,1 |

Para la extracción de Fe, Mn, Cu y Zn del suelo se utilizó EDTA 0,05 M a pH 5 y a pH 7, usando en ambos casos una relación suelo solución 5/25 y un tiempo de agitación de 1 hora (SOON et al., 1993). La determinación de estos elementos se llevó a cabo mediante espectroscopía de absorción atómica con llama.

Análisis estadístico y geoestadístico

Se efectuó un análisis de las propiedades generales del suelo mediante la estadística clásica calculando la media, desviación estandar y coeficiente de variación (COCHRAN, 1977). También se calcularon coeficientes de correlación entre los elementos extraídos y las propiedades generales del suelo.

Para describir la variabilidad espacial según técnicas geoestadísticas se utilizó el programa GEO-EAS (ENGLAND y SPARKS, 1991). Los análisis realizados incluyeron los siguientes pasos: 1) modelización de variogramas; 2) validación de los modelos anteriores y 3) krigado (SAMPER y CARRERA, 1990; MARTINEZ COB et al., 1992 y BOEKHOLD et al., 1992).

Un variograma es un modelo que representa la dependencia espacial de los valores de una variable medidos en dos puntos situados a cierta distancia. La validez de los modelos ajustados se comprobó con una técnica denominada validación cruzada, como se indica más adelante. Si los datos experimentales presentan estructura espacial, el krigado permite la estimación de valores de una variable en puntos en donde ésta no se ha medido.

RESULTADOS Y DISCUSION

Datos medios de solubilidad y su dispersión

Las solubilidades a pH 5 y pH 7 de cada uno de los metales presentan correlaciones muy significativas. Así entre Fe5/Fe7 el coeficiente es de 0,719, entre Mn5/Mn7 es de 0,857, entre Zn5/Zn7 es de 0,892 y entre Cu5/Cu7 es de 0,881.

En la tabla 2 se presenta información estadística sobre las concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn extraídos a pH 5, pH 7 así como la relación obtenida al dividir las cantidades extraídas a estos dos pHs.

De acuerdo con los datos bibliográficos (BRÜMMER et al., 1986; BLUME y BRÜMMER, 1991), cabe esperar que al descender el pH, la movilidad de los elementos estudiados aumente de acuerdo con la secuencia $Fe < Cu \approx Zn < Mn$. Los datos medios de la tabla 2 confirman lo anterior, ya que en el rango de pH estudiado, el Fe no presenta diferencias significativas de concentración, mientras que la solubilidad del Mn aumenta multiplicándose por 2,18, la de Cu por 1,30 y la de Zn por 1,27 al pasar de pH 7 a pH 5.

Sin embargo, como también puede observarse en la tabla 2, las concentraciones de Fe, Mn, Cu y Zn presentan una gran variabilidad, ya que los coeficientes de variación oscilan entre 33 y 48,3 % a pH 5 y entre 32,4 y 47,8 % a pH 7. La dispersión de los datos medios también se pone de manifiesto mediante los valores extremos de la relación entre las cantidades de metal solubilizadas a pH 5 y pH 7; así, en el caso del Fe, aunque los valores medios son prácticamente similares, la relación Fe5/Fe7 oscila entre 1,42 y 0,43; para los restantes elementos estos valores extremos oscilan del siguiente modo: Mn5/Mn7 entre 5,23 y 1,16, Cu5/Cu7 entre 2 y 0,93 y Zn5/Zn7 entre 1,6 y 0,91.

TABLA 2. Datos estadísticos de las cantidades de Fe, Mn, Cu y Zn extraídos con EDTA a pH 7, pH 5 (expresados en mg/Kg) así como de la relación entre ambos. \bar{x} = media; σ = desviación estandar; cv = coeficiente de variación; máx = valor máximo; mín = valor mínimo.

| Elemento | \bar{x} | σ | cv | máx | mín |
|-------------------------------|-----------|----------|--------|--------|-------|
| EDTA a pH= 5 | | | | | |
| Fe | 129,00 | 57,55 | 44,61 | 284,64 | 37,74 |
| Mn | 61,78 | 31,85 | 51,55 | 120,00 | 6,00 |
| Cu | 3,41 | 1,13 | 33,01 | 5,70 | 0,90 |
| Zn | 1,47 | 0,71 | 48,30 | 3,60 | 0,30 |
| EDTA a pH = 7 | | | | | |
| Fe | 130,16 | 47,94 | 36,83 | 241,2 | 57,55 |
| Mn | 28,48 | 13,98 | 49,09 | 55,50 | 3,30 |
| Cu | 2,67 | 0,86 | 132,45 | 4,80 | 0,60 |
| Zn | 1,17 | 0,56 | 47,83 | 3,00 | 0,30 |
| Relación EDTA pH 5/pH7 | | | | | |
| Fe | 0,98 | 0,22 | 22,71 | 1,42 | 0,43 |
| Mn | 2,18 | 0,67 | 30,56 | 5,23 | 1,16 |
| Cu | 1,30 | 0,21 | 15,85 | 2,00 | 0,93 |
| Zn | 1,27 | 0,20 | 15,55 | 1,60 | 0,91 |

