



**Universitat de les  
Illes Balears**

**TESI DOCTORAL  
2014**

**Programa de doctorat de Biologia**

**NIVELLS D'ELEMENTS TRAÇA I MACROELEMENTS  
ALS SÒLS DE LES ILLES BALEARS**

**Margalida Colombàs i Borràs**

**Director: Jaume Vadell Adrover**

**Doctora per la Universitat de les Illes Balears**





**Universitat de les  
Illes Balears**

**NIVELLS D'ELEMENTS TRAÇA I MACROELEMENTS ALS  
SÒLS DE LES ILLES BALEARS**

Memòria presentada per Margalida Colombàs Borràs, llicenciada  
en Biologia per a optar al títol de Doctora en Biologia de la  
Universitat de les Illes Balears

Signat: Margalida Colombàs i Borràs

Director de la Tesi:

Dr. D. Jaume Vadell Adrover, Professor Titular de la Universitat  
de les Illes Balears, Departament de Biologia.

Signat: Jaume Vadell Adrover



Dr. Jaume Vadell Adrover, de la Universitat de les Illes Balears

DECLARO:

Que la tesi doctoral que porta per títol “NIVELLS D'ELEMENTS TRAÇA I MACROELEMENTS ALS SÒLS DE LES ILLES BALEARS”, presentada per Margalida Colombàs i Borràs per a l'obtenció del títol de doctora, ha estat dirigida sota la meva supervisió.

I perquè quedi constància d'això signo aquest document.

Signat: Jaume Vadell Adrover

Palma, 20 d'octubre de 2014



*A la memòria del meu pare, a la meua mare i la meua família*

*A en Joan Antoni*





*Els sòls pobres fan la gent pobre i la gent pobre fa els sòls pitjors.*

*H.H Bennett (1939). Soil conservation.*



# Agraïments

---

Un dels moments més esperats per un doctorand és escriure els agraïments, ja que implica que ha finalitzat la seva investigació. En el meu cas era doblement esperat, ja que aquesta s'ha vist interrompuda durant un llarg període de temps.

Mai oblidaré el dia que vaig entrar al departament per primera vegada. Va ser el darrer any de carrera, amb una beca de col·laboració. Jo començava tota il·lusionada, i quan vaig entrar al despatx d'en Jaume, vaig xocar contra la vitrina de la llibreria que estava oberta. Va ser escandalós, un renou impressionant i vidres per tot. D'allò que es diu una entrada sonada. Encara ho recordo com si fos ahir i ja fa dotze anys.

Tots els que hem passat pel món de la investigació hi hem deixat la pell, moltes hores de dedicació, molts de nervis i disgustos, però també alegries i experiències enriquidores que ens fan créixer i madurar. Amb aquestes línies vull agrair, a tots els d'una manera o una altra han influït en la meua vida durant la investigació, el seu suport, ajuda i paciència.

Quan una cosa costa molta de pena de fer es diu, de manera figurada, que ha costat sang, suor i llàgrimes. En el meu cas, me permetré el luxe d'utilitzar aquesta expressió referint-me a la meua investigació, però de manera literal. Així que als primers als qui vull donar una abraçada ben càlida són en Jeroni Vera, na Cata Cabot, en Jaume Vadell i en Toni Forss (per ordre d'aparició en l'escenari) per la seva assistència i capacitat de reacció quan vaig auto-apunyalarme amb una no-tan-inofensiva pipeta de vidre de 10 ml al laboratori. Gràcies Toni, per fer de conductor d'ambulància improvisada, rememorant els teus vells temps, i moltes gràcies Cata, per no deixar-me sola ni un moment. Ara que ho penso, el meu pas per la universitat ha estat ben accidentat.

Seguidament vull agrair al meu director de Tesi, el Dr. Jaume Vadell per transmetre'm el seu entusiasme per l'edafologia. Gràcies Jaume per sempre intentar trobar una sortida, fins i tot quan pareix que no n'hi ha, pel temps que has invertit en mi, les llargues (però sempre interessants) xerrades que hem tengut i per lluitar contra la meua visió massa-vegades-negativa de les coses que abans tenia. Gràcies pel gir inesperat en la meua investigació i per no haver desistit en la conducció de la meua tesi quan vèiem que s'anava allargant per les meves circumstàncies personals. Gràcies (i perdona) per sacrificar part de les teves vacances perquè pogués tenir enllestit aquest document abans que me n'anàs a Formentera a iniciar el curs escolar. I finalment, sobretot gràcies

per la teva inesgotable energia, la qual segurament hem d'agrair en part a l'Agricultura Ecològica. Una abraçada!

A en Jeroni Vera, que va ser amb el que vaig començar la meva aventura investigadora. Gràcies per la teva feina i per fer que les llargues i dures estones al camp i al laboratori no fossin gens avorrides.

A na Maria Adrover i en Toni Forss, perquè he après moltes coses de vosaltres. A vosaltres, a en Jeroni Vera i a na Perla Chávez vull agrair-vos que posàssiu en pràctica allò que es diu de que les penes compartides són menys penes, així que gràcies als quatre per dividir les meves penes i multiplicar les meves alegries. Me va encantar intentar arreglar el món amb vosaltres mentre dinàvem o treballàvem al laboratori.

Vull agrair a la gent i les entitats amb les que he anat coincidint en les meves diferents fases de la investigació, les aportacions que hi han fet: a l'empresa Tirme s.a. per finançar la beca d'investigació amb la qual vaig començar la meva tasca investigadora; al Sr Alfredo Barón pel seu recolzament i insistència per a desenvolupar l'estudi de sòls de les Illes Balears; al Dr. Maurici Ruiz per la seva ajuda i suggeriments en l'elaboració dels mapes de distribució; a la Dra. Isabel Sastre, i en Gerardo López i n'Ana Ibáñez, de la Conselleria d'Agricultura; a la finca experimental sa Canova, el seu director, Pere Miralles, i tot el personal; a en Toni i na Maria del Rafal de Montuïri per tot, però sobretot per la seva hospitalitat; a en Gori Lladó, na Maria Vidal i en Juanma Vergara per tot el seu suport i col·laboració, i molt particularment a en Juanma per la seva feina i per descobrir-nos totes les utilitats que pot arribar a tenir una brida; a en Pep Sastre, perquè sempre trobava una solució per tot, i a n'Antonia Jiménez perquè el seu pas pel laboratori, *mopa* amb mà, sempre implicava una aportació de bones vibracions.

Vull fer un particular incís en diverses persones sense les quals no hauria estat possible aquest treball d'investigació, per la seva feina en la realització de les calicates, descripció de perfils i preparació de les mostres: Jaume Vadell, Maria Adrover, Bàrbara Sureda, Natalie Castillo, Damiana Amengual, Maria Marquès, Álvaro Roca i Joan Miquel Duran.

Al personal tècnic dels serveis científics de la UIB, sobretot a na Graciela, en Josep A. "Pau" i en José per la seva paciència i per ajudar-me en el domini dels aparells, el qual no sempre era senzill.

A tots els becaris i col·laboradors que han anat passant pel laboratori i per can Bum, altrament conegut com sala de becaris, pels bons moments que hem compartit.

També tenc un record càlid per tota la gent que he conegut per Menorca i Eivissa aquests anys, perquè han aportat un granet d'arena al meu creixement personal.

Finalment vull donar una abraçada ben forta a la meva família per tot el seu suport i paciència, ja que són els que més han hagut de patir els meus nervis i mal humor.

A la mare, que segur que estarà més contenta que jo, i ja és dir.

A la meva germana i al meu cunyat per ser-hi sempre i a la meva germana per ajudar-me en les correccions d'aquest llibre.

A la meva fillola, na Neus, i al meu nebot, en Marc, perquè m'han omplert d'alegria i m'han fet riure i jugar en els moments en què menys ganes en tenia però que segur que eren en els que més ho necessitava.

I per últim, però no menys important, a en Joan Antoni, el meu company en l'aventura de la vida. Gràcies per aguantar de manera estoica les renyades i canvis d'humor massa freqüents en aquest darrer any (a la qual cosa pot ser t'ha ajudat el fet de ser filòsof). Gràcies pel teu constant recolzament, pels teus consells, les teves aportacions i les fotografies que has realitzat per il·lustrar aquesta tesi, inclosa la de la portada, on vares saber plasmar a la perfecció la idea que tenia al cap, cosa que no era gens fàcil. Però sobretot gràcies perquè al teu costat cada dia aprenc coses noves. Una besada!

Esper no haver deixat d'agrair res a ningú. Si ha estat així demano disculpes, ja que han estat deu anys en els quals he conegut a molta de gent interessant. Així que per tots ells moltes gràcies.

Vull acabar aquests agraïments amb una reflexió personal. Aquest darrer any que he dedicat a escriure aquesta memòria ha estat molt intens, a nivell personal i a nivell professional. Ha estat un any en el qual hem patit els efectes de les retallades en el sistema públic, sobretot en la sanitat i l'educació, i les quals he viscut de primera mà. Ha estat un any ple d'imposicions polítiques socialment injustes, excusades en una política de recuperació de la crisi i en arguments "majoristes" i incongruents: de vegades s'actuava perquè la majoria de les urnes els havia donat el poder i altres perquè a la majoria silenciosa també se l'havia d'escoltar, això sí, sempre es triava una o l'altra en funció de què els convenia, però mai escoltaven els entesos en el tema. Vull agrair a tots els professors, companys de professió, la recuperació d'un esperit que creia perdut i que tanta força m'ha donat aquest any. Ells m'han demostrat que, tal i com diu el proverbi africà "Molta gent petita, en llocs petits, fent coses petites, pot canviar el món". Pot ser no hem aconseguit grans canvis en el món educatiu, però ara ja res és com abans. Gràcies companys. Sense vosaltres jo no hauria pogut i recordau sempre aquestes dues frases: "Quan una llei és injusta, allò correcte és desobeir-la" (Mahatma Gandhi) i "El moment de conquerir el cim no seria ni la meitat de preciós si no hi hagués valls fosques per travessar" (Hellen Keller).

Ara que el lector deu estar amb la pell de gallina i la llagrimeta a punt de caure, el darrer agraïment és per ell. Per acabar només me queda agrair als agosarats que anireu més enllà de la lectura d'aquesta pàgina, el vostre interès per aquest treball, el qual esper que vos sigui d'utilitat.

## ÍNDIX DE CONTINGUTS

Taula d'abreviatures i sigles.....	7
Resum .....	9
Resumen .....	11
Abstract.....	13
1. Introducció .....	15
1.1 Metalls pesants i elements traça .....	15
1.2. Origen dels elements traça al sòl.....	18
1.2.1. Orígens geoquímics dels elements traça .....	18
1.2.2. Fonts antropogèniques dels elements traça.....	19
1.3. Efectes de les propietats del sòl sobre els elements traça.....	28
1.3.1. El pH del sòl .....	28
1.3.2. Matèria orgànica .....	28
1.3.3. Minerals d'argila.....	29
1.3.4. Òxids i hidròxids de Fe, Al i Mn .....	30
1.3.5. Condicions redox.....	30
1.3.6. Capacitat de canvi .....	31
1.3.7 Carbonats .....	32
1.3.8 Salinitat.....	33
1.4. Formes dels elements traça en el sòl .....	34
1.5. nivells de fons i nivells de referència .....	36
1.5.1. Nivells de fons .....	36
1.5.2. Nivells estàndard.....	37
1.5.3. Valors de referència .....	37
1.6. Mètodes per a l'estimació de la població de fons .....	39
1.7. Protecció dels sòls a Europa enfront la contaminació.....	43
1.8. Macroelements estudiats .....	46
1.8.1. Calci .....	46
1.8.2. Magnesi .....	46
1.8.3. Alumini .....	46

1.8.4. Ferro .....	48
1.8.5. Potassi .....	50
1.8.6. Sodi .....	50
1.8.7. Fòsfor.....	51
1.9. Elements traça estudiats.....	52
1.9.1. Arsènic.....	52
1.9.2. Cadmi.....	54
1.9.3. Cobalt .....	59
1.9.4. Crom .....	61
1.9.5. Coure .....	64
1.9.6. Manganès.....	67
1.9.7. Níquel .....	70
1.9.8. Plom.....	73
1.9.9. Zinc .....	75
2. Objectius .....	79
3. Factors mediambientals.....	81
3.1. Geologia i litologia .....	81
3.1.1 Geologia i litologia de Mallorca.....	82
3.1.2 Geologia i litologia de Menorca .....	86
3.1.3 Geologia i litologia d'Eivissa .....	89
3.1.4 Geologia i litologia de Formentera.....	92
3.2. Geomorfologia .....	93
3.2.1. Mallorca.....	93
3.2.2. Menorca .....	94
3.2.3. Eivissa .....	95
3.2.4. Formentera.....	95
3.3. Clima .....	97
3.4. Vegetació .....	101
3.4.1. Vegetació de Mallorca.....	101
3.4.2. Vegetació de Menorca .....	105



3.4.3. Vegetació d'Eivissa i Formentera .....	108
3.5. L'activitat humana a través de l'agricultura .....	113
3.6. Els sòls de les Illes Balears.....	118
3.6.1. Els sòls de Mallorca .....	122
3.6.2. Els sòls de Menorca.....	123
3.6.3. Els sòls d'Eivissa.....	123
3.6.4. Els sòls de Formentera .....	124
4. Metodologia.....	125
4.1. Mostratge.....	125
4.1.1. Recollida de mostres .....	125
4.1.2. Transport, preparació i conservació.....	126
4.1.3. Contingut d'humitat .....	126
4.2. Mètodes analítics.....	127
4.2.1. Textura .....	127
4.2.2. Capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) .....	128
4.2.3. Carbonat càlcic equivalent .....	128
4.2.5. Carboni orgànic total.....	129
4.2.6. pH real .....	129
4.2.8. Elements traça i macroelements.....	130
4.3. Anàlisi estadístic.....	135
4.3.1. Estudi de distribució de poblacions .....	135
4.3.2. Estadística descriptiva .....	137
4.3.3. Estudi de valors discordants.....	138
4.3.4. Proves de significació .....	139
4.3.5. Matriu de correlació.....	140
4.3.6. Anàlisi de conglomerats .....	140
4.3.7. Càlcul dels nivells de fons.....	141
4.3.8. Càlcul dels valors de referència genèrics .....	144
4.4. Mapes de distribució .....	145
5. Resultats.....	147

5.1 Característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears.....	147
5.1.1. Estudi de la distribució de la població de les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls .....	147
5.1.2. Característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials .....	150
5.1.3. Característiques dels horitzons superficials dels sòls en funció de l'illa.....	157
5.2. Continguts totals d'elements traça i macroelements als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears.....	162
5.2.1. Estudi de la distribució de la població dels macroelements i elements traça estudiats dels horitzons superficials dels sòls.....	162
5.2.2. Continguts dels macroelements i elements traça estudiats als horitzons superficials.....	168
5.2.3. Continguts dels macroelements i elements traça als horitzons superficials dels sòls en funció de l'illa .....	192
5.3. Relacions entre elements i amb les característiques fisicoquímiques de tots els horitzons estudiats.....	201
5.3.1. Relacions estadístiques entre els continguts d'elements estudiats .....	201
5.3.2. Relacions estadístiques entre els continguts d'elements i les propietats edàfiques.....	203
5.4. Estudi de les característiques fisicoquímiques i el contingut de macroelements i elements traça en funció de la profunditat .....	208
5.4.1. Comparació de les característiques del sòl en funció de la profunditat .....	208
5.4.2. Comparació dels continguts de macroelements i elements traça en funció de la profunditat .....	210
5.5. Estudi del contingut de macroelements i elements traça en funció del tipus de sòl .....	216
5.5.1. Perfil Fo002, es Pou des Verro: Calcaric Arenosol (Aeolic, Aric).....	217
5.5.2. Perfil Ma210, Can Socies: Calcaric Cambisol (Colluvic, Loaminovic) .....	219
5.5.3. Perfil Ma186, Son Catiu: Epipetric Calcisol .....	222
5.5.4. Perfil Ma139, es Fangar: Dolomitic Skeletic Leptosol (Aric) .....	224
5.5.5. Perfil Me002, s'Algondaret Nou: Hypereutric Endoleptic Cambisol (Aric, Loamic) .....	227
5.5.6. Perfil Ei013, pla de Corona: Chromic Luvisol (Aric, Clayic, Cutanic, Hypereutric) .....	229

5.5.7. Perfil Ma162, son Moro: Eutric Leptosol (Aric).....	232
5.5.8. Perfil Ma240, ses Parades: Cambic Epileptic Phaeozem.....	235
5.5.9. Perfil Ma179, es Collet: Calcaric Cambisol (Aric) .....	237
5.5.10. Perfil Ma277, Sementer de sa Font: Dolomitic Regosol (Escalic, Ochric) .....	240
5.6. Proposta de nivells de fons i valors de referència d'elements traça.....	244
5.6.1. Nivells de fons i referència genèrics .....	244
5.6.2. Nivells de fons específics.....	250
6. Discussió.....	253
6.1. Distribució de les dades superficials .....	253
6.2. Característiques fisicoquímiques i continguts dels macroelements i elements traça estudiats .....	254
6.3. Variacions dels diferents paràmetres estudiats de l'horitzó superficial en funció de l'illa .....	255
6.4. Correlacions entre els paràmetres estudiats .....	255
6.5. Característiques fisicoquímiques i continguts dels macroelements i elements traça estudiats segons la profunditat.....	263
6.6. Característiques fisicoquímiques i continguts dels macroelements i elements traça de sòls representatius de les Illes Balears.....	263
6.7. Càlcul dels nivells de fons.....	265
7. Conclusions .....	269
8. Referències.....	273
Annex de mapes.....	303
Arenes .....	305
Llims.....	307
Argiles.....	309
Carbonat càlcic equival·lent .....	311
Carboni orgànic .....	313
pH .....	315
Capacitat d'intercanvi catiònic.....	317
Calci .....	319
Magnesi .....	321

Alumini .....	323
Ferro .....	325
Potassi .....	327
Sodi .....	329
Fòsfor.....	331
Arsènic.....	333
Cadmi.....	335
Cobalt .....	337
Crom .....	339
Coure .....	341
Manganès.....	343
Níquel .....	345
Plom.....	347
Zinc .....	349

# Taula d'abreviatures i sigles

---

aC	Abans de Crist
Al	Alumini
As	Arsènic
Bigoti sup	Bigoti superior
BOE	Butlletí oficial de l'Estat
CCE	Carbonat càlcic equivalent
Cd	Cadmi
CIC	Capacitat d'intercanvi catiònic
CO	Carboni orgànic
Co	Cobalt
Cr	Crom
Cu	Coure
DAM	Desviació absoluta de la mediana
Ds	Desviació estàndard
DsR	Desviació estàndar relativa
EC	Commission of the European Communities
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations;</i> Organització de les Nacions Unides per a l'Alimentació i l'Agricultura
Fe	Ferro
IUPAC	International Union Of Pure And Applied Chemistry
K	Potassi
LIF	Límit inferior de la població de fons
LSF	Límit superior de la població de fons
Ma	Milions d'anys
Max	Màxim
Min	Mínim
Mg	Magnesi
Mn	Manganès
Na	Sodi
Ni	Níquel
OMS	Organització Mundial de la Salut (WHO en anglès)
P	fòsfor
p.c.	Pes corporal
p.f.	Sobre pes fresc

p25	Percentil 25
p75	Percentil 75
p90	Percentil 90
p95	Percentil 95
p98	Percentil 98
Pb	Plom
PTMI	Provisional Tolerable Monthly Intake; Ingesta mensual tolerable provisional
PTWI	Provisional Tolerable Weekly Intake; Ingesta setmanal tolerable provisional
SCF	<i>European Commission's Scientific Committee for Food</i> ; Comitè científic de l'Alimentació Humana de la Comissió europea
s.m.s.	Sobre matèria seca
TWI	Tolerable Weekly Intake; Ingesta setmanal tolerable
UE	Unió Europea
WHO	OMS en anglès
WRB	<i>World Reference Base</i>
Zn	Zinc

# Resum

---

S'estudia l'estat actual del contingut de set macroelements (Ca, Mg, Al, Fe, K, Na i P) i nou elements traça (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) en els sòls de les Illes Balears. A partir de la determinació del contingut total de macroelements i elements traça mitjançant la digestió de les mostres de sòl per via humida amb aigua règia i s'estudien les relacions que hi ha entre ells i amb les característiques fisicoquímiques del sòl. També s'estudia el comportament dels elements en funció de l'illa, la profunditat i a una sèrie de sòls representatius de les Illes Balears. Finalment, s'estableix una proposta de nivells de fons i valors de referència dels elements traça a les Illes Balears comparant diferents mètodes, amb la finalitat de poder tenir criteris que permetin identificar una possible alteració dels continguts d'aquests elements.

Els continguts medians ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) obtinguts pels elements traça estudiats a les mostres superficials han estat: As 15,8, Cd 0,42, Co 9,6, Cr 57,3, Cu 18,7, Mn 467,1, Ni 29,3, Pb 18,7, Zn 53,9. Respecte el comportament en funció de l'illa, el Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn presenten valors més baixos de concentració a Formentera i els més alts a Menorca, amb situacions intermèdies a les altres dues illes, més semblants a Menorca en el cas de Mallorca i més semblants a Formentera en el cas d'Eivissa. L'As no presenta diferències de concentració entre illes. Aquest comportament dels elements traça és invers al del CCE i del pH, així, llocs on tenen un contingut elevat de carbonats tenen un baix contingut d'elements traça.

Les correlacions entre la majoria de paràmetres estudiats són significativament altes ( $p < 0,05$ ) o molt altes ( $p < 0,001$ ). Tot i això, els coeficients dels llims, CO, pH, Na, P i Mg amb la resta de paràmetres són relativament baixos, indicant un baix efecte d'aquests paràmetres sobre els elements traça. Les relacions entre l'Al, Fe, K, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn són altament significatives i presenten majoritàriament coeficients positius elevats entre ells, suggerint un origen comú i natural d'aquests.

Pel que fa l'estudi dels elements traça sobre sòls representatius de les Illes Balears s'ha observat que sobre materials calcaris, els sòls menys diferenciats presenten els continguts més baixos d'elements traça i els més evolucionats són els que presenten els continguts més elevats. Per ordre, els continguts més baixos corresponen als Arenosols de sistemes dunars litorals, seguits de Cambisols sobre margues, Calcisols, Cambisols sobre margues i, finalment, Luvisols com a tipologies més diferenciades i amb continguts d'elements traça més elevats. D'altra banda, sobre les roques olivíniques del *Keuper* es desenvolupen sòls amb alts continguts de P, Fe, Co, Cr, Mn i Ni i baixos de Cd.

Els rangs de concentració ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de la població de fons dels diferents elements traça per als sòls de les Illes Balears amb el mètode del gràfic de probabilitat han estat: As 2,5-28,2, Cd 0,03-0,74, Co 1,7-16,9, Cr 12,9-95,3, Cu 2,6-32,6, Mn 53,3-793,5, Ni 5,5-49,6, Pb 0,3-34,7, Zn 9,6-96,4. Els valors mitjans de la població de fons han resultat molt semblants amb els cinc mètodes utilitzats. Tot i això, s'aprecia que el rang més ampli de població de fons, i per tant el valor de referència més alt, s'ha obtingut amb el mètode del diagrama de caixes, seguit dels mètodes del rang normal d'una mostra, del de la funció de la distribució calculada, del mètode del gràfic de probabilitat i, per acabar, del mètode de la mediana, amb el que s'obté el rang més estret, i per tant del valor de referència més baix.



# Resumen

---

Se han investigado 508 perfiles de las Islas Baleares y la variabilidad en ellos de los niveles de macroelementos (Ca, Mg, Al, Fe, K, Na i P), elementos traza (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) y algunas propiedades del suelo (arenas, limos, arcillas, carbonato cálcico equivalente -CCE-, carbono orgánico, pH y capacidad de intercambio catiónico). Los puntos de muestreo seleccionados presentaban una mínima influencia antropogénica y las muestras de suelo fueron recogidas para cada horizonte de cada perfil. Para el análisis de macroelementos y elementos traza las muestras fueron digeridas usando agua regia y horno microondas. Las concentraciones medias de elementos traza ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) obtenidas en horizontes superficiales fueron: As 15,8, Cd 0,42, Co 9,6, Cr 57,3, Cu 18,7, Mn 467,1, Ni 29,3, Pb 18,7, Zn 53,9.

Los resultados obtenidos del análisis estadístico revelan correlaciones significativas entre la mayoría de elementos y el contenido de CCE, arcillas y materia orgánica, indicando que las concentraciones de estos elementos se encuentran controladas por las características del suelo. La concentración de elementos traza es relativamente baja en áreas con elevado contenido de CCE, así la concentración de carbonatos en el suelo es un factor determinante en la presencia y distribución de elementos traza en los suelos del área estudiada.

Con respecto a la profundidad, se observa un incremento del contenido de arcillas y pH al aumentar ésta y una disminución de la materia orgánica. Respecto los elementos traza, el Cu, Pb Cd, Mn y Zn presentan una disminución en función de la profundidad, mientras que el As, Co, Cr i Ni no presentan diferencias significativas entre los horizontes comparados.

Por lo que se refiere a los suelos desarrollados en cada grupo de referencia se encontraron claras diferencias: sobre calcáreas, los suelos poco desarrollados presentan las concentraciones más bajas de elementos traza, mientras que los suelos diferenciados presentan las mayores concentraciones. En orden ascendente de concentración, el menor contenido corresponde a *Arenosols* de sistemas dunares litorales, seguidos por los *Cambisols* sobre margas, *Calcisols*, *Cambisols* sobre margas y, finalmente, *Luvissols* como la tipología más diferenciada y con el mayor contenido de elementos traza. Por otro lado, en suelos desarrollados sobre rocas olivínicas del *Keuper* aparecen altos contenidos de P, Fe, Co, Cr, Mn y Ni y bajas concentraciones de Cd.

Por último se estableció la concentración de niveles de fondo y de referencia. Los valores de referencia obtenidos a partir de gráficos de probabilidad fueron( $\text{mgkg}$ ): As 28,2, Cd 0,74, Co 16,9, Cr 95,3, Cu 32,6, Mn 793,5, Ni 49,6, Pb 34,7, Zn 96,4.



# Abstract

---

In this work, 508 soil profiles of Balearic Islands (European Mediterranean region) were investigated, and the variability in the levels of major elements (Ca, Mg, Al, Fe, K, Na i P), trace elements (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) and some soil properties (sands, silts, clays, calcium carbonate equivalent -CCE-, organic carbon, pH and cation exchange capacity) was examined. Sampling sites with minimal anthropogenic influence were selected and soil profile samples were analysed for major and trace element content. The soil samples were collected from every horizon in each profile and the samples were digested using aqua regia and microwave oven for pseudo-total trace elements. The median concentrations of trace elements ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) obtained in surface horizons were: As 15.8, Cd 0.42, Co 9.6, Cr 57.3, Cu 18.7, Mn 467.1, Ni 29.3, Pb 18.7, Zn 53.9.

The results obtained from the statistical analysis reveal significant correlations between most elements and CCE, clay and organic matter contents, indicating that metal concentrations are controlled by soil composition. The trace element concentration is relatively low in areas of high CCE, therefore carbonate concentration in soil is the determining factor in the presence and distribution of trace elements in the soils of the studied area.

According to depth, Cu, Pb, Cd, Mn and Zn show an increase with depth, in the same way of clays and pH. As, Co, Cr and Ni do not show statistical differences between horizons.

A clear distinction was found between the metal content of the soils developed in each Reference Soil Group: Over limestones, poor-developed soils show the lowest concentrations of trace elements while well-developed soils have the highest concentrations. In ascending order of concentration, the lowest content correspond to Arenosols of litoral dune systems, followed by Cambisols over marls, Calcisols, Cambisols over marls and, finally, Luvisols as most differentiated tipologies and with higher trace element contents. On the other hand, over *Keuper* olivinic rocks soils with high concentrations of P, Fe, Co, Cr, Mn and Ni and low concentrations of Cd are developed.

The background concentration and reference values have also been established. The reference values obtained in this study through probability plots were ( $\text{mgkg}$ ): As 28.2, Cd 0.74, Co 16.9, Cr 95.3, Cu 32.6, Mn 793.5, Ni 49.6, Pb 34.7, Zn 96.4.



# 1. Introducció

---

## 1.1 METALLS PESANTS I ELEMENTS TRAÇA

El terme *metall pesant* s'ha utilitzat àmpliament, tant a publicacions com a legislació, per a descriure un grup de metalls i metal·loides que s'han associat amb contaminació i equiparat a element tòxic. Ara bé, la toxicitat de qualsevol element es troba relacionada amb la seva concentració, així que aquesta relació metall pesant-toxicitat no és del tot encertada, ja que alguns també són essencials pels organismes vius.

Duffus (2002) fa una revisió de totes les definicions que s'han emprat pel terme *metall pesant*: algunes es basen en la densitat, altres en el pes o la massa atòmics, altres en el nombre atòmic i altres es basen en altres propietats químiques, però en tots els casos el criteri d'agafar un límit o un altre canvia segons els autors (Taula 1.1). D'aquesta manera l'autor conclou que no hi ha cap definició clara i precisa d'aquest terme ni cap llistat precís de quins elements són considerats metalls pesants i quins no. Per aquesta raó, la IUPAC considera que és un terme que no té sentit utilitzar i que s'ha d'abandonar.

En aquest estudi s'evitarà la utilització del terme *metall pesant* i s'utilitzarà el d'*element traça* i *macroelement* per a descriure diferents elements del medi. El terme *element traça*, al·ludeix als elements que tenen concentracions que normalment no excedeixen la quantitat d'1 g kg<sup>-1</sup> (0,1%) a les roques de l'escorça terrestre, de fet, la majoria té una concentració mitjana de menys de 100 mg kg<sup>-1</sup> (0,01%). Per altra banda, els macroelements són elements els quals es troben en concentracions superiors.

Els elements traça necessaris pel desenvolupament de les plantes també es denominen micronutrients. S'ha de tenir en compte que un element al sòl pot no ser element traça doncs les seves concentracions són altes, però a les plantes tenir una concentració baixa i per tant considerar-se un element traça, com per exemple passa amb el Fe. Si el subministrament d'un micronutrient a un organisme no és suficient, el seu creixement es veurà severament reduït i, a l'altre extrem, una disponibilitat excessiva d'un micronutrient produirà toxicitat (Epstein i Bloom, 2004). Tot i que hi ha molts elements essencials per les plantes i els animals, els elements traça essencials que poden produir amb més probabilitat problemes de deficiència a plantes són el B, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn i Cl (Price *et al.*, 1972; Kabata-Pendias i Pendias, 1992; Wild, 1992; Epstein i Bloom, 2004) i Co, Cu, Fe, I, Mg, Mn, Se i Zn a animals (Scott, 1972). En altres casos no s'ha contrastat l'essencialitat però es reconeixen com a beneficiosos pels vegetals, és el cas del Ni, Si i

**Taula 1.1:** Definicions de metalls pesants (elaboració pròpia a partir de Duffus, 2002).

<p>1. Definicions en termes de densitat (gravetat específica)</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Metall amb una densitat superior a <math>3,5-5 \text{ g cm}^{-3}</math>.</li><li>• Metall que presenta una densitat major que 4.</li><li>• Metalls amb una densitat superior a <math>4,5 \text{ g cm}^{-3}</math>.</li><li>• Metall d'alta densitat, especialment amb una densitat de 5,0 o més.</li><li>• Metall amb una densitat de 5,0 o major.</li><li>• Metall amb una densitat major que 5.</li><li>• A la metal·lúrgia, qualsevol metall o aliatge d'alta densitat, especialment un que té una densitat més gran que <math>5 \text{ g cm}^{-3}</math>.</li><li>• Metall o element amb una densitat superior a <math>6 \text{ g cm}^{-3}</math>.</li><li>• Metall amb una densitat superior a <math>7 \text{ g cm}^{-3}</math>.</li></ul> <p>2. Definicions en termes de pes atòmic (massa atòmica relativa)</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Metall amb un pes atòmic alt.</li><li>• Metall de pes atòmic més gran que de sodi (23) que forma sabons en la reacció amb àcids grassos.</li><li>• Element metàl·lic amb alt pes atòmic (per exemple, mercuri, crom, cadmi, arsènic i plom). Pot danyar els éssers vius en concentracions baixes i tendeix a acumular-se en la cadena alimentària.</li><li>• Element metàl·lic amb un pes atòmic més gran de 40. S'exclouen els metalls alcalinoterris, metalls alcalins, lantànids i actínids.</li><li>• Metall amb pes atòmic entre 63,5 i 200,6, i una gravetat específica major que 5,0.</li><li>• Metall amb una massa atòmica alta.</li><li>• Metall amb una massa atòmica relativa alta. El terme s'aplica generalment als metalls de transició comuns, com ara coure, plom o zinc.</li><li>• Terme col·lectiu referit als metalls de massa atòmica elevada, en particular els metalls de transició que són tòxics i no poden ser processats per organismes vius, com el plom, el mercuri i el cadmi.</li><li>• Metalls com el mercuri, el plom, l'estany, el cadmi, i que tenen un pes atòmic relativament alt.</li><li>• Terme bastant imprecís de qualsevol metall (en qualsevol forma química) amb una massa atòmica relativa bastant alta, especialment aquells que són considerablement tòxics (per exemple, plom, cadmi, mercuri). Persisteixen en el medi ambient i poden acumular-se en els teixits de plantes i animals. Les fonts potencials de contaminació per metalls pesants són deixalles de mineria i indústria i llots de depuradora.</li></ul> <p>3. Definicions en termes de nombre atòmic.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• A microscòpia electrònica, metall d'alt nombre atòmic utilitzat per introduir la densitat d'electrons en una mostra biològica mitjançant la tinció, tinció negativa o l'ombregat.</li><li>• En nutrició de les plantes, un metall de moderat a alt nombre atòmic (per exemple, Cu, Zn, Ni, Pb), present en els sòls a causa d'un aflorament o rebuig de mines, que inhibeixen el creixement a excepció d'unes poques espècies i ecotipus tolerants.</li><li>• El bloc rectangular d'elements en la taula periòdica flanquejat pel titani, hafni, arsènic i bismut en les seves cantonades, però incloent també el seleni i tel·luri. Les densitats varien entre <math>4,5</math> i <math>22,5 \text{ g cm}^{-3}</math>.</li><li>• Qualsevol metall amb un nombre atòmic major que el calci (20).</li><li>• Metall amb un nombre atòmic entre 21 (escandi) i 92 (urani).</li></ul> <p>4. Definicions basades en altres propietats químiques</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Gamma d'aliatges molt densos utilitzats per a detecció de radiacions i mesures de pes. Les densitats varien des de <math>14,5 \text{ g cm}^{-3}</math> per un aliatge de 76% de W, 20% de Cu i 4% de Ni a <math>16,6 \text{ g/cm}^{-3}</math> el 90% de W, 7% Ni, 3% Cu.</li><li>• Plom, zinc i metalls alcalinoterris que reaccionen amb àcids grassos per formar sabons.</li><li>• Qualsevol dels metalls que reaccionen fàcilment amb ditizona (<math>\text{C}_6\text{H}_5\text{N}</math>), per exemple, zinc, coure, plom, etc.</li><li>• Els elements metàl·lics de pes molecular relativament alt.</li></ul> <p>5. Definicions sense una base clara a part de la toxicitat.</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Element d'ús general en la indústria i genèricament tòxic per als animals i per processos aerobis i anaerobis, però no tots són densos o enterament metàl·lics. Inclou As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Zn.</li><li>• Terme genèric referit al plom, al cadmi, al mercuri i alguns altres elements que en general són relativament tòxics a la natura.</li></ul> <p>6. Definicions no químiques utilitzades abans de 1936</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Armes o dispars de llarg abast.</li><li>• Gran habilitat.</li></ul>
---

Co (Roy *et al.*, 2006). Hi ha elements traça que no són essencials, i per tant, no es produeix cap efecte de deficiència als organismes quan aquest element falta però si que es produeix un efecte de toxicitat quan apareixen en excés. Entre aquests elements es poden assenyalar As, Cd, Hg, Pb, Tl i U.

**Taula 1.2:** Elements essencials a plantes, formes absorbides i la seva concentració típica a plantes. Taula elaborada a partir de Roy *et al.* (2006).

Nutrient	Essencialitat establerta per	Formes absorbides	Concentració típica a planta (m.s.)
<b>Macronutrients</b>			
Nitrogen (N)	de Saussure (1804)	$\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$	1,5%
Fòsfor (P)	Sprengel (1839)	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$	0,1-0,4%
Potassi (K)	Sprengel (1839)	$\text{K}^+$	1-5%
Sofre (S)	Salm-Horstmann (1851)	$\text{SO}_4^{2-}$	0,1-0,4%
Calci (Ca)	Sprengel (1939)	$\text{Ca}^{2+}$	0,2-1,0%
Magnesi (Mg)	Sprengel (1939)	$\text{Mg}^{2+}$	0,1-0,4%
<b>Micronutrients</b>			
Bor (B)	Warington (1923)	$\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{H}_2\text{BO}_3^-$	6-60 mg $\text{kg}^{-1}$
Ferro (Fe)	Gris (1943)	$\text{Fe}^{2+}$	50-250 mg $\text{kg}^{-1}$
Manganès (Mn)	McHargue (1922)	$\text{Mn}^{2+}$	20-500 mg $\text{kg}^{-1}$
Coure (Cu)	Sommer, Lipman (1931)	$\text{Cu}^+$ , $\text{Cu}^{2+}$	5-20 mg $\text{kg}^{-1}$
Zinc (Zn)	Sommer, Lipman (1931)	$\text{Zn}^{2+}$	21-150 mg $\text{kg}^{-1}$
Molibdè (Mo)	Arnon i Stout (1939)	$\text{MoO}_4^{2-}$	< 1 mg $\text{kg}^{-1}$
Clor (Cl)	Broyer et al. (1954)	$\text{Cl}^-$	0,2-2%
Níquel (Ni)	Brown et al. (1987)	$\text{Ni}^{2+}$	0,1-1 mg $\text{kg}^{-1}$

Els elements traça utilitzats i emesos per l'activitat industrial són generalment dotze: Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn i Zn (USEPA, 1997). La gran problemàtica dels elements traça ve donada per dos fenòmens, la bioacumulació i la biomagnificació. El primer terme es refereix a l'acumulació dels elements traça als organismes, no s'eliminen ni es degraden dins el seu cos, sinó que s'acumulen. La biomagnificació és conseqüència de la primera, per l'acumulació de substàncies d'un nivell tròfic al següent, cosa que es pot saber mesurant la concentració d'una determinada substància en els teixits d'un depredador en comparació amb els de la seva presa (Audry *et al.*, 2004; Huijbregts, 2005).

## **1.2. ORIGEN DELS ELEMENTS TRAÇA AL SÒL**

La concentració d'elements traça als sòls depèn en primera instància de la composició geològica del material original (De Temmerman *et al.*, 2003; Rodríguez *et al.*, 2005). La composició química i els processos de meteorització condicionen de forma natural la concentració de diferents elements traça als sòls (Tiller, 1989; Ross, 1994), tot i que les activitats humanes en modifiquen i incrementen la concentració.

### **1.2.1. Orígens geoquímics dels elements traça**

L'escorça terrestre està constituïda en més d'un 99% en pes per deu elements principals: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti i P. La resta d'elements normalment no excedeixen la quantitat d'1 g kg<sup>-1</sup> (0,1%). De fet, la majoria té una concentració mitjana de menys de 100 mg kg<sup>-1</sup> (0,01%) (Mitchell, 1964). La Taula 1.3 mostra la composició química de l'escorça terrestre.

Els elements traça es donen com a constituents dels minerals primaris a les roques ígnies. S'incorporen a aquests minerals per diferents vies, però la substitució isomòrfica a les xarxes cristal·logràfiques en el moment de la cristal·lització constitueix una forma habitual. La concentració d'elements traça a les roques sedimentàries depèn de la mineralogia i les propietats adsortives del material sedimentari, la matriu i les concentracions d'elements traça a l'aigua a la qual es depositen els sediments.

La pedogènesi o formació del sòl és un procés mitjançant el qual es desenvolupa una capa de partícules minerals fines juntament amb matèria orgànica humificada sobre material rocós meteoritzat; gradualment incrementa en gruixa i esdevé una diferenciació d'horitzons. Els processos pedogènics són molt variats, incloent l'addició de materials orgànics i minerals al sòl, pèrdues, translocacions verticals i horitzontals i transformacions. En estatges inicials de pedogènesi, la composició d'elements traça serà l'heretada del material parental. Ara bé, amb el temps, l'estatus del sòl en referència als elements traça serà diferent a causa de la influència dels processos pedogènics predominants. Els aspectes més importants de la pedogènesi que afecten el comportament dels elements traça als sòls són els que intervenen en: (i) l'alliberament d'elements des del material parental per meteorització i (ii) la translocació i acumulació dels constituents del sòl que adsorbeixen elements com les argiles, òxids i hidròxids i matèria orgànica.

D'aquesta manera, sòls contaminats recentment tenen sovint majors continguts dels elements contaminants a la part superficial (horitzó superior) perquè els processos pedogènics encara no han operat el temps suficient com per afectar la seva redistribució dins el perfil.



**Taula 1.3:** Abundància dels elements químics a l'escorça terrestre (en mg kg<sup>-1</sup> excepte els que indiquen %) (Taylor, 1964).

Nombre atòmic	Element	Contingut mitjà	Nombre atòmic	Element	Contingut mitjà	Nombre atòmic	Element	Contingut mitjà
8	O	46,40%	7	N	20	51	Sb	0,2
14	Si	28,15%	41	Nb	20	83	Bi	0,17
13	Al	8,23%	31	Ga	15	49	In	0,1
26	Fe	5,63%	82	Pb	12,5	80	Hg	0,08
20	Ca	4,15%	5	B	10	47	Ag	0,07
11	Na	2,36%	90	Th	9,6	34	Se	0,05
12	Mg	2,33%	59	Pr	8,2	79	Au	0,004
19	K	2,09%	62	Sm	6	1	H	-
22	Ti	0,57%	64	Gd	5,4	2	He	-
15	P	1050	55	Cs	3	10	Ne	-
25	Mn	950	66	Dy	3	18	A	-
9	F	625	70	Yb	3	36	Kr	-
56	Ba	425	72	Hf	3	43	Tc	-
38	Sr	375	4	Be	2,8	44	Ru	-
16	S	260	68	Er	2,8	45	Rh	-
6	C	200	92	U	2,7	46	Pd	-
40	Zr	165	35	Br	2,5	52	Te	-
23	V	135	50	Sn	2	54	Xe	-
17	Cl	130	73	Ta	2	61	Pm	-
24	Cr	100	33	As	1,8	75	Re	-
37	Rb	90	32	Ge	1,5	76	Os	-
28	Ni	75	42	Mo	1,5	77	Ir	-
30	Zn	70	74	W	1,5	78	Pt	-
58	Ce	60	63	Eu	1,2	84	Po	-
29	Cu	55	67	Ho	1,2	85	At	-
39	Y	33	65	Tb	0,9	86	Rn	-
57	La	30	53	I	0,5	87	Fr	-
60	Nd	28	71	Lu	0,5	88	Ra	-
27	Co	25	69	Tm	0,48	89	Ac	-
21	Sc	22	81	Tl	0,45	91	Pa	-
3	Li	20	48	Cd	0,2			

### 1.2.2. Fonts antropogèniques dels elements traça

Els sòls es consideren el compartiment ambiental més important que funciona com a embornal pels elements traça alliberats per les activitats humanes. Els elements traça poden entrar a formar part del sòl per diferents camins, entre ells el material original, i el seu comportament i destí als sòls difereix en funció de la font i espècies. Les fonts

antropogèniques més importants d'elements traça al sòl i el medi ambient són (Alloway, 1995a):

- Minería i fusió metal·lífera.
- Materials agrícoles i hortícoles.
- Aigües residuals.
- Llots de depuradora.
- Compost de llots de depuradora i recollida selectiva.
- Abocament de residus.
- Combustió de combustibles fòssils.
- Indústries metal·lúrgiques (manufactura, ús i abocament de productes metàl·lics).
- Electrònica (manufactura, ús i abocament de productes electrònics).
- Indústria química i altres indústries de manufactura.
- Caça esportiva i pesca.
- Guerres i maniobres militars.

### *Mineria i fusió metal·lífera*

Els elements utilitzats a la indústria s'obtenen tan de la minería de jaciments a l'escorça terrestre com del reciclatge de ferralla. Les menes són concentracions naturals de minerals amb una concentració suficientment alta d'elements com perquè siguin rentables d'explotar. Ara bé, amb l'increment de la demanda i la millora de la tecnologia d'extracció minera es va passar a explotar jaciments amb menor contingut de l'element d'interès. Això suposa haver d'explotar una major proporció de roca per tona d'element extret i, en conseqüència, es produeix una major quantitat de residus, especialment fragments de roca finament molta i partícules residuals de minerals no eliminades en el procés de separació. Les tècniques actuals són molt eficients i els rebuigs produïts contenen una quantitat molt baixa de metalls, ara bé, els llocs miners històrics que operaren durant el segle XIX i principis del XX tenen rebuigs amb major contingut de metalls a causa d'una separació mineral menys eficient. Aquestes partícules de rebuig, que poden ser transportades per aire o aigua, constitueixen una font significativa de contaminació a sòls al voltant de les mines i a sòls al·luvials corrent avall.

### *Materials agrícoles i hortícoles*

Les pràctiques agrícoles constitueixen fonts no-puntuals importants d'elements traça, que realitzen contribucions significants a les concentracions totals a sòls de moltes parts del món, especialment a regions amb agricultura intensiva. Les principals fonts són (MAFF, 1986):

- Impureses a fertilitzants, sobretot fosfòrics: Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn.
- Fems animals procedents de ramaderia intensiva, especialment porcs i aviram: Cu, As, Zn.
- Pesticides: Cu, As, Hg, Pb, Mn, Zn.
- Dessecants: As.
- Conservants de la fusta: As, Cu, Cr.
- Corrosió d'objectes metàl·lics (teulades de metall galvanitzat i xarxes de filferro): Zn, Cd.

### Aigües residuals

La presència d'elements traça a aigües residuals es troba relacionada amb la natura i composició de la font d'aigua i les activitats al lloc on es produeixen. Hi pot haver contribucions importants d'elements traça a causa del processat industrial i fabricació de mercaderies, del deteriorament i corrosió de les instal·lacions d'emmagatzemament i transport del subministrament d'aigua i de l'entrada des de fonts domèstiques com fems humà i menjar.

**Taula 1.4:** Rangs de concentració ( $\text{mg L}^{-1}$ ) d'elements traça a aigües residuals de plantes municipals de tractament i els seus efluents tractats (Senesi *et al.*, 1999).

Element	Aigua residual	Efluent primari	Efluent secundari
As	<0,0003-1,9	<0,005-0,03	<0,005-0,023
B	<0,123-20,0	<0,001-2,5	<0,1-2,5
Cd	<0,0012-2,14	<0,02-6,4	<0,005-0,15
Co	--	--	<0,015
Cr	<0,0008-83,3	<0,05-6,8	<0,005-2,5
Cu	<0,0001-36,5	<0,02-5,9	<0,006-1,4
Hg	<0,0001-3,00	<0,0001-0,125	<0,0002-0,01
Mo	<0,011-0,87	<0,001-0,02	0,001-0,018
Ni	0,002-111,4	<0,1-1,5	0,003-2,0
Pb	0,001-11,6	<0,2-6,0	0,003-1,0
Se	<0,002-10,0	<0,005-0,02	<0,005-0,02
Zn	<0,0001-28,7	<0,02-2,0	0,004-1,2

Actualment, la concentració d'elements traça a les aigües residuals pot variar considerablement entre plantes de tractament de diferents zones, però també pot variar dins una mateixa planta de tractament (Blakeslee, 1973; Minear *et al.*, 1981). Tot i que els sistemes de tractament d'aigües residuals convencionals no estan dissenyats per optimitzar la retirada d'elements traça, aquests són eliminats de manera efectiva (excepte el bor) de l'aigua residual a través dels sòlids en suspensió o adsorbits als sòlids orgànics o inorgànics (Senesi *et al.*, 1999). D'aquesta manera, les concentracions dels

efluents primaris es redueixen entre un 70 i un 90% amb el tractament secundari de depuració (Taula 1.4). Així i tot, els elements traça amb una presència més significativa a les aigües residuals són B, Cd, Cu, Mo, Ni i Zn.

### *Llots de depuradora*

Els llots de depuradora són el residu produït pel tractament d'aigües domèstiques i industrials i se'n produeixen grans quantitats arreu del món. Aquests són una font significant de nutrients per les plantes i de matèria orgànica. Ara bé, les seves propietats beneficioses es veuen limitades pels seus continguts de substàncies potencialment perilloses, com els elements traça i molècules orgàniques (PAHs, PCBs i pesticides). Aquest efecte es veu accentuat per les grans quantitats que s'han d'incorporar al sòl per suplir les necessitats nutritives de les plantes. Les característiques químiques dels llots de depuradora, entre elles els nivells d'elements traça, varien àmpliament en funció del seu origen, però fins i tot a una mateixa planta (Taula 1.5). Així es pot trobar una gran variació des dels llots procedents de zones industrials o claveguerams on produeix abocaments alguna indústria potencialment contaminant fins a llots de zones residencials sense cap presència industrial o font de contaminació. D'aquesta manera, els llots procedents d'aigües estrictament d'origen domèstic o quan els abocaments industrials es troben perfectament controlats, la presència d'elements traça pot quedar reduïda a valors propers a fons animals i, un cop realitzats els corresponents processos d'eliminació d'organismes patògens, són un material amb un indubtable interès agronòmic (Colombàs *et al.*, 2004).

**Taula 1.5:** Rangs típics de concentració ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) d'elements traça a llots de depuradora de varis països europeus i de Nord Amèrica (Senesi *et al.*, 1999).

Element	Rang de concentració	Valor límit 86/278/EEC	Element	Rang de concentració	Valor límit 86/278/EEC
<b>As</b>	1-1800		<b>Mo</b>	1-1000	
<b>B</b>	0,2-1000		<b>Ni</b>	<1-14000	300-400
<b>Ba</b>	9-9000		<b>Pb</b>	10-26000	750-1200
<b>Be</b>	1-30		<b>Rb</b>	4-95	
<b>Bi</b>	<1-100		<b>Sb</b>	2-44	
<b>Cd</b>	<1-3410	20-40	<b>Se</b>	1-20	
<b>Co</b>	0,6-1565		<b>Sn</b>	40-700	
<b>Cr</b>	8-99000	1000-1750	<b>Sr</b>	40-360	
<b>Cs</b>	0,45-2,9		<b>Ti</b>	<1000-4700	
<b>Cu</b>	16-23700	1000-1750	<b>V</b>	15-400	
<b>F</b>	2-740		<b>W</b>	1-100	
<b>Hg</b>	<0,1-10600	16-25	<b>Zn</b>	58-50000	2500-4000
<b>Li</b>	1,4-22		<b>Zr</b>	5-319	
<b>Mn</b>	18-7100				

Els elements traça amb més probabilitat de produir problemes per la producció de cultius a sòls esmenats amb llots són Cd, Cu, Ni i Zn (Page, 1974). Aquest fet es veu agreujat pel fet que el temps de residència dels elements traça procedents dels llots de depuradora són probablement de l'ordre de  $10^3$ - $10^4$  anys (McGrath, 1987). Els elements traça s'acumulen a la capa superficial del sòl tractada amb els llots de depuradora. La profunditat de la contaminació del sòl depèn de la profunditat a la qual s'han incorporat físicament els llots de depuradora llaurant i realitzant altres labors o per la presència de canals o fissures al sòl en el moment de l'aplicació dels llots. Hi ha resultats aparentment contradictoris sobre la migració dels elements traça cap a la part inferior del perfil, ara bé, la gran majoria d'estudis han trobat una falta general de lixiviació per davall la zona d'incorporació de compost (Chang *et al.*, 1984; Williams *et al.* 1985). Els estudis on s'ha detectat un moviment significatiu (Welch i Lund, 1987; Legret *et al.*, 1988) l'acidificació del sòl i la textura (incloent les fissures) són probablement factors importants, també el grau de saturació pot ser significatiu (Welch i Lund, 1987).

