

Efectes de les temperatures del foc en les cendres produïdes per algunes espècies vegetals mediterrànies¹

Paulo Pereira

*Department of Environmental Policy
Mykolas Romeris University, Vilnius, Lituània
pereiraub@gmail.com*

Resum

L'objectiu d'aquest treball és estudiar els efectes de la temperatura a les cendres produïdes per algunes espècies mediterrànies a través de simulacions d'incendi al laboratori i així estimar els efectes de les cremes controlades. Els resultats indiquen que la mateixa temperatura té una severitat més elevada en els *Pinus* que en els *Quercus*. D'altra banda, s'ha demostrat que a temperatures reduïdes pot haver un increment del percentatge de carboni total (TC) i nitrogen total (TN), que disminueix a temperatures més elevades. S'ha comprovat també una reducció significativa de la relació C/N en totes les espècies (amb excepció del *Quercus suber*) i un augment significatiu del pH i conductivitat elèctrica (CE) amb la temperatura d'exposició. A les cendres recollides a la crema controlada, s'ha identificat una reducció del TC i C/N i un increment del TN, pH i CE de les cendres.

Paraules clau: foc, temperatura, cendres, espècies mediterrànies.

1. Aquest estudi va ser possible a causa del suport del projecte CGL2006-11107-C02-02/BOS "Evaluació de la Qualitat dels sòls mediterranis afectats pel foc a mitjà i llarg termini" i el Fons Europeu de Desenvolupament Regional (FEDER). L'autor agraeix també als Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona per l'anàlisi de mostres i la important ajuda dels GRAF a la nostra recerca sobre els efectes de les cremes controlades en les propietats físiques i químiques de les cendres.

Resumen: *Efectos de las temperaturas del fuego en las cenizas producidas por algunas especies vegetales mediterráneas*

El objetivo de este trabajo es estudiar los efectos de la temperatura en las cenizas producidas por algunas especies mediterráneas a través de simulaciones de incendio en el laboratorio y estimar los efectos de las quemadas controladas. Los resultados indican que la misma temperatura tiene una severidad más elevada en los *Pinus* que en los *Quercus*. Por otra parte, se comprueba que a temperaturas reducidas puede haber un incremento del porcentaje de carbono total (TC) y nitrógeno total (TN), disminuyendo a temperaturas más elevadas. Se ha podido ver una reducción significativa de la relación C/N en todas las especies (con excepción del *Quercus suber*) y un aumento significativo del pH y conductividad eléctrica (CE). En las cenizas recogidas en la quema controlada, se ha identificado una reducción significativa del TC y del C/N y un aumento del TN, pH y CE de las cenizas.

Palabras clave: fuego, temperatura, cenizas, especies mediterráneas.

Abstract: *The effects of the fire's temperature in ashes produced by some Mediterranean plants*

The aim of this work is study the effects of the temperature on the ash produced from some Mediterranean species throughout laboratory fire simulations and estimate the effects of prescribed burning. The results show that at the same temperature the severity is higher in *Pinus* than in *Quercus* species. Also we observed that at reduced temperatures the % of Total Carbon (TC) and Total Nitrogen (TN) could increase, being reduced at higher temperatures. It was observed a significant reduction of the C/N in all species (with exception of *Quercus suber*) and a significant increase of pH and Electrical Conductivity (EC). In the ash collected in the prescribed fire, it was identified a significant reduction of TC and C/N and an increase of ash TN, pH and EC.

Key words: fire, temperature, ash, Mediterranean species.

* * *

Introducció

Els incendis forestals a l'ambient mediterrani cremen centenars d'hectàrees de boscos, destruint propietats amb impactes incalculables en els ecosistemes. Però la problemàtica dels incendis va una mica més enllà que els efectes en els ecosistemes: sovint causa pèrdues humanes. Atès el que s'ha esmentat, els incendis són un problema ecològic i social de gran importància. Des dels anys 60 s'ha observat un augment del nombre d'incendis i àrea cremada a la conca mediterrània, que resulten de canvis socioculturals (èxode rural, canvis en l'ús del sòl, major acumulació de biomassa en els boscos, expansió recent de zones urbanitzades en àrees forestals, etc.), origen criminal (venjances, con-

flictes, piròmans, etc.) (Mataix-Solera i Cerdà, 2009) i a causa del canvi climàtic (augment de l'extensió de l'època d'incendis com a conseqüència de l'augment de temperatura i reducció de la humitat relativa, que canvien la inflamabilitat de la vegetació) (Lavorel *et al.*, 1998; Mouillot *et al.*, 2002; Moriondo *et al.*, 2006).

No obstant això, el foc és un element ecològic dels ecosistemes i, en l'ambient mediterrani, la vegetació està adaptada al seu efecte, tot rebrotant o dispersant les llavors a terra (Pausas, 1997; Schwilk i Ackerly, 2001; Pausas i Verdú, 2005; Úbeda *et al.*, 2006). D'altra banda, des del Paleolític l'home fa servir el foc com a eina de gestió forestal, amb una gran amplitud d'usos, des de la caça fins a l'agricultura, entre d'altres activitats, tal com refereixen amb detall Mataix-Solera i Cerdà (2009). D'acord amb alguns mites, només ens tornem humans després de dominar el foc (Pausas i Vallejo, 1999; Pyne, 2001). Així, el foc, a més de ser un element natural dels ecosistemes, va ser emprat durant mil·lennis, particularment en els ecosistemes mediterranis, on són part del seu procés evolutiu. Després d'una crema controlada o incendi la distribució de les cendres en el sòl és el factor més visible. En elles resideixen gran part dels nutrients disponibles per al creixement de les plantes i recuperació de l'ecosistema. No obstant això, la concentració de nutrients en les cendres depèn de l'espècie afectada, temperatura assolida i temps d'exposició (Mataix-Solera i Guerrero, 2007; Pereira *et al.*, 2009).

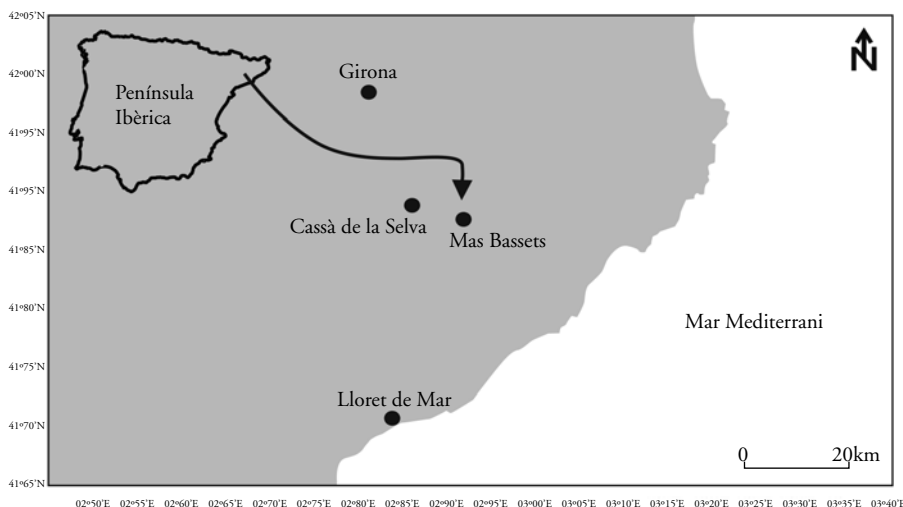
Observar els efectes de temperatures específiques en la vegetació és una tasca molt complicada durant les cremes prescrites i principalment en incendis forestals, on les condicions no són controlades i les temperatures són impossibles de monitoritzar. Acceptant aquesta limitació, les simulacions en laboratori són una bona estratègia per tal de poder identificar els impactes de les temperatures que poden ocórrer durant una crema controlada o incendi forestal en les característiques físiques i químiques de les cendres produïdes, particularment al llarg d'un gradient de temperatura.

