
SEGREST DE CARBONI EN PEDRERES REHABILITADES AMB SÒLS ADOBATS AMB FANGS DE DEPURADORA

**Robert Gonzalez-Campistany,² Vicenç Carabassa-Closa¹
 i Josep M. Alcañiz-Baldellou^{1,2}**

1. Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals (CREAF),
 Cerdanyola del Vallès, Espanya

2. Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallès, Espanya

REBUT: 13 d'octubre de 2016 - ACCEPTAT: 5 de desembre de 2016

RESUM

La problemàtica actual del canvi climàtic fa necessària la recerca d'alternatives viables per a intentar pal·liar-lo. Una de les múltiples opcions és contribuir a la reducció del CO₂ atmosfèric segrestant carboni (C) en el sòl. La recuperació d'àrees degradades, com les afectades per activitats extractives, pot permetre incrementar el C orgànic segrestat en el sòl al mateix temps que es restaura la zona. En aquest treball s'han estudiat els canvis quantitius i qualitius, en divuit anys, del C orgànic del sòl en una pedrera de calcàries dolomítiques rehabilitat mitjançant terres adobades amb fangs de depuradora. Concretament, s'han comparat parcel·les adobades amb una mescla de terra i fangs de depuradora urbana amb d'altres de restaurades només amb terra de la zona (control). Es disposa de mostres agafades el novembre de l'any 1996, un mes després de l'estesa de les terres, i d'altres de la primavera del 2014. S'ha analitzat el C oxidable amb dicromat de potassi (C orgànic total) i també altres formes més estables del carboni, com el C no hidrolitzable amb àcid clorhídric i el C insoluble en medi alcalí (humines). Els resultats mostren que el contingut de C orgànic ha augmentat significativament passats divuit anys tant en parcel·les tractades amb fangs de depuradora com en les parcel·les de control. També s'ha observat que els sòls tractats amb fangs presenten valors més elevats de C no hidrolitzable i de C insoluble en medi alcalí que les parcel·les de control.

Així doncs, considerant el període 1996-2014, la restauració usant fangs de depuradora com a esmena del sòl ha suposat un segrest net de 26 Mg C · ha⁻¹

Correspondència: Robert Gonzalez Campistany. Av. Lleida, 52. 25126 Almenar (Lleida). Tel.: 618 608 371. A/e: robertgoca@gmail.com.

en comparació dels $19 \text{ Mg C} \cdot \text{ha}^{-1}$ en el sòl de control. Per tant, es pot afirmar que l'aplicació de fangs pot contribuir a accelerar i augmentar el segrest de C en sòls restaurats que han sofert activitats extractives.

PARAULES CLAU: segrest de carboni, restauració d'activitats extractives, rehabilitació de sòls, fangs de depuradora.

SECUESTRO DE CARBONO EN CANTERAS REHABILITADAS CON TIERRAS ENMENDADAS CON LODOS DE DEPURADORA

RESUMEN

La actual problemàtica del canvi climàtic fa necessària la búsqueda de alternatives viables per intentar paliar-lo. Una de les múltiples opcions és contribuir a la reducció del CO_2 atmosfèric secuestrant carboni (C) en el sòl. La recuperació d'espais degradats, com els afectats per activitats extractives, permeten incrementar el C orgànic secuestrat en el sòl al mateix temps que se restaura la zona. Així doncs, en el present treball se estudien els canvis quantitatius i qualitius en el C orgànic del sòl d'una cantera de calizas dolomítics rehabilitada mitjançant terres enmendades amb lodos de depuradora. Concretament, se han comparat parcel·les restaurades amb una mescla de terra i lodos de depuradora urbana amb altres restaurades només amb terra de la zona (control). Se disposa de mostres recollides en novembre de 1996 i altres recollides en primavera de 2014. D'aquestes, se ha analitzat el C oxidable amb dicromat de potassi (C orgànic total) i també altres formes de carboni més estables com el C no hidrolitzable amb àcid clorhídric i el C insoluble en medi alcalí (humines). Els resultats mostren que el contingut de C orgànic en les parcel·les tractades amb lodos i en les parcel·les de control ha augmentat significativament després dels vint-i-vuit anys. També se ha observat que els sòls tractats amb lodos de depuradora presenten valors més alts de C no hidrolitzable i de C insoluble en medi alcalí que les parcel·les de control.

Així doncs, considerant el període de 1996-2014, la restauració utilitzant lodos de depuradora com enmienda del sòl ha suposat un secuestre net de $26 \text{ Mg C} \cdot \text{ha}^{-1}$ en comparació amb els $19 \text{ Mg C} \cdot \text{ha}^{-1}$ en el sòl de control. Per tant, se pot afirmar que l'aplicació de lodos pot contribuir a accelerar i augmentar el secuestre de C en sòls restaurats en els que se han dut a terme activitats extractives.

PALABRAS CLAVE: secuestre de carboni, restauració d'activitats extractives, rehabilitació de sòls, lodos de depuradora.

CARBON SEQUESTRATION IN REHABILITATED QUARRIES WITH SEWAGE SLUDGE-AMENDED SOIL

ABSTRACT

The current issue of climate change requires a search for viable alternatives to try to alleviate it. One of the many options is to contribute to the reduction of atmospheric CO₂ sequestering carbon (C) in the soil. Rehabilitation of degraded areas, such as those affected by mining activities, increases the amount of organic C sequestered in the soil when these areas are recovered. In this paper, quantitative and qualitative changes over a period of 18 years in soil organic C of a dolomitic limestone quarry are presented. This site was partially rehabilitated by using a mixture of the local (control) soil amended with sewage sludge or soil alone. The study compares samples collected in November 1996 and others in the spring of 2014. Of these, the C oxidizable with potassium dichromate (total organic C) and other more stable C fractions, such as C non-hydrolysable with hydrochloric acid and C insoluble in alkaline media (humin), were analyzed. The results show that the content of organic C in sludge-treated plots and control plots has increased significantly after 18 years. It has also been observed that the sewage sludge-treated soils have higher values of insoluble C and recalcitrant C than the control plots. Thus, considering the period 1996-2014, soil rehabilitation using sewage sludge represents a net sequestration of 26 MgC·ha⁻¹ compared to 19 MgC·ha⁻¹ in the control plots. Therefore, the application of sewage sludge can help to accelerate and to increase carbon sequestration in soils of rehabilitated mining sites.

