

Dinàmica de la matèria orgànica i segrest de carboni en un sòl restaurat amb fangs de depuradora



Magdalena Gómez González

Bellaterra, 2011

Dinàmica de la matèria orgànica i segrest de carboni en un sòl restaurat amb fangs de depuradora

*Memòria del projecte de final de carrera presentat per
Magdalena Gómez González*

Llicenciatura de Ciències Ambientals

*Director del projecte, **Oriol Ortiz i Perpiñà**
Professor Lector d'Edafologia i Química agrícola*

*Departament de Biologia Animal, de Biologia Vegetal i
d'Ecologia*

Unitat d'Ecologia

Universitat Autònoma de Barcelona

Facultat de Ciències

Bellaterra, 2011

Als meus incondicionals i fidels pares
Al meu company, amic i parella, Àlvaro

AGRAÏMENTS

Primerament, vull agrair tota l'ajuda que he rebut per part del meu tutor: Josep Oriol Ortiz, per tota la seva paciència, dedicació i disponibilitat total. Per totes les seves explicacions que he anat anotant dia a dia. Per introduir-me al món de la investigació en el camp de l'ecologia de la restauració i obrir-me les portes del laboratori. Gràcies per confiar en mi. També vull agrair a Josep Maria Alcañiz per donar-me l'oportunitat de realitzar el projecte al Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals (CREAF).

Gràcies a tots els companys de laboratori que, malgrat estaven enfeïnats amb les seves tasques de recerca, sempre m'han ajudat davant algun incident o dubte en els meus experiments. En especial, a la Raquel per animar-me cada matí.

Gràcies als meus pares, per que sense la seva ajuda (en tots els sentits) no hagués estat possible la realització d'aquest projecte. Gràcies per la vostra confiança i per donar-me la possibilitat de formar-me en allò que he volgut.

Gràcies Álvaro per acompanyar-me en tots els moments més difícils, on el nerviosisme ha pogut amb mi, i animar-me fins al final.

ÍNDEX

Agraïments

Índex

Índex de taules

Índex de figures

1. INTRODUCCIÓ	10
1.1. El sòl	10
1.1.1. La qualitat del sòl	11
1.2. Importància de la matèria orgànica en el sòl	11
1.2.1. Les transformacions de la matèria orgànica	12
1.2.2. Funció de la matèria orgànica (humus) en el sòl	14
1.2.3. Estabilitat de la matèria orgànica i el segrest de carboni	16
1.2.4. Mecanismes d'estabilització del carboni al sòl	18
1.2.4.1. Estabilització química	21
1.2.4.2. Estabilització bioquímica	27
1.2.4.3. Protecció física	33
1.2.5. Saturació de carboni i els models de la dinàmica de la MOS	33
1.3. La restauració d'activitats extractives	35
1.4. Els fangs de depuradora	37
1.4.1. Origen dels fangs: procés de depuració de les aigües residuals a una EDAR	37
1.4.2. Tipus de fangs	39
1.4.3. Paràmetres característics dels fangs	40
1.5. Restauració del paisatge amb fangs de depuradora	41
1.6. Dinàmica de la matèria orgànica en sòls restaurats amb fangs: hipòtesi de treball	43
2. OBJECTIUS	45
2.1. Objectiu general	45
2.2. Objectius específics	45
3. ÀREA D'ESTUDI	46
3.1. Climatologia/ Característiques de la zona	46

3.2.	Característiques de la pedrera	47
4.	MATERIALS I MÈTODES	48
4.1.	Disseny experimental	48
4.2.	Mostreig	50
4.3.	Mètodes analítics	51
4.4.	Anàlisi de les dades	54
5.	RESULTATS	56
5.1.	Mesures realitzades just després de l'addició de fangs (T=0)	57
5.2.	Mesures realitzades després d'un any de l'addició de fangs (T=1)	58
5.3.	Mesures realitzades després de 15 anys de l'addició de fangs (T=15)	59
6.	DISCUSSIÓ	62
6.1.	Efectes immediats dels fangs de depuradora aplicats	62
6.2.	Efectes a curt i llarg termini dels fangs de depuradora aplicats	63
6.3.	Implicacions	65
6.3.1.	Restauració	65
6.3.2.	Segrest de carboni	66
7.	CONCLUSIONS	68
8.	REFERÈNCIES	69
9.	ACRÒNIMS I ABREVIACIONS	78
10.	ANNEXOS	80
10.1.	Planificació de les tasques	80
10.2.	Pressupost	81
10.3.	Fotografies complementàries	81
10.4.	Normatives autonòmiques i estatals en matèria de gestió i control de la restauració dels sòls degradats per les activitats extractives	82

ÍNDIX DE TAULES

Taula 1. <i>Propietats generals de l'humus i els seus efectes en el sòl</i>	15
Taula 2. <i>Principals característiques analítiques del sòl de control, dels fangs de depuradora utilitzats i de les diferents parcel·les experimentals, just després del muntatge de les parcel·les</i>	50
Taula 3. <i>Resultats de les anàlisis de regressió lineal ($Y=a+b \cdot X$) entre la quantitat de C orgànic aportat al sòl amb els fangs (X, gC kg⁻¹sòl) i els diferents paràmetres analitzats. Per a cada paràmetre i moment de mostreig s'indiquen el terme independent (a), el pendent (b) i els valors de R^2 i de P</i>	56

ÍNDEX DE FIGURES

Figura 1. <i>Descomposició de la matèria orgànica i formació de substàncies húmiques</i>	13
Figura 2. <i>Representació del cicle del COS i de la influència dels factors biòtics (com l'abundància d'espècies vegetals i microbianes) i dels factors ambientals (com la temperatura, la humitat i la textura del sòl)</i>	17
Figura 3. <i>Model conceptual de les dinàmiques de la MOS en compartiments mesurables. Els processos de la formació/degradació dels agregats, adsorció/desorció i condensació/complexació de la MOS i la qualitat de les restes vegetals determinen els compartiments dinàmics de la MOS</i>	20
Figura 4. <i>Esquema dels mecanismes de protecció de la matèria orgànica del sòl</i>	21
Figura 5. <i>Dinàmica de l'estabilització o segrest de la matèria orgànica del sòl relacionada amb els mecanismes de protecció i el nivell de saturació</i>	35
Figura 6. <i>Esquema bàsic dels processos del tractament de les aigües residuals que es donen a l'EDAR</i>	39
Figura 7. <i>Localització del terme municipal de Mont-ral</i>	46
Figura 8. <i>Ortofotomapa de la zona d'estudi, on s'ha delimitat en vermell l'àrea ocupada per les parcel·les experimentals. Coordenades 41.281586,1.123671</i>	47
Figura 9. <i>Distribució a l'espai de les parcel·les experimentals que es van instal·lar el maig de 1995</i>	48
Figura 10. <i>Distribució de les parcel·les experimentals que s'han estudiat en aquest treball. Les parcel·les marcades amb la línia vermella corresponen a les que no s'han mostrejat per haver estat ocupades per la penetració del bosc</i>	49

Figura 11. <i>Variació en les quantitats de C orgànic total (dalt, esquerra), C no hidrolitzable (dalt, dreta), C extractable amb K_2SO_4 (baix, esquerra) i extractable amb $CHCl_3$ (baix, dreta), al cap d'un any de l'addició dels fangs de depuradora (t=0)</i>	58
Figura 12. <i>Variació en les quantitats de C orgànic total (dalt, esquerra), C no hidrolitzable (dalt, dreta), C extractable amb K_2SO_4 (baix, esquerra) i extractable amb $CHCl_3$ (baix, dreta), al cap de 15 anys de l'addició dels fangs de depuradora(t=1)</i>	59
Figura 13. <i>Variació en les quantitats de C orgànic total (dalt, esquerra), C no hidrolitzable (dalt, dreta), C extractable amb K_2SO_4 (baix, esquerra) i extractable amb $CHCl_3$ (baix, dreta), al cap de 15 anys de l'addició dels fangs de depuradora(t=15)</i>	60
Figura 14. <i>Producció acumulada de C-CO₂ al llarg dels tres mesos d'incubació de mostres de sòls tractades amb diferents dosis de fangs de depuradora. De totes les mesures que s'han fet, s'han seleccionat i agrupat les que provenen de les parcel·les de control, les que han rebut una dosi moderada de fangs (30-35 gC kg⁻¹) i les que n'han rebut una dosi alta (50-60 gC kg⁻¹). Les barres d'error corresponen a l'error estàndard</i>	61
Figura 15. <i>Proporció del carboni no hidrolitzable (CNH) respecte a la dosi de fangs aplicada en el moment de l'aplicació dels fangs de depuradora (T=0), passat un any de l'aplicació (T=1) i als 15 anys (T=15)</i>	64
Figura 16. <i>Canvis en la quantitat de carboni orgànic al sòl durant els primers 15 anys de dinàmica d'aquest sòl, en relació a la dosi de fangs aportada</i>	67

1. INTRODUCCIÓ

1.1. El sòl

El sòl és un recurs natural que recobreix la major part de la superfície terrestre i que permet el desenvolupament de la vida al planeta. És la part no consolidada i superficial de l'escorça terrestre biològicament activa, que tendeix a desenvolupar-se a la superfície de les roques emergides. És un sistema complex on es dona una ampla gama de processos químics, físics i biològics que es veuen reflexes en la gran varietat de sòls existents a la Terra.

Com a tal recurs, el sòl té diverses funcions (Bullock., 1997; Blumm., 1998) que l'home necessita explotar: econòmiques (producció d'aliments, fibres, energia, minerals, vies de comunicació, urbanisme, etc.), ecològiques (subministrament de nutrients, reciclatge de matèria orgànica, segrest de carboni, filtre de contaminants), biològiques (hàbitat per la fauna i microorganismes, banc de gens, reserva de biodiversitat, etc.), hidrològiques (magatzem d'aigua, control de flux, regulació de la seva disponibilitat per els organismes, depuració contaminants), control de la contaminació (font i embornal per a contaminants, reciclatge de residus, capacitat filtrant, mitigació d'efectes de gasos hivernacle), paisatgístiques i relatives al patrimoni cultural (indicador de l'evolució del paisatge, cromatisme del paisatge, preservació material paleontològic).

L'ús o explotació del sòl pot comportar un risc de degradació. Per sòl degradat s'entén aquell que ha perdut la capacitat per realitzar alguna de les seves funcions i per tant, el que ha perdut qualitat. És per aquest motiu que cal utilitzar el sòl d'acord a les seves aptituds i seguir una política sostenible, on es doni el millor ús possible a cada sòl en funció de les seves capacitats, on s'associï a cada ús les pràctiques de conservació adients i on s'apliqui tècniques de restauració quan el sòl hagi perdut funcionalitat.

L'erosió, la pèrdua de matèria orgànica, la contaminació local i difusa, la pavimentació per urbanització, la compactació, la reducció de la biodiversitat, la salinització, les inundacions i esllavissades són exemples clars dels principals processos de degradació a nivell mundial. A Europa, 52 milions ha, un 16% del territori, són afectades per algun procés de degradació.

1.1.1. La qualitat del sòl.

El concepte qualitat del sòl fa referència al ventall de funcions que és capaç de desenvolupar. Definit d'una manera més específica, en relació a una funció concreta

del sòl, fa referència al conjunt d'atributs que el capaciten per a un determinat ús. Així per exemple, un sòl de bona qualitat agrària es podria definir com aquell sòl que té un sèrie de característiques que en permeten obtenir una elevada producció de biomassa de manera sostenible, és a dir, sense malmetre'l. La qualitat del sòl es pot estimar a través d'una sèrie de paràmetres i factors, que s'integren i recullen determinades característiques edàfiques. Alguns paràmetres utilitzats amb freqüència per la caracterització de la qualitat del sòl són: el contingut en matèria orgànica, expressat en tant per cent; la relació carboni-nitrogen (C/N); el pH; el tant per cent de saturació del complex adsorbent (V).

La relació carboni-nitrogen és funció del grau de mineralització de la matèria orgànica que existeix al sòl, així com el tipus d'humus que hi predomina. Quant menor sigui el valor de la relació, major serà el grau de mineralització i per tant, la qualitat edàfica serà superior.

La contribució del pH a la qualitat ve donada per la seva influència en els processos d'humificació i mineralització a través dels microorganismes existents. A més, pot induir toxicitats al fer assimilables substàncies perjudicials per les plantes i intervé en els processos de difusió i floculació del complex adsorbent.

La saturació del complex adsorbent es defineix com la relació entre el contingut de bases de canvi (Ca, Na, K i Mg) i la capacitat d'intercanvi catiònic del sòl. El contingut mitjà de nutrients en el perfil del sòl es pot expressar en funció del percentatge de saturació del complex adsorbent; així quant més saturades estiguin les partícules col·loïdals, millors qualitats nutritives, major fertilitat i per tant, millor qualitat edàfica.

1.2. Importància de la matèria orgànica en el sòl.

La fracció orgànica del sòl consisteix en organismes vius, residus frescos d'origen animal i vegetal, i un ampli ventall de productes orgànics més o menys transformats. La matèria orgànica és la fracció químicament més activa del sòl. Emmagatzema diversos elements essencials, estimula la formació i estabilització de l'estructura del sòl, és origen de bona part de la capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) i regula els canvis de pH, propicia també les relacions entre l'aire i l'aigua en els sòls i és un enorme dipòsit geoquímic de carboni.

La matèria orgànica del sòl (MOS) és una acumulació de matèria de plantes mortes, parcialment descompostes i residus d'animals i plantes resintetitzats parcialment (Bohn., 1993). Una part de la fullaraca i les arrels mortes es descomponen ràpidament i

la resta s'integra en l'humus. Aquest és pot definir com el material orgànic que els microorganismes del sòl han transformat en una forma bioquímicament estable.

Els valors més comuns per a un sòl de tipus forestal estan compresos entre el 3 i el 10% als horitzons superficials (horitzons A). Terres amb nivells inferiors al 0.8-1% es poden considerar que són deficitàries, de manera que quan es pretén utilitzar-les com a substrats per a la restauració caldrà compensar-les amb aportacions externes; per exemple, utilitzant fangs de depuradora (Alcañiz *et al.*, 2008).

1.2.1. Les transformacions de la matèria orgànica.

La descomposició de la MOS implica l'oxidació del carboni (C) per organismes heteròtrofs que utilitzen l'energia de l'oxidació en el seu metabolisme. A mesura que la matèria orgànica es converteix en partícules finament dividides, també decreix el número dels organismes que propicien la seva descomposició.

La matèria orgànica no húmica inclou carbohidrats i compostos relacionats, proteïnes i els seus derivats, greixos, lignines¹, tanins² i diversos productes de la descomposició parcial, arrels i plantes. Els materials no húmics són una font excel·lent d'energia i C pels microorganismes del sòl. Algunes parts de les plantes i alguns productes químics orgànics, com ara les ceras que constitueixen les cutícules foliars i les lignines de la fusta, només es descomponen lentament i només uns microorganismes en particular ho poden fer. Just després de que el material nou entri en contacte amb el sòl, els microorganismes comencen a descompondre els residus com a font de nutrients i energia (Figura 1). La fase inicial de l'atac microbià el constitueix la pèrdua ràpida de substàncies susceptibles a una descomposició accelerada. Les floridures i les bacteries formadores d'espores són especialment actives en els consum de proteïnes, midó i cel·lulosa. Els seus principals productes són el CO₂ i H₂O. Alguns productes secundaris inclouen quantitats petites de NH₃, H₂S, SO₂, àcids orgànics i altres substàncies que no s'oxiden completament. A les fases posteriors de la descomposició, una ampla varietat de microorganismes ataca aquests productes intermedis i teixits microbians recentment formats, amb la conseqüent producció de biomassa i pèrdua addicional de carboni com el CO₂.

¹ Polímer orgànic present en les parets cel·lulars dels organismes vegetals.

² Metabòlit secundari dels organismes vegetals amb funció de defensa davant l'herbivorisme.

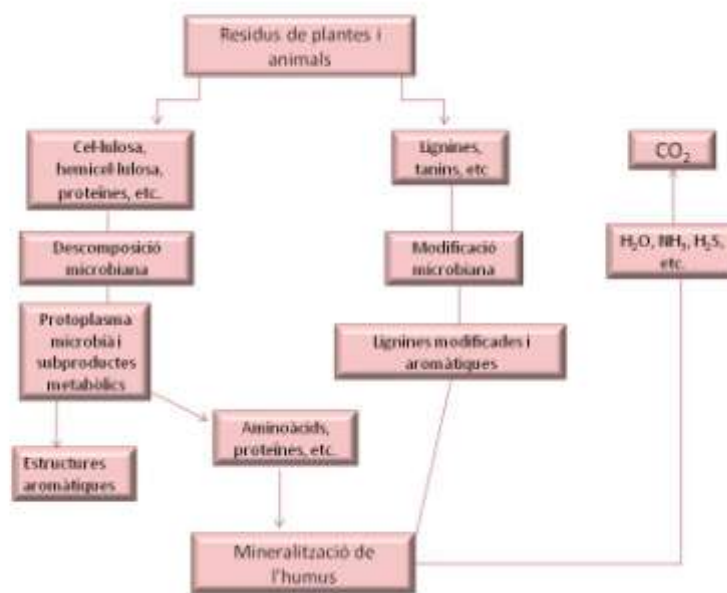


Figura 1. Descomposició de la matèria orgànica i formació de substàncies húmiques. Font: modificat a partir de F. E. Bear, *Chemistry of the Soil*, ACS Monograph.

Els processos de descomposició de la matèria orgànica es produeixen amb simultaneïtat als processos d'humificació i d'immobilització entre els teixits microbians. La biomassa microbiana del sòl exerceix un important paper regulador dels processos que afecten la dinàmica de la matèria orgànica i, en conseqüència, de tot l'ecosistema. El conjunt de processos que impliquen la conversió dels compostos orgànics a formes minerals s'anomena mineralització. El conjunt de processos heterotròfics que es produeixen en sentit contrari reben el nom d'immobilització (Stevenson, 1986). Cal remarcar, però, que aquests processos es produeixen simultàniament. Part del carboni de la matèria orgànica del sòl és oxidat completament fins a CO_2 , que passa a la fase gasosa del sòl. Una altra part és immobilitzada en forma de teixits microbians i, finalment, una altra part és convertit en humus estable. Es pot observar que els mateixos microorganismes que immobilitzen determinats elements en les seves pròpies estructures vives són els responsables de l'alliberament al medi edàfic dels mateixos nutrients (Ortiz, 1998).

A mesura que passa el temps, la mineralització de la matèria orgànica experimenta una marcada reducció de la seva cinètica. Això va conduir a diversos investigadors a la conclusió de que els components orgànics del sòl (de manera dinàmica) existeixen en tres fraccions principals: 1) residus de vegetació en descomposició i la corresponent

biomassa que es renova en alguns anys; 2) metabòlits microbians i constituents de la paret cel·lular que arriben a establir-se en el sòl i tenen una vida mitjana de 5 a 25 anys; 3) fraccions resistents que fluctuen en edat des de 250 a 2500 anys o més (Bohn., 1993).

Es pot afirmar que, de mitjana, es perd al voltant d'entre un 50 i un 80% de la matèria orgànica recentment agregada al sòl durant el primer any. Per tant, la conservació de matèria orgànica al sòl depèn de mecanismes extraordinàriament dinàmics que impliquen aportacions contínues de residus orgànics al sòl.

A la regió mediterrània, les condicions climàtiques afavoreixen especialment la mineralització de la matèria orgànica. A l'hivern i a l'estiu l'activitat biològica es troba limitada per la temperatura i la sequera, respectivament; a la primavera i a la tardor la combinació d'humitat i temperatura afavoreix a que les taxes de mineralització siguin elevades. Els sòls mediterranis es caracteritzen també per suportar una pressió antròpica molt forta i de caràcter secular. Aquesta pressió ve donada principalment per les activitats agrícoles i ramaderes i les pràctiques de gestió i maneig que se'n deriven (Ortiz, 1998).

Les activitats ramaderes i agrícoles suposen una dràstica reducció de les entrades de matèria orgànica al sòl en forma de restes vegetals i animals. A més, poden comportar importants reduccions de la biomassa microbiana i, per tant, de la seva activitat. La reducció de la matèria orgànica al sòl, unida als factors climàtics i d'ús del sòl esmentats, ha estat la causa d'una tendència des de fa molt de temps a l'empobriment dels sòls mediterranis i a què presentin, en termes generals, nivells baixos de matèria orgànica. Aquest empobriment comporta la degradació de les propietats físiques, una acceleració de l'erosió i una reducció de la capacitat del sòl a sostenir una vegetació estable, que és el procés que s'anomena desertificació (Medina, 2010).

1.2.2. Funció de la matèria orgànica (humus) en el sòl.

A la taula 1 es sintetitzen les propietats generals de l'humus i els seus corresponents efectes al sòl, tot i que Vaughan i Ord (1985) varen recopilar àmpliament totes les funcions de la MOS. La matèria orgànica contribueix al creixement de la vegetació determinant les propietats físiques del sòl, químiques i biològiques. La MOS proporciona nitrogen, fòsfor i sofre per al creixement de la vegetació, serveix com a font d'energia per els organismes de la microflora i microfauna del sòl i fomenta la bona estructura d'aquest. L'humus també influeix indirectament en l'absorció vegetal de micronutrients i cations de metalls pesants i en el funcionament (disponibilitat) dels herbicides i altres productes químics agrícoles (Bohn., 1993).

Taula 1. Propietats generals de l'humus i els seus efectes en el sòl. Font: modificat a partir de Stevenson, 1982.

Propietat	Observacions	Efectes en el sòl
Color	El color fosc típic de molts sòls l'origina la matèria orgànica.	Pot facilitar l'escalfament.
Retenció d'aigua	La matèria orgànica pot retenir fins 20 cops el seu pes d'aigua.	Ajuda a evitar la dessecació i la contracció; millora la retenció d la humitat en els sòls arenosos.
Combinació amb minerals argilosos	Enllaça les partícules del sòl en unitats estructurals anomenats agregats.	Permet l'intercanvi de gas; estabilitza l'estructura; incrementa la permeabilitat.
Quelació	Forma complexos estables amb el Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} i altres cations polivalents.	Amortidor de l'aprofitament d'elements traça que són captats per les plantes.
Solubilitat en aigua	La insolubilitat de la matèria orgànica és el resultat parcial de la seva associació amb l'argila; les sals de cations divalents i trivalents en combinació amb la matèria orgànica també són insolubles; la matèria orgànica aïllada és parcialment soluble en aigua.	La matèria orgànica en petites quantitats es perd per lixiviació.
Relacions amb el pH	La MOS esmorteix el pH del sòl en els límits entre lleugerament àcid, neutralitat i alcalí.	Ajuda a mantenir una relació uniforme (pH) en el sòl.
Intercanvi catiònic	L'acidesa total de les fraccions aïllades de l'humus varia entre 3000 i 14000 mmols kg^{-1} .	Incrementa la CIC del sòl: del 20 a 70% de la CIC de molts sòls es deu a la matèria orgànica.
Mineralització	La descomposició de la matèria orgànica produeix CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} i SO_4^{2-} .	Font d'elements nutritius pel creixement de les plantes.
Combinació amb molècules orgàniques	Influeix en la bioactivitat, persistència i biodegradabilitat dels plaguicides.	Modifica la relació d'aplicació dels plaguicides per a un control efectiu.

La MOS proporciona casi tot el nitrogen, 50-60% del fosfat, fins el 80% del sofre i gran part del bor i el molibdè absorbit per les plantes en sòls sense fertilitzar. Indirectament, determina el subministrament de nutrients minerals procedents d'altres fonts.