L'objectiu d'aquest treball és estudiar els efectes de la temperatura a les cendres produïdes per algunes espècies mediterrànies a través de simulacions d'incendi al laboratori i així estimar els efectes de les cremes controlades i incendis reals. Les espècies seleccionades per a aquest estudi van ser el *Quercus suber*, *Quercus ilex*, *Quercus robur*, *Pinus pinea* i *Pinus pinaster* perquè són les dominants a l'ecosistema en estudi. Les propietats físiques de les cendres seleccionades per a aquest estudi en les simulacions d'incendi de laboratori i crema controlada són la pèrdua de massa (LOI %), només en les cremes de laboratori. Les propietats químiques són el carboni total (TC), nitrogen total (TN), relació C/N, pH, conductivitat elèctrica (CE). L'article està dividit en tres parts. A la primera s'exposen els resultats obtinguts en les simulacions de laboratori, a la segona s'observen els resultats de la crema controlada i a la tercera es demostren les relacions entre els nivells esmentats.

Àrea d'estudi i característiques de les espècies estudiades

L'àrea d'estudi es troba al nord-est de Catalunya, més precisament a Mas Bassets, al massís de les Gavarres, ubicada a 41° 87' N i 02° 87' W (figura 1). El substrat geològic de l'àrea és especialment compost per granits d'estructura dèbil (Úbeda *et al.*, 1998) i els sòls són classificats com *Luvisols* (FAO, 2006) amb un gran contingut de sorres i baix en matèria orgànica, pH, EC i capacitat d'intercanvi catiònic (Úbeda *et al.*, 2009a). El clima de Mas Bassets es classifica com a Mediterrani sub-humit, amb una temperatura mitjana mínima anual de 7,78°C, temperatura mitjana anual de 13,9°C i temperatura mitjana màxima de 19,77°C. La precipitació mitjana anual és de 768 mm, amb un coeficient de variació molt elevat (33,61%). La precipitació és més elevada a la tardor i a l'hivern, i més reduïda a l'estiu. El regim climàtic és marcadament mediterrani, amb temperatures més elevades a l'estiu. La precipitació es concentra majoritàriament en els mesos de tardor i hivern, i és bastant irregular interanualment (Pereira, 2010). La vegetació de Mas Bassets forma part de l'associació fitosociològica *Quercetum ilicis galloprovinciale* Br.-Bl. (Bolòs, 1962). La vegetació arbòria està composta principalment per *Quercus suber*, però també es pot trobar *Quercus robur*, *Quercus ilex*, *Pinus pinea* i *Pinus pinaster*. L'estrat arbustiu està compost principalment per *Erica arborea*, *Arbutus unedo*, *Cistus monspeliensis*, *Cistus salviifolius*, *Calicotome spinosa*, *Virburnum tinus*, *Ulex parviflorus* i *Rosmarinus officinalis* (Pereira, 2010).

Figura 1. Àmbit d'estudi



Segons la classificació de Raunkiaer (1934) el *Quercus suber* és un meso-faneròfit, amb el període de floració entre abril i juny, que es distribueix per tota l'Europa mediterrània i nord d'Àfrica. És una espècie perennifòlia i

habita espais amb una precipitació superior a 450 mm anuals, des del nivell del mar fins als 2.000 m d'altitud. Prefereix sòls silícics. Tant el *Quercus ilex* com el *Quercus suber* són espècies que es distribueixen per tota la conca mediterrània, però l'alzina és més tolerant que la surera pel que fa a l'aridesa i colonitza igualment sòls àcids com calcaris. El període de floració de l'alzina és igualment entre abril i juny (Raunkiaer, 1934). El *Quercus robur* és també un mesoneròfit i prefereix climes temperats amb un període sec curt i sòls amb característiques silícies.

El *Pinus pinea* és un megafaneròfit i es considera una de les espècies més importants de l'ecosistema mediterrani, que es troba freqüentment associada a altres espècies, com el *Quercus suber* i el *Pinus pinaster*. Prefereix sòls rics en sorres. Es pot trobar freqüentment, sempre en llocs situats a una altitud inferior als 1.000 m. Com el *Pinus pinea*, el *Pinus pinaster* és un megafaneròfit que prefereix sòls secs amb textura sorrenca. Té capacitat per colonitzar indrets entre 0 i 1.800 m. La seva distribució bioclimàtica es molt semblant a la del *Quercus* (Pereira, 2010).

Materials i mètodes

Mostreig i anàlisi de laboratori

Les mostres per a simulacions d'incendis en laboratori van ser recollides sobre el terreny la primavera i estiu de 2007, en els espais on les respectives espècies eren més abundants. Cada espècie va ser recollida en una àrea d'aproximadament 15 m². La crema controlada va ser realitzada el desembre de 2007, en una àrea contigua a l'espai on s'han recollit les mostres per a simulacions d'incendi al laboratori. Abans de la crema controlada es va dibuixar una malla de 40 x 70 m, on les mostres de fulles van ser recollides cada 10 metres. Però no tots els punts van ser afectats pel foc (5) i, per tant, no va ser possible recollir mostres de cendres després de la crema. Així, 7 mostres van ser recollides en altres punts no considerats prèviament a la crema. En total s'han recollit 35 mostres abans de la crema i 43 després.

Les fulles destinades a ser utilitzades en les simulacions de laboratori, van ser recollides i dutes al laboratori, separades d'altres espècies i petites branques i netejades amb aigua destil·lada per tal d'eliminar totes les impureses. Després d'aquesta tasca, les mostres es van deixar assecar durant unes 24 hores a temperatura ambient. Totes les fulles de les espècies seleccionades foren sotmeses a un gradient de temperatura (150°, 200°, 250°, 300°, 350°, 400°, 450°, 500° i 550°C) durant dues hores a la Muffla (Dinko Mod. D-61-D) en recipients de porcellana. L'amplitud de temperatures seleccionades es deu al fet que les cremes controlades i incendis forestals ocorren en la seva gran majoria en aquest rang. Així doncs, les mostres van ser sotmeses a les temperatures esmentades durant dues hores. El LOI (%) de les mostres va

ser calculat estimant la diferència entre el % anterior i posterior a l'exposició. Per observar el TC i TN de les mostres es va polvoritzar 1 g de cendres amb el polvoritzador Friche Pulverizate 23, i va ser analitzada a través del mètode de combustió reducció amb cromatografia de gasos amb detector de conductivitat tèrmica EA Flash sèries 1112 (Thermo-Fisher Scientific, Milà). L'adquisició de dades i els respectius càlculs van ser efectuats utilitzant el programari Eofer 3000 (Thermo-Fisher Scientific, Milà). El pH i CE de les cendres va ser estimat mesclant 6 g de cendres amb 36 ml d'aigua destil·lada, remenant-ho durant dues hores al mesclador Thermo Scientific Variomag Poly. La solució va ser filtrada amb filtres Whatman QMA amb porus de 0,45 µm. Després d'aquesta tasca, el pH va ser mesurat amb el Crisol GLP 22 pH meter i l'EC amb l'Hanna instruments HI 8,820.