En els darrers anys, les concentracions de la majoria d'elements traça als llots han mostrat una disminució considerable als països amb tecnologia avançada com a resultat d'una millora en el control d'abocaments i minimització de residus. Ara bé, com que el temps de residència dels elements traça a la majoria de sòls és molt llarg, encara és important anar en compte amb les concentracions d'elements traça a llots aplicats al sòl durant el passat ja que contribueixen a la concentració total.

A diferència d'altres tipus de residus, l'ús dels llots de depuradora al sòl es troba regulat per la Directiva 86/278/CEE relativa a la protecció del medi ambient, i en particular dels sòls, en la utilització dels llots amb finalitats agrícoles (EC, 1986). Aquesta directiva regula les condicions d'aplicació dels llots de depuradora als sòls agrícoles, condicions orientades a evitar el possible efecte nociu de les aigües, el sòl, la vegetació, els animals i la salut humana. Aquesta Directiva es va incorporar a la legislació espanyola amb el Reial Decret 1310/1990 (BOE nº 262, 29 d'octubre de 1990). Posteriorment s'ha elaborat el Reial Decret 824/2005 (BOE nº 171, 19 de juliol de 2005), sobre productes fertilitzants, al qual s'estableixen les característiques que han de tenir diferents tipus de materials per la seva utilització en agricultura.

A part, existeix un pla espanyol d'ús de llots de depuradora. El primer pla (PNDL 2001-2006) tenia com objectiu la reducció en origen de la contaminació dels llots, caracterització dels llots de depuradora generats a Espanya, la seva valorització i creació d'un sistema estadístic i bases de dades sobre llots de depuradora i la seva gestió. El segon pla es troba integrat dins el Pla nacional integral de residus (PNIR 2007-2015) i recomana com opció més favorable des del punt de vista ambiental, la utilització de llots com esmena orgànica en agricultura un cop s'han compostat.

### Compost procedent de llots de depuradora i de residus sòlids urbans

El compostatge constitueix una via addicional per a atenuar els problemes ambientals que pot generar l'aplicació de llots de depuradora al sòl (Colombàs *et al.*, 2004).

De la mateixa manera que s'ha comentat en els llots de depuradora, les característiques dels residus sòlids urbans també poden ser molt variables en funció del seu origen. D'altra banda, tampoc no presenten la mateixa qualitat els residus sòlids urbans procedents d'una recollida indiscriminada que els procedents de recollida selectiva. Tot això condueix a l'obtenció de residus de diferent qualitat que poden afectar la qualitat del compost obtingut a partir d'ells. La taula 1.6 mostra rangs de concentració de compost de recollida municipal a partir de dades de diferents països i diferents mètodes de compostatge. Els resultats reflecteixen la variabilitat esmentada anteriorment. Els elements traça amb més presència al compost de residus sòlids urbans són: Zn, Pb, Cu, Mn i Cr (Senesi *et al.*, 1999), tot i que també cal considerar el Cd (Alloway, 1995a).

**Taula 1.6:** Rangs de concentració d'elements traça ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) a residus municipals de varis països compostats de diverses formes.

Element	Rang de concentració	Element	Rang de concentració
As	1,8-33	Hg	<0,1-5,0
B	3,8-245	Mn	125-600
Cd	0,7-11,1	Mo	40-85
Co	12-15	Ni	7,1-280
Cr	14-444	Pb	25-1800
Cu	44-1200	Zn	134-2200

El Reial Decret 824/2005, de 8 de juliol, sobre fertilitzants i afins, regula els requisits que han de tenir els diferents adobs i esmenes utilitzats en agricultura. Segons aquest reglament, tant el compost de llots de depuradora com el procedent de restes municipals de recollida selectiva són considerats esmenes orgàniques i no adobs. A més, els productes fertilitzants elaborats amb matèries primes d'origen animal o vegetal no podran superar el contingut d'elements traça indicat a la Taula 1.7, segons sigui la seva classe A, B o C. Un material serà de classe A, B o C segons el seu contingut en elements traça, que no ha de superar cap dels valors de la columna A, B o C, respectivament.

Respecte les limitacions d'ús, la normativa indica que els productes fertilitzants elaborats amb components d'origen orgànic s'aplicaran al sòl seguint els codis de bones pràctiques agràries. A més, els productes de classe C no podran aplicar-se a sòls agrícoles en dosis superiors a  $5 \text{ t(s.m.s.) ha}^{-1} \text{ any}^{-1}$ . A zones d'especial protecció, les comunitats autònomes poden modificar la quantitat anterior a efectes del compliment

del Reial Decret 140/2003 pel qual s'estableixen els criteris sanitaris de qualitat de l'aigua de consum humà (BOE nº 45, 21 de febrer de 2003).

**Taula 1.7:** Límit màxim d'elements traça a productes fertilitzants elaborats amb primeres matèries d'origen animal o vegetal (mg kg<sup>-1</sup> s.m.s.) establerts pel Reial Decret 824/2005.

Element traça	Límits de concentració		
	Classe A	Classe B	Classe C
Cadmi	0,7	2	3
Coure	70	300	400
Níquel	25	90	100
Plom	45	150	200
Zinc	200	500	1000
Mercuri	0,4	1,5	2,5
Crom (total)	70	250	300
Crom (VI)	0	0	0

### *Abocament de residus*

L'abocament de residus domèstics, municipals i industrials pot conduir a la contaminació del sòl amb elements traça de diferents maneres.

- El dipòsit de residus sòlids municipals a abocadors pot conduir a la dispersió de varis elements traça (entre ells Cd, Cu, Pb, Sn i Zn) al sòl i a aigües superficials i subterrànies mitjançant la lixiviació si l'abocament no s'administra de manera adequada. Els lixiviats dels abocadors normalment tenen altes concentracions de Cl<sup>-</sup> i per tant, molts dels elements traça es poden trobar en forma de clorurs que sovint són més mòbils i adsorbits menys fàcilment que els cations lliures.
- La incineració de residus pot conduir a l'emissió d'aerosols metàl·lics (Cd, Pb) si no s'instal·la un equip de control adequat.
- Les piles temporals de residus poden causar una contaminació del sòl significant que pot no ser descoberta fins que es realitzen analítiques molt de temps després, quan la terra ja no s'empra amb aquesta finalitat.
- La realització de fogueres i l'enterrament de residus domèstics que contenen elements traça a jardins particulars també pot conduir a acumulacions significants d'aquests elements als sòls utilitzats per cultivar aliments.

### *Combustió de combustibles fòssils*

En general, la combustió de combustibles fòssils produeix la dispersió d'un ampli rang d'elements traça, on s'inclouen: Pb, Cd, Cr, Zn, As, Sb, Se, Ba, Cu, Mn, U i V, sobre una àrea molt gran, tot i que no tots aquests elements es troben presents en concentracions significants a tots els tipus de carbó i petroli. Els elements traça s'acumulen als dipòsits

de carbó i petroli així com es formen i són emesos al medi com a partícules en suspensió durant la combustió o s'acumulen a les cendres, que també poden ser transportades i contaminar sòls i aigües o poden ser lixivies *in situ*. La combustió de benzina amb additius de Pb ha estat la major font d'aquest metall al medi i ha afectat sòls d'una gran part de la superfície terrestre.

### *Indústries metal·lúrgiques (manufactura, ús i abocament de productes metàl·lics)*

Les indústries metal·lúrgiques poden contribuir a la contaminació del sòl de moltes maneres: (i) amb l'emissió d'aerosols i pols que són transportats per l'aire i depositats eventualment a sòls o vegetació; (ii) per abocaments líquids que poden contaminar sòls quan es produeixen inundacions; (iii) per la creació d'abocadors de residus on els metalls es corroeixen i es lixivien cap al sòl. Molts de elements traça s'utilitzen a aliatges específic i acers (V, Mn, Pb, W, Mo, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Si, Ti, Te, Ir, Ge, Tl, Sb, In, Cd, Be, Bi, Li, As, Ag, Sb, Pr, Os, Nb, Nd i Gd) (MAFF, 1986). D'aquesta manera, la manufactura d'aquests materials, el seu ús per la fabricació de productes com a màquines i vehicles i el seu abocament o reciclatge en forma de ferralla, pot conduir a la contaminació del medi ambient per una àmplia varietat d'elements traça.

### *Electrònica (manufactura, ús i abocament de productes electrònics)*

Un gran nombre d'elements traça s'utilitzen a la manufactura de semiconductors, cables, contactes i altres components elèctrics. Aquests inclouen: Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, Y, W, Cr, Se, Sm, Ir, In, Ga, Ge, Re, Sn, Tb, Co, Mo, Hg, Sb, As i Gd (MAFF, 1986). La contaminació del medi ambient es pot produir per la manufactura dels components, el seu contacte accidental amb el sòl o el seu abocament al fons.

### *Indústria química i altres indústries de manufactura*

Altres fonts de contaminació per elements traça als sòls i al medi ambient poden ser per la manufactura o l'abocament dels següents (MAFF, 1986):

- Manufactura del clor: Hg.
- Bateria: Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg.
- Pigments i pintures: Pb, Cr, As, Sb, Se, Mo, Cd, Ba, Zn, Co.
- Catalitzadors: Pt, Sm, Sb, Ru, Co, Rh, Re, Pd, Os, Ni, Mo.
- Estabilitzadors de polímers: Cd, Zn, Sn, Pb (contaminació per incineració de plàstics).
- Impressió i gràfics: Se, Pb, Cd, Zn, Cr, Ba.
- Usos mèdics: Ag, As, Ba, Cu, Hg, Sb, Se, Sn, Pt, Zn.
- Additius a combustibles i lubricants: Se, Te, Pb, Mo, Li.



### *Caça esportiva i pesca*

Els perdigons composts per Pb amb <2% d'Sb s'utilitzen des de fa molt de temps per caça i tir al plat. Tot i que els metalls es troben presents en forma de perdigons i no en forma biodegradable, es produeix exfoliació durant la corrosió gradual de la superfície dels perdigons i els fragments més petits separats es dispersen fàcilment al sòl. Alguns projectils es cobreixen amb Ni, per tant aquest element serà un contaminant addicional a alguns sòls d'àrees utilitzades per disparar.

El Pb s'ha prohibit per l'ús com a pes als fils de pescar pel risc toxicològic a les aus aquàtiques. Per la mateixa raó tampoc es permeten els dispars amb plom per la caça d'aus a zones humides.

### *Guerres i maniobres militars*

Igual que amb la caça esportiva, els camps de batalla es troben significativament contaminats per Pb i varis metalls aliats procedents de les bales, per Cu i Zn dels cartutxos i projectils i per un ampli rang d'elements procedents d'equipament abandonat o destruït, vehicles, fugues de combustible i lubricants i d'edificis cremats. D'aquesta manera, àrees arreu del món on s'han lliurat batalles o escaramusses (especialment les de la Primera Guerra Mundial) es troben significativament contaminades amb metalls, juntament amb varis contaminants orgànics.

A part dels camps de batalla, els sòls a àrees d'entrenament militar, campaments, bases aèries i navals també són susceptibles a presentar contaminacions significatives d'elements traça.

### **1.3. EFECTES DE LES PROPIETATS DEL SÒL SOBRE ELS ELEMENTS TRAÇA**

El sòl és un sistema dinàmic, subjecte a fluctuacions a curt termini, com les variacions en les condicions d'humitat, pH i condicions redox i també les alteracions graduals en resposta a canvis en el maneig i als factors ambientals. Aquests canvis en les propietats del sòl afecten la forma i biodisponibilitat dels elements traça.

Els paràmetres edàfics poden contribuir en la capacitat de retenció i immobilització d'elements traça, i per tant, condicionen la capacitat de càrrega del sòl.

#### **1.3.1. El pH del sòl**

El pH, juntament amb l'aeració del sòl (per tant el potencial redox), afecten la forma en la qual es troben presents els elements traça en la solució del sòl. Els cations es troben presents a la solució del sòl en forma simple o formant ions hidròxids. Els cations simples tendeixen a ser dominants baix condicions molt àcides i les formes catióniques més complexes són més abundants quan el pH del sòl augmenta. D'aquesta manera, en general, els elements traça en forma catiónica són més mòbils baix condicions àcides (Martín i Bullok, 1994) i, per exemple, increments del pH deguts a l'aplicació de calç (encalcinades) en redueixen la seva biodisponibilitat. Ara bé, en el cas dels anions de molibdè aquests es tornen més disponibles amb l'increment de pH.

#### **1.3.2. Matèria orgànica**

La matèria orgànica reacciona amb els elements traça formant complexos de canvi i quelats. Un cop han format els complexos, els elements traça poden migrar amb major facilitat al llarg del perfil, però la matèria orgànica pot adsorbir tan fortament alguns elements traça que poden arribar a no ser disponibles per les plantes, com per exemple el Cu. La fortalesa d'aquesta unió pot ocasionar carències de certs elements necessaris pel metabolisme vegetal a plantes que es desenvolupen en sòls rics en matèria orgànica.

Els lligands orgànics del sòl que formen complexos preferentment amb els elements traça solen ser composts alifàtics i aromàtics de baix pes molecular, aminoàcids i constituents solubles d'àcids fúlvics (Stevenson, 1994). L'estabilitat de molts d'aquests complexos front la degradació pels organismes del sòl és una causa important de la persistència de la toxicitat. Ara bé, la formació de quelats pot reduir la concentració d'altres ions tòxics en la solució del sòl. L'estabilitat dels quelats amb els elements traça tendeix a seguir la següent seqüència: Cu>Fe=Al>Mn=Co>Zn.

### 1.3.3. Minerals d'argila

Els fil·losilicats, en els quals s'inclouen els minerals d'argila, presenten tetraedres que comparteixen entre sí tres vèrtex, formant plans geomètrics. El quart vèrtex (vèrtex superior) s'uneix a un catió de coordinació octaèdrica, el qual generalment és el Mg o l'Al. D'aquesta manera, l'estructura d'aquests minerals es troba formada per un apilament de capes de tetraedres i octaedres, formant estructures laminars. Segons el model de repetició es formen dos tipus de làmines amb diferents estructures (1:1, amb una capa de tetraedres i una altra d'octaedres, o 2:1, amb dues capes de tetraedres que n'engloben una d'octaedres).

Una peculiaritat molt important és la possibilitat que es produeixin, a les capes tetraèdriques i octaèdriques, substitucions isomòrfiques per cations de mida semblant, però de menor valència. Això és una de les causes principals de la creació de càrregues negatives estructurals no compensades, que caracteritzen les argiles, i que poden ser neutralitzades per cations.

Els minerals d'argila són producte de la meteorització de les roques i tenen marcats efectes sobre les propietats físiques i químiques del sòl. La seva contribució a les propietats químiques resulta de la seva gran superfície específica i a la permanent càrrega negativa de la seva superfície. Els minerals d'argila rarament existeixen en forma pura als sòls, sinó que normalment presenten units a ells col·loides húmics i òxids i hidròxids. El complex col·loidal organo-mineral juga un paper molt important en controlar les concentracions d'ions a la solució del sòl, ja que l'argila tendeix a adsorbir els elements traça en el complex de canvi.

Cada espècie mineral té determinats valors de superfície específica i descompensació elèctrica. Ambdues característiques són responsables del poder d'adsorció d'aquests minerals, que és mínim per la caolinita, baix per les miques i les clorites i alt per les esmectites i les vermiculites.

Els elements traça interactuen amb les argiles silicatades de dues maneres (Brady i Weil, 2007). Per una banda, poden trobar-se involucrats en les reaccions d'intercanvi catiònic, i per una altra poden estar unides o fixades fortament a certes argiles silicatades, especialment les de tipus 2:1. El Zn, Mn, Co i Fe de vegades es troben a l'estructura cristal·lina d'aquestes argiles. Segons les condicions aquests es poden alliberar de les argiles o fixar-se a elles, la qual cosa pot produir seriosos problemes de deficiència en el cas del Co i de vegades en el cas del Zn.

### **1.3.4. Òxids i hidròxids de Fe, Al i Mn**

Els òxids i hidròxids de Fe, Al i Mn es donen, sobretot, a la fracció granulomètrica argiles (< 2 µm) i normalment es troben mesclats amb els minerals d'argila i presenten una estructura desordenada. Aquests òxids juguen un paper important en el comportament químic dels elements traça al sòl ja que tenen una alta capacitat de fixar aquests elements i immobilitzar-los. A més, aquests composts es presenten finament disseminats en la massa del sòl, per tant són molt actius.

Els òxids de Fe i Mn coprecipiten i adsorbeixen cations (incloent Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, V i Zn) i anions (com  $\text{HPO}_4^{2-}$  i  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) de la solució, que depèn d'una càrrega pH dependent, la qual és negativa a condicions alcalines i positiva a condicions àcides. D'aquesta manera, els sòls amb alts continguts en Fe i Mn tenen una gran capacitat per adsorbir elements divalents, especialment Cu, Pb i en menor intensitat Zn, Co, Cr, Mo i Ni.

Com es discutirà al punt 1.3.5., variacions a les condicions redox tenen un efecte important a les quantitats d'òxids de Fe, Al i Mn presents al sòl i a la capacitat adsorptiva del sòl per un rang de cations i anions. Condicions reductores, induïdes per la inundació o la disminució en el percentatge de porus d'aire causada per la degradació estructural, produeixen una dissolució dels òxids i l'alliberament dels ions adsorbits en ells (Sposito, 1983).

### **1.3.5. Condicions redox**

Els elements traça en forma catiònica es poden trobar als sòls en més d'un estat de valència. Als estats de valència baixos, els elements es consideren reduïts, i als estats de valència alts es consideren oxidats. Els cations metàl·lics generalment es redueixen quan el subministrament d'oxigen és baix, com passa a sòls inundats i amb matèria orgànica en estat de descomposició.

En la majoria de casos, els canvis des d'un estat de valència a un altre es troben produïts per microorganismes i la matèria orgànica. Així, els sòls es troben subjectes a un estat d'oxidació-reducció (redox). El fet que un element es trobi en estat oxidat o reduït condicionarà la seva toxicitat i la seva mobilitat (Taula 1.8), bé de manera directa per canvi de valència, o bé de manera indirecta variant l'estabilitat dels complexos metàl·lics.

A valors de pH comuns als sòls, els estats oxidats del Fe, Mn i Cu són molt menys solubles que els estats reduïts. Els hidròxids d'aquestes formes oxidades precipiten fins i tot a valors de pH baixos i són extremadament insolubles.

**Taula 1.8:** Mobilitat relativa dels elements traça segons les condicions redox i el pH del sòl (Plant i Raiswell, 1983).

Mobilitat	Medi oxidant	Medi Àcid	Neutre i alcalí	Reductor
Alta	Zn			
Mitjana	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
Baixa	Pb	Pb	Pb	
Molt baixa	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

El Fe, el Mn i el Cu es troben generalment més disponibles baix condicions de drenatge restringit o a sòls inundats, així que sòls molt àcids i pobrament drenats poden subministrar quantitats tòxiques de Fe i Mn. Seguint aquesta pauta, a sòls molt bàsics i amb un bon drenatge i aeració es poden produir deficiències d'aquests elements, tot i que aquests es trobin al sòl. Això es deu a que els hidròxids de les formes amb valència alta són massa insolubles per subministrar els ions necessaris pel creixement de les plantes.

Les condicions redox condicionaran la solubilitat dels òxids, entre ells la dels òxids de ferro. A medis aerobis els òxids de  $Fe^{3+}$  són molt estables i mostren una alta capacitat d'adsorció, mentre que en condicions anaeròbies el  $Fe^{2+}$  és molt soluble i és incapaç de retenir elements traça. Per tant, un canvi en les condicions redox del sòl poden provocar el pas de  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , solubilitzar-lo i alliberar a la solució del sòl els elements adsorbits.

### 1.3.6. Capacitat de canvi

La capacitat de canvi són els processos reversibles pels quals les partícules sòlides del sòl adsorbeixen ions de la fase aquosa, alliberant al mateix temps altres ions en quantitats equivalents, establint així un equilibri entre les dues fases pel manteniment de l'electroneutralitat (Brown, 1954). Aquest intercanvi pot ser catiònic o aniònic, segons els ions que s'intercanviïn siguin cations o anions, respectivament. El complex de canvi està integrat per matèria orgànica, argiles, òxids i hidròxids de ferro i alumini i aluminosilicats amorfs.

Els fenòmens d'intercanvi tenen una gran importància, ja que afecten el moviment i la retenció de cations en el sòl, la nutrició de les plantes, la dinàmica d'elements contaminants i el poder de reciclatge natural del sòl (els processos de floculació-dispersió, és a dir, estructuració, pH potència i poder amortidor del sòl, etc.).

La capacitat d'intercanvi catiònic (CIC) és la més estudiada. En ella participen les partícules del sòl que es troben carregades negativament, principalment les argiles, la matèria orgànica i alguns col·loides amorfs. Tot i que la quantitat de matèria orgànica

d'un sòl és normalment més baixa que la de minerals d'argila, aquesta presenta una major contribució a la CIC per la seva gran capacitat d'adsorció a pHs superiors a 5.

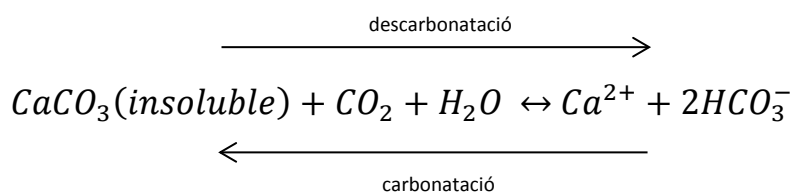
La majoria d'elements traça (amb algunes excepcions com l'As, Sb, Se, Mo i V) existeixen principalment com a cations a la solució del sòl, així que la seva adsorció depèn de la densitat de càrregues negatives a les superfícies dels col·loides del sòl (per tant del contingut d'argila i de matèria orgànica). A la majoria de casos hi ha alguna selectivitat o preferència per un ió sobre un altre per part de l'adsorbent (Gast, 1979). Aquesta selectivitat dóna lloc a un ordre de reemplaçament entre els cations, determinat per la seva valència i el grau d'hidratació o radi iònic hidratat. Com major és la valència d'un ió i menor radi iònic hidratat, major és el seu poder de reemplaçament.

En general, com major sigui la capacitat de canvi catiònic, major serà la capacitat del sòl per a fixar elements traça.

### 1.3.7 Carbonats

Els processos de carbonatació i descarbonatació són el resultat de la insolubilitat dels carbonats en contrast amb la solubilitat dels bicarbonats. La translocació de carbonats es troba governada per el balanç entre carbonats (insolubles) i bicarbonats (solubles) d'acord amb l'equació 1.1. Els paràmetres que influencien la reacció i, per tant, el contingut de carbonats al sòl són: la incorporació d'aigua, l'augment del CO<sub>2</sub> dissolt, la disminució del pH i la disminució de la temperatura. Tots ells produeixen una dissolució dels carbonats, de manera que les situacions contràries poden produir una precipitació de carbonats, normalment en forma de calcita.

Equació 1.1:



La concentració de CO<sub>2</sub> al sòl varia en funció de la concentració de CO<sub>2</sub> a l'atmosfera i, sobretot, per l'increment de la concentració de CO<sub>2</sub> per la respiració de les arrels, microorganismes, fauna, etc. Com més CO<sub>2</sub> s'allibera a la solució del sòl, més bicarbonat (soluble) es formarà, el qual pot ser rentat cap a zones més profundes.

Els carbonats tenen com a unitat aniònica fonamental el grup CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, amb un carboni al centre i tres ions oxigen al vèrtex d'un triangle, units amb menys força que en el cas de l'enllaç covalent C-O de l'anhidrid carbònic, la qual cosa explica la fàcil reacció dels carbonats amb els ions àcids.

La presència de carbonats garanteix el manteniment d'alts valors de pH, i, per tant, tenen influència en el comportament dels elements traça. Aquests elements poden coprecipitar amb els carbonats, essent incorporats a la seva estructura o absorbits pels òxids (sobretot de Fe i Mn) que precipitaren sobre els carbonats o altres partícules del sòl. Segons Kabata-Pendias i Pendias (1992) la major afinitat per reacció amb els carbonats s'ha observat pel Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U i Zn. Tot i això una gran varietat d'elements poden substituir el Ca en diferents proporcions a les calcites nodulars, de manera que els carbonats poden ser l'embornal dominant dels elements traça en un sòl particular. Ara bé, els mecanismes més importants de regulació del comportament dels elements traça per part dels carbonats és la variació del pH del sòl.

### **1.3.8 Salinitat**

En el sòl poden trobar-se presents una sèrie de constituents de tipus salí, caracteritzats per la seva gran solubilitat en aigua, com són els clorurs de sodi o de magnesi i, en molta menor proporció, els de calci o de potassi, els sulfats sòdic i magnèsic, principalment; i en alguns casos hi pot haver bicarbonats, carbonats i nitrats. El procés mitjançant el qual s'acumulen sals solubles al sòl s'anomena salinització, i el fet que el sòl tingui aquests constituents, salinitat.

L'augment en la salinitat pot incrementar la mobilització d'elements traça i la seva retenció per dos mecanismes: (i) els cations associats a sals (Na i K) poden reemplaçar els elements que es troben units al complex de canvi i (ii) l'anió clorur és un dels formadors més eficaços de complexos inorgànics solubles amb els elements traça en condicions aquoses tan naturals com antropitzades (Donner, 1978). Els clorurs poden formar complexos solubles estables amb elements traça com Cd, Zn i Hg. D'altra banda, s'ha de tenir en compte que les sals donen normalment pH alcalins, la qual cosa impedeix o atenua la mobilitat dels elements traça.

#### **1.4. FORMES DELS ELEMENTS TRAÇA EN EL SÒL**

Els elements minerals en el sòl es troben en diferents formes químiques, variant la seva incidència sobre la solució del sòl i disponibilitat pels organismes. Es poden distingir les següents fraccions:

- Fracció soluble: els elements es troben com ions lliures o units a anions inorgànics o lligands orgànics constituint complexos solubles.
- Fracció canviable: fixats per forces predominantment electrostàtiques en els llocs carregats negativament de les argiles i altres minerals, a la matèria orgànica o a materials amorfs amb pH baixos i càrrega zero. Aquests elements poden ser desplaçats per altres cations bàsics presents en la solució del sòl.
- Fracció adsorbida específicament: es fixen de forma relativament forta mitjançant unions a les que predomina l'enllaç covalent sobre l'iónic, així l'energia d'activació és major i, per tant, la velocitat de canvi és més lenta que en el cas anterior.

L'adsorció específica implica la unió directa entre la molècula i el grup funcional, sense cap interposició, de manera que el complex es denomina d'esfera interna. En canvi, quan la unió entre la molècula i el grup funcional es produeix mitjançant la unió amb una molècula de dissolvent interposada, el complex es denomina d'esfera externa (adsorció no específica). Els oxihidroxids de Fe, Al i Mn són els principals components del sòl a les reaccions d'adsorció específica.

La força de retenció de cations adsorbits específicament pot incrementar per difusió dels cations dins el cos d'un precipitat o per redistribucions locals dels ions a l'estructura, de manera que incrementa la seva cristal·linitat. A la cristal·lització d'un precipitat amorf es poden excloure cations estranys que estaven closos, concentrant-se a les zones més externes, encara amorfes.

La concentració d'elements traça també condiona l'adsorció per la superfície reactiva del sòl. A concentracions baixes, els elements traça tendeixen a ser adsorbits en posicions d'adsorció específica, no sent canviables pels cations majoritaris. Quan les concentracions incrementen, els elements traça s'uneixen a les posicions de canvi, així que podran ser desplaçats per altres cations, per tant incrementa la seva mobilitat i disponibilitat potencial al sòl (McLean i Bledsoe, 1992).

- Fracció fixada a materials orgànics insolubles: cations complexats o quelats per materials orgànics de síntesi recent o residus del metabolisme microbià.

Part d'aquesta matèria orgànica pot ser intrínsecament insoluble i l'altra pot haver-se insolubilitzat per floculació o precipitació per cations complexos (principalment Fe i Al),



però també per cations bàsics com el Ca o per elements traça com el Cu. Així, hi poden haver col·loides orgànics estretament associats a òxids de Fe o Al que poden ser dispersats per la substitució del Fe i Al per ions com el Na o el K. La matèria orgànica dispersada pot immobilitzar altres cations metàl·lics per adsorció (grups funcionals més actius: carboxil, carbonil, amin, imidazole, OH fenòlics, OH alcohol·lics i sulfhídrics; Sposito, 1989)

- Fracció fixada o closa en òxids de Fe, Al o Mn: aquests òxids contenen elements traça coprecipitats com elements menors mentre l'òxid es trobi en estat amorf.

En principi els òxids adsorbeixen els elements traça en forma intercanviable, per després anar incrementant la fortalesa de l'enllaç així com incrementa la participació covalent al mateix. La seva capacitat d'adsorció depèn del seu pH i la seva cristal·linitat. Els cations fixats poden arribar a ser closos a l'estructura cristal·lina o bé ser expulsats a capes amorfes.

- Fracció formada per nous precipitats: generalment contenen més d'un element traça i amb freqüència formes cristal·lines mixtes o mesclades de cristalls amb les corresponents sals dels elements principals (normalment Ca o Fe). Una menor quantitat de cations metàl·lics poden ser incorporats als nous precipitats dels composts de Ca, Mg, Fe o Al, o ser adsorbits a les formes amorfes d'aquests precipitats. Per tant, els elements traça poden ser canviats o passar a altres llocs específics d'adsorció quan les superfícies cristal·litzin.

En definitiva, en funció de com es trobi retingut l'element traça al sòl, condicionarà la seva disponibilitat relativa i, en conseqüència, la seva incorporació als organismes (Taula 1.9).

**Taula 1.9:** Disponibilitat relativa dels elements traça retinguts al sòl per les plantes (Sierra, 2005).

Forma de retenció en el sòl	Disponibilitat relativa
Ions en la solució del sòl	Fàcilment disponibles.
Ions en el complex de canvi	Relativament disponibles, ja que per la seva mida petita i alta càrrega queden fortament adsorbits.
Elements quelats per composts orgànics	Menys disponibles.
Elements precipitats o coprecipitats	Disponibles si es dóna alguna alteració química.
Elements incorporats a la matriu biològica	Disponibles després de la descomposició.
Elements en l'estructura mineral	Disponibles només després de la meteorització.

## 1.5. NIVELLS DE FONTS I NIVELLS DE REFERÈNCIA

Existeixen tres termes que s'utilitzen freqüentment quan es parla d'elements traça, aquests són nivell de fons, nivell estàndard (o de base) i nivell de referència o valor llindar.

### 1.5.1. Nivells de fons

Una recerca bibliogràfica sobre el terme *nivell de fons* condueix a una infinitat de cites, tot i que no hi ha una definició clara o consensuada sobre ell, de manera que s'usa de manera imprecisa fins al punt de que sovint s'empra en el sentit de valor llindar.

Reimann i Garrett (2005) fan una recerca i comparació de diferents definicions. En el seu origen el terme *background* geoquímic s'empra en la investigació geoquímica i és equivalent a l'absència de anormalitat: el terme va ser proposat per geoquímics d'exploració per tal de diferenciar entre la concentració d'un element (o compost) a la matriu d'una roca desproveïda d'enriquiments i les parts d'aquella roca que mostren anomalies positives. A més, Hawkes i Webb (1962) conclouen que és més realista veure el *background* com un rang en lloc de com un valor absolut.

Més tard el concepte va evolucionar i es va definir com la concentració natural d'un element a un sòl que no ha estat alterat per l'activitat humana (Kabata-Pendias i Pendias, 1992; Chen *et al.*, 1999), també conegut com a nivell de fons geoquímic natural. Ara bé, segons Reimann i Garrett (2005) hi ha proves de diferents capes de gel i glaciers, que petites quantitats d'elements s'han transportat a escala intercontinental a regions remotes i s'han depositat com a resultat d'haver estat alliberades a l'atmosfera a causa de l'activitat humana, de la mateixa manera que també ho fan grans masses de materials naturals a partir d'erupcions volcàniques o pols de tempestes desèrtiques, de manera que ambdós fenòmens alteraran el nivell de fons natural al lloc on el material és depositat, independentment si la font és antropogènica o si és natural. Per aquesta raó molts autors rebutgen l'ús de valor de fons, el qual reserven a la concentració natural del sòl, i utilitzen el terme *geochemical baseline*. Ara bé, Reimann i Garret (2005) comenten que aquests fenòmens formen part de l'evolució natural de la Terra, del cicle biogeoquímic, i que a una zona distant de fonts antropogèniques, les deposicions que es puguin produir a una superfície són tan petites que no emmascaren la variació present per causa de processos naturals biogeoquímics. En la mateixa línia, Porta *et al.* (2003) es refereixen al fons geoquímic com la concentració d'un element a un determinat medi, en absència de qualsevol aportació externa específica de l'activitat humana i esmenten que és el resultat de l'herència de la roca mare, el cicle biogeoquímic a sòls i plantes, transferències edàfiques verticals, transferències edàfiques laterals i partícules de pols i aerosols d'origen llunyà. Sierra *et al.* (2007) comparteixen aquesta idea de fons

geoquímic (diferenciant-lo del fons geoquímic natural) i el defineixen com el nivell d'elements traça a sòls que no es troba sota la influència dels humans, i el consideren la suma del *background* geoquímic i una petita quantitat de contaminació difusa, referenciant a Darnley (1997), Tack *et al.* (1997) i Salminen i Gregorauskiene (2000), tot i que el fan equivaldre al terme *geochemical baseline* en anglès.

Reimann i Garret (2005) esmenten que de vegades s'utilitza el terme nivell de fons ambiental (*ambiental background* en anglès) per descriure el nivell de fons natural enormement pertorbat i que ja no és pur. Ara bé, aquest terme també és apropiat per a un nivell de fons local modificat a una àrea propera a l'activitat humana. Respecte aquest terme comenten que tot i això, pot ser caldria seguir utilitzant el terme nivell de fons natural sempre i quan es puguin distingir processos naturals, mentre que si aquests processos es passen a ser ocultats ja s'ha d'utilitzar el terme nivell de fons ambiental.

El terme de nivell de fons en els seus orígens es referia a les roques però després es va extrapolar als sòls. Ara bé, com discuteixen Matschullat *et al.* (2000) encara no hi ha un concepte clar sobre el que és el nivell de fons, i abans de fer-se és important tenir en compte la diferència clara que existeix entre el nivell de fons per una litologia i el d'un sòl.

### **1.5.2. Nivells estàndard**

Agafant com a base l'existència de diferents conceptes de *background* hi ha autors que afirmen que és millor treballar amb els *nivells estàndard* (*Baseline concentrations* en anglès). Segons Boluda (1988) el nivell estàndard s'usa per expressar el rang esperat de concentracions d'un element al voltant d'una mitjana a una mostra l'ambient de la qual no ha estat alterat per l'home. En aquest sentit es defineix com el 95% del rang esperat de la concentració del nivell de fons (Gough *et al.*, 1994; Dudka *et al.*, 1995; Gil *et al.*, 2007). Salminen i Gregorauskiene (2000) defineixen aquest terme com l'actual contingut d'un element en un medi superficial en un punt determinat del temps i Tack *et al.* (1997) afegeixen que en aquest es considera l'aportació difusa d'aquests elements al sòl.

Reimann i Garrett (2005) consideren que aquest concepte pot induir a confusions ja que dona la impressió que es tracta d'un sol valor, quan en realitat existeix un rang de valors que caracteritzen una àrea o regió i que reflecteixen l'heterogeneïtat del medi. Desaules (2012) també el considera un terme conflictiu i recomana evitar-lo.

### **1.5.3. Valors de referència**

El valor de referència o valor llindar (*threshold value* en anglès) és el màxim valor admissible d'un element pels sòls no contaminats, és a dir, que fan referència a la concentració d'elements traça per sobre les quals es pot afirmar que el sòl presenta una

alteració dels continguts normals d'aquests elements. D'aquesta manera es calculen com el límit superior de la població de fons.

Crida l'atenció que hi ha autors que tot i que contempen que els nivells de fons no es poden obtenir perquè és impossible trobar ecosistemes lliures de l'acció de l'home, després a l'hora de realitzar estudis sobre nivells de referència d'elements traça facin referència als nivells de fons en lloc de als nivells estàndard i altres que, tot i definir el terme nivell estàndard com altres autors, després el calculen i tracten com si fos un valor de referència. Això és una mostra de l'arbitrarietat d'aquests conceptes. Sobre el que sí que pareix que hi ha un consens és que no té sentit utilitzar nivells de fons globals per contestar preguntes regionals, o encara més difícil, problemes locals (Matschullat *et al.*, 2000; Díez *et al.*, 2009; Bini *et al.*, 2011).

Tenint en compte que encara no hi ha un concepte clar sobre el que és el nivell de fons (Matschullat *et al.*, 2000), mentre aquest no existeixi hi haurà infinites definicions en funció de les preferències de l'autor. En la nostra opinió, el que és realment important és distingir entre mostres de sòls no contaminades i contaminades. Per tant, en aquesta investigació s'anomenarà a la població no contaminada població de fons (encara que la població de fons pugui tenir traces de contaminació difusa) i es parlarà per tant de nivells de fons i nivells de referència (Taula 1.10).

**Taula 1.10:** Definició de valors de fons, valors estàndard i valors de referència que s'utilitzaran en aquest treball.

Concepte	Definició
Valors de fons	Rang de concentració d'un element al sòl que no es troba sota la influència dels humans, incloent una petita quantitat de contaminació difusa, la qual no emmascara la variació present a causa dels processos biogeoquímics naturals.
Valors estàndard	Rang esperat de concentracions d'un element al voltant d'una mitjana a una mostra agafada d'un ambient no alterat per l'home. Tot i que el concepte en general és clar després el càlcul d'aquest valor és molt confós, per això no el tractarem en aquest estudi.
Valors de referència	Màxim valor admissible d'un element pels sòls no contaminats, és a dir, que fan referència a la concentració d'elements traça per sobre les quals es pot suposar que el sòl presenta una alteració dels continguts normals d'aquests elements.

## 1.6. MÈTODES PER A L'ESTIMACIÓ DE LA POBLACIÓ DE FONTS

Existeix una gran heterogeneïtat de les metodologies utilitzades per a l'estimació de la població de fons. A grans trets, es poden diferenciar dos tipus de mètodes, els geoquímics i els estadístics, dels quals Matschullat *et al.* (2000) i Desaules (2012) en fan una recopilació.

Els mètodes geoquímics solen determinar el nivell de fons com un valor fix (mitjana o mediana) i tenen com a avantatge que no es necessita conèixer la distribució de la població. Ara bé, segons Matschullat *et al.* (2000) el gran inconvenient és que aquest tipus de determinació necessita coneixement expert sobre el comportament geoquímic dels elements estudiats baix les condicions ambientals actuals, incloent les paleoambientals. Per aquesta mateixa raó, els resultats dependran molt dels criteris establerts per l'investigador. Malgrat això Desaules (2012) els prefereix perquè són més realistes. Exemples d'aquests mètodes són: relacions geoquímiques, extraccions seqüencials, factor d'enriquiment, balanços del perfil del sòl, mapatge geoquímic i valors de referència normatius.

Els mètodes estadístics es basen en la detecció i eliminació d'anomalies positives que es podria dir que interfereixen la distribució normal de les dades. Aquestes desviacions es poden interpretar com influències antropogèniques que se solapen amb la distribució de les dades naturals a través de desviacions enriquides. Molts dels tests estadístics només serveixen per eliminar aquests valors discordants i obtenir així la població no distorsionada antropogènicament i poder després calcular els estadístics descriptius necessaris d'aquesta, en concret, rangs de concentració (per exemple, el rang normal d'una mostra es defineix com la mitjana $\pm$ 2Ds, que significa que el 95% de les mostres entra dins aquest rang) o valors superiors (valor lliandar; per exemple, mitjana+2Ds, que significa que el 97,5% de les mostres es troben per davall aquest valor), els quals inclouen suficient informació sobre la dispersió natural del nivell de fons.

Hi ha gran quantitat de mètodes estadístics per a la determinació dels nivells de fons d'una població.

### *Rang normal d'una mostra*

Un mètode molt utilitzat per calcular el valor lliandar que separa la població de fons de les dades anòmales, en el cas de no presentar anomalies òbvies, és la mitjana més dos cops la desviació estàndard (Hawkes i Webb, 1962). D'aquest deriva un altre mètode (rang normal d'una mostra), el qual permet realitzar el càlcul en cas de presentar anomalies però s'han de descartar prèviament. Hindel i Fleige (1991) defineixen el percentil 97,5 de les mostres no influenciades antropològicament com el límit superior

de la població. Aquest mètode precisa una prèvia distinció entre mostres contaminades i no contaminades, però el mètode no defineix cap criteri per fer-ho. La definició de la població de fons com el *rang normal d'una mostra* (mitjana $\pm$ Ds) requereix l'assumpció de normalitat. Ara bé, aquest és un mètode desaconsellat per Reimann *et al.* (2005), Reimann i Garret (2005) i Desaulés (2012), ja que dóna estimacions arbitràries. Segons aquests autors és un mètode que s'utilitzava per identificar aproximadament el 2,5% de les dades a cada extrem quan les estadístiques es feien amb llapis i paper, però no té sentit seguir utilitzant-se en una època a la qual es disposa de potents eines de càlcul com són els programes informàtics.

### *Estimadors robusts*

Com a alternativa al mètode anterior, altres autors proposen l'ús d'estimadors més robusts com la mediana i la desviació absoluta de la mediana o l'ús de diagrames de caixa per la identificació de valors extrems (Tukey, 1977). Reimann *et al.* (2005) realitzen una comparació del mètode clàssic de mitjana  $\pm$  2Ds, el de la mediana  $\pm$  2DAM i el diagrama de caixes. Conclouen que el diagrama de caixes és el que dóna més informació si el nombre real de valors discordants es troba per davall del 10% i quan la proporció de discordants es troba entre el 15% i el 50% el procés de càlcul adequat és mitjançant la mediana  $\pm$  2DAM.

### *En funció de la distribució*

Hi ha autors que combinen diferents metodologies en funció de la distribució de la població, així, per elements amb distribució normal utilitzen la mitjana aritmètica, per elements amb una distribució log-normal utilitzen la mitjana geomètrica i per elements amb distribució no normal utilitzen la mediana (Holmgren *et al.*, 1993; Dudka *et al.*, 1996; Esser, 1996; Ma i Rao, 1997; Ma *et al.*, 1997; Micó, 2005; Peris, 2006).

### *Percentils*

De vegades s'utilitzen els percentils 90 (p.ex. LABO, 2004; Utermann *et al.*, 2006), 95, 98 o 99 com a llindar superior de la població de fons, però Desaulés (2012) considera que són mètodes arbitraris i només recomanats per realitzar una revisió provisional de les dades.

### *Anàlisi modal*

L'objectiu d'aquest mètode està per Graf i Henning (1952) és la separació de funcions de distribució multi-modal en vàries distribucions normals. Per obtenir el nivell de fons

s'escull la distribució normal resultant amb el menor valor de la mitjana. Llavors, el nivell de fons es deriva del límit superior de l'interval de confiança del 95% de la mitjana d'aquesta distribució.

#### *Test de valors discordants 4Ds*

Aquest mètode es pot utilitzar assumint una distribució normal de les mostres i si  $10 < n < 1000$ , llavors es pot interpretar un valor individual com un valor discordant si s'allunya de la mitjana més de quatre vegades la desviació estàndard (4Ds). S'eliminen els valors discordants (per exemple, amb les corbes de freqüències acumulades) de la sèrie de dades i es calcula la mitjana i la desviació estàndard del conjunt de dades resultant. La mitjana  $\pm$  4Ds es pot interpretar com el rang normal de les dades.

#### *Tècnica interactiva 2Ds*

És comparable amb el mètode anterior, però més radical i matemàticament menys robust. Aquest mètode intenta definir el nivell de fons aproximant-se al rang normal (Erhardt *et al.*, 1998) construint una distribució aproximadament normal al voltant del valor modal del rang original de dades. Es calculen la mitjana i la desviació estàndard de la sèrie original de dades. S'eliminen tots els valors més enllà de l'interval mitjana  $\pm 2\sigma$  i es repeteix el procés fins que tots els valors que quedin es trobin dins el rang. La mitjana  $\pm 2Ds$  calculat del subgrup resultant es considera que reflecteix el nivell de fons geogènic.

#### *Anàlisi de regressió*

Altres autors (p.ex. Redon *et al.*, 2013; Tack *et al.*, 1997) calculen els nivells de fons en base a les característiques fisicoquímiques dels sòls utilitzant l'anàlisi de regressió. L'anàlisi de regressió és una tècnica usada per Bauer *et al.* (1992) i Bauer i Bor (1993, 1995), mitjançant la qual les concentracions s'han d'ajustar amb un o varis elements que no es veuen influenciats per activitats antropogèniques. Això es fa amb la regressió lineal, de manera que el nivell de fons es pot calcular per cada mostra a partir de la corresponent equació. Les mostres que es trobin més enllà de l'interval de confiança (95%) seran etiquetades com influenciades antropogènicament.

Altres mètodes són àmpliament acceptats perquè permeten establir els nivells de fons sense eliminar valors anòmals: funció de la distribució calculada i gràfics de freqüència relativa acumulada.

### *Funció de la distribució calculada*

Segons la teoria de la funció de distribució calculada (Matschullat *et al.*, 2000), les influències antropogèniques tendeixen a produir enriquiments a compartiments individuals o parts dels sistemes naturals, per tant, la funció de distribució es distorsionarà lateralment cap als majors valors (forma de biaix). Des del valor mínim fins a la mediana, la sèrie de dades hauria de representar amb més probabilitat processos naturals i, per tant, el nivell de fons natural (=sèrie de dades reduïda). Baix aquesta premissa, es pot construir una funció de distribució “natural” no influenciada antropogènicament. Per fer això, cada valor individual de la sèrie de dades reduïda és contrastada amb la mediana original afegint-li la distància des del valor individual a la mediana per obtenir un nou valor major que la mediana (=funció de distribució calculada).

### *Gràfics de freqüència relativa acumulada*

Vistelius (1960) va suggerir que el simple estudi de distribució en gràfics donaria una visió més important que moltes tècniques estadístiques avançades. El mètode a partir de corbes o gràfics de freqüències relatives acumulades, també anomenats gràfics de probabilitat, es va desenvolupar per detectar anomalies mineralògiques positives en estudis de prospecció (Lepeltier, 1969; Sinclair, 1974), però posteriorment s’ha utilitzat també en l’estudi d’elements traça a sòls (Davies, 1983; Davies i Wixson, 1985; Ansorena *et al.*, 1995; Tobías *et al.*, 1997a i b; Bech *et al.*, 2001; Papastergios *et al.*, 2011). Consisteix en representar la concentració de l’element enfront la freqüència acumulada. En aquests diagrames les diferents poblacions se separen mitjançant punts d’inflexió, per tant el punt d’inflexió serà el valor de referència per la població contaminada. La població de fons es determina per la mitjana  $\pm nDs$  de la població no contaminada. L’establiment d’aquests punts d’inflexió a simple vista és una dada subjectiva, i pot conduir a un posicionament erroni d’aquest punt i, per tant, a errors en l’establiment de la població de fons (Keller i Desaules, 2001).

En els darrers anys, són molts els autors que prefereixen el mètode de l’estimació del punt d’inflexió que separa la població de fons de les poblacions anòmales pel càlcul de la població de fons o la població de referència (Tobías *et al.*, 1997a i b; Micó, 2005; Peris, 2006; Sierra *et al.*, 2007). Aquest mètode és fàcil d’utilitzar, reproduïble i dona una idea general de l’àrea d’estudi sense tractaments estadístics complexos (Sierra *et al.*, 2007). Reimann *et al.* (2005) conclouen que el diagrama de caixes és el millor mètode per fer una classificació preliminar de les dades i després és necessària la inspecció gràfica de la distribució empírica de les dades mitjançant un gràfic de probabilitat acumulada abans de poder establir un nivell de fons o un nivell llindar.



## **1.7. PROTECCIÓ DELS SÒLS A EUROPA ENFRONT LA CONTAMINACIÓ**

La contaminació del sòl, tant local com difusa, és una de les grans amenaces reconegudes pel grup de treball que ha elaborat l'informe de la Comissió Europea sobre l'Aplicació de l'Estratègia Temàtica per a la Protecció del Sòl (COM 2012, 46).

Malgrat la importància del sòl per a la nostra societat, no hi ha una legislació de la UE dirigida específicament a la protecció del sòl, a diferència de l'aire i de l'aigua. El Registre Europeu d'Emissions i Transferències de Contaminants en pot ésser un indicador: l'any 2009 només 144 instal·lacions notificaren emissions de contaminants al sòl, mentre que les instal·lacions que notificaren emissions a l'aigua i a l'aire foren 3.000 i 11.000, respectivament (COM 2012, 46). La proposta de Directiva del Parlament Europeu i del Consell per la qual s'estableix un marc per a la protecció del sòl i es modifica la Directiva 2004/35/CE (COM 2006, 232) oferiria els instruments per a l'aplicació de mesures per a la protecció del sòl, però segueix sense ésser ratificada per tots els estats membres.

És important distingir entre la contaminació local del sòl (el resultat d'intenses activitats industrials o eliminació de residus) i la contaminació difusa del sòl que cobreix grans àrees (es produeix quan l'emissió, la transformació i la dilució de contaminants es dona en un altre medi abans d'ésser transferits al sòl). És difícil quantificar l'abast real de la contaminació local del sòl, ja que la immensa majoria dels Estats membres no tenen inventaris exhaustius i hi ha una manca de legislació de la UE que obligui als estats membres a identificar els llocs contaminats (la Directiva sobre la gestió dels residus d'indústries extractives és una excepció (EC, 2006)). El 2006, l'Agència Europea de Medi Ambient va calcular que a la UE hi havia un total de tres milions de llocs potencialment contaminats, 250.000 dels quals ho estaven efectivament.

Les principals causes de la contaminació són les activitats industrials o comercials passades i presents i l'eliminació i tractament de residus (encara que aquestes categories varien àmpliament a tot Europa), essent els contaminants més comuns els elements traça i l'oli mineral. Les dades sobre la contaminació difusa a tot Europa són encara més limitades que les de la contaminació local, ja que no hi ha requisits harmonitzats per recopilar informació. Si les tendències actuals es mantenen i no hi ha canvis en la legislació, s'espera que augmentin en un 50% el nombre de llocs contaminats al 2025 (EEA, 2007). En els últims anys, al voltant de 80.000 llocs ja han estat tractats, mentre que moltes plantes industrials han intentat canviar els seus processos de producció per generar menys residus. A més, la majoria dels països tenen legislació per al control de les deixalles industrials i prevenir accidents. En teoria, això hauria de limitar la introducció de contaminants en el medi ambient, ara bé, esdeveniments lamentables com el col·lapse d'una presa a la planta d'alúmina d'Ajka a Hongria l'octubre de 2010 o la ruptura de la balsa de la mina d'Aznalcóllar que va

ocasionar un abocament de residus tòxics a l'entorn del Parc Nacional de Doñana l'any 1998, mostren la vulnerabilitat del sòl a llocs exposats a contaminants potencials.

Encara que no hi ha una base jurídica de la UE específica per a la protecció del sòl, en aplicació de la Política de Cohesió s'assignaren, per al període 2007-2013, al voltant de 3.100 milions d'euros a mesures de rehabilitació d'emplaçaments industrials i terrenys contaminats, d'un total de aproximadament 49.600 milions d'euros d'inversions previstes de la UE en el marc del tema Medi Ambient (SEC 2010, 360). La Comissió també va proposar que els Fons de Cohesió i el Fons Europeu de Desenvolupament Regional seguissin finançant la rehabilitació de zones industrials abandonades en el període de programació 2014-2020 (COM 2011, 612; COM 2011, 614). A més, les estratègies macroregionals de la UE inclouen una sèrie d'accions específiques per a la protecció del sòl (en particular sobre residus sòlids).