1.2.3. Estabilitat de la matèria orgànica i el segrest del carboni.

La quantitat de matèria orgànica emmagatzemada als sòls representa un dels reservoris més grans de carboni orgànic a escala global (Schlesinger, 1995), i duplica la quantitat de carboni emmagatzemat a la biosfera. Malgrat el potencial final d'estabilització de carboni als sòls i els seus mecanismes encara no són ben coneguts (Lützow et al., 2006). Tot i així, la capacitat dels sòls per a acumular i estabilitzar carboni orgànic ha rebut una atenció especial durant aquests últims anys, principalment per avaluar en quin grau l'increment del CO₂ atmosfèric podria ser compensat per la immobilització estable o segrest de carboni al sòl com la restauració d'àrees degradables o de canvis en la gestió del sòl (Rovira i Vallejo, 2003).

La quantitat de carboni orgànic emmagatzemada al sòl està controlada principalment per dos factors que determinen el balanç de carboni al sòl (Six et al., 2002; Lützow et al., 2006)(Figura 2): **input** (entrada) a través de la producció primària neta o de determinades pràctiques de maneig i, **output** (sortida) per la mineralització (Metzger i Yaron, 1986), principalment microbiana (es calcula que entre un 10 i un 15% de l'energia del carboni orgànic és utilitzada pels animals del sòl (Wolters, 2000), tot i que també actua l'oxidació química abiòtica, representant menys del 5% de la descomposició de la matèria orgànica (Lavelle et al., 1993)). Altres processos abiòtics de pèrdua de carboni orgànic del sòl són l'erosió, l'escolament superficial i la lixiviació.

Segons Lützow et al. (2006), la matriu del sòl està dividida en diferents compartiments que poden limitar les transferències d'enzims, substrats, aigua, oxigen i microorganismes. Aquest fet és degut a que els camins d'entrada, tant com la localització de la matèria orgànica en el perfil del sòl, són decisius a l'accessibilitat per la comunitat mineralitzadora. En els horitzons A, els residus de les plantes, que són barrejats a la superfície dels sòls mitjançant el cultiu o la bioturbació deriven la matèria orgànica. En els subsòls, l'**input** de carboni es produeix a través de les arrels de les plantes i també, per processos de transport físic (matèria orgànica particulada) i químic (matèria orgànica dissolta). Brund et al. (2001) afirma que els camins de flux preferencials de la matèria orgànica dissolta poden ser considerats com a "*hot spots*" (punts calents) en els sòls, ja que permeten un millor subministrament de nutrients i

substrats comparat amb tota la matriu del sòl. A més, la importància dels camins de flux preferencials per els inputs de carboni incrementa amb la profunditat del sòl. Amb l'increment de la profunditat hi ha menys probabilitat, per qualsevol punt del sòl, d'estar localitzat prop d'un camí de flux preferencial o un “hot spot”.

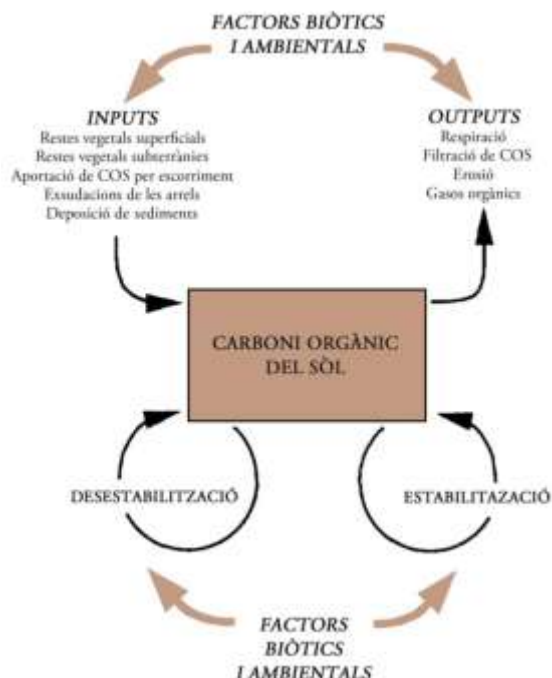


Figura 2. Representació del cicle del CO₂ i de la influència dels factors biòtics (com l'abundància d'espècies vegetals i microbianes) i dels factors ambientals (com la temperatura, la humitat i la textura del sòl). Font: modificat de Sollins et al. (1996).

Durant els últims 30 anys s'han estat desenvolupant un gran nombre de models de la matèria orgànica al sòl. La majoria d'aquests models representen l'heterogeneïtat de la matèria orgànica del sòl definint “pools” o reservoris, típicament de tres a cinc, amb varietats en les seves taxes intrínseques de descomposició i en els factors que controlen aquestes taxes (Parton et al., 1994; McGill, 1996- citat per Six et al., 2002). Un dels models proposats per Lützow et al. (2006) explica que la descomposició que té lloc al sòl es pot dividir en tres fases temporals, que permeten definir tres reservoris de matèria orgànica: el *reservori actiu o làbil de matèria orgànica*, on en els dos primers anys es perd entre un 25 i un 67% del carboni inicial ja que els compostos làbils són aquells fàcilment mineralitzables i recentment dipositats per arrels i microorganismes (Degens, 1997); el *reservori intermedi de matèria orgànica*, on a partir dels 10 anys fins els 100 es perd prop del 90% de matèria orgànica amb taxes de descomposició més lentes, es correspon doncs, a la matèria orgànica lenta; el *reservori de matèria orgànica resistent o “passiu”*, on la mineralització completa del procés presenta taxes molt lentes i temps de renovació de 100 anys a més de 1000.

El temps mitjà de residència de la matèria orgànica del sòl depèn de les seves característiques bioquímiques i de la seva accessibilitat per als microorganismes, i pren generalment valors de menys de 2 anys per la matèria orgànica activa, entre 10 i 100 anys per la matèria orgànica lenta i de més de 100 anys per a la matèria orgànica passiva o resistent (Medina, 2010).

Six et al. (2002) també formula diferents alternatives a aquests models de reservoris o “pools” on les taxes de descomposició específiques varien com una funció de la qualitat contínua de la matèria orgànica del sòl i no en funció del temps de descomposició (Bosatta i Agren, 1996). Tot i així, la representació d’aquests models és fonamentalment una aproximació conceptual a la dinàmica del carboni al sòl. D’altra banda, s’ha de tenir en compte que els diferents reservoris no són tancats i totalment diferenciats, i per tant, poden haver-hi transferències de carboni entre els reservoris.

1.2.4. Mecanismes d’estabilització del carboni al sòl.

Com ja s’ha comentat, els mecanismes d’estabilització del carboni al sòl han rebut molt interès recentment, ja que presenten un paper important en el cicle global del carboni, i el seu aprofitament fa possible incrementar la quantitat total de carboni segrestat al sòl i, per tant, tret de l’atmosfera. És per aquest motiu que s’està duent una recerca exhaustiva per part de molts autors, que busquen ampliar i millorar el coneixement existent envers els mecanismes d’estabilització del carboni i el potencial dels sòls de segrestar-lo. Una de les principals dificultats en el coneixement i predicció de la dinàmica de la matèria orgànica del sòl i per tant, del carboni, ve donada per l’operació simultània dels diversos mecanismes (Lützow *et al.*, 2006).

El terme estabilitat de la matèria orgànica fa referència generalment al grau de protecció d’aquesta davant de la mineralització, mitjançant processos o mecanismes que contribueixen a prolongar els temps de residència al sòl. La recalcitrància bioquímica o resistència a la biodegradació, les interaccions organominerals i l’accessibilitat física integren l’estabilitat. Aquests mecanismes són presentats i discutits més endavant. Generalment, la matèria orgànica del sòl estabilitzada és més antiga que la no estabilitzada, un fet que està demostrat amb temps de renovació i resistència mitjana majors per a l’estable (Lützow *et al.*, 2006).

Diversos autors han intentat explicar diferents causes de l’estabilitat dels compostos orgànics que romanen al sòl. Les primeres teories al·legaven l’estructura aromàtica dels àcids húmics com a raó principal de la seva resistència a la mineralització, tot i que aquesta teoria ha estat qüestionada durant les dues últimes dècades (Oades, 1988;

Hedges *et al.*, 2000). Diferents anàlisis van mostrar que la matèria orgànica del sòl, fins i tot la més vella, és rica en C-alquil (Kögel-Knaber *et al.*, 1993; Mahieu *et al.*, 1999 - citats per Lützow *et al.*, 2006-), i que la matèria orgànica del sòl antiga conté grans quantitats de compostos polisacàrids i proteínics (Gleixner *et al.*, 2002), que són components bioquímicament senzills i en conseqüència, fàcilment mineralitzables. Treballs posteriors apunten a la importància dels complexos organominerals com els majors responsables de l'estabilitat de la matèria orgànica del sòl (Balesdent *et al.*, 1987; Baldock i Skjemstad, 2000; Torn *et al.*, 1997 -citad per Lützow *et al.*, 2006-; Kaiser *et al.*, 2002; Ludwig *et al.*, 2003).

Així doncs, es pot afirmar que en un sòl, fins i tot en un horitzó individual d'un sòl, diversos mecanismes d'estabilització de la matèria orgànica poden estar actuant simultàniament, però en diferents graus. En aquest context, se n'han intentat definir alguns (Lützow *et al.*, 2006). Per exemple, Sollins *et al.* (1996) van identificar tres mecanismes principals pels que la matèria orgànica queda protegida de la descomposició, anomenats *recalcitrància* (caràcter molecular de la matèria orgànica del sòl), *baixa accessibilitat per la degradació biològica* i *la interaccions amb les partícules minerals*. Posteriorment, Baldock *et al.* (2004) van suggerir tres mecanismes semblants: *recalcitrància biològica*, *capacitat biològica dels descomponedors* i *la protecció física*. Segons Lützow *et al.* (2006) aquests models conceptuals suggereixen que les estructures químiques recalcitrants biològicament són C-alquil i matèria orgànica carbonitzada, i que els altres mecanismes són els responsables de la protecció de les molècules potencialment làbils i indueixen l'estructura química variable observada per la matèria orgànica del sòl. Krull *et al.* (2003) van examinar mecanismes i processos d'estabilització de la matèria orgànica del sòl i van concloure que en les superfícies actives del sòl, l'adsorció i l'agregació poden retardar els processos de descomposició però, la recalcitrància molecular sembla ser l'únic mecanisme pel que la matèria orgànica del sòl pot ser estabilitzada per llargs períodes temporals. Mayer (2004) va simplificar aquest ampli ventall d'hipòtesis en afirmar que tots aquests mecanismes proposats encaixen en dues categories responsables de l'oxidació retardada de la matèria orgànica en els sòls i sediments, anomenada *recalcitrància orgànica* i *exclusió biòtica*.

En una línia similar, Six *et al.* (2002) van proposar tres mecanismes principals d'estabilització de matèria orgànica del sòl: *estabilització química*, *bioquímica* i *física* (Figura 3). Quatre anys més tard, Lützow *et al.* (2006) van afegir que aquesta classificació és usada per diferents autors de manera confusa i que a la realitat aquests mecanismes se superposen (Theng *et al.*, 1989). Per exemple, alguns autors consideren

que la formació de complexos organominerals és física, encara que la matèria orgànica s'estabilitza definitivament a través d'interaccions químiques amb els minerals. Altres autors usen els termes protecció química i protecció bioquímica pels mateixos mecanismes (Lützwow *et al.*, 2006). Els tres mecanismes, doncs, que identifiquen Lützwow *et al.* (2006), modificats de Sollins *et al.* (1996), són: *inaccessibilitat espacial, conservació selectiva i interaccions amb les superfícies i ions metàl·lics.*

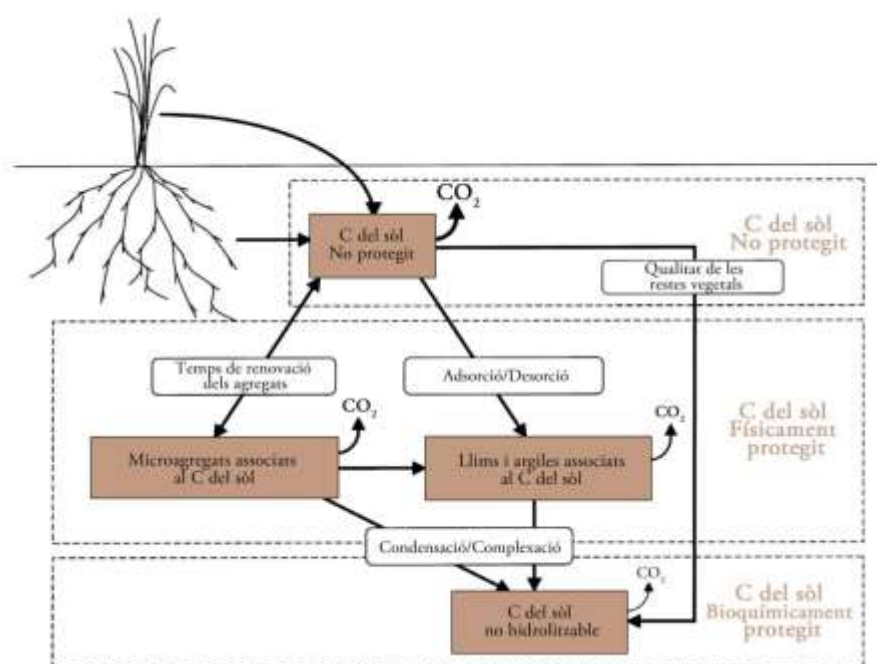


Figura 3. Model conceptual de les dinàmiques de la MOS en compartiments mesurables. Els processos de la formació/degradació dels agregats, adsorció/desorció i condensació/complexació de la MOS i la qualitat de les restes vegetals determinen els compartiments dinàmics de la MOS. Font: modificat de Six *et al.* (2002).

Tot i així, la classificació dels mecanismes proposada per Lützwow *et al.* (2006) presenta una gran semblança amb la de Six *et al.* (2002), ja que: la inaccessibilitat espacial de Lützwow *et al.* pot equivaldre a la protecció física de Six *et al.*, les interaccions amb les superfícies minerals i ions metàl·lics de Lützwow *et al.* pot equivaldre a l'estabilització química de Six *et al.* (2002) i la conservació selectiva de Lützwow *et al.* pot equivaldre a l'estabilització bioquímica de Six *et al.* Aquest treball utilitzarà la classificació de Six *et al.* (2002), però complementada amb les aportacions que fa Lützwow *et al.* (2006). En qualsevol cas, i més enllà de la qüestió de noms, sembla que existeix un acord general en identificar en dues categories els tres principals mecanismes de protecció de la matèria orgànica del sòl (Figura 4).

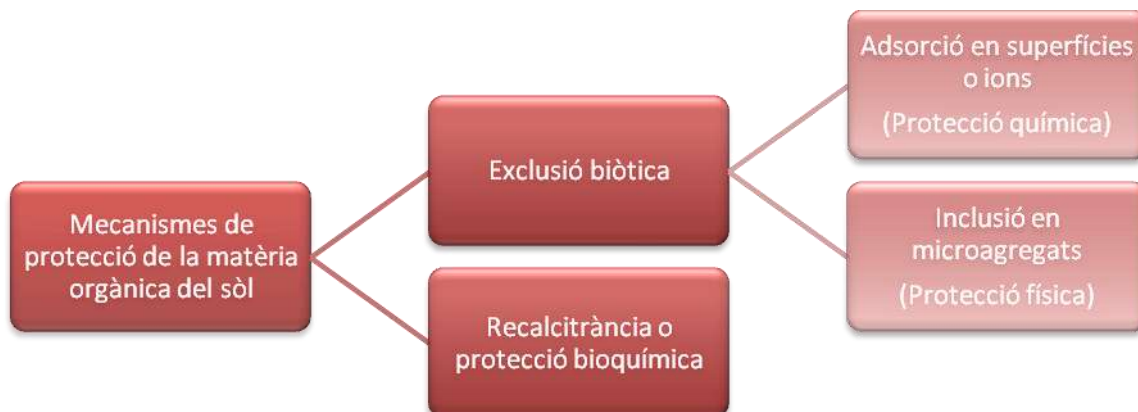


Figura 4. Esquema dels mecanismes de protecció de la matèria orgànica del sòl. Font: Elaboració pròpia.

1.2.4.1. Estabilització química

L'estabilització química és el resultat de la interacció química o fisicoquímica entre la matèria orgànica del sòl i els minerals del sòl (per exemple, amb les partícules de llim i argila). Alguns estudis han demostrat la relació entre l'estabilització del C i N orgànics en sòls i el major contingut d'argila o de llim (Sørensen, 1972; Merckx *et al.*, 1985; Feller i Beare, 1997; Hassink, 1997). A més del contingut d'argila, el tipus d'argila també influeix en l'estabilització de C i N orgànics (Feller i Beare, 1997; Sørensen, 1972). La relació entre l'estructura i l'habilitat del sòl per estabilitzar la matèria orgànica del sòl és un element clau en la dinàmica del C del sòl (Six *et al.*, 2002), i la protecció de la matèria orgànica del sòl per partícules de llims i argiles està ben establerta (Feller i Beare, 1997; Hassink, 1997; Sørensen, 1972).

Existeix una relació entre el C associat a les argiles i llims i la textura del sòl, encara que no s'ha trobat cap correlació entre la textura i la qualitat de C en la fracció amb mida de sorra (Hassink, 1997). Basat amb aquests resultats, es va definir la capacitat del sòl de preservar carboni amb la seva associació amb les partícules de llim i argila (Six *et al.*, 2002).

Diversos autors (Mayer, 1994; Hassink, 1997; Six *et al.*, 2002) suggereixen una capacitat limitada de les partícules minerals del sòl de protegir la matèria orgànica. Això, implica que el grau de saturació dels llocs protectors afecta al potencial de

conservació de C nou afegit al sòl. Conseqüentment, hi hauria d'haver un potencial major per la preservació de la matèria orgànica en els horitzons subsuperficials, on la saturació de la matèria orgànica de les partícules minerals és petita (Six *et al.*, 2002).

Six *et al.* (2002) van expandir l'anàlisi de Hassink (1997) a diferents tipus d'ecosistemes (per exemple, bosc, prats i sistemes cultivats), tipus d'argiles (per exemple 1:1 *versus* 2:1) i rangs de mida per l'argila i el llim (0-20 μm i 0-500 μm). D'aquí en van extreure resultats similars: una relació directa entre el contingut d'argiles i llims del sòl i la quantitat de C protegit al sòl, suggerint un nivell de saturació pel C associat a aquest tipus de materials. Aquesta relació varia entre diferents tipus d'usos de sòl (per exemple, la matèria orgànica associada a argiles i llims) es veu reduïda amb el cultiu (Emerson, 1959), diferents tipus d'argila i diferents determinacions en les classes de mida dels llims i de les argiles. Altres autors, anteriors i posteriors, concreten que els continguts de matèria orgànica de les subfraccions d'argila fines i grolleres depenen de la mineralogia i, més específicament, de la reactivitat de la superfície dels constituents del mineral (Anderson *et al.*, 1981; Kleber *et al.*, 2004). Això es deu al fet que diferents tipus d'argila presenten diferències substancials degut a la seva superfície específica, que dona lloc a diferents capacitats d'adsorbir materials orgànics. Saggar *et al.* (1996) ja afirmava que la magnitud en què els metabòlits microbians produïts per la descomposició dels residus vegetals són estabilitzats en diferents sòls està controlat per l'àrea superficial específica (ASE) proporcionada pels minerals d'argila (Six *et al.*, 2002).

Kaiser i Guggenberger (2003) van demostrar que l'adsorció succeeix amb preferència als llocs reactius com les zones externes, les superfícies rugoses o els microporus. Les unions als llocs d'adsorció reactiva afavoreix l'acumulació superficial de matèria orgànica de manera discontinua, més que en capes contínues (Ransom *et al.*, 1997; Mayer, 1999 -citats per Six *et al.*, 2002-). Els mateixos autors també van formular la hipòtesi que les primeres molècules adsorbides podien estar fortament estabilitzades per la unió amb múltiples lligands (Six *et al.*, 2002).

El fet que s'assumeixi habitualment que la matèria orgànica esdevé estabilitzada a causa dels enllaços amb les superfícies minerals també es pot atribuir al fet que la matèria orgànica del sòl en els llims fins i les fraccions d'argila és més antiga (Anderson i Paul, 1984; Scharpenseel *et al.*, 1989; Quideau *et al.*, 2001) o que té un temps de renovació més llarg (Balesdent *et al.*, 1987; Balesdent, 1996; Ludwig *et al.*, 2003) que la matèria orgànica en altres fraccions del sòl (Chenu i Stotzky, 2002 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). També van mostrar que l'adsorció de matèria orgànica soluble al material del subsòl redueix la mineralització de la matèria orgànica en un 20-30% comparat

amb la mineralització de la solució del sòl, i a més van suggerir que les petites molècules adsorbides a les superfícies dels minerals no poden ser utilitzades pels microorganismes a menys que se'n produeixi la desorció, tot i que aquest fet és difícil de demostrar, ja que la desorció pot ocórrer mitjançant secrecions microbianes durant els experiments (Lützow *et al.*, 2006). Ells mateixos afirmen que l'adsorció de les macromolècules es pot considerar no reversible i altres autors afegeixen que es pot associar amb canvis conformationals que transformen les macromolècules en inviables a l'acció d'enzims extracel·lulars (Theng, 1979; Khanna *et al.*, 1998 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). La degradació també es pot veure dificultada per l'adsorció de l'enzim rellevant als minerals d'argila més que per l'adsorció al substrat (Demaneche *et al.*, 2001 -citat per Lützow *et al.*, 2006). També altres estudis que investiguen la retenció de productes microbians específics corroboren la proposició de Hassink (1997), que afirma que el C associat amb complexos organominerals primaris està químicament protegit i la quantitat de protecció augmenta amb un increment de la proporció llim i argiles al sòl (Chantigny *et al.*, 1997; Guggenberger *et al.*, 1999; Puget *et al.*, 1999; -citats per Six *et al.*, 2002- i Sørensen, 1972). Amb tot, hi ha autors com Lützow *et al.* (2006) que remarquen la necessitat d'un millor coneixement de l'efecte de l'adsorció en els mecanismes i taxes de descomposició de la matèria orgànica del sòl.

Existeixen diversos mecanismes d'interacció de la matèria orgànica amb les superfícies minerals (Lützow *et al.*, 2006): intercanvi de lligands, ponts amb cations polivalents, interaccions febles i complexació amb ions metàl·lics. Kleber *et al.* (2004) van mostrar que els grups reactius OH⁻ en els òxids de Fe i Al i en els llocs externs dels fil·losilicats³, que són capaços de formar ponts forts a través de l'intercanvi de lligands, són una mesura de la quantitat de matèria orgànica estabilitzada en els sòls en associacions organominerals (Six *et al.*, 2002). Així, un mecanisme important per la formació d'associacions fortes entre les substàncies orgàniques i les minerals és l'intercanvi d'anions entre grups hidroxils (-OH) simples coordinats a les superfícies minerals, grups carboxil (COOH) i grups OH fenòlics de la matèria orgànica (una reacció fortament exotèrmica) (Lützow *et al.*, 2006). La complexació de la matèria orgànica en les superfícies minerals a través de l'intercanvi de lligands incrementa amb la baixada de pH, amb la màxima adsorció entre el pH 4.3 i 4.7, corresponent a valors de pKa dels àcids carboxílics més abundants en els sòls àcids (Gu *et al.*, 1994 -citat per Lützow *et al.*, 2006). L'intercanvi entre cations en les superfícies dels silicats laminars (que presenten càrrega permanent) i els cations orgànics (grups amino, amida i imino)

³ Són una subclasse dels silicats que inclouen minerals comuns en ambients molt diversos i que presenten, com característica comuna, un hàbit cristal·lí foliós o esquamós derivat de l'existència d'una exfoliació mineral basal perfecta.

succeeix usualment en un pH d'entre 5 i 6 en el punt isoelèctric de la majoria d'aminoàcids) (Oades, 1989; Jones i Hodge, 1999 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Respecte aquest tema, Lützow *et al.* (2006) asseguren que es necessiten més estudis per detallar la quantificació del paper de l'intercanvi de lligands en l'estabilització de la matèria orgànica en diferents sòls.