KEYWORDS: carbon sequestration, rehabilitation of mined sites, soil remediation, sewage sludge.

1. INTRODUCCIÓ

1.1. Mecanismes d'estabilització de la matèria orgànica del sòl

La quantitat de C orgànic emmagatzemat al sòl ve donada principalment per dos factors que en determinen el balanç (Six *et al.*, 2002): els *inputs*, que fan referència a l'entrada de C orgànic al sòl a través de la producció primària neta o de determinades pràctiques de maneig, i els *outputs* o sortides per mineralització principalment microbiana. Cal també considerar que hi ha altres processos abiòtics de pèrdua de C orgànic del sòl com són l'erosió, l'escolament superficial i la lixiviació.

El C orgànic pot romandre en el sòl gràcies a mecanismes diversos que fan que no sigui mineralitzat. En aquest sentit, Six *et al.* (2002) van proposar

tres mecanismes d'estabilització de la matèria orgànica del sòl (MOS): l'estabilització fisicoquímica, la bioquímica (recalcitrància) i la física, entenent el terme d'*estabilitat de la matèria orgànica del sòl* com la protecció davant la mineralització, mitjançant processos o mecanismes que contribueixin a prolongar el temps de residència al sòl. L'estabilització fisicoquímica fa referència a la interacció entre la matèria orgànica del sòl i els minerals, com podrien ser argiles i determinats metalls. La MOS protegida físicament fa referència a la que s'acumula dins els microagregats del sòl i que, per tant, està protegida de la descomposició per part dels microorganismes i els enzims degut a les barres físiques entre substrat i biomassa microbiana. Finalment, l'estabilització bioquímica de la matèria orgànica ve donada per la seva complexa composició química. Aquesta composició complexa pot ser una propietat heretada dels compostos més recalcitrants del material vegetal, com són les lignines o els polifenols, entre d'altres, o bé pot ser adquirida durant la descomposició a través de la condensació i complexació dels metabòlits, que els donen més resistència a la descomposició subseqüent.

Durant els últims anys s'han desenvolupat un gran nombre de models sobre la dinàmica de la matèria orgànica del sòl. La majoria d'aquests models assumeixen una cinètica de primer ordre per a la descomposició de la MOS en cadascun dels diferents reservoris o fraccions, cosa que vol dir que l'equilibri de la reserva de C és proporcional als *inputs* de C i que, per tant, el reservori de C del sòl pot ser incrementat sense límit, sempre que les entrades s'incrementin (Six *et al.*, 2002). No obstant això, alguns autors com Campbell *et al.* (1991) i Solberg *et al.* (1997) van demostrar que existia un límit en el contingut de C dels sòls, l'anomenat *nivell de saturació de C*, que està relacionat amb els processos fisicoquímics i biològics d'estabilització o de protecció de la MOS.

1.2. Fangs de depuradora urbana utilitzats com a esmenes en la restauració d'activitats extractives

Hi ha bastants sòls degradats, és a dir, que han perdut la potencialitat d'ús de manera total o parcial. L'erosió, la davallada de la matèria orgànica, la compactació, la salinitat i la contaminació són les causes més comunes de la degradació del sòl; tot i així, hi ha altres activitats humanes que han afectat i afecten la qualitat del sòl i que n'han comportat una pèrdua total o parcial. Alguns exemples poden ser la construcció d'infraestructures o l'explotació de mines a cel obert, que seran l'objecte d'aquest estudi.

Tenint en compte aquest augment constant de sòls degradats, en els últims anys han entrat en joc els conceptes de *restauració ecològica* i *rehabilitació de sòls*, que engloben totes les pràctiques que pretenen recuperar les funcions i les potencialitats d'ús perdudes durant el procés de degradació (Ortiz, 1998).

En el cas de la restauració dels espais degradats com les mines a cel obert, s'han dut a terme diferents estudis que busquen alternatives viables i econòmicament assumibles per a recuperar aquests espais. Entre d'altres, s'ha assajat la viabilitat dels fangs de depuradora d'aigües residuals urbanes en la restauració de pedra calcària (Comellas *et al.*, 1994; Alcañiz *et al.*, 2008; Anaya *et al.*, 1996).

En aquesta línia, ha estat editat un manual sobre la utilització dels fangs de depuradora i la seva aplicació en activitats extractives i terrenys marginals, que es basa en el reciclatge d'aquests residus orgànics a través del sòl (Alcañiz *et al.*, 2008). El manual proposa que aquest residu orgànic s'ha d'aplicar mitjançant una barreja de sòl i material residual de l'explotació, amb una dosi de fangs que s'estableix d'acord amb la granulometria del residu d'extracció, el grau d'estabilitat del fang, les limitacions legals considerades en aplicacions agrícoles de fangs d'acord amb els nivells de metalls pesants i altres característiques de la zona que cal restaurar.

Així, si aquests fangs són aplicats de manera adequada, poden aportar al sòl rehabilitat una quantitat notable de matèria orgànica fàcilment mineralitzable que afavoreix un increment important de biomassa microbiana edàfica a curt termini. A part, poden intervenir activament en els cicles biogeoquímics que tenen lloc al medi edàfic (Hayes, 1979) i que fan del sòl un magatzem de nutrients, majoritàriament N i P (Van-Camp *et al.*, 2004), que permeten augmentar la fertilitat del sòl (Sopper, 1993) per al possible desenvolupament de vegetació que al mateix temps reduirà la vulnerabilitat a l'erosió (Ojeda *et al.*, 2003). A més, hi ha referències que aquesta esmena orgànica millora les propietats físiques del sòl augmentant l'estabilitat dels agregats (Sort i Alcañiz, 1999) i la capacitat de retenció d'aigua (Ojeda *et al.*, 2010 i 2011).