D'altra banda, els Estats membres poden concedir ajudes estatals a activitats de rehabilitació de sòls d'acord amb les directrius vigents sobre ajuts estatals a favor del medi ambient (DO C 82 de 2008.04.01). Ara bé, aquest tipus d'ajudes només es poden atorgar si es respecta totalment el principi que qui contamina paga, és a dir, que si es desconeix l'autor de la contaminació o si no es pot obligar el contaminador a córrer amb el cost de la rehabilitació, l'administració és la subsidiària.

### *Situació legislativa a Espanya*

Les actuacions en matèria de sòls contaminats a Espanya comencen amb el Pla Nacional de Recuperació de sòls contaminats 1995-2005 (BOE nº 114, 13 de maig de 1995), que té com a missió articular mesures de finançament per tal d'adoptar mesures de descontaminació necessàries a determinats emplaçaments. Abans d'això existien normatives referents a la protecció del sòl, principalment extrapolades de directives europees, com el Reial Decret 1310/1990 pel qual es regula la utilització de llots de depuradora en el sector agrari (BOE nº 262, 29 d'octubre de 1990).

La Llei 16/2002 (BOE nº 157, 2 de juliol de 2002), de Prevenció i control integrats de la contaminació, transposa la directiva 96/61/CE. Incideix en el procediment d'autorització de les activitats industrials, de manera que obliga als titulars d'instal·lacions a prendre les mesures adequades per prevenir la contaminació, així com acreditar la qualitat del sòl.

El Reial Decret 9/2005 (BOE nº 15, 18 de gener de 2005) estableix un llistat d'activitats industrials potencialment contaminants del sòl i un altre llistat de substàncies potencialment contaminants del sòl i els seus nivells genèrics de referència per la protecció de la salut humana i dels ecosistemes. En el cas d'elements traça indica que

serà cada comunitat autònoma la que ha d'establir aquests nivells genèrics de referència.

La Llei 26/2007 (BOE nº 255, 24 d'octubre de 2007), de Responsabilitat Mediambiental transposa la Directiva 2004/35/CE, del 21 d'abril, de Responsabilitat Mediambiental en relació amb la prevenció i reparació de danys mediambientals. La contaminació del sòl és un dels danys inclosos en l'àmbit de la Llei i, en el seu annex II, assenyala els criteris que han de seguir-se en la reparació de terrenys contaminats.

La Llei 22/2011 (BOE nº 181, 29 de juliol de 2011), de residus i sòls contaminats (que deroga la Llei 10/98, de 21 d'abril, de Residus i que transposava la Directiva 75/442/CEE, del Consell de 15 de juliol modificada per la Directiva 91/156/CEE, del Consell del 18 de març relativa a residus) té com a objecte regular la gestió dels residus impulsant mesures que previnguin la seva generació i mitiguin els impactes adversos sobre la salut humana i el medi ambient associats a la seva generació i gestió, millorant l'eficiència en l'ús dels recursos. Així mateix, té com objecte regular el règim jurídic dels sòls contaminats. Aquesta llei, als articles 34 i 35 atribueix a les Comunitats Autònomes la competència per declarar, delimitar i elaborar un inventari de sòls contaminats.

Complint amb les obligacions derivades de la Llei 10/98, les diferents comunitats autònomes han elaborat un inventari de sòls potencialment contaminats als seus respectius territoris, tot i que el desenvolupament de la normativa relacionada amb sòls contaminats és molt diferent entre unes comunitats i unes altres.

Segons el Reial Decret 9/2005 les comunitats autònomes han d'establir els nivells genèrics de referència pels seus territoris. Diferents comunitats autònomes han realitzat estudis per la determinació dels nivells de fons i valors de referència d'elements traça a escala regional: País Basc (IHOBE, 1994 i 1998a, b i c), Galícia (Xunta de Galícia, 1996; Macías i Calvo de Anta, 2009), Catalunya (Junta de Residus, 1998), Andalusia (CMAJA, 2003), Castella i Lleó (Junta de Castilla y León, 1999), Madrid (De Miguel *et al.*, 2002), Comunitat Valenciana (Micó, 2005; Peris, 2006), La Rioja, Múrcia (Martínez-Sánchez i Pérez-Sirvent, 2008) i Aragó. Astúries i Cantabria estan en procés de realització, però encara n'hi ha que no han realitzat cap pas per complir aquest requeriment de la normativa, com és el cas de Balears.

## **1.8. MACROELEMENTS ESTUDIATS**

### **1.8.1. Calci**

A les roques sedimentaries d'origen aquàtic els carbonats de calci constitueixen l'element més característic. El calci es presenta com a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) i dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] com a formes més habituals. El guix ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) és una altra forma que pot ésser localment abundant. També, a l'igual que el K, Na o Mg forma part d'alguns silicats (Taula 1.11). A més, a gairebé tots els sòls neutres o només lleugerament àcids, el  $\text{Ca}^{2+}$  ocupa la major part de les posicions de canvi de les argiles i dels col·loides húmics (Taula 1.12). En les regions humides, el Ca és lixiviat podent generar un dèficit d'aquest element. De fet, l'encalcinada dels sòls és una pràctica comuna a règims hídrics percolants. Així i tot, bona part dels sòls tenen la quantitat de Ca suficient per satisfer la demanda dels cultius.

El calci és un element essencial per al creixement dels meristemes i, especialment, per l'adequat creixement i funcionament dels àpex radiculars. Juga un paper clau en el manteniment de la integritat de les membranes, protegint-les d'esqueixos. Protegeix els sistemes radiculars enfront els desequilibris iònics, baixos nivells de pH i toxicitat d'alguns elements, com l'Al. El calci juga, també, un paper fonamental en la fisiologia cel·lular dels vegetals moderant activitats enzimàtiques.

### **1.8.2. Magnesi**

El Mg és un component abundant a l'escorça terrestre, presentant una concentració molar similar al calci si bé, en massa ocupa la setena posició entre els elements més abundants (Taula 1.3). Forma part de nombrosos minerals entre els que destaca la dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], la magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ; mineral poc abundant) i alguns olivins (p.ex.  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). En els fil·losilicats és habitual formant part de làmines trioctaèdriques (p.ex. biotites, talc i argiles trioctaèdriques) (Taula 1.11). És lixiviat, com el Ca, als sòls de les regions humides. També s'allibera a partir de la meteorització dels silicats.

El magnesi és un component específic de la clorofil·la (porfirina magnèsica) i juga un paper essencial en nombroses reaccions enzimàtiques. Presenta una gran importància en les transferències d'energia, ja que realitza la funció de cofactor de la major part d'enzims que intervenen en la fosforilació.

### **1.8.3. Alumini**

L'Al és el tercer element més abundant a l'escorça terrestre (Taula 1.3). Per la meteorització de les roques es formen hidròxids d'Al, els quals passen a ser els compo-

**Taula 1.1.1:** Contingut elemental de minerals comuns en els sòls. Els valors, expressats en g kg<sup>-1</sup>, s'han calculat a partir de les fórmules empíriques corresponents. Elaborat a partir de diferents fonts.

Mineral	Fórmula empírica	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	C	O	H
Calcita	Ca(CO <sub>3</sub> )	-	-	-	400	-	-	-	120	480	-
Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	217	130	-	-	130	522	-
Goethita	FeO(OH)	-	-	629	-	-	-	-	-	360	11,2
Hematites	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	700	-	-	-	-	-	300	-
Quars	SiO <sub>2</sub>	467	-	-	-	-	-	-	-	533	-
Gibbsita	Al(OH) <sub>3</sub>	-	346	-	-	-	-	-	-	615	38,5
Amfíbol (Hornblenda)	Ca <sub>2</sub> Mg <sub>4</sub> Al <sub>0,75</sub> Fe <sub>0,25</sub> (Si <sub>7</sub> AlO <sub>22</sub> )(OH) <sub>2</sub>	239	58	17	98	117	-	-	-	469	2,4
Piroxè (Augita)	Ca <sub>0,9</sub> Na <sub>0,1</sub> Mg <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,2</sub> Al <sub>0,4</sub> Ti <sub>0,1</sub> Si <sub>1,9</sub> O <sub>6</sub>	226	46	47	153	92	9,8	-	-	407	-
Feldespat potàssic	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	302	97	-	-	-	-	140	-	460	-
Plagiòclasi	Na <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>8</sub>	311	100	-	74	-	42,5	-	-	473	-
Oliví	Mg <sub>1,6</sub> Fe <sub>0,4</sub> (SiO <sub>4</sub> )	183	-	147	-	251	-	-	-	419	-
<b>Fil·losilicats 1:1 (dioctaèdrics):</b>											
Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	217	209	-	-	-	-	-	-	558	15,5
<b>Fil·losilicats 2:1 (dioctaèdrics):</b>											
Pirofil·lita	Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	311	150	-	-	-	-	-	-	533	5,6
Moscovita	Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> K	211	204	-	-	-	-	98	-	482	5,0
Il·lita	K <sub>0,6</sub> (H <sub>3</sub> O) <sub>0,4</sub> Al <sub>1,3</sub> Mg <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,1</sub> Si <sub>3,5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O)	252	90	14	-	19	-	60,2	-	551	13,4
Montmorillonita	Na <sub>0,2</sub> Ca <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub>	204	98	-	7	-	8,4	-	-	642	40,1
<b>Fil·losilicats 2:1 (trioctaèdrics):</b>											
Talc	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	296	-	-	-	190	-	-	-	508	5,3
Biotita (Mica ferrosa)	KMg <sub>2,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>1,75</sub> F <sub>0,25</sub>	194	62	65	-	139	-	90,2	-	435	4,0
Vermiculita	Mg <sub>1,8</sub> Fe <sub>0,9</sub> Al <sub>4,3</sub> SiO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	55,6	230	100	-	86	-	-	-	508	19,9
<b>Fil·losilicats 2:1:1 (trioctaèdrics):</b>											
Clorita (Clinoclor)	Mg <sub>3,75</sub> Fe <sub>1,25</sub> Si <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	141	91	118	-	152	-	-	-	485	13,5

**Taula 1.12:** Contingut orientatiu de les formes intercanviables de Ca, Mg, K i Na adsorbides en el complex de canvi. Els valors, expressats en g kg<sup>-1</sup> de terra fina, s'han calculat a partir de percentatges de saturació i valors de CIC típics.

	% Saturació	Rang orientatiu CIC 100 - 300 mmol(+) kg <sup>-1</sup>
Ca <sup>++</sup>	60-85	1,20-5,10
Mg <sup>++</sup>	7 a 15	0,08-0,54
K <sup>+</sup>	2 a 5	0,08-0,59
Na <sup>+</sup>	1 a 3	0,02-0,21

nents estructurals dels minerals d'argila, juntament amb el silici (Taula 1.11). En general la solubilitat dels hidròxids d'Al és baixa, especialment al rang de pH entre 5 i 8, i la solubilitat disminueix amb el temps. Ara bé, els hidròxids d'Al recentment precipitats i les espècies col·loïdals tenen capacitat d'adsorció d'anions i l'habilitat de floccular partícules negatives.

L'Al no és un element essencial per les plantes, però baixes concentracions poden tenir un efecte beneficiós estimulant el creixement. Tots els danys o toxicitats sovint s'associen a plantes que creixen a medis àcids. Els mecanismes fisiològics de la toxicitat de l'Al pareixen estar relacionats amb la disminució de la captació i transport de nutrients i la descompensació entre cations i anions (Kabata-Pendias, 2011). En general, la captació de cations per les plantes com el P, Ca, Mg, K i N, es veu reduïda per un excés d'Al, afectant també al desenvolupament radicular (Barceló i Poschenrieder, 2002).

#### 1.8.4. Ferro

El Fe és el principal metall que compon el nucli de la Terra fins a un 70% i a l'escorça és el quart element més abundant.

El Fe és un metall amb una densitat de 7,87 g cm<sup>-3</sup> i un pes atòmic de 55,85 g mol<sup>-1</sup>. És un dels elements més abundants de les roques i dels sòls agrícoles. El color del sòl i, en conseqüència, la diferenciació visual dels horitzons del perfil, es relaciona freqüentment amb la forma i composició dels depòsits d'òxids i hidròxids de Fe. El Fe és essencial per la nutrició vegetal i animal i no sol ser un element contaminant en la majoria dels sòls.

El Fe és un dels principals constituents de la litosfera, assolint un 5,6% de la composició d'aquesta (Taula 1.3). Majoritàriament l'origen del Fe és litogènic. El contingut en sòls pot variar entre 10 i 100 g kg<sup>-1</sup> (Knezek i Ellis, 1980).

A més del Fe<sup>3+</sup>, es troben sempre presents a la solució del sòl les formes hidrolitzades Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> i Fe(OH)<sup>2+</sup>. El Fe es troba present al sòl majoritàriament en forma d'òxids i

hidròxids precipitats a pH bàsics. Per tant, les deficiències de Fe solen ser degudes, no a una quantitat insuficient al sòl, sinó a la formació de composts insolubles.

Tot i que el Fe és un element relativament abundant, la captació per part de les plantes de vegades es veu afectada. Una de les propietats del sòl que juga un paper molt important en els problemes de nutrició de Fe és el carbonat càlcic (Loeppert *et al.*, 1994; Tagliavini i Rombolà, 2001). Així un increment de carbonats al sòl produirà una disminució en la captació de Fe per part de les plantes. Ara bé, el contingut total de carbonats no és particularment útil per predir el desenvolupament de clorosi fèrrica. Un indicador més fiable és la fracció fina de  $\text{CaCO}_3$  (calcària activa) ja que és indicadora de la fracció més reactiva i, per tant capaç de produir i mantenir elevats nivells d'ions bicarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) a la solució del sòl (Inskeep i Bloom, 1986), els quals redueixen l'absorció i la mobilitat del Fe a l'interior de la planta (Rutland i Bukovac, 1971).

Altres propietats del sòl que afecten la mobilitat del Fe són el pH, el potencial redox, l'aeració i compactació del sòl i la temperatura.

- A pH bàsics hi ha dificultats per la reducció del Fe i hi ha una baixa disponibilitat de Fe per les plantes. La solubilitat del  $\text{Fe}^{3+}$  disminueix unes 1000 vegades per cada unitat que augmenta el pH. En conseqüència, la solubilitat del precipitat és molt baixa en les condicions normals dels sòls calcaris.
- El potencial redox controla la solubilitat del Fe al sòl ja que tant el  $\text{Fe}^{2+}$  com el  $\text{Fe}^{3+}$  poden existir a la solució del sòl, essent els primers més solubles. A sòls orejats (Eh entre 0,3 i 0,8) i amb pH inferior a 5 la forma estable és el  $\text{Fe}^{2+}$ .
- Una baixa aeració i la compactació del sòl produeixen un desenvolupament pobre de les arrels i per tant també de la seva activitat.
- Una baixa temperatura a la zona de les arrels produeix una limitació de les taxes de captació de Fe.

Existeixen diferents tipus d'estratègies per afavorir la concentració de ferro a la solució del sòl: acidificar el sòl, reduir l'ió fèrric ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a formes més solubles ( $\text{Fe}^{2+}$ ) o incorporar composts que formen complexos estables i solubles amb el ferro. El sulfat de ferro i els quelats sintètics (p.ex. l'EDTA o l'EDDHA) constitueixen recursos habitualment emprats en agricultura.

Cal destacar altres composts quelats, subestimats fins temps recents però que desenvolupen un paper molt important en la disponibilitat del ferro per a microorganismes i vegetals: ferro quelat per sideròfors microbians, ferro quelat per fitosideròfors i ferro complexat amb matèria orgànica (Tagliavini i Rombolà, 2001).

El Fe és un nutrient essencial pels vegetals. L'activitat del Fe es manifesta a nombrosos sistemes enzimàtics, ja sigui com un component estructural dels grups prostètics o com un constituent de la mateixa proteïna. Els grups prostètics més coneguts són les

porfirines que quan es troben lligades a proteïnes específiques, es coneixen amb el nom d'hemoproteïnes. Aquestes inclouen catalases, peroxidases i algunes deshidrogenases, així com els citocroms que actuen, principalment, com transportadors d'electrons a la fotosíntesi i respiració. A més, un citocrom és un dels tres grups prostètics que intervien a la transferència d'electrons a la nitrat-reductasa. La reducció de  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{NH}_4^+$  també depèn del Fe, ja que la nitrit-reductasa conté una hemoproteïna. La leghemoglobina, una altra hemoproteïna, és necessària per la fixació del nitrogen als nòduls de les arrels de les lleguminoses, on regula el subministrament d'oxigen a la nitrogenasa, la qual n'és extremadament sensible. La proteïna no hemínica més important és la ferredoxina, que té un potencial redox negatiu molt alt i actua com un transportador d'electrons a la fotofosforilació, a la reducció fotosintètica del NADP i a la reducció dels nitrits.

#### **1.8.5. Potassi**

El contingut de K a les roques és molt variable, essent un constituent destacat dels feldspats potàssics, la moscovita i la biotita (Taula 1.11), minerals molt comuns. Entre els minerals d'argila, les il·lites (argiles micàcies) són un reservori destacat d'aquest element, que es troba fixat entre les làmines d'aquest mineral. Els sòls minerals tenen continguts que se situen dins el rang entre 0,4 i 30 g K /kg. Els continguts de la capa llaurable (0,2 m superiors) pot variar entre 3 i 100 t/ha. D'aquest K total, entorn al 98% està immobilitzat formant part dels minerals i entorn al 2% restant es troba en forma intercanviable o a la solució del sòl (Sparks, 1987).

El potassi intervé en diferents processos bioquímics i fisiològics, entre ells, la síntesi de proteïnes. A més, les plantes l'utilitzen per a neutralitzar altres anions i grups d'àcids de macromolècules orgàniques, activar molts enzims i mantenir la pressió osmòtica dels suc cel·lulars. Joga un paper important en el mecanisme d'obertura i tancament d'estomes i intervé en el transport de fotoassimilats des de les fulles.

#### **1.8.6. Sodi**

El sodi no és un element essencial per les plantes, però en algunes ocasions pot tenir efectes beneficiosos en el creixement vegetal. Pot reemplaçar parcialment el potassi i jugar el seu paper en la regulació de la pressió osmòtica i turgència de les cèl·lules.

La composició de sodi als sòls és molt variable, molt lligada als règim hídric del sòl i a la presència de fonts d'aquest element, ja sigui com a component de minerals del sòl (vinculats a roques sedimentàries d'origen marí i associat a processos evaporítics) o aportat a través de la intrusió o reg amb aigües salobres. El NaCl, caracteritzat per l'alta solubilitat, és la forma més comuna. Els sòls amb règims hídrics percolants presenten



continguts molt baixos d'aquest element i és en medis àrids on la presència del sodi és habitual. Els continguts de sodi poden variar de manera notòria al llarg de l'any, essent màxims quan són aportats amb l'aigua de reg i disminuint de manera notòria amb l'aigua de pluja, sempre que la permeabilitat del sòl sigui adequada (Hanson *et al.*, 1999).

### **1.8.7. Fòsfor**

El contingut mitjà a l'escorça terrestre és en torn al 0,1%, i en els sòls al voltant de 400 mg P/kg. Els minerals del grup de l'apatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ ] constitueixen els tipus predominants de minerals fosfòrics. Entre ells, la fluorapatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ] constitueix una de les formes més comunes, essent una forma habitual a les roques ígnies (Piccoli i Candela, 2002). En canvi, a roques sedimentàries la seva presència és rara. En conjunt, el contingut de fòsfor dels materials sedimentaris és més baix que a les roques ígnies.

En els sòls agrícoles el fòsfor inorgànic sol ésser la forma majoritària, mentre que a sòls forestals o amb continguts elevats de matèria orgànica el fòsfor orgànic pot constituir la forma predominant. Per exemple, a sòls de praderes el fòsfor orgànic sol suposar més de la meitat del contingut total en el sòl (Dalal, 1977). Així i tot, la disponibilitat del fòsfor pels cultius depèn de les formes solubles, les quals suposen una fracció minoritària respecte del total (en torn al 5%, com a valor orientatiu). Les micorizes constitueixen associacions determinants per a assegurar el subministrament de fòsfor a sòls on les formes solubles són escasses (Barea *et al.*, 2002).

En el perfil del sòl, la major part dels fosfats es troba, generalment, pròxima a la superfície. Això, als sòls cultivats és a causa de l'ús de fertilitzants fosfatats i d'aportacions orgàniques i, en el cas dels sòls no cultivats, al seu reciclatge a través de la vegetació que es diposita per la caiguda de les fulles o altres residus orgànics.

El fòsfor juga un paper important a la planta, ja que gran nombre de reaccions enzimàtiques depenen de la fosforilació. Entre elles cal destacar la incorporació del fosfat als nucleòtids adenosina di i trifosfat (ADP i ATP) i altres nucleòtid-fosfats, de manera que el fòsfor té un paper fonamental en la conservació i transferència d'energia en una gran quantitat de processos bioquímics. També cal destacar que els fosfats són constituents dels àcids nucleics i dels fosfolípids, inclosos els de les membranes citoplasmàtiques. Així, els fosfats són necessaris per a la divisió cel·lular i pel desenvolupament de teixits meristemàtics.

## 1.9. ELEMENTS TRAÇA ESTUDIATS

### 1.9.1. Arsènic

#### *Descripció*

L'arsènic és un element que es va descobrir aproximadament l'any 1250. El seu nom prové de la paraula grega *arsenikon*. Des de l'antiguitat s'utilitzava un pigment amb el qual es fabricava pintura de color groc i que els grecs associaven al sexe masculí, per la qual cosa l'anomenaven *arsenikon*, que provenia d'*arsen*, que significava viril.

L'arsènic presenta tres modificacions polimòrfiques, però la més estable és la "I", gris o metàl·lica, d'arsènic romboèdric, a la qual reverteixen la resta de formes quan s'encalenteixen o s'exposen al llum. La forma metàl·lica és un conductor tèrmic i elèctric moderat, trencadís, fàcil de rompre i de baixa ductilitat. Aquest element presenta una densitat de  $5,72 \text{ g cm}^{-3}$  i una massa atòmica de  $74,92 \text{ g mol}^{-1}$ . És un element altament tòxic, tot i que el grau de toxicitat varia en funció de l'espècie química, de manera que les formes més tòxiques no són freqüents al sòl. D'altra banda, és un element essencial per a molts organismes.

#### *Forma en la qual es troba*

La toxicitat de l'As varia en funció de l'espècie química, essent major per l'As (III) que per l'As (V). Al sòl, a causa de l'activitat microbiana, es poden formar composts volàtils d'As. La volatilitat d'aquests composts és una via important per l'eliminació de l'As del sòl (Dudas, 1987).

La forma oxidada, l'arsenat, és la més abundant a la natura, però es troba fortament enllaçada als minerals del sòl, particularment als òxids i hidròxids metàl·lics col·loïdals, mitjançant enllaços iònics (Wauchope, 1983); per tant, la seva mobilitat és escassa i tendeix a formar sals insolubles (Bohn *et al.*, 1985), de manera que és una forma escassament disponible pels vegetals, els quals presenten habitualment concentracions molt inferiors a  $1 \text{ mg As kg}^{-1}$ .

Les principals propietats del sòl que afecten la mobilitat de l'As són: els òxids hidratats de Fe i Al, l'argila i la matèria orgànica, observant-se diferències de solubilitat de l'As en virtut d'aquestes propietats (Elkhatib *et al.*, 1984). A pH àcid, principalment a pHs inferiors a 5, augmenta la seva mobilitat i disponibilitat perquè augmenta la solubilitat dels òxids de Fe i Al, per la qual cosa s'allibera l'As retingut per ells (O'Neill, 1995).

### *Concentracions a les roques*

El contingut d'As de l'escorça terrestre es troba entre 1 i 2 mg kg<sup>-1</sup>. Existeix relativament poca diferència en la concentració d'As a les roques. Els valors mitjans més comuns a roques ígnies i sedimentàries són de l'ordre de 2 mg kg<sup>-1</sup>, tot i que en algunes argiloses i fosfòriques el seu contingut se situa entre 10 i 15 mg kg<sup>-1</sup> (O'Neill, 1995). Elevats nivells d'As es troben sovint associats amb la presència de minerals del grup de sulfurs, com les pirites, ja que l'As presenta gran afinitat pel sofre. El contingut d'As de roques metamòrfiques reflecteix el contingut que tenien les roques ígnies o sedimentàries originàries.

### *Origen als sòls*

L'As present al sòl pot procedir del material litològic i d'aportacions antròpiques. Segons Bissen *et al.* (2003) les tres fonts principals de contaminació d'As en el medi ambient són: fosa de metalls, combustió de carbó i l'ús de pesticides que contenguin As.

#### Material parental

La concentració mitjana d'As als diferents sòls s'estima en 6,83 mg kg<sup>-1</sup>. (Kabata-Pendias, 2011), i el rang normal és entre 1 i 40 mg kg<sup>-1</sup>, tot i que la majoria es troben a la meitat inferior de l'interval (Mandal i Suzuki, 2002).

#### Indústria

- Foneria de metalls. L'existència d'As en minerals de Zn-Pb, Cu i la seva presència en moltes pirites, són causa de contaminació per As en l'entorn de llocs de foneria i tractament de minerals per la volatilització d'alguns composts durant el procés de fosa (Crecelius *et al.*, 1974; Ragaini *et al.*, 1977).

- Crema de carbó. L'As apareix al carbó com arsenopirita (Swaine, 1977) i es dona com a triòxid en les emissions des de les plantes carboníferes (Bencko i Symon, 1977).

#### Material agrícola i ramader

- Els composts d'As han estat àmpliament utilitzats en agricultura com a insecticides, herbicides i fungicides, en alguns casos durant cents d'anys. La desparasitació del ramat és un altre dels usos d'aquests composts. En el cultiu del cotó ha estat molt emprat ja que els seus efectes fitotòxics suposen una acció herbicida i dessecant que permet recollir fàcilment el cotó després de la seva defoliació. L'arsenit de sodi (NaAsO<sub>2</sub>) és un producte que s'ha emprat molt a Espanya com a fungicida pel control de l'esca de la vinya (produïda pels fongs *Stereum hirsutum* i *Phellinus igniarius*), ja que es considerava molt efectiu per a aquesta funció (Del Rivero i García- Mari, 1984). A Mallorca fou un

recurs molt emprat pels viticultors. Des de 2003 està prohibit el seu ús a tots els països de la Unió Europea.

- Fertilitzants. Els fertilitzants fosfatats són una font potencial d'As, depenent de la roca fosfatada utilitzada per produir el fertilitzant.

- Llots de depuradora. L'As dels llots deriva principalment de l'escorrentia superficial, que arrossega l'As dipositat a través de l'atmosfera i els residus de l'ús de pesticides. Els detergents fosfatats afegeixen petites quantitats, i les aigües residuals industrials, particularment de la indústria de processament de metalls, poden afegir quantitats significatives.

### *Efectes sobre plantes i animals*

En els animals, els problemes de toxicitat poden esser aguts o crònics. Entre els símptomes aguts cal destacar problemes digestius, diarrea i anèmia. Com a problemes crònics més habituals cal destacar efectes sobre la pell, les vies respiratòries, el sistema cardiovascular i el sistema nerviós. Els efectes carcinogènics també són múltiples (Mandal i Suzuki, 2002; Akter *et al.*, 2005). En els vegetals, la capacitat assimiladora i l'efecte acumulatiu d'aquest element varia en funció de l'espècie vegetal, apareixent els símptomes visuals (p.ex. necrosis, coloracions rogenques). En la majoria d'espècies els problemes de toxicitat es presenten amb nivells alts d'As en la solució del sòl, a partir de 60-70 mg kg<sup>-1</sup> (Akter *et al.*, 2005).

### **1.9.2. Cadmi**

#### *Descripció*

El cadmi es va descobrir a Alemanya, l'any 1817. L'origen del nom prové de la paraula llatina *cadmia* que significa *calamina* (carbonat de zinc) i de la paraula grega *kadmeia*, amb el mateix significat, ja que es va trobar com a una impuresa d'algunes mostres de carbonat de zinc.

El cadmi és un metall amb una densitat de 8,65 g cc<sup>-1</sup> i un pes atòmic de 112,40 g mol<sup>-1</sup>. És un element escàs a la naturalesa (67<sup>e</sup> en ordre d'abundància elemental). No es coneix cap funció biològica per la qual sigui essencial i és altament tòxic per plantes i animals. Tenint en compte que la seva vida mitjana als sòls varia entre 15 i 1100 anys és important tenir en compte la prevenció o minimització de la contaminació del medi amb aquest element.

### *Forma en la qual es troba*

L'efecte tòxic d'un metall es troba determinat més per la seva forma que per la seva concentració. Les principals espècies de Cd a la solució del sòl són  $\text{Cd}^{+2}$ , però el metall també pot formar els següents complexos iònics:  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{CdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$  i  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$  juntament amb complexos orgànics (Kabata-Pendias i Pendias, 1992). El Cd no es troba en estat lliure a la natura, sinó que apareix en combinació amb el Zn. De fet, gairebé tot el Cd que es produeix s'obté com a subproducte de la fusió i refinament dels minerals de zinc, els quals contenen generalment de 0,2 a 0,4% de cadmi.

La solubilitat del Cd es troba influenciada pel pH, l'Eh i la quantitat total de cadmi, sent el primer factor el que més determina la disponibilitat d'aquest element traça. La captació de Cd està inversament relacionada amb el pH del sòl. A  $\text{pH} > 6,5$  el Cd no serà soluble, amb la qual cosa podrà tolerar-se una major concentració.

Les formes del cadmi formen complexos molt estables amb lligands  $\text{Cl}^-$  i molts autors han referit un decreixement en l'adsorció (o augment en la mobilització) a sòls amb concentracions altes d'ions de  $\text{Cl}^-$  solubles en aigua, com passa a sòls salins, a sòls irrigats amb aigua salada i contaminació amb lixiviat d'abocador. De la mateixa manera, la competència amb altres ions metàl·lics, com el Ca, Co, Cr, Cu, Ni i Pb pot inhibir l'adsorció de Cd.

Per altra banda, el Cd presenta una forta tendència a quedar adsorbit pel carbonat càlcic, per la qual cosa a sòls carbonatats es veu molt reduïda la seva biodisponibilitat (Alloway *et al.*, 1988). Un altre factor que té efectes sobre la quantitat de Cd adsorbida és la complexació del Cd amb certs lligands orgànics a la solució del sòl. La matèria orgànica forma complexos amb el Cd, tot i que són menys estables que els formats amb altres elements traça com el Pb o el Cu. L'argila i els òxids de ferro també adsorbeixen Cd, la qual cosa condiciona la seva biodisponibilitat.

### *Concentracions a les roques*

S'estima que la concentració de Cd a l'escorça terrestre és d'entorn els  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$  (Bowen, 1979; Kabata-Pendias, 2011). Les roques sedimentàries mostren un major rang de concentracions de Cd que altres tipus de roques, on els majors continguts es troben a les fosforites i pissarres marines (Taula 1.13). A més, aquests dos tipus de roques també contenen concentracions altes de molts altres elements traça, ja que es formen de

**Taula 1.13:** Continguts orientatius dels elements traça presents a diferents tipus de roques, sòls no contaminats i cultius agrícoles. També s'inclou el Contingut Màxim Tolerable del sòl (CMT) i valors crítics pels sòls contemplats en el Reial Decret 1310/1990. Tots els valors estan expressats en  $\text{mg kg}^{-1}$ . Els valors corresponents a les roques, sòls no contaminats i cultius s'han elaborat a partir de Nagajyoti *et al.* (2010). El CMT correspon a una recopilació de Kabata-Pendias i Sadurski (2004). El criteri d'avaluació de sòls definit pel Reial Decret 1310/1990 (BOE n. 262, 1 de novembre de 1990) diferencia sòls amb pH inferior i superior a 7 per a establir els nivells màxims.

Element	Ígnies		Roques		Sòls no contaminats	Plantes Cultius agrícoles	Criteris avaluació dels sòls	
	Basàltiques	Ígnies Granítics	Ígnies Esquistos i lutites	Calcàries			CMT	RD1310/1990 pH<7
As	0,2-10	0,2-13,8	0,0-13	-	1-40	0,0005-0,08	15-20	-
Cd	0,006-0,6	0,003-0,18	0,0-11	0,007-12	0,01-0,7	0,2-0,8	1-5	1
Co	24-90	1-15	5-100	-	1-40	0,05-0,5	20-50	-
Cr	40-600	2-90	26-1000	10	5-3000	0,2-1,0	50-200	100
Cu	30-160	4-30	18-200	5-20	2-100	4-15	60-150	50
Ni	45-410	2-20	10-500	20	10-100	1,0	20-60	30
Mn	850-2000	350-1200	200-1000	400-600	100-4000	15-100	1500-3000	-
Pb	2-18	6-30	7-150	71	2-200	0,1-10	20-300	50
Zn	48-240	5-140	18-1500	10-30	10-300	15-200	100-300	150

sediments rics en matèria orgànica baix condicions anaeròbiques, i els elements traça s'acumulen com a sulfits i complexos orgànics (Alloway, 1995c).

### *Origen als sòls*

El contingut de Cd al sòl pot tenir un origen natural o procedir d'activitats antròpiques. L'alteració de la roca i els processos edafogènics condueixen a la destrucció dels minerals i l'alliberació dels elements traça. Ara bé, la contaminació de Cd al medi ambient ha incrementat ràpidament les darreres dècades com a resultat d'un increment en el seu consum per part de la indústria. Les fonts de contaminació de Cd al sòl són la mineria i fosa del Pb i el Zn; la contaminació atmosfèrica per part d'indústries metal·lúrgiques; la deposició de residus que contenen Cd, com per exemple la incineració de contenidors de plàstic i bateries; l'aplicació de llocs de depuradora al sòl i la crema de combustibles fòssils (Hutton, 1987). A més, cal afegir materials que contenen Cd com impuresa, com per exemple els fertilitzants fosfatats. La deposició de partícules d'aerosol de contaminació urbana o industrial també afecta els sòls a la majoria de països industrials (Adriano, 2001), i el Cd des d'aquesta font també pot ser absorbit directament per les plantes a través de les fulles.

### Material parental

Kabata-Pendias (2011) indica que la concentració mitjana mundial a nivell de sòl és de  $0,41 \text{ mg kg}^{-1}$  i que a sòls no contaminats els continguts es troben altament governats per la textura del sòl. Page i Bingham (1973) indiquen que els sòls derivats de roques ígnies tenen continguts de Cd de  $0,1-0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ , els de roques metamòrfiques  $0,1-1,1 \text{ mg kg}^{-1}$  i els derivats de roques sedimentàries  $0,3-11 \text{ mg kg}^{-1}$ . En general, la majoria de sòls contenen  $<1 \text{ mg kg}^{-1}$ , excepte els contaminats o desenvolupats sobre materials parentals amb continguts alts, com pissarres.

### Materials agrícoles

- Els fertilitzants fosforats són àmpliament reconeguts com la font més ubica de contaminació de Cd als sòls agrícoles (Oliver, 1997). Les fosforites, utilitzades per la fabricació de fertilitzants, poden contenir concentracions relativament altes de Cd ( $<500 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Ara bé, les concentracions de Cd als fertilitzants fosforats poden variar considerablement en funció de l'origen del material de partida ( $2-156 \text{ mg kg}^{-1}$  segons Taylor, 1997; Adriano, 2001). L'any 1989, l'aportació mitjana de Cd a partir dels fertilitzants fosfatats als sòls agrícoles dels països de la Unió Europea era d'aproximadament  $2,5 \text{ g de Cd ha}^{-1} \text{ any}^{-1}$ , cosa que suposa el 50% de l'aportació total a sòls no afectats per altres activitats contaminants com, per exemple, la industrial (De Meeûs *et al.*, 2002). Tenint en compte la consciència creixent dels darrers anys d'aquesta font de contaminació dels sòls, alguns fabricants han passat a utilitzar fonts de

fosforita amb menors concentracions de Cd, resultant amb una reducció de la concentració de Cd als fertilitzants fosforats en algunes regions.

- El fems animal. S'han registrat valors de 0,3-1,8 mg kg<sup>-1</sup> de Cd a la matèria seca del fems animal (Williams i David, 1973; Kabata-Pendias i Pendias, 1992), per això aplicacions anuals abundants de fems poden produir un augment significatiu del Cd a llarg termini i ser més important que la incorporació d'aquest metall a través dels fertilitzants fosfatats i la deposició atmosfèrica junts (Jones et al, 1987).

- Els llots de depuradora. Aquests varien en composició i contenen Cd de vàries fonts, incloent excreció humana, productes domèstics que contenen Zn, aigües de tempesta que contenen partícules de goma de neumàtics i aigües residuals d'indústries. Gairebé tot el Cd s'acumula a la part insoluble produïda durant el tractament de depuració.

### Deposició atmosfèrica

- Les concentracions de Cd a l'aire comprenen normalment entre 1 i 50 ng m<sup>-3</sup>, depenent de la distància des de la font d'emissió (Jones et al, 1987). Les majors fonts d'emissions atmosfèriques són la producció de metall no ferri, combustió de combustibles fòssils, incineració de residus i la producció de ferro i acer.

### Altres fonts

- Les altres majors fonts de Cd que poden causar contaminació de sòls són la mineria i la fusió de menes de sulfits que contenen Cd. La dispersió de partícules des d'aquestes fonts es pot produir per gravetat, des de parts altes, per l'acció del vent o l'erosió hídrica i transport fluvial de rebuigs d'antigues mines i indústries fertilitzants.

### *Efectes sobre plantes i animals*

Com s'ha dit abans, no es coneix cap funció biològica per la qual el Cd sigui essencial i és altament tòxic per plantes i animals.

El Cd és bioacumulable a nivell radicular. La seva alta toxicitat es posa de manifest en una reducció de la producció a partir de concentracions de 5 mg kg<sup>-1</sup> de sòl, concentració màxima admissible als sòls fixada per Kabata-Pendias i Pendias (1992).

La població general es troba exposada al Cd per múltiples fonts, incloent fumar, però a la població no fumadora l'alimentació n'és la font dominant. El major perill del Cd per la salut humana és la seva acumulació crònica als ronyons, on pot causar disfunció si la concentració al còrtex del ronyó excedeix els 200 mg kg<sup>-1</sup> p.f. (Fasset, 1980). Ara bé, també pot produir desmineralització i s'ha associat estadísticament amb l'increment de risc de càncer als pulmons, endometri, bufeta i mama.



### 1.9.3. Cobalt

#### *Descripció*

El cobalt va ser descobert a Suècia l'any 1935. El seu nom prové de la paraula alemanya *kobald*, nom d'un esperit malèvol de les llegendes alemanyes. Aquest nom va ser degut a que els miners del coure a Alemanya de tant en tant trobaven un mineral blau que no contenia coure i que els feia emmalaltir; posteriorment es descobrí que contenia arsènic.

El Co té una densitat de  $8,90 \text{ g cm}^{-3}$  i un pes atòmic de  $58,93 \text{ g mol}^{-1}$ . Aquest element té un paper essencial als organismes vius. S'utilitza per la manufactura d'acers especials i s'ha utilitzat durant segles en la fabricació de pigments blaus i vidre. Els problemes ambientals que produeix són relativament reduïts si es comparen amb els associats a altres elements traça.

#### *Forma en la qual es troba*

El Co es presenta a la solució del sòl com  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Co}(\text{OH})^+$ . El Co generalment es troba associat amb minerals d'òxid de Mn, per tant, els factors que determinen la disponibilitat de Mn també determinen la disponibilitat del Co. La captació de Co per part de les plantes es troba en funció de la concentració d'aquest element en forma iònica (concretament de catió divalent) a la solució del sòl i la concentració present als llocs d'intercanvi del complex d'intercanvi catiònic.

L'estat de drenatge del sòl és el factor que més influència té sobre la quantitat de Co disponible per les plantes. A sòls mal drenats la quantitat de Co extractable és generalment major que a àrees properes que es troben ben drenades (Berrow i Mitchell, 1980), i per tant, la captació per part de les plantes augmenta significativament. Després del drenatge, el pH és el factor del sòl més important que determina la disponibilitat del Co (West, 1981). Els òxids, hidròxids i carbonats de Co són molt insolubles, de manera que en condicions alcalines l'element és immòbil. En canvi, en condicions àcides és molt més probable que es produeixi dissolució i lixiviació. Això fa que en general les concentracions de Co siguin majors a sòls alcalins que no a sòls àcids.

La immobilització del Co en el sòl ve condicionada fonamentalment per fenòmens d'adsorció (Reimann i Caritat, 1998) i de manera més intensa sobre les argiles (Smith i Paterson, 1995) i òxids de ferro i manganès. Per altra banda, la matèria orgànica forma quelats de gran mobilitat i disponibilitat per les plantes, ja que els quelats de Co són molt mòbils i disponibles (Baize, 1997). Dins un mateix perfil, el Co generalment es concentra als horitzons rics en matèria orgànica i argiles.

El Co interactua amb tots els metalls associats geoquímicament amb el Fe. Tot i això, la relació més significant s'ha observat entre Co i Mn o Fe al sòl i entre Co i Fe a la planta. Aquests antagonismes provenen de la seva afinitat per ocupar els mateixos llocs a les estructures cristal·lines i a la similitud dels seus composts organo-metàl·lics (Kabata-Pendias i Pendias, 1992).

### *Concentracions roques*

El contingut mitjà representatiu de Co a l'escorça terrestre és 20-23 mg kg<sup>-1</sup>. Les roques que contenen minerals ferromagnesianos inestables tenen alta concentració de Co, ja que aquest els substitueix a l'entramat cristal·lí per substitució isomòrfica.

Dins les roques ígnies, les roques ultrabàsiques com la dunita i la peridotita o la serpentina, contenen entre 100 i més de 600 mg Co kg<sup>-1</sup> (Reeves *et al.*, 1999). Les roques bàsiques com els basalts i la andesita contenen 30-45 mg Co kg<sup>-1</sup>, mentre que les àcides o les neutres com el granit i la riolita contenen només 5-10 mg Co kg<sup>-1</sup> (Aubert i Pinta, 1977). El contingut de Co de les roques sedimentàries reflecteixen la composició del material del qual deriven originàriament (Seoáñez *et al.*, 1999). Així les pissarres formades de roques ultrabàsiques o bàsiques fàcilment meteoritzables són relativament riques en Co (10-50 mg kg<sup>-1</sup>) (Mitchell, 1964), mentre que els gresos originats de roques silíciques àcides i les calcàries tenen concentracions molt més baixes (1 mg kg<sup>-1</sup>).

### *Origen als sòls*

Les principals fonts de Co als sòls són els materials parentals dels quals deriven i les aplicacions deliberades de sals de Co o de fertilitzants fosfatats tractats amb Co per tal d'esmenar deficiències que afecten al ramat i els organismes simbiòtics de les lleguminoses.

#### Material parental

El contingut total de Co als sòls varia àmpliament entre 0,05 i 300 mg kg<sup>-1</sup>, essent valors habituals a la capa superficial dels sòls entre 3 i 15 mg Co kg<sup>-1</sup>, amb un valor mitjà de 10 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2011). Els continguts varien principalment en relació amb els materials parentals dels quals deriva, encara que també existeixen diferències amb la profunditat del perfil i entre diferents tipus de sòls derivats d'un material parental comú degut a processos pedològics.

#### Fonts antropogèniques

Les principals fonts contaminants de Co són l'extracció i processat de Ni, Pb, Ag, Fe i Cu; la combustió de carbó i l'ús de fertilitzants. L'aplicació de fertilitzants fosforats pot

incrementar el contingut de Co, com suggeriren Lavado *et al.* (1999) per sòls de La Pampa (Argentina).

### *Efectes sobre plantes i animals*

El Co és un element essencial pels animals i pels microorganismes fixadors del nitrogen atmosfèric. No està comprovat que les plantes superiors tinguin exigències directes de Co, però s'han observat respostes positives a les aportacions de Co pel blat o pels trèvols no nodulats quan es cultiven en solucions nutritives estèrils (Wilson i Nicolas, 1967).

En el cas de la biologia de les plantes, el Co té un paper important en la fixació biològica del N. Està demostrada la necessitat d'aquest element per part dels bacteris simbiòtics *Rhizobium* sp. i pels bacteris lliures fixadors de N (Marschner, 1995). A més, el Co també és important perquè forma part de la vitamina B12, la qual conté un 4% de Co. A les plantes, aquesta vitamina és requerida per la formació de la leghemoglobina i per altres reaccions importants que es produeixen durant la fixació del nitrogen i que depenen directament de la vitamina B12 o de la intervenció del Co com a coenzim. En el cas dels animals rumugadors, aquesta se sintetitza per microorganismes al rumen i la manca de Co produeix pèrdua de gana, debilitat, anèmia severa i fins i tot la mort.

El sòl és deficient en Co quan les concentracions són menors de 4-5 mg Co kg<sup>-1</sup> (White i Zasoski, 1999). Als cultius es troba en una concentració de 0,05-10 mg kg<sup>-1</sup> i una concentració de 0,002 µmol g<sup>-1</sup> es considera adequada (Epstein i Bloom, 2004).

### **1.9.4. Crom**

#### *Descripció*

El crom es va descobrir a França, l'any 1798. El seu nom prové de la paraula grega *chroma*, que significa *color*; és anomenat així pels nombrosos composts acolorits de crom que es coneixen.

El Cr és un metall gris, fràgil i pot ser altament polit. Té una densitat de 7,19 g cm<sup>-3</sup> i un pes atòmic de 52,00 g mol<sup>-1</sup>. És el setè element més abundant de la Terra, però el 21<sup>è</sup> en abundància a les roques de l'escorça. No s'ha demostrat la seva essencialitat per les plantes però sí que ho és pels animals. El Cr s'utilitza en l'aliatge d'acers i en cromat des de fa molt de temps. La seva capacitat de resistència als atacs per oxidació ha conduït a la seva utilització en aliatges resistents a la corrosió. A més, la presència de Cr en aliatges també incrementa la duresa i resistència al desgast mecànic.

### *Forma en la qual es troba*

El Cr pot existir en un nombre variat d'estats d'oxidació, però les formes més estables són  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Cr}^{6+}$ . Aquestes dues formes tenen característiques químiques oposades. El  $\text{Cr}^{6+}$  apareix en forma d'anió, és més fàcilment extret del sòl i les partícules del sediment i és considerat la forma més tòxica. Per altra banda, el  $\text{Cr}^{3+}$  és molt menys mòbil i s'adsorbeix a partícules molt més fortament. La solubilitat del  $\text{Cr}^{3+}$  disminueix per sobre de pH 4 i per sobre de pH 5,5 es dona la completa precipitació.

El  $\text{Cr}^{6+}$  té un potencial de reducció positiu alt, de manera que és fortament oxidant. Amb la presència de matèria orgànica i d'òxids de Mn el  $\text{Cr}^{6+}$  es redueix a  $\text{Cr}^{3+}$  (Bartlett i James, 1988). Aquesta reducció és més ràpida a sòls àcids que a alcalins (Bloomfield i Pruden, 1980). Així, a la majoria de sòls predomina la forma relativament insoluble i menys mòbil ( $\text{Cr}^{3+}$ ) i generalment es presenta en forma d'hidròxids insolubles i òxids (Smith *et al.*, 1989).

La mobilitat del Cr augmenta quan disminueix el pH, tot i que és molt menys sensible a les variacions del pH que el Pb, Zn, Cd i Co (Prueb, 1997). La toxicitat del Cr incrementa amb el pH del sòl, que és presumiblement per l'increment de la forma  $\text{Cr}^{6+}$  al sòl.

### *Concentracions a les roques*

A l'escorça terrestre el Cr es troba en una concentració de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  roca (Kabata-Pendias, 2011). Aquest element es troba a roques ígnies on fàcilment substitueix al Fe ja que té un radi iònic similar. Les roques ígnies bàsiques i ultrabàsiques són les més riques, amb una concentració de fins a  $3,4 \text{ g Cr kg}^{-1}$ . El Cr, juntament amb el Co i el Ni són elements geoquímicament relacionats amb dipòsits i vetes de sulfurs (Reimann i Caritat, 1998).

### *Origen als sòls*

En general, els majors aportaments de Cr es troben relacionats amb l'activitat humana. Entre el 60% i el 70% del crom s'utilitza per aliatges d'acer. La indústria metal·lúrgica emet gran quantitat de Cr a l'atmosfera en forma de partícules (l'inventari d'emissions a l'aire d'EEUU de 1973 estimà que  $12.360 \text{ t any}^{-1}$  són alliberades a l'atmosfera per la producció de metalls ferro-cròmics). Una altra font important és la producció de materials per la construcció ( $1.630 \text{ t any}^{-1}$ ) i la combustió de carbó ( $1.564 \text{ t any}^{-1}$ ).

### Material parental

La concentració mitjana mundial de Cr a sòls no contaminats és de  $60 \text{ mg kg}^{-1}$ , però poden variar molt en funció del material original del qual procedeix el sòl (Kabata-Pendias, 2011). Així per exemple, els sòls desenvolupats sobre serpentines presenten

valors molt elevats amb un rang que va de 100 a 7.000 mg kg<sup>-1</sup> (McGrath, 1995). Segons Kabata-Pendias i Pendias (1992) la concentració màxima admissible a sòls és de 150 mg kg<sup>-1</sup>.

### Materials agrícoles

- Fertilitzants. Aquests productes són una font de Cr, dels quals els fosfatats en són els més rics podent contenir de 30 a 3000 mg Cr kg<sup>-1</sup> (NRCC, 1976).

- Fems animals i plaguicides. Al contrari que el Zn i el Cu, les esmenes animals contenen poca quantitat de Cr. A més, el Cr tampoc s'utilitza a plaguicides agrícoles, però les calcàries utilitzades per corregir l'acidesa del sòl contenen Cr.

- Llots de depuradora. Són una altra font de Cr a l'agricultura, tot i que la concentració de Cr a aquests depèn del lloc d'origen, del procés utilitzat i l'edat del llot. Llots procedents d'àrees rurals tindran menors concentracions d'elements traça. Tot i això, la disponibilitat de Cr procedent dels llots de depuradora pareix que és baixa (McGrath, 1987).

### Deposició atmosfèrica

- Les majors quantitats de Cr alliberades a l'atmosfera per l'activitat humana són des d'indústries metal·lúrgiques en forma de partícules, per exemple des de forns d'arc elèctric.

- Altres fonts de Cr atmosfèric són la producció de maons refractaris, la combustió de carbó i la producció d'acer. Les cendres volants es troben enriquides en Cr, per tant, sòls al voltant de generadors d'electricitat, per crema de carbó, es poden trobar lleugerament enriquits en Cr (Klein i Russel, 1973).

### Altres fonts

- Les emissions de Cr als residus de foneries de cromat produeixen grans increments de Cr al sòl (NRCC, 1976; Hutchinson, 1981).

- Altres fonts més petites de Cr inclouen desgast del revestiment d'amiant ric en Cr dels frens a vehicles i aerosols produïts a la catàlisi del Cr utilitzada en els sistemes de reducció d'emissions dels tubs d'escapament. Ambdues fonts tindran un major impacte a sòls vora la carretera.

- A part de les fonts antropogèniques, també hi ha emissions atmosfèriques naturals de Cr: sòl arrossegat pel vent, activitat volcànica, incendis forestals, pols meteòrica i esprai marí.

### *Efectes sobre plantes i animals*

Actualment està demostrada l'essencialitat del Cr pels animals però no per les plantes, tot i que hi ha varis estudis que mostren efectes estimuladors del Cr a aquestes. Independentment de la forma en la qual es troba el Cr, la major part d'aquest element que és captat roman al teixit de l'arrel.