Lützow *et al.* (2006) també destaquen la intercalació de la matèria orgànica amb els fil·losilicats, és a dir, que la seva accessibilitat es pot veure reduïda no només per la unió amb les capes externes dels fil·losilicats, sinó també per la seva unió en els espais interlaminars de les argiles. Els lligands orgànics dels enzims, proteïnes, àcids grassos o àcids orgànics poden fixar-se en els espais intercapa dels fil·losilicats expansibles (argiles 2:1), però només a pH inferior a 5, on el seu grau de dissociació és molt petit (Violante i Gianfreda, 2000). Kennedy *et al.* (2002) van proposar la intercalació de la matèria orgànica en les intercapas dels fil·losilicats expansibles com el procés d'estabilització dominant en sòls àcids (pH inferior a 4). Tot i així, Eusterhues *et al.* (2003) no van trobar indicis d'intercalació de la matèria orgànica en les superfícies internes dels fil·losilicats en dos sòls àcids forestals d'Alemanya. Un problema en aquest context és que no existeixen mètodes específics per determinar la matèria orgànica ubicada en aquests espais i per això la seva quantificació i caracterització química és molt poc consistent (Leifeld i Kögel-Knabner, 2001).

Normalment, els anions orgànics són repel·lits de les superfícies carregades negativament del sòl, mentre que si en el complex d'intercanvi hi ha presents cations polivalents es poden produir ponts que en faciliten la unió. A diferència del Na^+ i el K^+ , els cations polivalents són capaços de mantenir la neutralitat a la superfície neutralitzant la càrrega superficial (com per exemple la dels minerals d'argila) i el grup funcional acídic de la matèria orgànica (com el COO^-) i per això actuen com un pont entre dos llocs carregats. Els cations polivalents més presents en el sòl són el Ca^+ i el Mg^+ , en sòls neutres i alcalins, i hidroxipolocations de Fe^+ i Al^+ en sòls àcids (Lützow *et al.*, 2006). L'eficiència dels lligams de la matèria orgànica als fil·losilicats a través de ponts de cations és més feble que els lligams d'intercanvi amb els hidròxids de Fe i Al (Benke *et al.*, 1999; Kaiser i Zech, 2000 –citats per Lützow *et al.*, 2006-). Els ions de calci no formen complexos forts de coordinació amb molècules orgàniques, al contrari que els de ferro i alumini (Lützow *et al.*, 2006). Els polisacàrids segregats pels microorganismes transporten càrregues negatives freqüentment degut a la presència d'àcids urònics que s'adsorbeixen fortament a les superfícies d'argiles carregades negativament a través dels ponts dels cations polivalents (Chenu, 1995 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Per tant, per a una molècula orgànica de cadena llarga són

possibles, en silicats laminars expansibles, diversos llocs d'unió a la partícula d'argila en llocs de càrrega permanent (Lützow *et al.*, 2006).

Les interaccions hidrofòbiques són provocades per l'exclusió dels residus no polars (com el C aromàtic) de l'aigua, forçant la unió de grups no polars. Les forces de Van der Waals⁴ poden operar entre àtoms o molècules no polars. En el cas dels enllaços d'hidrogen, un àtom d'hidrogen amb una càrrega positiva parcial interactua amb àtoms d'O o N parcialment carregats negativament. Així doncs, les forces de Van der Waals i els enllaços per pont d'hidrogen constitueixen els dos tipus d'interaccions febles més comuns en el sòl. Els silicats no expansibles o les partícules de quars sense capa de càrrega i sense espais interlaminars presenten només afinitat pels ponts febles. La càrrega negativa de la superfície dels altres minerals d'argila depèn del tipus i localització de l'excés de càrrega negativa creada per la substitució isomòrfica (Lützow *et al.*, 2006). Els polisacàrids no carregats i els enzims extracel·lulars o altres proteïnes poden formar vincles a través de ponts d'hidrogen o forces de van der Waals gràcies a la presència de grups hidroxils i altres grups polars a la molècula (Quiquampoix *et al.*, 1995 –citad per Lützow *et al.*, 2006-). El seu pes molecular típicament elevat ofereix un gran nombre de superfície potencial, i així es poden establir ponts forts entre els polisacàrids no carregats i les argiles (Theng, 1979 -citad per Lützow *et al.*, 2006-). Les interaccions hidrofòbiques esdevenen més favorables a baix pH, quan els grups hidroxil i carboxil de la matèria orgànica estan protonats (enllaçats amb un hidrogen) i quan la ionització del grup carboxil es veu suprimida (Jonge *et al.*, 2007).

Com s'ha destacat anteriorment, la quantificació i avaluació de l'estabilitat de les diferents interaccions organominerals en diferents tipus de sòls és incompleta, en part, degut als problemes associats amb el fraccionament dels lligams de la matèria orgànica amb diferents minerals *in situ*. S'estan desenvolupant diferents mètodes que poden estimar la mida i temps de renovació del compartiment de matèria orgànica estabilitzada per òxids d'hidrogen *in situ* (Lützow *et al.*, 2006).

Quant a l'estabilització de la matèria orgànica per complexació amb ions metàl·lics, Lützow *et al.* (2006) afirmen que la interacció de la matèria orgànica amb ions metàl·lics és ben coneguda i ha estat recentment revisada per Tipping (2002). En comparació amb la química dels ponts metàl·lics, hi ha menys informació disponible sobre l'efecte d'aquests en l'estabilitat de la matèria orgànica al sòl o sobre els

⁴ Força atractiva o repulsiva entre molècules (o entre parts de la mateixa molècula) diferents degut a l'enllaç covalent o a la interacció electrostàtica d'ions amb altres o amb molècules neutres.

mecanismes involucrats (Lützow *et al.*, 2006). Els ions metàl·lics que han estat considerats com a potencials estabilitzadors de la matèria orgànica del sòl són el Ca^{2+} , l' Al^{3+} i el Fe^{3+} (Baldock i Skjemstad, 2000) i els metalls pesants. La primera evidència de l'efecte estabilitzador dels ions de Ca^{2+} en la matèria orgànica del sòl va ser aportada per Sokoloff (1938). A partir d'aleshores, diversos estudis han mostrat efectes similars dels ions de Ca^{2+} en la mineralització de la matèria orgànica del sòl i la seva solubilitat (Muneer i Oades, 1989) i el gran contingut de matèria orgànica en els sòls calcaris és també atribuït a l'efecte dels ions Ca^{2+} (Oades, 1988). Diversos estudis expliquen efectes estabilitzants de l'alumini a la matèria orgànica del sòl, basats en dades de camp o experiments controlats (per exemple, Martin *et al.*, 1972; Blaser *et al.*, 1997; Mulder *et al.*, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

Pel que fa a sòls àcids, hi ha un consens general en afirmar que la interacció de la matèria orgànica del sòl amb l' Al^{3+} i el Fe^{3+} és la raó principal per l'estabilitat de la matèria orgànica en *podzols*⁵ (Lundström *et al.*, 2000; Zysset i Berggren, 2001; Nierop *et al.*, 2002). Tot i això, aquesta conclusió està basada principalment en evidències indirectes, i les dades experimentals en l'estabilitat dels complexos de matèria orgànica amb Al i Fe són encara poc freqüents (Lützow *et al.*, 2006). La proporció Al/C de la matèria orgànica dissolta (MOD) sembla ser un paràmetre important per la seva estabilitat contra la descomposició microbiana (Schwesig *et al.*, 2003; Boudot *et al.*, 1989; -citats per Lützow *et al.*, 2006-). En els estudis d'incubació a llarg termini, Schwesig *et al.* (2003) van mostrar que per la MOD natural, les proporcions Al/C >0,1 incrementaven el temps de vida mitjana de la fracció MOD estable fins a quatre vegades (Lützow *et al.*, 2006).

També cal tenir en compte que per l'alumini (i en menor mesura, pel ferro), l'efecte inhibidor en la respiració del sòl i la conseqüent acumulació de matèria orgànica del sòl ha estat mostrat en nombrosos estudis de camp i de laboratori (Tyler *et al.*, 1989; Giller *et al.*, 1998; Adriano, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Les concentracions de metalls pesants requerides per induir el retard de la respiració del sòl sovint varia entre un i tres ordres de magnitud, depenent de l'experiment i les condicions del lloc i en el metall considerat (Lützow *et al.*, 2006). L'acumulació de la matèria orgànica del sòl als voltants de les fonts d'emissió de metalls pesants en comparació amb els llocs no contaminats està ben documentada (McEnroe i Helmesaari, 2001; Johnson i Hale, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Tot i això, els efectes dels metalls en l'estabilització de la matèria orgànica encara són poc coneguts i difícils de diferenciar,

⁵ Tipus de sòl caracteritzat per una elevada lixiviació, que propicia a que les substàncies superficials migrin a les capes més inferiors.

amb canvis en la qualitat del substrat per la complexació amb els metalls, dels efectes tòxics directes dels metalls en els microorganismes del sòl i efectes directes dels metalls en els enzims extracel·lulars (Lützow *et al.*, 2006). Canvis en la mida molecular, càrrega i propietats estèriques de la matèria orgànica del sòl induïdes per la complexació amb metalls probablement disminuirà la seva accessibilitat als enzims del sòl (McKeague *et al.*, 1986 -citad per Lützow *et al.*, 2006-) reduint així la seva disponibilitat a l'atac microbià. Els complexos d'alumini són més estables en comparació amb els compostos lliures, però els efectes de l' Al^{3+} en la degradació sota condicions de camp són menys evidents que en el laboratori (Jones *et al.*, 2001 -citad per Lützow *et al.*, 2006-).

Lützow *et al.* (2006) resumeixen que l'evidència de l'estabilització de la matèria orgànica en el sòl a través de les interaccions amb ions metàl·lics hi és, però en general les conclusions pel que fa a la seva rellevància quantitativa en els sòls és difícil d'establir, i fan falta més estudis sistemàtics i comparacions de mecanismes. Resoldre aquestes incerteses és complicat perquè els mecanismes i els seus efectes depenen de les concentracions i les formes d'unió, i són elements específics. A més, l'efecte d'alguns metalls (Ca, Mg, Al, Fe) sovint no es pot separar de la seva habilitat de formar ponts catiónics.

1.2.4.2. Estabilització bioquímica

L'estabilització bioquímica de la matèria orgànica ve donada gràcies a la complexa composició química que té. Aquesta composició química complexa pot ser una propietat heretada del material de la plantes (lignines, polifenols, etc.) o pot ser adquirida durant la descomposició a través de la condensació i complexació dels residus de la descomposició, donant-los més resistència a la descomposició subseqüent. Per tant, la matèria orgànica del sòl és estabilitzada per la seva resistència bioquímica a la descomposició, inherent o adquirida (Cadisch i Giller, 1997 -citats per Six *et al.*, 2002-). Quan es considera la protecció bioquímica de la matèria orgànica del sòl, es necessari tenir en compte el concepte del nivell de saturació de carboni d'un sòl en un cert ecosistema, aquest concepte clau es desenvoluparà mes endavant.

L'estabilització bioquímica de la MOS correspon a la fracció o reservori anomenat "passiu" (Parton *et al.*, 1987 -citad per Six *et al.*, 2002-) i la mida d'aquesta porció ha estat identificada analíticament com la fracció no hidrolitzable sota un atac àcid (Leavitt *et al.*, 1996; Paul *et al.*, 1995; Trumbore 1993 -citats per Six *et al.*, 2002-). Usant el mètode de datació de C-14, s'ha trobat que, en la capa superficial del sòl, el C no hidrolitzable és aproximadament 1300 anys més antic que el C total del sòl (Paul *et*

al., 2001). L'estabilització d'aquest compartiment i la seva subseqüent edat més antiga és probablement el resultat de la seva composició bioquímica (Six *et al.*, 2002). Tot i així, cal comentar que la relació entre la biodegradabilitat i la facilitat d'hidrolitzar la matèria orgànica del sòl ha estat qüestionada després de no trobar grans diferències entre les dinàmiques de fraccions de C hidrolitzables i no hidrolitzables (Balesdent, 1996). Altres autors, però, com Six *et al.* (2002), escullen la tècnica de la hidròlisi àcida per diferenciar el compartiment de C passiu i més antic, argumentant que és la millor tècnica disponible i la més senzilla per definir aquest compartiment de C, després que s'hagi demostrat que altres mètodes no són apropiats per aquestes aplicacions (Paul *et al.*, 2001; Trumbore, 1993 -citada per Six *et al.*, 2002-).

D'altra banda, Lützow *et al.* (2006) defineixen l'estabilització bioquímica com la conservació selectiva donada per l'acumulació de molècules recalcitrants durant la mineralització dels components més làbils, i diferencien entre *la recalcitrància primària*, com una funció de les seves característiques moleculars autòctones, que també es pot anomenar recalcitrància *heretada*, i *la recalcitrància secundària* dels productes microbians i faunístics, els materials carbonitzats i els polímers húmics. Per tant, aquesta classificació de recalcitràncies de Lützow *et al.* (2006) es pot comparar amb la divisió de la composició química inherent o adquirida que afavoreix la resistència de la matèria orgànica a la descomposició.

La recalcitrància primària és la dels desfets de la planta i els rizodipòsits⁶. Aquests residus aeris i subterranis de la vegetació estan compostos per barreges complexes de components orgànics, principalment polisacàrids (midó, cel·lulosa, hemicel·lulosa i pectina; entre 50 i 60%) i lignina (15-20%), però també per proteïnes, polifenols (com els tanins), clorofil·la, cutina⁷ i suberina⁸, lípids i ceras (10-20%). Alguns d'aquests compostos són considerats menys biodegradables degut a la seva composició estructural (Lützow *et al.*, 2006).

La relativa abundància d'aquests components varia notablement entre les diferents espècies de plantes (Kögel-Knabner, 2002 -citada per Lützow *et al.*, 2006-), però aquesta variabilitat només es coneix per un nombre limitat d'espècies vegetals (Lützow *et al.*, 2006). Pels cultius d'agricultura, com els cereals o les plantes farratgeres, les dades disponibles indiquen que durant el creixement de les plantes fins a la maduresa, sobre un 20% en el cas dels cereals i un 50% en el cas de les plantes farratgeres del C total assimilat que és traslladat a les arrels està subjecte a la descomposició (Hansson i

⁶ Dipòsits en les arrels.

⁷ Macromolècula que és component principal de la cutícula de les plantes terrestres.

⁸ Polímer natural (biopolímer) produït per les parets d'algunes cèl·lules de les plantes amb funció protectora entre les plantes i l'ambient exterior.

Steen, 1984; Paustian *et al.*, 1990; Kuzyakov *et al.*, 1999; Kuzyakov i Domansky, 2000; Augustin *et al.*, 2002 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). La lignina i suberina es consideren sovint com a precursors dels compartiments estables de matèria orgànica (Lynch i Whipps, 1990; Balesdent i Balabane, 1996; Nierop, 1998; Rumpel *et al.*, 2002; Nierop *et al.*, 2003; Nierop i Verstraten, 2003 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

Les propietats moleculars que influencien les taxes de descomposició d'aquests substrats naturals són: la mida de partícula, la polaritat, els ponts amb èters, àtoms de C quaternaris, grups de N fenils i heterocíclics i cadenes llargues d'hidrocarburs, entre d'altres (Ottow, 1997 -citad per Lützow *et al.*, 2006-). El temps de renovació dels monòmers simples com la glucosa i els aminoàcids, com s'ha determinat en diversos experiments de laboratori, pot ocórrer en hores o dies. Els polímers (per exemple, polisacàrids, proteïnes) tenen temps de renovació més llargs, com setmanes, i les estructures encara més complexes com els heteropolímers es poden renovar en mesos. Una característica de les substàncies macromoleculars làbils és l'ocurrència de lligams hidrolítics, que són descompostos per hidrolases, un grup ubic d'enzims (per exemple, la cel·lulasa, la glucosidasa, la pectinasa), que són capaços d'hidrolitzar lligams èter, peptid, i altres lligams entre C i N (Lützow *et al.*, 2006).

Els polímers més resistents a la degradació contenen anells aromàtics, com la lignina i un rang de molècules polimetil·liques, com lípids i ceres, cutina i suberina (Derenne i Largeau, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Diverses investigacions de laboratori i de camp mostren que aquests components són preservats de manera selectiva durant la fase inicial de degradació o mineralització ràpida dels residus de les plantes (Kalbitz *et al.*, 2003 -citad per Lützow *et al.*, 2006-).

La recalcitrància secundària és dividida per Lützow *et al.* (2006) entre productes microbians i faunístics, materials carbonitzats i polímers húmics. Generalment, el C de la biomassa microbiana del sòl representa només entre un 0.3 i un 7% del contingut de carboni orgànic total (COT) (Wardle, 1992 -citad per Lützow *et al.*, 2006-) i la quantitat de C immobilitzat pels animals del sòl és menor a un 1% del COT (Wolters, 2000). És per això que el paper directe de la biomassa microbiana i faunística en la immobilització del C al sòl es pot considerar com a minoritari (Scholes, 1995; -citats per Lützow *et al.*, 2006- i Wolters, 2000). La fauna del sòl juga un rol més important triturant els materials de les plantes, barrejant la matèria orgànica en el perfil del sòl i convertint-lo en material excretat (Lützow *et al.*, 2006).

Tot i el paper minoritari que desenvolupen la fauna i els microorganismes, hi ha una evidència creixent que una gran part de la matèria orgànica estable dels sòls està

constituïda per compostos derivats d'aquests (Lützow *et al.*, 2006). Els residus microbians en el sòl contenen components específics dels microorganismes, com la mureïna, quitina i certs lípids (Kögel-Knabner, 2002 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), que s'acumulen en el sòl (Kögel-Knabner, 1993; Amelung *et al.*, 1999; Marseille *et al.*, 1999; Kiem i Kögel-Knabner, 2003 -citats per Lützow *et al.*, 2006- i Guggenberger *et al.*, 1994). Els fongs i també algunes bactèries sintetitzen pigments negres i marrons, anomenats melanines, dels que només es coneix una part de la seva composició. Poc se sap sobre la seva descomposició i el seu destí en els sòls, però són considerats recalcitrants degut a la seva estructura aromàtica (Kögel-Knabner, 2002; Knicker, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Les estructures macromoleculars orgàniques sintetitzades pels animals del sòl comprenen cutícules quitinoses reforçades amb esclerotina, i queratines de les carcasses d'insectes herbívors, per exemple. La seva degradació requereix una gran varietat de microorganismes especialitzats (Krsek i Wellington, 2001; Saxena *et al.*, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

No es pot considerar estrictament estabilització bioquímica la presència de grans quantitats de polisacàrids i proteïnes d'origen microbià associada a la matèria orgànica més vella. La presència d'aquests components s'interpreta més aviat com el resultat d'una contínua re-síntesi microbiana i reciclatge de biomassa (Sørensen, 1975, 1981, 1983; Amelung *et al.*, 2002; Kiem i Kögel-Knabner, 2003; Knicker, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006- i Gleixner *et al.*, 2002). Els rols de la re-síntesi microbiana, el reciclatge, els mecanismes involucrats en aquests processos i el seu impacte quantitatiu en l'estabilització de la matèria orgànica en el sòl no estan, però, suficientment clars i aquest és encara un camp prometedor de recerca (Lützow *et al.*, 2006).

Quant als materials carbonitzats, el foc pot crear un rang de compostos aromàtics altament condensats i complexos, anomenats genèricament *black carbon* (BC), matèria orgànica carbonitzada o també matèria orgànica pirogènica. Aquest BC contribueix, per exemple, en més del 45% en el COT del sòl en els *Chernozems*⁹ d'Alemanya (Schmidt *et al.*, 1999; Brodowski *et al.*, 2005) i ha estat identificat com el principal responsable de la gran fertilitat de la *Terra Preta* (terres negres), a l'Amazònia. En sòls amb àrees altament industrialitzades d'Alemanya, la deposició atmosfèrica de les partícules de combustió i de la pols de carbó de les indústries processadores de carbó, poden haver arribat a contribuir a més del 80% del COT del sòl (Rumpel, *et al.*, 1998; Schmidt *et al.*, 2000 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). D'altra banda, els continguts de C carbonitzat són molt petits o no es poden detectar en sòls dels boscos temperats que

⁹ Tipus de sòl "negre" ric en humus, potassi, fòsfor i micronutrients.

no han estat subjectes a cremes regulars (Skjemstad *et al.*, 1997; Schöning *et al.*, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006-) i fins i tot poden ser petits en sòls forestals que es cremen sovint (Czimczik *et al.*, 2005 -citats per Lützow *et al.*, 2006-). Cal dir, que aquestes estimacions es poden considerar encara provisionals, atesa la manca d'un mètode analític que identifiqui i quantifiqui clarament totes les formes de BC, i no altres formes de C.

Aquest BC o també anomenat carbó vegetal (*charcoal*) té un temps de residència estimat d'entre 500 i 10.000 anys en els sòls (Skjemstad *et al.*, 1998; Schmidt *et al.*, 2002 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), que fa pensar que la seva formació ve donada pels processos d'estabilització del C que resulten en una retenció efectiva de carbó al sòl (Swift, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), però hi ha una evidència creixent que la matèria orgànica carbonitzada no és inert del tot als sòls (Lützow *et al.*, 2006). S'han identificat processos d'oxidació abiòtica del BC en sòls, responsables probablement de la generació de capacitat d'intercanvi catiònic en aquests materials, i fins i tot alguns autors com Bird *et al.* (1999) van trobar que el BC podria ser degradat en l'escala temporal de dècades a centenes. En aquest sentit, Hamer *et al.* (2004) van mostrar que els materials vegetals carbonitzats són metabolitzats en una taxa major amb la presència de fonts de C fàcilment disponibles (com la glucosa), indicant així una recalcitrància induïda per la falta dels substrats energètics (Lützow *et al.*, 2006). La dificultat en la quantificació del temps de residència del BC al sòl porta a incerteses considerables respecte el seu rol en el cicle global del C (Masiello *et al.*, 2004; Schmidt, 2004 - citats per Lützow *et al.*, 2006-).

Tot i que els diferents mètodes utilitzats per l'anàlisi de la matèria orgànica carbonitzada presenten una gran variabilitat en les dades (Schmidt *et al.*, 2001 -citats per Lützow *et al.*, 2006-), actualment, existeix evidència de la presència de matèria orgànica carbonitzada en diferents sòls (Lützow *et al.*, 2006). A més de la conservació selectiva, la interacció amb minerals pot ser responsable de l'estabilització de part de la matèria orgànica carbonitzada degradada (Brodowski *et al.*, 2005). L'optimització i estandardització de la determinació de matèria orgànica carbonitzada és, per tant, un camp de recerca futura (Lützow *et al.*, 2006).

L'últim punt que Lützow *et al.* (2006) analitzen de la recalcitrància secundària, dins la conservació selectiva, és la *recalcitrància dels polímers húmics*. Els conceptes tradicionals de la humificació assumeixen que els polímers húmics estan formats per la descomposició parcial dels polímers dels residus de les plantes, seguida per reaccions de condensació i polimerització (Waksman, 1938; Kononova, 1961; Martin i Haider, 1971; Schnitzer i Kahn, 1972; Flaig *et al.*, 1975; Stevenson, 1994 -citats per Lützow *et al.*,

2006-). Aquests processos impliquen que els polímers formats tenen estructures químiques úniques, diferents dels polímers precursors de la planta. D'aquesta manera no són degradables pels enzims normals dels microorganismes i són, per tant, recalcitrants o resistents a la degradació (Hedges, 1988; Stevenson, 1994 -citats per Lützow *et al.*, 2006-).