Como primera aproximación la movilidad relativa de un metal puede obtenerse por diferencia entre la cantidad solubilizada a distintos pHs. En este trabajo el índice de movilidad (IM) viene dado por la concentración del extracto con EDTA a pH 5 menos la del extracto a pH 7. En la figura 1 se presentan los diagramas de los índices de movilidad para Fe, Mn, Cu y Zn. Estos diagramas confirman la importante variabilidad espacial de la cantidad de metales movilizada en un suelo aparentemente homogéneo y dentro de una superficie tan pequeña como la estudiada (1,8 ha).

Si se consideran los datos medios del índice de movilidad (IM) una vez más se aprecia un aumento de acuerdo con la serie: $\text{Fe} < \text{Cu} \approx \text{Zn} < \text{Mn}$. Cuando se tienen en cuenta las diferencias puntuales y no solo los datos medios, de la tabla 2 se deduce que, las concentraciones de Fe extraído a pH 5 y pH 7 oscilan entre -86,4 y 56,3 mg/Kg, aunque el valor medio no es significativamente distinto de cero; del mismo modo los valores extremos del índice de movilidad del Mn oscilan entre 1,1 y 80,0 mg/Kg, los del Cu entre -0,4 y 2,6 mg/Kg y los de Zn entre -0,4 y 0,9 mg/Kg.

Esta variabilidad tan notable sólo puede explicarse si se considera que los procesos de adsorción y movilización de los metales estudiados dependen no solo del pH sino también de otros factores (KABATA y PENDIAS, 1992), en particular de los componentes de la fracción coloidal (sustancias húmicas, sexquióxidos y minerales de la arcilla).

El conjunto de las 53 muestras estudiadas presentaba una amplia gama de contenido de carbono total (0,87 a 2,49%) y también era importante la gama de valores de capacidad de intercambio catiónico (8,78 a 20,56 cmolc/kg) y de fracción limosa (39,5 a 57,2%); aunque la arcilla presenta una actividad geoquímica mayor que la del limo, es poco abundante en este suelo y su distri-

bución relativamente homogénea (valores extremos de 13,0 a 19,3%). Por ello, se calculó la correlación entre materia orgánica, CIC y limo con cada uno de los metales extraídos a pH 5 y a pH 7.

En la tabla 3 se aprecia que las cantidades de Fe, Mn y Cu extraídas a pH 5 presentan correlaciones positivas significativas ($P < 0,01$) con la materia orgánica, CIC y fracción limosa; el Zn presenta correlaciones significativas ($P < 0,01$) con materia orgánica y CIC, pero no con el limo. También son significativas ($P < 0,01$ o $P < 0,05$) las correlaciones de Fe, Mn, Cu y Zn extraídos a pH 7 con los mismos parámetros, si bien el valor de los coeficientes de correlación es en este caso sistemáticamente inferior.

TABLA 3. Coeficientes de correlación entre las concentraciones a distinto pH y el índice de movilidad (IM) de Fe, Mn, Cu y Zn con algunos parámetros del suelo. (a, b : niveles de significación $P < 0,01$ y $P < 0,05$ respectivamente; -: no significativo).

| | M. O. | | | CIC | | | Limo | | |
|----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | pH 5 | pH 7 | IM | pH5 | pH7 | IM | pH 5 | pH 7 | IM |
| | | | | | | | | | |
| Fe | 0,58 ^a | 0,46 ^a | -- | 0,56 ^a | 0,44 ^a | -- | 0,48 ^a | 0,33 ^b | -- |
| Mn | 0,52 ^a | 0,46 ^a | 0,47 ^a | 0,56 ^a | 0,44 ^a | 0,54 ^a | 0,50 ^a | 0,37 ^a | 0,51 ^a |
| Cu | 0,41 ^a | 0,39 ^a | -- | 0,59 ^a | 0,54 ^a | 0,28 ^b | 0,59 ^a | 0,50 ^a | 0,35 ^b |
| Zn | 0,52 ^a | 0,44 ^a | 0,29 ^b | 0,38 ^a | 0,29 ^b | 0,27 ^b | -- | -- | 0,33 ^b |

Numerosos autores (WOPEREIS et al., 1988; NISKANEN, 1989; BAKER y SENFT, 1992; KIEKENS, 1992; SMITH y PATERSON, 1992) han puesto en evidencia que para los metales estudiados uno de los efectos de la acidificación del suelo es intensificar la capacidad de solubilización de los compuestos orgánicos con los que

forman complejos. Esto puede explicar que la correlación entre cantidad de metal extraída y materia orgánica sea más elevada a pH 5.

