

Variabilidad espacial del contenido en metales pesados extraídos con Mehlich-3 y DTPA en un suelo con distintos usos

Spatial variability of soil heavy metal contents extracted by Mehlich-3 and DTPA in a soil with different land uses

SIQUEIRA, G. M.^{1*}; VIDAL VÁZQUEZ, E.²; ABREU, C.A.³; & DAFONTE DAFONTE, J.¹

Abstract

Spatial variability in soil properties may arise at different scales and may change with different soil uses. The objective of this work was to investigate the spatial patterns of soil heavy metal (Cd, Cr, Ni and Pb) contents under forest and cropland in two adjacent small plots. The study area is located in Castro de Ribeiras de Lea – Lugo, Spain. Soil samples were taken in a regular grid of 2 x 2m and analyzed using two extraction methods, i. e. Mehlich 3 and DTPA. The total number of soil samples was 65, from which 35 samples were taken in the natural vegetation area and 30 samples were from the cultivated area. Mean Cd, Cr, Ni and Pb contents extracted both using Mehlich 3 and DTPA solutions were higher in the cultivated than in the forest plot. Irrespective of extraction method used, coefficients of variation were smaller in the cultivated field than under natural vegetation. The spatial variability analysis of the studied elements indicated that at the studied scale pure nugget effect was the most common structure. This notwithstanding, using the scaled semivariogram showed the existence of a relationship between the spatial variability of these elements and was useful for characterizing heavy metal distribution in the two plots with contrasting land uses.

Key words: geostatistics, Mehlich-3, DTPA, heavy metals, soil use.

(1) Universidade de Santiago de Compostela, Escuela Politécnica Superior, Campus Universitario, 27002, Lugo. *Becario MAEC-AECI. (glecio.machado@rai.usc.es; jdafonte@usc.es)

(2) Universidade da Coruña, Facultad de Ciencias, Campus de A Zapateira s/n, 15071, A Coruña. (evidal@udc.es)

(3) Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Ambientais, Av. Barão de Itapura, 1481 CP28, 13020-902, Campinas, SP, Brasil. (cleide@iac.sp.gov.br)

INTRODUCCIÓN

El estudio de la variabilidad espacial de las propiedades del suelo constituye una herramienta importante para el análisis de diversos factores edáficos, que se emplea cada vez con mayor frecuencia. Así, VIEIRA (2004) señala que se debe tener en cuenta la variabilidad espacial de los suelos a la hora de efectuar las distintas actividades agrícolas con el objetivo de obtener un mayor rendimiento de las cosechas, efectuar un muestreo optimizado del suelo y realizar un manejo conservacionista del mismo.

Diversos autores han estudiado la variabilidad espacial de propiedades importantes para el uso y manejo del suelo (PAZ GONZÁLEZ *et al.*, 2000; VIEIRA, 2004; GREGO & VIEIRA, 2005), poniendo de manifiesto que es preciso considerar factores de escala, junto a características tales como el origen del suelo y la situación topográfica del área estudiada ya que el modelo de variabilidad espacial se puede expresar de formas diferentes a lo largo del paisaje.

Los sistemas de manejo del suelo pueden modificar las características físicas, químicas y biológicas del mismo. SILVEIRA & CUNHA (2002) y FALLEIRO *et al.* (2003), han podido describir como estas modificaciones de las propiedades del suelo pueden resultar beneficiosas o no para el desarrollo de los cultivos y para el medio ambiente.

SILVEIRA & CUNHA (2002) señalan además que el uso agrícola altera las características naturales del suelo, originando una mayor heterogeneidad del mismo, debido principalmente a las acciones de tipo antropogénico. Los sistemas de manejo modifican las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo debido, principalmente, a las operaciones de laboreo efectuadas y a la adición de materia orgánica, fertilizantes y pesticidas, lo que altera la distribución de las propiedades de los suelos naturales.

La adición de fertilizantes y pesticidas al suelo puede ser una fuente de metales pesa-

dos, debido, principalmente, a su uso frecuente y excesivo en muchos casos (JUNIOR *et al.*, 2000; RAMALHO *et al.*, 2000). De este modo, las características químicas del suelo pueden ser modificadas en función del sistema de manejo adoptado.

ATTEIA *et al.* (1994) presentan ejemplos de diferentes patrones en cuanto a la distribución espacial de los metales pesados, de acuerdo con la actividad antropogénica. Estos autores también destacan la presencia de un modelo de distribución espacial de estos elementos en el suelo que ocurre de manera natural, en función de las características intrínsecas del suelo, como la geología.