Tot i aquests beneficis per al sòl, és important tenir en compte que també poden comportar-ne una forta modificació de les característiques. En primer lloc, cal considerar que la matèria orgànica fàcilment mineralitzable pot comportar l'alliberament al sòl de sals minerals en quantitats importants (Pierzynski, 1994), que poden produir efectes negatius temporals de salinització. Cal tenir molt en compte, també, que l'aplicació de fangs pot aportar metalls pesants i contaminants orgànics persistents en el sòl (Moreno-Peñaranda *et al.*, 2004) que serien negatius per al sistema edàfic. A part, també pot provocar l'entrada de compostos orgànics xenobiòtics i de microorganismes patògens.

2. OBJECTIU

L'objectiu principal d'aquest treball és avaluar si l'ús de fangs de depuradora com a esmena orgànica de sòls degradats contribueix a un segrest

efectiu de carboni en una perspectiva a mitjà termini, divuit anys després de la seva aplicació, analitzant canvis quantitius i qualitius de la matèria orgànica del sòl.

3. MATERIALS I MÈTODES

3.1. Àrea d'estudi i descripció del medi

L'àrea d'estudi es troba al municipi de Mont-ral, a la comarca de l'Alt Camp. Situada al vessant sud de les muntanyes de Prades, l'activitat extractiva on es faran els treballs experimentals és la pedrera denominada Dos Maries, propietat de l'empresa Pedres d'Alcover i Canteras de Lucas.

El clima de la zona és de tipus mediterrani subhúmit però amb algunes característiques de climes subàrids més habituals al sud. La pluviometria anual és de 690 mm i la temperatura mitjana anual de 12,6 °C, segons l'*Atles climàtic digital de Catalunya*.

Els materials geològics de la zona són d'edat triàsica i hi predominen dolomies taulejades de gra molt fi. L'anàlisi mineralògica indica, a més de dolomita, la presència de calcita juntament amb fil·losilicats detrítics i quars.

Quant a la geomorfologia, cal remarcar que l'àrea d'estudi es troba en un sistema muntanyós de morfologia tabular degut a la naturalesa litològica del substrat i també a la disposició horitzontal dels estrats.

Els sòls que es troben a la zona, als vessants on hi ha més erosió, es poden classificar com *Xerorthents lítics* (Soil Survey Staff, 2014), i els presents a les zones més planes i més desenvolupats com *Calcixerolls típics* (Soil Survey Staff, 2014).

L'ús dels sòls de la zona antigament era forestal i de conreus de secà. Actualment, l'ús del sòl dels voltants de la pedrera continua sent el mateix. No ocorre el mateix, però, amb el terreny concret on s'ubica la pedrera que ha canviat dràsticament. La vegetació és més escassa, la morfologia del terreny diferent i l'ús del territori també, ja que passa a ser una activitat extractiva. Tot i així, els treballs de restauració de la pedrera fan que l'espai afectat torni a poc a poc a esdevenir una zona forestal.

3.2. Disseny experimental

L'estudi es duu a terme als terrenys restaurats de la pedrera. Feia aproximadament deu anys que l'empresa havia finalitzat l'explotació en aquesta zona concreta, i el terreny estava recobert de pedres del rebuig de l'explotació (regolita) constituïdes principalment per gresos dolomítics de gra molt fi i altres roques calcàries del triàsic, cosa que feia molt complicat recolonitzar

espontàniament la vegetació. Així doncs, dins el projecte de restauració de la zona explotada, es van preparar l'octubre del 1996 les parcel·les experimentals que tenien l'objectiu d'avaluar si els fangs de depuradora podien funcionar com una esmena orgànica per a accelerar o millorar la restauració de zones de difícil recuperació per processos naturals.

La primera fase de l'estudi va consistir en la modificació morfològica del terreny, que permet, en la mesura que sigui possible, que la zona quedi integrada al relleu de l'entorn i alhora permet crear una nova xarxa de drenatge. El pas següent va ser l'aplicació del substrat o terra vegetal (una capa de terra d'uns 20 cm de gruix) sobre la superfície, molt pedregosa, modificada morfològicament. Una part es va rehabilitar només amb aquesta capa de terra, sense adobs, mentre que en una altra, la terra va ser adobada amb fangs de depuradora procedents de l'estació depuradora d'aigües residuals (EDAR) de Lleida i incorporats a la terra abans d'estendre-la sobre la superfície que calia rehabilitar.

Dins d'aquesta zona rehabilitada amb terra sola o terra adobada amb fangs es van delimitar sis parcel·les d'uns 600 m² cadascuna, que són objecte d'aquest estudi. Totes es troben en una zona més o menys plana, per tant l'orientació i els possibles processos d'erosió no en són un tret distintiu.

Tres d'aquestes parcel·les es van considerar controls (T) i, com s'ha esmentat anteriorment, no van estar sotmeses a cap tractament, únicament s'hi va aplicar una capa d'aproximadament 20 cm de terra extreta d'una altra finca propietat de la pedrera. Les tres parcel·les restants van ser restaurades amb una barreja de la mateixa terra amb fangs de depuradora (F) en una proporció 4:1 en volum que va ser preparada segons el procés de barreja descrit al primer manual de restauració amb fangs (Alcañiz *et al.*, 1996).

Un cop aplicat el nou substrat o tecnosol, es van plantar *Pinus halepensis*, *Quercus ilex* i *Quercus coccifera* (50 peus de cada espècie en cada parcel·la), separats uns 2 m entre ells i amb una disposició alternada, en cadascuna de les parcel·les.

Un mes després de la reposició del sòl i just després de la plantació esmentada, el novembre del 1996, es va fer el mostreig inicial del sòl de les sis parcel·les restaurades. Es van mostrejar els primers 20 cm de sòl amb una barrina Edelman, agafant 15 punts o sondes a cada parcel·la que van ser combinades a l'atzar per obtenir tres mostres compostes dins de cada parcel·la (rèpliques 1, 2, 3).