Del mismo modo, la mayor correlación entre extractabilidad y CIC a pH 5 que a pH 7 puede ser debida a una mayor adsorción por las partículas coloidales cargadas

negativamente a pH neutro que a pH ácido.

Los coeficientes de correlación de Fe, Mn y Cu con el limo a pH 5 y a pH 7, se mantienen muy similares si se considera la fracción limo + arcilla. Esto pone en evidencia la importancia de los fenómenos de adsorción por la fase mineral para estos elementos.

Finalmente en la tabla 3 se presentan los coeficientes de correlación del índice de movilidad (IM) con materia orgánica, CIC y limo. No siempre el grado de correlación del IM es paralelo al de las solubilidades a pH 5 y pH 7. Así en el caso del Fe el coeficiente de correlación no es significativo con ninguno de los tres parámetros, lo que puede deberse a que la movilidad media de este elemento tiende a ser nula (tabla 2), ya que su liberación por acción del agente quelante EDTA es independiente del pH en el rango estudiado.

En los demás elementos, la fracción que se moviliza por la acidificación depende en grado distinto de los procesos de complejación por la materia orgánica y adsorción por la fracción coloidal. Así el IM del Mn presenta correlaciones significativas ($P < 0,01$) con materia orgánica, CIC y limo; el IM del Cu no depende de la materia orgánica y está correlacionado aunque poco significativamente ($P < 0,05$) con CIC y limo; finalmente el IM del Zn presenta coeficientes de correlación poco significativos ($P < 0,05$) con los tres parámetros, destacando el hecho de que existe una correlación aunque débil entre IM y limo, mientras que la solubilidad de este elemento tanto a pH 5 como a pH 7 no depende del limo.

Análisis estructural del índice de movilidad

Los valores experimentales de semivarianza para el índice de movilidad de Fe, Mn, Cu y Zn calculados con el programa GEO-EAS (ENGLAND y SPARKS, 1991) se ajustaron a modelos teóricos de semivariogramas.

Un semivariograma representa la dependencia espacial de los valores de una variable registrados en dos puntos separados por una distancia, h . A medida que la distancia aumenta, las diferencias entre los valores registrados en esos dos puntos se van incrementando hasta que se hace constante, a una distancia denominada alcance; a partir del alcance dos valores no presentan correlación espacial y el valor constante de la semivarianza se denomina meseta. Si el valor del semivariograma en el origen no es nulo, la discontinuidad se denomina efecto pepita (JOURNEL y HUIJBREGTS, 1978).

El modelo de semivariograma más adecuado para el índice de movilidad (IM) de Fe, Mn, Cu y Zn se ajustó visualmente. En los cuatro casos estudiados se eligieron variogramas de tipo esférico, uno de los modelos más frecuentes de dependencia espacial (SAMPER y CARRERA, 1990), con un alcance uniforme de 50 m; los valores de los parámetros discontinuidad en el origen (efecto pepita) y meseta dependen de cada metal y se consignan en la tabla 4.

La consistencia de los modelos ajustados se comprobó con una técnica denominada validación cruzada, que consiste en eliminar un punto muestral y volver a estimarlo a partir de los restantes valores muestrales por krigado; este proceso se efectúa con todos los puntos sucesivamente. Se considera que un modelo de ajuste es válido si se satisfacen

los tres criterios siguientes (DOWD, 1984): 1) la media de los errores (ME) es próxima a cero; 2) el error cuadrático medio (ECM) es menor que la varianza de los valores muestrales (VM) y 3) la relación entre la varianzas teóricas y calculadas, estadístico al que se denomina error cuadrático medio estandarizado (ECMS) es próxima a 1.

En la tabla 4 se presentan los valores obtenidos en la prueba de validación cruzada para estos estadísticos, pudiendo comprobarse que se cumplen los criterios establecidos. De ello se infiere que los modelos de semivariogramas ajustados describen la dependencia espacial del índice de movilidad en la parcela estudiada con un buen nivel de precisión.