Els animals necessiten el Cr pel metabolisme de la glucosa i colesterol i, per tant, és essencial pels animals (Schroeder *et al.*, 1962). Estudis epidemiològics a petita escala han indicat una correlació entre la falta de Cr a la dieta i inici de diabetis i problemes cardiovasculars (Anderson, 1981) i també s'ha trobat que països amb alts nivells de Cr al sòl tenen baixes taxes de mort per malalties cardiovasculars (Cannon i Hopps, 1970).

### **1.9.5. Coure**

#### *Descripció*

El coure s'utilitza des de fa més de 7.000 anys. El seu nom prové de la paraula llatina *cuprum*, nom donat a l'illa de Xipre, els jaciments de la qual varen ser explotats pels romans per a obtenir aquest material.

El coure és un metall de color vermellós, agafa una forta lluentor metàl·lica, és mal·leable, dúctil i un bon conductor de la calor i l'electricitat. Té una densitat de 8,96 g cm<sup>-3</sup> i un pes atòmic de 63,54 g mol<sup>-1</sup>. És un dels elements essencials més importants per plantes i animals. Els usos principals del Cu són la producció de fil d'aram i llautó i aliatges de bronze.

#### *Forma en la qual es troba*

Als sòls el Cu es presenta en forma de Cu<sup>2+</sup> i per valors de pH pròxims o superiors a 7 hi ha Cu(OH)<sup>+</sup> en proporcions significatives, podent intervenir en les reaccions d'adsorció del sòl (Sanders i Bloomfield, 1980). A la natura, el Cu forma sulfurs, sulfats, sals sulfuroses, carbonats i altres composts, tot i que també es dona com a metall natiu a medis reductors.

El Cu s'associa, sobretot, a la matèria orgànica i als òxids de ferro i manganès; en menor intensitat ho fa amb els minerals d'argila i altres minerals (McLaren *et al.*, 1995). Els grups COO<sup>-</sup> presents tan a fases líquides com sòlides, formen lligands estables amb el Cu. La formació de lligands amb la fase sòlida és la responsable de les deficiències de Cu a sòls orgànics i de la disminució de toxicitat per Cu a plantes desenvolupades a substrats rics en aquest metall però que han estat esmenats amb matèria orgànica (Soltanpour i Schwab, 1997).

El Cu és específicament adsorbit o fixat als sòls, de manera que és un dels elements traça que menys es mou, és molt poc mòbil (Baker i Senft, 1995) i és molt poc sensible als canvis de pH (Prueb, 1997). La disponibilitat de Cu per les plantes es refereix a la bona disposició amb la qual l'ió disponible  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  és absorbit per les plantes en sòls àcids i  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  als sòls neutres i alcalins.

### *Concentracions a les roques*

El Cu és el 26<sup>è</sup> metall en abundància a la litosfera, després del Zn. La concentració mitjana a la litosfera és de  $70 \text{ mg kg}^{-1}$  (Baker i Senft, 1995) i a l'escorça terrestre varia de 25 a  $75 \text{ mg kg}^{-1}$ , amb una mitjana de  $55 \text{ mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias, 2011). L'abundància de Cu a les roques basàltiques és major que a les granítiques i és molt baixa a roques carbonatades (Krauskopf, 1972). L'abundància de Cu a les roques ígnies es troba parcialment controlat pel procés de diferenciació durant la cristal·lització: en general, els silicats de magnesi tenen un major punt de fusió, de manera que cristal·litzen primer i causen un relatiu enriquiment d'altres elements.

### *Origen als sòls*

Excepte a àrees prop de foneries, les fonts que contribueixen a valors alts de Cu als sòls són: fertilitzants, llots de depuradora i altres residus, fungicides i altres fitosanitaris, fems de porc o aviram alimentat amb composts rics en Cu per tal d'incrementar l'eficiència d'alimentació i les taxes de creixement i, finalment, l'ús de Cu a xapatge i a indústries químiques.

### Material parental

La concentració natural del coure al sòl, com en principi la de qualsevol altre metall, depèn principalment de la composició del material original. La concentració mitjana de Cu als sòls del món és de  $20\text{-}30 \text{ mg kg}^{-1}$  (Baker i Senft, 1995), però varia en funció del tipus de sòl (Kabata-Pendias, 2011). La concentració considerada com a valor màxim normal per sòls agrícoles és de  $50 \text{ mg Cu kg}^{-1}$  (Adriano, 2001). De fet, els valors superiors són considerats elevats i, probablement, són deguts a aportacions antròpiques (Baize i Sterckeman, 2001).

### Materials agrícoles

- Plaguicides i fertilitzants. El Cu s'utilitza a l'agricultura com a fertilitzant per evitar deficiències als cultius o com a tractament foliar per evitar malalties fúngiques. El brou bordelès  $[\text{CuSO}_4 \text{ neutralitzat amb } \text{Ca}(\text{OH})_2]$  constitueix un dels composts de Cu més emprats com a fungicida. El seu ús es va iniciar l'any 1885 a França des de on es va estendre a totes les zones vitícoles per combatre el míldiu de la vinya (*Plasmopara*

*viticola*). Les aplicacions anuals d'aquest producte han fet que molts de sòls destinats al cultiu de la vinya augmentin de manera considerable el contingut de Cu (Brun *et al.*, 2001). Les condicions ambientals de les Illes Balears afavoreixen les infestacions de mildiu i altres malalties fúngiques per la qual cosa l'aplicació del brou bordelès a les vinyes ha constituït una pràctica habitual. L'ús d'aquest producte no és limita al cultiu de la vinya, emprant-se també a altres cultius llenyosos i herbacis com la patata. A més, es produeixen entrades de Cu en el sòl, a partir d'altres fungicides con l'oxiclorur de coure, l'òxid cuprós o l'hidròxid de coure, així com fertilitzants emprats per rectificar deficiències de Cu, fems animal o llots de depuradora. Els fertilitzants químics rares vegades superen els 100 mg Cu kg<sup>-1</sup> i fins i tot el seu ús a llarg termini no contribueix substancialment en la contaminació del sòl per Cu (Tiller i Merry, 1981).

- Llots de depuradora. Tot i el control de descàrregues per part de les indústries, els llots presenten concentracions relativament altes de Cu i Zn, a causa del seu ús freqüent en les canonades de les cases.

#### Deposició atmosfèrica

- Les entrades de Cu als sòls des de la pluja i la deposició seca varia considerablement d'acord amb la proximitat de les plantes industrials emissores i el tipus i quantitat de pols arrossegada pel vent. Les fonts més importants de Cu a l'atmosfera són cendres provinents de la combustió de carbó per la generació d'electricitat, la combustió de productes de fusta, combustibles fòssils i incineració de residus i pols provinent de les autopistes. Els cables d'alta tensió poden contaminar una extensió de terra de 20 m d'amplitud.

#### *Efectes sobre plantes i animals*

A les plantes, el Cu té diverses accions sobre sistemes enzimàtics, podent formar part dels grups prostètics o ser un activador facultatiu. És un constituent essencial dels enzims coneguts com oxidases, que utilitzen directament l'oxigen molecular per l'oxidació dels substrats: citocrom-oxidasa, fenol-oxidasa, àcid ascòrbic-oxidasa i amino-oxidasa. La peròxid dismutasa, un sistema enzimàtic que conté Zn i Cu, reacciona amb els ions peròxid produint oxigen molecular i peròxid d'hidrogen, de manera que la peròxid dismutasa juga un paper protector molt important en el metabolisme de les plantes per la toxicitat que suposen els ions peròxid. A més, el Cu juga un paper important en la fotosíntesi, com a constituent essencial de la plastocianina. Aquest enzim es localitza als cloroplasts i forma part de la cadena de transport d'electrons entre els dos sistemes fotoquímics de la fotosíntesi.

Les concentracions típiques de Cu a planta varien entre 5 i 20 mg kg<sup>-1</sup>, tot i que es pot arribar a estendre a 1-50 mg kg<sup>-1</sup>. A més, l'acumulació de Cu varia entre espècies i també



entre cultivars, per aquesta raó és difícil donar uns valors concrets de deficiència o toxicitat.

Concentracions de Cu al sòl per davall de  $8 \text{ mg kg}^{-1}$  podrien indicar deficiència pels cultius (McBride, 1994). El símptomes de deficiència varien àmpliament segons les espècies. La qualitat dels cultius es veu afectada per la deficiència de Cu: mida, forma i color de fruites i vegetals, així com la composició i les associades pèrdues per emmagatzemament, valor nutricional i acceptabilitat del producte. Les fulles poden ser cloròtiques o d'un intens verd-blavós amb els marges enrodillats cap a dalt.

Per a moltes espècies vegetals el nivell de toxicitat del Cu se situa a partir de 20 a 30  $\text{mg kg}^{-1}$  (Marschner, 1995). Són símptomes característiques el retardament del creixement i la clorosi foliar.

L'essencialitat del Cu es va demostrar abans pels animals que per les plantes, tot i que l'element intervé en processos anàlegs d'oxidoreducció. A la nutrició animal, les deficiències en Cu gairebé es limiten al ramat de pastura a causa dels baixos nivells de Cu al farratge i al sòl o, més freqüentment a un excés o nivell relativament alt de Mo o una interacció entre Cu, Mo, S i Fe que limiten l'absorció i retenció del Cu (Thorton i Webb, 1980).

En condicions normals, el Cu és un agent benigne per les persones. La ingesta diària es troba gairebé sempre per sobre el requeriment diari recomanat de  $2 \text{ mg dia}^{-1}$ , ja que la dieta normal dels països occidentals proporciona entre 2 i 5  $\text{mg Cu dia}^{-1}$  i és difícil realitzar una dieta amb menys d' $1 \text{ mg Cu dia}^{-1}$  (Gupta, 1979).

### **1.9.6. Manganès**

#### **Descripció**

L'origen del nom d'aquest element es troba a la ciutat de Magnèsia (Grècia), on s'extreien tres minerals diferents. Per una banda s'extreia la magnetita (òxid de ferro), per una altra un mineral blanquinós i que van anomenar *magnesia alba* (òxid de magnesi), i finalment un altre de més fosc utilitzada pels vidriers es va conèixer com *magnesia nigra* (pirolusita o òxid de manganès). L'any 1774 es va purificar un metall a partir d'aquest darrer mineral, el qual es va anomenar *manganès*.

El Mn té una densitat de  $7,43 \text{ g cm}^{-3}$  i un pes atòmic de  $54,94 \text{ g mol}^{-1}$ . Té un paper essencial en els microorganismes i les plantes superiors. Els problemes ambientals que produeix són relativament insignificants si es comparen amb els associats a altres elements traça. Els problemes més comuns de toxicitat es donen a plantes exposades a un excés de Mn natural al sòl, particularment en condicions d'inundació.

### *Forma en la qual es troba*

El Mn es pot trobar en tots els estats d'oxidació des de  $Mn^{2+}$  fins  $Mn^{7+}$ . Els estats  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  i  $Mn^{4+}$  es donen a minerals amb combinació amb l'O, carbonat i sílice, com per exemple, la pirolusita ( $MnO_2$ ), la rodocrosita ( $MnCO_3$ ) i la rodonita ( $MnSiO_3$ ) (Krauskopf, 1972) entre molts altres òxids i oxihidròxids. Els òxids de Mn mostren una tendència forta a formar cristalls mixtes amb altres metalls de transició, incloent el Co.

Les plantes capten Mn com a  $Mn^{2+}$ , per tant els factors que tenen major influència en la reducció del Mn des dels estats d'oxidació més alts a la forma divalent més làbil són els que permetran un major subministrament d'aquest element a les plantes. Tot i que són importants les reaccions que es donen al conjunt del sòl, les que tenen més efecte sobre la disponibilitat del Mn per les plantes són les que es donen a la rizosfera, ja que per posar un exemple, el pH de la rizosfera pot diferir fins a dues unitats respecte la resta del sòl (Marschner, 1995).

La quantitat de  $Mn^{2+}$  a la solució del sòl varia amb el pH. Generalment, el Mn presenta formes insolubles a pH bàsic. S'ha comprovat que entre el 75% i el 90% del Mn total present a la solució del sòl es troba com ió lliure a sòls amb pH entre 5,5 i 7,0 (Sanders, 1983), mentre que quan augmenta el pH la proporció de Mn que es combina en forma complexa amb els àcids húmics i fúlvics també creix (McBride, 1982).

A la rizosfera es produeixen exsudats, entre les quals es troben molècules orgàniques de baix pes molecular que són molt efectives en la complexació de Mn. Destaquen els àcids orgànics com el màlic, que s'ha mostrat particularment efectiu en solubilitzar  $MnO_2$  (Marschner, 1995).

Existeix interacció entre el Mn i altres elements al sòl i a la planta, especialment amb el Fe. Ambdós es troben afectats en gran mesura per les condicions redox del sòl, i un excés d'un pot reduir l'absorció de l'altre originant la seva carència. Altres elements que tenen una influència comprovada sobre l'absorció del Mn per les plantes són el P, Ca i Mg. L'abundància d'aquests redueix l'absorció del Mn. També s'ha observat que el Si redueix els símptomes de toxicitat del Mn a l'arròs i altres cereals (Cheng i Oullette, 1971).

El Co interactua amb el Mn de manera antagonista. Aquesta interacció prové de l'afinitat per ocupar els mateixos llocs a les estructures cristal·lines i a la similitud dels seus composts organo-metàl·lics.

### *Concentracions a les roques*

El Mn és un dels elements traça més abundants de la litosfera, amb una presència a les roques que varia de 350 a 2000 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2011). Segons Smith i Paterson

(1995), les majors concentracions es troben a roques ígnies bàsiques, com el basalt i el gabre (és de varis milers de  $\text{mg kg}^{-1}$ ). Això és perquè normalment el Mn es presenta com un substitut pel  $\text{Fe}^{2+}$  als llocs octaèdrics a les estructures dels minerals silicats ferromagnesianos (Gilkes i McKenzie, 1988). A les roques ígnies àcides (granit, riolita, etc.) i a les roques metamòrfiques, com els esquists, els continguts varien àmpliament, però generalment es troben en el rang de 200-1000  $\text{mg Mn kg}^{-1}$ . A les roques sedimentàries, el rang de concentració a les calcàries és sobre 400-600  $\text{mg Mn kg}^{-1}$ , mentre que als gresos el contingut sol ser molt més baix (20-500  $\text{mg Mn kg}^{-1}$ ) (Gilkes i McKenzie, 1988).

### *Origen als sòls*

El Mn que presenten els sòls prové dels materials parentals, i les concentracions trobades als sòls minerals ho reflecteixen: a nivell mundial els continguts se situen entre 350 i 2000  $\text{mg kg}^{-1}$  en funció del material originari (Kabata-Pendias i Pendias, 1992).

### *Efectes sobre plantes i animals*

A les plantes, hi ha un nombre important de funcions en les quals el Mn és important. El Mn, igual que el Mg, pot intervenir com a cofactor de molts enzims que actuen sobre materials fosforilats. Per exemple, es troba present en el sistema enzimàtic NADPH malat deshidrogenasa i forma part del complex enzimàtic del fotosistema II i de l'enzim superòxid dismutasa (Epstein i Bloom, 2004). El Mn activa un gran nombre d'enzims, incloent-ne molts del cicle de Krebs.

Els continguts totals de Mn no es poden considerar indicatius de la seva disponibilitat per les plantes, ja que hi ha diversos factors que afecten la seva mobilitat en el medi edàfic. Així i tot, White i Zasoski (1999) indiquen com a nivell crític del sòl 200  $\text{mg kg}^{-1}$ . Els sòls tropicals rentats, sòls amb pH bàsic i sòls amb un alt contingut en matèria orgànica són els més susceptibles de generar deficiències d'aquest element, la qual cosa es dona quan el seu contingut a les fulles se situa per davall del llindar crític de entre 10 i 20  $\text{mg kg}^{-1}$  (Marschner, 1995). Epstein i Bloom (2004) estableixen el valor de 50  $\text{mg kg}^{-1}$  com a referència de concentració adequada de Mn a les plantes, tot i que matisen que es poden trobar concentracions entre 10 i 600  $\text{mg kg}^{-1}$ . Els símptomes externs de carències de Mn varien considerablement entre les distintes espècies i cultivars. Les fulles, tan les joves com les més velles, sovint presenten una clorosi intervenal i poden aparèixer taques necròtiques. A les llavors de lleguminoses, pot aparèixer necrosi a l'embrió o els cotilèdons.

Els problemes de toxicitat són variables, en funció de la capacitat de les plantes per a restringir l'absorció o a través de la translocació. Les condicions que accentuen els

problemes de toxicitat són: altes taxes de fertilització fosfòrica, alta disponibilitat de nitrats o plantes amb baixos continguts de Si, Ca, Fe, Mg o P (El-Jaoual i Cox, 1998).

Als mamífers el  $Mn^{2+}$  activa enzims i es troba involucrat en la síntesi de glicoproteïnes (Bowen, 1979) i es troba present a metal·loenzims com l'arginasa (Hirsch-Kolb *et al.*, 1971) i la piruvat carboxilasa (Scrutton *et al.*, 1966). A més, el Mn intervé en la síntesi d'àcids grassos (Tietz, 1957) i en el desenvolupament ossi de l'aviram (Leach, 1968).

Els símptomes de toxicitat s'observen a ambients ocupacionals, miners o treballadors en la indústria de l'acer. Aquests, després d'una exposició durant mesos o anys poden desenvolupar *manganisme* (Kakkar i Jaffery, 2005), que es manifesta amb alteracions mentals i emocionals.

### 1.9.7. Níquel

#### *Descripció*

El níquel es va descobrir a Suècia, l'any 1751. El nom prové de la paraula alemanya *kupfernickel*, nom posat pels miners i que significava "el diable del coure" (fals coure), ja que es trobava en menes molt semblants a les del coure, però de les quals era gairebé impossible treure cap metall. Després de descobrir-lo, per abreviar el seu nom, se l'anomenà níquel.

El níquel és un metall amb una densitat de  $8,91 \text{ g m}^{-3}$  i un pes atòmic de  $58,71 \text{ g mol}^{-1}$ . És el 24<sup>è</sup> element més abundant. El Ni és essencial per microorganismes, plantes i animals. Al segle XIX es varen desenvolupar varis aliatges d'acer amb Ni, i la seva resistència a la corrosió va resultar en la seva utilització per la fabricació de motors de vehicles, armament, avions i coberteria. Altres usos més freqüents són bateries i components electrònics.

#### *Forma en la qual es troba*

El Ni pot ocórrer en gran nombre d'estats d'oxidació, però només el  $Ni^{2+}$  és estable a l'ampli rang de pH i condicions redox trobats al sòl, per tant, la química del Ni es basa en l'ió divalent  $Ni^{2+}$ . El radi iònic del  $Ni^{2+}$  és molt proper al del  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ , participant de reemplaçaments iònics amb aquests elements.

Galán *et al.* (2003) obtenen un elevat percentatge de Ni associat a oxihidròxids de ferro a assajos de fraccionament de sediments. La mobilitat del Ni al sòl incrementa amb la disminució dels valors de pH i de CIC (Willaert i Verloo, 1988). La matèria orgànica és capaç de mobilitzar el Ni de carbonats i òxids, així com disminuir l'adsorció de les argiles. Així i tot, l'enllaç d'aquest metall amb els lligands orgànics no és especialment fort. El Ni

pot ser relativament mòbil a sòls amb una capacitat de complexació molt alta, com per exemple, a sòls rics en matèria orgànica o contaminats (Bloomfield, 1981).

El Ni, com el Co, pot substituir el Fe als minerals ferromagnèsics. No se sap fins a quin punt el Ni es troba incorporat als minerals argilosos dels sòls normals, però sol concentrar-se als hidròxids de Fe i Mn (Norrish, 1975).

### *Concentracions a les roques*

Segons McGrath (1995), l'escorça terrestre té una concentració mitjana de 75 mg Ni kg<sup>-1</sup> roca. La presència de Ni varia entre els diferents tipus de roca. Les roques ígnies ultrabàsiques (com la peridotita, la dunita, la piroxenita o les serpentines) i bàsiques (com el gabre i el basalt) són les més riques, amb una concentració de fins a 9 g Ni kg<sup>-1</sup>. Les roques ígnies riques en minerals de ferro-magnesi i de sulfur són riques en Ni (p.ex. piroxè, olivina, biotita i clorita). A aquests materials, el Ni substitueix el Fe i el Mn per la similitud del radi iònic d'aquests elements. Les roques ígnies àcides tenen menys Ni que les anteriors, i les roques alcalines i sedimentàries són particularment pobres en Ni.

### *Origen als sòls*

La concentració de Ni al sòl es troba fortament influenciada pel material parental, ara bé, també reflecteix l'impacte addicional dels factors formadors i de les activitats antropogèniques.

#### Material parental

Els sòls a nivell mundial presenten un ampli rang de concentració de Ni, però els continguts mitjans es troben entorn els 13-37 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2011). Com s'ha comentat anteriorment, la concentració de Ni als sòls és altament dependent del material parental. Així per exemple els sòls desenvolupats sobre serpentines presenten continguts de Ni que poden situar-se entre 3 i 9 g Ni kg<sup>-1</sup>. Aquests mateixos sòls presenten valors entre 1,5 i 5,2 g Cr kg<sup>-1</sup>, entre 2 i 4,5 g Mn kg<sup>-1</sup> i entre 290 i 619 mg Co kg<sup>-1</sup>, com a elements més destacats. Sobre els sòls rics en aquests minerals, que destaquen també pels alts continguts de Mg (entre 8,6 i 139 g Mg kg<sup>-1</sup>) i Fe (entre 92 i 350 g Fe kg<sup>-1</sup>) s'hi desenvolupa una vegetació serpentínicola característica que inclou nombroses espècies hiperacumuladores de Ni (Reeves *et al.*, 1999).

#### Materials agrícoles

- Fertilitzants. La majoria de fertilitzants contenen petites quantitats de Ni, fins i tot els fosfatats (contenen fins 30 mg kg<sup>-1</sup>), de manera que aquests fertilitzants utilitzats a dosis

estàndard no haurien de causar un increment gran de Ni que pugui afectar la cadena alimentària.

- Llots de depuradora. Són una altra font de Ni a l'agricultura, tot i que la concentració de Ni a aquests depèn del procés utilitzat i l'edat del llot, de la mateixa manera que passa amb el Cr. Llots procedents d'àrees rurals tendran menors concentracions de metalls. El Ni procedent dels llots de depuradora és relativament disponible, tot i que és menor que la del Zn i Cd, però més alta que la del Cu, que es troba més fortament complexat a la matèria orgànica (Logan i Chaney, 1984).

### Deposició atmosfèrica

- La major font antropogènica de Ni és la crema de combustibles fòssils (86.110 t Ni any<sup>-1</sup>). La següent font més important és la mineria i la foneria (8.880 t Ni any<sup>-1</sup>) (Pacyna i Pacyna, 2001).

- També hi ha fonts naturals del Ni present a l'atmosfera, com les masses de pols transportades per l'aire, l'activitat volcànica, els incendis forestals, la pols meteòrica i els esprais marins; així i tot més del 80% de les emissions de Ni tenen un origen antropogènic.

### *Efectes sobre plantes i animals*

El níquel constitueix el darrer element reconegut com essencial pels vegetals (Brown *et al.*, 1987). El Ni és el constituent d'un sol enzim vegetal, la ureasa (Epstein i Bloom, 2004). La falta de Ni provoca retràs en la nodulació i reducció del creixement a les primeres etapes del desenvolupament. L'essencialitat a les plantes es troba associada a la germinació: la reducció de nivells de Ni es veu reflectida en una menor mida de les llavors i en la disminució del poder germinatiu. Dins la planta el Ni és un element molt mòbil. Cataldo *et al.* (1978) suggereixen que es comporta de manera similar al Cu i el Zn, si bé la seva rellevància en els processos metabòlics vegetals és molt menor. La concentració adequada de Ni a planta, varia en funció de les espècies, entre 0,01 i 5 mg kg<sup>-1</sup> (Epstein i Bloom, 2004). Els símptomes de deficiència inclouen clorosi marginal de les fulles, senescència prematura i una disminució del quallat de les llavors.

De la mateixa manera que passa amb altres elements traça, altes concentracions són tòxiques pels vegetals. Els símptomes són variats: a moltes espècies apareixen clorosis, necrosis i desequilibris hídrics. De fet la disminució en l'adsorció d'aigua és un indicador de la progressió de la toxicitat per Ni (Nagajyoti *et al.*, 2010).

El Ni juga un paper important en el metabolisme humà. Els efectes de dietes amb concentracions molt petites de Ni (p.ex. 40 µg kg<sup>-1</sup>) inclouen danys en el metabolisme del fetge, disminució de l'absorció del Fe i menor activitat de molts enzims (Kirchgessner

i Schnegg, 1980). La ingesta de Ni a països occidentals és entre 200 i 300  $\mu\text{g dia}^{-1}$  (Clemente *et al.*, 1980), per tant és poc probable que es produeixin deficiències.

En humans, l'exposició continuada al Ni pot tenir efectes tòxics i carcinogènics (Furst i Radding, 1980).

### **1.9.8. Plom**

#### **Descripció**

El plom és conegut des de l'antiguitat. Els romans l'utilitzaven en grans quantitats per la conducció d'aigua. Els alquimistes creien que el plom era el metall més antic i l'associaven amb el planeta Saturn. Aquests varen gastar molt de temps intentant "transmutar" el plom en or. El nom d'aquest mineral prové del llatí *plumbum*, el qual els romans utilitzaven per a designar-lo. L'anomenaven *plumbum nigrum* per a distingir-lo de l'estany, al qual anomenaven *plumbum candidum*.

El plom és un metall de coloració blau-gris amb una densitat de  $11,35 \text{ g cm}^{-3}$  i un pes atòmic de  $207,19 \text{ g mol}^{-1}$ . El seu baix punt de fusió ( $327 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ha permès que fos fus i treballat fins i tot a societats primitives. El Pb fàcilment s'alia amb altres metalls: l'aliatge Pb-Sn principalment s'utilitza per fer bateries, però també s'utilitza per fer perdigons i soldadures. Fins a principis de la dècada de 1970 el Pb era el material amb el qual es fabricaven les canonades de subministrament d'aigua potable. El Pb metall en combinació amb  $\text{PbO}_2$  s'utilitza per fabricar bateries o acumuladors de plom-àcid, molt utilitzades en automoció. Els derivats orgànics i inorgànics del Pb s'utilitzen a la indústria del vidre i ceràmica o a la fabricació de pintures i additius, entre altres. El Pb no és un element ni essencial ni beneficiós per les plantes o animals. Ara bé, si que és reconegut per ser molt verinós per mamífers, i es tem que acumulacions al cos humà per davall les que produeixen símptomes de toxicitat puguin produir discapacitat mental a infants. Quan és alliberat al medi té un temps de residència llarg en comparació amb la majoria de contaminants.

#### **Forma en la qual es troba**

La solubilitat i mobilitat del Pb són baixes, per tant la seva biodisponibilitat és baixa. Hi ha dos estats d'oxidació que són estables, el  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Pb}^{4+}$ , però la química ambiental de l'element es troba dominada pel  $\text{Pb}^{2+}$ . El radi iònic del Pb és similar al del  $\text{K}^+$  i del  $\text{Ca}^{2+}$ , de manera que els reemplaça isomòrficament a matrius de silicat o a carbonats i apatites, respectivament. El Pb també presenta una forta afinitat pel S.

Els sòls tenen una gran capacitat per immobilitzar el Pb, i la fracció orgànica té una gran responsabilitat d'aquesta fixació. Zimdahl i Skogerboe (1977) conclouen que les principals característiques del sòl implicades en la immobilització del Pb són el pH i la CIC, sense menysprear el paper de la matèria orgànica, la qual forma complexos estables a pH alts. Aquests processos són més importants que la precipitació amb els carbonats o l'adsorció per òxids de Fe, Al i Mn. Segons Alloway (1995c) el Pb té una forta tendència a unir-se als fosfats formant composts insolubles.

### *Concentracions a les roques*

Segons Davies (1995), l'abundància a les roques de l'escorça terrestre és d'aproximadament 15 mg Pb kg<sup>-1</sup>. La tendència del Pb és d'incrementar amb els continguts de sílice, és a dir, des de les roques ígnies ultrabàsiques fins les ígnies àcides. Tot i que el 95% de les roques de l'escorça són d'origen igni, les roques sedimentàries constitueixen el 75% de la superfície d'exposició i, per tant, són el material parental més comú. Les roques sedimentàries més comunes són els esquists i lutites (80%), que tenen una mitjana de 23 mg Pb kg<sup>-1</sup>. Els esquists negres són rics en matèria orgànica i sulfurs (Meyers *et al.*, 1992), i tendeixen a tenir majors continguts d'aquest element. Els gresos constitueixen el 15% de les roques sedimentàries i contenen una mitjana de 10 mg Pb kg<sup>-1</sup> mentre que les calcàries i dolomies (5% de les roques sedimentàries) contenen uns 70 mg Pb kg<sup>-1</sup>.

### *Origen als sòls*

El sòl és l'embornal pel Pb antropogènic, i hi ha diverses fonts: mineria i activitats de foneria, fems animals, llots de depuradora i contaminació des dels gasos de combustió dels vehicles. A sòls urbans, el contingut en Pb pot provenir de material desgastat de les rodes, carbó, fàbriques de plàstics i gomes, insecticides, bateries de cotxes i fins fa poc dels fums dels vehicles.

#### Material parental

El contingut mitjà de Pb pels diferents sòls s'estima en 27 mg kg<sup>-1</sup>.

#### Materials agrícoles

D'entre les aportacions de Pb al sòl a través de pràctiques agrícoles, la més destacable és l'adob del sòl i el reg amb aigües residuals. Els tractaments plaguicides amb arseniat de plom ja són molt escassos i tendeixen a desaparèixer.



## Deposició atmosfèrica

Els aerosols de plom emesos a l'atmosfera des dels fums industrials o dels gasos dels vehicles poden ser transportats a llargues distàncies (Radlein i Heumann, 1992). A la UE es va prohibir la venda de benzina amb plom a partir de l'1 de gener de 2000 a través de la Directiva 98/70/CE, tot i que s'autoritzaren moratòries durant els dos anys següents (Espanya va demanar una moratòria fins l'1 d'agost de 2001).

### *Efectes sobre plantes i animals*

El Pb és un element pel qual no es coneix cap funció biològica, només es coneixen els seus efectes negatius sobre els éssers vius.

Continguts superiors a 400-500 mg Pb kg<sup>-1</sup> a sòl es consideren susceptibles de produir efectes tòxics a les plantes (Adriano, 2001). La major part del Pb absorbit per les plantes queda a les arrels (Broyer *et al.*, 1972; Jones *et al.*, 1973). Els símptomes de toxicitat visuals no específics d'un excés de Pb són: inhibició del creixement de l'arrel, disminució de creixement de la planta i clorosi (Burton *et al.*, 1983). La toxicitat per Pb condueix a una inhibició de l'activitat d'alguns enzims i l'activació d'altres, afecta la nutrició mineral i el balanç d'aigua, canvia l'estat hormonal i afecta l'estructura de la membrana i la seva permeabilitat, produint desordres que alteren l'activitat fisiològica normal de les plantes, entre elles, inhibeix la fotosíntesi.

A l'home, el menjar és la major font d'exposició al plom, tot i que la ingestió de terra i pols per part dels nins també pot ser una contribució important (Rosende *et al.*, 2014). El Pb s'acumula a tres compartiments: la sang, els teixits blans i els ossos. Els efectes més deleteris del Pb són la inhibició de l'eritropoesi, danys sobre la funció hepàtica i danys al sistema nerviós central (USDHHS, 1993; WHO, 1995). A més, és capaç de travessar la barrera placentària (Gulson *et al.*, 1998). Ara bé, tot i que el Pb pot afectar a gairebé tots els òrgans i sistemes al cos humà, el més sensible és el sistema nerviós, tant en nens com en adults (Diawara *et al.*, 2006).

### **1.9.9. Zinc**

#### *Descripció*

El zinc es coneix des de l'antiguitat. Els minerals de zinc varen ser emprats, des de temps remots, juntament amb el coure, per a obtenir llautó. Pareix ser que les fonderies de minerals de zinc amb coure varen ser descobertes a Xipre i varen ser utilitzats posteriorment pels romans. El seu nom prové de la paraula alemanya *zink*, nom amb el qual es designava a un dels metalls presents al llautó (aliatge de coure i zinc) o també de

la paraula alemanya *zinke* (punta aguda) per la forma que adoptava quan es dipositava en alts forns.

El Zn té una densitat de  $7,13 \text{ g cm}^{-3}$  i un pes atòmic de  $65,37 \text{ g mol}^{-1}$ . És un element traça essencial pels animals i plantes superiors, però també pot esdevenir perillós. El Zn s'ha de considerar un metall molt mòbil i biodisponible que es pot acumular als cultius i a la dieta de l'home.

### *Forma en la qual es troba*

El  $\text{Zn}^{2+}$  és la forma predominant en la qual el Zn és absorbit per les arrels de les plantes, però el Zn hidratat i altres complexos i quelats orgànics de Zn també poden ser absorbits (Tiffin, 1991; Kabata-Pendias i Pendias, 1992).

El pH i el potencial d'oxidoreducció modulen la mobilitat del Zn. La solubilitat del Zn disminueix a mesura que augmenta el pH i també quan ho fa el potencial redox. La mobilitat és molt baixa a medis bàsics i neutres i augmenta amb l'acidesa (Prueb, 1997). El potencial redox afecta la mobilitat del Zn en tant en quant a medis oxidants és alta i en condicions reductores molt baixa.

El Zn és adsorbit principalment per la matèria orgànica, els minerals d'argila i els òxids de Fe, Al i Mn (Alloway, 2008). La matèria orgànica és un factor important que afecta el comportament del Zn als sòls. Els àcids fúlvics i els àcids orgànics de baix pes molecular formen complexos solubles o quelats amb el Zn, de manera que incrementen la seva mobilitat i solubilitat als sòls (Kabata-Pendias i Pendias, 1992).

### *Concentracions a roques*

El contingut mitjà de Zn a l'escorça terrestre s'estima en  $70 \text{ mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias, 2011). A les roques magmàtiques pareix trobar-se uniformement distribuït. Els continguts mitjans varien de  $40 \text{ mg Zn kg}^{-1}$  a roques àcides (granits) fins  $100 \text{ mg Zn kg}^{-1}$  a roques basàltiques (Lindsay, 1991). A les roques sedimentàries, els majors continguts de Zn es troben a les pissarres i sediments argilosos ( $80\text{-}120 \text{ mg Zn kg}^{-1}$ ), mentre que els gresos, calcàries i dolomies generalment tenen menors continguts, variant de  $10$  a  $30 \text{ mg Zn kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias i Pendias, 1992).

### *Origen als sòls*

Les fonts principals de contaminació per Zn són activitats de mineria metal·lífera, l'ús agrícola de llots de depuradora i l'ús d'agroquímics com els fertilitzants i plaguicides.

### Material parental

El contingut mitjà de Zn als sòls coincideix amb el de l'escorça ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ) i els continguts es troben íntimament associats amb la textura (Kabata-Pendias, 2011).

### Materials agrícoles

La contribució relativa a l'entrada de Zn als sòls agrícoles decreix en el següent ordre: adobs orgànics, fertilitzants inorgànics i llots de depuradora (Alloway, 2008).

### Deposició atmosfèrica

Segons Kiekens (1995), la crema de carbó i altres combustibles fòssils i la fusió de metalls no ferris són les majors fonts de Zn que contribueixen a la contaminació de l'aire. Algunes fonts naturals com les erupcions volcàniques i les pluges de fang suposen aportacions significatives de Zn. S'han quantificat unes entrades mitjanes de  $217 \text{ g ha}^{-1} \text{ any}^{-1}$ , estimat a partir de les dades de 10 països de la Unió Europea (Alloway, 2008).

### *Efectes sobre plantes i animals*

Les plantes superiors absorbeixen Zn predominantment com un catió divalent ( $\text{Zn}^{2+}$ ), que actua tan com a component metàl·lic d'enzims, com a cofactor funcional, estructural o regulador a un gran nombre d'enzims (per exemple, anhidrasa carbònica, alcohol deshidrogenasa, ARN i ADN polimerases, deshidrogenases, etc.).

Poden aparèixer carències als cultius quan el contingut al sòl és baix o, més freqüentment, quan la seva capacitat d'assimilació és reduïda. Alloway (2008) assenjala les següents causes: nivells baixos de Zn al sòl (p.ex. sòls arenosos), pH elevat (p.ex. sòls calcaris), altes aplicacions de fosfats (deficiència induïda pel fosfat), alta salinitat, ineficiència d'algunes espècies o cultivars i baixes aplicacions d'esmenes orgàniques. El símptoma clàssic de deficiència de Zn als fruiters és la malformació a tiges i fulles, que origina una disposició de les fulles en roseta degut al limitat desenvolupament de les fulles i escurçament dels entrenusos. A algunes espècies, les fulles es tornen cloròtiques, però en altres, poden adoptar un color verd fosc o verd-blau. Les fulles es poden enrodillar i tornar necròtiques. La floració i la fructificació es troben molt reduïdes en condicions de deficiència severa de Zn, i la planta pot veure disminuït el seu creixement i patir deformacions. Algunes d'aquestes deficiències en el creixement estan relacionades amb l'alteració del metabolisme de les auxines (Marschner, 1995).

Els problemes de toxicitat a vegetals no són habituals. Es donen a partir de concentracions en fulla al voltant de  $0,4$  a  $0,5 \text{ g kg}^{-1}$ . Pujant el pH a través de l'encalçada sol ésser suficient per a disminuir l'assimilació d'aquest element (Marschner, 1995).

El Zn és essencial per animals i per humans. La ingesta diària segura i adequada que es recomana a adults és al voltant de 15 mg dia<sup>-1</sup> (Mertz, 1981). En els humans participa de 925 proteïnes incloent més de 300 enzims, la qual cosa fa palesa la importància d'aquest element en la salut (Alloway, 2008). La participació del Zn en la protecció immunològica s'ha constatat en moltes infeccions. La teràpia a través d'una dieta rica en Zn constitueix l'objectiu de nombrosos programes sanitaris (Walker i Black, 2004).

## 2. Objectius

---

L'objectiu principal d'aquesta tesi doctoral és el de caracteritzar l'estat actual del contingut de set macroelements (Ca, Mg, Al, Fe, K, Na i P) i nou elements traça (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) en els sòls de les Illes Balears. A partir d'aquests resultats es pretén realitzar una proposta de nivells de fons i de valors de referència d'elements traça en aquests sòls. Per assolir aquest objectiu s'han proposat els següents objectius específics:

1. Estudiar algunes de les característiques edàfiques que permeten avaluar el paper del sòl com a receptor i esmortidor de la contaminació per elements traça com són el pH, el contingut de carboni orgànic, el contingut de carbonat càlcic equivalent, la capacitat d'intercanvi catiònic i la granulometria.

2. Determinar el contingut total de macroelements (Ca, Mg, Al, Fe, K, Na i P) i elements traça (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) a l'horitzó superficial dels sòls estudiats mitjançant la digestió de les mostres de sòl per via humida amb aigua règia.

3. Valorar l'existència de pautes de distribució de les característiques fisicoquímiques, els macroelements i els elements traça en funció de l'illa a partir de l'estudi estadístic comparatiu.

4. Establir la influència de les característiques fisicoquímiques dels sòls en la capacitat de retenció dels elements al sòl mitjançant estudis estadístics de correlació.

5. Establir les relacions entre els diferents elements per comprovar si el seu comportament és igual, invers o sense relació, mitjançant estudis estadístics de correlació.

6. Estudiar el contingut total de macroelements (Ca, Mg, Al, Fe, K, Na i P) i elements traça (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) en funció de la profunditat mitjançant la digestió de les mostres de sòl per via humida amb aigua règia.

7. Estudiar el contingut total de macroelements (Ca, Mg, Al, Fe, K, Na i P) i elements traça (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) a una sèrie de sòls representatius de les Illes Balears mitjançant la digestió de les mostres de sòl per via humida amb aigua règia.

8. Establir una proposta de nivells de fons i valors de referència d'As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn a les Illes Balears, amb la finalitat de poder tenir criteris que permetin identificar una possible alteració dels continguts d'aquests elements.

# 3. Factors mediambientals

## 3.1. GEOLOGIA I LITOLOGIA

El promontori balear, del qual emergeix l'arxipèlag balear, és un relleu submarí que, des del cap de la Nau (SE de la península Ibèrica) s'estén vers el NE fins a Menorca. Les illes Balears es troben separades de les costes llewantines i de les del nord d'Àfrica per dos braços de mar pregons: el golf de València i la conca algeriana (Figura 3.1).

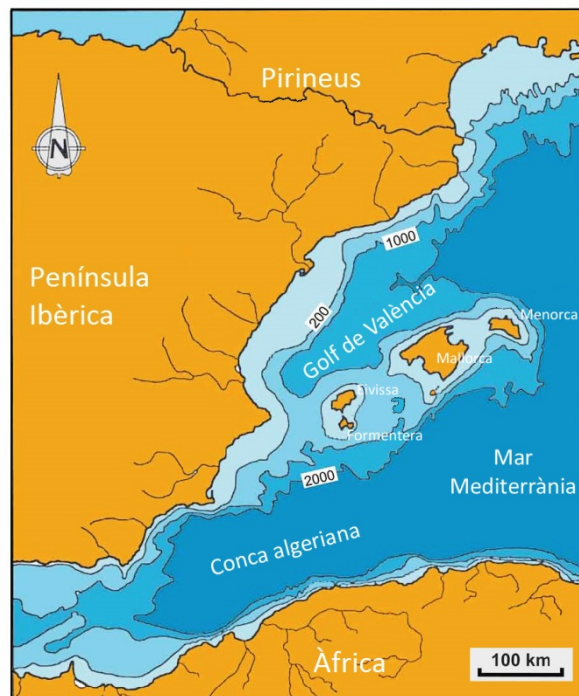


Figura 3.1. Batimetria de les Illes Balears. Modificat a partir de Ginés *et al.* (2012).

L'estructura de les Illes Balears és el producte d'una evolució complexa que abraça bàsicament tres grans etapes: una primera etapa mesozoica i paleògena, prèvia a la col·lisió, bàsicament extensiva; la compressió del Miocè inferior-mitjà, la qual va reduir a la meitat l'àrea ocupada per les roques que formen avui Mallorca; i finalment l'extensió neògena i recent (a partir del Miocè mitjà-superior). Cadascuna d'aquestes etapes, en funció de la seva durada, intensitat i edat, ha deixat una empremta en l'estructura actual de l'arxipèlag.

### 3.1.1 Geologia i litologia de Mallorca

A l'illa de Mallorca les roques són majoritàriament de naturalesa calcària i ho són totalment per sobre dels 1000 m d'altitud. A nivells inferiors de les serralades, una part important de les calcàries té caràcter dolomític.

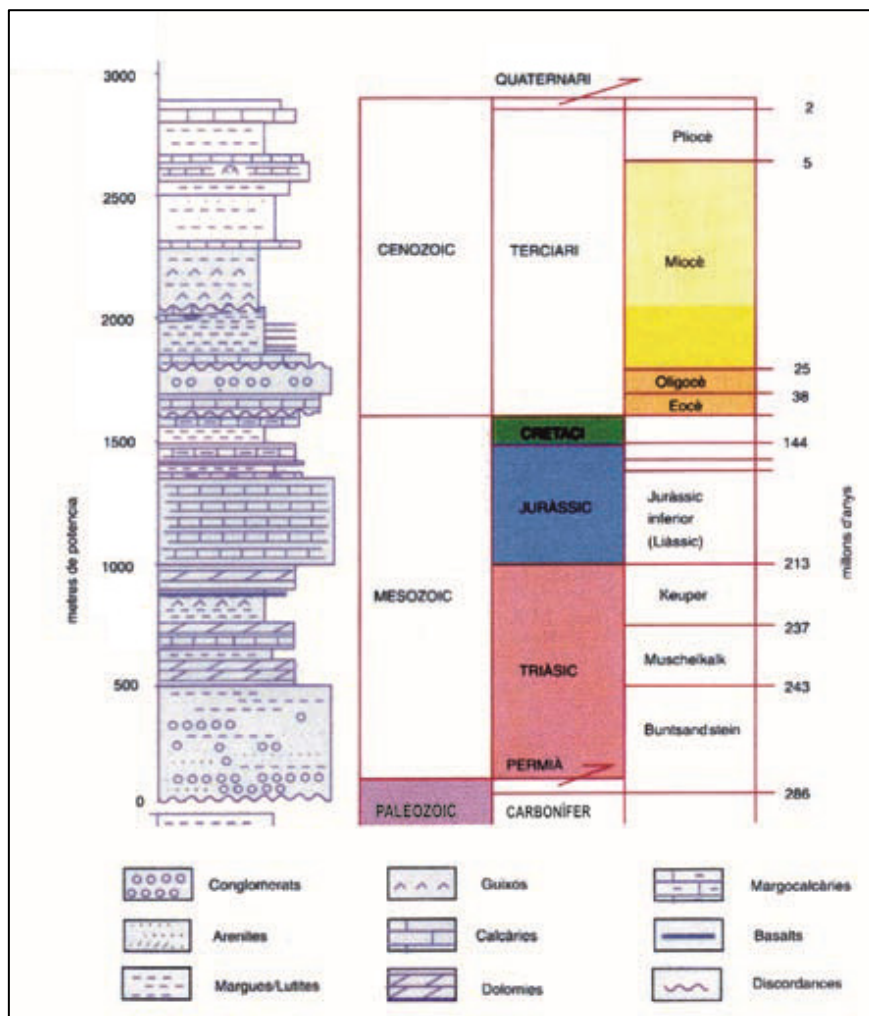
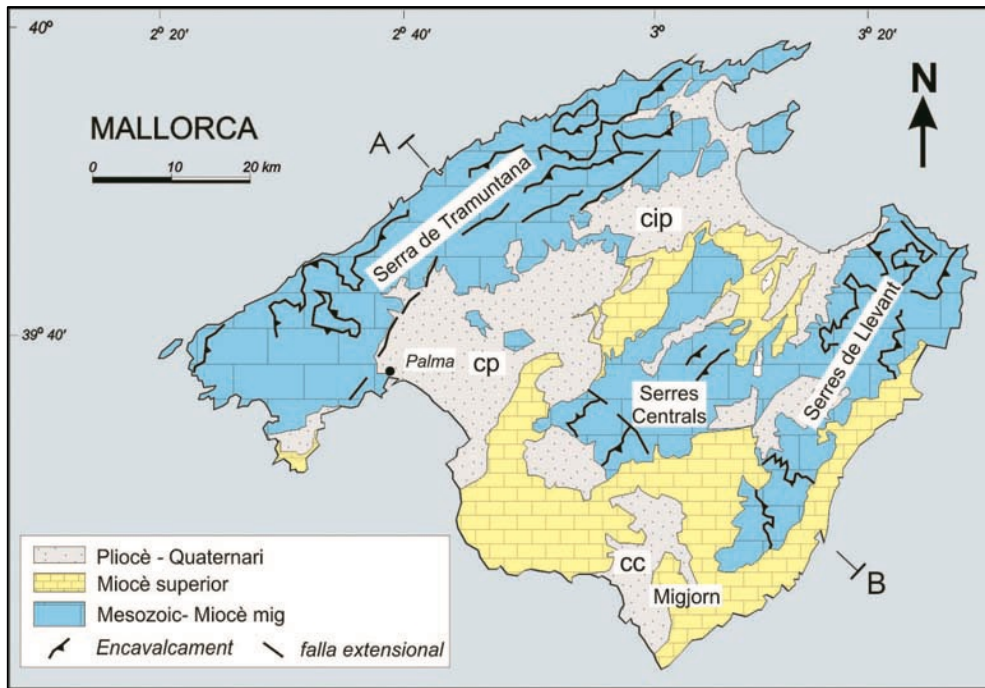
L'illa està constituïda per una alternança de *horsts* i *grabens* (és a dir, blocs aixecats i enfonsats respecte dels blocs adjacents, respectivament) que es corresponen amb les serres i planes de la morfologia actual de l'illa. Així, del SE a NW es diferencien clarament les serres de Llevant, les conques de Campos i Manacor, les serres centrals, les conques de Palma, Inca i sa Pobla i la serra de Tramuntana. Aquesta estructuració global en *horsts* i *grabens* és causada per la presència de grans falles normals lístriques, amb desplaçaments fins i tot quilomètrics, d'edat del Miocè superior i orientades preferentment NE-SW. Les serres constitueixen segments d'un cinturó de plecs i encavalcaments, d'edat Miocè inferior, que afectà la totalitat de l'illa de Mallorca (Rodríguez i Gelabert, 1998).

A les serres és on es troben els materials més antics de l'illa. Estan formades per apilaments de roques mesozoiques i terciàries, encara que a la serra de Tramuntana també hi podem trobar alguns materials que pertanyen al Paleozoic. Hi predominen els materials calcaris del Juràssic inferior (Lias), que formen part dels penya-segats, i els materials del Triàsic mentre que les zones de conreu estan formades per sediments més blans: margues del Mesozoic i del Terciari. Al Pla predominen els materials del Miocè (mitjà i superior) i del Quaternari.

La serra de Tramuntana està constituïda per calcàries i dolomies mesozoiques i cenozoiques. Les roques més antigues que afloren a Mallorca són del Paleozoic superior i ja van ser plegades durant el Carbonífer mitjà a conseqüència de l'orogènia herciniana; damunt hi reposen discordantment gresos i argiles del Permià i del Triàsic inferior (fàcies *Buntsandstein*), seguit de les calcàries de la fàcies *Muschelkalk* i de les argiles, margues, guixos i toves volcàniques de la fàcies *Keuper* del Triàsic superior. A continuació hi ha un paquet gruixat i massís de dolomies i calcàries del Juràssic inferior. Les capes del Juràssic mitjà i superior i del Cretaci són poc gruixades; en general són calcàries margoses o noduloses i estan ben estratificades. Damunt els materials del Mesozoic hi ha roques del Paleogen o, directament, les del Neogen inferior, entre les quals predominen els conglomerats, els gresos i les margues; en general són roques més toves, més deformables i més erosionables que les del Mesozoic, i els guixos, en general, són inferiors a 300 m (Sàbat, 1992).

La sèrie estratigràfica de les serres de Llevant és comparable a la de la serra de Tramuntana pel que fa al Juràssic inferior i mitjà (en part) i al Cretaci, però presenta algunes diferències notables respecte a una part del Juràssic mitjà i superior. Cal





**Figura 3.2:** Mapa geològic esquemàtic de l'illa de Mallorca i columna estratigràfica sintètica dels dipòsits presents a l'illa (Fornós i Gelabert, 2011).

destacar la presència, a les serres de Llevant, de calcàries oolítiques ben estratificades i de calcàries bioclàstiques, ben estratificades i de color clar (calcàries en lloses).

Els materials més antics que es troben a l'illa de Mallorca són del Carbonífer (360-290 Ma) i es troben a la serra de Tramuntana. Són pelites grises, intercalades amb arenas de quars. Afloren als penya-segats de la costa des Port des Canonge, on es troben com a petites làmines encavalcades entremig dels materials vermells del Triàsic.

La darrera època paleozoica correspon al Permià (286-248 Ma). Els seus materials vermells són molt semblants als de l'inici del Triàsic i, per tant, difícils de separar, per això han estat anomenats Permotrias i s'estudien conjuntament. Els afloraments permotriàsics de Mallorca es limiten a una reduïda àrea de la serra de Tramuntana, entre Estallencs i Banyalbufar. Aquests materials són conglomerats subangulosos, gresos, llims i argiles de color vermell fosc.