De la mateixa manera, i entrant ja en aquest estudi, al final de la primavera del 2014 es van tornar a mostrejar les parcel·les seguint el mateix procediment. Per tant, es disposa d'un total de divuit mostres: nou on s'ha aplicat el tractament amb fangs (F) i nou de les parcel·les de control (T) en cadascun dels dos temps mostrejats, cosa que permet fer una comparativa interessant de l'evolució del carboni i d'altres característiques del sòl en una perspectiva a mitjà termini (divuit anys).

3.3. Mètodes d'anàlisi

Dels mètodes d'anàlisi utilitzats en aquest treball, se n'exposen els més rellevants: la determinació de carboni oxidable amb dicromat de potassi, la determinació del carboni no hidrolitzable amb àcid clorhídric i, finalment, la determinació del carboni orgànic insoluble en medi alcalí.

A més, s'han analitzat altres paràmetres com són el pH, la salinitat i els carbonats pels mètodes habituals, i també s'ha mesurat la biomassa vegetal.

3.3.1. *Determinació del carboni oxidable amb dicromat de potassi (oxidació per via humida)*

L'anàlisi del carboni oxidable s'ha mesurat segons la metodologia descrita per Hesse (1971), que consisteix en l'oxidació per dicromat de potassi 0,4 N en medi àcid (mescla d'àcid sulfúric i àcid fosfòric, 1:1 en volum). La determinació s'ha fet amb uns 300 mg de sòl assecat a l'aire i prèviament triturat. Atès l'alt contingut de C inorgànic d'aquest sòl, la determinació del C oxidable per aquest mètode es considera una de les millors maneres d'estimar el contingut total de matèria orgànica.

3.3.2. *Determinació del carboni no hidrolitzable amb àcid clorhídric*

El carboni recalcitrant s'ha mesurat seguint Rovira i Vallejo (2003) amb algunes modificacions, ja que el sòl presenta un alt contingut de carbonats i és força argilós. L'anàlisi es duu a terme partint d'1 g de sòl triturat que es diposita dins d'un tub Pyrex, on seguidament s'afegeixen 2,5 mL de HCl 6 M per tal d'eliminar els carbonats (quantitat mínima necessària per a destruir-los que s'ha mesurat prèviament). Quan la mostra ja no produeix efervescència s'ataca amb 20 mL de HCl 6 M i es deixa aproximadament 1 hora amb els tubs destapats perquè s'eliminin els eventuals carbonats residuals. Seguidament, per a accelerar el procés d'hidròlisi, s'augmenta la temperatura a 105 °C durant 18 hores. Durant la primera hora els tubs romanen oberts per a assegurar que tot el CO₂ després dels carbonats sigui eliminat. Durant les 17 hores restants els tubs continuen a una temperatura de 105 °C però tancats. Quan la hidròlisi ha finalitzat, es procedeix a descartar l'hidrolitzat i a eliminar els clorurs. Per a eliminar els clorurs, la mostra es renta amb 120 mL d'aigua destil·lada. Per a assegurar que la mostra queda lliure de clorurs, es realitzen 4 rentats amb 30 mL d'aigua, cadascun seguit d'una centrifugació de 15 minuts a 10.000 rpm. Posteriorment, es comprova amb una solució de AgNO₃ que no hi hagi restes de clorurs. Un cop es té la mostra neta, es deixa

assecar a 60 °C durant 15 hores i s'analitza la totalitat del residu de la hidròlisi àcida per oxidació amb $K_2Cr_2O_7$ seguint la mateixa metodologia del carboni oxidable descrita anteriorment.

3.3.3. Determinació del carboni orgànic insoluble en medi alcalí (humines)

La determinació del carboni orgànic insoluble a l'extracció alcalina tracta d'estimar quina part de la matèria orgànica resta fortament estabilitzada en el sòl mitjançant unions amb components minerals (principalment argiles i òxids). Aquesta anàlisi s'ha fet partint d'1 g de sòl sec a l'aire. De la mateixa manera que en el cas de la hidròlisi àcida, s'han eliminat prèviament els carbonats (afegint 2,5 mL de HCl 6 M) i després s'han afegit 20 mL d'àcid HCl 0,1 N, en una relació 1:20 (p/v) per a eliminar tota la matèria orgànica (simil·lar als àcids fúlvics) i els elements minerals solubles en medi àcid. Passada una hora al remenador mecànic, la mostra es centrifuga durant 10 minuts a 10.000 rpm. El sobrenedant conté els àcids fúlvics i sals minerals que se separen per decantació. A continuació es neutralitza el residu amb 1,6 mL d'una solució de NaOH 1 N (comprovant el pH amb paper de tornassol) i s'hi afegeixen 20 mL de NaOH 0,1 N. Aquesta suspensió se la sotmet a una atmosfera inerta de nitrogen (N_2) i es deixa al remenador mecànic durant unes 17 hores aproximadament. Passat aquest temps, es centrifuga 10 minuts a 10.000 rpm del qual s'obté el sobrenedant que conté les anomenades substàncies húmiques, i el residu que conté la fracció mineral del sòl amb aquella matèria orgànica que ha resultat insoluble en NaOH, és a dir, les humines. Aquest residu sòlid es renta amb 75 mL d'aigua destil·lada per tal d'eliminar els clorurs i altres elements minerals de la mostra que influïrien en l'anàlisi posterior. Per a aconseguir-ho, es fan tres rentades de 25 mL cadascuna, eliminant el sobrenedant després de cada centrifugació i preservant al màxim la mostra que posteriorment s'haurà d'analitzar. Un cop acabat el procés de centrifugació, es comprova l'absència de clorurs amb nitrat de plata. El residu rentat s'asseca a 60 °C i se'n determina el C oxidable amb $K_2Cr_2O_7$ seguint la metodologia descrita anteriorment.