El IM presenta por lo tanto autocorrelación a la escala estudiada. La estructura espacial que se aprecia está caracterizada por una meseta del mismo orden de magnitud que la desviación estandar de los valores muestrales, a partir de un alcance de 50 m; la magnitud del efecto pepita oscila según el elemento, siendo similar para Fe, Cu y Zn (entre 32 y 35%) y más importante para éstos que para el Mn. En consecuencia el modelo de dependencia espacial es más preciso para el Mn y en el caso de Fe, Cu y Zn la mayor discontinuidad en el origen es indicativa de un comportamiento irregular a pequeñas distancias.

TABLA 4. Parámetros de los modelos de semivariogramas esféricos ajustados a los valores experimentales de semivarianza del índice de movilidad y resultados de la validación cruzada. (Co = efecto pepita, C = meseta, EM = error medio entre valores medidos y estimados, ECM = error cuadrático medio, VM = varianza muestral y ECMS = error cuadrático medio estandarizado).

| | Parámetros del semivariograma | | | Estadísticos de la validación cruzada | | | |
|-----------|-------------------------------|---------------------------|----------------|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------|
| | Co (mg/Kg) ² | C (mg/Kg) ² | Co/Co+C (%) | EM (mg/Kg) | ECM (mg/Kg) ² | VM (mg/Kg) ² | ECMS |
| Fe | 350 | 1000 | 35,0 | 3,63 | 865,5 | 941,8 | 1,004 |
| Mn | 42 | 393 | 10,7 | 1,56 | 174,5 | 392,7 | 1,004 |
| Cu | 0,065 | 0,201 | 32,3 | 0,002 | 0,120 | 0,201 | 0,999 |
| Zn | 0,027 | 0,052 | 34,2 | 0,023 | 0,056 | 0,067 | 1,009 |

De los modelos de semivariograma también se infiere que para que dos datos de IM puedan ser considerados independientes han de estar separados por una distancia de 50 m.

Mapas de movilidad obtenidos por krigado

En las figuras 2 y 3 se presentan mapas de isolíneas de los índices de movilidad obtenidos por krigado, lo que permite analizar la distribución espacial de este índice para

cada elemento y compararlos entre sí. En el caso del Fe, el hecho de que la movilidad media en el rango de pH estudiado sea nula unido a la gran variabilidad determina que se puedan identificar zonas con valores positivos y negativos; en estas condiciones el mapa de isolíneas presenta una gran incertidumbre, debido por una parte, a los importantes errores de la estimación efectuada por krigado y por otra, a que el valor absoluto del índice de movilidad es muy poco importante en relación con la cantidad total de Fe que caracteriza a los suelos desarrollados sobre los esquistos de Ordenes.

Para Mn, Cu y Zn se aprecia que el IM presenta importantes contrastes entre diversas zonas, de modo que se pueden cartografiar microregiones del orden de 10 x 10 m a 20 x 20 m y subdividir la parcela de acuerdo con los valores de este parámetro. Así, se aprecia que el IM del Mn puede oscilar entre unas zonas y otras de menos de 10 a 50-60 ppm; el de Cu desde cifras del orden de 0-0,20 ppm hasta más de 1 ppm y el del Zn desde 0-0,9 hasta más de 0,45 ppm. Para estos tres elementos, la acidificación desde pH 7 hasta pH 5 del extractante selectivo usado, puede suponer que el IM sea 5 o 6 veces mayor en unas zonas que en otras de la misma parcela. En relación con ello hay que tener en cuenta que la cartografía por krigado supone una suavización de los valores medidos experimentalmente, por lo que las diferencias reales del IM serán todavía más amplias.

En las figuras 2 y 3 también se puede apreciar una notable superposición entre las zonas de máxima y mínima movilidad para Mn, Cu y Zn, de modo que los máximos tienden a localizarse en el centro de la parcela. La correlación lineal entre los índices de movilidad de estos elementos ya indicaba que existe una dependencia entre ellos, pero la geoestadística permite además describir y cartografiar el tipo de relación espacial entre

estos índices. No siempre existe una correspondencia entre la correlación lineal y el grado de asociación espacial; así en el caso estudiado los índices de movilidad de Cu y Zn son los que presentan un coeficiente de correlación más bajo ($r^2 = 0,37$), sin embargo la figura 3 revela una gran coincidencia de las zonas de máximos, de mínimos y de mayores gradientes de los respectivos índices de movilidad de estos dos elementos.

CONCLUSIONES

En una parcela agrícola aparentemente homogénea, cuya única fuente de contaminación es la deposición atmosférica difusa, los valores medios de solubilidad del Fe en EDTA a pH 7 y pH 5 son constantes, mientras que las solubilidades de Mn, Cu y Zn en el mismo agente quelante aumentan al disminuir el pH. Las solubilidades de estos cuatro elementos presentan una importante variabilidad estadística al igual que el índice de movilidad.