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento espacial de cuatro metales pesados: cadmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni) y plomo (Pb), analizados mediante dos métodos de extracción diferentes, en dos parcelas vecinas, una dedicada a monte y la otra a cultivo.

MATERIAL Y MÉTODOS

El área estudiada se localiza en la Granja de Gayoso-Castro, situada en Castro de Ribeiras de Lea-Lugo. Las coordenadas geográficas de dicha área son: latitud 43°36' y longitud 7°27'. La altitud media asciende a 483 m.

El área estudiada forma parte del complejo sedimentario de Terra Cha, y está localizada en la parte superior de la cuenca del Río Miño, constituida en su gran parte por relieve plano (CASTELAO & DÍAZ-FIERROS;1992).

Se estudiaron dos parcelas experimentales: una con vegetación natural en la que se muestrearon 35 puntos y otra agrícola, con cultivos anuales en los últimos años, con 30 puntos de muestreo (Fig. 1). El muestreo fue realizado en una red con espaciado de 2 x 2 m entre los puntos de muestreo para ambas áreas de estudio.

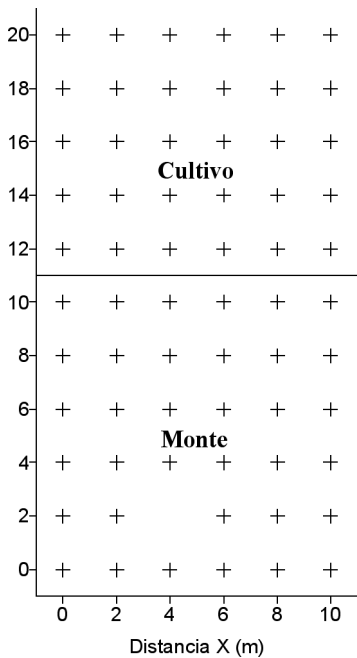


Fig. 1. Red de muestreo (2 x 2 m) en las áreas de monte y de cultivo estudiadas.

Las muestras de suelo se tomaron en la capa superficial, de 0-30 cm, y se tamizaron usando un tamiz con luz de malla de 2 mm. El contenido de cadmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni) y plomo (Pb) se determinó utilizando dos métodos diferentes:

a) Disolución de Mehlich-3: (CH₂COOH 0,2 mol L⁻¹ + NH₄NO₃ 0,25 mol L⁻¹ + NH₄F 0,015 mol L⁻¹ + HNO₃ 0,015 mol L⁻¹ + EDTA 0,001 mol L⁻¹ a pH 2,5) descrita por MEHLICH (1984). Se utilizaron 5 cm³ de suelo + 20 mL de la disolución extractante con agitación durante 5 minutos.

b) Disolución de DTPA: DTPA 0,005 mol L⁻¹ + TEA 0,1 mol L⁻¹ + CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ a pH 7,3, según LINDSAY & NORVELL (1978). Se usaron 10 cm³ de suelo + 20 mL

de la disolución extractante, agitando durante 2 horas.

Para la determinación de los valores de cadmio, cromo, níquel y plomo se utilizó un espectrómetro de emisión atómica por plasma inducido (ICP-AES), con un equipo de la marca Jobin Yvon, modelo JY 50P.

Para el análisis de los resultados se realizó la estadística descriptiva usando el software BIOESTAT 3.0 (AYRES *et al.*, 2003) que proporcionó los principales momentos estadísticos: media, mediana, valor máximo (Máx.), valor mínimo (Mín.), varianza, coeficiente de variación (CV), asimetría (Asim.), curtosis (Curt.) y el número de muestras analizadas cuyos contenidos de metales pesados fue superior a 0,01 mg d⁻³ (n). Además se realizó el análisis de regresión entre las variables estudiadas.

El análisis de la variabilidad espacial de los datos se realizó utilizando herramientas geoestadísticas de acuerdo con VIEIRA (2000) por medio de la validación cruzada, considerando que todos los valores cumplen la hipótesis de estacionariedad (hipótesis intrínseca de la Geoestadística) (CHILÈS & DELFINER, 1999; VIEIRA 2000).