Anàlisi estadística

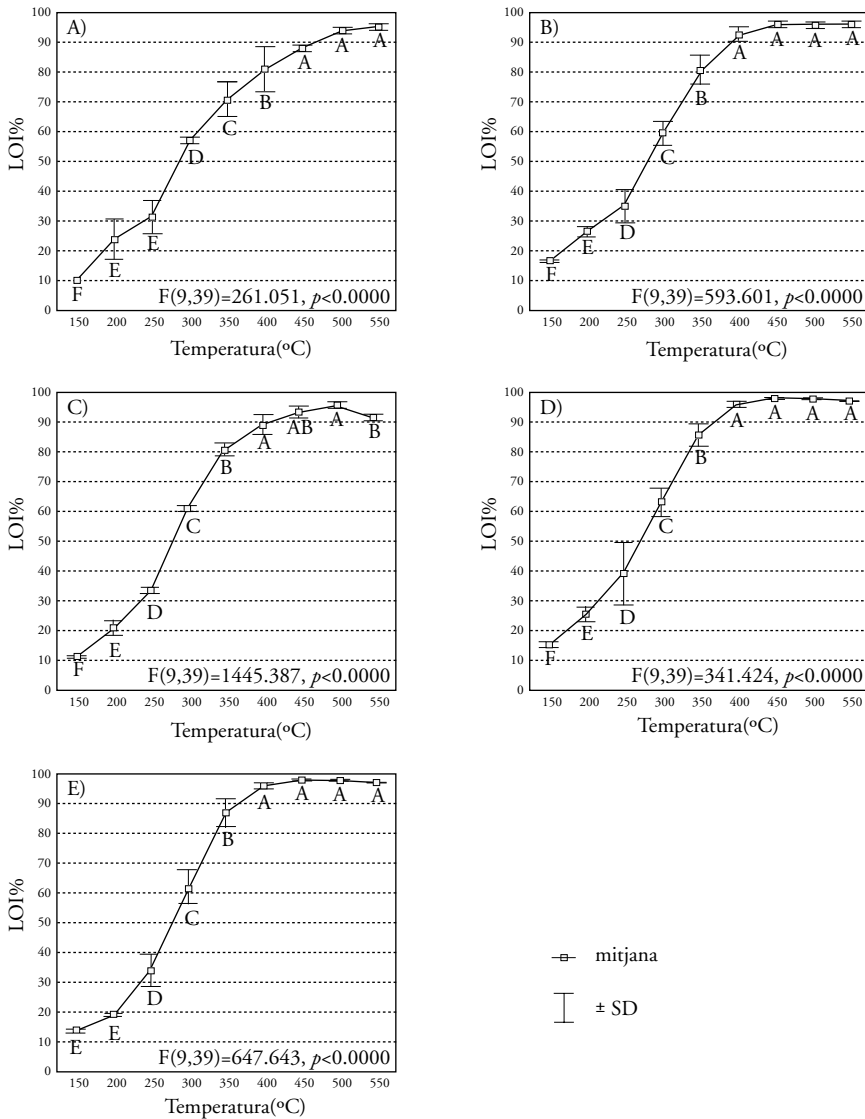
Les diferències del LOI (%) entre temperatures i entre espècies van ser observades a través d'aplicació d'un test ANOVA-ONE WAY, les diferències entre temperatures són considerades significatives a un $p < 0,05$, seguides d'una anàlisi post-hoc amb el Tukey HSD test, en el sentit d'identificar diferències entre cada temperatura. Les dades de TC i TN foren calculades en diferència percentual en relació a la mostra de control (no cremada).

Les mostres recollides en la crema van ser calculades amb estadístiques descriptives: mitjana (m), desviació estàndard (SD), coeficient de variació (CV%), mínim (min.), mediana (M) i màxim (max.). Les diferències pre-post crema van ser identificades mitjançant el test no-paramètric Kolmogorov-Smirnov two sample test significatiu a un $p < 0,05$. Totes les anàlisis van ser efectuades en programari Statistica 6.0 per a Windows (Statsoft. Inc).

Resultats i discussions. Simulacions d'incendi al laboratori. Pèrdua de massa (LOI%)

Els resultats del LOI% es representen a la figura 2. D'acord amb els resultats del test ANOVA-ONE WAY, les diferències entre les temperatures d'exposició són significatives en tots els casos, i d'una forma general més elevats en els *Pinus* que en els *Quercus*. Això significa que en un context general les agulles dels primers són més vulnerables que les fulles dels segons. La correlació entre la temperatura i el LOI% és bastant elevada en tots els casos: 0,96 ($p < 0,001$) *Q. suber*, 0,94 ($p < 0,001$) *Q. ilex*, 0,93 ($p < 0,001$) *Q. robur*, 0,93 ($p < 0,001$) *P. pinea*, i 0,92 ($p < 0,001$) *P. pinaster*. S'observa igualment en totes les espècies que l'evolució és molt semblant, amb un augment entre els 150-250°C, però especialment apreciable entre els 250-400°C (principalment al *Quercus robur*) que sembla ser on la majoria del LOI% augmenta.

Figura 2. Evolució del LOI (%) en relació a la temperatura en les diferents espècies estudiades



A) *Quercus suber*, B) *Quercus ilex*, C) *Quercus robur*, D) *Pinus pinea* i E) *Pinus pinaster*. Diferències significatives en l'ANOVA-ONE WAY a un $p<0,05$. Separació de mitjanes significatives ($p<0,05$) segons la classificació de Tukey de la més elevada cap a la més reduïda. A>B>C>D>E>F.

A temperatures $>400^{\circ}\text{C}$ el LOI% resulta superior a 90% en totes les espècies, principalment en el *Quercus ilex* (figura 2B), *Pinus pinea* (2C) i *Pinus pinaster* (2E). Les diferències entre el LOI% de cada espècie a una determinada temperatura estan exposades a la taula 1.

Taula 1. Comparació entre cada espècie i cada temperatura estudiada a Mas Bassets a través de l'aplicació de l'ANOVA-ONE-WAY significatiu a un $p < 0.05$, seguit d'un Tukey HSD test a un $df = 20$, també significatiu a un $p < 0.05$. n. s. (no significativa). Separació de mitjanes significatives segons la classificació de Tukey de la més elevada cap a la més reduïda. A>B>C>D>E.

Temperatura °C	F	P	<i>Quercus suber</i>	<i>Quercus ilex</i>	<i>Quercus robur</i>	<i>Pinus pineae</i>	<i>Pinus pinaster</i>
550	98,9	**	B	B	C	A	A
500	27,8	**	C	B	B	A	AB
450	53,8	**	B	A	B	A	A
400	10,15	**	B	A	AB	A	A
350	9,92	*	B	A	A	A	A
300	1,68	n. s.	–	–	–	–	–
250	0,89	n. s.	–	–	–	–	–
200	3,41	*	AB	A	AB	AB	B
150	190,89	**	E	A	D	B	C

En totes les temperatures les diferències són substancialment més elevades a 150 °C, i això es deu probablement al major contingut en aigua. Alguns estudis demostren que el LOI% cap als 200°C és principalment donat a causa de la vaporització de l'aigua higroscòpica present a les fulles (Grier, 1975; Misra *et al.*, 1993). Amb excepció de les temperatures de 250-350 °C, les diferències entre espècies són en tots els casos significatives.

Aquest fet és de màxima importància, perquè indica que a la mateixa temperatura el LOI% és diferent depenent de l'espècie en estudi. Pensant en el cas d'una crema controlada o incendi forestal les espècies responen a la mateixa temperatura de diferents maneres, induint un mosaic molt complex d'efectes del foc en el paisatge. D'altra banda, pensant que durant una crema controlada –i molt més en un incendi real– pot passar que hi hagi un elevat rang de temperatures, aquesta complexitat pot ser molt més gran. Comparant totes les espècies, a temperatures de 150°C el LOI% és més elevat en *Quercus ilex* i més baix en *Quercus suber*.