3.4. Anàlisi estadística

Amb les dades obtingudes es procedeix al tractament estadístic mitjançant el programa StatView. Per això, s'han dut a terme anàlisis de la variància (ANOVA) que permeten detectar les diferències entre les mitjanes de grups i els tractaments assajats. Es consideren diferències significatives quan el $P > 0,05$.

Si l'anàlisi de variància resulta significativa, per a la separació de mitjanes dels diferents paràmetres avaluats, s'utilitza un test de separació de mitjanes, en aquest cas el test Fisher's LSD (*least significant difference*).

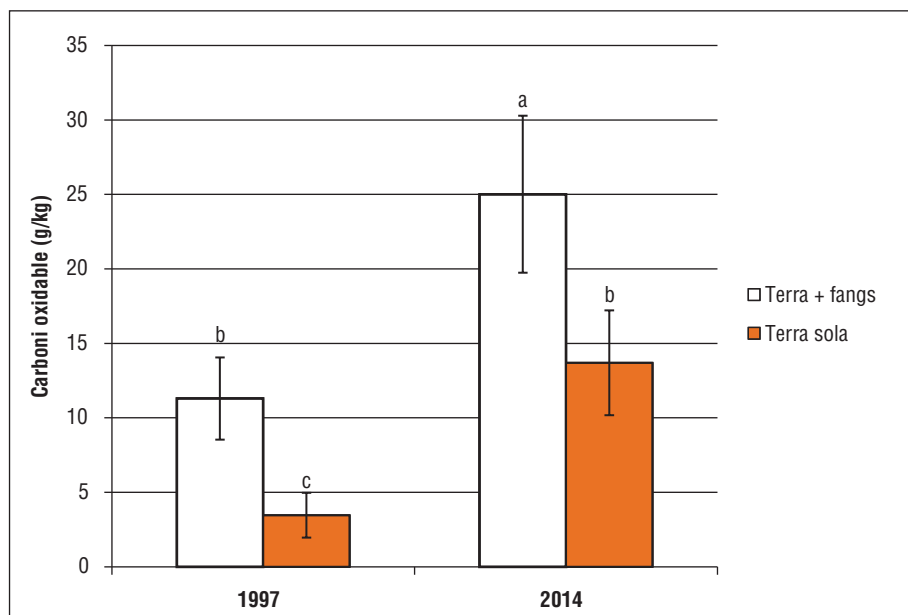
4. RESULTATS

4.1. Carboni orgànic total

Els resultats de l'anàlisi del carboni orgànic total representats a la figura 1 mostren canvis significatius ($P < 0,0001$) amb els anys, ja sigui a les zones restaurades amb fangs o a les de control. Tot i l'augment de carboni orgànic en ambdós tractaments, s'observa que per a les mostres recollides la primavera del 2014, les parcel·les tractades amb fangs han incorporat més carboni ($25,01 \pm 5,27 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) que les parcel·les de control ($13,70 \pm 3,52 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Tot i així, de manera relativa, les que han incrementat més en proporció respecte als valors de partida són les parcel·les de control, que contenen 3,9

FIGURA 1. Carboni orgànic oxidable del sòl amb relació al temps i tractament aplicat



NOTA: Lletres diferents indiquen diferències significatives. Unitats g/kg \pm desviació estàndard.

FONT: Elaboració pròpia.

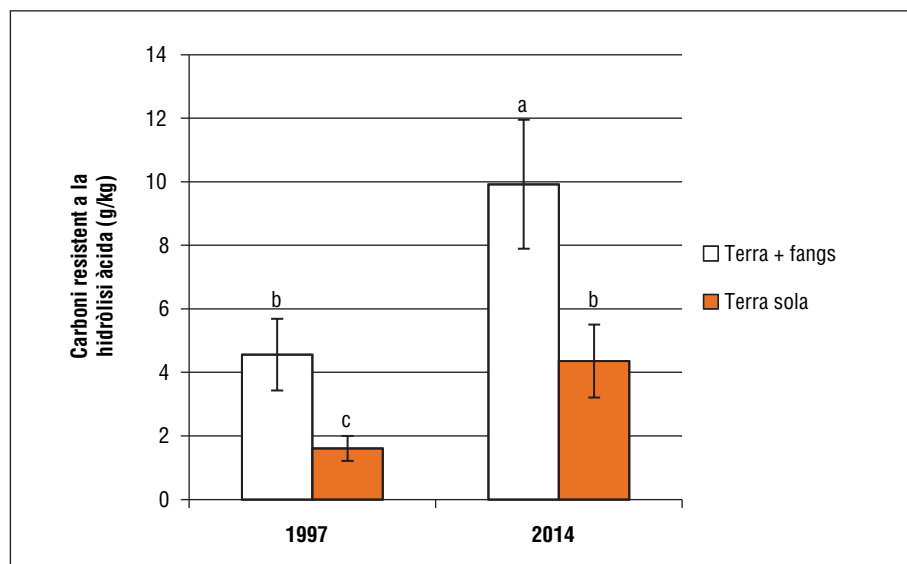
vegades més de carboni que les mostres inicials. Les diferències entre tractaments també resulten significatives ($P < 0,0001$) i troben valors més elevats de C total a les parcel·les tractades amb fangs.

4.2. Carboni recalcitrant

En els resultats del carboni resistent a la hidròlisi àcida, s'observa que la tendència del C recalcitrant és a augmentar amb els anys, amb un augment més marcat a les parcel·les de control (2,7 vegades més gran). Si bé la quantitat de carboni recalcitrant a les parcel·les amb fangs és força més gran ($9,92 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Com indica la figura 2, hi ha diferències significatives també entre tractaments ($P < 0,0006$): tenen una quantitat més gran de carboni resistent a la hidròlisi àcida en les parcel·les tractades amb l'esmena orgànica tant en els estadis inicials com en les mostres del 2014.

FIGURA 2. Carboni resistent a la hidròlisi àcida amb relació al temps i tractament aplicat



NOTA: Lletres diferents indiquen diferències significatives. Unitats g/kg \pm desviació estàndard.