Para el análisis de la variabilidad espacial de los elementos estudiados se construyeron los semivariogramas experimentales de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\gamma^*(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i+h)]^2 \tag{1}$$

donde: $\gamma^*(h)$ es la semivarianza estimada; N(h) representa el número de pares de valores medidos $Z(x_i)$, $Z(x_i+h)$ separados por un vector (h).

La dependencia espacial se manifiesta como una correlación entre muestras que disminuye conforme aumenta la distancia de separación entre las mismas y desaparece completamente cuando la distancia entre puntos de muestreo es lo suficientemente grande como para que la variabilidad no pueda ser detectada. En este caso las muestras se consi-

deran estadísticamente independientes (VIEIRA, 2000).

El semivariograma experimental (Fig. 2), se ajustó de acuerdo con los siguientes parámetros:

1. Efecto pepita (C_0). Representa la variabilidad a distancias inferiores a la muestreada.

2. Varianza estructural (C_1). A partir de este valor en adelante se considera que no existe dependencia espacial entre las muestras.

3. Alcance (a). Indica hasta qué distancia las muestras se presentan correlacionadas espacialmente.

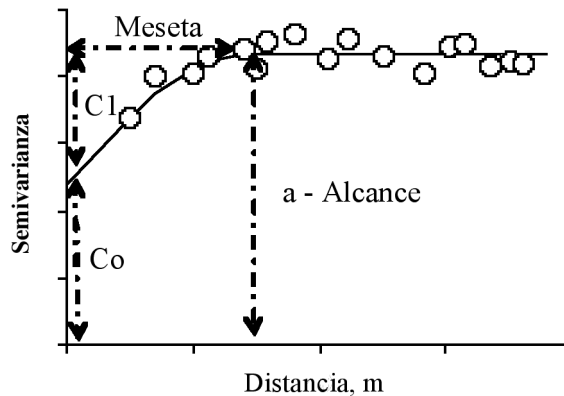


Fig. 2. Semivariograma experimental y parámetros del mismo.

Una vez detectada la variabilidad espacial por medio del semivariograma estimado, los datos fueron agrupados para realizar el semivariograma escalonado, conforme VIEIRA *et al.* (1997):

$$\gamma^{sc}(h) = \frac{\gamma(h)}{Var(z)} \quad (2)$$

El semivariograma escalonado ($g^{sc}(h)$) se construye dividiendo los valores de los pares de semivarianza ($g(h)$) entre la varianza de los datos ($Var(z)$). De este modo, al tener todos los semivariogramas la misma escala, se puede comparar la variabilidad espacial existente entre las variables estudiadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis estadístico (Tabla 1) mostraron que los valores medios

del contenido de los elementos Cd, Cr, Ni y Pb resultaron ser estadísticamente diferente tanto entre las dos áreas estudiadas como si se comparan los dos métodos de extracción. En el área de cultivo se observaron mayores contenidos medios de estos elementos que el área forestal tanto si se emplea DTPA como Mehlich-3 como solución extractante. Ambas metodologías se mostraron eficaces para detectar el mayor contenido de metales en el área cultivada respecto al área de monte, debido principalmente al mayor aporte de fertilizantes y materia orgánica.

El coeficiente de variación (CV) es menor para los datos del área de cultivo que para los valores del área de monte para ambas metodologías de determinación de metales pesados. Este hecho puede ser justificado por la interacción de la labranza del suelo que modifica la distribución natural de los elementos en el

mismo ya que homogeneiza el contenido en metales pesados. Por tanto, los menores valores de CV observados en el área de cultivo

pueden atribuirse a una mayor continuidad espacial de los elementos estudiados, bajo esta dedicación del suelo.