En el context d'aquestes discrepàncies entre estudis, diversos autors (Burdon, 2001; Bladock *et al.*, 2004 -citats per Lützow *et al.*, 2006- i Hedges *et al.*, 2000) han postulat que la matèria orgànica del sòl és una barreja de compostos derivats de l'activitat microbiana i vegetal i que la polimerització extracel·lular no és rellevant en el sòl. Una altra resposta davant d'aquest context va ser la de Piccolo (2002) que va proposar un concepte de les substàncies húmiques com a associacions de molècules agregades entre sí de forma heterogènia i relativament petites. Segons aquest model conceptual, les petites molècules derivades de la descomposició dels vegetals i dels residus microbians formen grups a través d'interaccions hidrofòbiques i per enllaços d'hidrogen donant lloc a la gran mida molecular aparent de les substàncies húmiques (Medina, 2010).

Actualment no està clar com aquestes molècules es podrien estabilitzar als sòls (Lützow *et al.*, 2006). Els resultats recollits per Lützow *et al.* (2006) sobre la conservació selectiva dels compostos orgànics degut a la seva naturalesa recalcitrant impliquen un canvi progressiu de la composició dels residus durant les fases inicials de descomposició, però no expliquen l'estabilització a llarg termini dels compostos potencialment làbils. Aquesta conclusió contrasta amb la de Krull *et al.* (2003), que suggereixen que la conservació selectiva degut a la recalcitrància de la matèria orgànica és l'únic mecanisme pel que el carboni orgànic del sòl pot ser protegit durant llargs períodes de temps (Lützow *et al.*, 2006). A més, tot i que molts autors afirmen que és la matèria orgànica refractant o recalcitrant la responsable de l'estabilització a llarg termini de C al sòl (Falloo i Smith, 2000 citat per Lützow *et al.*, 2006), els motius de la millor estabilitat d'aquesta matèria orgànica antiga al sòl, el seu origen i composició, i els seus mecanismes d'estabilització no són clars, com s'ha comentat (Lützow *et al.*, 2006).

Tot i els diferents graus de conservació selectiva mitjançant la *recalcitrància primària i secundària*, Lützow *et al.*, 2006 conclouen que la comunitat microbiana és omnipotent en la degradació de qualsevol matèria orgànica natural en el sòl. Hamer *et al.* (2004) i Hamer i Marschner (2005) van mostrar que la mineralització de la matèria orgànica recalcitrant es podria augmentar mitjançant l'addició de substrats fàcilment degradables, com la fructosa, la glucosa o l'alanina. Aquest procés es va denominar

mineralització cometaòlica. Així, l'estabilitat de la matèria orgànica podria també ser simplement un resultat de l'accessibilitat de substrat i no de la seva naturalesa recalcitrant. Per tant, la recalcitrància molecular de la matèria orgànica natural no és absoluta, sinó relativa (Lützow *et al.*, 2006).

1.2.4.3. Protecció física

La matèria orgànica acumulada en els microagregats està protegida de la descomposició dels microorganismes i els enzims degut a les barreres físiques entre el substrat i la biomassa microbiana. L'estabilització física es afavorida per la reducció en la difusió d'oxigen dintre els microagregats i la manca d'aigua que limiten la taxa d'activitat microbiana (Six *et al.*, 2000). D'altra banda, la inclusió de matèria orgànica en els agregats poden produir canvis en la qualitat d'aquesta.

Golchin *et al.* (1994) van reportar diferències significatives en l'estructura química de la fracció de la matèria orgànica del sòl làbil que es trobava disponible i la que estava protegida dintre dels microagregats. La protegida contenia una elevada concentració de C i N en comparació amb la disponible, hi havia una major concentració d'àcids grassos, lípids, pèptids i proteïnes, mentre que la concentració de carbohidrats i polisacàrids era baixa. Això suggereix que la transformació de la fracció làbil dintre dels microagregats és una descomposició selectiva a favor dels components més fàcilment degradables com són els carbohidrats, i per tant, una preservació de la fracció de carboni estable o resistent. Les pertorbacions físiques, atès que impliquen un trencament més o menys important dels agregats, incrementa l'accessibilitat d'aquesta matèria orgànica protegida i, per tant, la facilitat que sigui mineralitzada (Medina, 2010). Quan un sòl és utilitzat per cultivar, per exemple, una de les principals causes de la pèrdua de la matèria orgànica és precisament el trencament dels agregats que facilita així la disponibilitat d'aquesta. Per tant, s'ha demostrat una influència positiva de l'agregació en el segrest de carboni al sòl (Six *et al.*, 2002).

La protecció física de la matèria orgànica és fàcilment demostrable comparant l'activitat respiratòria de mostres de sòl no pertorbades amb la de mostres que han estat subjectes a disgregació mecànica (Medina, 2010).

1.2.5. Saturació de Carboni i els models de la dinàmica de la MOS.

La majoria dels models de la dinàmica de la matèria orgànica del sòl assumeixen una cinètica de primer ordre per a la descomposició de la MOS en cadascun dels diferents

reservoris o fraccions, que significa que l'equilibri de la reserva de C és proporcional als *inputs* de C (Paustian *et al.*, 1997). Aquests models prediuen que el reservori de C del sòl pot, en teoria, ser incrementat sense límit, sempre que les entrades de C incrementin, sense suposició de saturació de C (Six *et al.*, 2002). No obstant això, alguns autors com Campbell *et al.* (1991) (-citad per Six *et al.*, 2002-) i Solberg *et al.* (1997) van demostrar un límit en el contingut de C en els sòls estudiats, quan l'increment d'aquest era nul en augmentar de dues a tres vegades el seu *input* (Medina, 2010). Aquests resultats van suggerir ja des d'aquell moment que els sòls tenen una capacitat limitada d'emmagatzemar C, que seria el que en un futur s'anomenaria nivell de saturació.

Els models de reservoris esmentats han tingut èxit durant molt de temps per representar les dinàmiques de la matèria orgànica del sòl sota condicions normals i pràctiques de gestió habituals (Paustian *et al.*, 1992; Parton *et al.*, 1994), usualment, per sòls amb nivells de C de baixos a moderats (inferiors al 5%). Però hi ha algunes situacions que posen en dubte la seva validesa per projectar les dinàmiques de la matèria orgànica del sòl a llarg termini sota escenaris d'increment constant d'entrades de C (Donigian *et al.*, 1997 - citad per Six *et al.*, 2002-). És així, com els estudis de la dinàmica de la matèria orgànica del sòl s'estan desenvolupant sota un nou marc de referència donat pel concepte de *saturació* de carboni al sòl, concepte que es refereix al límit de la capacitat d'emmagatzematge de carboni del sòl (Medina, 2010). Aquest nivell de saturació està relacionat amb els processos fisicoquímics i biològics d'estabilització o de protecció de la matèria orgànica del sòl. La saturació de carboni al sòl representa una limitació a aquests processos i, per tant, a la capacitat de segrest de carboni al sòl. Així doncs, en els nous models, cada reservori o "*pool*" té una pròpia dinàmica de descomposició i els seus mecanismes d'estabilització determinats per la saturació de carboni (Figura 5)(Six *et al.*, 2002).

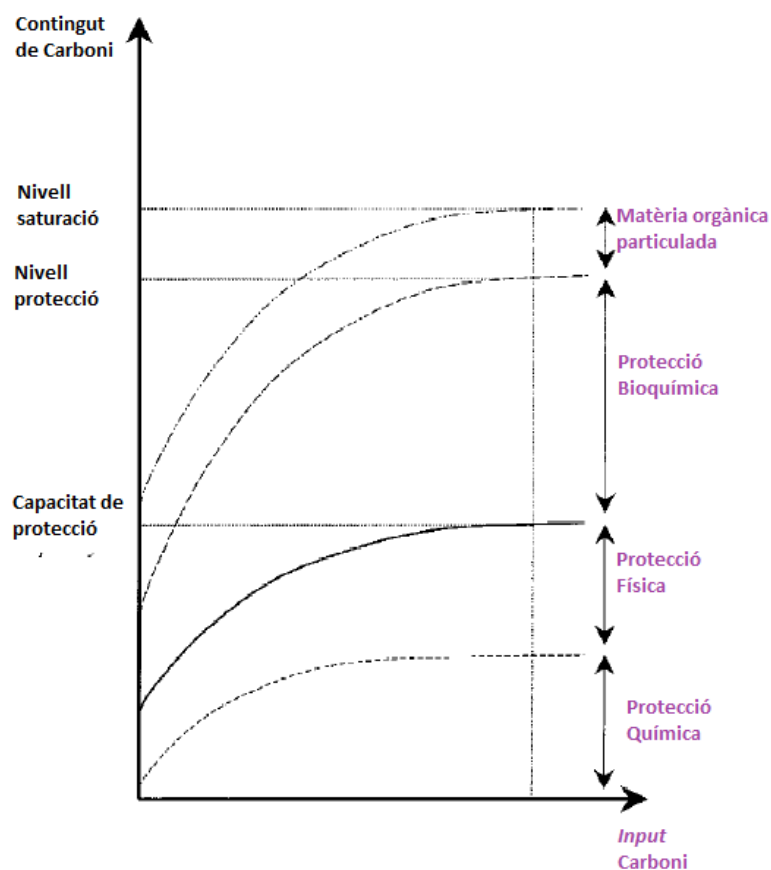


Figura 5. Dinàmica de l'estabilització o segrest de la matèria orgànica del sòl relacionada amb els mecanismes de protecció i el nivell de saturació. Font: modificat a partir de Six et al., 2002.

1.3. La restauració d'activitats extractives.

Les activitats extractives permeten cobrir les necessitats de recursos minerals, àrids per a la construcció i d'altres matèries primeres imprescindibles per a la vida quotidiana i el progrés de la nostra societat. La forta demanda d'aquests recursos naturals ha propiciat el desenvolupament d'un gran nombre d'activitats extractives. Des de l'any 1983 fins al 1996, la superfície ocupada per les activitats extractives havia crescut fins a ocupar potencialment 9.137 ha, un 0,29% de la superfície de Catalunya. Al desembre de 1996, la superfície afectada al territori català per pedreres era de 6416,98 ha, un 0,20% de la superfície total del país (Ortiz, 1998).

A Catalunya els recursos minerals que han estat tradicionalment explotats en funció de la demanda han sigut: la roca calcària com a matèria primera per a la fabricació del ciment, els granits per a la fabricació de formigó o com a material constructiu divers, les argiles amb aplicacions en la indústria ceràmica, la creta i la potassa com a matèries en la indústria química, les roques ornamentals, entre d'altres (Departament de Medi Ambient i Habitatge, 2009).

Aquestes extraccions incideixen sobre el territori i sobre el paisatge causant impactes ambientals apreciables i variables. La situació de l'explotació, la distribució geològica del material que s'extreu, la durada de l'activitat, l'àrea d'afectació, i els usos i la coberta del sòl anteriors a l'explotació són factors determinants de l'impacte ambiental. Els efectes més persistents i visibles són la modificació del relleu original i la supressió de la coberta vegetal i del sòl, amb els conseqüents problemes d'erosió i d'afectació a la flora, la fauna i les aigües superficials i freàtiques (Alcañiz *et al.*, 2008).

Les activitats extractives, necessàries per raons econòmiques i socials, comporten un impacte ambiental important. Davant aquesta situació, el Parlament de Catalunya va aprovar la Llei 12/1981, de 24 de desembre, per la que s'estableixen les normes addicionals de protecció dels espais d'interès natural afectats per les activitats extractives. Aquesta normativa es va fonamentar en la necessitat de preveure i pal·liar les conseqüències negatives que les activitats extractives tenen sobre el medi físic. La normativa restauradora per als espais afectats vigent a Catalunya és pionera en matèria de protecció ambiental. Paral·lelament, s'han anat incorporant els conceptes de l'anomenada Ecologia de la Restauració a projectes de restauració. A més, el reconeixement del paisatge com un valor natural i econòmic reforça la importància de plantejar les restauracions de les activitats extractives en un context territorial.

Actualment, es pot assegurar que els titulars miners han reconegut i han assumit plenament les seves obligacions respecte a la restauració de l'indret i són en una etapa molt avançada del procés d'integració dels sistemes de restauració ambiental en els sistemes d'explotació. L'espai restaurat després d'una extracció dels recursos petris s'ha constituït com l'estat normal en què s'espera que tota activitat extractiva finalitzi el cicle d'explotació/restauració (DMAH, 2009).

El procés de restauració segueix una seqüència temporal amb variables de control crítiques en cada etapa i riscos específics associats al procés (Jorba *et al.* 2010):

- a).** Disseny d'una geoforma harmònica amb el paisatge i creació del relleu final. El pendent i la creació de la xarxa de drenatge són els factors crítics en aquesta etapa.
- b).** Preparació, estesa sobre el terreny i estabilització del substrat.
- c).** Desenvolupament a curt termini d'una coberta vegetal suficientment protectora per tal d'evitar l'erosió del substrat recentment instal·lat.
- d).** Control d'espècies agressives i invasores que puguin comprometre la regeneració de l'ecosistema natural. Increment de la biodiversitat amb l'ús del màxim d'espècies autòctones de la zona.

e). Introducció de la vegetació llenyosa en nuclis de dispersió que a mig termini accelerin la colonització espontània de la vegetació i fauna natural.

La restauració, en definitiva, comprèn tres fases principals: el modelatge de la morfologia final del terreny, la reposició del sòl i la recuperació de la vegetació mitjançant sembres i plantacions (Alcañiz *et al.*, 2008). Per tal d'obtenir l'èxit de la restauració cal una reposició de la capa més superficial del sòl natural, ja que gràcies a aquesta es podrà formar una coberta vegetal que donarà pas a una composició florística i al creixement de les plantes. Per aquest motiu, el material emprat per la restauració de la primera capa ha de ser de qualitat. En el cas que s'utilitzin els materials de rebuig de l'activitat extractiva com a formadors de sòl, caldria la incorporació d'esmenes orgàniques o adobs ja que aquestes restes de materials solen presentar granulometries desequilibrades i deficiències de nutrients. Com a esmenes orgàniques es poden utilitzar fems, restes vegetals triturades, diversos tipus de composts i, també fangs de depuradores.

1.4.Els fangs de depuradora.

Els fangs de depuradora són el producte resultant de la depuració de les aigües residuals urbanes i procedent de la transformació microbiològica de la matèria orgànica d'aquestes aigües. Estan constituïts per partícules minerals fines i unes quantitats importants de matèria orgànica, fòsfor i nitrogen.

1.4.1.Origen dels fangs: procés de depuració de les aigües residuals a una EDAR (Estació Depuradora d'Aigües Residuals).

El procés de depuració de les aigües residuals consisteix en eliminar la matèria orgànica i altres partícules en suspensió que porten aquestes aigües. S'acostuma a parlar de dues línies diferenciades de tractament: la línia d'aigua i la línia de fangs (Alcañiz *et al.*, 2008).

A la línia d'aigua, la tipologia de l'aigua residual pot ser d'origen domèstic, industrial o una barreja dels dos anteriors en diferents proporcions. Les etapes més freqüents per les quals ha de passar l'aigua residual durant el seu procés de depuració són: el **pretractament**, on s'eliminen els sòlids voluminosos, les sorres i graves, i part dels greixos mitjançant tractaments físics com ara el tamisat, precipitació física forçada, separació amb injecció d'aire, etc.; la **decantació primària**, que es realitza en basses circulars (decantadors primaris) de fons cònic, on una part de la matèria orgànica i inorgànica que porta en suspensió l'aigua residual es diposita al fons per l'efecte de la

gravetat. Les depuradores biològiques poden incloure aquesta etapa, o no, en funció del grau de contaminació de l'aigua. El fang obtingut s'anomena *fang primari*.; en la següent fase, **la depuració biològica**, l'aigua que arriba des del pretractament o des del decantador primari a un reactor on la matèria orgànica continguda a les aigües residuals es digereix mitjançant l'activitat biològica dels microorganismes presents. Aquesta activitat s'optimitza amb la incorporació d'aire, de manera que es produeix un ràpid creixement microbià alimentat per aquesta matèria orgànica i, en conseqüència, disminueix la seva concentració. Això dona lloc a grans flocs de material en suspensió que se separen en la decantació secundària. Dins d'aquest procés també es pot aconseguir la reducció dels compostos de nitrogen, fòsfor i altres nutrients presents en l'aigua residual.; la fase de **decantació secundària** és un procés molt similar a la decantació primària, on es produeix la separació de l'aigua depurada dels fangs biològics. El producte que s'obté s'anomena *fang biològic* o *fang secundari*.; finalment, el **tractament terciari** és el tractament més avançat de depuració de les aigües residuals i té l'objectiu de garantir la desinfecció de l'aigua, aconseguint una qualitat superior a la dels tractaments convencionals, que la faci apte per a la seva reutilització per a usos que no requereixen una qualitat d'aigua potable.

En funció del disseny de la línia d'aigua, els fangs generats poden ser primaris, secundaris o mixtos. A la línia de fangs, aquests són sotmesos a una sèrie de tractaments destinats principalment a reduir i estabilitzar la matèria orgànica (disminuint així la seva degradabilitat i en conseqüència la mala olor) i a reduir el volum mitjançant l'eliminació de part de l'aigua que contenen, amb l'objectiu d'obtenir un residu de millor qualitat i de més fàcil maneig. Aquests tractaments són els següents: primer, la fase de **recirculació**, on una part dels fangs del decantador secundari són retornats al reactor biològic per assegurar l'activitat biodegradativa dels microorganismes; a la fase d'**espesiment**, l'excés de matèria decantada es purga des dels decantadors i es bomba fins a uns espessidors on, mitjançant l'acció física de la gravetat o bé per flotació, s'homogeneïtzen i es concentren per reduir-ne el volum i poder tractar-los posteriorment amb més eficàcia. Aquest tractament permet obtenir fangs amb una concentració al voltant del 5% de matèria seca.; a la **digestió**, els fangs espessits són conduïts a un reactor per estabilitzar-los, reduint la seva part biodegradable. Aquest és un procés que es realitza aprofitant l'activitat biològica dels mateixos microorganismes presents als fangs. Pot ser de tipus aeròbic o anaeròbic, segons es desenvolupi en presència o no d'oxigen, i mesòfil o termòfil depenent de la temperatura en la que es desenvolupa el procés.; a la última fase, la **deshidratació**, permet reduir el contingut d'aigua del fang minimitzant així la quantitat de residu generat a la depuradora i millorant-ne molt significativament les condicions de maneig.

Les deshidratacions actuals són gairebé en la seva totalitat de tipus mecànic i les sequedats del fang que s'obtenen oscil·len entre el 15 i el 35% de matèria seca (Figura 6).

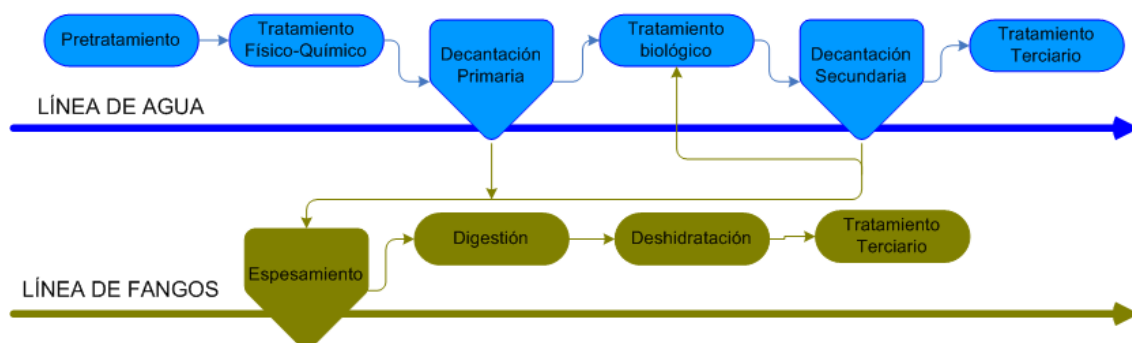


Figura 6. Esquema bàsic dels processos del tractament de les aigües residuals que es donen a l'EDAR. Font: Wikibooks

1.4.2. Tipus de fangs.

Els principals factors que condicionen la qualitat final dels fangs obtinguts a cada instal·lació de sanejament són, per una banda, l'origen de l'aigua residuals que arriba a la instal·lació, i per l'altra, la tipologia dels tractaments particulars inclosos tant a la línia d'aigua com a la línia de fangs de l'EDAR.

D'una manera general es poden classificar els fangs segons el grau d'estabilitat de la matèria orgànica que contenen, ja que aquest en condicionarà el seu comportament un cop el fang s'hagi barrejat amb el sòl. Per tant, quan més alt sigui el grau d'estabilitat de la matèria orgànica del fang, aquest presentarà unes millors condicions per a la restauració. La classificació dels fangs és la següent (Alcañiz *et al.* 2008):

- Fangs primaris:** serien els fangs procedents d'un tractament primari de depuració, sense cap tipus d'estabilització de la matèria orgànica.
- Fangs biològics no estabilitzats:** són els fangs procedents d'un tractament biològic convencional, generalment han sofert només una lleugera estabilització i tenen continguts alts en matèria orgànica.
- Fangs biològics d'aireació perllongada:** són fangs obtinguts en processos de depuració biològica amb un temps de permanència gran, que permeten una estabilització superior als anteriors, similar a l'obtinguda amb tractaments de digestió aeròbia.

- d) **Fangs digerits aeròbicament:** els fangs biològics es purguen i es mantenen durant alguns dies a concentracions elevades i amb aportació d'aire per tal que es produeixi la digestió per l'acció dels propis microorganismes presents en el fang. Els continguts de matèria orgànica obtinguts es poden considerar mitjans i els graus d'estabilitat resultants no es diferencien significativament als dels fangs d'oxidació perllongada.
- e) **Fangs digerits anaeròbicament:** en aquest cas la digestió es produeix en absència d'oxigen. Amb aquest tractament s'aconsegueixen graus d'estabilitat majors, superiors al 30%.

1.4.3. Paràmetres característics dels fangs.

Cal conèixer els paràmetres de qualsevol fang que s'utilitzi per restaurar pedreres i/o terrenys marginals. El percentatge de **matèria seca**, paràmetre complementari a la humitat, indica factors físics en quan a la pastositat. Com més elevat és aquest percentatge, menys aigua contenen els fangs. És a dir, són menys pastosos i per tant, hi ha més facilitat pel transport i manipulació a l'hora d'aplicar-los i menys problemes de lixiviats si s'han de mantenir apilats durant un cert temps abans de la seva aplicació. És aconsellable que continguin com a mínim un 20% de matèria seca. Un altre paràmetre important és el **pH** en el que es trobi els fangs, ja que aquest dóna una idea de si el fang té caràcter àcid o bàsic i per tant, de la seva problemàtica quan a bloqueig i/o solubilització dels micronutrients i les possibles repercussions que pot provocar aplicar-los en el sòl. Caldria rebutjar aquells fangs que tinguin un pH superior a 9 o un inferior a 5.5. La **conductivitat elèctrica** o concentració salina també és un paràmetre clau ja que aquest serveix per poder preveure els possibles problemes de salinitat i per tant, la problemàtica lligada a la inhibició o retard del creixement de les plantes per aquesta causa. Conèixer el contingut de **matèria orgànica** dels fangs és important ja que aquesta indica la menor o major riquesa com a adob orgànic. Caldria descartar valors superiors al 80% ja que són indicatius de fangs amb poca matèria orgànica estabilitzada. A més, el contingut en **Nitrogen (N) orgànic, Fòsfor (P) i Potassi (K)** dóna una idea de la capacitat fertilitzant dels fangs. Cal destacar la riquesa en N i P, i l'escassetat relativa del K i per tant, la possible problemàtica en aplicar-los anirà lligada a la mineralització del N i del P.