Los índices de movilidad de Fe, Mn, Cu y Zn muestran dependencia espacial. La estructura espacial puede describirse mediante variogramas de tipo esférico con un alcance uniforme de 50 m y discontinuidades en el origen importantes para Fe, Cu y Zn (32-35% de la varianza total) y poco importantes para Mn (10% de la varianza total).

Los mapas de isolíneas elaborados mediante krigado permiten definir microregiones con índices de movilidad muy diferentes y analizar el grado de asociación espacial que presenta la movilidad entre diversos elementos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se efectuó en el marco del proyecto de investigación XUGA 27101b91, financiado por la Xunta de Galicia.

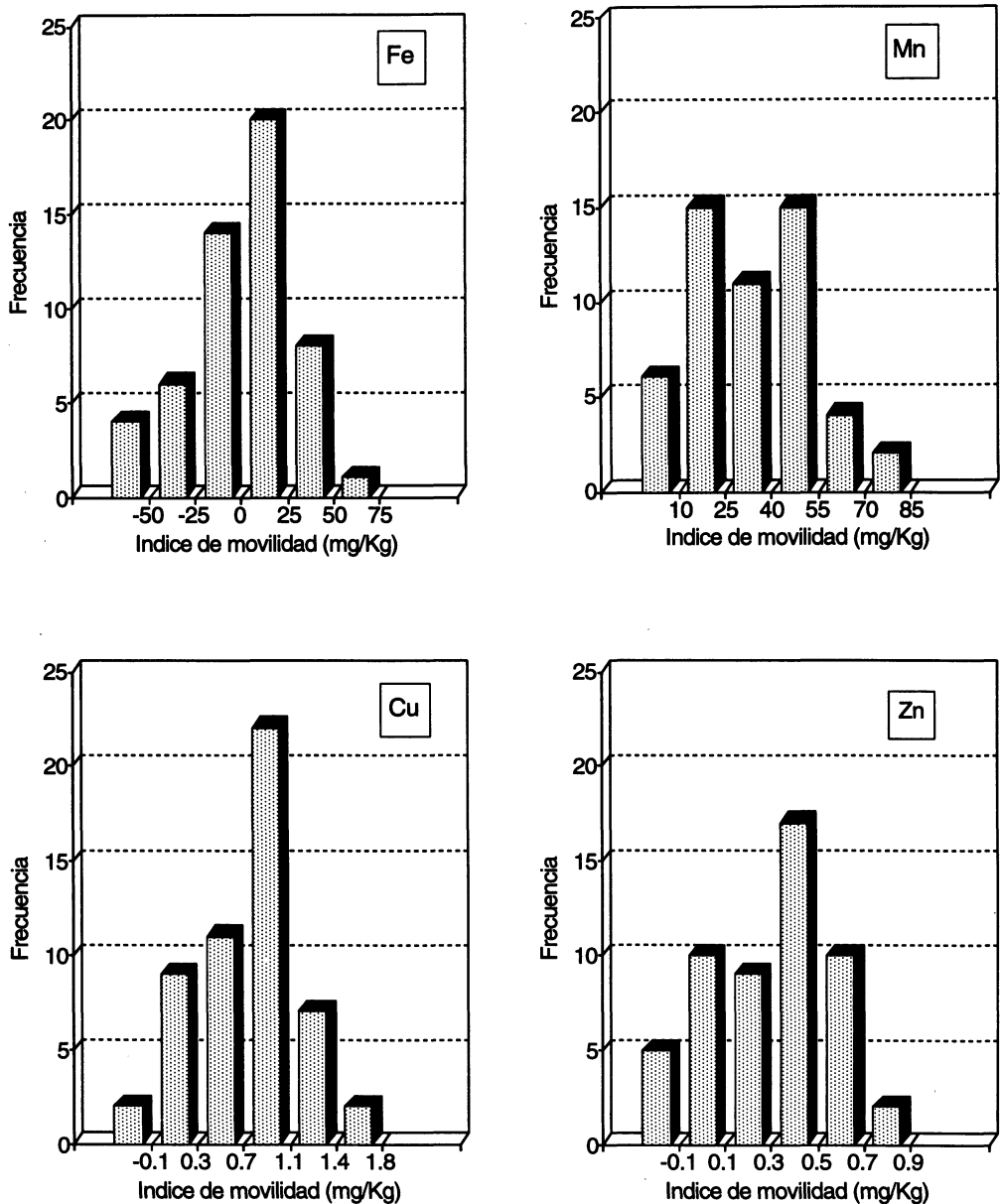


Fig. 1. Distribución de frecuencias del índice de movilidad de Fe, Mn, Cu y Zn.