Parámetros estadísticos	MONTE							
	MEHLICH-3				DTPA			
	Cd	Cr	Ni	Pb	Cd	Cr	Ni	Pb
	mg dm ⁻³							
Media	0,05	0,18	0,14	0,56	0,15	0,05	0,33	0,55
Mediana	0,01	0,17	0,12	0,58	0,14	0,04	0,32	0,49
Máximo	0,28	0,57	0,44	1,46	0,29	0,18	0,57	2,07
Mínimo	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,11	0,04
Varianza	0,005	0,020	0,010	0,091	0,004	0,002	0,011	0,169
CV	143,86	83,06	72,78	54,11	43,31	79,62	32,14	74,52
Asimetría	1,895	0,877	0,957	0,566	0,310	1,428	0,073	1,960
Curtois	2,582	0,522	0,947	1,235	0,121	2,720	-0,246	5,325
n	33	32	33	33	32	21	33	31
Parámetros estadísticos	CULTIVO							
	MEHLICH-3				DTPA			
	Cd	Cr	Ni	Pb	Cd	Cr	Ni	Pb
	mg dm ⁻³							
Media	0,20	0,29	0,19	1,24	0,15	0,04	0,29	2,46
Mediana	0,21	0,27	0,19	1,22	0,15	0,03	0,30	2,48
Máximo	0,27	0,60	0,50	2,17	0,21	0,08	0,42	3,41
Mínimo	0,09	0,01	0,06	0,44	0,09	0,01	0,15	1,63
Varianza	0,002	0,025	0,011	0,181	0,001	0,0008	0,006	0,153
CV	26,07	55,01	53,97	34,25	22,40	74,08	26,39	15,89
Asimetría	-0,720	0,065	0,929	0,384	0,104	0,818	-0,308	0,302
Curtois	-0,327	-0,428	0,960	-0,409	-0,881	-0,814	-0,751	0,517
n	30	30	29	30	30	7	30	30

Tabla 1. Estadística descriptiva para los contenidos de Cd, Cr, Ni y Pb extraídos mediante dos métodos en un área de monte y otra de cultivo. (CV: Coeficiente de variación (%); n: número de muestras analizadas cuyos contenidos de metales pesados fue superior a 0,01 mg d⁻³).

De este modo, la presencia de valores más elevados de media, en el contenido de metales pesados para el área de cultivo puede ser resultado de la interferencia humana sobre las tierras de labor. ATTEIA *et al.* (1994) estudiando la variabilidad espacial de metales pesados, señalan que el Cd y el Pb son adicionados al suelo principalmente en función de la aplicación de fertilizantes. En relación al Ni,

dichos autores destacan que las concentraciones de este elemento en el suelo provienen del material de origen del mismo que, a su vez, está relacionado con la geología del área de estudio y no con el manejo del suelo. Los valores medios de Ni fueron semejantes en las dos áreas estudiadas y para ambas metodologías de análisis. JUNIOR *et al.* (2000) señalan que el Ni es un metal pesado considerado

beneficioso para el desarrollo de los cultivos. Por lo tanto, en suelos con baja disponibilidad de Ni, su adición por medio de la aplicación de fertilizantes es una alternativa para el suplemento de este elemento para las plantas. Por otra parte, el exceso de este elemento en el suelo puede resultar tóxico, comprometiendo el desarrollo de los cultivos y la sostenibilidad ambiental. JUNIOR *et al.* (2000), destacan además que Cr es un elemento considerado no esencial para el desarrollo de los cultivos, siendo considerado extremadamente tóxico.

La solución extractante Mehlich-3 se mostró más sensible que el DTPA para la detección de la presencia de Cr en las dos áreas estudiadas.

Los resultados de este trabajo ponen de manifiesto que las soluciones extractantes empleadas se comportaron de modo diferente en la determinación de los elementos estudiados. OLIVEIRA & MATTIAZZO (2001) des-

tacan la dificultad para la elección de un extractante multielemento que pueda utilizarse para evaluar diferentes metales pesados. KIEKENS & COTTENIE (1985), estudiando diversos extractantes químicos de metales pesados, reconocen que la eficiencia de un extractante viene dada por el grado de correlación entre las cantidades del elemento extraídas del suelo y las cantidades absorbidas por las plantas.

Los coeficientes de correlación entre el contenido de Cd, Cr, Ni y Pb de las muestras de suelo utilizando diferentes extractantes para el área de monte y de cultivo fueron muy bajos (Tabla 2). Se pudo verificar que la mayor parte de los coeficientes de correlación son próximos a cero y apenas en algunos casos el coeficiente de correlación asume valores un poco más elevados como por ejemplo la correlación entre Cd-cultivo y Cr-monte extraído mediante Mehlich-3 ($r=0,4257$), que resulta estadísticamente significativa para $p=0,05$.