Quant al Triàsic (248-213 Ma) a Mallorca trobam afloraments de les tres fàcies (Calvet, 1992; Rodríguez i Gelabert, 1998). La fàcies *Buntsandstein* està formada per materials detrítics, en general de color vermell que afloren a la costa de Tramuntana. Bàsicament es van alternant capes de gresos de diferents colors (vermells, blancs i grocs) amb estratificació encreuada i lutites, arribant a una potència d'uns 500 m (Permià i *Buntsandstein*). La representació del *Muschelkalk* és una gran unitat carbonàtica d'un màxim de 200 m de potència, formada bàsicament per dolomies, la qual es troba separada en dues parts per una intercalació margosa de lutites rogenques i blanques amb guixos. Els afloraments del *Keuper* es troben arreu de l'illa, ja que formen un dels nivells de desenganxament més importants. Està constituït per margues de diversos colors, evaporites, roques volcàniques i passades de carnióles, aconseguint una potència de 300 m. És important destacar la presència de roques volcàniques, especialment a la serra de Tramuntana, on els materials volcànics assoleixen gruixos de més de 100 m (aflorament de cala Tuent).

A les illes Balears, per sobre de les fàcies del *Keuper* i per davall de les fàcies dolomítiques basals del cicle juràssic hi ha un tram majoritàriament carbonàtic que tradicionalment ha estat anomenat Infralias o Retià (219-213 Ma). A les serres de Llevant aquesta unitat té una potència de 100-150 m i està constituïda bàsicament per dolmicrites taulajades. A la serra de Tramuntana fa uns 120 m de gruix i consisteix en una alternança de dolomies, calcàries dolomítiques i bretxes de col·lapse amb intercalacions de margues, argiles i guixos i dos nivells de basalt al sostre, els darrers provenen de vulcanisme marí.

A Mallorca els materials juràssics (213-144 Ma) constitueixen la major part dels relleus de l'illa, tant a la serra de Tramuntana com a les serres de Llevant a causa de la gruixa d'aquests sediments i la seva resistència a l'erosió. També n'afloren a les elevacions del

centre de l'illa. El Juràssic inferior o Lias (213-188 Ma) es troben principalment constituïts per calcàries micrítiques massives, amb una gruixa de fins a 400 m, que afloren extensament. Es troba ben desenvolupat a la serra de So Na Moixa (serra de Llevant) i a la part meridional de les serres. A la serra de Tramuntana comença amb una potent sèrie de bretxes intraformacionals d'uns 150 m de potència, formades per dolomies cristal·lines a la base i dolmicrites, i que donen un aspecte molt massís al paisatge. Al sostre passen gradualment a una formació carbonàtica, formada per calcàries margoses, margodolomies, calcàries oolítiques i amb components bioclàstics, conglomerats amb oncòlits i nombroses estructures estromatolítiques algals, margues i per acabar, un nivell de gresos quarsífers, que formen el sostre. A les serres de Llevant, la base d'aquesta sèrie està formada per dolomies laminades i, cap al sostre la seqüència és semblant a la de la serra de Tramuntana (Fornós, 1992). El *Dogger* (188-163 Ma) i el *Malm* (163-144 Ma) a la serra de Tramuntana estan formats per calcàries noduloses vermelles, margues, calcàries amb molts de nòduls de sílex, calcàries noduloses molt bioclàstiques, calcàries margoses amb algunes intercalacions margoses i calcàries bioclàstiques. A la serra de Llevant hi ha margues i calcomargues amb abundants nòduls de sílex i ocasionalment de ferro, calcàries noduloses entre les quals s'intercalen cossos tabulars formats per calcàries oolítiques, lutites i nivells amb filaments; bretxes intraformacionals, calcàries oolítiques i calcàries micrítiques. Aquests cossos afloren per totes les serres de Llevant i donen els ressalts topogràfics.

Del Cretaci (144-55 Ma) afloren margues, margo-calcàries i calcàries a l'oest (Andratx) i al vessant SE de la serra de Tramuntana (IGME, 1987), on formen bona part de les terres de conreu, juntament amb afloraments del Juràssic mitjà i superior (Rodríguez i Gelabert, 1998). Es caracteritza per l'alternança de trams de plataforma carbonàtica i dipòsits margosos de conca.

Els afloraments del Terciari (65-2,6 Ma) comencen amb l'Eocè mitjà (50,5-42 Ma), a les serres de Llevant. Aquests afloraments estan caracteritzats per calcarenites bioclàstiques. L'Eocè superior (42-38 Ma) només es troba a Mallorca i es fa present amb margues, calcàries i calcarenites. Al peu meridional de la serra de Tramuntana es troben calcàries algals lacustres de colors clars; a la zona central de Mallorca i per les serres de Llevant hi ha majoritàriament calcarenites bioclàstiques i margues riques en nummulits. El Miocè pre-tectònic i sintectònic (inferior i mitjà) està caracteritzat per la presència de calcarenites que afloren arreu de l'illa i turbidites, que es distribueixen per bona part de l'illa de Mallorca. Els afloraments principals del Miocè post-tectònic (mitjà i superior) es localitzen a les zones costaneres de l'E i el S de l'illa; formen els relleus tabulars de les marines (Llucmajor, Santanyí i Santa Margalida). S'hi distingeixen diverses unitats deposicionals (Pomar *et al.*, 1990):

- La unitat de lutites calcàries amb *Heterostegina*, que pràcticament no aflora.

- La unitat escullosa, que aflora als penya-segats de la Marina de Lluçmajor i en menor grau a la Marina de Llevant, i s'hi distingeix una àmplia varietat de fàcies carbonàtiques (calcarenites blanquinoses, lutites calcàries blanques amb fragments bretxoides de coralls, calcàries massisses dolomititzades).
- La unitat de margues de la Bonanova, que correspon a dipòsits litorals i deltaics.
- La unitat de calcàries de Santanyí formada per una àmplia varietat de fàcies sedimentàries (lutites calcàries, margues, calcàries estratificades amb bioturbacions verticals, calcàries oòtiques, calcàries i dolomies amb estromatòlits).

Les conques terciàries postorogèniques són, en general, asimètriques, és a dir, presenten una part més enfonsada que l'altra, i es troben reblides de sediments marins i continentals, amb edats que arriben fins al Serraval·lià (Miocè mitjà). Predominen: margues, conglomerats, calcàries i arenisca del Burdigalià (Miocè inferior) a la part central de l'illa; i molases amb nivells de margues arenoses del Miocè superior a gran part de la part meridional.

El Pliocè (5,1-2,6 Ma) a Mallorca aflora poc, són sediments de calcarenites bioclàstiques que corresponen a dipòsits dunars, que se situen sobre el Miocè superior.

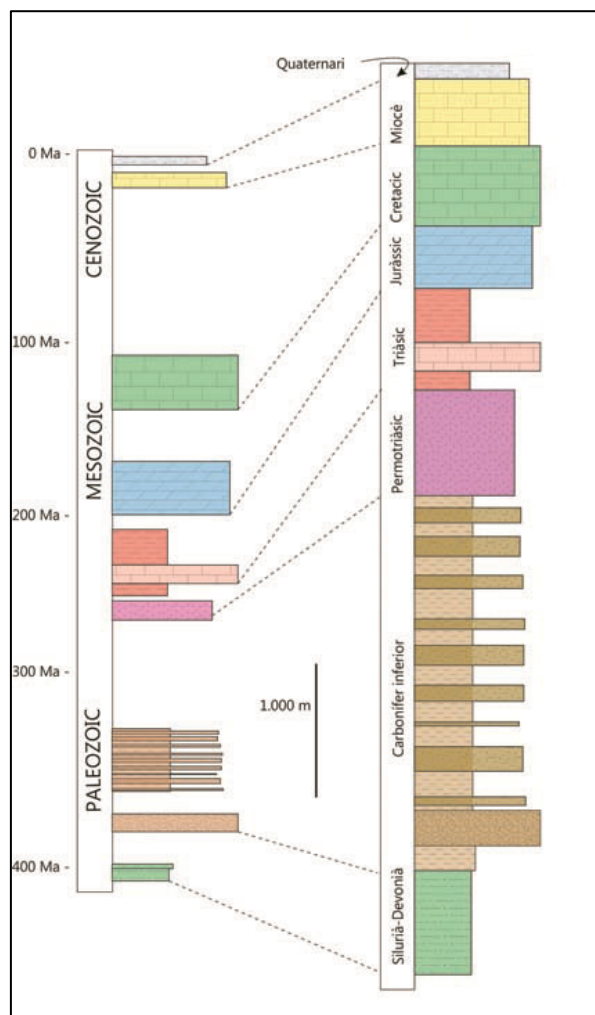
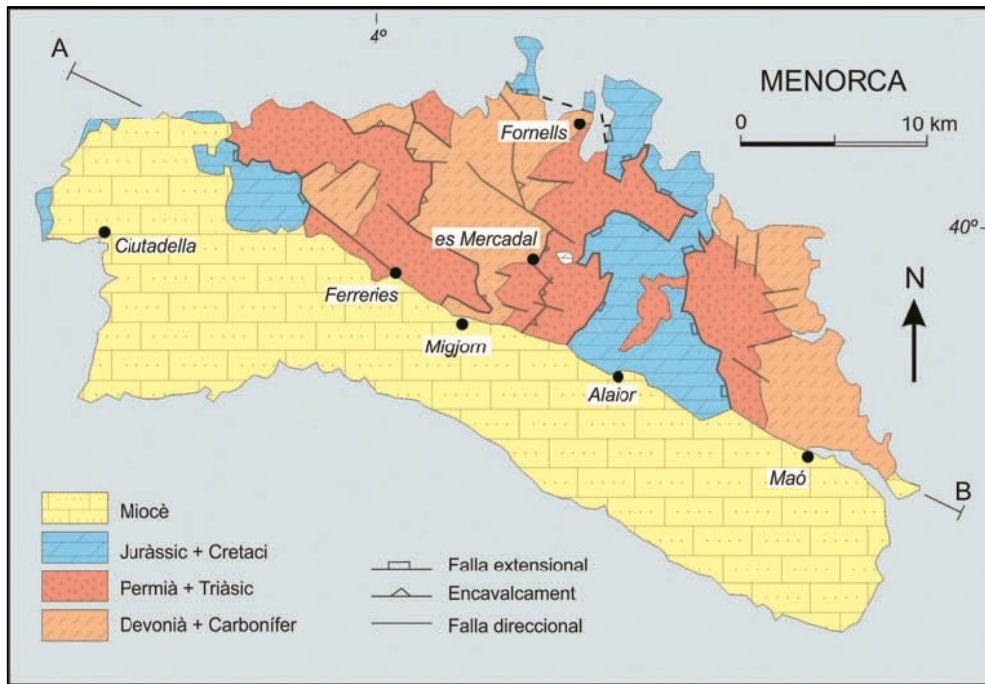
Respecte el Quaternari (2,6-0 Ma), corresponen a aquest període els aports al·luvials de les planes de Palma, Campos, Muro-sa Pobla i Santa Maria-Consell-Binissalem, com a indrets més rellevants. A les zones litorals, corresponen a aquest període formacions de calcarenites i sistemes dunars (destaquen les formacions de la Badia de Palma, Campos i Alcúdia).

A les conques centrals domina la presència de zones planes de finals del Terciari i dipòsits Quaternaris.

### ***3.1.2 Geologia i litologia de Menorca***

El que caracteritza la geologia de Menorca, respecte les altres illes de l'arxipèlag és la presència, a la costa de Tramuntana, d'abundants materials del Paleozoic i la manca total de sediments del Cretaci superior i del Paleogen i que abasta des dels 100 fins els 25 Ma enrera.

L'illa està separada en dues grans unitats geològiques per una línia pràcticament recta que va des del Port de Maó fins a Cala Morell, al nord de Ciutadella. La part més antiga correspon a la zona nord, la comarca de Tramuntana, una regió amb turons més o menys suaus i valls drenades per una xarxa hidrogràfica poc definida. Per contra, la part sud, anomenada comarca de Migjorn, és una zona plana, inclinada cap al mar i solcada per nombrosos i profunds barrancs. Aquesta distribució en dues regions diferenciades



**Figura 3.3:** Mapa esquemàtic de la geologia de Menorca i columna estratigràfica sintètica dels dipòsits presents a l'illa (Fornós i Gelabert, 2011).

també té el seu reflex en dues composicions de roques: al nord dominen els materials silícics, encara que també n'hi ha de carbonatats, i al sud pràcticament són tots carbonatats. Aquesta composició confereix a l'illa unes característiques hidrogeològiques particulars. El terrenys superficials del sud són permeables i l'aigua s'escola en profunditat fins que troba materials impermeables. Al nord això pràcticament no succeeix. Aquest fenomen provoca que la pràctica totalitat de les reserves d'aigua es trobin al sud de l'illa, a l'anomenat aquífer de Migjorn (Rossell i Llompart, 2002).

### *Comarca de Tramuntana*

Els materials més antics de l'illa corresponen al Devonià (400 - 360 Ma). Són turbidites que afloren únicament a la zona centre-nord de l'illa (a la zona central de la costa de Tramuntana, als voltants de la badia de Fornells i de la cala de Tirant). Els materials que conformen aquests afloraments són variats: gresos, lloelles, conglomerats, radiolarites, roques volcàniques i calcàries.

Del Carbonífer afloren calcàries a la part central i oriental de l'illa. Les turbidites carboníferes estan formades per una alternança de nivells de gresos de gra gros i microconglomerats quarsosos (més resistents a l'erosió) i d'altres en què domina la lloella (pissarra). Aquesta alternança de materials condiona la morfologia de la costa: en els nivells de gresos s'han modelat els caps o sortints més importants i en els nivells on domina la lloella s'han excavat els entrants on s'han obert les principals cales (Rossell i Llompart, 2002).

A Menorca, els terrenys permians ocupen extenses àrees de la regió de Tramuntana, orlant els contactes entre les roques hercinianes i les mesozoiques. Aquests materials són conglomerats subangulosos, gresos, llims i argiles de color vermell fosc.

Del Triàsic els materials dominants són els materials del *Buntsandstein*. Les arenisques i argiles del *Buntsandstein* afloren àmpliament però de manera fragmentària a la comarca de Tramuntana. Els materials vermells del *Buntsandstein*, amb un gruix d'uns 500 m, es diferencien en tres unitats litològiques: la Bretxa poligènica basal, la unitat de Gresos i lutites inferior i la unitat de Gresos superior. El *Muschelkalk* té una potència de 100-150 m i està format per calcàries, dolomies i calcàries dolomítiques que afloren puntualment a l'est de l'illa. El *Keuper* aflora a la part central amb margues, argiles i gresos. Té una potència de 50 a 100 m i està constituït bàsicament per argiles rogenques i virolades, amb nivells de guix de color blanc, els quals poden assolir localment un gran desenvolupament. També són presents margues grises o rogenques, petits nivells de carniols i roques vulcanosedimentàries (Calvet, 1992).

Els afloraments del Juràssic corresponen predominantment a dolomies, que tenen una bona presència concentrada a dues àrees de la comarca de Tramuntana: Nord d'Alaior, S'Albaida i Sa Roca en el sector est i Son Cintes-Son Planes en el sector oest (IGME, 1972).

El Cretaci aflora únicament i de manera testimonial (només aflora el Cretaci inferior) molt localitzada a la part oriental de la península de la Mola de Fornells. Hi dominen les calcàries micrítiques amb intercalacions de margues i inclouen abundants restes fòssils.

Els materials del Terciari, al contrari del que passa a la comarca de Migjorn, ocupen uns afloraments molt localitzats de la comarca de Tramuntana: cap de Cavalleria i macar de sa Llosa, on es troben calcarenites del Pliocè superior.

Els dipòsits del Quaternari són relativament poc importants i es troben de manera dispersa i puntual per tota la comarca de Tramuntana. Els materials que afloren són calcarenites derivades de les dunes procedents de les diferents glaciacions, sediments de reompliment d'albuferes o aiguamolls i fons de barrancs, travertins i dipòsits d'origen càrstic (Obrador, 1998; Rossell i Llompart, 2002).

### *Comarca de Migjorn*

La comarca de Migjorn està constituïda, quasi exclusivament, per les roques carbonatades formades durant el Miocè superior, després de les fases principals de l'orogènia alpina.

Les dolomies del Juràssic afloren en els penya-segats costaners a la costa occidental de l'illa (caps de punta Nati i Bajolí).

Els materials atribuïts al Terciari ocupen tota la part meridional de l'illa i pràcticament tots són considerats miocens. Les roques del Terciari, marès blanc, corresponen a calcarenites bioclàstiques de fàcies litorals amb intercalacions, cap al sostre, de nivells bioconstruïts per algues. A la base, abunden els dipòsits detrítics amb gresos i conglomerats, possiblement del Miocè inferior.

Del Quaternari apareixen afloraments concrets a la platja de son Bou i sediments de fons de barrancs, els quals són molt característics de la zona sud de l'illa.

### *3.1.3 Geologia i litologia d'Eivissa*

Els afloraments més antics de l'illa d'Eivissa corresponen a les calcàries i dolomies triàsiques del *Muschelkalk*, els quals són puntuals i dispersos per tota l'illa (Calvet, 1992). El Triàsic mitjà o *Muschelkalk* està constituït principalment per roques carbonatades: una unitat inferior dolomítica, d'uns 150 m de potència, constituïda per dolomies

fosques, en general massisses, i una unitat superior, d'uns 150 m de gruix, constituïda per calcàries blavoses o fosques, estratificades en bancs de 10 a 50 cm amb macrofauna de bivalves, gasteròpodes i ammonits i microfauna de foraminífers, ostràcodes, etc. També apareixen afloraments del *Keuper*, que són molt semblants als de Mallorca. Es troben uns 80 m de margues de diversos colors amb nivellets de guixos, gresos grisos, carniols de diversos colors i roques volcàniques.

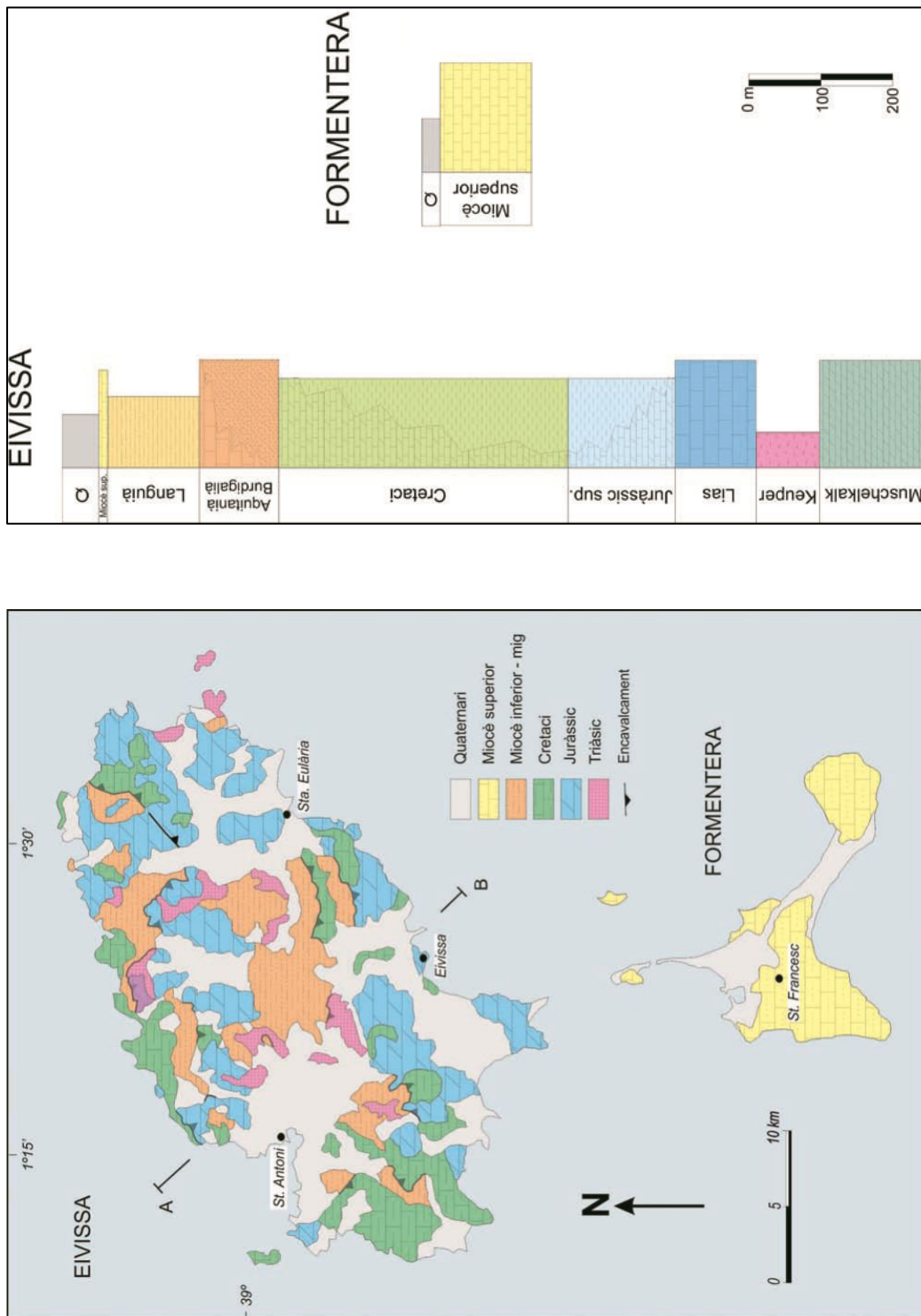
Els afloraments Juràssics destaquen com a base de molts dels relleus presents. Són abundants però molt dispersos, amb poca continuïtat que es presenten espectacularment als penya-segats (p. ex.: cap Nunó, cap des Falcó). Entre els materials destaquen dolomies i calcàries. El Juràssic inferior o *Lias* està caracteritzat per una unitat carbonàtica. El *Dogger* i *Malm* destaquen per calcàries bretxoides i noduloses riques en fauna, calcàries compactes fosques amb intercalacions de margues i calcàries margoses amb fauna (Fornós, 1992).

Els materials calcaris i margosos del Cretaci són importants per la seva abundància i implicació orogràfica. Es troben dispersos per tota l'illa, on es van trobant de manera intermitent. Distingim: calcàries argiloses, calcàries gresoses, margues, margues arenoses.

Del Terciari no apareixen materials del Paleògen. A partir d'aquest període comencen a actuar els processos orogènics alpins, que a la zona de les Balears continuaran amb certa intensitat fins al Miocè mitjà. El resultat és una organització d'encavalcaments en tres unitats principals (Rangheard, 1972) que es disposen en una orientació allargada de sudoest a nord-est: la unitat d'Eivissa, localitzada a la franja sud-oriental de l'illa; la unitat Llentrisca-Rei, que transcorre per la part central de l'illa; i la unitat d'Aubarca, que ocupa una franja relativament estreta en contacte amb el litoral nord-occidental. Destaquen els materials miocens, els quals es troben de forma dispersa per tota l'illa. Les margues constitueixen la litologia dominant de la sèrie miocena. També cal destacar trams conglomeratius disposats tant a sostre com a mur de la sèrie margosa i fins i tot intercalats dins ella; un conjunt de nivells calcarenítics i, en darrer lloc, un tram heterogeni mínimament representat (Sàbat, 1992).

Dins els materials Quaternaris destaquen els ventalls al·luvials, dipòsits de llims i argiles vermellosos, amb còdols de mides variables, més o menys abundants i que cobreixen importants superfícies. Se'n distingeixen tres de mida important, els quals desemboquen a Eivissa (s'estén des des Codolar fins al pla de Vila, passant pel pla de Sant Jordi), Santa Eulària (a la vall de Santa Eulària s'uneixen amb dipòsits al·luvials del riu) i la badia de sant Antoni. També cal esmentar les calcarenites que es troben de manera puntual i dispersa arreu de l'illa (p.e. a Xarraca i sant Josep) (Guasch i Tostón, 2000).





**Figura 3.4:** Mapa esquemàtic de la geologia de les illes d'Eivissa i Formentera i columna estratigràfica sintètica dels dipòsits presents (Fornós i Gelabert, 2011).

### **3.1.4 Geologia i litologia de Formentera**

La totalitat dels materials que configuren Formentera són postorogènics i tan sols han estat desplaçats lleugerament per processos de neotectònica que han originat les seves dues zones de relleu més remarcats. La majoria dels afloraments de l'illa són del Quaternari, excepte una estreta franja de calcàries del Miocè superior (Tortonian) que rodeja la costa formant els penya-segats de la Mola, el cap de Barbaria i la costa nord de cala en Baster i punta Prima.

*Els sediments del Tortonian (11,3 a 6,5 Ma) estan constituïts principalment per uns 120 m de calcàries bioclàstiques blanques o beixgroguenques amb nombrosa presència de restes fòssils. Les diferents litologies que es troben són calcarenites molt llimoses, calcarenites, calcarenites i calcàries, calcàries estromatolítiques i calcàries oolítiques (Guasch, 2002).*

*El pliocè i el Pleistocè inferior són difícils de separar, per la qual cosa de vegades es parla de plio-quaternari per a agrupar-los. Del Plio-quaternari (a partir de 5,3 Ma) apareixen nivells dunars que ocupen bona part de Formentera amb calcarenites d'origen eòlic, llims, crosta calcària i sediments arenosos que corresponen a ambients deposicionals de platges del Pliocè inferior.*

Els dipòsits quaternaris recobreixen quasi totalment Formentera (amb l'excepció dels abruptes penya-segats calcaris del tortonian-messinià). S'hi distingeixen:

- Dunes i arenes de platges actuals, localitzades sobretot a les terres baixes que uneixen els dos promontoris i a l'extrem nord
- Calcarenites bioclàstiques més o menys consolidades de colors variables.
- Crostes calcàries
- Llims groguencs o vermells, més o menys calcificats amb còdols angulosos de calcàries tortonianes, que entapissen gran part de la Mola, rodalies de Sant Francesc i altres planes interiors
- Llims arenosos, que s'estenen formant clapes per l'interior.

## **3.2. GEOMORFOLOGIA**

L'arxipèlag de les Balears sorgeix cap a l'oest de la mar Mediterrània, enfront de les costes orientals de la península ibèrica. Està constituït per cinc illes principals (Mallorca, Menorca, Eivissa, Formentera i Cabrera), amb els seus respectius illots adjacents, escalonades en direcció SO-NE. Apareixen com emergències d'una cresta submarina, prolongació de la serralada penibètica que s'integra a l'arc alpi, plec que va des de l'Atlas africà fins als Alps.

### **3.2.1. Mallorca**

Mallorca és la més grossa de les illes de l'arxipèlag Balear, amb una àrea d'uns 3.622 km<sup>2</sup> (segons l'Institut d'Estadística de les illes Balears). S'hi poden distingir dues parts ben diferenciades: una plana i una altra muntanyenca, la qual comprèn la cinquena part del territori i es troba subdividida en dues subunitats principals separades pel pla. La unitat muntanyenca més important constitueix la serra de Tramuntana, formada per una cadena de muntanyes amb una longitud de 89 km i una amplada mitjana d'uns 15 km afrontada directament amb la mar. La línia de cims supera els 600 m i la part més elevada correspon al sector central, on s'hi troben els punts culminants (el puig Major, de 1.445 m, i el puig de Massanella, de 1.342 m). En total hi ha fins a deu cims que superen els 1.000 m, tots en el sector comprès entre Valldemossa i Lluc, a excepció del puig de Galatzó (1.025 m), localitzat a la part sud-occidental de la Serra. Les muntanyes de la serra de Tramuntana solen presentar una morfologia semblant, tallades i amb freqüència inaccessibles pel costat septentrional, mentre que són fàcils d'ascendir pel vessant meridional.

La segona subunitat és la serra de Llevant, que corre gairebé paral·lela a l'anterior (i a la costa oriental). La serra de Llevant té una longitud de 60 km i contacta directament amb la mar en l'extrem nord mentre que a la resta ocupa una posició interior, trobant-se separada de la mar per una plataforma plana. Té el seu nucli principal a la península d'Artà, al Puig de Son Morell (562 m), a un extrem de la cadena muntanyenca i s'estén de forma discontinua cap a Felanitx (puig de Sant Salvador, 510 m) i cap a Cabrera, arxipèlag que es pot considerar la seva prolongació meridional.

Es poden distingir tres tipus principals de costa al voltant de Mallorca: les costes de roques escarpades de la part nord-oest de la Serra de Tramuntana i de l'extrem nord-oriental de les serres de Llevant, les costes de penya-segats baixos de la plataforma sud de Migjorn, i les badies àmplies de Palma, Alcúdia, Pollença i Campos (Balaguer, 2005).

El sistema hidrogràfic es presenta amb absència de rius i amb escassos rierols, però amb abundància de torrents. Aquests travessen l'illa en distintes direccions. Corren

únicament, i a intervals, des de la tardor fins abril o maig, formats per les precipitacions que cauen a les muntanyes durant les estacions plujoses. Ocasionalment el seu cabdal augmenta súbitament de tal manera que arrosseguen i destrueixen tot el que es troben al seu llit, i encara fora d'ell. La raresa de fonts i manantials és deguda a que les muntanyes estan formades predominantment per roca calcària. La seva permeabilitat i la presència d'esclerites abundants, profundes i grosses ofereixen un fàcil pas a les aigües. A més, l'escassetat de zones impermeables fa que els corrents interiors puguin circular per conductes subterranis sense ser detinguts en el seu avanç cap a la mar.

El paisatge càrstic és característic de l'illa de Mallorca. El carst són regions carbonàtiques en les quals es donen fenòmens de dissolució de les roques per l'aigua, que modelen un paisatge característic superficial (exocarst) i cavitats subterranies (endocarst). A la serra de Tramuntana, el desenvolupament dels processos de carstificació són molt importants. Respecte la morfologia càrstica superficial trobam pòlies, dolines, camps de rascler, gorges i formes obertes del carst subterrani, especialment al sector septentrional de la Serra. L'endocarst de la serra de Tramuntana és, sens dubte, el més important de Mallorca des del punt de vista quantitatiu, doncs les coves i avencs que s'hi coneixen representen prop del 70% dels fenòmens subterranis inventariats a l'illa (Gràcia *et al.*, 2011). A les serres de Llevant, les formes endocàrstiques són escasses però molt valorades, mentre que a la zona de migjorn hi ha predominantment coves.

### **3.2.2. Menorca**

Menorca és l'illa més oriental i septentrional de les Illes Balears i té una extensió de 695 km<sup>2</sup>. El terreny és pla, suaument ondulat, protegit per la petita serralada de la costa septentrional, amb l'altura màxima de la muntanya del Toro (358 m). La regió de Tramuntana cau bruscament sobre la costa septentrional, mentre que baixa amb més suavitat sobre la planura central menorquina.

La costa menorquina és, en general, esquerpa i accidentada, caràcters que al sector de Tramuntana s'accentuen amb fondes entrades i elevats promontoris. La meridional és més uniforme, recolzada en un discret penya-segat. Les cales són més obertes, i algunes platges no són circulars, sinó longitudinals, com a son Bou i a Atalis o Sant Tomàs. Els accidents principals són els ports de Maó i de Ciutadella, el cap de Menorca o Bajolí i les cales Blanca, Macarella, de Santagaldana, en Porter, Binibeca i Alcaufar. A les zones baixes de la costa s'han format albuferes i llacunes salabroses, com les de s'Albufera d'es Grau, Tirant, son Saura i Macarella, entre altres, i alguna ja perduda.

La hidrografia menorquina és estrictament torrencial, de curs ràpid al vessant septentrional i més suau al de Migjorn, aquests cursos darrers emmarcats per barrancs oberts en els terrenys calcaris terciaris a causa de la dissolució de la roca.

El paisatge càrstic de l'illa també presenta diferències entre la comarca de Tramuntana i de Migjorn. A la part septentrional de l'illa i quant a la morfologia superficial, cal destacar les dolines i els rasclers de la mola de Fornells; quant al modelat endocàrstic, hi ha diverses cavitats interessants. Al migjorn hi ha coves abundants però la manifestació superficial càrstica és escassa (Cervelló i Freixes, 1992).

### **3.2.3. Eivissa**

L'illa d'Eivissa és la més occidental de les illes de l'arxipèlag Balear i la més gran de les illes Pitiüses amb una extensió de 572 km<sup>2</sup>. Està formada per dos conjunts muntanyosos, un al SW, format per les muntanyes de Sant Josep (on hi ha Sa Talaiassa, màxima altura de l'illa amb 475 m) i al nord-est el conjunt format pels Amunts i els turons o puigs de Santa Eulària. Entre ells queden dues badies, la badia de Portmany i la d'Eivissa, que són parcialment omplertes per materials sedimentaris formant el Pla de Portmany i el Pla de Vila. Unes petites elevacions a l'extrem sud de l'illa tenen per conseqüència l'aparició d'un altre pla sedimentari parcialment omplert que dona una zona d'aiguamolls transformats per l'home en salines (ses Salines).

A la costa predominen els penya-segats, que es van alternant amb petites cales. Les grans platges d'arena apareixen a les zones que limiten amb els plans (Sant Jordi de ses Salines i Sant Antoni de Portmany).

La xarxa hidrogràfica està formada per torrents que només porten aigua en ocasió de pluges importants. L'illa compta amb l'únic riu de les Balears, el riu de Santa Eulària, que avui dia de riu en conserva només el topònim, ja que només porta aigua després de la pluja com tots els torrents. Però fins a mitjan segle XX el riu va portar aigua tot l'any, alimentant-se exclusivament d'aigües subterrànies i, de fet, encara discorre de forma subterrània.

Del paisatge càrstic d'Eivissa cal destacar els pòlies de Sant Mateu d'Aubarca i Santa Agnès de Corona, prop de la costa nord-occidental de l'illa. Entre el modelat càrstic les formes subterrànies són de desenvolupament limitat (Cervelló i Freixes, 1992).

### **3.2.4. Formentera**

L'illa de Formentera ocupa la posició més meridional de l'arxipèlag. Es troba a l'est de l'illa d'Eivissa, té una superfície de 82,5 km<sup>2</sup> i és l'illa habitada de menor extensió de les illes Balears. És una illa relativament plana i allargada amb una disposició d'est-oest, formada per dos promontoris units per un istme d'uns 5 km de longitud i 1,5 km d'amplada.

A l'est de l'illa es troba el primer dels promontoris, que es coneix amb el nom de la Mola i és on es troben les alçades més importants de tota l'illa (sa Talaiassa, 195 m). La Mola presenta una estructura de petit altiplà elevat, amb una part superior planera d'uns 25 km<sup>2</sup> d'extensió i 150 m d'alçada mitjana. L'horitzontalitat d'aquest relleu, només es veu trencada pel curs de petits torrents que van a desembocar cap a la mar. Les costes que limiten amb aquesta plataforma formen espectaculars penya-segats que arriben fins als 130 m d'alçada i estan constituïts per calcàries tortonianes (Miocè superior). En aquests indrets tan sols es troben petits entrants naturals com és el cas de cala Codolar.

A la part oest de Formentera es troba el segon dels altiplans, amb una extensió superior a l'anterior, (arriba als 30 km<sup>2</sup>), però les alçades dels puigs i penya-segats són inferiors. Al punt més alt, el puig Guillem (107 m), mentre que a la resta dels indrets, les alçades es troben entre els 50 i els 80 m. Els penya-segats tampoc no arriben a alçades tan espectaculars; els més importants, d'uns 60 m, són a la zona del far de Barbaria. En aquesta zona hi ha petits sectors de costa baixa rocallosa, tot i que apareixen petites platges d'arena (cala Saona és la més gran).

Com s'ha esmentat anteriorment, els dos promontoris situats als extrems de l'illa estan units per una estreta franja. La costa nord d'aquest istme és baixa i rocallosa i es coneix amb el nom des Carnatge, mentre que la costa sud constitueix una de les platges arenoses més extenses de Formentera.

A Formentera les formacions exocàrstiques estan poc desenvolupades, al contrari de l'endocarst, el qual es manifesta en forma de nombroses coves subhorizontals fruit de la dissolució de les calcàries tortonianes i, en molts de casos, de la seva interacció amb l'acció erosiva de la mar, al litoral (Colomar, 2002).

### 3.3. CLIMA

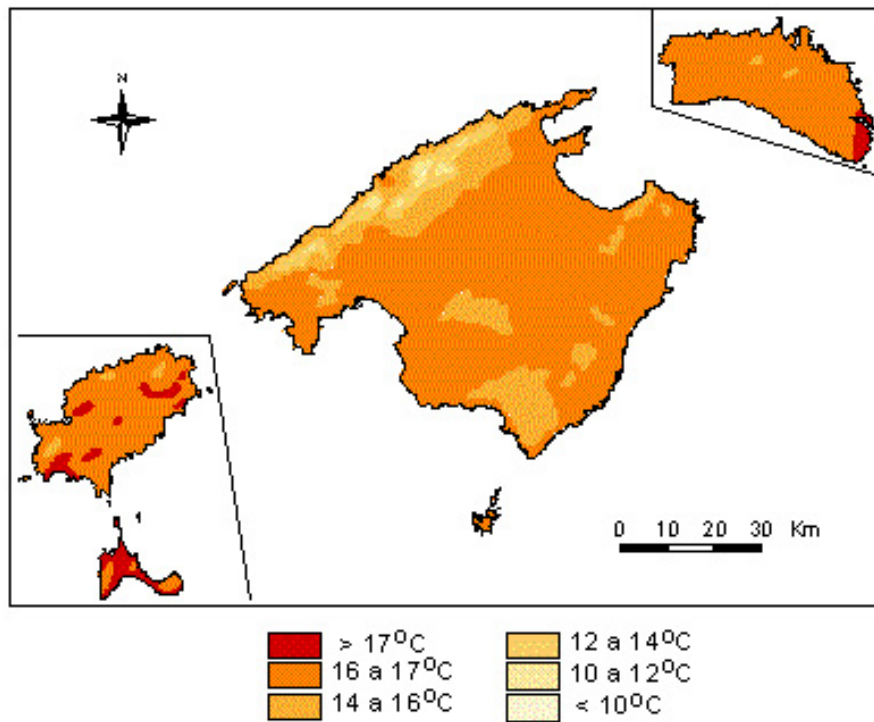
Les Illes Balears tenen un clima Mediterrani, el qual es caracteritza per presentar hiverns suaus i estius calorosos i secs. L'època més plujosa sol ser la tardor, normalment el mes d'octubre, i la més seca l'estiu, normalment el mes de juliol. El clima present a les Illes es troba molt influenciat per l'orografia que rodeja la mar Mediterrània i la pròpia mar. La primera fa que el clima sigui molt irregular, amb variacions molt grans de precipitació d'un any a un altre. La segona té un paper esmortidor de les variacions sobtades de temperatura gràcies a la seva capacitat d'acumulació de calor. Aquesta és la raó per la qual els hiverns són relativament suaus i els estius són menys calurosos que a àrees continentals. Ara bé, aquesta mateixa propietat és la causant dels fenòmens tempestuosos que es produeixen típicament a la tardor i que són responsables del major episodi de precipitació anual.

Entre les diferents illes també apareixen diferències de clima, sent el de Menorca el més humit i el de Formentera el més sec, passant per Mallorca i Eivissa. Aquesta diferència entre les diferents illes es pot veure representada a la Figura 3.5 on es representa la distribució de les temperatures mitjanes i a la Figura 3.6 on es representa la distribució de les precipitacions mitjanes.

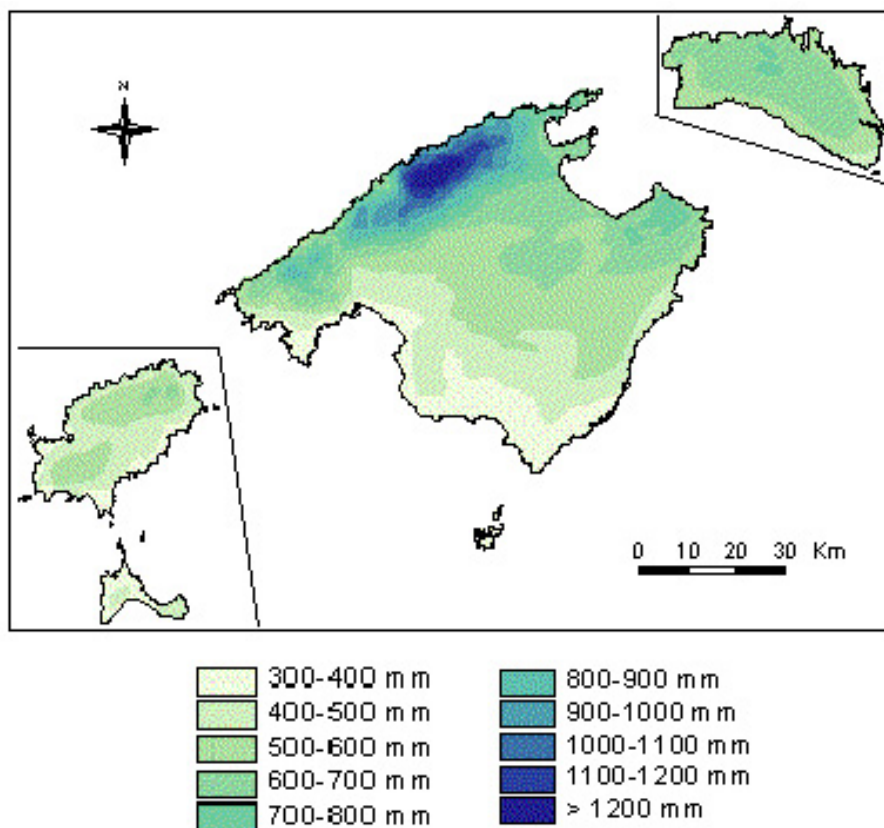
Per tal d'il·lustrar les diferències climàtiques al territori de les illes Balears, es mostren sis diagrames ombrotèrmics representatius (Figura 3.7).

Menorca és l'illa més humida i freda de totes les Balears, a causa de la seva situació geogràfica (més al nord). Com a lloc representatiu s'ha triat Mercadal, que té una temperatura mitjana anual de 16,6 °C (amb una mínima anual de 6,7 °C i una màxima de 29,3 °C) i de desembre a març es poden produir gelades. La precipitació mitjana és de 680 mm i al mes d'octubre se superen els 100 mm. L'època seca dura tres mesos (de juny a agost). L'illa està sotmesa a l'acció de vents molt forts de component nord dominant (N -Tramuntana-, NE o NW).

Per l'illa de Mallorca, s'han escollit tres localitats representatives. En primer lloc s'ha escollit, Sant Joan, poble que es troba a la part central de l'illa, com a lloc que presenta la tendència general del clima a Mallorca. Ara bé l'orografia de l'illa, principalment la serra de Tramuntana, produeix variacions de clima d'un lloc a un altre, sobretot en les pluges. Per aquesta raó també s'han triat dos punts més, Lluc (a la serra de Tramuntana, prop del puig Major) i es Cap de ses Salines (el lloc costaner més meridional), els quals representen, respectivament, els extrems humit i àrid del clima de Mallorca. Sant Joan té una temperatura mitjana anual de 16,4 °C (amb una mínima anual de 4,7 °C i una màxima de 31,5 °C). Els mesos de gener i febrer es produeixen gelades i els de

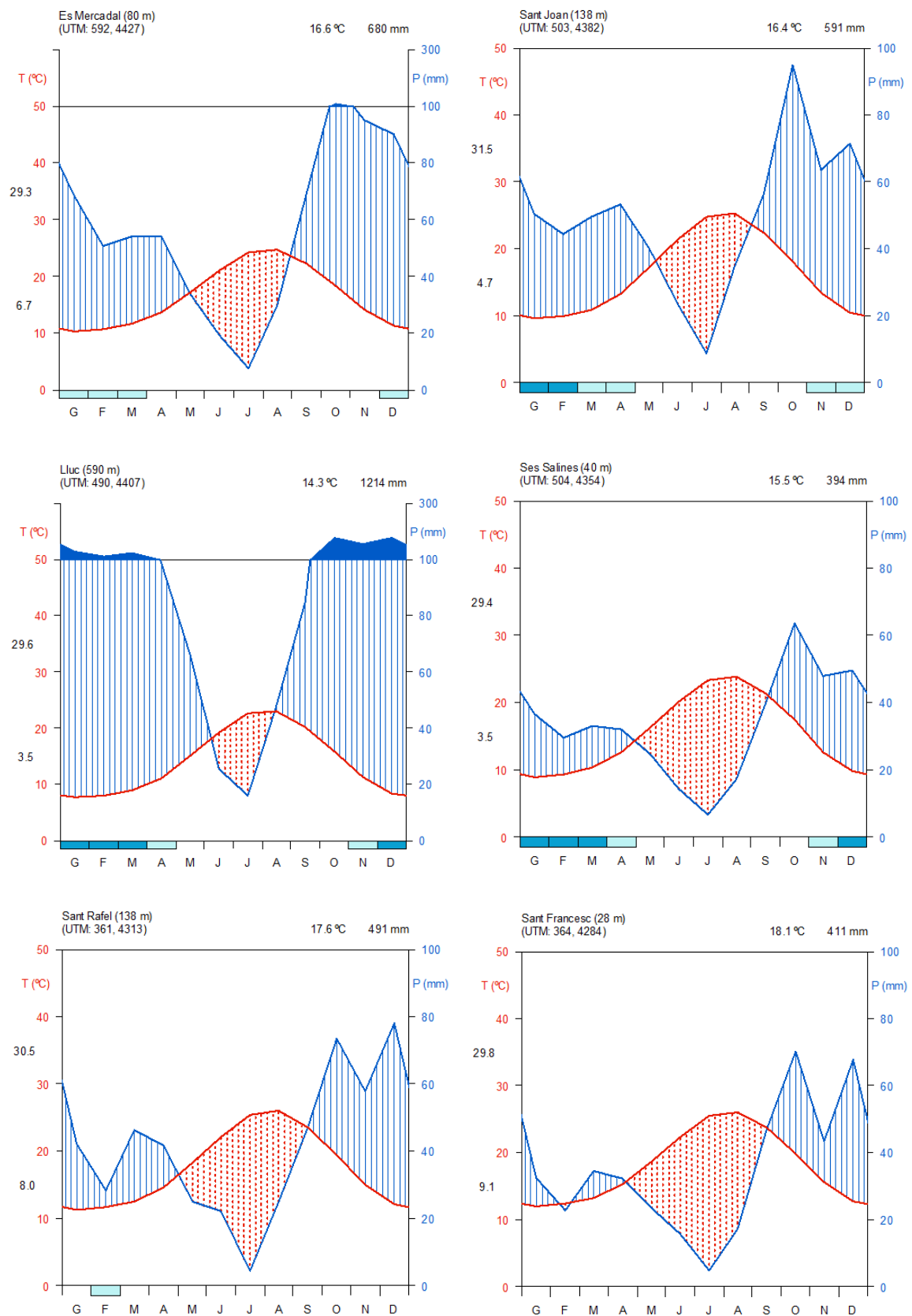


**Figura 3.5.** Distribució de temperatures mitjanes a les Illes Balears (UIB, 1998).



**Figura 3.6:** Distribució de precipitacions mitjanes a les Illes Balears (UIB, 1998).





**Figura 3.7:** Diagrames ombromètrics representatius de les Illes Balears. D'esquerra a dreta i de dalt a baix: es Mercadal (Menorca), Sant Joan (Mallorca), Lluc (Mallorca), ses Salines (Mallorca), sant Rafel (Eivissa) i sant Francesc (Formentera).

novembre, desembre, març i abril se'n poden produir. La precipitació mitjana és de 591 mm i l'època seca dura tres mesos (de juny a agost). A Lluc (serra de Tramuntana) la temperatura mitjana anual de 14,2 °C (amb una mínima anual de 3,5 °C i una màxima de 29,6 °C), de desembre a març es produeixen gelades segures i al novembre i abril n'hi ha probabilitats. La precipitació mitjana és de 1214 mm, per tant gairebé el doble que al pla, situant-se un màxim de precipitació a l'octubre i el desembre i un mínim al mes de juliol. L'època seca és més curta, dura uns dos mesos (de mitjan juny a mitjan agost) i a la major part de l'època plujosa (d'octubre a abril) les pluges superen els 100 mm. A la part més meridional de l'illa, Ses Salines té una temperatura mitjana anual de 15,5 °C (amb una mínima anual de 3,5 °C i una màxima de 29,4 °C), i presenta un règim de gelades com el de Lluc. La precipitació mitjana és un terç de la de Lluc, amb 394 mm. L'època seca és de pràcticament cinc mesos (de maig a mitjan setembre).

Com a síntesi podem dir que a les zones elevades de la serra de Tramuntana és on la pluviometria és més elevada i les temperatures més baixes, mentre que les zones litorals meridionals són les més àrides de l'illa tot i presentar temperatures més suaus que a la zona central. A les zones litorals les gelades són poc freqüents mentre que a l'interior de l'illa són habituals als mesos d'hivern. Els vents dominants a l'hivern són de component nord (Tramuntana) i NW (Mestral), mentre que a l'estiu són més habituals els de component sud. A la primavera i a l'estiu són habituals les brises marines (Embat).

A Eivissa s'ha triat la localitat de sant Rafel com a representativa. La temperatura mitjana anual és de 17,7 °C (amb una mínima anual de 8,0 °C i una màxima de 30,5 °C), i només hi ha risc de gelades el mes de febrer. La precipitació mitjana és de 491 mm i l'època seca és de pràcticament cinc mesos (de maig a mitjan setembre). Els llocs més secs reben menys de 300 mm, mentre que sobre el sector de muntanyes del nord-est cauen més de 600 mm (Vallès, 2000). Eivissa presenta un règim de vents on predominen els de component oest a l'hivern i a l'estiu els de component est.

Formentera és l'illa que presenta les precipitacions més escasses i les temperatures més elevades a causa de la seva situació geogràfica (més al sud) i el seu relleu planer sense elevacions significatives que exerceixin de pantalla orogràfica (els niguls humits no troben cap obstacle que els obligui a ascendir, condensar-se i precipitar) i els constants vents poden circular lliurement (Colomar, 2002). S'ha triat la localitat de sant Francesc com a representativa. La temperatura mitjana anual és de 18,1 °C (amb una mínima anual de 9,1 °C i una màxima de 29,8 °C), i no hi ha risc de gelades. Les pluges es concentren als equinoccis (primavera i tardor) i no són gaire abundants. La precipitació mitjana és de 411 mm i presenta dues èpoques seques, el mes de febrer i de mitjan abril a mitjan setembre, en total sis mesos. Els vents dominants a l'hivern són els de tramuntana, mestral (NW) o gregal (NE), que porten l'aire més fred, mentre que a l'estiu bufen amb més freqüència el xaloc (SE) i el migjorn (S), sempre més càlids.

### 3.4. VEGETACIÓ

La vegetació de les Illes Balears és típicament mediterrània, constituïda per associacions d'espècies escleròfiles i perennifolies, verdes tot l'any gràcies a les seves fulles petites i coriàcies, les quals eviten la transpiració i permeten a les plantes resistir llargs períodes estivals de sequera i una intensa evaporació. És una vegetació predominantment llenyosa, de tija coberta per una escorça lignítica espessa i resistent i recolzada en un sistema radicular àmpliament ramificat i amb un radi d'acció considerable aconseguint un millor aprofitament de l'aigua del sòl.

Quant a la diversitat, la flora autòctona de les Illes Balears esta constituïda per 1569 espècies de plantes vasculars, de les quals 1348 es troben a Mallorca, 1072 a Menorca, 879 a Eivissa i 577 a Formentera. Si s'amplia el criteri als nivells de subespècie i varietat el nombre de taxons de les Balears arriba a 1729 dels quals 173 són endèmics (43 corresponen al gènere *Limonium*). Excloent el gènere *Limonium*, uns 70 taxons endèmics són reconeguts en la categoria d'espècie (Rita i Payeras, 2006).

Entre illes, hi ha una marcada diferenciació entre les Gimnèsies (Mallorca i Menorca) i les Pitiüses (Eivissa i Formentera). Les primeres presenten una flora més pròxima a les illes de Còrcega i Sardenya, conformant la flora tirrènica, mentre que les Pitiüses presenten elements més comuns amb la Península Ibèrica (sector Setabense) (Rivas-Martínez *et al.*, 1992).