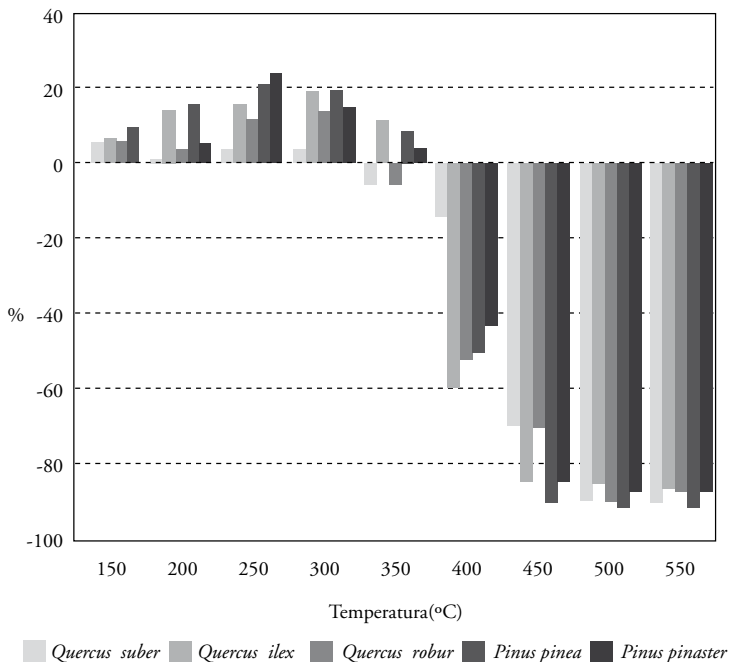
A 250°C les diferències són menors, però el major LOI% és identificat en el *Quercus ilex*. A partir de 350°C el LOI% és sempre més reduït en el *Quercus suber* (amb excepció de la temperatura de 550°C). A aquesta temperatura no són identificades diferències entre les altres espècies. Entre 400-450°C, el LOI% més elevat és identificat en el *Quercus ilex* i en els *Pinus* a 500 i 550°C. Això indica que, a temperatures més elevades, la severitat és més acusada en les pinàcies en comparació amb les altres espècies. La inflamabilitat de les fulles depèn del seu contingut en humitat, característiques químiques i estructura física. Normalment els *Pinus* són més inflamables que els *Quercus* a causa del contingut en olis i resines força inflamables (Núñez-Regueira *et al.*, 1996 i 2000; Weise *et al.*, 2005). En el present estudi això és particularment evident

a temperatures més elevades. A temperatures menors, el contingut d'humitat de les fulles pot tenir alguna influència en la inflamabilitat de l'espècie i les característiques químiques no són tan transcendents.

Carboni total (TC), nitrogen total (TN), C/N, pH i conductivitat elèctrica

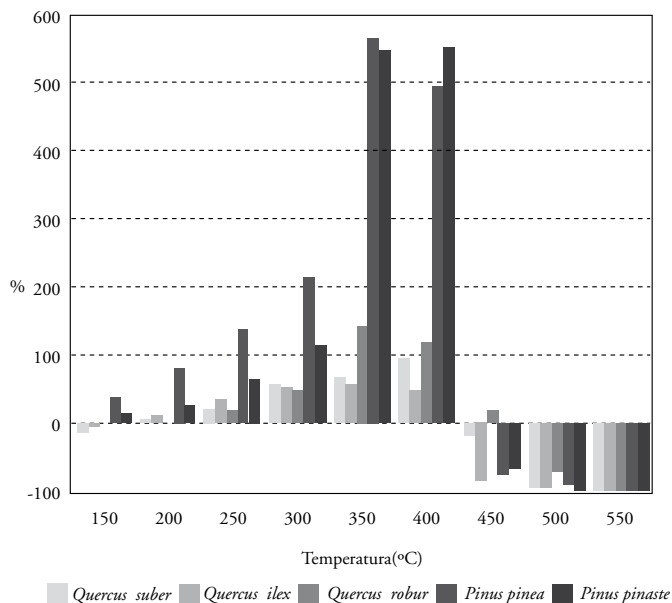
El contingut de TC en relació a la mostra control es veu incrementat en totes les espècies de l'estudi entre 150° i 300°C, però mai més del 30% (fig. 3). A 350°C només és més elevat en el cas del *Quercus ilex* i dels *Pinus*. Més enllà d'aquesta temperatura es verifica un accentuat descens fins als 500°C, en què el contingut de TC de les cendres és menor en més d'un 85% en relació a la mostra no cremada. A temperatures reduïdes, de 150-350°C, la variació positiva de TC és principalment observable en els *Pinus* i menys en els *Quercus*, particularment en *Quercus suber*. A temperatures mitjanes i elevades (450°C) la disminució de TC en relació a la mostra no cremada és sempre més elevada en el *Pinus pinea*. La correlació entre la temperatura d'exposició i les espècies és en tots els casos negativa i significativa: $-0,88$ ($p < 0,001$) *Q. suber*, $-0,88$ ($p < 0,001$) *Q. ilex*, $-0,91$ ($p < 0,001$) *Q. robur*, $-0,88$ ($p < 0,001$) *P. pinea*, i $-0,89$ ($p < 0,001$) *P. pinaster*.

Figura 3. Variació en % del contingut de TC en relació a la temperatura en les diferents espècies estudiades



El major contingut de TC en les cendres produïdes a temperatures reduïdes és causat per la crema incompleta de la matèria orgànica i a la formació de carboni negre (BC) a temperatures de ± 200 °C (González-Pérez *et al.*, 2004; Mataix-Solera i Guerrero, 2007). A temperatures més elevades, la reducció de TC és més evident a partir de 450°C d'exposició en totes les espècies. Neary *et al.* (2005) indiquen que amb una exposició de 450°C durant dues hores el 99% de la matèria orgànica és destruïda.

Figura 4. Variació en % del contingut de TN a la mostra no cremada en relació a la temperatura en les diferents espècies estudiades

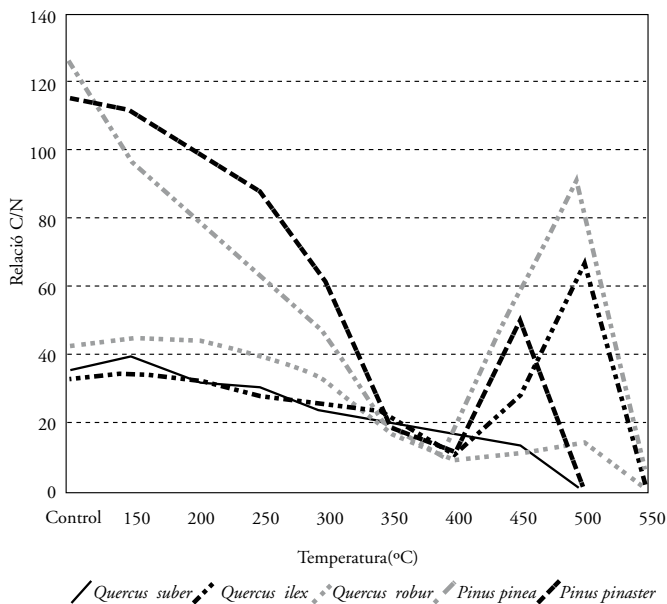


En totes les espècies en estudi, entre 150° i 400°C el contingut de TN es veu incrementat en relació a la mostra de control, i disminueix dràsticament a temperatures més elevades d'exposició (figura 4). Aquest increment és particularment observat en els *Pinus* i en un menor grau al *Quercus ilex*. El percentatge de TN en els *Pinus* a 350° i 400°C és força més elevat que la mostra de control. A temperatures superiors a 400°C les concentracions de TN a les cendres són molt baixes, i fins i tot a 550 °C no és identificat en cap espècie. La correlació entre les quantitats de TN a les cendres i la temperatura d'exposició és en tots els casos negativa, però no significativa a un $p < 0,05$: $-0,49$ *Q. suber*, $-0,66$ *Q. ilex*, $-0,30$ *Q. robur*, $-0,23$ *P. pinea*, i $-0,12$ *P. pinaster*. El major contingut de percentatge de TN en les mostres cremades a temperatures mitjanes i reduïdes no significa que el TN es vegi incrementat. Com expliquen DeBano *et al.* (1998) els continguts de TN poden augmentar o disminuir segons la tècnica d'anàlisi. Segon els autors, normalment si el contingut és estimat en % de mostra seca (com en aquest cas) la

concentració de TN pot augmentar perquè no tot el N és perd i es pot trobar en % més gran que altres elements. Aquest factor pot explicar l'increment de TN cap als 400°C. D'altra banda l'increment de TN es pot deure a la formació de nitrogen negre (BN), com refereixen alguns estudis (Knicker *et al.*, 2006; Rovira *et al.*, 2008). La volatilització del nitrogen passa a valors semblants als identificats en el carboni, que és completa a 500°C (Neary *et al.*, 2005), el que està concorda amb els nostres resultats.