Extractante	MEHLICH-3							
	Cd-Monte	Cd-Cultivo	Cr-Monte	Cr-Cultivo	Ni-Monte	Ni-Cultivo	Pb-Monte	Pb-Cultivo
Cd-Monte	1							
Cd-Cultivo	0,00009	1						
Cr-Monte	0,398	0,425	1					
Cr-Cultivo	0,002	0,065	0,036	1				
Ni-Monte	0,139	0,078	0,061	0,085	1			
Ni-Cultivo	0,00006	0,008	0,016	0,001	0,006	1		
Pb-Monte	0,020	0,145	0,080	0,163	0,048	0,156	1	
Pb-Cultivo	0,062	0,015	0,003	0,002	0,021	0,003	0,095	1

Extractante	DTPA							
	Cd-Monte	Cd-Cultivo	Cr-Monte	Cr-Cultivo	Ni-Monte	Ni-Cultivo	Pb-Monte	Pb-Cultivo
Cd-Monte	1							
Cd-Cultivo	0,028	1						
Cr-Monte	0,036	0,015	1					
Cr-Cultivo	0,378	0,0003	0,112	1				
Ni-Monte	0,091	0,124	0,007	0,120	1			
Ni-Cultivo	0,0004	0,005	0,002	0,371	0,016	1		
Pb-Monte	0,073	0,027	0,053	0,0007	0,0005	0,027	1	
Pb-Cultivo	0,072	0,046	0,026	0,037	0,012	0,0001	0,114	1

Tabla 2. Coeficientes de correlación entre el contenido de Cd, Cr, Ni y Pb extraídos mediante dos métodos en un área de monte y otra de cultivo.

El análisis geoespacial mediante herramientas geoestadísticas para la construcción de semivariogramas (Tabla 3), demostró que los datos presentaron efecto pepita puro (la distancia entre muestras no fue suficiente para detectar la variabilidad espacial de los datos) o que los pares de semivarianza aumentaban al incrementarse la distancia entre puntos de muestreo (Hipótesis de Tendencia o Krigeado Universal, VIEIRA 2000). De este modo, las

variaciones locales no son detectadas por el muestreo utilizado.

El objetivo del análisis espacial es describir el comportamiento de un atributo mediante la determinación del grado de dependencia que presenta una observación en relación con sus vecinos. Si cierta variable presenta continuidad espacial no es posible estudiar el grado de dependencia ya que no se cumple la hipótesis intrínseca (MIRANDA SALAS & CODAL, 2003).

Metal pesado	MONTE	
	MEHLICH-3	DTPA
Cd	Variable no intrínseca	Efecto pepita puro
Cr	Efecto pepita puro	Efecto pepita puro
Ni	Variable no intrínseca	Efecto pepita puro
Pb	Variable no Intrínseca	Variable no intrínseca

Metal pesado	CULTIVO	
	MEHLICH-3	DTPA
Cd	Efecto pepita puro	Efecto pepita puro
Cr	Efecto pepita puro	Efecto pepita puro
Ni	Efecto pepita puro	Variable no intrínseca
Pb	Efecto pepita puro	Efecto pepita puro

Tabla 3. Caracterización de la variabilidad espacial para Cd, Cr, Ni y Pb extraídos mediante dos métodos en un área de monte y otra de cultivo.

En la tabla 3 se presenta la caracterización de la variabilidad espacial de los cuatro elementos estudiados. Se constata que la gran mayoría de los datos presentó efecto pepita puro, y que algunos valores de contenido en Cd, Ni y Pb, especialmente del área de monte y cuya extracción se realizó con Mehlich-3, presentan una semivarianza que aumenta sin límite con el aumento de la distancia de separación entre muestras, representando variables no intrínsecas. A pesar de la existencia de datos que no presentan semivarianza finita ni estacionariedad en los semivariogramas (presupuestos de la hipótesis intrínseca) se puede construir un semivariograma escalonado, agrupando todos los pares de semivarianza de cada uno de los elementos analizados (Fig. 3).

Los semivariogramas escalonados realizados a partir de los datos de metales pesados en la zona de monte y extraídos mediante Mehlich-3 reflejan la existencia de una buena correlación espacial entre los pares de semivarianza para todos los elementos, aún cuando presentan efecto pepita puro, como es el caso del Cr, o representan variables no intrínsecas, para el Cd, Ni y Pb.

En el caso de los valores de los metales extraídos mediante DTPA en la zona forestal cabe destacar que el Pb presenta una correlación distinta de los demás elementos principalmente en los primeros pares de semivarianza que son los que aportan mayor información acerca de la variabilidad espacial. En efecto, la correlación entre el Pb y los demás elementos no es tan sig-

nificativa principalmente porque la semejanza entre muestras es mayor a pequeña distancia y disminuye con el aumento de la distancia entre datos. La red de muestreo utilizada en este estudio

fue de 2 x 2 m y no resultó lo suficientemente eficiente como para representar la variabilidad espacial de los metales pesados estudiados, asumiendo la hipótesis intrínseca.