#### 3.4.1. Vegetació de Mallorca

##### *Els Boscos*

La formació més important és l'alzinar (*Cyclamini balearici-Quercetum ilicis*), sobretot a la serra de Tramuntana i als altres nuclis muntanyosos de l'illa. A les cotes més altes apareix la falguera (*Pteridium aquilinum*), mentre que a cotes baixes es troba ple d'espècies termòfiles.

El pi (*Pinus halepensis*) és l'arbre que té més presència a les Illes Balears. Podem trobar pinars primaris a les zones litorals (*Junipero turbinatae-Pinetum halepensis*), tot i que també prospera amb facilitat a boscos i preboscos alterats, a causa de la seva capacitat de germinació en ambients assolellats i velocitat de creixement, de manera que presenten una distribució molt àmplia (Llorens *et al.*, 2007).

Hi ha altres comunitats forestals testimonials, com per exemple la formada pel boix (*Aceri-Buxetum balearicae*), o la formada pel rotaboc (*Primulo balearicae-Aceretum granatensis*).

## Les bosquines

La màquia d'ullastre i olivella (*Cneoro tricocci-Ceratonietum siliquae*) es troba espargida puntualment per l'illa, sobretot a prop del litoral, especialment a les zones més àrides de migjorn i llevant. Les espècies més característiques són l'ullastre (*Olea europaea* var. *silvestris*), la mata (*Pistacia lentiscus*), nombroses lianes (*Clematis cirrhosa*, *Lonicera implexa*, *Rubia peregrina*, etc.) i un abundant sotabosc de lletreres (*Euphorbia* sp.), esparregueres (*Asparagus* sp.) i garballons (*Chamaerops humilis*), aquests darrers als extrems de la Serra de Tramuntana i al massís d'Artà.

Les brolles més corrents són les de romaní, que presenten una gran diversitat florística. A les zones muntanyoses es troba la brolla de romaní i xiprell amb trèvol de quatre fulles (*Loto tetraphylli-Ericetum multiflorae*), mentre que a la resta de zones es troba la brolla de romaní i xiprell amb herba de sant Ponç (*Anthyllido cytisoidis-Teucrietum majorici*), amb diferents variants.

Les comunitats de càrritx i aritja (*Smilaco balearicae-Ampelodesmetum mauritanicae*) tenen una presència important. El càrritx (*Ampelodesmos mauritanica*) és una espècie oportunista que s'instal·la després de la degradació de boscos i màquies, sobretot si hi ha suficient disponibilitat hídrica a nivell edàfic.

A les zones càrstiques culminals apareix la brolla d'eixorba-rates blanc i càrritx (*Teucrietum subspinosi*), que també té presència a més baixa alçada. Hi abunden alguns dels endemismes més típics: estepa joana (*Hypericum balearicum*), peònies (*Paeonia cambessedessi* i *Helleborus lividus*) i eixorba-rates (*Teucrium subspinosum* i *Astragalus balearicus*). La comunitat de col del dimoni (*Pastinacetum lucidae*) és acompanyant de la brolla d'eixorba-rates a les rossegueres mòbils, a les quals es troba molt lligada.

Per acabar amb les bosquines cal destacar el murterar amb vidalba baleàrica (*Clematidi balearicae-Myrtetum communis*) pròpia de zones amb disponibilitat hídrica.

## Els prats secs

Els prats no constitueixen cap gran element paisatgístic a Mallorca, al contrari que a Menorca. Es troba el fenassar típic (*Hyparrhenietum hirto-pubescentis*) en punts esparsos dels raiguers de les serres de Tramuntana i Llevant; el fenassar amb herba de Sant Joan (*Hyperico perfoliati-Brachypodietum phoenocoidis*) a la banda occidental de l'illa i el fenassar d'escata-rossí groc (*Brachypodio phoenicoidis-Kundmannietum siculae*) quan la disponibilitat hídrica és menor. En condicions més extremes, per manca de sòl, per calcigament, etc., apareixen d'altres formacions herbàcies (Folch *et al.*, 1992).

### *Vegetació aigualosa, de ribera i litoral*

A Mallorca, i a les Balears en general, no hi ha veritables boscs de ribera. A les proximitats de surgències d'aigua es poden trobar poblacions d'oms (*Ulmus minor*) o de polls blancs (*Populus alba*), sovint amb predominància de platers (*Platanus hispanica*), que pertanyen a l'associació *Vinco-Populetum albae*. Les freixedes (*Fraxinus angustifolia*) creixen a les vores dels torrents de cabdal més regular (Llorens *et al.*, 2007).

Als torrents, especialment prop de les desembocadures, es pot trobar alocar amb assa (*Leucojo pulchelli-Viticetum agni-casti*), molt pobre en espècies, o bé, en els ambients halòfits, els bosquets de tamarell (aliança *Tamaricion africanae* i *Tamaricion boveano-canariensis*). Aquests llinden amb canyissars (ordre *Phragmitetalia*), jonqueres (ordre *Magnocaricetalia*) o salicorniars (ordre *Salicornietalia fruticosae*), segons l'abundància de sal al sòl.

A les platges, els indrets més exposats al vent amb dunes mòbils trobam el borró (*Ammophyla arenaria*) com a representant més típic de la comunitat *Ammophiletalia*. A les dunes més estabilitzades trobam la comunitat de trèvol d'arena i crucianel·la marina (*Loto cytisoidis-Crucianelletum maritimae*). Els ginebrars de dunes (*Rubio longifoliae-Juniperetum macrocarpae*) i els savinars litorals (*Clematidi balearicae-Juniperetum turbinatae*) són comunitats pròpies dels sistemes dunars.

A la costa rocosa, és habitual la comunitat de socarrell (*Launaeetum cervicornis*), comunitat exclusiva de les Gimnèsies (Fotografia 3.1). A Mallorca es troba sobretot al llevant i nord de l'illa. També, a la zona litoral, el gènere *Limonium* presenta una gran riquesa que es reflexa en sis comunitats reconegudes (Llorens *et al.*, 2007).



**Fotografia 3.1:** El socarrell (*Launaea cervicornis*) és un coixinet espinós endèmic de les Gimnèsies. Dóna nom a una associació *Launaeetum cervicornis*, característica de llocs exposats al vent.

### *La vegetació rupícola*

En els penyassegats més tèrmics i xèrics de zones baixes trobam la comunitat de tem bord i falzia (*Saturejo filiformis-Asplenietum petrarchae*). Amb major exigència d'humitat apareix la comunitat de la violeta de penyal (*Hippocrepidetum balearici*), amb una distribució molt àmplia que va des del nivell de la mar fins a més de 1000 m. A les parts més altes, normalment a partir d'uns 800 m, es localitza la comunitat de te de soqueta i fonollassa borda (*Potentillo caulescentis-Pimpinellatum balearicae*), pròpia dels ambients més freds.

Entre les altres comunitats rupícoles presents a l'illa, cal esmentar dues comunitats usuals a parets i murades. La primera és la de morella roquera i picardia (*Parietarium judaicae*), important per les al·lèrgies que produeix. La segona comunitat a destacar és la comunitat de taparera (*Capparietum inermis*), espècie tradicionalment aprofitada en la gastronomia.

### *La vegetació arvense i ruderal*

El nombre d'espècies arvenses (dels camps de cultiu) i ruderals (de llocs alterats) és molt nombrosa, amb moltes espècies que s'han introduït al llarg del temps acompanyant les llavors dels cultius agrícoles. Entre les comunitats arvenses en podem distingir bàsicament dos ordres. El primer és el dels camps de cereals d'hivern (*Centaureetalia cyani*), amb espècies característiques i conflictives per l'agricultura com la corretjola (*Convolvulus arvensis*), banya de cabra (*Coronilla scorpioides*), *Fumaria densiflora*, margall dret (*Lolium rigidum*), rosella (*Papaver rhoeas*) i catxurros (*Torilis nodosa*) entre moltes altres. El segon tipus és el de la vegetació hortense (*Solano nigri-Polygonietalia convoluti*), amb algunes espècies de lleteres (*Euphorbia helioscopia* i *E. peplus*), fumària enfiladissa (*Fumaria capreolata*), sabater (*Lamium amplexicaule*), lletzó (*Senecio vulgaris*), ravanissa blanca (*Diplotaxis eruroides*), blets (*Amaranthus* sp.) i vinagrella (*Oxalis pes-caprae*), les quals són algunes de les espècies comunes en els horts i camps de fruiters.

Entre la vegetació herbàcia ruderal té molta presència la comunitat nitròfila *Chenopodietalia muralis*, essent molt freqüents espècies de blets (*Amaranthus blitoides*, *A. deflexus*), verdolaga (*Portulaca oleracea*), ortiga (*Urtica urens*), llevamà (*Calendula arvensis*), melonets del diable (*Ecballium elaterium*), blet bord (*Emex spinosa*), cadells (*Tribulus terrestris* i *Xanthium spinosum*) i malves (*Malva* sp.). També, amb un caràcter moderadament nitròfil, és molt habitual la comunitat de cap blanc i bolitx (*Resedo albae-Chrysanthemetum coronarii*), essent les espècies amb més presència la llengua de bou (*Echium plantagineum*), la camarrotja (*Cichorium inthibus*) i l'herba de cantors (*Sisymbrium officinale*), entre d'altres.

A sòls agrícoles rics en matèria orgànica i amb suficient disponibilitat hídrica es troba la comunitat d'herba de capseta i card marià (*Hyoscyamo albi-Silybetum mariani*). Quan els sòls estan remoguts o pasturats es desenvolupa la comunitat nitròfila i heliòfila *Carthametalia lanati* amb els cards *Cirsium echinatum*, *Scolymus hispanicus*, *Carlina corimbosa*, *Silybum marianum* i *Galactites tomentosa*, tots ells freqüents. Altres espècies comunes són les llepasses (*Cynoglossum cheirifolium*, *C. creticum*), els trepons (*Verbascum sinuatum*, *V. thapsus* subsp. *crassifolium*), la cugula (*Avena barbata*, *A. sterilis*), l'olivarda (*Dittrichia viscosa*) i l'herba de cinc venes (*Plantago lanceolata*).

### 3.4.2. Vegetació de Menorca

#### *Els boscos*

El pi (*Pinus halepensis*) és la formació forestal més important a l'illa, majorment a la zona muntanyenca del centre i del nord. Les restes d'alzinar (*Cyclamini balearici-Quercetum ilicis*) són escasses, i s'estenen per les zones més muntanyenques de l'interior de l'illa i pels barrancs més llargs i profunds (Folch *et al.*, 1992).

#### *Les bosquines*

La màquia d'ullastre i olivella (*Prasio-Oleetum*) apareix a nombrosos indrets però sense ocupar grans extensions. Quan el sòl és profund, apareix la subassociació *Tametosum communis*, mentre que als indrets rocosos i més oberts ho fa la subassociació *Euphorbietosum dendroidis*, rica en la lletrera arbòria (*Euphorbia dendroides*). Acompanyen aquesta associació bardisses de cirerer de pastor amb esbarzer (*Rubus ulmifolii-Crataegetum brevispinae*) i en els llocs més frescs murterar amb vidalba (*Clematido-Myrtetum*).

La degradació d'alzinars i ullastrars condueix a la instal·lació de brugueres i de brolles. A les zones silícies s'instaura la brolla d'estepes i brucs amb càrritx (*Ampelodesmo-Ericetum scopariae*). A les zones calcàries apareix la brolla de romaní i xiprell amb trèvol de quatre fulles (*Loto tetraphylli-Ericetum multiflorae*). Als indrets més carstificats del Toro es troba la brolla d'eixorba-rates blanc i càrritx (*Teucrietum subspinosi*), constituïda a Menorca per càrritx (subas. *ampelodesmo-juniperetosum*) o amb penetracions de socarrell ver vora la mar (subas. *launaeetosum*).

#### *Els pradells eixuts*

La pastura per excel·lència a Menorca és el cardassar blanc (*Galactito-Vulpietum geniculatae*), que constitueix una peça bàsica del paisatge menorquí. Altres pradells són l'erm d'all menut i rompsac (*Allietum chamaemolyos*), sobre sòls arenosos; el llistonar

amb herba plana (*Hypochoerido-Brachypodietum retusi*); el pradell d'estepa blenera i poa bulbosa (*Poo-Phlomidetum italici*); el fenassar amb pericó perfoliat (*Hyperico-Brachypodietum phoenicoidis*) i el prat d'albellatge (*Hyparrhenietum hirta-pubescentis asphodeletosum*) en llocs menys eixiuts i de sòl profund; i el pradell d'heliantem i linària cirrosa (*Linario-Helianthemum guttati*), a les àrees silícies.

### *La vegetació de ribera, aigualosa i litoral*

Igual que a Mallorca, a Menorca no existeixen pròpiament boscos de ribera. Alguns torrents porten poblaments subespontanis de polls (*Populus alba*) i d'oms (*Ulmus minor*). L'únic bosquetó ripari autòcton és l'alcarrà amb assa (*Leucojo pulchelli-Viticetum agni-casti*), amb una vegetació poc diversa, tot i que així com els torrents s'acosten més a la mar apareixen els tamarells, fins a esdevenir un veritable tamarellar halòfil (*Tamaricetum canariensis*).

Respecte la vegetació halòfila litoral es troben les jonqueres d'espartina (*Spartino-Juncetum maritimi caricetosum extensae*) i plantatge crassifoli (*Schoeno-Plantaginietum crassifoliae*) que circumden els escassos aiguamolls on s'embassa l'aigua salobrosa i on, per tant, arriben a fer-se salicornians (*Salicornietum fruticosae*), com els de l'albufera des Grau, els de la platja de Son Bou o els del golf d'Addaia. A les platges sorrenques es fan les comunitats de duna i reraduna (*Agropyretum mediterraneum*, *Ammophiletum arundinaceae*, *Crucianelletum maritimae*, *Hypochoerido-Glaucietum flavi*), més altres d'exclusivament menorquines com la comunitat d'escrofulària marina (*Ononido-Scrophularietum minoricensis*), pròpia de les dunes una mica allunyades de la línia de costa, i els poblaments terofítics que es fan als replanets plans i estabilitzats, amb sorra fina (*Malcolmio-Vulprietum membranaceae*). Devers l'interior, apareix un mantell forestal costaner, pràcticament només a la costa de migjorn, constituït pel savinar litoral (*Juniperetum lyciae*).

Les costes braves, especialment a l'àrea de Favàritx a Fornells, és seu de les comunitats de socarrells (*Launaeetum cervicornis*). A les roques més immediates a la mar, directament batudes pels esquitxos d'aigua salada, es fa la comunitat de limòniums i fonoll marí (*Limonietum caprariensis*), mentre que a les més allunyades apareix la màquia d'aladern fals menorquí (*Aro-Phillyreetum*), que marca el trànsit cap a les màquies zonals d'ullastre i olivella, com ho fa el savinar en els indrets arenosos (Fotografia 3.2).

### *La vegetació rupícola*

La geomorfologia de Menorca, amb poca presència roquissars, fa que les comunitats pròpies d'aquests ambients tenguin poca presència o aquesta sigui fragmentària. Així, la





**Fotografia 3.2:** Cap de Favàritx (Menorca). El vent constitueix el factor determinant de la fisonomia de la vegetació, dominada en aquest indret per l'associació *Aro picti-Phillyreetum rodriguezii*, on destaquen els exemplars ajaguts d'aladern (*Phillyrea media*). En aquest indret dominen els *Leptosols* damunt turbidites del Carbonífer.

comunitat de violeta roquera (*Hippocrepidetum balearicae*), ben representada a Mallorca, es troba molt fragmentàriament present a Menorca (al Toro, al barranc d'Algendar i a algun altre punt).

En algunes codines calcinals també apareixen retalls del *Sibthorpio-Arenarietum balearicae*, comunitat rica en endemismes, mentre que als replanets esquistosos es fa el *Bellio-Crocetum cambessedesii*. Altres comunitats freqüents a parets de pedra són el *Theligono-Veronicetum cymbalariae*, el *Parietario-Matthioletum incanae* i el *Parietarietum judaicae*. Per acabar cal esmentar la comunitat de taperera (*Capparietum inermis*), comuna a roquissars i murades.

### *La vegetació arvense i ruderal*

La vegetació arvense messeguera és més aviat pobra. Als camps de cereals implantats sobre substrats silícics es fa la comunitat de rfanistre (*Raphaetum landrae*), exclusiva de Menorca, mentre que als indrets calcinals, igual que a Mallorca, podem distingir bàsicament dos ordres: el dels camps de cereals d'hivern (*Centaureetalia cyani*) i el de la vegetació hortense (*Solano nigri-Polygonietalia convoluti*), amb molta coincidència amb les espècies destacades per a Mallorca. Entre la vegetació nitròfila cal citar el cardassar

blanc, comentat a propòsit dels prats. També cal esmentar la comunitat de bolitx (*Resedo-Chrysanthemetum coronarii*) i la comunitat d'alexandri (*Urtico-Smyrnetum olusatrum*). També apareixen els cardassars i ortigoses viaris (*Hyoscyamo albi-Silybetum mariani*, *Urtico-Solanetum sodomaei*) i l'herbassar de malves (*Lavateretum ruderales*).

### 3.4.3. Vegetació d'Eivissa i Formentera

#### *Els Boscos*

L'absència d'alzinars naturals a Eivissa i Formentera és un dels trets més característics que les diferencia de les Gimnèsies. Segons Rivas-Martínez *et al.* (1992) aquest fet es deu a la poca eficàcia del règim hídric de les Pitiüses, amb un dèficit primaveral molt acusat. Just a uns pocs barrancs eivissencs amb sòls profunds apareixen alguns exemplars aïllats d'alzines (*Quercus ilex*) sense constituir cap comunitat estructurada.

Habitualment savines i pins són les espècies preponderants donant una fisonomia de bosc sec gimnospèrmic, amb abundants espècies arbustives com el coscoll i el raspall (*Cneoro tricoci-Pistacietum lentisci*), on les espècies de més envergadura són: la savina (*Juniperus phoenicea* subsp. *turbinata*), el ginebró (*Juniperus oxycedrus*), el pi (*Pinus halepensis*), el llentiscle (*Pistacea lentiscus*), el coscoll (*Quercus coccifera*) i l'arboçera (*Arbutus unedo*). El pi ver o pinyer (*Pinus pinea*) també hi és present, amb una presència molt inferior al pi blanc, tot i que amb més abundància que a les Gimnèsies. En els biòtops més xerofítics la savina domina disminuint els arbusts i herbes. Quan els sòls són més profunds o hi ha una millor disponibilitat hídrica el coscoll es fa més present dins el savinar i si la disponibilitat hídrica és millor són les arboçeres les que agafen rellevància (Rivas-Martínez *et al.*, 1992).

També cal fer referència al savinar, que constitueix la *Clematido balearicae-Juniperetum turbinatae*, associació endèmica balear que es troba a les quatre grans illes, destacant la seva funció fixadora de dunes costaneres. Aquests savinars es troben molt deteriorats per la pressió antròpica.

#### *Les bosquines*

El murterar (*Clematido balearici-Myrtetum communis*) és una bosquina a tenir present. Apareixen d'una manera dispersa a tota l'illa d'Eivissa (a Formentera no hi són presents) però les seves exigències hídriques (sòls profunds i obagues fresques) fa que mai siguin dominants en el paisatge.

A indrets amb sòls profunds i disponibilitat d'aigua prosperen les comunitats de baladres i tinters (*Rubus ulmifolii-Nerium oleandri* i *Rubus ulmifolii-Corietum myrtifoliae*), característiques d'Eivissa.

La brolla arbrada de romaní i xiprell (*Rosmarino-Ericium multiflorae*) és la gran protagonista de la vegetació eivissenca, aprofitant sòls degradats després de la reducció de la coberta forestal. L'associació més estesa és *Teucrio piifonti-Corydolithetum capitati*, de característiques termòfiles d'influència ibèrica. La degradació d'aquestes brolles (pels incendis, canvis en l'ús del sòl, erosió i empobriment en matèria orgànica del sòl) condueix a la formació de les timonedes, formacions arbustives de talla baixa, riques en espècies de la família de les labiades, i que són força comunes a les Pitiüses. Entre elles cal assenyalar la frígola (*Thymus vulgaris* subsp. *aestivus*), la frígola de Sant Joan (*Thymbra capitata*), la frígola borda (*Micromeria inodora*) i la *Micromeria graeca*.

A les àrees més fresques domina el genestar de *Cytisus fontanesii-Genistetum doricnifoliae*. Aquesta associació de genestar és abundant a la part nord d'Eivissa, ocupant sòls profunds. Està constituïda per l'endemisme eivissenc *Genista dorycnifolia* subsp. *dorycnifolia*. Són espècies freqüents el xiprell (*Erica multiflora*), el romaní (*Rosmarinus officinalis*) i la ginestra (*Cytisus fontanesii* subsp. *fontanesii*).

### *Els pradells*

L'aliança *Maresio nanae-Malcolmion ramosissimae* inclou comunitats de teròfits efímers que es troben a sòls arenosos. Destaquen dues associacions, en els clars de les dunes fixades amb savines i ginebrons (*Juniperion turbinatae*) es desenvolupen comunitats de teròfits efímers (*Chaenorhino formenterae-Silenetum cambessedesii*) caracteritzades per *Chaenorhino formenterae*, *Maresia nana* i el molinet endèmic *Silene cambessedesii*. A les dunes costeres més o menys mòbils sotmeses a la influència del mar es troben pradells terofítics presidits per *Cutandia maritima* (*Vulpiello tenuis-Cutandietum maritima*).

A les parts més interiors de les Pitiüses trobam l'associació de teròfits basòfils efímers *Airo cupaniana-Chaenorhinetum formenterae*, amb espècies acompanyants com *Galium parisiense*, trèvol aspre (*Trifolium scabrum*) i *Galium murale*. També trobam aquesta associació entre les clarianes que deixa l'associació *Cneoro-Pistacietum lentisci*, tant a sòls vermells de *terra rossa* com a sòls calcaris. És abundant a Formentera i sud d'Eivissa.

L'associació de rompsac i cabeçolí (*Irido sisyrinchii-Stipetum capensis*) és una comunitat herbàcia molt estesa, apareixent una mica pertot. També apareixen el llistonar amb herba plana (*Hypochoerido achyrophorae-Brachypodietum retusi*), que en el context pitiúsic denota un cert grau d'humitat, i encara molt menys freqüentment els fenassars i

prats mediterranis de port elevat, com el fenassar típic (*Brachypodietum phoenicoidis - allietosum rosei*) que es dona a sòls profunds com la vall del riu de Santa Eulàlia. Les espècies més característiques d'aquesta subassociació són l'allassa vermella (*Allium roseum*), canyaferla (*Ferula comunis*), porrassa (*Asphodelus aestivus*), llistó (*Brachypodium phoenicoides*), *Dactilis hispanica* i fonoll (*Foeniculum vulgare*).

Quant als prats, cal fer una darrera i especial menció de l'*Airo cupaniana-Choenorrhinetum formenterae*, una comunitat d'annuals que apareix als replans culminals.

### *La vegetació del litoral*

A les platges d'Eivissa i Formentera, l'associació *Cypero kali-Agropyretum juncei*, caracteritzada, entre altres espècies, per *Elymus farctus*, card marí (*Eryngium maritimum*), lletrera de platja (*Euphorbia paralias*) i *Lotus creticus*, colonitza les dunes incipients.

Quan la duna primària està una mica més elevada i menys esposada als temporals aquesta associació és substituïda per *Medicagini marinae-Ammophiletum arundinaceae*, essent les espècies característiques més freqüents el borró (*Ammophila arenaria*), la campaneta de la mar (*Calystegia soldadella*) i *Lotus creticus*.

A dunes més estabilitzades (dunes terciàries) s'identifica l'associació *Loto cytisoidis-Crucianelletum maritimae*, essent les espècies característiques més freqüents *Lotus cytisoides*, *Crucianella maritima*, *Eryngium maritimum*, *Elymus farctus* i *Helichrysum stoechas*.

A tota la costa pitiusa apareix l'associació *Limonietum ebusitani* caracteritzada per l'endemisme *Limonium ebusitanum*, fonoll marí (*Crithmum maritimum*) i pastanaga marina (*Daucus carota* subsp. *commutatus*). En indrets molt afectats per l'hàlit marí i nitrificats es troba *Thymelaeo hirsutae-Astericetum maritimi*, que també es troba a les Gimnèsies.

Una altra associació endèmica de les Pitiüses és *Frankenio pulverulenti-Limonietum grosii*, essent espècies característiques destacades *Limonium grosii*, *Frankenia pulverulenta*, l'herba salada (*Sarcocornia fruticosa*) i l'herba de plata o herba gelada (*Mesembryanthemum crystallinum*).

Cal fer referència a la vegetació dels salobrans. *Salicornietum fruticosae*, constituïda per *Sarcocornia fruticosa* com espècie característica i dominant, amb *Arthrocnemum macrostachyum* i algunes espècies del gènere *Limonium*. Habitualment ocupen superfícies petites, molt salades, entre crostes de sal mancades de vegetació.

En els llocs més secs dels salobrars, *Arthrocnemum macrostachyum* augmenta la seva presència acompanyat de *Limonium gibertii*, caracteritzant l'associació *Arthrocnemetum macrostachyi*. Presenten l'aspecte d'una brolla constituïda per plantes crasses de mig metre d'alçària.

### *La vegetació rupestre*

En els penyals de la costa occidental i nord d'Eivissa l'associació *Scabioso creticae-Asperuletum pau* és rellevant, sobretot pels endemismes que inclou, entre els que destaquen *Avenula crassifolia* i *Thymus richardii* subsp. *ebusitanus*.

A les enclotxes dels roquisars ombrívols, amb sòls rics en matèria orgànica i que es mantenen frescs una bona part de l'any prosperen falgueres, moltes i petits casmòfits que s'integren en l'associació *Polypodietum serrati*. Entre les espècies més típiques hi ha: el polipodi (*Polypodium cambricum*), la dauradella (*Ceterach officinarum*), *Selaginella denticulata*, *Allium grossii* i el crespínell (*Sedum sediforme*).

La comunitat de taperera (*Capparietum inermis*) és present a Eivissa, essent comuna a les murades de Dalt Vila (Ciutat d'Eivissa), on la taparera (*Capparis spinosa*), la morella roquera (*Parietaria judaica*) i *Cheiranthus cheiri* són les espècies característiques més comunes.

### *La vegetació arvensa i ruderal*

Els erms, marges de camins i conreus i en general, els ambients fortament alterats per l'acció humana, alberguen una gran diversitat de comunitats de plantes usualment herbàcies, relativament riques en espècies, i que van lligades a l'espectacularitat dels ambients agrícoles en la tardor i primavera. És el món de la ravanissa (*Diploaxis erucoïdes*, *Sinapis alba*, *Raphanus sativus*, *Eruca vesicaria*, *Rapistrum* sp.), el llevamà (*Calendula arvensis*), les roselles (*Papaver* sp.), el vinagret (*Oxalis pescaprae*), la rapa (*Arisarum vulgare*), el bolitx (*Chrysanthemum coronarium*), l'espadella (*Gladiolus segetum*), les lletreres (*Euphorbia* sp.) i nombroses espècies dels gèneres *Fumaria*, *Chenopodium*, *Amaranthus*, *Vicia*, *Reseda*, *Veronica*, *Medicago* i *Melilotus*, entre d'altres components.

La comunitat messeguera *Ridolfio segeti-Linarietum triphyllae* està ben representada a Eivissa, si bé la seva distribució és limitada a causa de l'escassa extensió de cultius herbàcis. Entre les espècies característiques es poden assenyalar: *Ridolfia segetum*, *Linaria triphylla*, *Galium verrucosum*, *Eruca sativa*, agulles (*Scandix pecten-veneris*), margall dret (*Lolium rigidum*), colissos (*Silene vulgaris*), rosella (*Papaver rhoeas*), *Papaver hybridum* i bolitx (*Chrysanthemum coronarium*).

Sobre substrats de tendència arenosa i amb alta disponibilitat de nitrogen es troba l'associació *Emeci spinosae-Malvetum parviflorae* que té una àmplia distribució a la part meridional d'Eivissa i Formentera. Entre les espècies característiques hi ha, a més de les espècies que donen nom a l'associació, ravanissa (*Sisymbrium irio*), herba de cinc venes (*Plantago lagopus*) i *Crysanthemum coronarium*.

La vegetació nitròfila i subnitròfila de voreres de camins i altres llocs modeadament nitrificats està representada en l'associació *Resedo albae-Chrysanthemetum coronarii*, on a més de les espècies que donen nom a l'associació, abunden espècies com margall (*Hordeum murinum* subsp. *leporinum*), estipa-sac (*Bromus diandrus*), *Bromus madritensis*, coa de ca (*Lagurus ovatus*), cugula (*Avena sterilis*), *Lolium rigidum* i *Plantago lagopus*.

En els camps de cultiu abandonats o amb poca activitat apareix *Reichardia picroidis-Stipetum capensis*, en la que són comunes el rompsac (*Stipa capensis*), *Reichardia picroides*, *Avena barbata*, *Plantago lagopus*, card blanc (*Galactites tomentosa*), *Lophochloa cristata*, *Lagurus ovatus*, cebollí (*Asphodelus fistulosus*) i ravenissa (*Raphanus raphanistrum*).

Tant a Eivissa com Formentera, a voreres de camins i terres remegudes són freqüents els cardars dominats pel card negre (*Carlina corymbosa*) i *Cardus tenuiflorus* acompanyats d'altres espècies com la viperina (*Echium creticum*), ravenissa groga (*Hirschfeldia incana*) o *Asphodelus aestivus*, que encaixen dins l'ordre *Carthametalia lanati*.

A sòls nitrificats l'associació d'herba de capseta i card marià (*Hyosciamo albi-Silybetum mariani*) és comuna, essent les espècies característiques, entre altres: llengua de ca (*Cynoglossum creticum*), marrubí (*Marrubium vulgare*) i *Ballota hirsuta*. Aquesta comunitat, dominada pel card marià (*Silybum marianum*) són poc selectius quant a la naturalesa química del sòl, però exigeixen sòls amb una bona reserva hídrica.

Una altra comunitat nitròfila, comuna, en la que participen bastants d'umbel·líferes és *Oryzopsis miliacei-Daucetum maximi*, amb les espècies característiques: ripoll (*Oryzopsis miliacea* subsp. *miliacea*), *Daucus carota* subsp. *maximus*, olivarda (*Dittrichia viscosa*), *Foeniculum piperitum* i *Galium aparine*.

### **3.5. L'ACTIVITAT HUMANA A TRAVÉS DE L'AGRICULTURA**

L'activitat humana a través de l'agricultura ha modificat els sòls de manera substancial. A més dels canvis que suposa l'eliminació de la coberta vegetal natural i la rotulació de les terres sobre les seves propietats físiques, químiques i biològiques, a les Illes Balears són molt comunes dues modificacions: la construcció de marjades, que poden dur associat el moviment de volums importants de sòl i l'excavació de clots i rases per augmentar el volum de sòl explorable per les arrels de cultius llenyosos i així augmentar la disponibilitat hídrica en unes condicions en què l'aigua constitueix el principal factor limitant del creixement vegetal.

Per tal de conrear a les zones muntanyoses s'han construït marjades (terrasses) amb murs de pedres sense l'ús de materials cimentants (tècnica de pedra en sec) per a contenir el sòl (Fotografia 3.3). Aquests constitueixen un dels elements constructius més característics de la Serra de Tramuntana a Mallorca, si bé són presents a totes les illes. Aquestes estructures corregeixen el pendent del terreny, reduint així els efectes dels processos erosius. Els sòls que es troben a les marjades presenten un grau de diferenciació limitat, habitualment amb superposició de materials per moviments provocats per l'home. El qualificador "escàlic" proposat per la WRB identifica aquests sòls.

Les rases s'excaven en horitzons petrocàlcics els quals impedeixen l'avanç de les arrels constituint una barrera infranquejable. La ruptura d'aquesta cimentació obre una via d'avanç per les arrels cap a capes inferiors. Aquestes excavacions també es fan a altres materials litològics, sempre amb l'objectiu d'augmentar el volum de sòl a l'abast de les arrels. Com més prim és el sòl i menor és la reserva hídrica, més importants són aquestes excavacions. Les rases són una tècnica de plantació documentada per autors clàssics com Cató, Columel·la, Varró o Plini, tot i que es probable que l'origen de la informació sigui cartaginès (Marí i Graziani, 2013a). A les Illes Balears aquestes pràctiques s'han desenvolupat des de fa més de dos milenis fins a la meitat del segle XX per la plantació de vinya quan foren substituïdes per altres sistemes facilitats per la maquinària. A l'illa d'Eivissa se n'han trobat molts exemples que daten des de l'època Antiga (púnica i romana) (Marí i Graziani, 2013 a i b; Roig i Torres, 2013; Fotografia 3.4).

Recollint les dades del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2014) de la superfície geogràfica total de les Illes Balears (499166 ha), 155798 ha corresponen a terres de cultiu, 20812 ha a pastures permanents, 221209 ha són forestals, garrigues o brolles i 101347 ha corresponen a altres usos (urbanitzacions, carreteres, zones humides, etc.). Quant a les terres de cultiu 142211 ha són de secà i 13587 ha de regadiu. La diversitat de cultius és elevada, estant ben representats els típics cultius mediterranis, amb diferències importants entre illes (Taula 3.1).

A Mallorca, els principals cultius llenyosos són el garrover, l'ametller, la figuera i l'olivera. La figuera és un cultiu que es troba en regressió, amb poques plantacions noves. Moltes de les plantacions tradicionals de garrover i ametller ocupen terrenys poc productius, aprofitant la seva rusticitat. Així i tot hi ha moltes plantacions de finals del segle XX degut a programes europeus de foment d'aquests cultius. La vinya és un altre cultiu molt estès i en expansió, el qual ha donat lloc a molts cellers de nova creació. En els darrers anys també s'ha produït un fort increment de les plantacions d'olivera. Les pastures i farratges apareixen habitualment associats a cultius llenyosos com el garrover i l'ametller, aprofitant els sòls més limitats. Tot i que es cultiven a tots els ambients, els cultius herbacis destinats a gra presenten les produccions més elevades a sòls del centre de l'illa, constituïts per *Calcisols* i *Cambisols* damunt margues.

Les principals zones de regadiu tradicional se situen sobre planes al·luvials properes a la mar (dominen els *Calcisols* i *Cambisols*). La sobreexplotació de dues d'aquestes zones, els aqüífers del Pla de Sant Jordi i Campos ha conduït a una salinització de l'aigua de reg, limitant el seu aprofitament, just mantenint l'activitat completa la plana de Muro-sa Pobla, on el cultiu de la patata destinada al mercat exterior és el principal cultiu. Amb menor intensitat existeixen zones de regadiu a tota l'illa, amb una presència important de finques hortícoles destinades al mercat local. Els sòls més habituals d'aquestes zones són *Calcisols*, *Cambisols* i *Luvisols*, tots ells amb característiques cròmiques (Vadell *et al.*, 2009).

El ramat vacú, important en el passat, ha sofert un important declivi des de la dècada de 1980, essent ara la ramaderia ovina i porcina les dominants.

A Menorca, l'activitat agropecuària se centra en la ramaderia. L'agricultura és majoritàriament de secà i està dirigida a la producció de farratges i pastures pel bestiar vacú, dominant a l'illa (Fotografia 3.5). La producció de formatge (actualment hi ha una trentena de formatgeries, moltes d'elles de caire familiar). Un cultiu emblemàtic és l'enclova (*Hedysarum coronarium*), lleguminosa farratgera molt cultivada a Menorca des de la seva introducció durant l'ocupació anglesa en el segle XVIII. Des de la dècada de 1970 aquest cultiu està en recessió degut a que ha estat substituït pel maragall (principalment *Lolium multiflorum*), més productiu quan es disposa de suficient fertilització nitrogenada. La producció hortícola s'ha vist incrementada a les darreres dècades i està destinada, sobretot, al mercat interior. Els cultius llenyosos mediterranis típics escassegen o manquen (oliveres, garroverars, ametllerars). Just a les parts baixes d'alguns barrancs es troben algunes plantacions de fruita dolça (sobretot pomeres). La vinya és un altre cultiu en expansió, donant lloc a nous cellers, amb produccions limitades.

Aproximadament la meitat del sòl pitiúsic és dedicat a l'agricultura. Es tracta, d'una manera dominant (més del 90%), de conreus de secà, amb uns escassos regadius dedi-





**Fotografia 3.3:** Marjades destinades al cultiu de fruiters i hortícoles a Banyalbufar (Mallorca).



**Fotografia 3.4:** Rases probablement d'època Altoimperial (I-III dC) excavades en l'horitzó petrocàlcic a les finques de can Mariano Gabriel (esquerra) i sa Farinera (dreta), les dues a la carretera PM-804, a l'illa d'Eivissa. Font: Marí i Graziani (2013).

**Taula 3.1:** Superfície (ha) destinada als principals cultius. Elaborat a partir de les dades de Conselleria de Presidència, àrea d'Agricultura i Pesca (2009) i Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2014).

Cultius	2009				2012
	Mallorca	Menorca	Eivissa	Formentera	Illes Balears
<b>Cultius de gra:</b>					
Blat	3489	146	113	34	4348
Ordi	18201	584	132	44	17869
Civada	7066	1815	302	31	6999
Triticale	467	19	0	0	459
Arròs	44	0	0	0	32
Blat de moro	344	173	1	1	326
Faves i favó	1109	3	0	0	2263
Ciurons	291	0	0	0	263
Pèsols secs	734	0	0	0	548
<b>Farratges:</b>					
Cereals hivern	16260	2912	486	57	17604
Maragall <sup>(1)</sup>	262	4901	0	0	4937
Blat de moro i sorgo	97	44	0	2	94
Alfals	682	2	17	1	779
Veça	148	10	1	0	107
Enclova <sup>(2)</sup>	-	-	-	-	192
<b>Cultius llenyosos:</b>					
Ametllers	23979	3	460	1	24443
Garrovers	12227	0	723	0	12950
Olivar	8054	5	42	0	8101
Figueres	2249	0	37	1	2287
Cítrics	1716	36	92	0	2130
Altres fruiters <sup>(3)</sup>	-	-	-	-	954
Vinya	1463	29	38	14	1633
<b>Figueres de moro<sup>(4)</sup></b>	-	-	-	-	60
<b>Tapereres<sup>(5)</sup></b>	-	-	-	-	420
<b>Hortalisses<sup>(6)</sup></b>	-	-	-	-	3990
<b>Flors</b>	-	-	-	-	22

1: *Lolium multiflorum*; 2: *Hedysarum coronarium*; 3: albarcoquers (425 ha), pruneres (134 ha), melicotoners (124 ha), pomeres (101 ha), pereres (79 ha), cirerers (29) i altres espècies (62 ha); 4: *Opuntia ficus-indica*; 5: *Capparis spinosa*; 6: patates (1446 ha) i altres hortalisses (2544 ha).

cats a l'horta i als fruiters a les immediacions e les viles d'Eivissa, Sant Antoni i Santa Eulària. Els cereals i els garrovesr han estat i encara són els conreus més importants, fins al punt que constitueixen més del 50% de l'activitat agrícola. L'amatller és un altre cultiu bastant estès a Eivissa. Les figueres d'Eivissa i, sobretot de Formentera, constitueixen una de les singularitats del paisatge agrícola, amb llurs amplíssims brancatges estintolats amb croses (Fotografia 3.6). Al igual que a Mallorca i Menorca, en els darrers anys a les Pitiüses s'han realitzat noves plantacions de vinya les quals han donat lloc a petits cellers de nova creació. De manera semblat ha passat amb el cultiu de l'olivera.

La ramaderia dominant a les Pitiüses és l'ovina, essent habituals petites guardes d'unes poques desenes d'animals.



**Fotografia 3.5:** Paisatge característic de la Tramuntana de Menorca. L'ullastrar (*Prasio-Oleetum*) ocupa els indrets més erosionats i on el laboreig és més difícil. La distribució d'aquesta màquia dispersa contribueix en atenuar els processos erosius i augmentar la biodiversitat. Molts d'aquests terrenys són aprofitats per a cultius farratgers que són pasturats directament per les vaques.



**Fotografia 3.6:** Figuera estolonada típica del paisatge de les Pitiüses a ses Clotades (Formentera).

### 3.6. ELS SÒLS DE LES ILLES BALEARS

Els sòls vermells mediterranis (terra rossa) constitueixen la forma més diferenciada dels sòls desenvolupats sobre roques calcàries a les Illes Balears. Es caracteritzen per haver sofert descarbonatació, il·luviació d'argiles i rubefacció com a processos més característics (Yaalon, 1997; Fedoroff i Courty, 2013). Els *Luvissols* (veure apartat 5.5.6) en constitueixen la tipologia típica, els quals poden estar més o menys modificats per superposició de processos donant lloc a sòls relictos (policíclics) o sòls fòssils quan queden enterrats i restringits els processos de transformació. En molts de casos, aquests sòls han sofert erosió, perdent les capes superiors (truncament) i quedant prop de la superfície els horitzons il·luvials d'acumulació d'argiles. A més a més, l'activitat agrícola també els ha modificat i en molts de casos aquests sòls es classifiquen com a *Leptosols* (veure apartat 5.5.4 i 5.5.7).

El caràcter calcari de la majoria de les litologies queda plasmat en la diferenciació dels horitzons, essent molt freqüents els sòls amb un horitzó càlcic o petrocàlcic, quan es tracta d'una crosta endurida de material cimentat de carbonats de calci. Aquestes morfologies, que són indicadors d'un grau de diferenciació edàfica moderada, són les que caracteritzen els *Calcisols*, tipologia molt típica a les illes de Mallorca, Eivissa i Formentera (veure apartat 5.5.3).

Els *Cambisols* són una altra tipologia habitual, adquirint diferents morfologies d'acord a l'ampli ventall de criteris establerts per a identificar els horitzons càmbics, que caracteritzen aquests sòls. Els podem trobar sobre substrats durs i sobre materials més tous com les margues (veure apartat 5.5.2 i 5.5.5, 5.5.9).

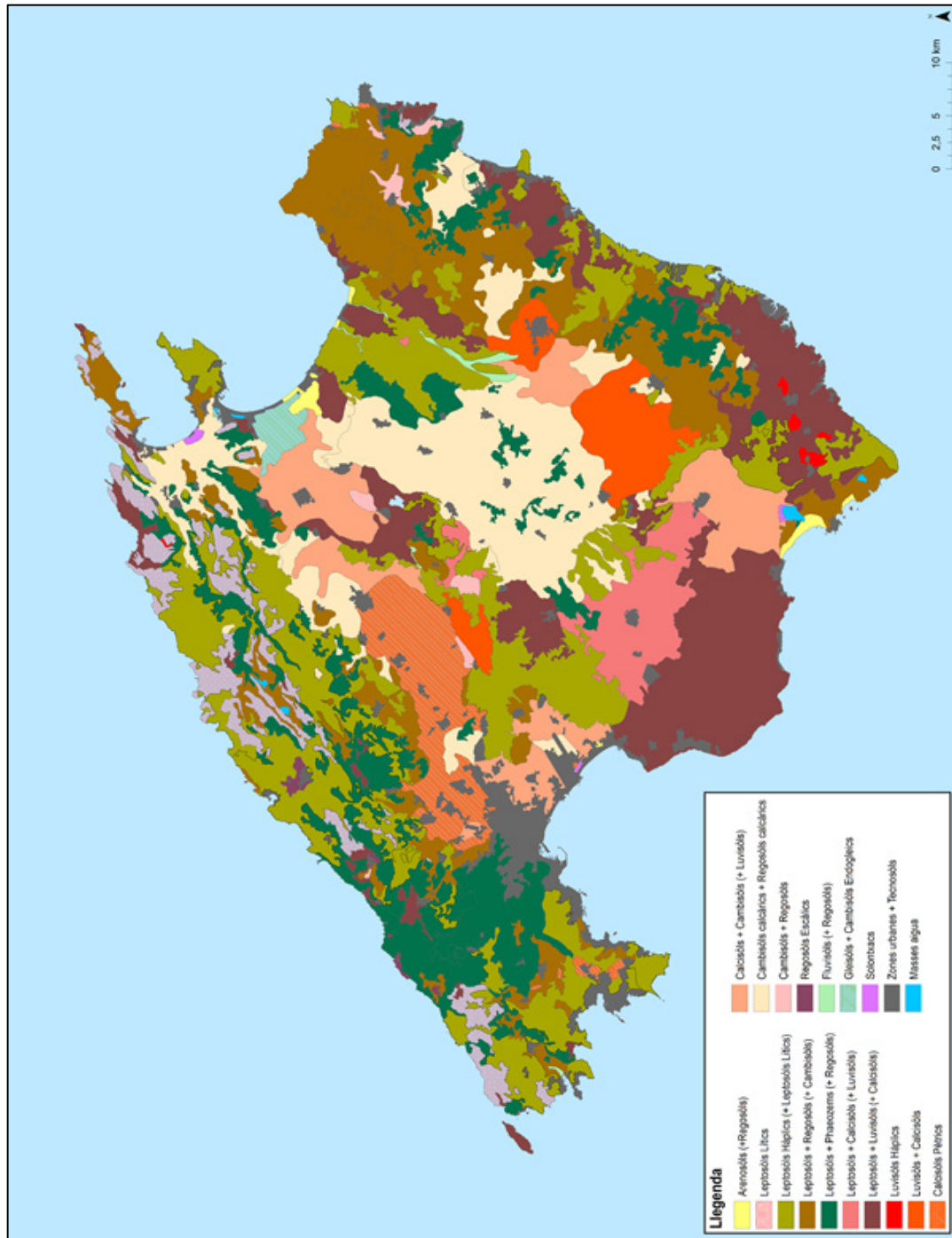
Els *Regosols* són una altre tipologia, que en aquest cas pot semblar tenir una funció de d'acollir aquells sòls que no tenen característiques que els permeti incloure en cap altre dels trenta-un grups de referència establerts. Entren en aquesta tipologia sòls poc profunds damunt materials tous i quan, malgrat hi hagi una diferenciació entre horitzons no compleixen els requisits exigits als diferents horitzons de diagnosi (veure apartat 5.5.10).

Les altres tipologies presents a les Illes Balears, indicades a la Taula 3.2 tenen una presència més restringida.

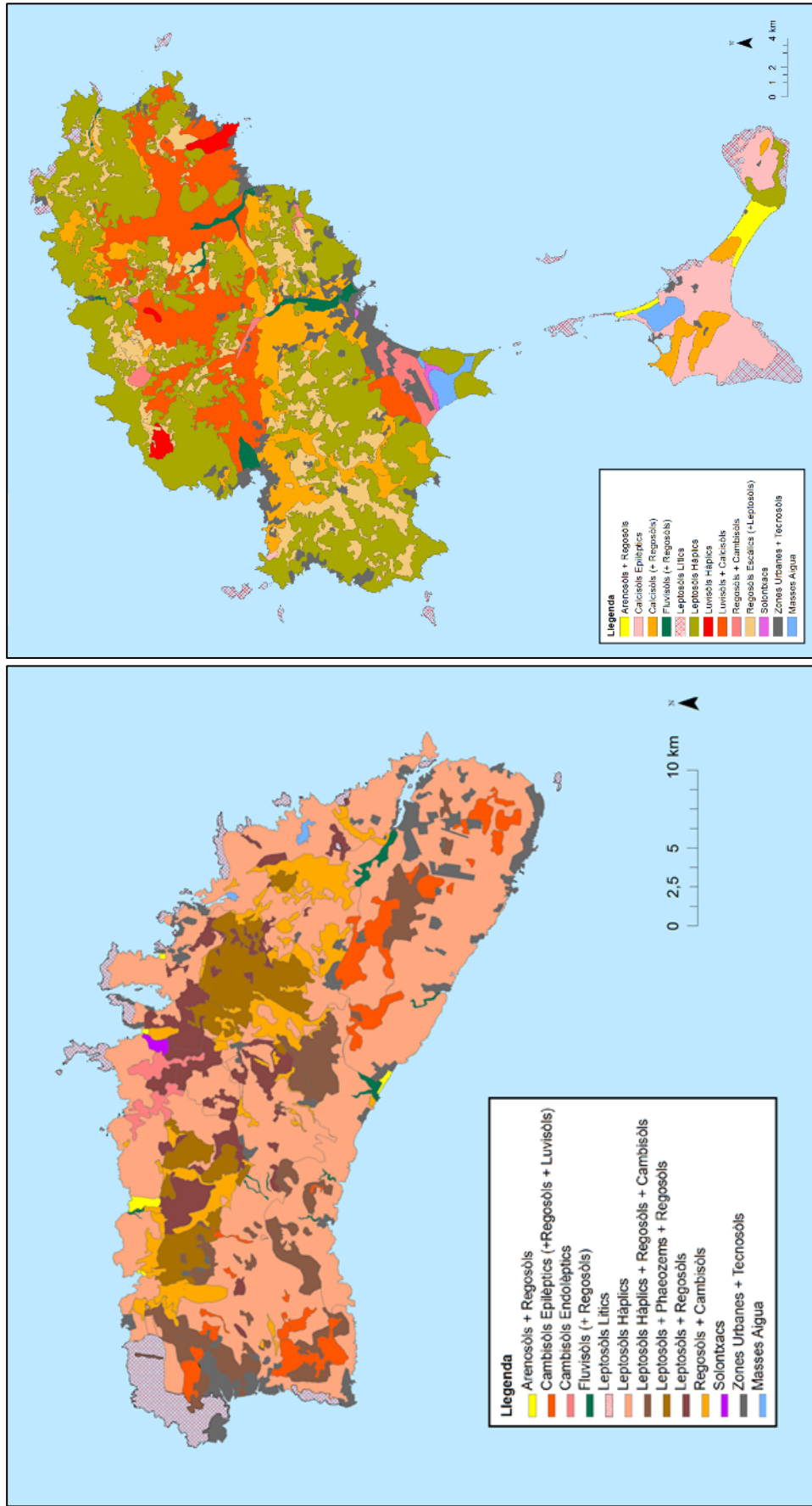
En les figures 3.8, 3.9 i 3.10 es mostren els mapes elaborats a proposta de la Direcció General Recursos Hídrics del Govern de les Illes Balears s'indica la distribució de les principals tipologies.

**Taula 3.2:** Característiques orientatives de les tipologies de sòls de les Illes Balears d'acord a la WRB (IUSS Working Group WRB, 2014). L'equivalència aproximada de la WRB amb la Soil Taxonomy s'ha establert a partir dels ordres (indicats en primer terme) i subordres o grans grups (indicats dins parèntesi). Presència relativa a cada una de les illes: \* presents, \*\* comuns, \*\*\* abundants.