FONT: Elaboració pròpia.

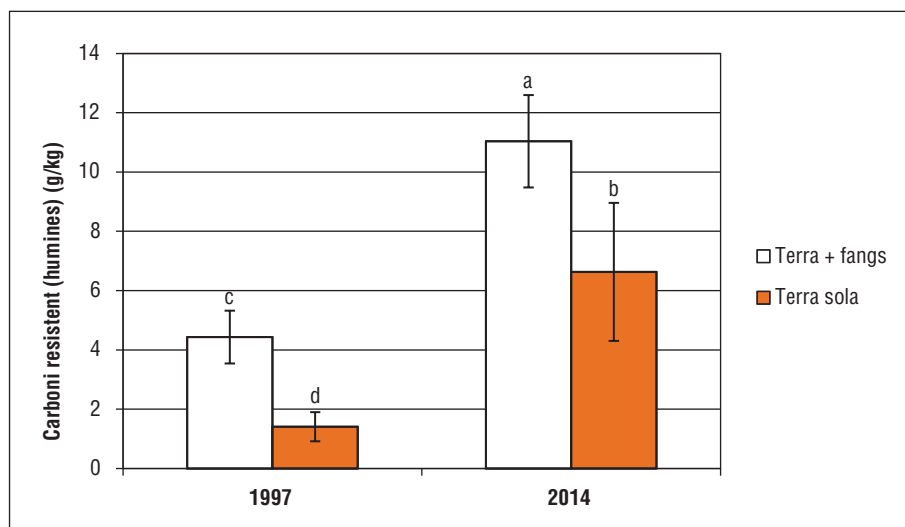
4.3. Carboni insoluble a l'extracció alcalina (humines)

A la figura 3 es presenten els resultats del carboni orgànic insoluble en medi alcalí (humines), és a dir, el carboni associat als minerals. El patró és el mateix que en el C recalçitrant i, per tant, es pot apreciar que, amb el temps, tant en les parcel·les amb tractament de fangs com en les de control, hi ha un augment significatiu del C insoluble ($P < 0,0001$).

Respecte a la quantitat de carboni segrestat en forma d'humina, s'observa que és més elevada en el tractament de fangs ($11,06 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), però l'augment respecte a les mostres inicials és més marcat en les parcel·les de control (4,7 vegades més gran).

Hi ha també diferències significatives si es compara el carboni insoluble entre tractaments ($P < 0,0001$).

FIGURA 3. Carboni insoluble en medi alcalí amb relació al temps i tractament aplicat



NOTA: Lletres diferents indiquen diferències significatives. Unitats g/kg \pm desviació estàndard.

FONT: Elaboració pròpia.

5. DISCUSSIÓ

5.1. Canvis en la quantitat de carboni orgànic

El C orgànic del sòl es troba en forma de restes vegetals, animals i microbianes encara poc alterades, però majoritàriament en forma d'humus i una

petita part en formes molt condensades de composició pròxima al carboni elemental (Jackson, 1964).

El carboni reactiu amb $K_2Cr_2O_7$ en les condicions utilitzades en aquest treball es considera molt proper al carboni orgànic total del sòl. Així, els resultats mostren un augment significatiu del carboni orgànic total, tant a les parcel·les de control com a les que han estat tractades amb fangs en el període de divuit anys. És clar que els fangs de depuradora han contribuït als canvis en el contingut de matèria orgànica del sòl, però la major part de la seva matèria orgànica és làbil, cosa que fa pensar que els efectes dels fangs han estat només transitoris (Tarrasón *et al.*, 2010). És per això que es pot esperar que l'increment de carboni orgànic observat es basi més en l'evolució i aportacions de la vegetació de la zona que en la matèria orgànica aportada pels mateixos fangs.

El contingut de carboni orgànic augmenta 2,2 vegades el seu valor en les parcel·les tractades amb fangs i 3,9 en les parcel·les de control. Aquest augment més gran en les parcel·les de control és degut al fet que, en els estadis inicials, les parcel·les amb fangs ja van rebre una quantitat considerable de matèria orgànica làbil, cosa que fa que en aquestes últimes l'increment sigui proporcionalment inferior.

Quantitativament, però, el segrest més elevat de carboni es produeix en les parcel·les tractades amb fangs, degut a la biomassa més gran produïda per la vegetació que s'ha establert a la zona fertilitzada.

Aquest augment del contingut de carboni orgànic ha fet que s'arribi a una concentració d'aproximadament un 2,5%, un valor bastant inferior encara si es fa referència al carboni orgànic de l'horitzó superficial d'un perfil de sòl natural proper a la pedrera descrit l'any 2001, que és del 5,5%. Així, aquesta diferència marca que aquest sòl restaurat previsiblement encara podria incorporar una quantitat important de matèria orgànica i que, per tant, pot contribuir encara més al segrest de carboni.

5.2. Canvis qualitatius de la matèria orgànica del sòl

El carboni resistent a la hidròlisi àcida és una mesura orientativa d'aquell carboni químicament més estable i, per tant, però no totalment, més resistent a la descomposició i per la qual cosa podrà romandre al sòl durant un llarg període de temps i formar part del reservori de carboni estable del sòl.

En l'estudi elaborat, es poden observar diferències significatives dependent del tractament aplicat. Les parcel·les tractades amb fangs ja contenen més quantitat d'aquest carboni en els estadis inicials, cosa que evidencia que l'aplicació de fangs va aportar quantitats importants de C recalcitrant. A les parcel·les de control, la quantitat de C recalcitrant és més baixa i ve donada per les característiques de la terra control. Respecte al canvi de contin-

gut de carboni recalcitrant en divuit anys, s'observa que tendeix a augmentar en ambdós tractaments gràcies a la contribució de la vegetació (sobretot per l'aportació de lignines, polifenols, suberines, ceres, etc.).