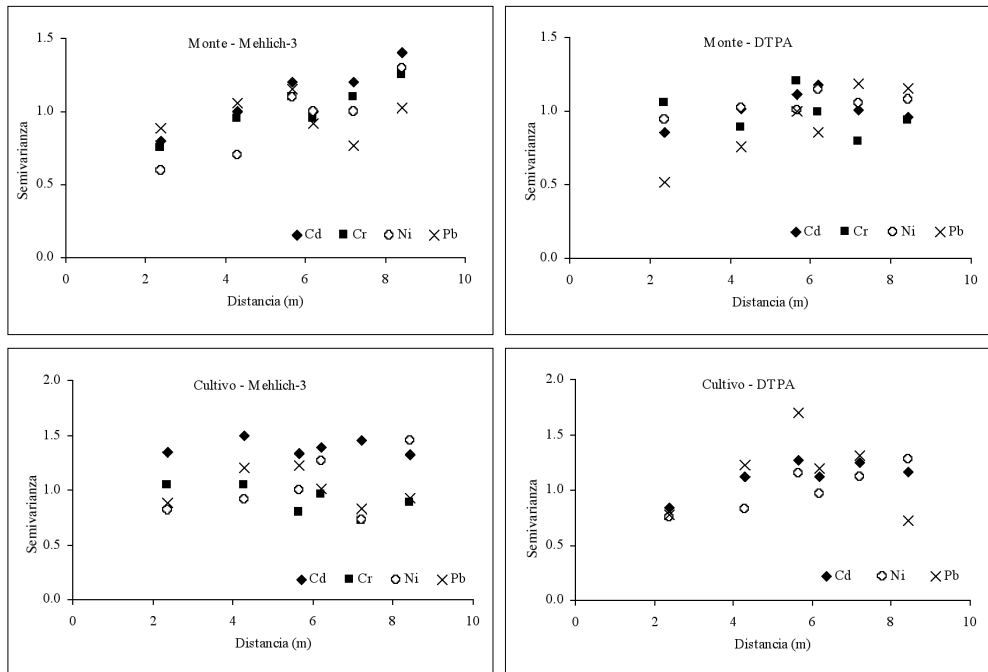


Fig. 3. Semivariogramas escalonados para Cd, Cr, Ni y Pb en las dos áreas estudiadas mediante métodos de extracción.

En el área de cultivo, utilizando la solución Mehlich-3 como extractante, se percibe que los datos se encuentran más dispersos, tanto a pequeñas distancias como a distancias mayores, lo que indica la existencia de una pobre correlación entre los elementos estudiados. Este hecho puede deberse a la influencia del manejo del suelo con cultivos anuales, lo que modificaría la variabilidad natural de los elementos.

El gráfico de los datos del área de cultivo extraídos con DTPA confirma la baja eficien-

cia de este extractante para la determinación del contenido de Cr en el suelo, como ya se describió anteriormente, ya que los valores obtenidos mediante esta metodología no resultaron ser suficientes para la construcción y comparación del semivariograma escalonado entre los elementos.

Para el resto de elementos estudiados, (Cd, Ni y Pb) se construyó el semivariograma escalonado observándose la existencia de una buena correlación entre los pares de semivarianza para todas las distancias. En el

caso del Pb se observaron algunos puntos con mayor dispersión a la distancia de 5,6 y 6,2 m lo que puede reflejar la interacción del manejo del suelo con la variabilidad espacial de estos elementos para el área de estudio a partir de aproximadamente 5 metros.

Las soluciones extractantes utilizadas en este trabajo, Mehlich-3 y DTPA, permitieron detectar la variabilidad espacial de los elementos estudiados. Esto se confirma por el hecho de que el Ni presenta efecto pepita puro cuando se utiliza un extractante mientras que se muestra como una variable no intrínseca cuando se emplea otra metodología. Este resultado también es confirmado por la ausencia de estacionariedad del semivariograma.

CONCLUSIONES

Los dos métodos de extracción utilizados en este estudio, Mehlich-3 y DTPA fueron eficaces para detectar mayores contenidos de metales pesados (Cd, Cr, Ni y Pb) en el área de cultivo que en el área de monte.