Tipologia WRB	Equivalència amb Soil Taxonomy	Característiques
Arenosols  Ma Me Ei Fo * * * **	Entisols (Psamments)	Sòls caracteritzats per una textura arenosa dins els primers 100 cm. L'exigència és que dins aquesta profunditat la textura sigui arenosa o arenosa franca. Aquesta exigència fa que, en ocasions, sòls damunt materials arenosos (típicament sistemes dunars) no s'ajustin a aquesta exigència i s'han de classificar com a <i>Regosols</i> .
Calcisols  Ma Me Ei Fo *** * *** ***	Inceptisols (Calcixerpts)	Es caracteritzen per tenir un horitzó d'acumulació de carbonats de calci. Aquestes acumulacions poden suposar un simple enriquiment de carbonats de calci (horitzó càlcic) essent una capa explorable per les arrels o constituir crostes calcàries (horitzó petrocàlcic) infranquejables si no es a través de fissures o ruptura mecànica. Les crostes calcàries constitueixen una morfologia típica a molts de llocs de les Illes Balears.
Cambisols  Ma Me Ei Fo *** *** ** *	Inceptisols (Xerepts)	Sòls amb un horitzó subsuperficial, anomenat càmbic, diferenciat respecte al material subjacent o l'horitzó superior. La diferenciació pot respondre a diferents qualitats: color, pèrdua de carbonats, estructura,... És una tipologia de sòl freqüent.
Fluvisols  Ma Me Ei Fo * * *	Entisols (Fluvents)	Sòls que es caracteritzen per la superposició de capes o horitzons com a resultat de diferents episodis d'aportacions al·luvials. Es troben, sobretot vora torrents a les planes de les parts baixes, on en grans episodis al·luvials, sedimenten les partícules transportades per l'aigua.
Gleisols  Ma Me Ei Fo * *	Entisols (Aquents)	Sòls afectats per un nivell freàtic elevat que a menys de 40 cm de fondària presenta condicions reductores. Típics de Es troben al voltant de zones humides.
Kastanozems  Ma Me Ei Fo *	Mollisols (Calcixerolls, Calciustolls)	Tipologia de sòl similar als <i>Phaeozems</i> , amb un horitzó mòl·lic superficial i un horitzó càlcic o acumulacions de carbonats. És una tipologia poc freqüent, normalment baix vegetació forestal.
Leptosols  Ma Me Ei Fo *** *** *** ***	Entisols (Orthents)	Sòls de menys de 25 cm de profunditat damunt roques dures. Molt abundants, sobretot a llocs de muntanya i erosionats. Part de l'agricultura de les Illes Balears es fa damunt aquests sòls, sobretot cultius llenyosos (garrover, ametller i olivera) i cultius herbacis emprats com a pastura.
Luvisols  Ma Me Ei Fo ** * ***	Alfisols (Xeralfs)	Sòls vermells, descarbonatats i amb un horitzó d'acumulació d'argiles (horitzó àrgic). Constitueixen la tipologia de sòls amb un major grau de diferenciació. Aquestes terres són apreciades per a l'agricultura.
Phaeozems  Ma Me Ei Fo * * *	Mollisols (Xerolls, Ustolls)	Sòls amb un horitzó mineral superior fosc, degut a la matèria orgànica. Es troben baix vegetació natural i també a sòls agrícoles damunt margues.
Regosols  Ma Me Ei Fo *** *** *** ***	Entisols (Orthents)	Sòls de menys de 25 cm de profunditat damunt roques o materials tous i altres sòls més profunds que no compleixen els requisits per esser inclosos en cap altre grup. Freqüents sobre margues, sistemes dunars i altres materials no consolidats.
Solonchaks  Ma Me Ei Fo * * * *	Aridisols (Salids)	Sòls afectats per salinitat, amb un horitzó sàlic, indicador d'aquest fenomen. Les característiques minerals d'aquests sòls poden esser molt variables, essent el tret característic la salinitat, que condiciona fortament la vegetació. Molts es troben a zones pròximes al mar, afectats per aigües freàtiques salines.



**Figura 3.8:** Mapa de sòls de l'illa de Mallorca d'acord a la WRB (IUSS Working Group WRB, 2006). Cartografia hidrologica dels sòls de les Illes Balears (2011).



**Figura 3.9:** Mapa de sòls de l'illa de Menorca (esquerra) i de les illes d'Eivissa i Formentera (dreta) d'acord a la WRB (IUSS Working Group WRB, 2006). Cartografia hidrològica dels sòls de les Illes Balears (2011).

### 3.6.1. Els sòls de Mallorca

Sobre roques calcàries dures els *Luvissols* constitueixen la forma més evolucionada, constituint una tipologia coneguda popularment amb el nom de call vermell. La principal qualitat d'aquests sòls és l'alt contingut en minerals d'argila i elements minerals. Per contra, la limitada fondària que tenen molts d'ells, provocada per l'erosió, fa que la disponibilitat hídrica sigui el seu punt més feble. Quan sofreixen o han sofert pèrdues per erosió de manera que l'horitzó àrgic forma part de la capa llaurable, aquests s'identifiquen com a *Leptosòls*, essent una tipologia molt freqüent, a la qual la baixa disponibilitat hídrica agreuja el potencial d'aquests sòls.

Sobre diferents materials calcaris trobam, d'acord a les condicions climàtiques mediterrànies, sòls amb un grau d'evolució entre mig i avançat que es caracteritzen per les acumulacions de carbonats de calci en profunditat en forma d'horitzons càlcics o petrocàlcis, donant lloc als *Calcissols*, tipologia molt abundant a Mallorca. Els horitzons petrocàlcics suposen una barrera per l'avanç de les arrels i el flux hídric per la qual cosa la disponibilitat hídrica d'aquests sòls és limitada. Les labors agrícoles dirigides a rompre la crosta calcària permeten augmentar el volum de sòl explorable i la disponibilitat hídrica, sobretot, d'espècies perennes.

Les margues ocupen extensions importants i sobre elles es desenvolupen sòls amb un contingut moderat de minerals d'argila i elements minerals. Les roques margoses destaquen per la seva capacitat d'emmagatzemar aigua. Sobre les margues es troben sòls identificats popularment com terres argiloses, que poden presentar diferents graus d'evolució. Quan el grau de diferenciació és limitat apareixen els *Cambissols* i, quan la pèrdua de sòl és present i no es possible una diferenciació de l'horitzó càmbic els sòls desenvolupats damunt aquests materials fluixos, s'identifiquen com a *Regossols*. Sobre les margues també es desenvolupen *Calcissols*, que en aquests casos tenen una disponibilitat hídrica elevada al gaudir de la reserva hídrica pròpia d'aquestes roques.

A les terres agrícoles, els *Phaeozems* ocupen àrees properes a aiguamolls o antics aiguamolls, limitant-se a aquests indrets. Al Pla de Sant Jordi s'identifiquen com a terres de prat. Baix vegetació natural la presència d'horitzons mòl·lics és més freqüent donant lloc a aquest tipus (veure apartat 5.5.8) o *Kastanozems* quan hi ha presència d'un horitzó càlcic.

A indrets afectats per aportacions de sediments d'origen al·luvial, on es diferencien horitzons corresponents a diferents episodis, es troben els *Fluvisols*. La seva distribució es troba vinculada a les planes de sedimentació fluvials.

A les zones d'aiguamolls es poden trobar *Gleissols*, essent la seva distribució restringida a aquests indrets. De manera similar passa amb els *Solonchaks*, de distribució limitada a



indrets afectats per aigües freàtiques salines a zones properes al mar. Els *Arenosols* també tenen una distribució limitada als sistemes dunars.

### **3.6.2. Els sòls de Menorca**

La geologia de Menorca diferencia dues comarques: Migjorn i Tramuntana. En el Migjorn dominen les roques calcàries del Miocè sobre les quals es desenvolupen sòls poc profunds, essent els *Leptosols* i els *Cambisols* les dues tipologies dominants. Més localitzats es poden trobar alguns *Luvisols* i *Calcisols*, ambdues tipologies poc freqüents a Menorca. En general, la profunditat del sòl és la principal limitació en el Migjorn, la qual cosa fa que aquests sòls siguin aprofitables per a cultius farratgers d'hivern quan hi ha més precipitacions.

A la Tramuntana de Menorca les litologies són variades, des de materials silícics sense carbonats, a roques dolomítiques i calcàries. Les tipologies de sòls també són variades, des de *Cambisols* i *Regosols* sobre lutites i margues, a *Leptosols* que ocupen els costers de molts de turons. A les zones forestals apareixen sòls amb un horitzó mòl·lic donant lloc a *Phaeozems*.

Els *Arenosols* estan limitats a sistemes dunars, els *Gleisols* vora zones humides i els *Solonchaks* a zones afectades per salinitat induïda per les aigües freàtiques salines. A les parts finals dels barrancs podem trobar Fluvisòls formats a partir d'aportacions al·luvials.

### **3.6.3. Els sòls d'Eivissa**

Els *Luvisols* constitueixen una tipologia molt típica. Molts d'aquests sòls vermells posen de manifest l'origen policíclic, essent comuns els processos de recarbonatació sobre antics horitzons àrgics. Les concrecions calcàries en forma de nòduls constitueixen un element comú a molts d'aquests sòls.

Els *Calcisols*, ja sigui en forma d'horitzons càlcics o petrocàlcics, amb crostes calcàries ben desenvolupades, són abundants a molts d'indrets de l'illa.

Els *Cambisols* i els *Regosols*, tenen una presència destacable sobre materials no consolidats i roques margoses.

Especialment als costers i indrets afectats per l'erosió, els *Leptosols* són la forma dominant.

Els *Arenosols* es restringeixen a zones dunars i els *Solonchaks* als voltants de les Salines. Ambdues tipologies tenen una distribució molt restringida.

Els *Fluvisols* tenen una distribució més repartida, localitzant-se a indrets de sedimentació fluvial. En el Riu de Santa Eulàlia i torrents associats i en el pla de Sant Antoni es poden trobar sòls d'aquestes característiques.

Quant als *Phaeozems* es troben baix vegetació forestal, essent també la seva distribució reduïda.

#### **3.6.4. Els sòls de Formentera**

L'arena constitueix un element característic de Formentera, sobretot a les parts baixes (ses Clotades). Així i tot, just una part dels abundants sòls arenosos presents a l'illa compleixen els requisits dels *Arenosols* (veure apartat 5.5.1). La resta, es classifiquen com a *Regosols*.

Les crostes calcàries són un altre element comú a Formentera, donant lloc a *Calcisols*. Sobre la plataforma miocènica de la Mola i en el Cap de Barbaria, a més dels *Calcisols*, es troben alguns *Cambisols*, en els indrets que hi ha més gruixa de sòl i *Leptosols*, els quals constitueixen una forma molt comú.

A indrets afectats per aigües salines trobam *Solonchaks* que, també queden delatats per la vegetació típica dels salobrars.

# 4. Metodologia

---

## 4.1. MOSTRATGE

### 4.1.1. Recollida de mostres

Les mostres utilitzades per a la realització d'aquest estudi són les corresponents a diferents campanyes de mostratge realitzades pel laboratori de Fisiologia Vegetal, secció d'Edafologia de la Universitat de les Illes Balears. La primera campanya correspon a un estudi sobre finques d'Agricultura Ecològica iniciat el mes de gener de 1996. Una altra de les campanyes correspon a un estudi de cartografia hidrològica dels sòls de les Illes Balears i altres mostres de sòls que corresponen a mostreigs realitzats entre el primer estudi i el mes de maig de 2013. En total s'han realitzat 508 perfils (397 a Mallorca, 49 a Menorca, 47 a Eivissa i 15 a Formentera), dels quals s'han agafat mostres dels diferents horitzons, resultant un total de 1042 mostres.

El disseny del mostratge es va dur a terme tenint en compte que s'inclogués una varietat representativa dels diferents tipus de sòls que hi ha al territori balear. Es varen recollir mostres a sòls majoritàriament de zones agrícoles, tot i que també es varen realitzar perfils a zones de vegetació natural.

Els mostratges, es feren en funció de la geomorfologia i geologia del terreny, de manera que s'intentaven recollir les principals variants que existien a la zona de mostratge, per a disposar d'informació representativa de cada àrea caracteritzada. Així, per exemple, si hi havia un pendent es feia un mostratge a la part alta i un a la part baixa del coster.

Un cop escollit l'indret de descripció i mostratge de cada sòl es va procedir a l'excavació de les calicates, amb l'ajuda d'una màquina retroexcavadora sempre que va ser possible. Quan no es podia accedir mitjançant una màquina excavadora, les calicates s'obrien amb una aixada i altres estris manuals. Seguidament es va procedir a la descripció del perfil d'acord als criteris de FAO (1990 i 2006). Per acabar, es va realitzar la recollida de mostra de cada un dels horitzons i es va procedir a tapar les calicates excavades.

#### ***4.1.2. Transport, preparació i conservació***

Les mostres, un cop recollides es varen identificar i guardar en bosses de plàstic. A l'arribada al laboratori es varen obrir les bosses perquè les mostres s'eixugassin a l'aire. Un cop eixutes les mostres es varen tamisar fent-les passar per un tamís de 2 mm de llum i es va guardar la mostra corresponent a la fracció menor de 2 mm. Una part de la mostra tamisada eixuta es va polvoritzar per a anàlisis que requerien una mida de partícula més fina. Les mostres es varen conservar dins pots d'anàlisi tancats i a temperatura ambient fins l'hora de la seva utilització.

#### ***4.1.3. Contingut d'humitat***

En el moment de realitzar les analítiques es va mesurar la humitat residual que contenien cada una de les mostres. Entre 10 i 20 g de mostra es van assecar a 105 °C fins a pes constant en un pot d'alumini (amb tapadora) prèviament eixugat a 105 °C. El percentatge d'humitat residual es va determinar per diferència de pes del pot amb el sòl abans i després d'eixugar referit a la quantitat de sòl sec.

## 4.2. MÈTODES ANALÍTICS

### 4.2.1. Textura

Per a determinar les diferents fraccions de la textura es fa una anàlisi granulomètrica a partir del mètode de la pipeta sense destrucció de carbonats (Porta *et al.*, 1986). Aquest mètode consisteix en la dispersió d'una mostra de terra tamisada, a la que prèviament s'ha eliminat la matèria orgànica, i la separació de les fraccions més fines mitjançant sedimentació discontinua.

En primer lloc es pesen uns 20 g de mostra tamisada i assecada a l'aire dins un matràs *Erlenmeyer* de 250 ml, s'afegeixen 20 ml de peròxid d'hidrogen al 30% i es deixa un mínim de 24 h a temperatura ambient. Posteriorment s'escalfa per davall de 80 °C en un bany d'arena fins que la mostra no reacciona a l'addició de peròxid d'hidrogen al 30%. Si durant el procés es produeix una efervescència excessiva, s'eliminen les bombolles amb etanol per tal d'evitar la pèrdua de material. Passat aquest temps es deixa refredar.

El contingut dels matrassos es transfereix a botelles de plàstic, afegint aigua destil·lada per a netejar les parets dels matrassos i diluir la mostra de terra. A continuació s'afegeixen 10 ml d'hexametfosfat de sodi ( $122,4 \text{ g L}^{-1}$ ) i s'agiten les botelles en un agitador mecànic durant 2 h. Quan les mostres tenen un alt contingut de carbonats, s'afegeixen 20 ml d'hexametfosfat de sodi en lloc de 10 ml.

La suspensió es passa a través d'un tamís de 0,05 mm, per a separar les arenes, i s'introdueix dins una proveta de sedimentació de 1000 ml. S'afegeix aigua destil·lada fins a un volum de 1000 ml. La fracció que queda dins el tamís s'introdueix dins pots d'alumini prèviament tarats, que es posen a assecar a 105 °C fins a pes constant.

La proveta s'agita invertint-la 20 vegades de forma regular per a aconseguir una perfecta homogeneïtzació i es posa sobre la taula. Després d'un temps determinat, que varia en funció de la temperatura, es pipetegen 20 ml a una fondària de 10 cm amb una pipeta amb clau tancada que s'introdueix dins la proveta uns 20 s abans i es buida el contingut de la pipeta dins un pot d'alumini prèviament tarat. Aquest procés, es repeteix tres vegades, a diferents temps, per a recollir les suspensions corresponents a partícules de <0,05 mm (llims i argiles), <0,02 mm (llims fins i argiles) i <0,002 mm (argiles).

Per a quantificar el pes de l'hexametfosfat de sodi aportat, es fa un blanc amb 10 o 20 ml de la solució d'hexametfosfat de sodi (segons el volum emprat a les mostres) enrasat a 1 L, igual que les mostres.

Els pots d'alumini amb els continguts de les pipetejades s'assequen a 105 °C fins a pes constant. La textura es calcula a partir dels pesos de les distintes fraccions.

#### 4.2.2. Capacitat d'intercanvi catiònic (CIC)

La capacitat d'intercanvi catiònic i els cations intercanviables es mesuren mitjançant el mètode de l'acetat amònic (Rhoades, 1982). Es pesen 2 g de mostra tamisada dins un tub d'assaig de 20 ml de capacitat, s'afegeix una cullerada d'arena de quars i 15 ml d'acetat amònic 1 N preparat utilitzant aigua purificada tipus 1 (resistivitat a 25 °C de 18,2 MΩ cm i 2ppb de CO; ASTM, 1991), també coneguda com *milli-Q*. S'agiten els tubs durant 10 min en un agitador horitzontal i seguidament se centrifuguen a 3000 rpm durant 10 min. El sobrenedant es decanta dins un pot de polietilè amb tap de rosca. Es repeteix el procés tres vegades més. Seguidament es realitzen quatre rentats amb etanol 96%. El rentat consisteix en afegir 15 ml d'etanol al tub, resuspendre la terra, agitar 10 min i centrifugar durant 10 min a 3000 rpm i descartar el sobrenedant. Per acabar es repeteix el procés amb clorur potàssic 1 N. L'extracte de clorur potàssic es guarda dins un pot de polietilè amb tap de rosca i s'acidifica, afegint 1 mL d'àcid sulfúric. Ambdós extractes es congelen si no es poden mesurar immediatament.

La capacitat d'intercanvi catiònic s'obté de mesurar el contingut en amoni de l'extracte de clorur potàssic 1 N. Això es fa mitjançant el mètode Kjeldahl (Bremner i Mulvaney, 1982), però en lloc d'utilitzar una mostra digerida es mesura una alíquota de l'extracte de 25 ml.

#### 4.2.3. Carbonat càlcic equivalent

El carbonat de calci equivalent es mesura mitjançant un calcímetre de Bernard (Porta *et al.*, 1986).

Es pesen entre 0,2 i 1 g de mostra polvoritzada, en funció del percentatge de carbonats esperat. Es posa la mostra dins el matràs *Kitasato*, el qual es troba connectat al calcímetre. Dins el mateix matràs es col·loca una cubeta amb uns 2 ml d'àcid clorhídric al 50% de tal manera que l'àcid no entri en contacte amb la mostra de terra. Es rasa la bureta del calcímetre a zero, posant el dipòsit del calcímetre a l'altura de la marca de zero de la bureta, i es pressiona el tap de goma del matràs *Kitasato*. A continuació s'agita el matràs *Kitasato* a fi que la cubeta d'àcid tombi i aquest entri en contacte amb la mostra. Mentre transcorre la reacció s'ha d'anar equilibrant la pressió del calcímetre mantenint el dipòsit a la mateixa altura de la columna de la pipeta. S'ha d'evitar encalenticar amb el tacte cap part del calcímetre, ja que això produiria la dilatació de l'aire del seu interior i, per tant, donaria una lectura errònia. S'anota el volum desplaçat.

Per calcular el carbonat de calci equivalent, prèviament es prepara un blanc amb diferents pesos de carbonat de calci. El volum desplaçat per la reacció de la mostra es compara amb el volum desplaçat pel carbonat de calci pur.

#### 4.2.5. Carboni orgànic total

La determinació del carboni orgànic al sòl es realitza mitjançant un mètode per via humida (mètode Walkley-Black), el qual es basa en una oxidació parcial de la matèria orgànica amb un agent oxidant. S'utilitza el mètode descrit per Nelson i Sommers (1982), en el qual es produeix l'oxidació amb dicromat potàssic en medi àcid (àcid sulfúric i àcid ortofosfòric) i valorant l'excés d'oxidant amb Sal de Mohr ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Es pesen entre 0,3 i 1 g de terra polvoritzada i es posen dins un matràs *Erlenmeyer* de 250 ml. A la campana de gasos s'afegeixen al matràs *Erlenmeyer* 10 ml de dicromat potàssic 1N i 20 ml d'àcid sulfúric concentrat deixant que aquest darrer caigui per les parets i així arrossegui restes que hagin pogut quedar de dicromat. S'agita lleugerament el matràs *Erlenmeyer* agafant-lo pel coll (la temperatura del matràs assoleix els 100 °C) i es deixa reposar dins la campana durant 30 min. Passat aquest temps s'atura la reacció amb 100 ml d'aigua destil·lada i es deixa uns minuts perquè refredi.

Finalment es pot passar a fer la titulació: s'afegeixen 10 ml d'àcid fosfòric concentrat, 7-8 gotes d'orto-fenantrolina i un imant dins el matràs *Erlenmeyer*, que es posa sobre l'agitador magnètic i es valora la solució amb Sal de Mohr 0,5 N. La solució virarà d'un color verd blavós a un vermell fosc. Tot el procés s'ha de repetir amb un matràs *Erlenmeyer* sense terra per tal de tenir un blanc. El contingut de carboni orgànic (expressat en g/kg) es treu aplicant l'Equació 4.1. La matèria orgànica es calcula multiplicant per 1,724 la concentració de carboni orgànic.

**Equació 4.1** 
$$C.O. = (Vb - Vm)ml \times N_{Fe} \frac{m.eq.}{ml} \times \frac{12mgC}{4m.eq.C} \times \frac{1}{g\_sòl} \times f$$

on:

$Vb$  = volum de sal de Mohr gastada amb el blanc  
 $Vm$  = volum de sal de Mohr gastada amb la mostra  
 $N_{Fe}$  = normalitat de la sal de Mohr = 0,5  
 $f$  = factor de recuperació = 1,29

#### 4.2.6. pH real

La mesura del pH es realitza mitjançant un elèctrode de pH *Crison* 52-02. Es pesen 20 g de terra tamisada dins els pots d'agitador i s'afegeixen 50 ml d'aigua destil·lada (suspensió 1:2,5; p:v). Els tubs s'agiten durant 20 min en un agitador circular de 55 cm de diàmetre a una velocitat de 60 rpm.

Després es deixen en repòs durant 30 min i finalment ja es pot mesurar el pH amb l'elèctrode que prèviament s'ha calibrat. S'ha de tenir cura de que l'elèctrode estigui en

contacte amb la fase sòlida que va precipitant (just abans de mesurar el pH d'una mostra s'ha d'agitar el pot de forma enèrgica).

#### **4.2.8. Elements traça i macroelements**

La digestió de les mostres per a la determinació d'elements traça al sòl es pot realitzar amb diferents tipus d'àcids. L'àcid que aconsegueix desfer completament els silicats és el fluorhídric (HF) i, per tant, s'obtenen els continguts totals dels diferents elements. Ara bé es va descartar el seu ús pels problemes que suposa la seva utilització: elevada toxicitat per inhalació, cremades a la pell, interferències durant la quantificació, s'ha d'utilitzar material especial perquè destrueix el vidre, etc. De fet, són molts els autors que substitueixen l'ús del fluorhídric per altres mesclures d'àcids forts, entre ells l'aigua règia. L'anàlisi amb aigua règia proporciona informació dels efectes de toxicitat, contaminació i deficiències potencials a llarg termini (Ure, 1996).

La digestió amb aigua règia no digereix completament els silicats (Kilbride *et al.*, 2006), tot i això pot extreure de manera eficaç els elements i, per tant, no és necessària la descomposició de la matriu de silicats amb àcid fluorhídric (Scott i Thomas, 1977; Merry *et al.*, 1983; Schramel *et al.*, 2000; Facchinelli *et al.*, 2001; Sastre *et al.*, 2002; Xu *et al.*, 2005). En general es considera que els valors obtinguts amb aquest anàlisi són pseudo-totals i no totals, ja que hi ha una part dels elements que queda retinguda per la matriu de silicats (Alloway, 1995c; ISO, 1995; Ure, 1996; Hödrejärv i Vaarman, 1999). Ara bé, en el text es fa referència a elements traça totals per facilitar la comprensió i seguint la metodologia utilitzada per molts altres autors que parlen dels continguts d'elements traça que han estat obtinguts mitjançant la digestió amb àcids forts diferents del fluorhídric (p.e. Merry *et al.*, 1983; Cala *et al.*, 1985; Davies, 1992; Jopony i Young, 1994; Dudka *et al.*, 1995 i 1996; Sánchez *et al.*, 1998; Sánchez-Camazano *et al.*, 1998; Andrades *et al.*, 2000; Murray *et al.*, 2000; Tambasco *et al.*, 2000; Gallego *et al.*, 2002; Morselli *et al.*, 2002; Micó, 2005; Micó *et al.*, 2006; Peris *et al.*, 2007; Chand i Prasad, 2013; Alvarenga *et al.*, 2014; Tsoleva *et al.*, 2014).

D'altra banda, també es poden produir diferències d'extracció en funció del tipus de mètode de digestió triat. Els més utilitzats són el de digestió àcida per reflux en bloc digestor i el de digestió per microones. La utilització de les microones, introduït per primera vegada per Abu-Samra i els seus col·laboradors l'any 1975, millora el procés de digestió pel moviment d'ions i la rotació de dipols, de manera que augmenta la producció de calor, incrementa la superfície de contacte entre la mostra de sòl i els reactius (Cámara *et al.*, 2002), disminueix l'evaporació d'àcids i, per tant, requereix menys quantitat d'aquests i permet assolir majors temperatures sense un augment considerable de pressió (Link *et al.*, 1998). Per totes aquestes raons la digestió per



microones sembla ser més efectiva en la digestió de mostres que la digestió àcida per reflux (Micó, 2005).

La digestió de les mostres per a la determinació d'elements traça al sòl s'ha realitzat mitjançant microones i s'ha seguit el procediment de digestió amb aigua règia descrit per Marin *et al.* (2008).

Es pesen 0,3 g de mostra de terra polvoritzada i es posen dins un vas de digestió de politetrafluoroetilè (PTFE o tefló). Seguidament, dins la campana de gasos s'afegeixen a la mostra de terra 7,5 ml d'àcid clorhídric concentrat i 2,5 ml d'àcid nítric concentrat. És necessari realitzar un blanc sense mostra on només s'afegirà la mescla d'àcids per tal d'avaluar possibles problemes de contaminació durant el procés de digestió de les mostres.

Els tubs es deixen reposar dins la campana de gasos a temperatura ambient un mínim de 15 min fins que no s'aprecii reacció. Com més matèria orgànica presenti la mostra més temps es requerirà.

Després del temps de repòs es tanquen els tubs seguint les instruccions de seguretat i es disposen a la placa giratòria o carro circular del microones. Seguidament s'introdueix l'estructura dins el microones model MARS5 (CEM Corporation, Matthews, North California), s'acobla la sonda de temperatura al vas control i s'inicia el procés de digestió de 15 min a 200 °C (amb un pendent de 20 min per arribar a 200 °C).

**Taula 4.1:** Longituds d'ona de treball de l'aparell ICP-OES pels diferents elements estudiats.

Element	Longitud d'ona (λ)	Element	Longitud d'ona (λ)
<b>Ca</b>	317,933	<b>As</b>	188,979
<b>Mg</b>	285,213	<b>Cd</b>	228,802
<b>Al</b>	396,153	<b>Co</b>	228,616
<b>Fe</b>	238,204	<b>Cr</b>	267,716
<b>K</b>	766,490	<b>Cu</b>	327,393
<b>Na</b>	589,592	<b>Mn</b>	257,610
<b>P</b>	214,914	<b>Ni</b>	231,604
		<b>Pb</b>	220,353
		<b>Zn</b>	206,200

Quan el procés ha finalitzat i els tubs han refredat aquests s'obren dins la campana de gasos, segons els protocol de seguretat. Es filtra el contingut de cada vas dins un matràs aforat de 100 ml amb paper de filtre sense cendres (Albet FP589/5) i es recuperen les restes de les parets netejant el tub amb aigua purificada tipus 1 (resistivitat a 25 °C de 18,2 MΩ cm i 2ppb de CO; ASTM, 1991), també coneguda com *milli-Q*, que també anirà

dins el matràs aforat. El filtrat es guarda dins pots de plàstic dins la nevera fins el moment de l'anàlisi.

Les mostres es llegeixen amb un espectròmetre d'emissió òptica amb plasma acoblat inductivament (ICP-OES) Optima 5300DV (PerkinElmer, Massachusetts) amb el nebulitzador pneumàtic. Les longituds d'ona de treball per cada un dels elements es mostren a la Taula 4.1.

### Límits de detecció

Els valors per davall el límit de detecció del mètode utilitzat solen ser descrits com a no detectats. Aquests indiquen que la concentració de l'analit és desconeguda, tot i que es troba entre zero i el límit de detecció. La manera com es tracten aquests valors ha estat àmpliament estudiada i discutida. Gran part dels autors opta per la substitució d'aquests valors per alguna fracció entre 0 i 0,99 vegades el límit de detecció, tot i que és una opció criticada per nombrosos autors (Gleit, 1985; Gilliom i Helsel, 1986; Haas i Scheff, 1990; Singh i Nocerino, 2002; Helsel, 2006; Hsieh, 2012), ja que produeixen un fort biaix a tots els paràmetres que realitzen mesures de localització. Com a alternativa es proposen substitucions basades en models probabilístics (Singh i Nocerino, 2002; Helsel, 2006; Hsieh, 2012).

La US Environmental Protection Agency (USEPA) recomana la substitució d'aquests valors per la meitat del límit de detecció sempre que el percentatge de valors que es trobin per davall el límit de detecció sigui inferior al 15% (USEPA, 1998). És un mètode utilitzat en altres estudis ambientals (Famham *et al.* 2002; Martínez, 2008; Terrado, 2009) i és el mètode pel qual hem optat en aquest estudi.

**Taula 4.2:** Percentatge de valors que es trobaven per davall el límit de detecció i que han estat substituïts per la meitat del valor del límit de detecció

Element	LD (mg l <sup>-1</sup> )	Valors < LD (%)	Element	LD (mg l <sup>-1</sup> )	Valors < LD (%)
<b>Ca</b>	0,33	0	<b>As</b>	3,98	0,59
<b>Mg</b>	0,09	0	<b>Cd</b>	0,36	5,11
<b>Al</b>	0,22	0	<b>Co</b>	0,56	0
<b>Fe</b>	0,06	0	<b>Cr</b>	1,21	0
<b>K</b>	0,24	0,79	<b>Cu</b>	3,26	0,39
<b>Na</b>	247,59	0	<b>Mn</b>	30,56	0
<b>P</b>	13,65	0	<b>Ni</b>	2,27	0
			<b>Pb</b>	2,65	0,79
			<b>Zn</b>	3,72	0

En la Taula 4.2 es mostren els límits de detecció per cada un dels elements estudiats i el percentatge de casos que es troben per davall. En el cas del Ca, Mg, Al, Fe, Na, P, Mn, Co, Cr, Ni i Zn no hi ha hagut valors per davall del límit de detecció. La resta d'elements ha presentat pocs casos que es trobaven per davall el límit de detecció, sent el valor més alt d'un 5,1% en el cas del Cd. La resta d'elements presenta menys d'un 1% de valors per davall el límit de detecció.

### *Control de qualitat del procés d'anàlisi d'elements traça*

Per tal d'establir un control de qualitat del procés cada sèrie de mostres ha anat acompanyada de blancs i de repeticions de les mostres per tal de realitzar estudis de repetibilitat i reproductibilitat del mètode d'anàlisi. A més, s'han realitzat proves de recuperació amb l'anàlisi de mostres de referència certificades per l'*Institute for Reference Materials and Measurements* de la Comissió Europea. Les dues mostres de referència han estat l'ERM<sup>®</sup>-CC141 (*Loam soil*, mostra nº 103) i la BCR<sup>®</sup>-320R (*Channel sediment*; mostra nº 188). Aquestes s'han utilitzat per mesurar l'exactitud i la precisió de la metodologia utilitzada per a l'extracció d'elements traça de les mostres de sòl. Les analítiques realitzades s'han comparat amb els continguts totals certificats, ja que una de les mostres només anava acompanyada del certificat dels continguts totals (BCR<sup>®</sup>-320R) i l'altra presentava els totals i els extrems amb aigua règia mitjançant un sistema de reflux (ERM<sup>®</sup>-CC141), amb el qual s'obtenen recuperacions més baixes que amb el sistema per microones, com s'ha esmentat anteriorment.

L'exactitud es troba relacionada amb el biaix estadístic d'una estimació, i es refereix a com de prop del valor real es troba el valor mesurat. S'expressa com el percentatge de recuperació (%R). Aquest s'ha calculat a partir del quocient entre la mitjana de les rèpliques del material de referència ( $X_{\text{calculat}}$ ) per cada element i els valors totals certificats ( $X_{\text{certificat}}$ ) multiplicat per 100 (Equació 4.2). S'accepten com a satisfactoris valors que es trobin entre el 80 i el 120% (Chen i Ma, 1998).

**Equació 4.2** 
$$\%R = \frac{X_{\text{calculat}}}{X_{\text{certificat}}} \times 100$$

La precisió fa referència a la dispersió del conjunt de valors obtinguts de mesures repetides d'una magnitud. Com menor és la dispersió major és la precisió. Es calcula amb la desviació estàndard relativa (DsR) de les diferents rèpliques, dividint la desviació estàndard (Ds) i la mitjana aritmètica (X) i multiplicant-les per 100 (Equació 4.3). En general es considera que un mètode de digestió presenta una precisió adequada si la DsR és menor o igual al 20% (Campos *et al.*, 1998; Chen i Ma, 1998).

**Equació 4.3** 
$$DsR = \frac{Ds}{X} \times 100$$

A la Taula 4.3 es mostren els resultats d'exactitud i precisió obtinguts per la metodologia aplicada en aquest estudi. Els percentatges de recuperació se situen, per la majoria de metalls entre el 80,8% i el 120%, dins l'interval admès, excepte pel Cr (recuperació del 75% en la mostra BCR<sup>®</sup>-320R i del 55,5% en la mostra ERM<sup>®</sup>-CC141) i el Cu (recuperació del 76% en la mostra ERM<sup>®</sup>-CC141), els quals han tingut unes recuperacions baixes. Quant a la desviació estàndard relativa, la majoria dels metalls presenten valors per davall del 16,9%, dins l'interval admès, excepte el Cd (desviació estàndard de 35% en la mostra ERM<sup>®</sup>-CC141).

**Taula 4.3:** Avaluació de l'exactitud i precisió del mètode de digestió de sòls mitjançant les mostres de referència BCR<sup>®</sup>-320R i ERM<sup>®</sup>-CC141 (en mg kg<sup>-1</sup> s.m.s.).

Element	Mostra de referència BCR <sup>®</sup> -320R (n=11)				Mostra de referència ERM <sup>®</sup> -CC141 (n=10)			
	Valors certificats	X <sub>calculat</sub> ±Ds	%R	DsR(%)	Valors certificats	X <sub>calculat</sub> ±Ds	%R	DsR(%)
Fe	25,70	25,99 ± 0,58	101,13	2,24	-	22,77 ± 0,67	-	2,93
Cd	2,64	2,25 ± 0,15	85,14	6,52	0,35	0,33 ± 0,11	93,46	35,00*
Co	9,7	9,77 ± 0,36	100,69	3,68	8,5	10,20 ± 0,45	120,00	4,45
Cr	59	44,35 ± 0,81	75,17*	1,82	86	47,77 ± 3,36	55,55*	7,04
Cu	46,3	40,42 ± 0,59	87,30	1,46	14,4	10,97 ± 0,75	76,16*	6,87
Mn	910	891 ± 29,6	97,93	3,32	464	456 ± 13,6	98,34	2,99
Ni	27,1	24,35 ± 4,11	89,86	16,88	26,4	24,38 ± 2,21	92,34	9,09
Pb	85	74,55 ± 3,24	87,70	4,35	41	33,36 ± 1,47	81,36	4,39
Zn	319	258 ± 9,40	80,76	3,65	57	47,02 ± 3,68	82,50	7,83

\*Valors que es troben fora dels marges permesos.

### 4.3. ANÀLISI ESTADÍSTIC

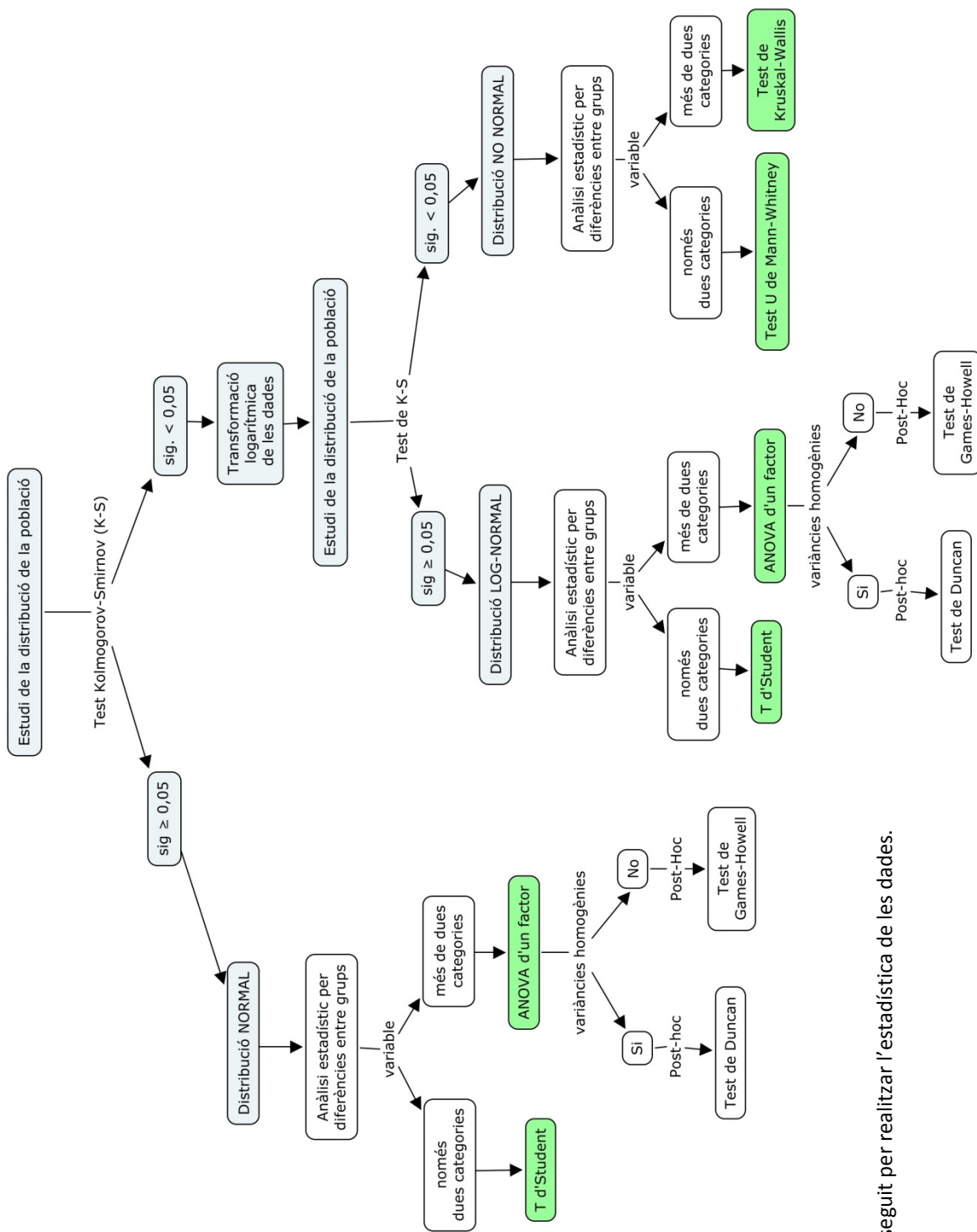
Per a realitzar el tractament de les dades s'han utilitzat el programa de càlcul Microsoft EXCEL<sup>®</sup> del paquet Microsoft Office, el programa estadístic SPSS<sup>®</sup> (versió 21.0) i el programa de gràfics SigmaPlot<sup>®</sup> (versió 12.0).

#### 4.3.1. Estudi de distribució de poblacions

Existeix un gran nombre de tests per l'anàlisi de la distribució de les poblacions. Alguns autors (p.e. Davies, 1983; Fleischhauer i Korte, 1990; Tobías *et al.*, 1997a i b; Anderson i Kravitz, 2010) sostenen que és suficient una inspecció gràfica de les dades mitjançant els histogrames de freqüència o gràfics quantil-quantil (Q-Q) (Hazen, 1914). Altres (p.e. Parkin i Robinson, 1992; Reimann i Filzmoser, 2000) reconeixen la utilitat d'aquests sistemes gràfics per obtenir una primera impressió de la distribució de les dades, però recomanen complementar-los amb la utilització de tests estadístics, que permeten confirmar si la població s'ajusta a una distribució normal. Existeixen diferents alternatives per provar la normalitat. Els tests més populars són el test de Kolmogorov-Smirnov (Smirnov, 1948; Afifi i Azen, 1979) i el de Shapiro-Wilk (Shapiro i Wilk, 1965), el primer utilitzat per a poblacions majors o iguals a 50 casos ( $n \geq 50$ ) i el segon per a poblacions de menys de 50 casos ( $n < 50$ ). Aquests tests comparen les dades d'estudi amb una distribució normal de mitjana i desviació estàndard igual a les dades i permet determinar la normalitat amb un nivell de significança determinat. Els tests retornen un valor  $p$  que descriu la probabilitat d'obtenir un valor com l'observat o més extrem en el cas de què la hipòtesi nul·la sigui certa. Normalment, la hipòtesi de normalitat de les dades es rebutja quan el valor  $p$  és inferior a 0,05.

En aquest estudi s'ha comprovat el tipus de distribució de les dades amb el test de Kolmogorov-Smirnov i s'ha confirmat mitjançant el valor de la asimetria i curtosi, de manera que com més propers es trobin de zero, més s'assemblarà la població a una distribució normal.

La importància d'avaluar la distribució de la població d'estudi resideix en què els mètodes clàssics d'estadística, els quals són més versàtils, requereixen distribucions normals de les dades. Les conseqüències d'utilitzar mètodes estadístics paramètrics a dades positivament esbiaixades que no segueixen realment una distribució normal es consideren de desconegudes (Parkin i Robinson, 1992) fins a serioses (Reimann i Filzmoser, 2000). Per aquesta raó, quan una població resulta tenir una distribució no normal en general s'intenta realitzar diferents transformacions de les dades per tal de que les dades adoptin aquesta distribució i poder utilitzar així els mètodes estadístics més comuns. Els mètodes de transformació són variats, el més comú és la transformació



**Figura 4.1:** Procés seguit per realitzar l'estadística de les dades.

logarítmica de les dades (Berrow i Reaves, 1984), tot i que també es realitzen altres transformacions (arrel quadrada, arrel quadrada de l'arc-sinus, inversa, etc.)

Hi ha evidència i consens general en què les dades ambientals, incloent les dades sobre elements traça, es troben distribuïdes d'una manera no normal i presenten asimetria positiva (Desaules, 2012). Reimann i Filzmoser (2000) varen realitzar un estudi molt ampli amb dades regionals geoquímiques i ambientals amb el qual varen veure que la majoria de variables (en varen estudiar més de 50) no mostraven ni distribució normal ni lognormal. Aquests autors esmenten que les distribucions normalment es troben esbiaixades, presenten valors discordants i s'originen per més d'un procés. Finalment conclouen que quan es tracta amb dades regionals geoquímiques o ambientals les distribucions normals i lognormals són una excepció i no la norma.

Revisant varis estudis un se n'adona que de vegades els autors fan pràcticament malabarismes per tal que les distribucions de les seves poblacions siguin normals, com per exemple eliminar valors que els destorben en el seu camí a la normalitat o arribant al punt de dir, que tot i que no són normals o lognormals les dades s'assemblen molt a una o l'altra distribució i, per tant, s'assumeix que segueixen aquest tipus de distribució. Parkin i Robinson (1992) recomanen que és preferible assumir que les dades tenen distribucions esbiaixades i Reimann i Filzmoser (2000) proporcionen un llistat dels mètodes estadístics més utilitzats en geoquímica i la seva vulnerabilitat a les dades amb distribucions esbiaixades. D'aquesta manera, aquests autors recomanen utilitzar altres mètodes com anàlisi exploratori de dades (p.e. Tukey, 1977; Velleman i Hoaglin, 1981), mètodes estadístics robusts (Huber, 1981; Hampel *et al.*, 1986; Rieder, 1994) o no paramètrics (p.e. Noether, 1991; Gore *et al.*, 1993) per a tractar aquestes dades.

En aquest treball, per tant, quan la distribució ha resultat no normal s'ha passat a realitzar una transformació logarítmica de les dades per tal de comprovar si les dades un cop transformades s'ajustaven a una distribució normal (Figura 4.1). En el cas de ser així, s'utilitzen les dades logarítmiques per la realització dels càlculs estadístics, que s'obtenen mitjançant la transformació  $\log_{10}(x)$  o  $\log_{10}(x+1)$ , el segon cas s'utilitza si les dades presenten valors igual a zero. En el cas de no ser-ho s'han seguit mètodes robusts i estadística no paramètrica.

#### **4.3.2. Estadística descriptiva**

Els estadístics utilitzats per a descriure les dades han estat la mitjana aritmètica i la mediana, les quals són estadístics descriptius de tendència central; la desviació estàndard (Ds) i la desviació absoluta de la mediana (DAM), que ofereixen informació de la dispersió de les dades; i altres descriptors com el valor mínim, màxim, quartils i percentils 90, 95 i 98. La mitjana i la desviació estàndard, que són els millors estimadors de localització i dispersió per les dades que segueixen una distribució normal, no són

idònies quan s'utilitzen per dades regionals geoquímiques i ambientals, ja que són sensibles a la presència de valors discordants. En el seu lloc s'haurien d'utilitzar la mediana i la desviació absoluta de la mediana, que són estadístics robusts, ara bé, a causa de la diferent informació que representen la mitjana i la desviació estàndard per les dades esbiaixades, es troba justificat presentar-les també a les taules de resultats (Reimann i Filzmoser, 2000).

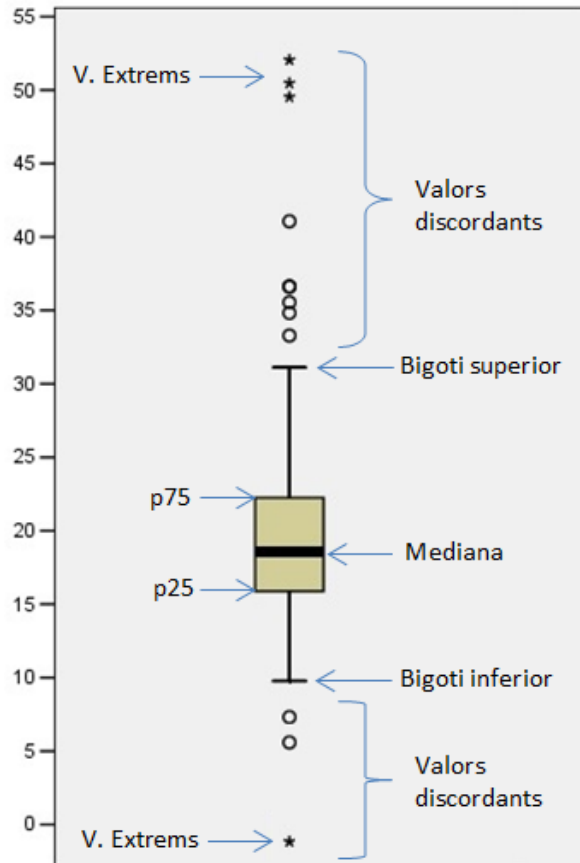
#### **4.3.3. Estudi de valors discordants**

Els valors discordants es defineixen estadísticament com a valors que pertanyen a una població diferent perquè es varen originar en un altre procés o font, per exemple, els derivats d'una contaminació (Hampel *et al.*, 1986; Barnett i Lewis, 1994). Per aquesta raó, existeix una tendència general a eliminar de manera rutinària aquests valors del tractament estadístic per poder indicar una alteració per contaminació puntual (Brus *et al.*, 2002). Segons l'Organització Internacional de Normalització (ISO, 2005) la presència de discordants és indicadora de que les dades haurien de ser investigades en profunditat i no d'eliminar-les sistemàticament.

La detecció de valors discordants amb la mitjana sumant i restant tres vegades la desviació estàndard és una pràctica corrent. Ara bé, com que la mitjana és molt sensible a la presència de valors discordants, aquest mètode no acaba de ser útil. Diferents autors sostenen que utilitzar la mediana i la desviació absoluta de la mediana (DAM) és una alternativa més robusta per a mesurar la dispersió que no la mitjana amb la desviació estàndard coincidint amb molts altres autors (Huber, 1981; Burke, 2001; Reimann *et al.*, 2005, Hernández *et al.*, 2005 i 2007).

Un altre mètode útil per a la detecció de valors discordants d'acceptació general és el diagrama de caixes (Figura 4.2). En aquest tipus de diagrama, cada variable es troba representada per una caixa, la qual conté el 50% de les dades centrals de la distribució. Els extrems inferior i superior de la caixa indiquen el 1r i 3r quartils (p25 i p75), que indiquen les posicions a partir de les quals hi ha el 25% i el 75% dels valors mesurats en la distribució després de ser ordenats de menor a major. El rang entre aquests dos quartils és el que es coneix com a amplitud interquartílica. La línia a l'interior de la caixa indica el valor de la mediana, és a dir, el valor central de la distribució (valor del 50% de les dades). El fet que la mediana no es trobi localitzada al centre de la caixa indica que es tracta d'una distribució esbiaixada. Els límits superior i inferior de les línies de fora de la caixa (bigotis) se situen a 1,5 vegades la distància interquartílica (valor que se suma al 3r quartil i que es resta al 1r quartil). Els valors discordants o atípics són els valors que superen aquesta distància. Si a més, superen 3 vegades aquesta distància, aquests valors s'anomenen valors atípics extrems.





**Figura 4.2:** Identificació dels tots els elements en un diagrama de caixa.

#### 4.3.4. Proves de significació

Les proves de significació són contrastos d'hipòtesi que s'utilitzen per a comparar dues o més poblacions i determinar si existeixen diferències significatives entre elles. En aquest estudi s'han utilitzat diferents tests en funció si la distribució de la població és normal o no (Figura 4.1).

En el cas de distribucions normals s'utilitza el test T d'Student quan la variable presenta dues categories o l'ANOVA d'un factor si en té més. En el cas de l'ANOVA, abans de l'aplicació de les proves de contrast és necessari comprovar la igualtat de variàncies mitjançant la prova de Levene. En el cas de presentar variàncies equivalents s'utilitza el test de contrast de Duncan i en el cas de presentar variàncies diferents s'utilitza el de Games-Howell.

Respecte les poblacions amb distribució no normal s'utilitzen el test U de Mann-Whitney en el cas que la variable només presenti dues categories i la prova de Kruskal-Wallis si en presenta més. Després, per a veure quins valors són els que difereixen entre ells, s'han d'estudiar les diferències entre grups de dos en dos mitjançant el test de U de Mann-

Whitney, ja que el test de Kruskal-Wallis només permet veure si existeixen diferències entre alguns dels grups, però no especifica entre quins.

#### **4.3.5. Matriu de correlació**

Per conèixer les possibles relacions lineals entre dues variables s'han realitzat matrius de correlacions bivariades.

Com que els estudis de correlació es veuen afectats pel tipus de distribució que segueixen les poblacions enfrontades, existeixen dos tipus de coeficients de correlació (r): el coeficient de correlació de Pearson, que s'utilitza quan les dues variables enfrontades segueixen una distribució normal, i el coeficient de correlació d'Spearman, que s'utilitza quan al menys una de les variables no s'ajusta a la normalitat, ja que és menys sensible als valors discordants que el primer.

En la matriu de dades, els coeficients de correlació (r) prenen valors entre -1 i +1. Els valors més propers a zero indiquen que la relació lineal entre les variables és dèbil, mentre que els valors pròxims a la unitat mostren que la relació entre les dues variables és forta. D'altra banda, el signe del coeficient indica si la correlació és inversa (coeficient negatiu), és a dir, que quan el valor d'una variable creix l'altra decreix i viceversa, o si és directa (coeficient positiu), és a dir, que quan el valor d'una variable creix l'altra també ho fa.

Finalment, els coeficients de correlació poden ser significatius a diferents nivells ( $p < 0,05$ ,  $p < 0,01$  o  $p < 0,001$ ), segons el nivell de confiança triat (95%, 99% o 99,9%).