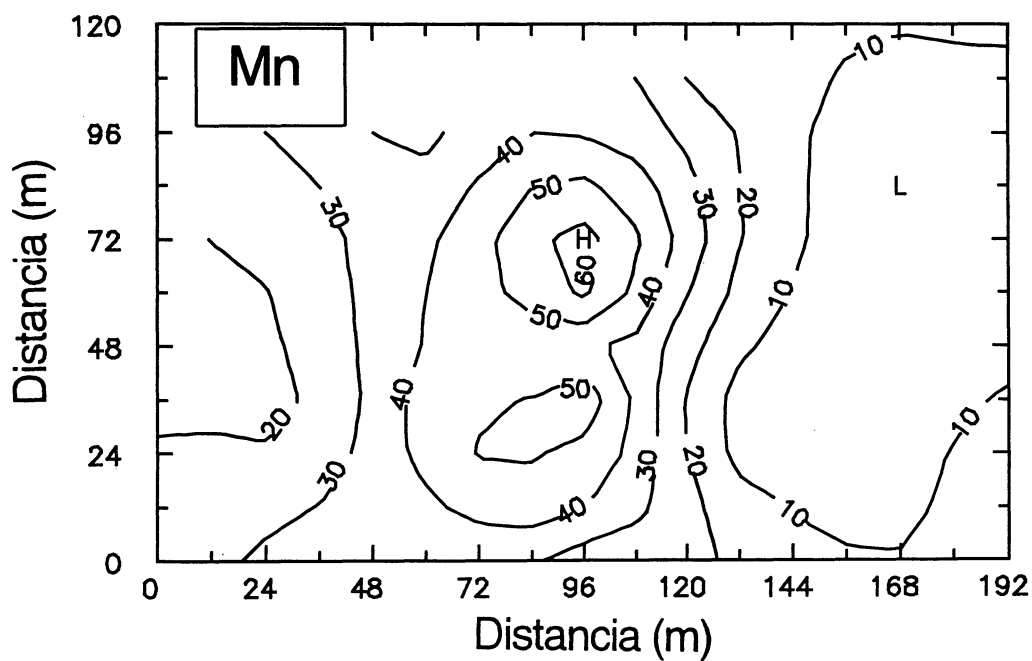
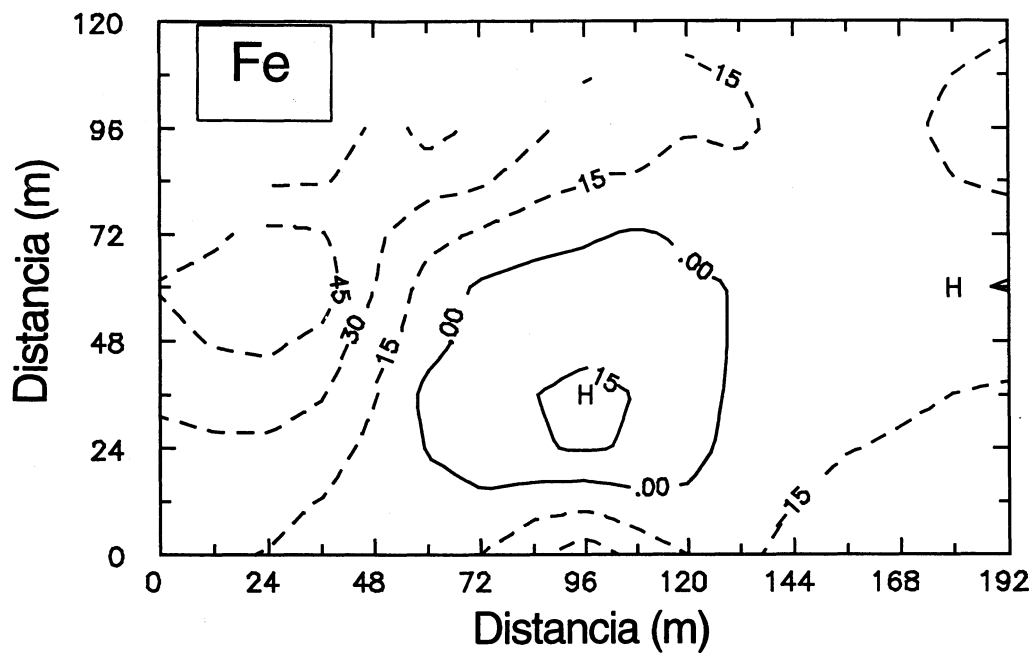


Fig. 2. Mapa de isolinias obtenido por krigeado del índice de movilidad de Fe y Mn. (Las unidades son mg/Kg; H: zona de máximos).