A la figura 5 s'exposa la dinàmica de la raó C/N en cada espècie d'acord amb la temperatura d'exposició. Es pot observar una tendència negativa en totes les mostres, que presenten un valor mínim a 400°C, quan els valors de %TN són més elevats. A temperatures inferiors 350°C el C/N és sempre més elevat en els *Pinus*. Després dels 400°C el C/N augmenta molt a causa del descens del TN, particularment en *Quercus ilex* i *Pinus pinaster*.

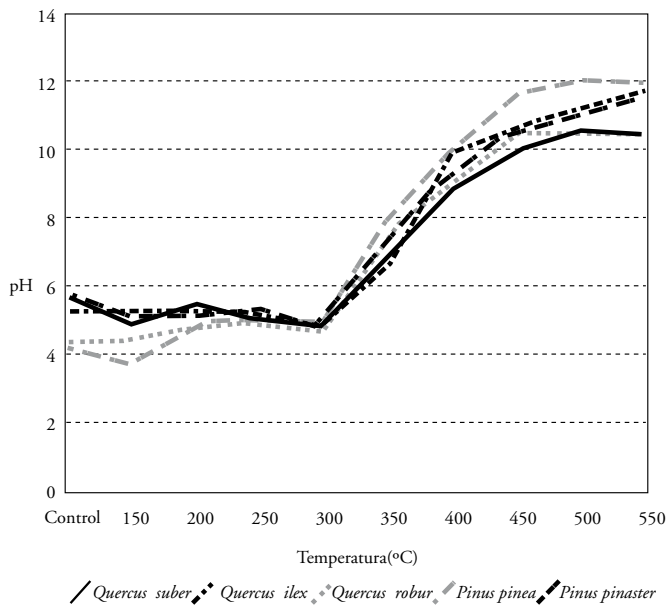
Figura 5. Evolució de la relació C/N de les cendres en funció de la temperatura en les diferents espècies estudiades



A una temperatura d'exposició més elevada la raó C/N és 0, perquè no es va identificar TN a les cendres. La correlació entre la temperatura i el C/N de les cendres és negativa i significativa en tots els casos, excepte per a l'alzina surera (*Q. suber* $-0,16$ ($p>0,05$), *Q. ilex* $-0,90$ ($p<0,001$), *Q. robur* $-0,94$ ($p<0,001$), *P. pinea* $-0,91$ ($p<0,001$) i *P. Pinaster* $-0,99$ ($p<0,001$). Segons Quintana *et al.* (2007) la reducció de la raó C/N és causada per la volatilització del carboni. Igualment altres estudis realitzats

en sotmetre sòls a diferents temperatures també identifiquen una reducció de la raó C/N amb la temperatura d'exposició (Badia i Martí, 2003; Fernández *et al.*, 2004; Quintana *et al.*, 2007; Marcos *et al.*, 2007).

Figura 6. Evolució del pH de les cendres en relació a la temperatura en les diferents espècies estudiades

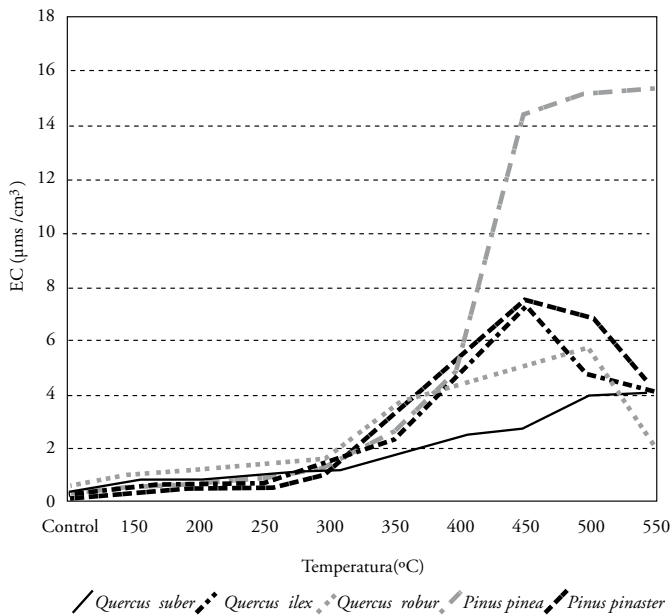


A la figura 6 es pot observar l'evolució del pH de les cendres de cada espècie d'acord amb les temperatures considerades. Fins els 300°C el pH és reduït en totes les espècies i no hi ha grans variacions. Després d'aquesta temperatura i cap als 450°C s'observa un gran augment, per establir-se en les temperatures més elevades, però a valors molt alts, >10. Les grans diferències entre les espècies es registren a temperatures reduïdes (150°C) i també a les superiors a 400°C. A les temperatures més altes els valors són més grans en les cendres de *Pinus pinea* i més reduïdes a *Quercus suber*. Com calia esperar, la correlació entre la temperatura d'exposició i el pH de les cendres és en totes les espècies prou elevada i significativa: 0,87 ($p < 0,01$) *Q. suber*, 0,86 ($p < 0,01$) *Q. ilex*, 0,90 ($p < 0,001$) *Q. robur*, 0,85 ($p < 0,01$) *P. pinea*, i 0,85 ($p < 0,01$) *P. pinaster*. L'augment de pH amb la temperatura, particularment als valors més alts, es deu essencialment a l'elevat contingut en òxids, hidròxids de cations de base, força disponibles per a ser transportats. Són identificades diferències importants a temperatures elevades entre *Pinus pinea* i *Quercus suber*, el que indica que l'efecte de les temperatures a la primera espècie és més sever que a la segona, probablement a causa de la seva gran composició d'olis i resines inflamables (ja ens hi hem referit abans en relació al LOI%). Henig-Sever *et al.* (2001)

també va identificar un increment del pH de les cendres de *Pinus halepensis* al llarg d'un gradient de temperatura. La reducció del pH a 300°C pot estar relacionat amb l'alliberament d'alumini (Al^{3+}) (Giovannini *et al.*, 1990), tal i com es va identificar en aquestes cendres.

L'efecte de les temperatures a la CE cap als 300°C d'exposició és bastant semblant entre les espècies, augmentant després d'aquesta temperatura en totes elles, però en diferents amplituds (fig. 7). Al llarg del gradient la CE augmenta, principalment en les solucions generades pel *Quercus suber* i *Pinus pinea*, i especialment en l'última, en què s'assoleixen valors força elevats. Al *Quercus ilex* i *Pinus pinaster* la CE de les solucions disminueix després dels 450°C i al *Quercus robur* a partir dels 500°C. Les correlacions entre la CE i la temperatura són en tots els casos positives i, com s'esperava, més elevades en el *Quercus suber* i *Pinus pinea*: 0,96 ($p < 0,001$) *Q. suber*, 0,79 ($p < 0,05$) *Q. ilex*, 0,71 ($p < 0,05$) *Q. robur*, 0,90 ($p < 0,001$) *P. pinea*, i 0,84 ($p < 0,01$) *P. pinaster*.