Tot i així, cal contrastar aquestes dades, ja que com s'ha comentat anteriorment la quantitat de carboni orgànic total també ha augmentat. En aquest sentit, l'índex de recalcitrància (I_R) (taula 1) mostra la proporció de carboni resistent a la hidròlisi àcida respecte al carboni orgànic total, cosa que permet veure si hi ha canvis qualitius en la matèria orgànica del sòl.

TAULA I. Índex de recalcitrància (relació carboni recalcitrant / carboni oxidable)

	1997	2014
Terra + fangs	40,5 ± 3,6 <i>b</i>	39,6 ± 4,8 <i>b</i>
Terra sola	49,2 ± 12,5 <i>a</i>	34,3 ± 4,1 <i>b</i>

NOTA: Lletres diferents indiquen diferències significatives ($P < 0,0001$). Unitats % ± desviació estàndard.

FONT: Elaboració pròpia.

S'observa que l' I_R , en el cas de les parcel·les tractades amb fangs, no ha experimentat canvis en aquests divuit anys. Per contra, a les parcel·les de control es pot apreciar una disminució significativa d'aquest índex, cosa que indica que hi ha una proporció més elevada de carboni fàcilment mineralitzable en les mostres finals. Aquesta davallada de l' I_R és deguda a les noves aportacions de matèria orgànica fàcilment mineralitzable per part de la vegetació (carbohidrats per exemple), que fan baixar la relació C recalcitrant / C orgànic, que era més elevada en la terra sola, ja que contenia poca matèria orgànica vella i recalcitrant.

5.3. Carboni orgànic associat a la matèria mineral (humines)

Les humines es consideren components de la fracció d'humus del sòl. Són la porció orgànica insoluble en medi alcalí, constituïda per polímers d'alt pes molecular i/o molècules fortament lligades a la matèria mineral del sòl. És per això que la predominança o no d'aquesta part de l'humus depèn fortament de les característiques físiques del sòl. Així, sòls de textures fines poden donar lloc a un nombre més alt de complexos organominerals que contribuiran al segrest de carboni. Es tracta majoritàriament de complexos argilohúmics.

Els resultats mostren que hi ha hagut un increment molt important del C insoluble, és a dir, d'humines, en divuit anys respecte a l'inicial en ambdós tractaments (figura 3). Fent referència als experiments de Walter *et al.*

Segrest de carboni en pedreres rehabilitades

(2006), es demostra que aquest augment pot ser degut a la vegetació desenvolupada a la zona anys després de la restauració. En les parcel·les tractades amb fangs s'observa que el valor inicial de C insoluble ha augmentat 2,4 vegades i en les parcel·les de control 4,6 vegades. És important remarcar que hi ha diferències significatives en les mostres inicials entre els dos tractaments, cosa que indica que els fangs també aporten una part d'aquestes humines, quan són aplicats al sòl. També poden influir en aquesta insolubilitat més gran els agents floculants afegits durant el procés de depuració de les aigües residuals en l'EDAR, que afavoririen la formació de complexos insolubles quan són incorporats al sòl. Els $1,4 \pm 0,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de C de les mostres inicials a les parcel·les de control correspondrien a una matèria orgànica molt vella i fortament lligada a les argiles que ja contenia la terra procedent d'una finca de l'empresa.

Com passa en el cas del carboni resistent a la hidròlisi àcida, és interessant estudiar la proporció relativa del C insoluble per tal de poder veure si s'han produït canvis qualitius de la matèria orgànica. Com s'aprecia a la taula II, no hi ha diferències significatives en l'índex d'insolubilització (I_{In}). Tot i així, cal raonar aquests petits canvis que segurament venen donats per la formació de nous complexos organominerals que són possibles gràcies a l'aportació de matèria orgànica nova per part de la vegetació, i també gràcies a l'elevada proporció d'argiles que ja existeix al sòl. Aquest augment també és degut, molt probablement, al fet que la millora de l'estructura del sòl de la zona ha facilitat el segrest de carboni orgànic en els microagregats del sòl (Six *et al.*, 2002).

TAULA II. Índex d'insolubilització (relació carboni insoluble / carboni oxidable)

	1997	2014
Terra + fangs	$39,5 \pm 4,3 \text{ b}$	$45,0 \pm 5,9 \text{ ab}$
Terra sola	$42,7 \pm 10,6 \text{ ab}$	$47,7 \pm 5,1 \text{ a}$

NOTA: Lletres diferents indiquen diferències significatives ($P < 0,0001$). Unitats $\text{g/kg} \pm$ desviació estàndard.

FONT: Elaboració pròpia.

5.4. Avaluació del segrest de carboni

A partir de les dades de concentració de C orgànic al sòl, considerant una densitat aparent d' $1,6 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, i tenint en compte la proporció d'elements grossos d'aquest sòl (extreta de les dades de camp) i el gruix mitjà (20 cm), s'ha calculat el C emmagatzemat en les parcel·les experimentals. Les zones que han estat tractades amb l'esmena orgànica n'han segrestat

aproximadament uns $26 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$, mentre que a les parcel·les de control n'han segrestat $19 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$, una diferència notable que posa de manifest que els fangs acceleren i afavoreixen els mecanismes de segrest de carboni al sòl.

La quantitat de carboni orgànic total que hi ha actualment emmagatzemada en aquest sòl ($25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ a les zones rehabilitades amb fangs) no representa una situació d'equilibri o estacionària, i per tant no indica necessàriament el límit de la seva capacitat de segrest, altrament dit *nivell de saturació de C*. Si aquesta dada es compara amb el contingut de C de l'horitzó Ah del sòl natural proper a la pedrera (*Calcixeroll típic*, 5,51% de C orgànic) descrit el 2001, es pot veure que el sòl rehabilitat no ha arribat encara al nivell de saturació de C i, per tant, podrà continuar segrestant carboni.

6. CONCLUSIONS

Els resultats d'aquest treball permeten constatar que, en el període de temps estudiat, el contingut de C en aquest sòl ha augmentat significativament i que les zones rehabilitades amb fangs són les que han segrestat més carboni.