També hi ha una sèrie de contaminants orgànics que poden contenir els fangs i que s'han de tenir en compte, concretament: hidrocarburs aromàtics policíclics (PAH), bifenils policlorats (PCB), alquilbenzenosulfonats lineals (LAS) i alquilbenzens lineals (LAB), ftalats (en concret el dietil-hexil ftalat, DEHP), nonil-fenols etoxilats (NPE) i les

dioxines i furans (Alcañiz *et al.* 2008). Alguns d'aquests contaminants es poden presentar en quantitats importants en aigües residuals d'origen industrial i en quantitats més baixes en aigües urbanes.

Els metalls pesants són un grup d'elements químics que presenten una densitat relativament alta i certa toxicitat per els éssers vius. Els metalls pesants i elements potencialment tòxics més coneguts són el Mercuri (Hg), el Plom (Pb), el Cadmi (Cd), el Coure (Cu), el Níquel (Ni), el Crom (Cr) i el Zinc (Zn).

Diversos estudis han demostrat que els cations metàl·lics com el Cd, Cu, Zn, Pb i el Ni, s'absorbeixen i són retinguts en sòls i aigües, depenent en gran mesura de la seva composició i propietats físico-químiques (Gadd i Griffiths, 1978; Brunzl i Schimmack, 1991). Aquesta capacitat d'absorció es regulada per els elements del medi, incloses les argiles minerals de silicats d'alumini i a la matèria orgànica. Entre els factors fisicoquímics del medi que afecten la toxicitat dels metalls als microorganismes es troben: el pH, el potencial d'oxidació-reducció i els anions i cations inorgànics.

Afortunadament, existeix un control de les substàncies potencialment tòxiques que es troben presents en els fangs de depuradora. Tot i així, al tractar-se d'una restauració de terrenys degradats i no és una aplicació agrícola i com que les aportacions es fan d'una sola vegada, les dosis a aplicar en restauració poden ser lleugerament més elevades que les utilitzades en agricultura encara que, en cap cas, aquestes aportacions han de suposar la superació dels valors límit de concentració de metalls en sòls que estableix el tercer esborrany del document de treball sobre fangs, elaborat per la Unió Europea (UE). Per tant, s'han de tenir en compte els valors límit de concentració de metalls en fangs.

En la majoria dels casos, si l'aplicació de fangs es fa en activitats extractives de substrat calcari, la problemàtica dels elements potencialment tòxics queda força restringida ja que resten precipitats i per tant, el risc de transferència a les plantes i a les aigües és petit (Alcañiz *et al.* 2008).

1.5. Restauració del paisatge amb fangs de depuradora.

Fins l'any 2005, s'estima que s'havien aplicat unes 50.000 tones de fangs de depuradora en la restauració de diferents activitats extractives a Catalunya, cosa que representa una petita part de la producció en comparació amb els fangs que es destinen anualment a adobar sòls agrícoles (Alcañiz *et al.* 1998). L'ús de fangs de depuradores urbanes com a adobs de diferents tipus de residus minerals

d'explotacions mineres, sempre en proporcions petites, permet obtenir substrats fèrtils que facilitin el desenvolupament de la vegetació a curt termini, i evitar l'erosió de les zones restaurades. Els fangs, incorporats a les terres emprades en la restitució de la coberta edàfica, milloren les propietats físiques del sòl en formar agregats estables, incrementar la porositat i evitar la formació de crostes superficials. D'altra banda, aporten quantitats importants de nutrients, especialment nitrogen i fòsfor, que estimulen el desenvolupament de les plantes (Sort et al. 1999).

Els fangs de depuradora no poden ser mai aplicats directament sobre la superfície del sòl sense barrejar-los amb terra, ja que quan s'assequen formen terrossos compactes, perden molta de la seva capacitat fertilitzant i poden contaminar el terreny i les aigües de drenatge. La mescla d'aquests adobs amb materials minerals pretén emular els horitzons organominerals naturals, que són la capa més fèrtil dels sòls del nostre país.

Com s'ha esmentat, l'objectiu fonamental de l'addició de fangs és garantir la màxima qualitat possible en el material que serà utilitzat com a substrat de restauració. En àrees susceptibles de ser intensament afectades per fenòmens erosius, és també important assegurar un abundant desenvolupament de la vegetació durant els primers estadis de la restauració mitjançant l'increment del contingut de matèria orgànica i nutrients dels materials utilitzats per la creació del sòl. La dosi màxima de fangs a aplicar es determinarà segons el contingut de matèria orgànica preexistent en els materials que es pretén utilitzar per a la creació de sòl i el grau d'estabilitat de la matèria orgànica dels fangs, ja que l'objectiu és incrementar fonamentalment la quantitat de matèria orgànica estable, però no de manera excessiva la proporció de components orgànics molt làbils. La dosificació estarà condicionada pel contingut en terra fina i la densitat aparent del substrat, ja que el contingut de matèria orgànica s'expressa respecte a la terra fina, i la qualitat de terra fina que trobarem en un volum de sòl depèn de la seva densitat aparent. El gruix de la capa de sòl que es pretén adobar és també un factor crític en el càlcul de la quantitat de fangs a aportar.

Una part de la matèria orgànica dels fangs és matèria orgànica làbil que es mineralitza ràpidament després de la seva aplicació, de manera que el contingut de matèria orgànica del sòl esmenat també disminueix en les setmanes o mesos següents al moment en què es fan les mescles. La velocitat d'aquest procés de mineralització dependrà del grau d'estabilitat de la matèria orgànica. Per aquest motiu no té sentit aplicar fangs poc estabilitzats, ja que la ràpida descomposició de la matèria orgànica allunyaria de l'objectiu de dotar d'un contingut mínim de matèria orgànica els sòls esmenats. Així, es recomana utilitzar fangs tant estabilitzats com sigui possible, i evitar

utilitzar fangs amb graus d'estabilitat (proporcions de matèria orgànica estable) inferiors al 30% (Alcañiz *et al.* 2008).

El procediment de dosificació i gestió de fangs en la restauració de pedreres de calcària, proposat en el manual elaborat l'any 2008 per investigadors del *Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals* (CREAF), inclou els tràmits necessaris que s'han de portar a terme per poder demanar els fangs a un determinat productor (EDAR) i les condicions que s'han de complir per transportar-los i utilitzar-los com a adob en una determinada activitat extractiva (Alcañiz *et al.*, 2008).

Les indicacions contingudes en aquest manual es poden considerar recomanacions d'un Codi de Bones Pràctiques en la restauració i com a tals s'haurien d'aplicar. A més, aquest document explica el procediment administratiu que cal seguir per a les restauracions que utilitzin fangs de depuradora i que inclou una autorització administrativa que té validesa per modificar el Programa de Restauració, i, per tant, és d'obligat compliment.

1.6. Dinàmica de la matèria orgànica en sòls restaurats amb fangs: hipòtesi de treball

Ha estat exposat en punts anteriors que l'objectiu de l'ús d'esmenes orgàniques en la preparació de substrats de bona qualitat per a la restauració és assegurar-los una dotació mínima de matèria orgànica que en millori tant les seves característiques químiques (CIC, pH, quantitat i disponibilitat de nutrients...), físiques (formació i estabilització d'estructura, capacitat d'emmagatzematge d'aigua, resistència a l'erosió...) i biològiques. També ha estat exposat que els fangs de depuradora, el subproducte generat en el tractament de les aigües residuals d'origen municipal, poden resultar adequats per a aquest ús, per bé que la seva elevada proporció de matèria orgànica làbil (sovint per sobre del 65%) suggereix que la quantitat de matèria orgànica que es perdrà per mineralització serà gran i que, en conseqüència, aquest paper millorador de sòls podria tenir una eficàcia de curt abast temporal.

No obstant això, un treball recent que estudiava els canvis en la quantitat i la qualitat de la matèria orgànica de sòls esmenats amb fangs de depuradora (Medina, 2010) va demostrar que, 17 anys després de l'addició dels fangs, les parcel·les adobades amb fangs no només conservaven pràcticament els mateixos nivells de matèria orgànica, sinó que, a més, s'hi havia produït una important estabilització.

Aquest treball, però, no aportava informació referent a la dosificació dels fangs. És a dir, deixava per contestar una pregunta cabdal referent a si aquesta dinàmica es donava de la mateixa manera amb independència de la quantitat de fangs que s'haguessin aportat al sòl.

Donat que la quantitat de matèria orgànica que el sòl és capaç de protegir, i per tant conservar, és fruit de l'equilibri que s'estableix entre la mineralització de l'aportada amb els fangs i les noves incorporacions a partir de les restes de la coberta vegetal que es desenvolupa a les zones adobades, i que aquesta capacitat protectora té un límit en el que s'anomena capacitat de saturació de C, sembla lògic pensar que (i) allà on l'aportació de fangs no hagi arribat a la capacitat de saturació els sòls seran capaçs d'estabilitzar més matèria orgànica, mentre que (ii) allà on les aportacions hagin superat la capacitat de saturació se'n produirà una pèrdua neta. Aquesta constitueix la nostra hipòtesi de treball, que intentarem validar en aquest treball, d'acord amb els següents objectius.

2. OBJECTIUS

2.1. Objectiu General

L'objectiu principal d'aquest estudi és, essencialment, caracteritzar la dinàmica de la matèria orgànica i la capacitat de segrest de carboni d'un sòl restaurat mitjançant l'ús de fangs de depuradora, i avaluar si aquests aspectes depenen de la quantitat de fangs aportada al sòl.

2.2. Objectius específics

- Quantificar els canvis temporals en la qualitat i quantitat de carboni (làbil i resistent) segrestat en un sòl restaurat amb fangs de depuradora.
- Relacionar la dosi aplicada de fang durant el procés de restauració amb la quantitat i la qualitat del carboni segrestat.
- Trobar el rang de dosi de fangs òptim per la restauració.

3. ÀREA D'ESTUDI

La zona d'estudi es localitza al terme municipal de Mont-ral, a l'Alt Camp, a la província de Tarragona, al vessant sud de la Serra de Prades (Figura 7). Llinda amb els municipis de Montblanc (nord), Prades i Capafonts (oest), Vilaplana (sud), Alcover (sud-est) i la Riba (nord-est).



Figura 7. Localització del terme municipal de Mont-ral. Font: elaborat a partir de Viquipèdia.

3.1. Climatologia/ Característiques de la zona

El clima de l'Alt Camp és Mediterrani Litoral Sud i Mediterrani Prelitoral Sud a les parts més elevades. La precipitació mitjana anual volta els 500 a 550 mm al sector central de la comarca, mentre que als indrets propers a la serralada del Montsant, a l'oest, i a les serralades del Montmell i Montagut, a l'est, els valors augmenten fins als 650 o 700 mm. L'estació més plujosa de l'any és la tardor, seguida de la primavera, mentre que les seques són l'hivern i l'estiu, amb registres força semblants. La temperatura mitjana anual està compresa entre els 15 i 16 °C. En concret, a l'hivern es mouen al voltant dels 8 °C i a l'estiu dels 23 °C. (Servei Meteorològic de Catalunya, dades del trentenni de referència 1961-1990 i 1971-2000). Els registres que s'han obtingut a la pròpia explotació donen una precipitació anual d'uns 450 mm anuals. La gran evaporació a la zona d'estudi, ocasionada per la forta insolació, es veu a més agreujada per un règim de vents intens i regular.

3.2. Característiques de la Pedrera

L'experiment s'ha desenvolupat en una pedrera de calcàries gresoses del Terciari, de gra molt fi, explotades per l'empresa De Lucas com a pedra decorativa i que es coneix pel nom de "Pedra d'Alcover". L'explotació es troba a la zona denominada "Mas de Llaneta", entre la Serra Alta d'en Gomis (817,3 m), el Tossal Pedregós (739 m) i el Pla de les Perdius (840 m). Les coordenades UTM de la zona són E 342963.0 N 4571915.5 (ICC, 2011). La pedrera encara es troba en actiu i compren algunes àrees on ja s'ha finalitzat l'explotació, i que ara es troben en procés de restauració. (Ortiz, 1998) (Figura 8).

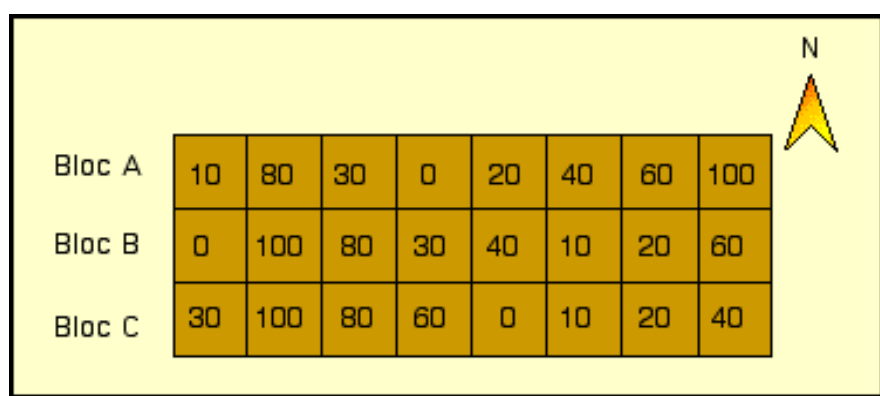


Figura 8. Ortofotomapa de la zona d'estudi, on s'ha delimitat en vermell l'àrea ocupada per les parcel·les experimentals. Coordenades 41.281586,1.123671. Font: Google Maps

4. MATERIALS I MÈTODES

4.1. Disseny experimental

Aquest experiment s'ha realitzat a les mateixes parcel·les estudiades en el treball "Activitat biològica i revegetació en sòls de pedreres de calcària restaurats amb fangs de depuradora" (Ortiz, 1998). Les parcel·les es van muntar el mes de maig de 1995. El disseny experimental comprèn un total de 24 parcel·les tot seguint un disseny de blocs aleatoritzats complets, en tres blocs (A, B i C) que contenen, cadascun, vuit parcel·les disposades a l'atzar amb dosis nominals de fangs de depuradora del 0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 i 100% sobre matèria seca (Figura 9). Les parcel·les tenen unes dimensions de 5 x 5 m² i un gruix de sòl d'aproximadament 15 cm, i estan col·locades sobre una llosa contínua i no fissurada de calcària.



Bloc A	10	80	30	0	20	40	60	100
Bloc B	0	100	80	30	40	10	20	60
Bloc C	30	100	80	60	0	10	20	40

Figura 9. Distribució a l'espai de les parcel·les experimentals que es van instal·lar el maig de 1995.

Durant el temps que ha transcorregut des de la instal·lació de les parcel·les experimentals, en algunes d'aquestes parcel·les s'ha donat una important entrada del bosc que les delimita per l'est. Per aquesta raó, i atenent al fet que la dinàmica de la matèria orgànica sota una coberta forestal és diferent de la que es pot donar sota el matollar que ocupa la resta de parcel·les, les que han estat colonitzades pel bosc han estat excloses d'aquest estudi. En conseqüència, el total de parcel·les que ha estat possible mostrejar és de 18, que corresponen, del Bloc A: 0, 10, 20, 30, 40 i 80; del Bloc B: 0, 10, 30, 40, 80 i 100; del Bloc C: 0, 10, 30, 60, 80 i 100 (Figura 10).

								N
Bloc A	10	80	30	0	20	40	60	100
Bloc B	0	100	80	30	40	10	25	65
Bloc C	30	100	80	60	0	10	25	45

Figura 10. Distribució de les parcel·les experimentals que s'han estudiat en aquest treball. Les parcel·les marcades amb la línia vermella corresponen a les que no s'han mostrejat per haver estat ocupades per la penetració del bosc.

Malgrat que cada parcel·la té una superfície de $5 \times 5 \text{ m}^2$, el mostreig es fa en un quadrat interior de $3 \times 3 \text{ m}^2$ per tal d'evitar l'efecte de les vores.

El sòl que es va utilitzar per a la preparació de les parcel·les experimentals provenia de la mescla dels horitzons A i Bw d'un *Typic Xerochrept* proper a la zona d'estudi, que s'havia excavat per a la construcció d'un punt d'aigua per a l'extinció d'incendis forestals. Com es pot veure a la taula 2, es tracta d'un sòl de textura fina, carbonatat, i amb unes característiques de fertilitat que el fan prou apte per a ser utilitzat en restauració, fins i tot sense esmena. Aquesta terra havia estat acumulada en piles de 3.5 m d'alçada fins a la seva utilització.

Els fangs de depuradora que es van incorporar al sòl provenien de la depuradora de Lleida. Havien estat prèviament estabilitzat mitjançant una digestió anaeròbia i eren aptes per a usos agrícoles, d'acord amb la normativa legal vigent (RD1310/1990). Eren una fangs relativament rics en carboni orgànic, nitrogen total i fòsfor assimilable, mentre que el seu contingut en potassi era relativament baix.

Taula 2. Principals característiques analítiques del sòl de control, dels fangs de depuradora utilitzats i de les diferents parcel·les experimentals, just després del muntatge de les parcel·les (Ortiz, 1998). La fila superior indica la quantitat de fangs aportada nominalment, en percentatge en massa sobre la fracció terra fina (<2 mm) del sòl.

Paràmetre	0%	10%	20%	30%	40%	60%	80%	100%
Sorra gruixuda (g kg ⁻¹)	71,1	67,0	70,3	66,4	58,3	67,6	61,1	37,2
Sorra fina (g kg ⁻¹)	264,3	249,5	233,6	213,7	210,2	214,4	221,2	166,8
Llims (g kg ⁻¹)	277,4	337,2	315,8	313,4	352,7	327,3	310,7	332,4
Argiles (g kg ⁻¹)	397,8	391,9	399,0	402,6	393,1	384,5	380,8	377,2
C org (g kg ⁻¹)	12,2	16,9	20,3	36,2	34,1	51,5	68,2	177,6
N total (g kg ⁻¹)	1,5	2,6	3,2	5,8	5,4	7,2	9,4	22,4
Carbonats (g kg ⁻¹)	11,55	13,51	14,30	13,35	14,60	12,58	14,36	10,87
C.E. 25°C (dS m ⁻¹)	0,24	0,96	1,37	1,71	1,67	2,98	3,29	2,48
pH (H ₂ O)	7,85	7,29	7,26	7,12	7,10	6,81	6,87	6,59
P assim. (mg kg ⁻¹)	22,28	94,90	114,03	196,17	178,83	233,69	235,40	470,27

4.2. Mostreig

El mostreig es va realitzar de la següent manera: dins del quadrat 3 x 3 m², es van agafar 4 mostres en quatre punts a l'atzar, que incloïen un volum homogeni de sòl corresponent als 10 primers centímetres de sòl. Les quatre mostres de cada parcel·la es van posteriorment homogeneïtzar i la mostra composta de cada parcel·la es va guardar en bosses de plàstic, etiquetades, per tal d'analitzar-les al laboratori. El temps transcorregut des de la presa de mostres fins al seu emmagatzematge a 4°C va ser inferior a 10 hores.

Un cop al laboratori, les mostres es van disgregar i passar per un tamís de 2 mm, obtenint així la terra fina de la mostra, que és la fracció que ha estat analitzada.

Amb la mostra fresca resultant es van realitzar les determinacions de mineralització de la matèria orgànica (activitat respiratòria) i l'anàlisi de la biomassa microbiana. Per a la resta d'anàlisis (carboni oxidable total i carboni no hidrolitzable), les mostres es van deixar assecar a l'aire fins a pes constant i posteriorment es van triturar fins a un diàmetre no superior a 0.02 mm.

4.3. Mètodes analítics

Els mètodes analítics de cada paràmetre per analitzar l'estabilitat i qualitat de la matèria orgànica del sòl varen ser els següents:

❖ **Determinació del carboni oxidable total.**

Per la determinació del carboni orgànic es va utilitzar el mètode de la oxidació per via humida (Nelson i Sommers, 1982). Per duplicat, es van pesar uns 0.2 g de mostra triturada (en mostres molt riques en matèria orgànica, 0.1 g) i es va introduir en un tub d'assaig. Es van afegir 10 ml d'àcid cròmic 0.4 N ($K_2Cr_2O_7$ en H_2SO_4 i H_3PO_4) i es va barrejar per aconseguir una homogeneïtzació. Els tubs van introduir en un digestor durant 10 minuts a una temperatura de 150°C i després es van deixar refredar en un bany d'aigua freda uns 20-30 minuts. Un cop les mostres ja estaven fredes, es va traslladar a un erlenmeyer de 250 ml amb l'ajut de 90 ml d'aigua destil·lada. Finalment, es va valorar amb sal de Mhor 0.2 N ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$) l'excés de Cr^{6+} que no s'havia reduït durant l'oxidació del carboni. Es va emprar difenilamina com indicador redox.

El resultat de cadascuna de les valoracions es va comparar amb un blanc que contenia únicament àcid cròmic.

El contingut de carboni orgànic es calcula segons:

$$C_{org} = \frac{1.2}{n} \cdot \frac{(Blanc - Mostra)}{Blanc}$$

On n correspon a la quantitat de mostra analitzada, i "Blanc" i "Mostra" a les quantitats de sal de Mohr utilitzades per a la valoració del blanc i de les mostres, respectivament.

❖ **Determinació del carboni extractable amb K_2SO_4 i del carboni extractable amb cloroform (carboni microbià).**

Per la determinació del carboni extractable amb sulfat de potassi i el carboni extractable amb cloroform es va seguint el mètode de fumigació i extracció proposat per Vance et. al. (1987) derivat del mètode de fumigació i incubació de Jenkinson i Powlson (1976). Aquesta anàlisi s'ha realitzat sobre les mostres de terra fina conservades humides a 4°C. Per a l'extracció amb K_2SO_4 , es va introduir en gots de plàstic la quantitat equivalent a uns 12g de mostra seca. Es va afegir a cada mostra 50 ml de K_2SO_4 0.5M i es va agitar durant 30 minuts. Els extractes filtrats es van conservar a -30°C fins al moment de l'anàlisi del carboni extret.

La determinació paral·lela de la humitat de la mostra permet corregir la massa de mostra analitzada i expressar els resultats sobre matèria seca.

Per a l'anàlisi del carboni extractable amb cloroform ($CHCl_3$), uns 30 g de mostra fresca es van posar en vasets de vidre i es van col·locar en un dessecador folrat amb paper de filtre humit per tal de mantenir-ne la humitat. La part inferior del dessecador contenia un cresol amb 250 ml de cloroform lliure d'etanol. En fer el buit al dessecador, el cloroform entra en ebullició, fet que en fa possible la difusió entre els porus del sòl. En aquest moment es tanca el dessecador i es col·loca en una cambra de cultiu a les fosques i a 25°C durant 24 hores. Un cop passat aquest període, s'obre el dessecador, es treu el recipient amb el cloroform i se n'elimina el residual mitjançant buidatges successius. Un cop fumigada la mostra, se'n fa una extracció amb K_2SO_4 equivalent a la que s'ha descrit més amunt.

De la mateixa manera que en les mostres anteriors, la mesura de la humitat del sòl fa possible expressar els resultats sobre matèria seca.

El contingut de C orgànic dels dos tipus d'extractes de cada mostra es realitzà seguint també Vance et al. (1987). En un tub de vidre es va afegir 8 ml de l'extracte, 2 ml de $K_2Cr_2O_7$ 66.7 mM, 12 ml de mescla biàcida (dues parts de H_2SO_4 i una part de H_3PO_4) i 70 mg de HgO . La mescla es digereix a 150°C durant 30 minuts, i un cop finalitzada la digestió, es refreden els tubs en un bany d'aigua. Després, el contingut de cada tub es va traspasar a un erlenmeyer de 250 ml amb l'ajut de 90 ml d'aigua destil·lada i es va valorar l'excés de Cr^{6+} amb sal de Mhor 33,3 mM. En aquest cas, l'indicador redox que es va utilitzar va ser ferroïna.

El carboni extractable amb cloroform es va calcular com a diferència entre el carboni extret a les mostres fumigades amb cloroform menys el carboni extret amb K_2SO_4 . Per

tant, aquest paràmetre es pot considerar directament proporcional a la quantitat de carboni a la biomassa microbiana del sòl.