Figura 7. Evolució de la CE de les cendres en relació a la temperatura en les diferents espècies estudiades



La mineralització imposada per les temperatures en la matèria orgànica ha induït un augment de la disponibilitat d'elements per al transport, principalment a partir dels 300°C. No obstant això, és interessant el fet que a temperatures més elevades d'exposició es va registrar un descens de la quantitat d'ions en solució. Aquesta reducció a temperatures semblants també va ser identificada en alguns estudis en sòls (Iglesias *et al.*, 1997; Badia i Martí, 2003; Quintana *et al.*, 2007), i es deu essencialment a la gran riquesa de $CaCO_3$ en la com-

posició de les cendres (Úbeda *et al.*, 2009b). Aquest mineral presenta una solubilitat bastant reduïda, especialment a pH molt elevats i en interacció amb altres metalls en solució com el magnesi (Mg^{2+}), manganès (Mn^{2+}) i ferro (Fe^{2+}) (Steenari *et al.*, 1999; Arvidsson *et al.*, 2003; Dolgaleva *et al.*, 2006; Vinson *et al.*, 2007). D'altra banda, aquest mineral presenta una gran capacitat de capturar ions en suspensió com refereixen alguns estudis (Zachara *et al.*, 1991; Brady *et al.*, 1999; Ettler *et al.*, 2006). Donat que les superfícies de $CaCO_3$ es tornen negatives a l'augmentar el pH entre 7 i 10, s'incrementa la capacitat de capturar ions. (Somasundaran i Agar, 1967; Balaz *et al.*, 2005; Wolthers *et al.*, 2005). El fet de l'augment de carbonats fa reduir la CE.

Crema controlada: carboni total (TC), nitrogen total (TN), C/N, pH i conductivitat elèctrica (CE)

Els efectes de la crema controlada en tots els elements en estudi estan descrits a la taula 2. S'hi pot observar que el TC disminueix significativament amb la crema controlada, amb valors que no suposen impactes negatius en l'ecosistema. En alguns punts d'observació el contingut en les cendres va ser més elevat, molt probablement a causa de formar-s'hi BC. Contràriament al TC, el TN de les cendres augmenta molt significativament en relació al de la fullaraca. Com era d'esperar la mineralització induïda pel foc redueix força la raó C/N, però incrementa la seva variabilitat espacial. En tots els casos la variabilitat espacial de la variable és més elevada en les mostres recollides després de la crema.

Taula 2. Estadístiques descriptives de TC, TN i raó C/N a la fullaraca (abans) i a les cendres (després)

		<i>N</i>	<i>m</i>	<i>SD</i>	<i>CV</i> (%)	<i>min</i>	<i>M</i>	<i>max</i>	<i>p</i>
TC	abans	35	44,77	2,25	5,03	36,49	45,99	47,95	*
	després	43	42,41	6,41	15,11	18,74	43,47	49,88	
TN	abans	35	1,11	0,19	17,12	0,67	1,13	1,56	***
	després	43	1,51	0,32	21,19	0,85	1,43	2,27	
C/N	abans	35	41,68	7,83	18,79	27,41	40	64,43	***
	després	43	29,29	7,35	25,09	16,62	28,33	44,65	
pH	abans	35	5,60	0,35	6,25	4,81	5,62	6,74	***
	després	43	7,25	0,82	11,31	5,99	7,16	8,91	
CE	abans	35	0,27	0,11	40,74	0,14	0,24	0,54	***
	després	43	1,13	0,60	53,1	0,36	0,90	2,52	

Diferències significatives: * $p < 0,05$ i *** $p < 0,001$. TC i TN: dades en % per mostra seca. CE en $\mu\text{ms}/\text{cm}^3$

L'aportació de nutrients al sòl després d'una crema o incendi forestal es deu en gran part a la incorporació de cendres en els seus horitzons (Mataix-Solera i Guerrero, 2007).

El pH i CE de les cendres també són significativament més elevades que les identificades en les fulles, i això posteriorment afectarà les propietats del sòl. Aquest impacte depèn de la quantitat i grau de combustió de les cendres i de la capacitat del sòl d'esmoreir aquests canvis (Mataix-Solera *et al.*, 2009).

Simulacions d'incendi a laboratori i cremes controlades

Un dels objectius d'aquest treball era identificar les simulacions d'incendi en laboratori que, d'alguna manera, podrien estimar l'efecte de les temperatures en els nutrients que contenen les cendres produïdes en les cremes controlades, i quines temperatures resulten més positives o negatives.

En aquesta crema controlada les temperatures no van ser més elevades de 300-400°C (Pereira, 2010). D'una manera general, podem afirmar amb seguretat que els estudis realitzats amb les simulacions d'incendi de laboratori ens ajudaran a comprendre l'efecte del foc en la dinàmica dels nutrients a la crema controlada. No obstant això, aquestes relacions depenen no només de la temperatura sinó també de l'espècie afectada. Com s'ha observat en les simulacions d'incendi a laboratori, a relativament baixes temperatures es va trobar un increment del TC, tot i que en un % petit, principalment en els *Pinus*. Als *Quercus*, particularment al *Q. suber*, la variació positiva és sempre més reduïda que en relació a les altres espècies (figura 2). A 350°C la concentració de TC en les cendres és més reduïda que en la mostra de control. La crema va ser aplicada en un bosc dominat per *Quercus suber* i s'ha observat una disminució significativa del contingut de TC. Així, d'acord amb els resultats obtinguts en laboratori, es pot afirmar que la concentració de TC en les cendres depèn del bosc a què s'aplica la crema. La reducció de TC en les mostres recollides després de la crema, molt probablement es deu a que el bosc és majoritàriament format per *Quercus suber*.

En relació al TN, el % contingut en les cendres després de l'aplicació de la crema controlada és major que la identificada a les fulles. En les simulacions de laboratori també es va verificar que cap als 400°C el % de variació del TN en relació a la mostra de control era sempre positiva en totes les espècies. Malgrat que en menor % en relació a les altres espècies, l'augment en el *Quercus suber* va ser també important, principalment a temperatures entre 300 i 400°C. Aquest fet pot explicar l'augment del TN a les cendres reals, perquè com s'ha dit les temperatures estimades en la crema van ser inferiors a 400°C. Amb la mineralització imposada per les temperatures en la matèria orgànica es podia esperar que la raó C/N disminuís; efectivament es va identificar una reducció força significativa pre-post crema, que també es va comprovar per les simulacions de laboratori, on s'identifica un fort descens en els 200-400°C.

En relació al pH i CE, s'ha identificat un augment força significatiu en les solucions produïdes per les cendres. En relació al primer paràmetre les simulacions d'incendi en laboratori han registrat una tendència negativa entre els 150-300°C, i en alguns casos més reduïda que el control, seguida per un fort increment després dels 350°C. A la crema segurament hi ha cendres que s'han generat entre 150-300°C, però en altres es va arribar als 400°C, el que pot explicar l'augment de pH pre-post crema. Atès que la crema va arribar a temperatures de 400°C, és normal que s'observin, en alguns punts, valors més elevats de pH. En les simulacions de laboratori el CE de totes les mostres en totes les temperatures considerades és sempre més elevat, fet esperat a causa de l'efecte mineralitzant del foc en la matèria orgànica, que indueix una major disponibilitat d'elements per a transport.