Es pot afirmar també que el sòl rehabilitat encara té potencial com a captador de carboni, és a dir, que encara pot actuar com embornal de C, en comparació del sòl natural de la zona.

S'ha produït un augment proporcional del contingut de matèria orgànica recalçant i insoluble en ambdós tractaments respecte a la matèria orgànica total, cosa que indica que el principal factor que controla l'acumulació de matèria orgànica són les aportacions de la vegetació, com és propi d'un sòl recent.

Finalment, es pot concloure que la utilització de fangs de depuradora per a millorar la fertilitat dels sòls usats en la restauració de pedreres, aplicats de manera correcta, pot considerar-se una bona opció per a accelerar i millorar el segrest de carboni al sòl.

7. BIBLIOGRAFIA

- ALCAÑIZ, J. M.; COMELLAS, L.; PUJOLÀ, M. (1996). *Manual de restauració d'activitats extractives amb fangs de depuradora: Recuperació de terrenys marginals*. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient. Junta de Sanejament.
- ALCAÑIZ, J. M.; ORTIZ, O.; CARABASSA, V. (2008). *Utilització de fangs de depuradora en restauració: Manual d'aplicació en activitats extractives i terrenys marginals*. Barcelona: Generalitat de Catalunya. Departament de Medi Ambient i Habitatge. Agència Catalana de l'Aigua.

- ANAYA, C.; ORTIZ, O.; FORGAS, J.; BERROCAL, B.; AGUT, M. I.; CALVO, M. A. (1996). «Análisis de la microbiota presente en muestras de suelos de cantera tratados con lodos de depuradora». A: *Actas del IV Congreso de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo* (Lleida, 16-19 setembre).
- CAMPBELL, C. A.; BOWREN, K. E.; SCHNITZER, M.; ZENTNER, R. P.; TOWNLEY-SMITH, L. (1991). «Effect of crop rotations and fertilization on soil biochemical properties in a thick Black Chernozem». *Canadian Journal of Soil Science*, núm. 71, p. 377-387.
- COMELLAS, L. [et al.] (1994). *Aprofitament de fangs de depuradora en la restauració de pedreres de calcària*. Barcelona: CETS Institut Químic de Sarrià: Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals: Escola Superior d'Agricultura de Barcelona.
- HAYES, A. J. (1979). «The microbiology of plant litter decomposition». *Sci. Prog. Oxf.*, núm. 66, p. 25-42.
- HESSE, P. R. (1971). *A text book of soil chemical analysis*. Londres: John Murray Publishers.
- JACKSON, M. L. (1964). *Análisis químico de suelos*. Traduït per J. Bertrán. Barcelona: Omega.
- MORENO-PEÑARANDA, R.; LLORET, F.; ALCANIZ, J. M. (2004). «Effects of sewage sludge on plant community composition in restored limestone quarries». *Restoration Ecology*, núm. 12, p. 290-296.
- OJEDA, G. [et al.] (2010). «Wetting process and soil water retention of a mine-soil amended with composted and thermally dried sludges». *Geoderma*, núm. 156, p. 399-409.
- OJEDA, G.; ALCANIZ, J. M.; ORTIZ, O. (2003). «Runoff and losses by erosion in soils amended with sewage sludge». *Land Degradation and Development*, núm. 14, p. 563-573.
- OJEDA, G.; MATTANA, S.; BONMATÍ, M.; WOCHER, S. K.; BACHMANN, J. (2011). «Soil wetting-drying and water-retention properties in a mine-soil treated with composted and thermally-dried sludges». *European Journal of Soil Science*, núm. 62, p. 696-708.
- ORTIZ, O. (1998). *Activitat biològica i revegetació en sòls de pedreres de calcària restaurats amb fangs de depuradora*. Tesis doctoral. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Biologia Animal, Vegetació i Ecologia.
- PIERZYNSKI, G. M. (1994). «Plant nutrient aspects of sewage sludge». A: CLAPP, C. E.; LARSON, W. E.; DOWDY, R. H. (ed.). *Sewage sludge: land utilization and the environment*. Madison: SSSA Miscellaneous Publication.
- ROVIRA, P.; VALLEJO, V. P. (2003). «Physical protection and biochemical quality of organic matter in Mediterranean calcareous forest soils: a density fractionation approach». *Soil Biol. Biochem.*, núm. 35, p. 245-261.
- SIX, J. [et al.] (2002). «Stabilization mechanisms of soil organic matter: implications for C-saturation of soils». *Plant and Soil*, núm. 241, p. 155-176.

- SOIL SURVEY STAFF (2014). *Keys to soil taxonomy*. 12a ed. Washington, DC: USDA-Natural Resources Conservation Service.
- SOLBERG, E. D. [et al.] (1997). «Carbon storage in soils under continuous cereal grain cropping: N fertilizer and straw». A: LAL, R.; KIMBLE, J. M.; FOLLETT, R. F.; STEWART, B. A. (ed.). *Management of Carbon sequestration in soil*. Estats Units: CRC Press, p. 235-254.
- SOPPER, W. E. (1993). *Municipal sludge use in land reclamation*. Estats Units: Lewis Publishers.
- SORT, X.; ALCAÑIZ, J. M. (1999). «Effects of sewage sludge amendment on soil aggregation». *Land Degradation and Development*, núm. 10, p. 3-12.
- TARRASÓN, D.; OJEDA, G.; ORTIZ, O.; ALCAÑIZ, J. M. (2010). «Effects of different types of sludge on soil microbial properties: a field experiment on degraded Mediterranean soils». *Pedosphere*, núm. 20, p. 681-691.
- VAN-CAMP, L. [et al.] (2004). *Reports of the technical working groups established under the thematic strategy for soil protection*. Vol. III: *Organic matter*. Luxemburg: Office for Official Publications of the European Communities. 872 p.
- WALTER, I.; MARTÍNEZ, F.; CUEVAS, G. (2006). «Biosolid amendment of a calcareous, degraded soil in a semi-arid environment». *Spanish Journal of Agricultural Research*, núm. 4, p. 47-54.