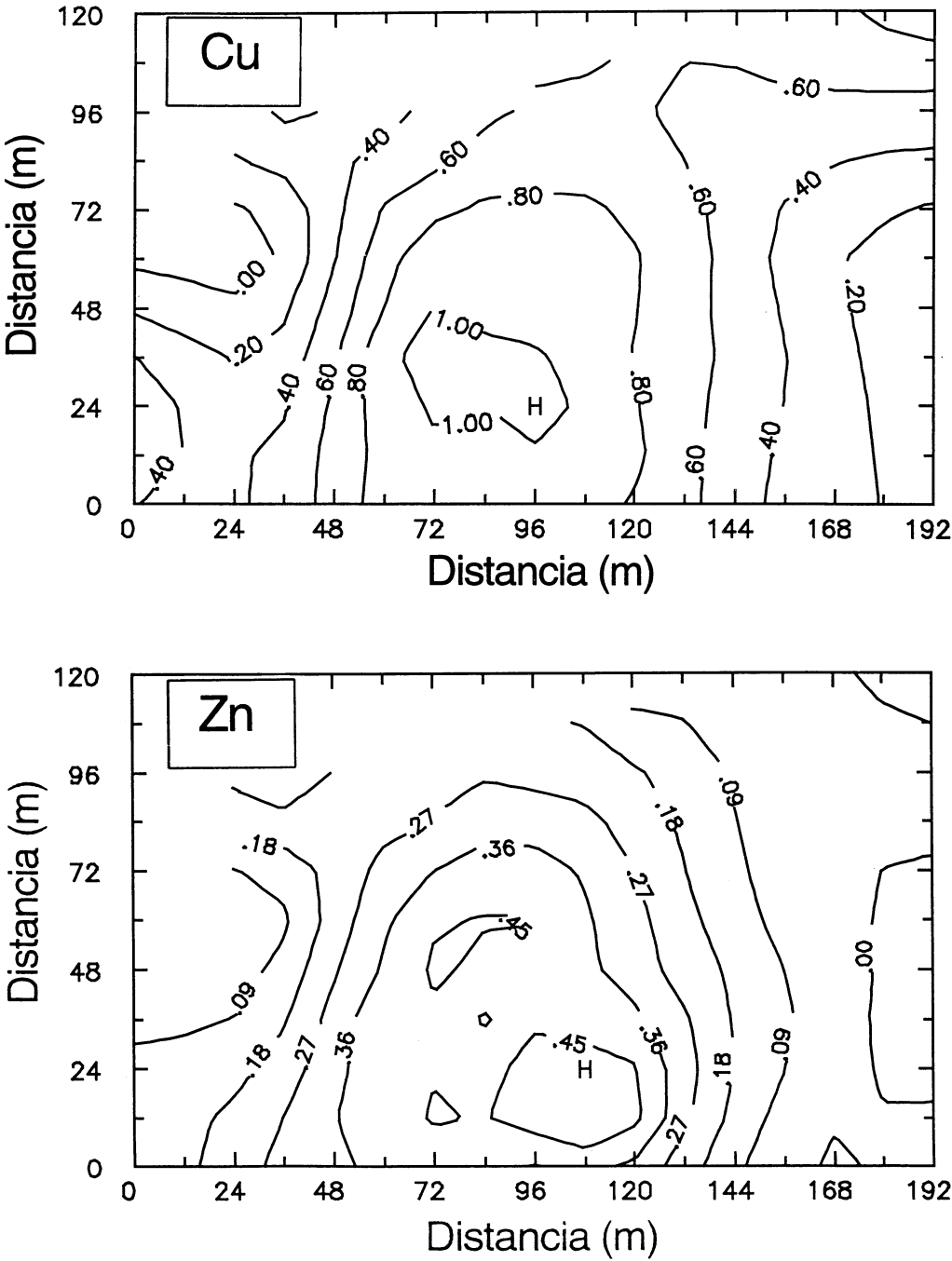


Fig. 3. Mapa de isolíneas obtenido por kriging del índice de movilidad de Cu y Zn. (Las unidades son mg/Kg; H: zona de máximos y L : zona de mínimos).