Consideracions finals

Els resultats obtinguts demostren que els efectes de les temperatures són més severes en els *Pinus* que en els *Quercus*; això significa que els boscos compostos per les primeres espècies són més vulnerables a les temperatures del foc. Normalment els *Quercus*, particularment el *Q. suber*, és molt resistent a les temperatures de foc, gràcies a l'escorça que protegeix els seus òrgans vitals. En aquest estudi podem afegir també que els efectes de les temperatures en les seves fulles són els que presenten una severitat més reduïda en comparació amb les altres espècies, la qual cosa significa que aquesta espècie està plenament adaptada als efectes del foc, que acostuma a visitar amb freqüència el seu hàbitat. D'altra banda, s'observa que les diferents vulnerabilitats de les espècies a les temperatures produeixen un mosaic de gravetat molt complex, atesa la diferent composició dels boscos. Cremar un bosc de *Pinus* o de *Quercus* a temperatures semblants produeix diferents impactes, que poden ser de gran magnitud amb l'increment de la temperatura d'exposició. Així, cada cas ha de ser observat com a singular i fer-ne extrapolacions pot ser d'alguna manera perillós; igualment, quan es cremen boscos semblants localitzats en diferents ecosistemes, els impactes solen ser diferents. Les simulacions de laboratori ens han permès entendre la dinàmica d'alguns nutrients d'acord amb la temperatura i comprendre per què el TC disminueix o el TN i els altres elements augmenten d'acord amb la temperatura d'exposició. En aquest cas, la composició del bosc té implicacions importants en la resposta a les temperatures de foc. Això es pot observar perfectament en el cas del TC o el TN, en què probablement si el bosc afectat fos colonitzat majoritàriament per *Pinus* les respostes serien diferents, ja que la variació positiva és més gran en relació amb els *Quercus*.

D'una manera general, es pot afirmar que la crema controlada ha tingut impactes positius en el bosc, perquè la quantitat i disponibilitat de nutrients s'ha incrementat, particularment a causa de la mineralització de la matèria orgànica, que permet una major dissolució dels nutrients que posteriorment

s'incorporaran al sòl i estaran disponibles per a les plantes. Aquest fet té una particular importància perquè la crema va ser aplicada en un bosc que colonitza sòls àcids, de manera que es van afegir una gran quantitat de nutrients a terra i molt probablement s'incrementà el pH i les condicions favorables a la germinació i creixement de les plantes.

L'aplicació de cremes controlades de baixa intensitat, realitzades a la tardor, hivern i primavera, tenen com a primer objectiu reduir la quantitat de biomassa forestal i disminuir el risc d'incendi durant l'estació estival. Amb aquest estudi hem pogut observar que les cremes controlades tenen una component ecològica molt important, ja que afegeixen nutrients fonamentals al sòl, sense degradar-ne les funcions vitals. Convé que aquests resultats –com d'altres investigacions– siguin a l'abast dels qui gestionen els boscos i de la societat en general, per tal que no es vegi només el foc com un mal que pateixen els nostres boscos, sinó també com un element natural i de vegades fonamental, alhora que s'entengui que la utilització de cremes controlades és una eina necessària i potser imprescindible per al manteniment dels boscos mediterranis.

Bibliografia

- ARVIDSSON, R. S.; ERTAN, I. E.; AMONETTE, J. E.; LUTTGE, A. (2003). "Variation in calcite dissolution rates: A fundamental problema". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, núm. 67, p. 1623-1634.
- BADIA, D.; MARTÍ, C. (2003). "Plant ash and heat intensity effects on chemical and physical properties of two contrasting soils". *Arid Land Research and Management*, núm. 17, p. 23-41.
- BALAZ, P.; ALACOVA, A.; BRIANCIN, J. (2005). "Sensitivity of Freundlich equation constant $1/n$ for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation". *Chemical Engineering Journal*, núm. 114, p. 115-121.
- BOLÒS, O. de (1962). *El paisaje vegetal barcelonés*. Barcelona: Universitat de Barcelona.
- BRADY, P. V.; PAPENGUTH, H. W.; KELLY, J. W. (1999). "Metal sorbtion to dolomite surfaces". *Applied Geochemistry*, núm. 14, p. 569-579.
- CERDÀ, A.; MATAIX-SOLERA, J. (2009). "Incendios forestales en España. Ecosistemas terrestres y suelos". A: CERDÀ, A.; MATAIX-SOLERA, J. [eds.]. *Efectos de los incendios forestales sobre los suelos en España. El estado de la cuestión visto por los científicos españoles*. València: Càtedra de divulgació de la Ciència. Universitat de València, p. 27-53.
- DEBANO, L. F.; NEARY, D. G.; FFOLLIOTT, P. F. (1998). *Fire effects on ecosystems*. New York: John Wiley & Sons.
- DOLGALEVA, I. V.; GORICHEV, I. G.; IZOTOV, A. D.; STEPANOV, V. M. (2005). "Modeling of the effect of the ph on the calcite dissolution kinetics". *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, núm. 39, p. 614-621.
- ETTLER, V.; ZELENÁ, O.; MIHALJEVIC, M.; SEBEK, O.; STRNAD, L.; COUFAL, P.; BEZDICKA, P. (2006). "Removal of trace elements from landfill leachate by calcite precipitation". *Journal of Geochemical Exploration*, núm. 88, p. 28-31.

- FAO (2006). "World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification and communication". *World soil resources report*. Rome, p. 130.
- FERNÁNDEZ, A. P.; CARBALLAS, M.; CARBALLAS, T. (2004). "Inorganic and organic N pools burned or heated: mediated alterations and evolution after forest wildfires". *Geoderma*, núm. 121, p. 291-306.
- GIOVANNINI, G.; LUCCHESI, S.; GIACHETTI, M. (1990). "Effects of heating on some chemical parameters related to soil fertility and plant growth". *Soil Science*, núm. 137, p. 457-463.
- GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; GONZÁLEZ-VILLA, F. J.; ALMENDROS, G.; KNICKER, H. (2004). "The effect of fire on soil organic matter". *Environmental International*, núm. 30, p. 855-870.
- GRIER, C. C. (1975). "Wildfire effects on distribution and leaching in a coniferous ecosystem". *Canadian Journal of Fish and Aquatic Sciences*, núm. 5, p. 599-607.
- HENIG-SEVER, N.; POLIAKOV, D.; BROZA, M. (2001). "A novel method for estimating of wildfire intensity based on ash pH and soil microarthropod community". *Pedobiologia*, núm. 45, p. 98-106.
- IGLESIAS, T.; CALA, V.; GONZÁLEZ, J. (1997). "Mineralogical and chemical modifications in soils affected by a forest fire in the Mediterranean area". *The Science of Total Environment*, núm. 204, p. 89-96.
- KNICKER, H.; HILSCHER, A.; GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, R.; ALMENDROS, G.; GONZÁLEZ-VILLA, F. J. (2006). "How important is "Black Nitrogen" for C-sequestration in soils?". *ASA-CSSA-SSSA International Meeting*, Indianapolis. <http://acs.confex.com/crops/2006am/techprogram/P20230.HTM> (consultat 01/05/2010).
- LAVOREL, S.; CANADELL, J.; RAMBAL, S.; TERRADES, J. (1998). "Mediterranean terrestrial ecosystems: research priorities on global change effects". *Global Ecology and Biogeography Letters*, núm. 7, p. 157-166.
- MARCOS, E.; TÀRREGA, R.; LUIS, E. (2007). "Changes in a Humic Cambisol heated (100–500°C) under laboratory conditions: The significance of heating time". *Geoderma*, núm. 138, p. 237-243.
- MATAIX-SOLERA, J.; GUERRERO, C. (2007). "Efectos de los incendios sobre las propiedades edáficas". A: MATAIX-SOLERA, J. [ed.]. *Incendios forestales, suelos y erosión hídrica*. Caja Mediterráneo, CEMACAM, p. 7-40.
- MATAIX-SOLERA, J.; GUERRERO, C.; ARCENEGUI, V.; BÁRCENAS, G.; ZORNOZA, R.; PÉREZ-BEJARANO, A.; BODI, M. B.; MATAIX-BENEYTO, J.; GÓMEZ, I.; GARCÍA-ORENES, F.; NAVARRO-PEDREÑO, J.; JORDÁN, M. M.; CERDÀ, A.; DOERR, S. H.; ÚBEDA, X.; OUTEIRO, L.; PEREIRA, P.; JORDÁN, A.; ZAVALA, L. M. (2009). "Los incendios forestales y el suelo: un resumen de la investigación realizada por el Grupo de Edafología Ambiental de la UMH en colaboración con otros grupos". A: CERDÀ, A.; MATAIX-SOLERA, J. [eds.]. *Efectos de los incendios forestales sobre los suelos en España. El estado de la cuestión visto por los científicos españoles*. València: Càtedra de divulgació de la Ciència. Universitat de València, p. 187-217.
- MISRA, M. K.; RAGLAND, K. W.; BAKER, A. J. (1993). "Wood ash composition as function of furnace temperature". *Biomass and Bioenergy*, núm. 4, p. 103-116.
- MORIONDO, M.; GOOD, P.; DURAO, R.; BINDI, M.; GIANNAKOPOULOS, C.; CORTE-REAL, J. (2006). "Potential impact of climate change in fire risk in the Mediterranean Area". *Climate Research*, núm. 31, p. 85-95.