❖ **Determinació del carboni no hidrolitzable.**

La determinació del carboni no hidrolitzable, és a dir, el contingut de matèria orgànica del sòl resistent a la mineralització gràcies als mecanismes de protecció bioquímica, es va seguir el mètode de la hidròlisi àcida proposat per Oades et al. (1970).

Breument, a 0.4 g de mostra triturada (diàmetre de la partícula inferior a 0.02 mm) es van afegir 20 ml HCl 6M i es va digerir, en un bloc digestor, a 105°C durant 18 hores. La primera hora es van deixar els tubs oberts per tal de permetre l'evacuació del CO₂ que prové de la destrucció dels carbonats, i la resta del temps es van mantenir els tubs tancats hermèticament. Un cop finalitzada la digestió i posterior refredament, es va traspasar la mostra hidrolitzada a un tub de centrifuga i el residu sòlid no hidrolitzat es va separar de l'hidrolitzat per centrifugació a 10000 rpm durant 15 minuts. El residu sòlid es va rentar dues vegades amb aigua destil·lada per eliminar els residus àcids (20 ml, agitar, centrifugar i decantar), i finalment es va deshidratar a 60°C fins a pes constant (aproximadament, 48 hores). Un cop es va obtenir la mostra totalment seca es va quantificar el carboni orgànic oxidable, obtenint així el contingut de carboni orgànic resistent.

❖ **Determinació de la mineralització de la matèria orgànica (activitat respiratòria)**

La quantificació de l'activitat respiratòria s'ha realitzat mitjançant la mesura de la producció de CO₂ per part d'un sòl incubat a 21°C, amb una humitat del 40-60% de la capacitat de camp i a les fosques durant un període de temps de 114 dies.

En recipients de vidre d'1 litre de capacitat i de tancament hermètic, es va introduir dos vasos de plàstic, un amb la mostra de sòl i l'altre amb 10 ml d'una solució de NaOH 1M. En el cas del blanc, un pot buit i l'altre amb NaOH 1M. Ben tancats, s'introdueixen en una cambra que mantinguin les mostres en una temperatura de 21°C i estiguin a les fosques. Durant la incubació de les mostres, el CO₂ que es produeix és atrapat a la solució de NaOH, gràcies a la formació de Na₂CO₃. Aquest fet és mesurable mitjançant la valoració de les solucions alcalines amb HCl 0.5M, un cop precipitats els carbonats en forma de BaCO₃, gràcies a l'addició d'una solució 1M de BaCl₂.

Aquestes mesures es van anar repetint periòdicament durant pràcticament quatre mesos, per tal de conèixer la dinàmica de la mineralització de la matèria orgànica en aquest període.

4.4. Anàlisi de les dades

Per tal de modelitzar la mineralització de la matèria orgànica, s'ha calculat en primer lloc la quantitat de C mineralitzable que cada mostra contenia. Aquest càlcul s'ha realitzat restant de la quantitat de C oxidable total la quantitat de C no hidrolitzable. Per a cada període de temps en què s'ha mesurat l'activitat respiratòria, la quantitat de C produït en forma de CO₂ s'ha restat de la quantitat de C hidrolitzable, obtenint d'aquesta manera un patró de pèrdua de C orgànic que es pot ajustar a una funció exponencial de primer ordre:

$$CH_t = CH_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

On CH_t i CH₀ correspon a la quantitat de C hidrolitzable a temps t i a temps zero, respectivament, k a la seva taxa de mineralització, i t al temps transcorregut des de l'inici de la incubació.

Aquesta funció de mineralització es pot interpretar com a combinació de dues funcions, una que explica la mineralització de la fracció més làbil o activa de la matèria orgànica (A), i una altra que explica la mineralització de la fracció més lenta (S):

$$CH_t = CH_{A(0)} \cdot e^{-k_A \cdot t} + CH_{S(0)} \cdot e^{-k_S \cdot t}$$

On CH_{A(0)} i CH_{S(0)} corresponen, per aquest ordre, a les quantitat de C actiu i lent a temps zero, i k_A i k_S a les seves taxes de mineralització.

Les dades que s'han obtingut al laboratori s'han ajustat a aquest model amb el programa *Statistica*. L'obtenció dels paràmetres s'ha realitzat pel mètode dels quadrats mínims, amb el mètode d'estimació de Levenberg-Marquardt. La utilització d'aquest model ha permès l'estimació de les quantitats de C actiu i lent a les diferents mostres, i de les seves taxes de mineralització. Al mateix temps, ha permès d'estimar-ne el seu temps mitjà de residència al sòl (TMR= 1/k).

S'han utilitzat anàlisis de regressió per tal de determinar fins a quin punt la quantitat de fangs de depuradora que en el seu dia es van incorporar al sòl han tingut influència sobre els diferents paràmetres analítics i de modelització que s'han obtingut a l'actualitat. Per a la realització d'aquestes anàlisis s'ha utilitzat com a variable independent la quantitat de C orgànic que es va afegir al sòl de cadascuna de les parcel·les experimentals. Aquest C incorporat al sòl s'ha calculat tot restant al C oxidable que tenien les parcel·les just després del seu muntatge la quantitat de C que ja contenia el sòl de control.

5. RESULTATS

La taula 3 presenta els resultats de les anàlisis de regressió entre la quantitat de fangs aportada i els diferents paràmetres analitzats amb les mostres inicials, les que es van agafar al cap d'1 any i les que es van agafar als 15 anys. Cal recordar que en aquestes anàlisis no s'han inclòs les dades de les parcel·les que van rebre exclusivament fangs (sense terra), per ser un tipus de tractament que no es correspon amb les pràctiques habituals de restauració de sòls amb fangs.

Taula 3. Resultats de les anàlisis de regressió lineal ($Y=a+b\cdot X$) entre la quantitat de C orgànic aportat al sòl amb els fangs (X , gC kg⁻¹sòl) i els diferents paràmetres analitzats. Per a cada paràmetre i moment de mostreig s'indiquen el terme independent (a), el pendent (b) i els valors de R^2 i de P .

Temps (anys)	Variable dependent	a	b	R^2	P
0	Corg Total (gC/kg sòl)	12,218	1,001	0,999	<0,0001
	CNH (gC/kg sòl)	5,959	0,209	0,816	<0,0001
	CNH (gC/g C total)	0,421	-0,003	0,472	0,0006
	C-K ₂ SO ₄ (mg/kg sòl)	86,475	7,008	0,920	<0,0001
	C-CHCl ₃ (mg/kg sòl)	84,737	19,041	0,934	<0,0001
1	Corg Total (gC/kg sòl)	13,277	0,697	0,861	<0,0001
	CNH (gC/kg sòl)	6,271	0,312	0,833	<0,0001
	CNH (gC/g C total)	0,465	-1,3E-4	0,003	0,8001
	C-K ₂ SO ₄ (mg/kg sòl)	50,458	2,824	0,872	<0,0001
	C-CHCl ₃ (mg/kg sòl)	187,966	6,619	0,656	<0,0001
15	Corg Total (gC/kg sòl)	28,698	0,218	0,397	0,0089
	CNH (gC/kg sòl)	14,224	0,125	0,400	0,0085
	CNH (gC/g C total)	0,496	4,928E-4	0,038	0,4702

	Ca (g/kg sòl)	1,455	0,004	0,023	0,6049
	Ca (g/g C total)	0,053	-2,744E-4	0,066	0,3760
	Cs (g/kg sòl)	13,199	0,09	0,239	0,0642
	Cs (g/g C total)	0,450	-4,234E-4	0,015	0,6669
	ka (d-1)	0,037	-1,46E-4	0,031	0,5135
	ks (d-1)	0,001	-8,306E-6	0,131	0,2031
	C-K ₂ SO ₄ (mg/kg sòl)	154,223	0,922	0,129	0,1717
	C-CHCl ₃ (mg/kg sòl)	191,048	-0,119	0,003	0,8523

5.1. Mesures realitzades just després de l'addició de fangs (T=0)

L'addició dels fangs va implicar un marcat increment en els continguts de C orgànic a les parcel·les ($R^2=0.999$; $P<0.0001$) (Figura 11); a les parcel·les control la quantitat mitjana de C orgànic era de 12.24 gC kg^{-1} , a les parcel·les amb una quantitat moderada de fangs de 22.52 gC kg^{-1} i a les parcel·les amb gran contingut de fangs de 59.84 gC kg^{-1} . Malgrat que l'addició dels fangs també va implicar un increment en la quantitat total de C no hidrolitzable ($R^2=0.816$; $P<0.0001$), la seva proporció respecte al C total va decreixer amb la dosi de fangs ($R^2=0.472$; $P=0.0006$) respecte al valor del sòl de control, que era del $52.7\pm 2.0 \%$. A les parcel·les control la quantitat mitjana de C no hidrolitzable és de 6.46 gC kg^{-1} , a les parcel·les amb una quantitat moderada és de 6.64 gC kg^{-1} i a les parcel·les amb gran contingut és de 15.43 gC kg^{-1} . Les quantitats totals de C extractable amb K₂SO₄ i CHCl₃ també van augmentar clarament amb l'addició dels fangs ($R^2=0.920$; $P<0.001$ i $R^2=0.861$; $P<0.0001$, respectivament). A les parcel·les control, les quantitats mitjanes de C extractable amb K₂SO₄ i CHCl₃ és de $62.91 \text{ mgC kg}^{-1}$ i $48.91 \text{ mgC kg}^{-1}$, respectivament; a les parcel·les amb una quantitat moderada és de $124.80 \text{ mgC kg}^{-1}$ i $208.01 \text{ mgC kg}^{-1}$, respectivament; i a les parcel·les amb gran contingut és de $421.50 \text{ mgC kg}^{-1}$ i $979.18 \text{ mgC kg}^{-1}$, respectivament.

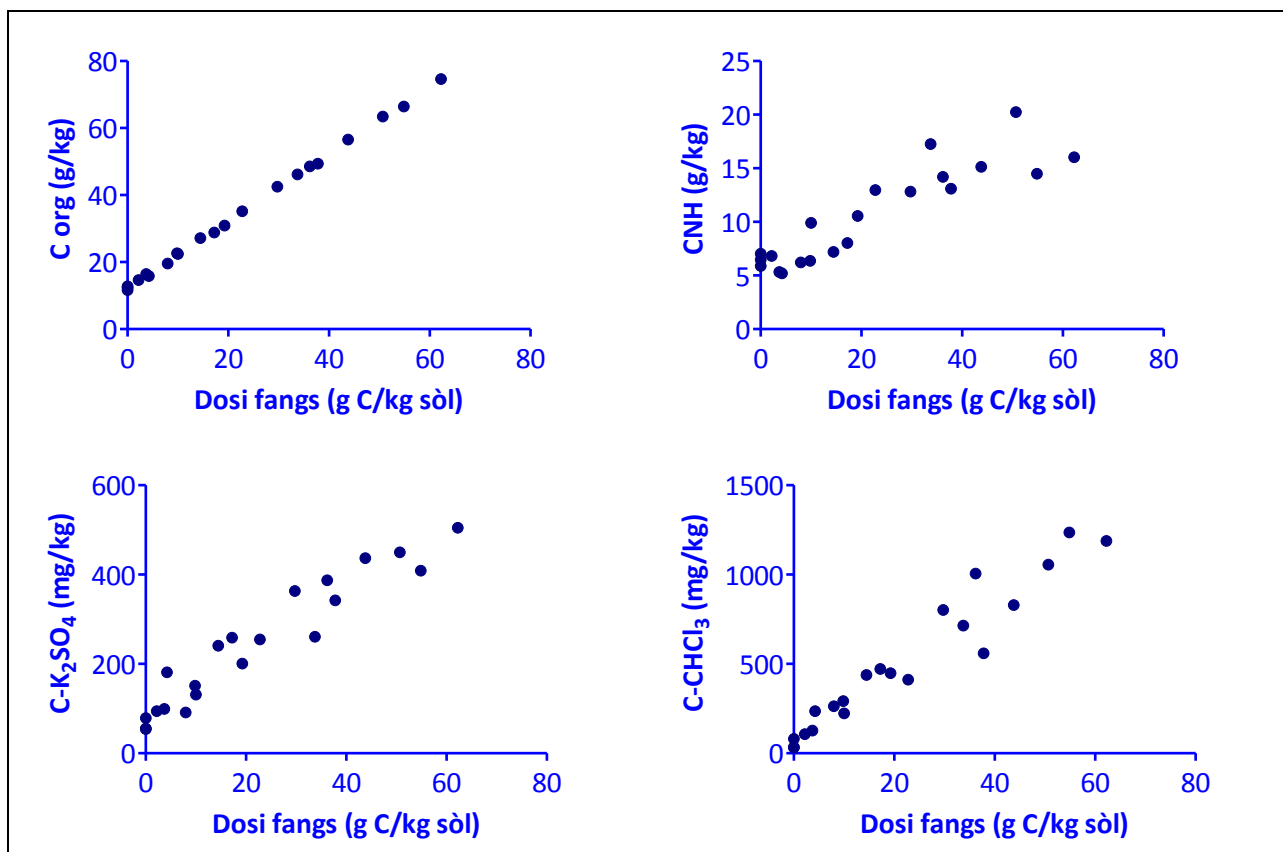


Figura 11. Variació en les quantitats de C orgànic total (dalt, esquerra), C no hidrolitzable (dalt, dreta), C extractable amb K_2SO_4 (baix, esquerra) i extractable amb $CHCl_3$ (baix, dreta), just després de l'addició dels fangs de depuradora.

5.2. Mesures realitzades després d'un any de l'addició de fangs (T=1)

Al cap d'un any de l'aplicació dels fangs (Figura 12), el contingut de C orgànic segueix sent major a les parcel·les que han rebut dosis més elevades de fangs ($R^2=0.861$; $P<0.0001$), a les parcel·les control la quantitat mitjana de C orgànic és de 11.27 gC kg^{-1} , a les parcel·les amb una quantitat moderada és de 23.75 gC kg^{-1} i a les parcel·les amb gran contingut és de 45.90 gC kg^{-1} . Igual com també són majors els continguts de C no hidrolitzable ($R^2=0.833$; $P<0.0001$) i les fraccions extractables amb K_2SO_4 i $CHCl_3$ ($R^2=0.872$; $P<0.0001$ i $R^2=0.656$; $P<0.0001$, respectivament). A les parcel·les control la quantitat mitjana de C no hidrolitzable és de 5.60 gC kg^{-1} , a les parcel·les amb una quantitat moderada és de 7.88 gC kg^{-1} i a les parcel·les amb gran contingut és de 21.69 gC kg^{-1} . No obstant això, cal remarcar que en aquests moments totes les parcel·les mostren ja la mateixa proporció de C no hidrolitzable ($R^2=0.003$; $P=0.8001$), que se situa al voltant del $46.2\pm 0.9 \%$.

A les parcel·les control, les quantitats mitjanes de C extractable amb K_2SO_4 i $CHCl_3$ és de $37.86 \text{ mgC kg}^{-1}$ i $169.58 \text{ mgC kg}^{-1}$, respectivament; a les parcel·les amb una quantitat moderada és de $74.84 \text{ mgC kg}^{-1}$ i $233.42 \text{ mgC kg}^{-1}$, respectivament; i a les parcel·les amb gran contingut és de $183.07 \text{ mgC kg}^{-1}$ i $515.18 \text{ mgC kg}^{-1}$, respectivament.

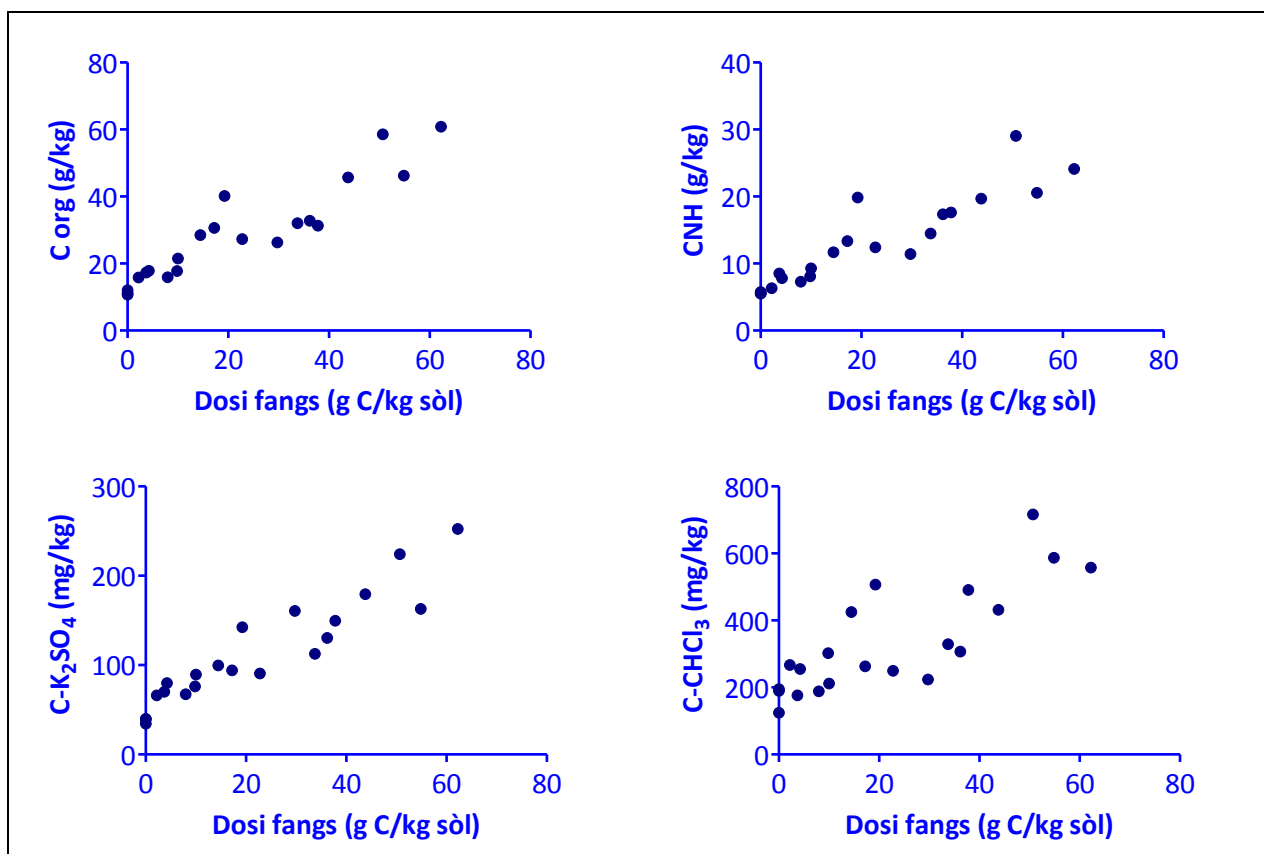


Figura 12. Variació en les quantitats de C orgànic total (dalt, esquerra), C no hidrolitzable (dalt, dreta), C extractable amb K_2SO_4 (baix, esquerra) i extractable amb $CHCl_3$ (baix, dreta), al cap d'un any de l'addició dels fangs de depuradora.

5.3. Mesures realitzades després de 15 anys de l'addició de fangs (T=15)

Al cap de 15 anys de l'adobatge orgànic (Figura 13), les parcel·les segueixen tenint més C orgànic total com més alta hagi estat la dosi de fangs que s'hi va incorporar ($R^2=0.397$; $P=0.0089$), malgrat que les diferències entre parcel·les són molt petites. Així, a les parcel·les control la quantitat mitjana de C orgànic és de 29.31 gC kg^{-1} , a les parcel·les amb una quantitat moderada és de 31.95 gC kg^{-1} i a les parcel·les amb gran contingut és de 41.63 gC kg^{-1} . També és major la quantitat total de C no hidrolitzable ($R^2=0.400$; $P=0.0085$), que és de 11.76 gC kg^{-1} a les parcel·les control, a les parcel·les amb una quantitat moderada de 15.79 gC kg^{-1} i a les parcel·les amb gran contingut és

de 21.09 gC kg⁻¹. En aquests moments, la proporció de C no hidrolitzable segueix sent independent de la quantitat de fangs aportada ($R^2=0.038$; $P=0.4702$), que ha augmentat lleugerament fins al 50.6±1.3 %. Cal remarcar que als 15 anys ha desaparegut l'efecte de l'addició dels fangs sobre les quantitats de C extractable amb K₂SO₄ ($R^2=0.129$; $P=0.1717$) i amb CHCl₃ ($R^2=0.003$; $P=0.8523$).

A les parcel·les control, les quantitats mitjanes de C extractable amb K₂SO₄ i CHCl₃ és de 160.51 mgC kg⁻¹ i 171.14 mgC kg⁻¹, respectivament; a les parcel·les amb una quantitat moderada és de 151.17 mgC kg⁻¹ i 227.40 mgC kg⁻¹, respectivament; i a les parcel·les amb gran contingut és de 219.34 mgC kg⁻¹ i 193.79 mgC kg⁻¹, respectivament.

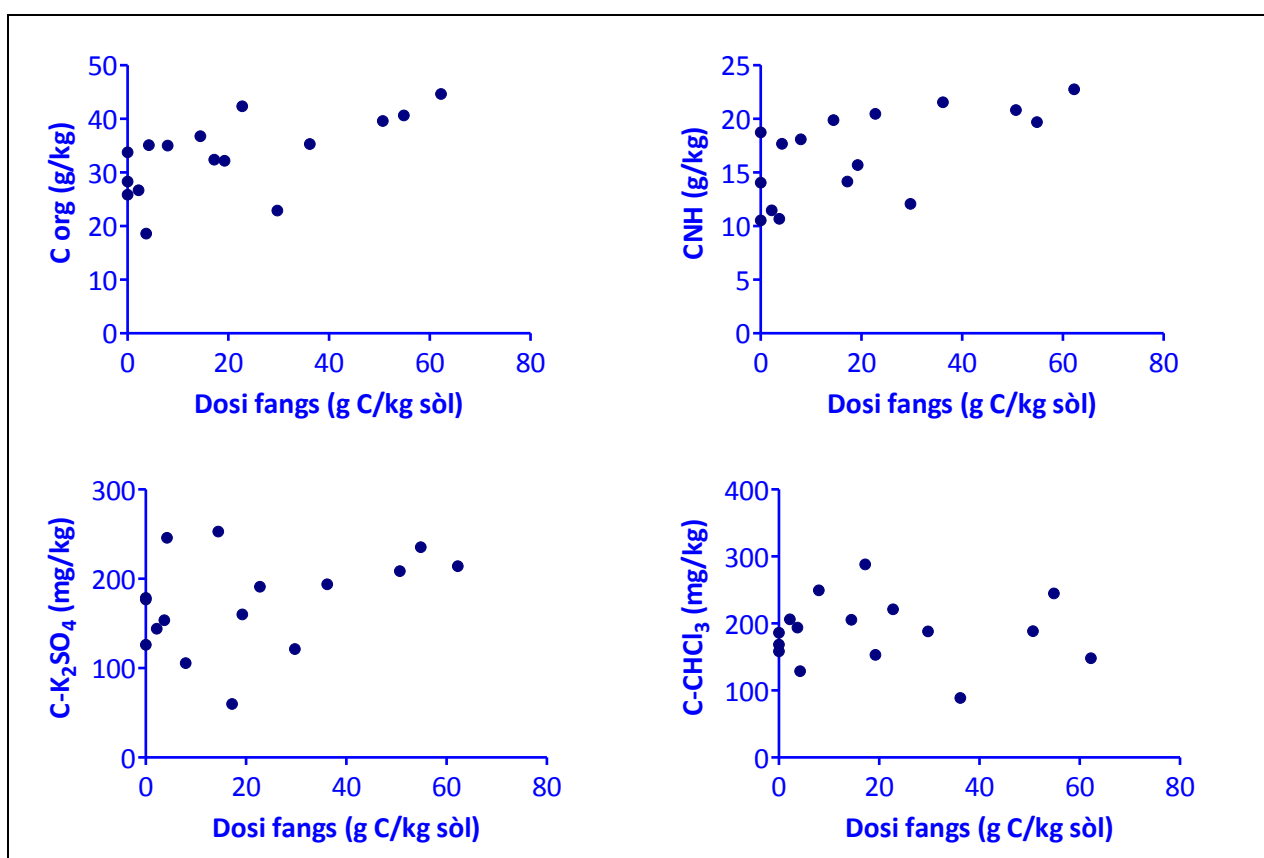


Figura 13. Variació en les quantitats de C orgànic total (dalt, esquerra), C no hidrolitzable (dalt, dreta), C extractable amb K₂SO₄ (baix, esquerra) i extractable amb CHCl₃ (baix, dreta), al cap de 15 anys de l'addició dels fangs de depuradora.