BIBLIOGRAFIA

- BAKER, D. E. and SENFT, J. P., 1992. Copper. In : *Alloway, B. J. (Ed). Heavy metals in soils. Blackie. Londres. pp 179-205.*
- BLUME, H. P. and BRÜMMER, G., 1991. Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests. *Toxicology and Environmental Safety*, 22: 164-174.
- BRÜMMER, G., GERTH, J. and HERMS, U., 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 149 : 382-398.
- BOEKHOLD, A. and VAN der ZEE, S. 1992. Significance of soil chemical heterogeneity for spatial behavior of cadmium in field soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56 : 747-754.
- COCHRAN, W. G. 1977. Sampling Techniques. 3rd Ed. John Wiley and Sons. Inc. New York. USA.
- DIAZ, O. A., ANDERSON, D. L. and HANLON, E. A. 1992. Soil nutrient variability and soil sampling in the Everglades agricultural area. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 23: 2313-2337.
- DOWD, P. A. 1984. The variogram and kriging: robust and resistant estimators. In: Geostatistics for Natural Resources Characterization. Verley et al (Eds). NATO and ASI Series. Reidel. Mass. Vol 1 : 91-106.
- ENGLAND, A. and SPARKS, A., 1991. GEO-EAS. 1.2.1. Geoestatistical Environmental Assessment software. User's guide. US-EPA. 60018-91008. Las Vegas. USA.
- GASTON, L., NKEDI-KIZZA, P., SAWKA, G. and RAO, P. S. C. 1990. Spatial variability of morphological chemical properties at a Florida flatwoods site. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 527-533.
- JOURNEL, A. G. and HUIJBREGTS, C. 1978. Mining geostatistics. Academic Press. Nueva York. USA. 600 pp.
- KABATA, A., PENDIAS, H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2nd ed. CRC Press. Florida, 365 pp.
- KIEKENS, L., 1992. Zinc. In : *Alloway, B. J. (Ed). Heavy metals in soils. Blackie. Londres. pp 284-305.*
- MAPA (MINISTERIO DE AGRICULTURA PESCA Y ALIMENTACION). 1995. *Métodos oficiales de análisis. Tomo III. Métodos oficiales de análisis de suelos y aguas para riego. Madrid. Spain. pp. 205-285.*
- MARTINEZ-COB, A., CUENCA, R. H. y FACI, J. M., 1992. Geoestadística multivariante aplicada a estudios regionales de evapotranspiración. *Invest. Agr.: Prod. Prot. Veg. Vol 7 (3): 287-307.*
- NISKANEN, R., 1989. Extractable aluminium, iron and manganese in mineral soils. I. Dependence of extractability on the pH of oxalate, pyrophosphate and EDTA extractants. *J. Agric. Sci. Fin.* 61: 73-78.
- OLIVER, M. A. 1987. Geostatistics and its application to soil science. *Soil Use Manage.* 3: 8-20.
- PAPRITZ, A. and WEBSTER, R. 1995. Estimating temporal change in soil monitoring. II. Sampling from simulated fields. *European Journal of Soil Science.* 46 : 13-27.
- PAZ, A., TABOADA, M. T. and GOMEZ, M. J., 1996. Spatial variability in topsoil micronutrient contents in a one-hectare cropland plot. *Com. Soil Sci. Plant Anal.* Vol. 27, n.º 3-4: 479-503.
- SAMPER, F. J. and CARRERA, J. 1990. Geoestadística: Aplicaciones a la hidrología subterránea. *Centro Internacional de Métodos Numéricos en Ingeniería, Barcelona. Spain.* 484 pp.
- SMITH, K. A. and PATERSON, J. E., 1992. Manganese and cobalt. In : *Alloway, B. J. (Ed). Heavy metals in soils. Blackie. Londres. pp 224-244.*
- SOON, Y. K. and ABOUD, S. 1993. Cadmium, Chromium, Lead, and Nickel. In: *Carter, M. R. (Ed). Soil Sampling and Methods of Analysis. CRC Press. Florida, pp 101-108.*
- URE, A. M., 1992. Methods of analysis for heavy metals in soils. In : *Alloway, B. J. (Ed). Heavy metals in soils. Blackie. Londres. pp 58-102.*
- WEBSTER, R. and OLIVER, M. A., 1992. Sample adequately to estimate variograms of soil properties. *J. Soil Sci.*, 43 : 177-192.
- WOPEREIS, M. C., GASCUEL-ODOUX, C., BOURRIE, G. and SOIGNET, G. 1988. Spatial variability of heavy metals in soil on a one hectare scale. *Soil Science, Vol. 146, N.º 2: 113-118.*
- YOST, R. S., UEHARA, G. and FOX, R. L. 1982. Geostatistical analysis of soil chemical properties of large land areas. II. Kriging. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 1033-1037.

Recibido: 3/5/95

Aceptado: 30/8/95