- MOUILLOT, F.; RAMBAL, S.; JOFFRE, R. (2002). "Simulating climate change impacts on fire frequency and vegetation dynamics in a Mediterranean-type ecosystem". *Global Change Biology*, núm. 8, p. 423-437.
- NEARY, D. G.; RYAN, K. C.; DEBANO, L. F. (2005). "Wildland fire in ecosystems: effects of fire on soils and water", *Gen. Tech. Rep. RMRS-GTR-42-vol.4*. Ogden, UT: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station, p. 250.
- NÚÑEZ-REGUEIRA, L.; RODRÍGUEZ AÑÓN, J. A.; PROUPIN CASTIÑERAS, J. (1996): "Calorific values and flammability of forest species in Galicia. Coastal and hillside zones". *Bioresource Technology*, núm. 57, p. 283-289.
- (2000). "Design of risk index maps as a tool to prevent forest fires. Continental high mountainous zone of Galicia (NW Spain)". *Bioresource Technology*, núm. 71, p. 51-62.
- PAUSAS, J. G. (1997). "Resprouting of *Quercus suber* in NE Spain after a fire". *Journal of Vegetation Science*, núm. 8, p. 703-706.
- PAUSAS, J. G.; VALLEJO, R. (1999). "The role of fire in European Mediterranean Ecosystems". A: CHUVIECO, E. [ed.]. *Remote sensing of large wildfires in the Mediterranean basin*. Berlin: Springer, p. 3-16.
- PAUSAS, J. G.; VERDÚ, M. (2005). "Plant persistence traits in fire-prone ecosystems of the Mediterranean basin: a phylogenetic approach", *Oikos*, núm.109, p. 196-202.
- PEREIRA, P. (2010). *Efeitos da intensidade de fogo nas características físico-químicas das cinzas das espécies vegetais Mediterrâneas e o seu impacto na qualidade da água*. PhD thesis, Universitat de Barcelona.
- PEREIRA, P.; ÚBEDA, X.; OUTEIRO, L.; MARTÍN, D. A. (2009). "Factor analysis applied to fire temperature effects on water quality". A: GÓMEZ, E.; ÁLVAREZ, K. [eds.]. *Forest Fires: Detection, Suppression and Prevention, Series Natural Disaster Research, Prediction and Mitigation*. Nova York: Nova Science Publishers, capítol 9, p. 273-285.
- PYNE, S. J. (2001). *Fire: a brief history*. Huddersfield: Jeremy Mills Publishing.
- QUINTANA, J. R.; MORENO, A. M.; PARRA, J. G. (2007). "Effecting of heating on mineral components of the soil organic horizon from Spanish juniper *Juniperus thurifera* L.) woodland". *Journal of Arid Environments*, núm. 71, p. 45-56.
- RAUNKIAER, C. (1934). *The life forms of plants and statistical geography*. Oxford: Claredon.
- ROVIRA, P.; DUGUY, B.; VALLEJO, R. (2008). "Black carbon in wildfire-affected shrubland Mediterranean soils". *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, núm. 172, p. 43-52.
- SCHWILK, D. W.; ACKERLY, D. D. (2001). "Flammability and serotiny as strategies: correlated evolution in pines". *Oikos*, núm. 94, p. 326-336.
- SOMASUNDARAN, P.; AGAR, G. E. (1967). "The zero point of charge of calcite". *Journal of Colloid and Interface Science*, núm. 24, p. 433-440.
- STEENARI, B. M.; SCHELANDER, S.; LINDKVIST, O. (1999). "Chemical and leaching characteristics of ash from coal peat and wood in 12 MW CFB – a comparative study", *Fuel*, núm. 78, p. 249-258.
- ÚBEDA, X.; REINA, L.; SALA, M. (1998). "Cuantificación de la erosión en un camino forestal de un bosque típico mediterráneo de *Quercus suber*". *Norba. Revista de Geografía* [Cáceres], núm. X, p. 185-196.
- ÚBEDA, X.; LORCA, M.; OUTEIRO, L. R.; BERNIA, S.; CASTELLNOU, M. (2005). "Effects of a prescribed fire in soil quality in Mediterranean grassland (Prades Mountains)". *International Journal of Wildland Fire*, núm. 14, p. 379-384.

- ÚBEDA, X.; OUTEIRO, L.; SALA, M. (2006). "Vegetation regrowth after a differential intensity forest fire in a Mediterranean environment, Northeast Spain". *Land Degradation and Development*, núm. 17, p. 429-440.
- ÚBEDA, X.; OUTEIRO, L. (2007). "Efectos de los fuegos prescritos de Cataluña en las propiedades edáficas". A: MATAIX-SOLERA, J. [ed.]. *Incendios forestales, suelos y erosión hídrica*. Caja Mediterráneo, CEMACAM, p. 41-53.
- ÚBEDA, X.; PEREIRA, P.; OUTEIRO, L.; MARTÍN, D. A. (2009a). "Effects of fire temperature on physical and chemical characteristics of the ash from two plots of cork oak (*Quercus suber*)". *Land Degradation and Development*, núm. 20, p. 589-208.
- ÚBEDA, X.; PEREIRA, P.; MARTÍN, D. A. (2009b). "A new approach to the study of fire severity in Mediterranean species. Loss on ignition, ash colour and carbonate content". A: *International Meeting of Fire Effects on Soil Properties 2nd Edition, 11-15 February, 2009*, Marmaris, Turquia.
- VINSON, M. D.; ARVIDSON, R. S.; LUTGE, A. (2007). "Kinetic inhibition of calcite (104) dissolution by aqueous manganese(II)". *Journal of Crystal Growth*, núm. 307, p. 116-125.
- WEISE, D. R.; WHITE, R. H.; BEALL, F. C.; ETLINGER, M. (2005). "Use of the cone calorimeter to detect seasonal differences in selected combustion characteristics of ornamental vegetation". *International Journal of Wildland Fire*, núm. 14, p. 321-338.
- WOLTERS, M.; CHARLET, L.; VAN CAPPLEN, P. (2008). "The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals, a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complex model". *American Journal of Science*, núm. 308, p. 905-941.
- ZACHARA, C.; OWAN, C. E.; RESCH, C. T. (1991). "Sorption of divalent metals on calcite". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, núm. 55, p. 1549-1562.