La red de muestreo empleada, de 2 x 2 m, no fue suficiente para detectar la variabilidad espacial de los datos mediante el supuesto de la hipótesis intrínseca de la geoestadística.

El patrón de variabilidad espacial de los elementos estudiados se vio afectada por uso del suelo y por el método de extracción empleado (Mehlich-3 y DTPA).

El semivariograma escalonado se mostró como una importante herramienta para estudiar la relación entre los metales pesados estudiados.

Recibido: 03 / 04 / 2007

Aceptado: 02 / 10 / 2007

BIBLIOGRAFÍA

- ATTEIA, O.; DUBOIS, J.P. & WEBSTER, R. (1994). Geostatistical analysis of soil contamination in the Swiss Jura. *Environmental Pollution*, 86: 315-327.
- AYRES, M.; AYRES JUNIOR, M.; AYRES, D.L. & SANTOS, A.S. (2003). *BioEstat 3.0: aplicações estatísticas nas áreas das ciências biológicas e médicas*. Belém: Sociedade Civil Mamirauá, 209 pp.
- CASTELAO, A. & DÍAZ FIERROS, F. (1992). *Os solos de Terra Cha: Tipos, xênese e aproveitamento*. Diputación Provincial de Lugo, 166pp.
- CHILÈS, J.P. & DELFINER, P. (1999). *Geostatistics: Modelling Spatial Uncertainty*. Toronto: A Wiley-Intercience Publication, 695 pp.
- FALLEIRO, R.M.; SOUZA, C.M.; SILVA, C.S.W.; SEDIYAMA, C.S.; SILVA, A.A. & FAGUNDES, J.L. (2003). Influência dos sistemas de preparo nas propriedades químicas e físicas do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27: 1097-1104.
- GREGO, C.R. & VIEIRA, S.R. (2005). Variabilidade espacial de propriedades físicas do solo em uma parcela experimental. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29: 169-177.
- JUNIOR, A.C.G.; LUCHESE, E.B. & LENZI, E. (2000). Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Latossolo Vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. *Química Nova*, 23: 173-177.
- KIEKENS, L. & COTTENIE, (1985). A. Principles of investigation on the mobility and plant uptake of heavy metals. En: LESCHBER, R.; DAVIES, R.D. & L'HERMITE, P. (Eds.). *Chemical methods for assessing bioavailability metals in sludge and soil*. Elsevier, pp.32-41.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.
- MEHLICH, A. (1984). Mehlich-3 soil test extractant. A modification of Mehlich-2 extractant. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15: 1409-1416.
- MIRANDA SALAS, M. & CONDAL, A.R. (2003). Importancia del análisis estadístico exploratorio en el proceso de interpolación espacial: caso de estudio Reserva Forestal Valdivia. *Bosque*, 24: 29-42.
- OLIVEIRA, F.C. & MATTIAZZO, M.E. (2001). Metais pesados em Latossolo tratado com lodo de esgoto e em plantas de cana-de-açúcar. *Scientia Agricola*, 58: 581-593.
- PAZ GONZÁLEZ, A.; VIEIRA, S.R. & TABOADA CASTRO, M.T. (2000). The effect of cultivation on the spatial variability of selected properties of an umbric horizon. *Geoderma*, 97: 273-292.
- RAMALHO, J.F.G.P.; SOBRINHO, N.M.B.A. & VELLOSO, A.C.X. (2000). Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 37: 1289-1303.
- SILVEIRA, P.M. & CUNHA, A.A. (2002). Variabilidade de micronutrientes, matéria orgânica e argila de um Latossolo submetido a sistemas de preparo. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 37: 1325-1332.
- VIEIRA, S.R. (2000). Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. En: NOVAIS, R.F., ALVAREZ, V.H. & SCHAEFER, G.R. (Eds.). *Tópicos em Ciência do solo, 1*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, pp. 1-54.
- VIEIRA, S.R. (2004). *Análise da variabilidade espacial e temporal de umidade do solo em um Latossolo Vermelho eutroférico em Campinas, São Paulo*. Instituto Agrônomo, Relatório FAPESP (Brasil), 57pp.
- VIEIRA, S.R.; TILLOTSON, P.M.; BIGGAR, J.W. & NIELSEN, D.R. (1997). Scaling of semivariograms and the kriging estimation of field-measured properties. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 21: 525-533.