Les mesures respiromètriques de la mineralització de la matèria orgànica (figura 12) demostren que la matèria orgànica de les parcel·les de control és la que produeix una quantitat major de CO₂, que arriba als 3.35 g C-CO₂ kg⁻¹ sòl durant el temps d'incubació, malgrat que són les que presenten una quantitat menor de matèria orgànica. Les mostres de parcel·les tractades amb fangs mostren unes produccions de

CO₂ lleugerament menors, tot i que els valors són majors quan la dosi de fangs ha estat elevada (2.87 g C-CO₂ kg⁻¹ sòl per a mostres tractades amb 50-60 gC kg⁻¹) que no pas quan ha estat moderada (2.26 g C-CO₂ kg⁻¹ sòl per a mostres tractades amb 30-35 gC kg⁻¹).

Aquestes mesures han fet possible fraccionar el C làbil del sòl en una fracció activa (Ca), de mineralització ràpida, i una fracció lenta (Cs), de mineralització més pausada, així com estimar les seves respectives taxes de mineralització (ka i ks, respectivament). Els resultats que s'han obtingut mostren que l'addició dels fangs no ha deixat un efecte sobre la quantitat de C actiu ($R^2=0.023$; $P=0.6049$), que representa un 4.8 ± 0.6 % del C orgànic total i té una taxa de mineralització de 0.034 ± 0.004 d⁻¹ i un temps mitjà de residència de 44 ± 10 dies. Quant a la fracció lenta, malgrat que l'anàlisi tampoc no demostra un efecte clar de l'addició dels fangs ($R^2=0.239$; $P=0.0642$), les quantitats de Cs són lleugerament majors a les parcel·les que van rebre les dosis més grans de fangs, tot i que la seva taxa de mineralització és independent de la dosi de fangs ($R^2=0.131$; $P=0.2031$) i presenta un valor de $0.001\pm1.33\cdot10^{-4}$ d⁻¹ i un temps mitjà de residència de 1523 ± 374 dies.

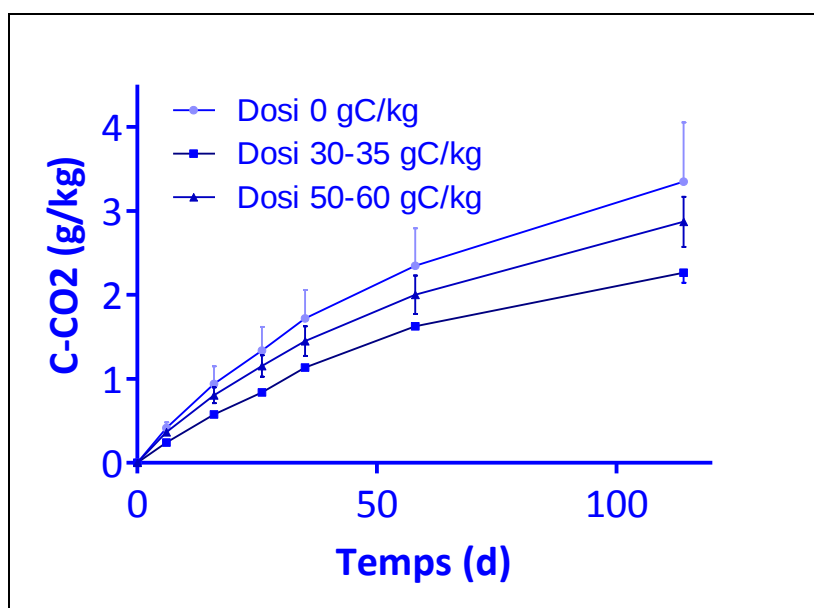


Figura 14. Producció acumulada de C-CO₂ al llarg dels tres mesos d'incubació de mostres de sòls tractades amb diferents dosis de fangs de depuradora. De totes les mesures que s'han fet, s'han seleccionat i agrupat les que provenen de les parcel·les de control, les que han rebut una dosi moderada de fangs (30-35 gC kg⁻¹) i les que n'han rebut una dosi alta (50-60 gC kg⁻¹). Les barres d'error corresponen a l'error estàndard.

6. DISCUSSIÓ

6.1. Efectes immediats dels fangs de depuradora aplicats

Un dels primers efectes immediats de l'ús dels fangs en la preparació de substrats per a la restauració és l'augment de la quantitat total de matèria orgànica total del sòl, fet que implica una millora general de la qualitat del sòl. És ben sabut, en aquest sentit, que l'increment en la quantitat de matèria orgànica al sòl comporta millores físiques (millor estructuració i, per tant, major capacitat de retenció d'aigua i menor erosionabilitat), químiques (estabilització del pH, major capacitat d'intercanvi catiònic i per tant menor susceptibilitat a les pèrdues de nutrients per rentatge, major quantitat i disponibilitat de nutrients) i biològiques (major i més diversa biomassa i activitat microbianes). Però com es pot observar als anteriors apartats, la proporció de la matèria orgànica estable respecte al Carboni total disminueix a mesura que augmenta la dosi de fangs aplicada. És a dir, el grau d'estabilitat del sòl (resultat del quocient entre la matèria orgànica resistent i la matèria orgànica total) disminueix a mesura que s'apliquen les dosis de fangs. Entenent la qualitat de la matèria orgànica com la facilitat amb què aquesta pot ser utilitzable per la biomassa microbiana del sòl, els resultats que hem obtingut en relació a les mostres inicials permeten afirmar que els fangs que es van utilitzar en aquest treball eren portadors d'una matèria orgànica de gran qualitat. Això implica millores immediates en la qualitat del sòl, però també la possibilitat que la matèria orgànica incorporada al sòl es mineralitzi molt ràpidament i, per tant, que els seus efectes beneficiosos siguin de molt curta durada.

Cal recordar que l'objectiu pràctic de l'ús d'esmenes orgàniques en restauració de sòls és augmentar la qualitat del sòl mitjançant un augment de la quantitat de matèria orgànica, aconseguint augmentar la retenció d'aigua, incrementar la retenció de nutrients, millorar l'estructura del sòl per evitar els processos erosius, entre d'altres. A més, i de manera particularment important en restauració, aquestes millores han de ser de llarga durada en el temps. Però el fet de que el grau d'estabilitat disminueixi implica que les millores siguin temporals ja que existeix una elevada mineralització. Dit d'una altra manera, el contingut de matèria orgànica làbil és elevat segons els resultats obtinguts, ja que aquest és el tipus de matèria orgànica que fonamentalment incorporen els fangs. L'augment de la proporció de carboni hidrolitzable (complementari del carboni no hidrolitzable) respecte el carboni total i l'augment de les quantitats totals de carboni extractable amb K_2SO_4 i $CHCl_3$ a mesura que augmenta

la dosi de fangs, són indicis irrefutables que en aquest sòl hi ha molta matèria orgànica fàcilment mineralitzable que ha estat incorporada amb els fangs.

Els resultats d'aquesta caracterització inicial, basada en mostres recollides just després de l'addició dels fangs, podria suggerir que, tot i que els fangs poden millorar la qualitat del sòl, la seva elevada capacitat per ser utilitzats pels microorganismes del sòl (i, doncs, la facilitat en què poden ser mineralitzats), suggereix que les millores que generen al sòl poden resultar només temporals, i que els seus efectes desapareixeran ràpidament en poc temps. En relació al segrest de C, els resultats d'aquestes mostres inicials no suggereixen de cap manera que una proporció significativa del C aportat pugui restar efectivament immobilitzat o protegit al sòl.

6.2. Efectes a curt i llarg termini dels fangs de depuradora aplicats

La matèria orgànica del sòl és un component clau en els ecosistemes terrestres, tant per la seva concentració com la seva distribució. El seu contingut i qualitat tenen un important efecte en els processos que es donen dins dels ecosistemes. L'equilibri entre les fraccions és dinàmic i conceptualment definit per les incorporacions i pèrdues de matèria orgànica. Per tant, l'equilibri estable "*steady-state*" del reservori del carboni del sòl és el balanç entre les incorporacions (residus vegetals i adobs orgànics) i les pèrdues (descomposició i mineralització de la matèria orgànica o per erosió)(J.C.M.Sa, J.B.Dos Santos *et al*, 2007). En aquest context, la caracterització de les mostres inicials suggeria una mineralització de la matèria aportada amb els fangs més ràpida que no pas les noves incorporacions que poguessin donar-se a partir de la coberta vegetal que es pogués establir a les zones restaurades. Per tant, una pèrdua neta de matèria orgànica a totes les parcel·les que havien estat tractades amb fangs de depuradora. Com hem vist a la secció de resultats, les mostres que es van obtenir al cap d'un any i, sobretot, als quinze anys de la restauració, han permès concloure que aquesta primera hipòtesi no era certa i, d'altra banda, han donat rellevància a la necessitat d'estudis a llarg termini quan l'objectiu de recerca fa referència a la dinàmica i el segrest de la matèria orgànica al sòl.

El fet que les parcel·les tractades amb dosis baixes de fangs el contingut de matèria orgànica del sòl augmenta, mentre que en el cas de les dosis altes disminueix és probablement explicable pel fet que a les parcel·les amb un adobatge moderat de matèria orgànica la incorporació de nova matèria orgànica a partir de restes vegetals ha estat quantitativament major que no pas les pèrdues per processos de mineralització. En conseqüència, aquestes parcel·les han guanyat més matèria orgànica estable. En canvi, a les parcel·les que han rebut un adobatge elevat, els

processos de mineralització són majors a les incorporacions de restes vegetals. Per tant, han perdut matèria orgànica làbil i han guanyat matèria orgànica estable. Cal tenir en compte els mecanismes de protecció i estabilitat del carboni al sòl: recalcitrància o protecció bioquímica i exclusió biòtica (adsorció en superfícies o ions; inclusió en microagregats)(Six *et al*, 2002). Durant el primer any, s'observa que la fracció de Carboni no hidrolitzable augmenta en totes les parcel·les amb adobatge de fangs, però sobretot allà on les dosis han estat més elevades. Donat que la fracció de C no hidrolitzable correspon essencialment a C incorporat a les substàncies húmiques o a d'altres complexos recalcitrants, podem afirmar que els processos d'humificació o, globalment, de protecció bioquímica per desenvolupament de recalcitrància han estat molt més notables a les parcel·les amb fangs que en les parcel·les control (sense fangs), que presenten menors augments en les proporcions de Carboni no hidrolitzable. (Figura 12)

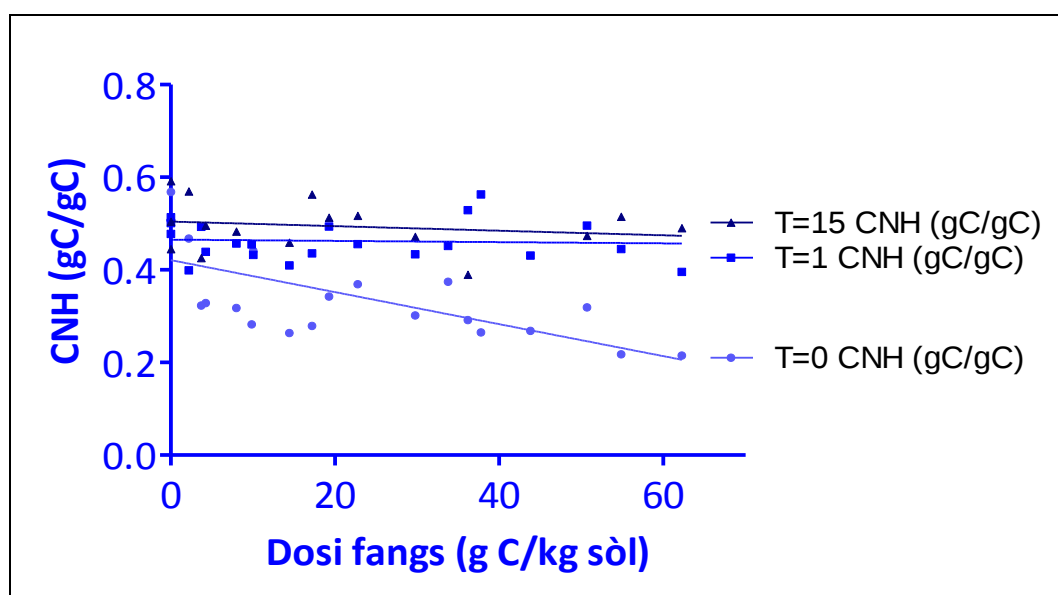


Figura 15. Proporció del carboni no hidrolitzable (CNH) respecte a la dosi de fangs aplicada en el moment de l'aplicació dels fangs de depuradora ($T=0$), passat un any de l'aplicació ($T=1$) i als 15 anys ($T=15$).

El carboni orgànic total presenta quantitats lleugerament majors passats els 15 anys a les dosis altes de fangs i una proporció de carboni no hidrolitzable pràcticament igual, tot i que globalment les parcel·les tractades amb dosis moderades o baixes de fangs han incrementat els seus continguts de matèria orgànica, mentre que les parcel·les que en van rebre dosis elevades han mostrat una pèrdua neta de matèria orgànica (Figura 15).

Respecte als resultats obtinguts a la respirometria de les mostres de 15 anys, on es mesura la descomposició de la matèria orgànica làbil, s'observa que aquesta és superior a les parcel·les control i a les parcel·les que han rebut una dosi elevada de fangs, mentre que els valors de producció acumulada de CO₂ són mínims a les parcel·les tractades amb dosis moderades. Aquest fet suggereix que l'aportació de fangs implica una major protecció física de la matèria orgànica per inclusió en agregats, i que per tant a les parcel·les control no es dóna aquesta capacitat d'estabilització extra aportada per la presència dels fangs. En el cas de les parcel·les amb una dosi de fangs elevada, la capacitat de protecció física de la matèria orgànica queda probablement superada, ja que queda fora de l'abast estabilitzar un tant alt contingut de matèria orgànica.

6.3.Implicacions

6.3.1.Restauració

Conèixer la relació i les implicacions entre els fangs de depuradora i el sòl on s'apliquen és molt important per tal d'aconseguir una restauració òptima. Segons els resultats obtinguts, utilitzar els fangs per la restauració pot ajudar a millorar la qualitat del sòl a llarg termini, malgrat presenten un grau d'estabilitat baix.

El grau d'estabilitat de la matèria orgànica dóna una idea del contingut en matèria orgànica fresca o làbil i, per contraposició de la resistent. Valors molt baixos van lligats a matèria fresca o poc transformada i, per tant, pot ser més problemàtica la seva aplicació, ja que es poden produir fermentacions en el sòl que generen males olors i inhibició del creixement vegetal per efecte dels productes generats en aquestes fermentacions. Valors alts seran indicadors de matèria orgànica estabilitzada, que s'anirà descomponent lentament, alliberarà també lentament els nutrients que conté i produirà unes millores a mig termini en el sòl. Per tant, en general, en les restauracions és preferible utilitzar residus orgànics amb un alt grau d'estabilitat. Com a norma general, són desaconsellables els fangs on aquest paràmetre sigui inferior al 30%, i resulten especialment indicats els fangs on el grau d'estabilitat supera el 40%. (Alcañiz *et al.* 2008). En el nostre cas, l'anàlisi de regressió que es va fer amb les mostres inicials entre la quantitat de C incorporada al sòl i la quantitat de C no hidrolitzable (Figura 15) va donar un pendent de 0.2. Això significa que per cada unitat de massa de C afegida al sòl, l'increment en la quantitat de C resistent va ser de només 0.2 unitats de massa. És a dir, que els fangs que es van utilitzar en el nostre cas tenien un grau d'estabilitat de només el 20%. Malgrat aquest valor tan baix, hem pogut veure

com –sempre que la dosi no hagi estat excessiva– el contingut net de matèria orgànica no només es mantenia, sinó que fins i tot augmentava. I també que aquest augment es produïa en part per la humificació de la matèria orgànica aportada (ja sigui pels fangs com per la vegetació que es desenvolupa a la zona), però també per una protecció física d'aquesta matèria orgànica.

Aquests resultats posen en evidència la importància de compensar els intensos processos de mineralització de la matèria orgànica làbil, i permeten suggerir que caldria, per tant, afavorir el retorn de la matèria orgànica morta al sòl com a mínim durant els primers anys (mentre hi hagi molta matèria orgànica làbil) i evitar les explotacions agrícoles i/o ramaderes. Aquests tipus d'usos, quan es donen just després de la restauració d'una zona afectada per aquestes pertorbacions, limiten la incorporació de nova matèria orgànica al sòl, alhora que representen una pertorbació física que pot contribuir a desprotegir part de la matèria orgànica aportada. Tot plegat, pot provocar una descompensació del fràgil equilibri que regula la quantitat i la qualitat de la matèria orgànica del sòl, provocant-ne un empobriment pronunciat en poc temps.

6.3.2. Segrest de Carboni

L'estabilització de la matèria orgànica al sòl, ja sigui en forma de matèria orgànica no humificada, humus o compostos de carbonats és el que s'anomena captura (segrest) de carboni al sòl (Planes, 2007). La textura del sòl, la humitat, l'ús del sòl, l'orografia del terreny són factors limitants pel segrest de carboni en els sòls.

Segons els resultats obtinguts, es pot afirmar que els fangs de depuradora, que impliquen una aportació extra de matèria orgànica, ajuden a segrestar carboni. Els mecanismes de protecció de la matèria orgànica del sòl (protecció bioquímica: humus; protecció física: encapsulament; protecció química: adsorció) actuen estabilitzant la matèria orgànica del sòl, però aquesta capacitat és limitada. Una part de la matèria orgànica queda desprotegida, és l'anomenat Carboni lliure no protegit. Per tant, es pot dir que existeix un punt de saturació on el sòl és incapaç d'estabilitzar més carboni.

En el nostre cas, podem interpretar que les parcel·les que no han incorporat més matèria orgànica durant els 15 anys és perquè es troben en el punt de saturació de C, o perquè han superat ja aquest llindar. A la Figura 16 hem pogut veure que les parcel·les de control i les que van rebre fins a 30 gC kg⁻¹ han incrementat o conservat la seva quantitat de matèria orgànica durant aquest temps. Per contra, les parcel·les que van rebre aportacions superiors de fangs han tingut una pèrdua neta de matèria orgànica,

probablement a causa d'haver superat la capacitat del sòl per protegir i estabilitzar-la. Atès que l'ús de fangs de depuradora implica tota una sèrie de riscos ambientals que cal conèixer i vigilar (salinització, contaminació i sobrefertilització en són bons exemples), incorporar-ne quantitats majors a les que el sòl és capaç d'estabilitzar no sembla aconsellable. Aquestes aportacions, en realitat, impliquen un risc ambiental relativament gran, i generen una millora únicament temporal en la qualitat del sòl, ja que la matèria orgànica que aporten es perd ràpidament per mineralització.

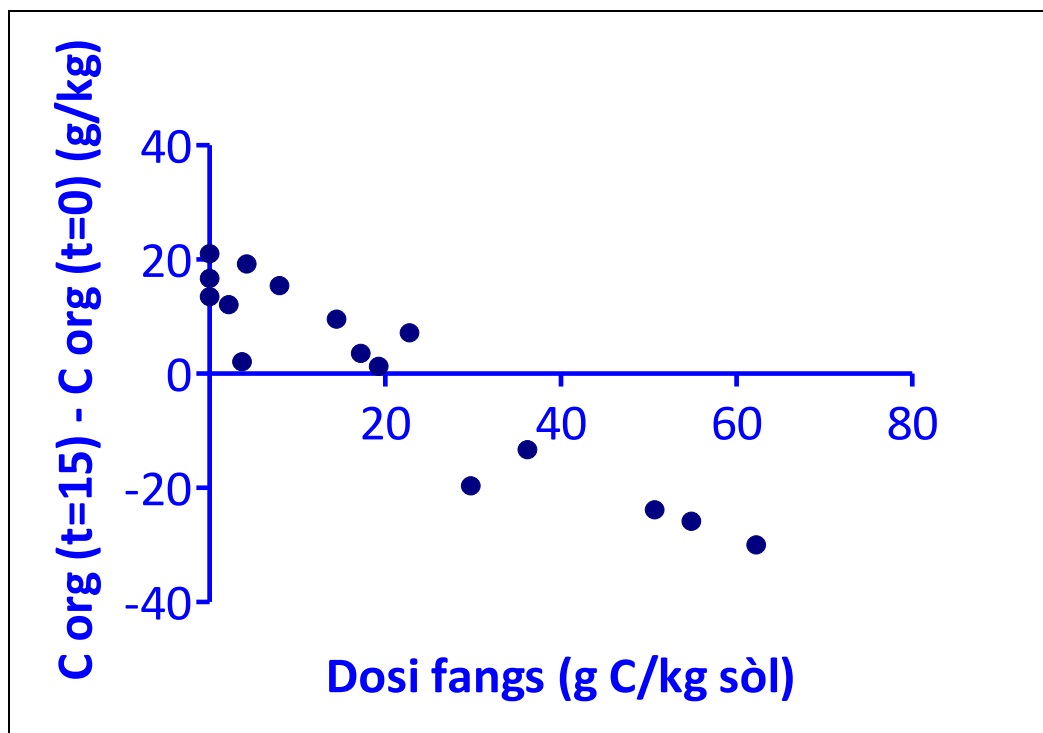


Figura 16. Canvis en la quantitat de carboni orgànic al sòl durant els primers 15 anys de dinàmica d'aquest sòl, en relació a la dosi de fangs aportada.

7. CONCLUSIONS

D'acord amb els resultats que s'han obtingut en aquest treball, podem afirmar que:

1. L'aportació de fangs de depuradora al sòl implica un increment en la quantitat de C del sòl, tot i que aquest increment és fonamentalment de C làbil i, per tant, fàcilment mineralitzable.
2. Durant els anys que segueixen l'addició de fangs de depuradora al sòl es produeix una intensa activitat de mineralització de part de la matèria orgànica aportada, però també una notable incorporació de nous components orgànics a partir de la vegetació que s'estableix a la zona.
3. El balanç entre la incorporació de nous components orgànics, l'estabilització dels ja presents i la seva mineralització és positiu en sòls que han rebut 30 gC kg⁻¹ de sòl o menys, de manera que aquestes parcel·les han actuat durant aquest període com a segrestadores de C.
4. Per contra, el balanç és negatiu en parcel·les que han rebut quantitats majors de fangs, indicant que en aquests sòls s'ha ultrapassat la capacitat de segrest de C.
5. No és recomanable, per tant, en les condicions assajades, l'aportació de quantitats de fangs de depuradores que superin els 30 gC kg⁻¹ de sòl (sobre terra fina), ja que aquest sòl no és capaç d'estabilitzar quantitats majors de matèria orgànica.

8. REFERÈNCIES

- Alcañiz J.M., Ortiz O. & Carabassa V. 2008. Utilització de fangs de depuradora en restauració. Manual d'aplicació en activitats extractives i terrenys marginals. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Agència Catalana de l'Aigua. Generalitat de Catalunya.
- Annabi M., Francou C. & Poitrenaud M. 2007. Soil aggregate stability improvement with urban composts of different maturities. *Soil Science Society of America Journal* 71, 413-423.
- Anderson D. W. Saggar S., Bettany J. R. & Stewart J. W. B. 1981. Particle size fractions and their use in studies of soil organic matter: I. The nature and distribution of forms of carbon, nitrogen and sulfur. *Soil Science Society of America Journal* 45, 767-772.
- Anderson D. W. & Paul E. A. 1984. Organo-mineral complexes and their study by radiocarbon dating. *Soil Science Society of America Journal* 48, 298-301.
- Anderson T. H. 1994. Physiological analysis of microbial communities in soil: applications and limitations. *In*: K. Ritz, J. Gighton i K. E. Giller (eds.), *Beyond the biomass*. John Wiley and sons, British Society of Soil Science, Sayce Publishing.
- Babich H, Stotzky G. 1977. Sensitivity of various bacteria and fungi to cadmium and the influence of pH on sensitivity. *App. Environ. Microbiol.* 33, 681-695.
- Babich H, Schiffenbauer M, Stotzky G. 1982. Comparative toxicity of trivalent and hexavalent chromium to fungi. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 28, 452-457.
- Baldock J. A. & Skjemstad J. O. 2000. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. *Organic Geochemistry* 31, 697-710.
- Baldock J. A., Masiello C. A., Gélinas Y. & Hedges J. I. 2004. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Marine Chemistry* 92, 39-64.
- Balesdent J. 1987. The turnover of soil organic fractions estimated by radiocarbon dating. *The Science of the Total Environment* 62, 405-408.
- Balesdent J. 1996. The significance of organic separates to carbon dynamics and its modelling in some cultivated soils. *European Journal of Soil Science* 47, 485-493.

Barrow N. J. 1969. The accumulation of soil organic matter under pasture and its effect on soil properties. *Australian, Journal of Experimental Agriculture and Animal* 9, 437-445.

Bird M.I., Veenendaal E., Moyo C., Lloyd J. & Frost P. 1999. Stability of elemental carbon in a savanna soil. *Global Biogeochemical Cycles* 13, 933-932.

Bohn Hinrich L, Mc Neal Brian L, O'Connor George A. 1993. *Química del suelo*. Editorial Limusa S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores. México. 155-171.

Bonmatí A., Silvestre G., Fernández B., Ferrer I. & Flotats X. Digestió anaeròbia de fangs. Estratègies per a millorar la producció de biogàs i balanç energètic. IV Jornades Tècniques de Gestió de Sistemes de Sanejament d'Aigües Residuals. Barcelona, 2009.

Brodowski S., Rodionov A., Humaier L., Glaser B. & Amelung W. 2005. Revised black carbon assessment using benzene polycarboxylic acids. *Organic Geochemistry* 36, 1299-1310.

Brunzl K, Schimmack W. 1991. Kinetics of the sorption of ¹³⁷Cs, ⁸⁵Sr, ³⁷Co, ⁶⁵Zn, and ¹⁰⁹Cd by the organic horizons of a forest soil. *Radiochimica Acta* 54, 97-102.

Bundt M., Widmer F., Pesaro M., Zeyer J. & Blaser P. 2001. Preferential flow paths: biological 'hot spots' in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 729-738.

Cervantes C. R. M. 1999. *Contaminación Ambiental por metales pesados*. México, D.F.: AGT EDITOR, S.A

Comelles L., Alcañiz J., Balanyà T., Bonmatí M., Crespo E., De La Torre F., Llibreria J., Ortiz O., Pujolà M., Sort X. & Vaquero T. 1994. Aprofitament de fangs de depuradora en la restauració de pedreres de calcària. Universitat Ramon Llull, Universitat Autònoma de Barcelona i Universitat Politècnica de Catalunya.

Cruz J. I. 2010. Evaluación de las actividades de rehabilitación en suelos de escombrera de minas de carbón. Tesis Doctoral. Departamento de Medio Ambiente y Ciencias del Suelo. Universidad de Lleida.

Degens B. P. 1997. Macro-aggregation of soils by biological bonding and binding mechanisms and the factors affecting these: a review. *Australian Journal of Soil Research* 35 431-459.

de Jonge L. W., Moldrup P. & Jacobsen O.H. 2007. Soil-water content dependency of water repellency in soils: effect of crop type, soil management and physical-chemical parameters. *Soil Science* 172, 577-588.

Eusterhues K., Rumpel C., Kleber M. & Köbel-Knabner I. 2003. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry* 34, 1591-1969.

Emerson W. W. 1959. Stability of soil crumbs. *Nature* 183, 538.

Feller C. i Beare M. H. 1997. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. *Geoderma* 79, 69-116.

Gadd GM. 1986. The responses of fungi towards heavy metals. En: *Microbes in Extreme Environments*. (Herbert RA, Codd, GA, Eds.) Academic Press, Londres. p. 83-110.

Gadd GM. 1986. The uptake of heavy metals by fungi and yeasts: the chemistry and physiology of the process and applications for biotechnology. En: *Immobilisation of Ions by Bio-sorption* (Eccles, H, Hunt S, Eds.) Chichester: Ellis Horwood Ltd, p. 135-147.

Gadd GM, Griffiths AJ. 1978. Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microb. Ecol.* 4, 303-317.

Gleixner G., Poirier N., Bol R. & Balesdent J. 2002. Molecular dynamics of organic matter in a cultivated soil. *Organic Geochemistry* 33, 357-366.

Goebel M.-O., Bachmann J., Woche S.K. & Fischer W.R. 2005. Soil wettability, aggregate stability, and the decomposition of soil organic matter. *Geoderma* 128, 80-93.

Golchin A., Oades J.M., Skjemstad J.O. & Clarke P., 1994. Soil structure and carbon cycling. *Australian Journal of Soil Research* 32, 1043-1068.

Guggenberger G., Christensen B.T. & Zech W. 1994. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. Lignin and carbohydrate signature. *European Journal of Soil Science* 45, 449-458.

Hamer U. & Marschner B. 2005. Priming effects in soils after combined and repeated substrate additions. *Geoderma* 128, 38-51.

Hamer U., Marschner B., Brodowski S. & Amelung W. 2004. Interactive priming of black carbon and glucose mineralisation. *Organic Geochemistry* 35, 823-830.

Hassink J. 1997. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. *Plant and Soil* 191, 77-87.

Hedges J.I., Eglinton G., Hatcher P.G., Kirchman D.L., Arnosti C., Derenne S., Evershed R.P., Kögel-Knabner I., de Leeuw J.W., Littke R., Michaelis W. & Rullkötter J. 2000. The molecularly uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. *Organic Geochemistry* 31, 945-958.

Jorba M., Oliveira G., Josa R., Vallejo V.R., Alcañiz J.M., Hereter A., Cortina J., Correia O. & Ninot J.M.. 2010. Manual per a la restauració de pedreres de roca calcària en clima mediterrani. Generalitat de Catalunya. Direcció General de Qualitat Ambiental. Àrea d'Avaluació i Restauració d'Activitats Extractives.

Kaiser K. & Guggenberger G. 2003. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science* 54, 219-236.

Kaiser K., Eusterhues K., Rumpel C., Guggenberger, G. & Kögel-Knabner, I. 2002. Stabilization of organic matter by soil minerals-investigations of density and particle-size fractions from two acid forest soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 165, 451-459.

Kennedy M.J., Pevear D.R. & Hill R.J. 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science* 295, 657-660.

Kleber M., Mertz C., Zikeli S., Knicker H. & Jahn R. 2004. Changes in surface reactivity and organic matter composition of clay subfractions with duration of fertilizer deprivation. *European Journal of Soil Science* 55, 381-391.

Krull E.S., Baldock J.A. & Skjemstad J.O. 2003. Importance of mechanisms and processes of the stabilisation of soil organic matter for modelling carbon turnover. *Functional Plant Biology* 30, 207-222.

Lamparter A., Bachmann J., Goebel M.-O. & Woche S.K. 2009. Carbon mineralization in soil: Impact of wetting-drying, aggregation and repellency. Elsevier, *Geoderma* 150, 324-333.

Lavelle P., Blanchart E., Martin A., Martin S., Spain A., Toutain F., Barois I. & Schaefer R. 1993. A hierarchical model for decomposition in terrestrial ecosystems: application to soils of the humid tropics. *Biotropica* 25, 130-150.

Leifeld J. & Kögel-Knabner I. 2001. Organic carbon and nitrogen in fine soil fractions after treatment with hydrogen peroxide. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 2155-2158.

Ludwig B., John B., Ellerbrock R., Kaiser M. & Flessa H. 2003. Stabilization of carbon from maize in a sandy soil in a long-term experiment. *European Journal of Soil Science* 54, 117-126.

Lundström U.S., van Breemen N. & Bain D.C. 2000. The podzolization process. A review. *Geoderma* 94, 91-107.

Lützow M. V., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B. & Flessa H. 2006. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions. *European Journal of soil Science* 57, 426-445.

Mataix-Solera J. & Doerr S.H. 2003. Hydrophobicity and aggregate stability in calcareous topsoils from fire-affected pine forests in southeastern Spain. *Geoderma* 118, 77-88.

Mayer L.M. 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments. *Chemical Geology* 114, 347-363.

Mayer L.M. 2004. The inertness of being organic. *Marine Chemistry* 92, 135-140.

Medina Carmen Rosa. 2010. Avaluació de la capacitat de segrest de carboni d'un sòl restaurat amb fangs de depuradora: Estabilitat de la matèria orgànica. Projecte fi de carrera. Universitat Autònoma de Bellaterra.

Merckx R., Hartog D.A. & Veen J. A. 1985. Turnover of rootderived material and related microbial biomass formation in soils of different texture. *Soil Biology. Biochemistry* 17, 565-569.

Muneer M., & Oades J.M., 1989. The role of Ca-organic interactions in soil aggregate stability. III. Mechanisms and models. *Australian Journal of Soil Research* 27, 411-423.

Nelson D. W. & Sommers L. E. 1982. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: A. L.

Page, R. H. Miller i D. R. Keeney (eds), *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Soil Science Society of America. Madison, Wisconsin, USA.

Planes Ll. Ivan. 2007. Capacitat de segrest de carboni dels sòls de Sant Feliu de Guíxols, Santa Cristina d'Aro i Castell d'Aro (Baix Empordà). Projecte fi de carrera. Universitat de Girona.

Nierop K.G.J., Jansen B. & Verstraten J.A. 2002. Dissolved organic matter, aluminium and iron interactions: precipitation induced by metal/carbon ratio, pH and competition. *Science of the Total Environment* 300, 201-211.

Oades J.M. 1988. The retention of organic matter in soils. *Biogeochemistry* 5, 35-70.

Oliveira B. Silva C.A., Barros E.M., Bettiol W., Guerreiro M.C. & Belizário M.H. 2009.

Ortiz O. 1998. Activitat biològica i revegetació en sòls de pedreres de calcària restaurats amb fangs de depuradora. Tesi de Doctorat. Departament de Biologia Animal, Vegetació i Ecologia. Universitat Autònoma de Barcelona.

Ortiz O. & Alcañiz J.M. 2006. Bioaccumulation of heavy metals in *Dactylis glomerata* L. Growing in a calcareous soil amended with sewage sludge. *Bioresource Technology* 97, 545-552.

Parton W. J., Ojima D. S., Cole C. V. & Schimel D. S. 1994. A general model for soil organic matter dynamics: Sensitivity to litter chemistry, texture and management. *In* Quantitative Modeling of Soil Forming Processes. Soil Science Society of America Journal, Special Publication 39, 147-167.

Paul E.A., Collins H. P. & Leavitt S. W. 2001. Dynamics of resistant soil carbon of Midwestern agricultural soils measured by naturally occurring ¹⁴C abundance. *Geoderma* 104, 239-256.

Paustian K., Parton W. J. & Persson J. 1992. Modeling soil organic matter in organic-amended and N-fertilized long-term plots. *Soil Science Society of America Journal* 56, 476-488.

Paustian K., Collins H. P. & Paul E. A. 1997. Management controls on soil carbon. *In* Soil Organic Matter in Temperate Agroecosystems. Eds. E A Paul, K Paustian, E T Elliott and C V Cole. 15-49.

Perera Idoia. 2010. Avaluació de la capacitat de segrest de carboni d'un sòl restaurat amb fangs de depuradora: Paper de les propietats físiques del sòl. Projecte fi de carrera. Universitat Autònoma de Barcelona.

Piccolo A. 2002. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy* 75, 57-134.

Planes Ll. Ivan. 2007. Capacitat de segrest de carboni dels sòls de Sant Feliu de Guixols

Quideau S. A., Chadwick O. A., Trumbore S. E., Jonhson-Maynard J. L., Graham R. C. & Anderson M. A. 2001. Vegetation control on soil organic matter dynamics. *Organic Geochemistry* 32, 247-252.

Ramamoorthy S, Kushner DJ. 1975. Binding of mercuric and other heavy metals ions by microbial growth media. *Microb. Ecol.* 2, 162-175

Ridley A. M., Helyar K. R. & Slattey W. J. 1990. Soil acidification under subterranean clover (*Trifolium subterraneum* L.) pastures in North-Eastern Victoria. *Australian Journal of Experimental Agriculture and Animal* 30, 195-201.

Rovira P. & Vallejo V. R. 2003. Physical protection and biochemical quality of organic matter in mediterranean calcareous forest soils: a density fractionation approach. *Soil Biology & Biochemistry* 35, 245-261.

Saggar S., Parshotam A., Sparling G.P., Feltham C.W. & Hart P.B.S. 1996. ¹⁴C-labelled ryegrass turnover and residence times in soils varying in clay content and mineralogy. *Soil Biology and Biochemistry* 28, 1677-1686.

Scharpenseel H. W., Becker-Heidmann P., Neue H. U. and Tsutsuki K. 1989. Bom-Carbon, ¹⁴C dating and ¹³C-measurements as tracers of organic matter dynamics as well as of morphogenetic and turbation processes. *The Science of the Total Environment* 81, 99-110.

Schlesinger, W.H. 1995. An overview of the C cycle. In: *Soils and Global Change*. Eds. R. Lal, J. Kimble, J. Levin & B. A. Stewart). Lewis Publishers, 9-26.

Schmidt M.W.I., Skjemstad J.O., Gehrt E. & Kögel-Knabner I. 1999. Charred organic carbon in German chernozemic soils. *European Journal of Soil Science* 50, 351-365.

Schwesig D., Kalbitz K. & Matzner E. 2003. Effects of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. *European Journal of Soil Science* 54, 311-322.

Six J., Conant R.T., Paul E.A. & Paustian K. 2002. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil* 241, 155-176.

Sokoloff V.P. 1938. Effect of neutral salts of sodium and calcium on carbon and nitrogen in soils. *Journal of Agricultural Research* 57, 201-216.

Solberg E. D., Nyborg M., Izaurralde R. C., Malhi S. S., Janzen H. H. & Molina-Ayala M. 1997. Carbon Storage in soils under continuous cereal grain cropping: N fertilizer and straw. *In* Management of Carbon Sequestration in Soil. Eds. R. Lal, J M Kimble, R F Follett and B A Stewart. CRC Press, 235-254.

Sollins P., Homann P. & Caldwell B.A. 1996. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma* 74, 65-105.

Sort X. & Alcañiz J.M. 1998. Modification of soil porosity after application of sewage sludge. *Soil & Tillage Research* 49, 337-345.

Sort X. & Alcañiz J.M. 2001. Application of X-ray microanalysis to study the distribution of organic waste in soil. *Geoderma* 104, 1-15.

Sørensen L. H. 1972. Stabilization of newly formed amino acid metabolites in soil by clay minerals. *Soil Science* 114, 5-11.

Theng B.K.G., Tate K.R. & Sollins P. 1989. Constituents of organic matter in temperate and tropical ecosystems. *In*: Dynamics of Soil Organic Matter in Tropical Ecosystems (eds D. C.

Coleman, J. M. Oades & G. Uehara). NifTAL Project. University of Hawai, 5-32, Hawai.

Tipping E. 2002. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge University Press, Cambridge.

Vaughan D. & Ord B. G. 1985. Soil organic matter. A perspective on its nature, extraction, turnover and role in soil fertility. *In*: D. Vaughan & R. E. Malcolm (eds) Soil Organic Matter and Biological Activity. Martinus Nijhoff / Dr W. Junk Publishers. Dordrecht.

Violante A. & Gianfreda L. 2000. Role of biomolecules in the formation and reactivity toward nutrients and organics of variable charge minerals and organomineral complexes in soil environments. *In*: Soil Biochemistry (eds J.-M. Bollag & G. Stotzky). Marcel Dekker, 207-270, New York.

Wolters V. 2000. Invertebrate control of soil organic matter stability. *Biology and Fertility of Soils* 31, 1-19.

Zysset M. & Berggren D. 2001. Retention and release of dissolved organic matter in Podzol Bhorizons. European Journal of Soil Science 52, 409-421.

Pàgines web consultades:

Agència Catalana de l'Aigua. <http://aca-web.gencat.cat/aca/appmanager/aca/aca/> - Consulta 2011

Departament de Medi Ambient i Habitatge. 2006. Activitats extractives. Generalitat de Catalunya. http://mediambient.gencat.cat/cat/el_medi/natura/extractives - Consulta 2011

Institut Cartogràfic de Catalunya (ICC). <http://www.icc.es/> - Consulta 2011

Google Maps. <http://maps.google.es/maps?hl=es&tab=wl> -Consulta 2011

Servei Meteorològic de Catalunya. Climatologia. L'Alt Camp
http://www20.gencat.cat/docs/meteocat/Continguts/Climatologia/climatologies_comarcals/documents/AltCamp.pdf- Consulta 2011

Informació de l'Alt Camp. <http://www.altcamp.info/esp/montral.htm> - Consulta 2011

9.ACRÒNIMS I ABREVIACIONS

ASE: Àrea Superficial Específica.

BC: “black carbon”.

C-CHCl₃: Carboni extractable amb cloroform.

C-K₂SO₄: Carboni extractable amb sulfat de potassi.

Ca: Carboni de mineralització de ràpida.

Cs: Carboni de mineralització de lenta.

CIC: Capacitat d’Intercanvi Catiònic.

CNH: Carboni no hidrolitzable

CH: Carboni hidrolitzable.

CO/ C_{org}: Carboni orgànic.

Corg total: Carboni orgànic oxidable total.

COT: Carboni orgànic total.

CREAF: Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals.

DMAH: Departament de Medi Ambient i Habitatge.

EDAR: Estació de depuració d’aigües residuals.

GE: Grau d’estabilitat.

k: Taxa de mineralització de la MOS.

ka: Taxa de mineralització ràpida.

kb: Taxa de mineralització lenta.

LAB: Alquilbenzens lineals.

LAS: Alquilbenzenosulfonats lineals.

MO: Matèria orgànica.

MOD: Matèria orgànica dissolta.

MOP: Matèria orgànica particulada.

MOS: Matèria orgànica del sòl.

MO_F: Matèria orgànica total.

MO_L: Matèria orgànica làbil.

MO_R: Matèria orgànica resistent.

NPE: Nonil-fenols etoxilats.

PAH: Hidrocarburs aromàtics policíclics.

PCB: Bifenilspoliclorats i ftalats.

PCDD/F: Dioxines i Furans.

TMR: Temps mitjà de residència.

UE: Unió Europea.

10. ANNEXOS

10.1. Planificació de les tasques

Mes	Tasques	Hores necessàries
Setembre 2010	Reunió informativa: objectius de l'estudi	4
	Recaptació d'informació preliminar	30
Octubre 2011	Planificació de la recollida mostres al camp	4
Novembre 2010	Recollida de mostres al camp	8
	Tractament de les mostres	15
	Tamisat	10
	Respirometria	20
	Anàlisi biomassa microbiana	30
Desembre 2010	Anàlisi carboni orgànic oxidable total	30
	Respirometria	4
	Anàlisi Carboni no hidrolitzable	40
Gener 2011	Respirometria	4
	Anàlisi biomassa microbiana	30
	Rèpliques	15
Febrer 2011	Respirometria	4
Març 2011	Respirometria	4
Abril 2011	Tractament dels resultats	35
Maig 2011	Redactat	40
Juny 2011	Redactat	40
Juliol 2011	Redactat	40
Agost 2011	Redactat	40
	Correccions	30
Setembre 2011	Correccions	15

10.2.Pressupost del projecte

CONCEPTE	PREU	QUANTITAT	IMPORT
1.Recursos humans			
-Treball de camp	12€/h	8 h x 4 pers.	384 €
-Treball de laboratori	15€/h	206 h	3.090€
-Treball de despatx	15€/h	300 h	4.500€
2.Dietes	12€	1 dia x 4 pers.	48€
3.Desplaçaments			
-Quilometratge	0, 19€/km	122 km	23, 18€
4.Recursos materials			
-Amortització d'equipaments	2.500€/any	0, 23 anys	575€
-Material	-	-	350€
-Reactius			650€
SUBTOTAL			9.620,18 €
5.Costos indirectes			
	0,2 x 9.620,18€		1.924, 04 €
SUBTOTAL FACTURA			11.544,22 €
6.IVA			
18% total factura	0,18 x 11.544,23€		2.077, 96 €
TOTAL FACTURA + IVA			13.622, 18 €

10.3.Fotografies complementàries.



Fotografia 1. Parcel·les de mostreig. Autor: Magdalena Gómez



Fotografia 2. Mostres recollides al camp. Autor: Magdalena Gómez

10.4. Normatives autonòmiques i estatals en matèria de gestió i de control de la restauració dels sòls degradats per les activitats extractives.

- *Ordre de 6 de juny de 1988*, de desplegament parcial del *Decret 343/1983*, de 15 de juliol, sobre normes de protecció del medi ambient d'aplicació a les activitats extractives.
- *Decret 67/1991*, de 8 d'abril, pel qual s'assignen competències i funcions al Departament de Medi Ambient.
- *Llei 12/1985*, de 13 de juny, d'espais naturals.
- *Llei 6/1988*, de 30 de març, forestal de Catalunya.
- *Decret 114/1988*, de 7 d'abril, d'avaluació d'impacte ambiental.
- *Llei 3/1998*, de 27 de febrer, de la intervenció integral de l'Administració ambiental.
- *Llei 4/2004*, d'1 de juliol, reguladora del procés d'adequació de les activitats d'incidència ambiental a allò que estableix la *Llei 3/1998*, de 27 de febrer, de la intervenció integral de l'Administració ambiental.
- *Decret 50/2005*, de 29 de març, pel qual es desplega la *Llei 4/2004*, d'1 de juliol, reguladora del procés d'adequació de les activitats existents a la *Llei 3/1998*.

En l'àmbit estatal, la normativa que regula la restauració de les activitats extractives és:

- *Llei 22/1973*, de 21 de juliol, de mines.
- *Decret 2857/1978*, de 25 d'agost, de mines. Reglament general per al règim de la mineria.
- *Reial decret 2994/1982*, de 15 d'octubre, sobre restauració d'espais naturals afectats per activitats extractives.
- *Reial decret 1116/1984*, de 9 de maig, sobre restauració d'espais naturals afectats per les explotacions de carbó a cel obert i aprofitament racional d'aquests recursos energètics.
- *Ordre de 13 de juny de 1984*, sobre normes per a l'elaboració dels plans d'explotació i de restauració d'espais naturals afectats per les explotacions de carbó a cel obert i l'aprofitament racional d'aquests recursos energètics.
- *Llei 29/1985*, de 2 d'agost, d'aigües.
- *Reial decret 849/1986*, d'11 d'abril, pel qual s'aprova el Reglament del domini públic hidràulic, que desenvolupa els títols preliminars I, IV, V i VII de la *Llei 29/1985*, de 2 d'agost, d'aigües.