#### **4.3.6. Anàlisi de conglomerats**

L'anàlisi de conglomerats és una tècnica de classificació que serveix per a poder detectar i descriure subgrups de subjectes o variables homogènies en funció dels valors observats dins un conjunt aparentment heterogeni. Es fonamenta en l'estudi de les distàncies entre ells i com a resultat apareixen agrupacions o conglomerats homogenis que es representen en un dendrograma. Si les variables es troben en escales molt diferents és necessari estandarditzar les variables.

En el dendrograma es troben representades les etapes del procés de fusió i les distàncies existents entre els elements fusionats. Aquestes distàncies es troben en una escala estandarditzada de 25 punts. Les línies verticals identifiquen els elements fusionats (conglomerats) i la posició d'aquestes línies verticals indica la distància existent entre els elements que s'han fusionat. Les fusions que es produeixen prop de l'origen de l'escala (esquerra) indiquen que el conglomerat format és bastant homogeni, mentre

que les fusions que es produeixen en la zona final de l'escala (dreta) indiquen que el conglomerat és bastant heterogeni.

En aquest estudi les variables s'han estandarditzat utilitzant el mètode de les puntuacions Z i s'ha realitzat un anàlisi de conglomerats jeràrquic aglomeratiu. Sokal i Sneath (1963) són els autors que més han influït en el desenvolupament d'aquesta tècnica encara vigent. S'ha utilitzat el mètode de vinculació intergrups i la distància euclidiana al quadrat com a mesura de distància entre els elements.

#### ***4.3.7. Càlcul dels nivells de fons***

La població de fons pot ser identificada mitjançant un interval de valors que representen els continguts d'elements traça que són considerats normals. Com s'ha vist anteriorment, l'activitat humana pot produir un increment d'aquests nivells, tot i que no és la única causa possible. Així, el primer pas a l'hora de realitzar el càlcul de la població de fons és detectar i estudiar en profunditat els valors discordants, per tal d'eliminar els que se sospita que provenen d'una població diferent, la qual pot correspondre a una contaminació per activitat antròpica. De entre els nombrosos mètodes que s'han publicat per a estimar la població de fons, en aquest treball n'utilitzarem cinc dels que han tengut major difusió i acceptació per calcular els nivells de fons genèrics: rang normal d'una mostra, funció de la distribució calculada, mediana  $\pm 2DAM$ , diagrames de caixa i gràfics probabilístics. També s'ha calculat el valors de fons específics en funció de les característiques fisicoquímiques amb rectes de regressió múltiples.

#### ***Rang normal d'una mostra***

Es basa en el mètode de Hawkes i Webb (1962) mitjançant el càlcul de la mitjana  $\pm 2 Ds$  del conjunt de dades però prèviament s'han d'eliminar els valors anòmals, ja que en el model original la població no presentava valors anòmals. En el present estudi hem eliminat els valors anòmals o discordants basant-nos en el diagrama de caixes (apartat 3.3.3).

#### ***Funció de la distribució calculada***

Calcula la població de fons a partir de la mitjana més dos cops la desviació estàndard de la funció de la distribució calculada (Matschullat *et al.*, 2000). Aquest mètode assumeix que les fonts antropogèniques d'elements traça tendeixen a causar un enriquiment dels mateixos en el medi i, per tant, una asimetria en la seva distribució cap als valors més alts. En aquest sentit, són les concentracions més baixes les que es troben lliures d'influències antropogèniques. Aquest mètode no considera alguns processos provocats per l'home, com l'acidificació de sòls i sediments, que condueixen a una disminució en la

concentració d'elements traça en el medi. La funció de la distribució calculada de cada element traça en el sòl es troba construïda a partir dels valors inferiors a la mediana, obtenint així la primera meitat de la distribució calculada. La segona meitat s'obté de sumar a la mediana la seva diferència absoluta a cada un dels valors de la primera meitat. La població de fons es calcula a partir de la mitjana  $\pm 2D$ s de la funció resultant.

### *Mediana*

Calcula la població de fons a partir de la mediana del conjunt de dades  $\pm 2$  cops la desviació absoluta de la mediana (DAM) (Tukey, 1977).

### *Diagrames de caixa*

Com s'ha explicat a l'apartat 4.3.3, els diagrames de caixa (Tukey, 1977) parteixen del càlcul dels quartils i la mediana. Els límits superior i inferior de la distribució s'obtenen estenent el tercer quartil per damunt i el primer quartil per davall, 1,5 vegades l'amplitud interquartílica.

### *Gràfics de probabilitat*

El mètode de gràfics de probabilitat consisteix en la representació de la concentració de l'element enfront la freqüència relativa acumulada, mostrant una visualització clara i detallada de la quantitat i la distribució de les dades. Una de les principals avantatges dels gràfics de probabilitat és que cada valor individual roman visible, per tant els valors discordants extrems es detecten com a valors senzills. En aquests diagrames s'observa fàcilment les desviacions de les distribucions normal o lognormal, i la presència probable de múltiples poblacions, juntament amb la presència de valors discordants obvis. Les diferents poblacions se separen mitjançant punts d'inflexió, així el punt d'inflexió serà el valor de referència per la població contaminada. Ara bé l'establiment d'aquests punts d'inflexió a simple vista és una dada subjectiva, i pot conduir a un posicionament erroni del punt d'inflexió i, per tant, a errors en fixar la població de fons. Per això és necessari definir un mètode que permeti l'establiment objectiu i reproducible del punt d'inflexió.

El mètode del llinard estàndard fou descrit per Fleischhauer i Korte (1990) i és utilitzat, per exemple, per Tobías *et al.* (1997a i 1997b) per obtenir valors de referència a una zona del sud-oest de Barcelona (Catalunya). Primer s'estima el punt d'inflexió gràficament i el valors inclosos a l'interval centrat en aquest punt s'utilitzen per determinar el llinard estàndard. Es tria com a llinard el valor o concentració d'element traça que fa la asimetria de la població de fons resultant més propera a zero. Així, els valors que queden per davall del punt d'inflexió pertanyen a la població no

contaminada, mentre que els valors que queden per sobre el punt d'inflexió representen valors anòmals o contaminats.

Un cop identificat el punt d'inflexió es poden diferenciar dues poblacions, la denominada Població 1 o població de fons i la Població 2 o població anòmala i, per tant, calcular la mitjana aritmètica ( $\mu$ ) i desviació estàndard (Ds) per cada una d'elles. El rang de població de fons serà l'obtingut sumant i restant  $n$  vegades la desviació estàndard al valor de la mitjana de la població 1. Per una distribució normal, el 95% de la població de fons estaria inclòs en l'interval  $\mu \pm 2Ds$  (utilitzat en aquest treball), mentre que el 99,7% ho estaria en l'interval  $\mu \pm 3Ds$ . Així, segons la població que es vulgui incloure com a normal es triarà un valor de  $n$  o l'altre (Facchinelli *et al.*, 2001). Per poblacions amb distribució log-normal el rang de la població de fons vendrà donat pel valor antilog ( $\mu + nDs$ ) (Bech *et al.*, 2001).

De vegades pot succeir que no sigui possible identificar cap punt d'inflexió, quan en avaluar tota la població la seva asimetria s'aproxima a zero. Això significa que la població inicial representa únicament a la població de fons. En aquests casos la mitjana aritmètica del conjunt de la població més i menys  $n$  vegades la desviació estàndard donarà com a resultat el rang de la població de fons i, per tant, podrà calcular-se directament a través de mètodes estadístics descriptius.

### *Rectes de regressió*

Per calcular els valors de fons específics a partir de les característiques edàfiques s'utilitzen rectes de regressió lineal múltiple. Aquesta metodologia consisteix en utilitzar diverses característiques fisicoquímiques com a predictores de les concentracions d'elements traça als sòls. Tack *et al.* (1997) utilitzen aquest mètode a partir d'argiles i matèria orgànica i Redon *et al.* (2013) l'utilitzen a partir de macroelements

Les rectes de regressió lineal s'utilitzen per estudiar les relacions lineals existents entre diferents variables que s'integren en una equació. Mitjançant aquestes rectes es poden predir nous valors de la variable dependent en funció dels valors que adoptin les variables independents. La determinació de la recta que permet un millor ajust de les dades es realitza mitjançant el mètode de mínims quadrats, de manera que es tria com recta de regressió la que minimitza les distàncies de les observacions a la recta. Perquè el model obtingut permeti explicar d'una manera adequada la variabilitat dels resultats és necessari que es compleixin una sèrie de condicions: linealitat, independència dels residus, homoscedasticitat, distribució normal dels residus i no-col·linealitat.

Les rectes de regressió múltiple van acompanyades de dos coeficients. El coeficient de regressió (R) mostra la relació existent entre el valor observat i el valor obtingut en la recta de regressió, de manera que un valor de R indica una forta relació entre variables.

D'altra banda, el coeficient de determinació ( $R^2$ ) presenta informació sobre la proporció de variació de la variable dependent que és explicada pel model o la recta de regressió, per tant, a major valor de  $R^2$  significa que el model s'ajusta millor a les dades, explicant un determinat percentatge de la variació. En el cas de la regressió lineal per passes, s'informa en cada una de les passes la millora del coeficient de determinació respecte la passa anterior.

L'anàlisi estadístic es realitza mitjançant el mètode de regressió lineal per passes, per tal d'anar avaluant la idoneïtat de la inclusió de cada una de les característiques fisicoquímiques. A més, l'anàlisi s'inicia amb totes les dades, però abans de construir el model final s'eliminen els casos que presenten un valor observat major que l'estimat més de dues vegades la desviació estàndard dels residus per tal d'aconseguir una proximitat a la normalitat i igualtat de variàncies dels residus, tal com fan altres autors (Tack *et al.*, 1997; Redon *et al.*, 2013). Seguidament es calcula la recta de regressió, en la qual es conserven les variables que presentin una significació a nivell de  $p < 0,05$  i que compleixen el supòsit de linealitat i no-col·linealitat.

De manera quasi idèntica a la descrita per Tack *et al.* (1997), l'eliminació de les mostres amb residus ha millorat la distribució de les dades, tot i que segueix existint una curtosi negativa. Les assumpcions de la regressió lineal s'han assolit parcialment, de manera que els intervals de confiança calculats no són exactes. Ara bé, els consideram lo suficientment acurats per aquest objectiu.






#### **4.3.8. Càlcul dels valors de referència genèrics**

Els valors de referència genèrics s'estableixen a partir dels nivells de fons, incrementant aquests darrers mitjançant un valor estadístic que reflecteix la variabilitat de les concentracions normals al sòl. Reimann *et al.* (2005) afirmen que es poden estimar un ampli rang de límits de variació de la població de fons segons el mètode i la transformació de les dades que s'escullin. En el nostre estudi realitzarem el càlcul dels valors de referència de cinc formes distintes, basant-nos en els diferents sistemes que s'han utilitzat per a calcular els valors de fons. En el cas del mètode del rang normal d'una mostra, la funció de la distribució calculada i el gràfic de probabilitats s'agafa com a valor de referència el límit superior de la població de fons i s'hi incrementa dues vegades la desviació estàndard. De fet, el Reial Decret 9/2005 (BOE nº 15, 18 de gener) estableix, per a la determinació de valors de referència genèrics per a elements traça, el criteri de sumar a la concentració mitjana obtinguda el doble de la desviació estàndard de les concentracions existents en sòls de zones properes no contaminades i amb substrats geològics de similars característiques. En el cas del mètode de la mediana s'incrementa dues vegades la desviació absoluta de la mediana i en el cas del mètode del diagrama de caixes el valor de referència coincideix amb el bigoti superior.

#### 4.4. MAPES DE DISTRIBUCIÓ

Existeixen moltes maneres de representar la distribució dels elements traça sobre un mapa, però en tots s'estableixen classes que representen rangs de concentració. En aquest estudi ens hem basat en la metodologia de De Caritat *et al.* (2001), els quals realitzen mapes de distribució d'elements traça basant-se en el diagrama de caixes, tal i com proposa Kürzl (1988). D'aquesta manera s'han establert cinc classes, especificades a la Taula 4.4.

**Taula 4.4:** Classes utilitzades per a l'elaboració dels mapes de distribució.

Classe	Valors	Símbol
1	Valors discordants inferiors	
2	Del bigoti inferior al primer quartil	
3	Del primer quartil al tercer quartil (representant la caixa del diagrama de caixes i, per tant, el 50% central de les dades)	
4	Del tercer quartil al bigoti superior	
5	Valors discordants superiors	

La presència de les classes 1 i 5 al mapa depenen de l'existència de valors discordants i, per tant, no sempre apareixen. Per exemple, en el cas dels macroelements i els elements traça no existeixen valors discordants inferiors i el bigoti inferior del diagrama de caixes coincideix amb el mínim, de manera que el nombre màxim de classes representades és de quatre. D'aquesta manera el símbol del punt blau-cel (classe 2) representa aproximadament el 25% inferior dels valors, el punt verd (classe 3) el 50% central de les dades (percentil 25-percentil 75), el punt blau-cel (classe 4) tots els valors fins els valors discordants i el punt morat (classe 5) representa els discordants inferiors.





## 5. Resultats

### 5.1 CARACTERÍSTIQUES FÍSICOQUÍMIQUES DELS HORITZONS SUPERFICIALS DELS SÒLS DE LES ILLES BALEARS

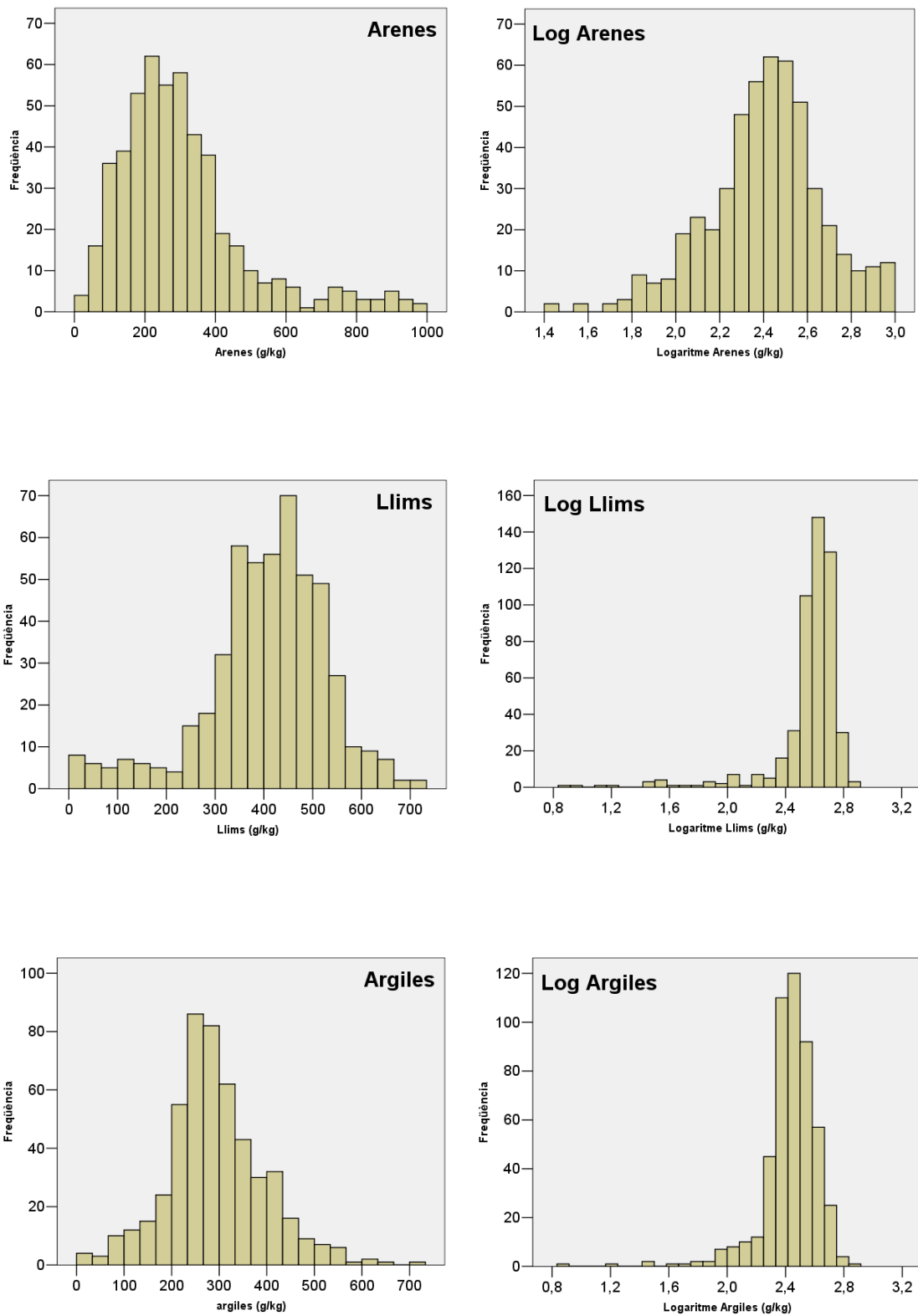
#### 5.1.1. Estudi de la distribució de la població de les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls

Respecte la distribució de les dades dels horitzons superficials, el test de Kolmogorov-Smirnov reflexa que totes les característiques físico-químiques estudiades presenten una distribució no normal, doncs ni les dades originals ni les que han patit una transformació logarítmica compleixen la hipòtesi de normalitat, és a dir, que la significació del test sigui superior a 0,05 (Taula 5.1). La Figura 5.1 representa els histogrames per les diferents característiques estudiades. Segons Reimann i Filzmozer (2000) i Desaules (2012) les dades ambientals normalment segueixen distribucions no normals i es troben positivament esbiaixades.

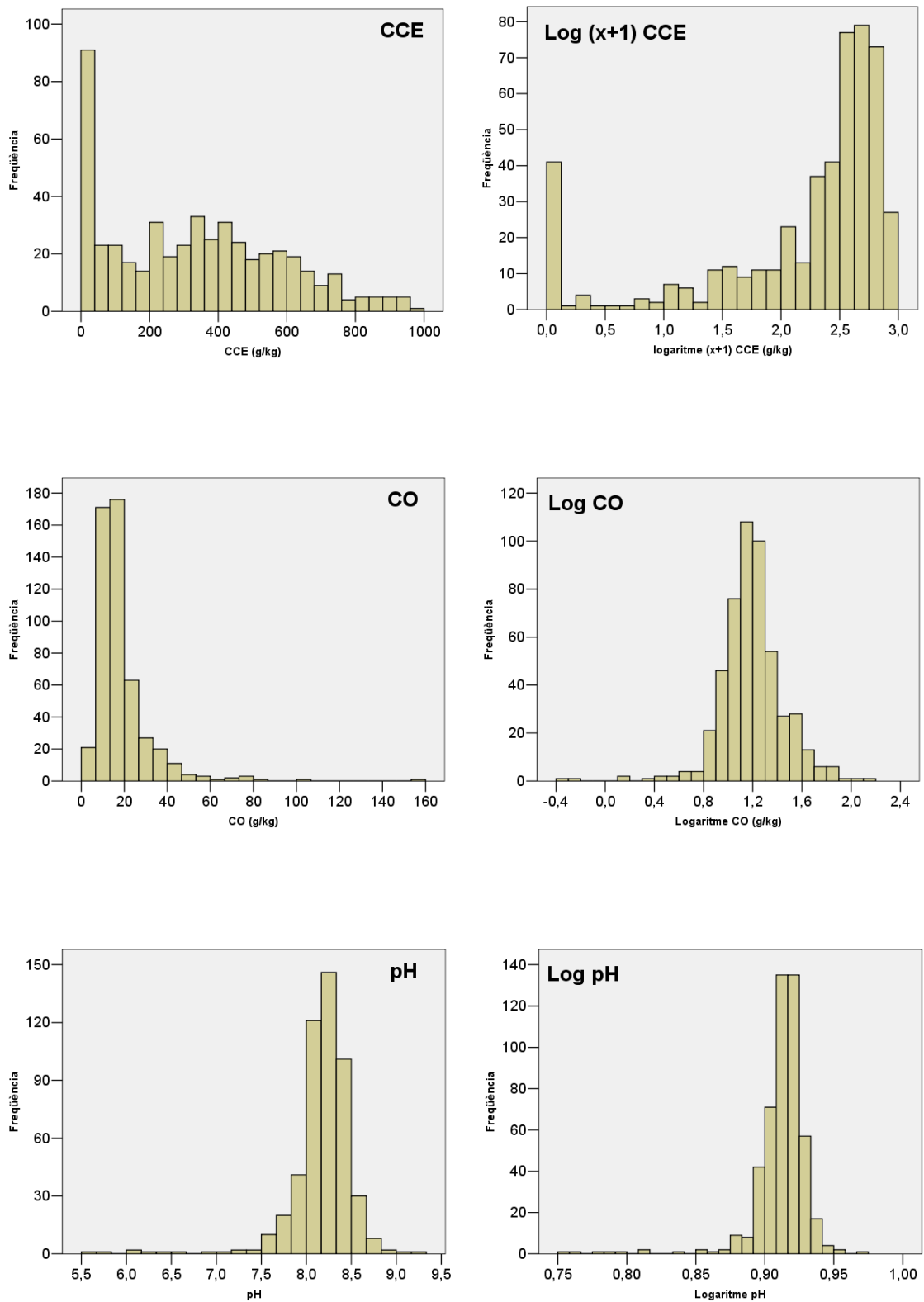
**Taula 5.1:** Valor Z i nivell de significació (p) del test de Kolmogorov-Smirnov, asimetria i curtosi de les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials, amb les dades sense transformar i log-transformades.

	Z (K-S)*	p**	Asimetria	Curtosi		Z (K-S)*	p**	Asimetria	Curtosi
<b>Arenes</b>	0,128	0,000	1,478	2,489	<b>Arenes Log</b>	0,053	0,002	-0,407	0,635
<b>Llims</b>	0,080	0,000	-0,832	1,239	<b>Llims Log</b>	0,231	0,000	-3,553	15,782
<b>Argiles</b>	0,065	0,000	0,407	1,042	<b>Argiles Log</b>	0,136	0,000	-2,485	12,729
<b>CCE</b>	0,093	0,000	0,372	-0,750	<b>CCE Log (x+1)</b>	0,224	0,000	-1,623	1,569
<b>CO</b>	0,192	0,000	3,901	26,510	<b>CO Log</b>	0,075	0,000	-0,638	5,195
<b>pH</b>	0,146	0,000	-2,932	15,973	<b>pH Log</b>	0,165	0,000	-3,637	21,679
<b>CIC</b>	0,056	0,001	0,932	2,207	<b>CIC Log</b>	0,066	0,000	-0,850	1,552

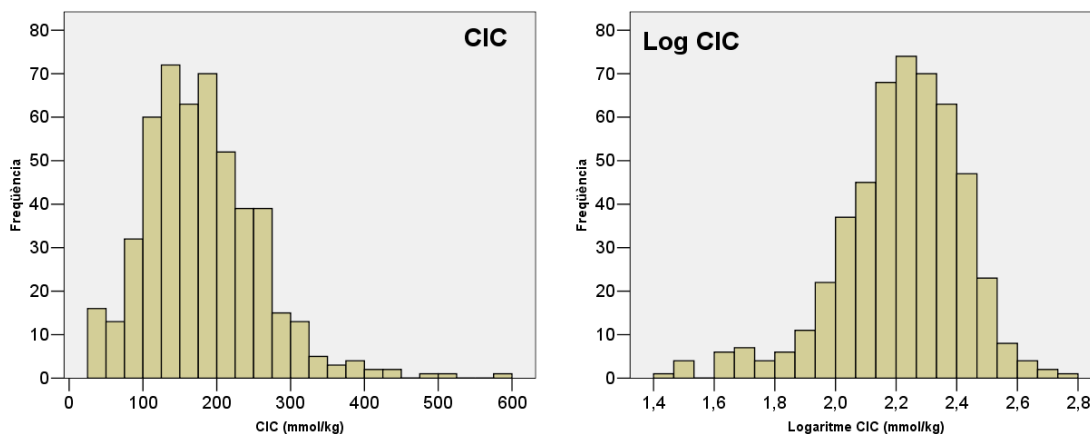
\*El valor de Z es basa en la diferència absoluta màxima entre les distribucions acumulades observada i teòrica. \*\*Si  $p < 0,05$ , les corbes de distribució difereixen de la normalitat.



**Figura 5.1:** Histogrames per les característiques fisicoquímiques estudiades als horitzons superficials. A l'esquerra es mostren d'acord amb els valors absoluts i a la dreta d'acord amb els transformats (logaritme decimal).



**Figura 5.1 (cont):** Histogrames per les característiques fisicoquímiques estudiades als horitzons superficials. A l'esquerra es mostren d'acord amb els valors absoluts i a la dreta d'acord amb els transformats (logaritme decimal).



**Figura 5.1 (cont):** Histogrames per les característiques fisicoquímiques estudiades als horitzons superficials. A l'esquerra es mostren d'acord amb els valors absoluts i a la dreta d'acord amb els transformats (logaritme decimal).

### 5.1.2. Característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials

A la Taula 5.2 es mostra un resum dels estadístics descriptius de les característiques fisicoquímiques de els horitzons superficials del sòl.

**Taula 5.2:** Estadístics descriptius de les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. Els resultats es troben en  $\text{g kg}^{-1}$  excepte els del pH i els de la CIC, que es troben en  $\text{mmol kg}^{-1}$ .

	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
<b>N</b>	501	501	501	493	505	494	503
<b>Mediana</b>	267,0	419,3	282,4	326,3	15,2	8,2	173,0
<b>Mitjana</b>	302,0	404,8	293,2	331,1	18,7	8,2	180,9
<b>DAM</b>	92,0	71,7	56,1	209,3	4,4	0,1	48,0
<b>Ds</b>	181,5	126,9	103,4	250,2	13,5	0,4	77,3
<b>Min</b>	27,2	7,7	7,7	0,0	0,5	5,6	25,1
<b>Max</b>	984,6	722,4	721,5	967,1	155,2	9,3	575,4
<b>p25</b>	184,5	345,4	236,0	99,2	11,4	8,1	128,4
<b>p75</b>	368,0	486,2	351,1	513,6	20,7	8,4	224,3
<b>p90</b>	525,1	547,3	423,3	675,0	32,5	8,5	273,5
<b>p95</b>	729,6	584,0	474,5	764,5	42,2	8,6	308,2
<b>p98</b>	884,5	638,9	539,9	890,8	56,1	8,7	379,4
<b>Bigoti inf.</b>	27,2	134,2	63,3	0,0	0,5	7,6	25,1
<b>Bigoti sup.</b>	643,3	697,4	523,9	967,1	34,7	8,8	368,2
<b>% Disc. Inf.</b>	0,0	5,2	1,4	0,0	0,0	3,0	0,0
<b>% Disc. Sup.</b>	6,2	0,4	2,6	0,0	9,1	0,8	2,6

S'observa que en general les desviacions són elevades. S'ha de tenir en compte que les dades es refereixen a un mostratge ampli i amb una notable variabilitat geològica i

litològica, la qual cosa dóna lloc a un ampli rang de valors i, per tant, a desviacions elevades. La no coincidència de les mitjanes i les medianes posen de manifest la influència dels casos extrems. En la majoria de variables són els valors alts els que afecten la mitjana i en el cas dels llims són els valors baixos. En el cas del pH la mitjana no es troba desplaçada de la mediana, però és a causa de l'existència de valors discordants molt elevats i altres molt baixos que es compensen. D'aquesta manera, a l'hora de comparar les dades s'ha utilitzat la mediana, que és un estadístic robust, ja que no es veu modificat per la presència de casos extrems.

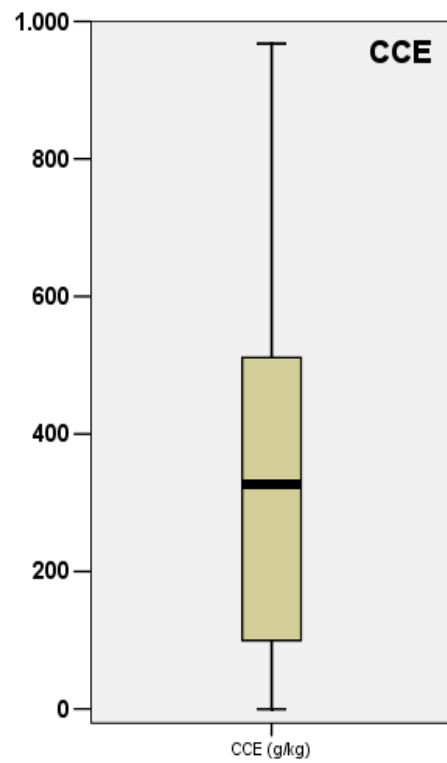
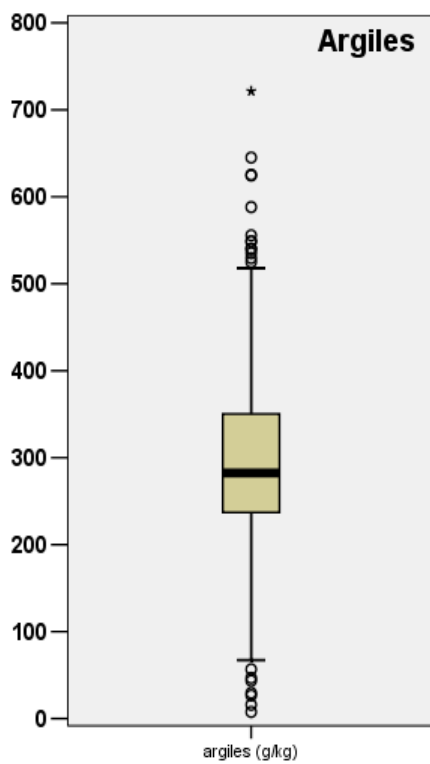
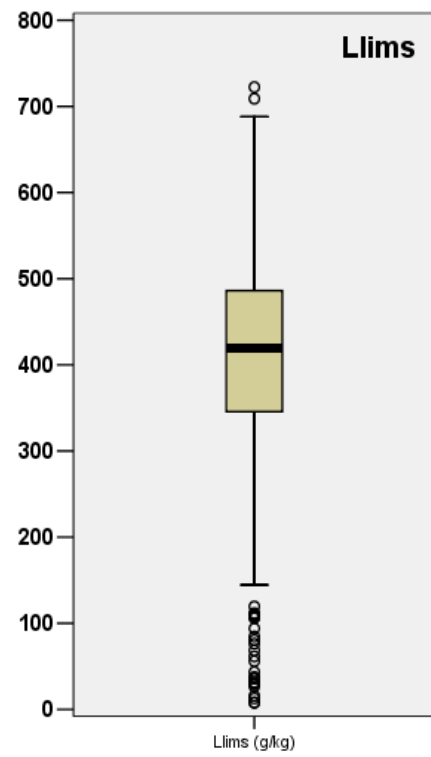
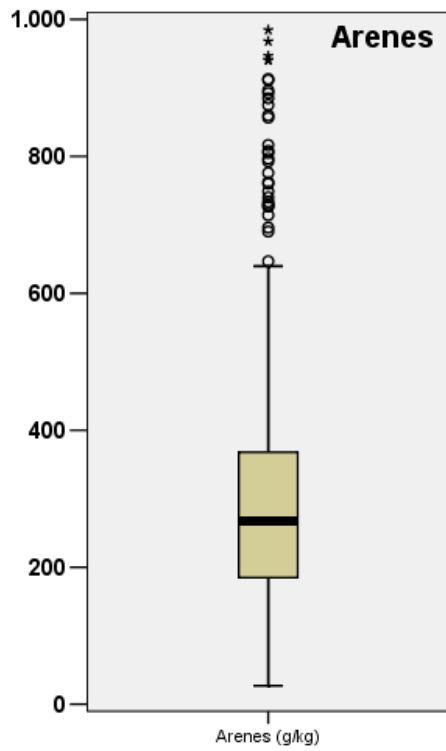
### Contingut d'arenes

Els continguts d'arenes als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre 27,2 i 984,6 g kg<sup>-1</sup>, resultant uns valors mitjans de 302,0 g kg<sup>-1</sup> (Taula 5.2). La concentració màxima d'arenes que presenta el 25% dels casos (p25) és de 184,5 g kg<sup>-1</sup>, el del 50% (mediana) és 267,0 g kg<sup>-1</sup>, el del 75% dels casos (p75) és 368,0 g kg<sup>-1</sup>, el del 90% dels casos (p90) és 525,1 g kg<sup>-1</sup>, el del 95% dels casos (p95) és 729,6 g kg<sup>-1</sup> i finalment, el del 98% dels casos (p98) és 884,5 g kg<sup>-1</sup>.

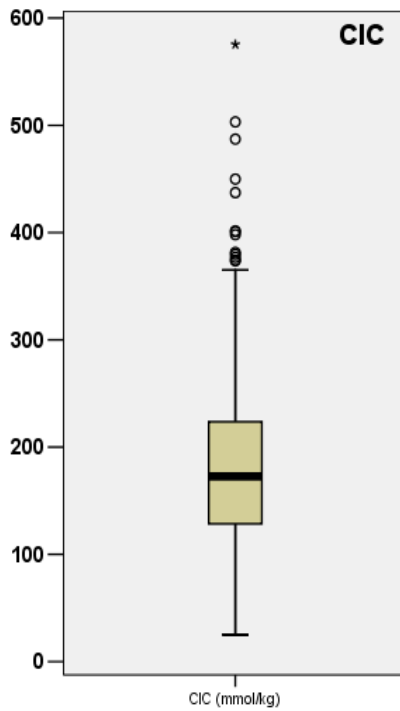
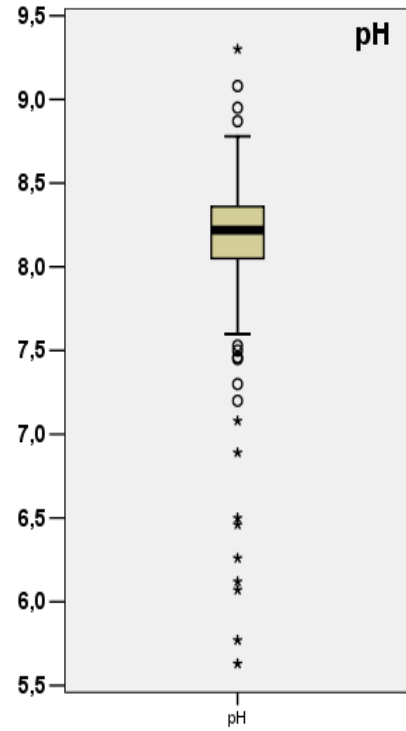
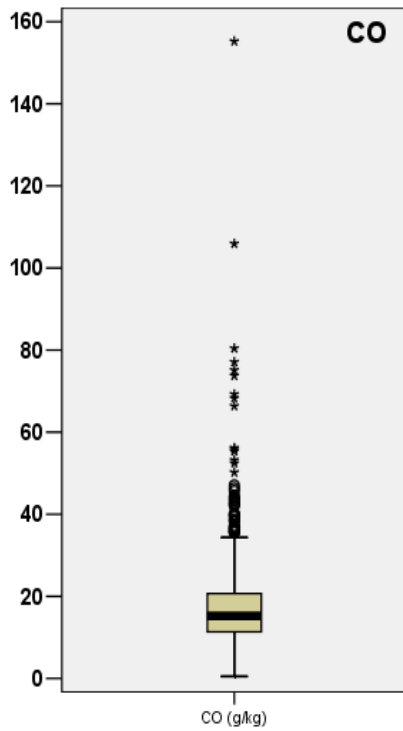
Segons el diagrama de caixes (Figura 5.2), a la població estudiada es consideren valors atípics superiors les concentracions d'arenes que superen els 643,3 g kg<sup>-1</sup>, d'aquesta manera un 6,2% dels perfils analitzats es consideren atípics (Taula 5.3), dels quals cinc són extrems (Figura 5.2). En el cas del contingut en arenes no presenta valors discordants inferiors. Els valors anormalment alts corresponen a zones arenoses de sistemes dunars (*Arenosols* i *Regosols*).

**Taula 5.3:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel contingut d'arenes (g kg<sup>-1</sup>).

Perfil	Arenes	Municipi	Illa	Perfil	Arenes	Municipi	Illa
<b>Ma239</b>	984,6	Campos	Mallorca	Fo16	796,7	Formentera	Formentera
<b>Ma237</b>	968,1	Campos	Mallorca	Ei009	792,6	Sant Josep T.	Eivissa
<b>Ma236</b>	946,7	Campos	Mallorca	Ma549	776,0	Palma	Mallorca
<b>Ma235</b>	940,8	Campos	Mallorca	Ei029	762,2	Santa Eulàlia	Eivissa
<b>Ma230</b>	940,2	Campos	Mallorca	Me022	760,3	Es Mercadal	Menorca
<b>Ma238</b>	913,0	Campos	Mallorca	Me020	748,7	Es Mercadal	Menorca
<b>Me046</b>	911,5	Ciutadella	Menorca	Fo01	740,1	Formentera	Formentera
<b>Me043</b>	896,6	Ciutadella	Menorca	Ma123	733,5	Capdepera	Mallorca
<b>Ma234</b>	892,4	Campos	Mallorca	Ma182	729,8	Manacor	Mallorca
<b>Ma231</b>	884,9	Campos	Mallorca	Me037	727,6	Ferrerries	Menorca
<b>Ma282</b>	874,9	Campos	Mallorca	Me021	726,7	Es Mercadal	Menorca
<b>Ma233</b>	860,0	Campos	Mallorca	Ei016	714,1	Sant Josep T.	Eivissa
<b>Ma232</b>	856,6	Campos	Mallorca	Ei036	696,0	Santa Eulàlia	Eivissa
<b>Fo02</b>	816,6	Formentera	Formentera	Me038	690,3	Ferrerries	Menorca
<b>Ei039</b>	808,0	Santa Eulàlia	Eivissa	Me005	646,8	Maó	Menorca
<b>Ma157</b>	805,0	Campos	Mallorca				



**Figura 5.2:** Diagrames de caixa per les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. En cercles es representen els valors atípics (superen 1,5 cops el rang interquartílic) i en estrelles els valors atípics extrems (superen en 3 cops el rang interquartílic).



**Figura 5.2 (cont.):** Diagrames de caixa per les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. En cercles es representen els valors atípics (superen 1,5 cops el rang interquartílic) i en estrelles els valors atípics extrems (superen en 3 cops el rang interquartílic).

### Contingut de llims

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears els llims presenten un contingut mitjà de  $404,8 \text{ g kg}^{-1}$ , amb un mínim de  $7,7 \text{ g kg}^{-1}$  i un màxim de  $722,4 \text{ g kg}^{-1}$ , indicant la presència des de sòls pràcticament sense llims fins altres molt rics en aquests components (Taula 5.2). El contingut màxim de llims que presenta el 25% dels casos (p25) és de  $345,4 \text{ g kg}^{-1}$ , el del 50% (mediana) és de  $419,3 \text{ g kg}^{-1}$ , el del 75% dels casos (p75) és  $486,2 \text{ g kg}^{-1}$ , el del 90% dels casos (p90) és  $547,3 \text{ g kg}^{-1}$ , el del 95% dels casos (p95) és  $584,0 \text{ g kg}^{-1}$ , i finalment, el del 98% dels casos (p98) és  $638,9 \text{ g kg}^{-1}$ .

Tenint en compte el diagrama de caixes (Figura 5.2), hi ha un 5,2% de valors discordants inferiors (sòls amb continguts inferiors a  $134,2 \text{ g kg}^{-1}$ ), els quals es mostren a la Taula 5.4, i un 0,4% de valors discordants superiors (sòls amb continguts superiors a  $697,4 \text{ g kg}^{-1}$ ), que corresponen als perfils Ma027 i Ma265, amb uns valors de  $722,4$  i  $709,0 \text{ g kg}^{-1}$ . El primer perfil es troba al municipi de Porreres sobre margues i presenta un alt contingut de CCE. És una zona inundable afectada per processos al·luvials suaus. El segon perfil es troba al municipi d'Escorca, a una zona de muntanya afectada per processos al·luvials de baixa intensitat.

**Taula 5.4:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel contingut de llims ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

Perfil	Llims	Municipi	Illa	Perfil	Llims	Municipi	Illa
Fo01	119,5	Formentera	Formentera	Ma232	56,1	Campos	Mallorca
Ei029	111,7	Santa Eulàlia	Eivissa	Ma238	43,5	Campos	Mallorca
Me021	110,5	Es Mercadal	Menorca	Ma231	37,8	Campos	Mallorca
Me020	109,1	Es Mercadal	Menorca	Me043	36,1	Ciutadella	Menorca
Ma549	109,0	Palma	Mallorca	Me022	35,9	Es Mercadal	Menorca
Ma182	107,1	Manacor	Mallorca	Me046	31,8	Ciutadella	Menorca
Ei039	106,0	Santa Eulàlia	Eivissa	Ma282	29,6	Campos	Mallorca
Ei009	94,0	Sant Josep T.	Eivissa	Ma235	29,6	Campos	Mallorca
Me038	84,7	Ferrerries	Menorca	Ma236	26,6	Campos	Mallorca
Fo02	80,6	Formentera	Formentera	Ma237	16,0	Campos	Mallorca
Ma157	76,4	Campos	Mallorca	Ma230	12,9	Campos	Mallorca
Fo16	68,7	Formentera	Formentera	Ma234	8,3	Campos	Mallorca
Ma233	61,7	Campos	Mallorca	Ma239	7,7	Campos	Mallorca

### Contingut d'argiles

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears el contingut mitjà d'argiles és de  $293,2 \text{ g kg}^{-1}$ , amb un rang entre  $7,7$  i  $721,5 \text{ g kg}^{-1}$  (Taula 5.2). El contingut màxim d'argiles que presenta el 25% dels casos (p25) és de  $236,0 \text{ g kg}^{-1}$ , el del 50% (mediana) és  $282,4 \text{ g kg}^{-1}$ , el del 75% dels casos (p75) és  $351,1 \text{ g kg}^{-1}$ , el del 90% dels casos (p90) és  $423,3 \text{ g kg}^{-1}$ , el del 95% dels casos (p95) és  $474,5 \text{ g kg}^{-1}$  i, finalment, el del 98% dels casos (p98) és de  $539,9 \text{ g kg}^{-1}$ .



La població presenta un 1,4% de valors discordants inferiors (continguts d'argiles per davall de 63,3 g kg<sup>-1</sup>) i un 2,6% de valors discordants superiors (continguts superiors a 523,9 g kg<sup>-1</sup>), dels quals un és extrem (Figura 5.2). Els valors discordants, tan inferiors com superiors es representen a la Taula 5.5.

**Taula 5.5:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel contingut d'argiles (g kg<sup>-1</sup>).

Discordants superiors				Discordants inferiors			
Perfil	Argiles	Municipi	Illa	Perfil	Argiles	Municipi	Illa
Ei030	721,5	Santa Eulàlia	Eivissa	Me046	56,7	Ciutadella	Menorca
Ei031	645,1	Santa Eulàlia	Eivissa	Ma230	46,9	Campos	Mallorca
Ma178	625,3	Andratx	Mallorca	Ma238	43,5	Campos	Mallorca
Ma273	624,5	Marratxí	Mallorca	Ma235	29,6	Campos	Mallorca
Ei032	588,2	Sant Joan de L.	Eivissa	Ma236	26,6	Campos	Mallorca
Ma158	555,7	Santanyí	Mallorca	Ma237	16,0	Campos	Mallorca
Ma184	548,9	Andratx	Mallorca	Ma239	7,7	Campos	Mallorca
Ma094	548,7	Sencelles	Mallorca				
Ma092	540,3	Sencelles	Mallorca				
Ma290	540,1	Santanyí	Mallorca				
Me044	535,2	Ciutadella	Menorca				
Ei004	529,6	Sant Antoni P.	Eivissa				
Ma073	525,0	Felanitx	Mallorca				

### *Contingut en carbonat càlcic equivalent*

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears el CCE presenta una concentració mitjana de 331,1 g kg<sup>-1</sup>, amb un mínim de 0,0 g kg<sup>-1</sup> i un màxim de 967,1 g kg<sup>-1</sup> indicant la presència des de sòls completament descarbonatats fins altres molt rics carbonats (Taula 5.2). La concentració màxima de CCE que presenta el 25% dels casos (p25) és de 99,2 g kg<sup>-1</sup>, el del 50% (mediana) és de 326,3 g kg<sup>-1</sup>, el del 75% dels casos (p75) és 513,6 g kg<sup>-1</sup>, el del 90% dels casos (p90) és 675,0 g kg<sup>-1</sup>, el del 95% dels casos (p95) és 764,5 g kg<sup>-1</sup>, i finalment, el del 98% dels casos (p98) és 890,8 g kg<sup>-1</sup>.

### *Contingut en carboni orgànic*

Les concentracions de CO als horitzons superficials dels sòls mostrejats varien entre 0,5 i 155,2 g kg<sup>-1</sup>, resultant uns valors mitjans de 18,7 g kg<sup>-1</sup> (Taula 5.2). La concentració màxima de CO que presenta el 25% dels casos (p25) és de 11,4 g kg<sup>-1</sup>, el del 50% (mediana) és 15,2 g kg<sup>-1</sup>, el del 75% dels casos (p75) és 20,7 g kg<sup>-1</sup>, el del 90% dels casos (p90) és 32,5 g kg<sup>-1</sup>, el del 95% dels casos (p95) és 42,2 g kg<sup>-1</sup> i finalment, el del 98% dels casos (p98) és 56,1 g kg<sup>-1</sup>.

Les concentracions de la població estudiada que superen els 34,7 g kg<sup>-1</sup> de CO es consideren valors atípics superiors, així un 9,1% dels perfils analitzats es consideren

atípics (Figura 5.2). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.6. Els valors alts corresponen a sòls de zones forestals i a sòls amb vegetació natural. En el cas del carboni orgànic no apareixen valors discordants inferiors.

**Taula 5.6:** Detalls dels perfils amb valors discordants per la concentració de CO (g kg<sup>-1</sup>).

Perfil	CO	Municipi	Illa	Perfil	CO	Municipi	Illa
Ma022	155,2	Porreres	Mallorca	Me007	42,7	Alaior	Menorca
Ma010	105,9	Selva	Mallorca	Me017	42,3	Es Mercadal	Menorca
Ma149	80,4	Manacor	Mallorca	Ma019	42,2	Porreres	Mallorca
Ma289	77,1	Santanyí	Mallorca	Ma011	40,2	Porreres	Mallorca
Ma522	75,1	Sencelles	Mallorca	Ma089	39,9	Andratx	Mallorca
Me019	73,8	Es Mercadal	Menorca	Ma275	39,8	Palma	Mallorca
Ma270	69,2	Escorca	Mallorca	OBMa080	39,7	Petra	Mallorca
Ma023	68,3	Porreres	Mallorca	Ma241	39,3	Escorca	Mallorca
Ma184	66,4	Andratx	Mallorca	Ma510	38,6	Calvià	Mallorca
Ma016	56,2	Porreres	Mallorca	Ma518	38,5	Montuïri	Mallorca
Ma512	55,9	Calvià	Mallorca	Ma088	38,3	Andratx	Mallorca
Ma269	55,4	Escorca	Mallorca	OBMa105	37,2	Palma	Mallorca
Me016	53,2	Alaior	Menorca	Ma266	37,0	Escorca	Mallorca
Ma021	52,5	Porreres	Mallorca	Ma150	36,8	Manacor	Mallorca
Ma521	50,2	Sencelles	Mallorca	Ma152	36,5	Palma	Mallorca
Me020	47,1	Es Mercadal	Menorca	Ma511	36,5	Calvià	Mallorca
Ma276	46,3	Palma	Mallorca	Ma594	36,5	Manacor	Mallorca
Ma600	45,7	Palma	Mallorca	Ma503	36,2	Calvià	Mallorca
Me018	44,4	Es Mercadal	Menorca	Ma178	35,8	Andratx	Mallorca
Ma012	44,1	Porreres	Mallorca	Ma203	35,7	Son Servera	Mallorca
Fo14	43,6	Formentera	Formentera	Ma223	35,7	Escorca	Mallorca
Me003	43,4	Alaior	Menorca	Ma525	35,7	Sóller	Mallorca
Ma506	42,8	Calvià	Mallorca	Ma520	35,6	Sencelles	Mallorca

## pH

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears el pH presenta un valor mitjà de 8,2, amb un rang entre 5,6 i 9,3 indicant la presència des de sòls àcids fins altres molt bàsics (Taula 5.2). El valor màxim de pH que presenta el 25% dels casos (p25) és de 8,1, el del 50% (mediana) és 8,2, coincidint amb la mitjana, el del 75% dels casos (p75) és 8,4, el del 90% dels casos (p90) és 8,5, el del 95% dels casos (p95) és 8,6 i finalment, el del 98% dels casos (p98) és 8,7. Per tant, tot i que el valor màxim de pH trobat ha estat de 9,3, un 98% dels sòls analitzats presenta un pH de 8,7 o menys.

La població presenta un 3,0% de valors discordants inferiors (pH per davall de 7,58), dels quals un gran nombre són valors extrems, i un 0,8% de valors discordants superiors (superen el valor de 8,82), dels quals un és extrem (Figura 5.2). Els valors discordants alts corresponen als perfils Ma233, Ma239, Ma236 i Ma235, els quatre a la zona litoral del municipi de Campos amb uns valors de pH de 9,3, 9,1, 9,0, i 8,9, respectivament. Els valors discordants baixos es representen a la Taula 5.7.

**Taula 5.7:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel pH.

Perfil	pH	Municipi	Illa	Perfil	pH	Municipi	Illa
Me034	7,5	Ferrerries	Menorca	Ma240	6,5	Escorca	Mallorca
Me008	7,5	Es Mercadal	Menorca	Me033	6,5	Es Mercadal	Menorca
Me005	7,5	Maó	Menorca	Me037	6,3	Ferrerries	Menorca
OBMa071	7,5	Porreres	Mallorca	Ma265	6,1	Escorca	Mallorca
Ma271	7,3	Escorca	Mallorca	Ma245	6,1	Escorca	Mallorca
Ma594	7,2	Manacor	Mallorca	Ma246	5,8	Escorca	Mallorca
Ma204	7,1	Petra	Mallorca	Ma241	5,6	Escorca	Mallorca
Ma220	6,9	Escorca	Mallorca				

### *Capacitat d'intercanvi catiònic*

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears la CIC presenta un valor mitjà de 180,9 mmol kg<sup>-1</sup>, amb un rang entre 25,1 i 575,4 mmol kg<sup>-1</sup> (Taula 5.2). El valor màxim de CIC que presenta el 25% dels casos (p25) és de 128,4 mmol kg<sup>-1</sup>, el del 50% (mediana) és 173,0 mmol kg<sup>-1</sup>, el del 75% dels casos (p75) és 224,3 mmol kg<sup>-1</sup>, el del 90% dels casos (p90) és 273,5 mmol kg<sup>-1</sup>, el del 95% dels casos (p95) és 308,2 mmol kg<sup>-1</sup> i, finalment, el del 98% dels casos (p98) és de 379,4 mmol kg<sup>-1</sup>.

La població no presenta valors discordants inferiors i té un 2,6% de valors discordants superiors, dels quals un és extrem (Figura 5.2). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.8. Els valors de CIC es troben molt relacionats amb els valors de CO i d'argiles. Molts dels valors discordants de CIC també es corresponen a perfils on hi ha valors molt elevats de CO o d'argiles.

**Taula 5.8:** Detalls dels perfils amb valors discordants per la CIC (mmol kg<sup>-1</sup>).

Perfil	CIC	Municipi	Illa	Perfil	CIC	Municipi	Illa
Ma010	575,4	Selva	Mallorca	Ma270	398,0	Escorca	Mallorca
Ma184	503,2	Andratx	Mallorca	Ma179	381,5	Andratx	Mallorca
Ma022	487,2	Porreres	Mallorca	Ma073	379,7	Felanitx	Mallorca
Ma269	449,9	Escorca	Mallorca	Ma289	377,0	Santanyí	Mallorca
Me019	437,2	Es Mercadal	Menorca	Ei030	374,3	Santa Eulàlia	Eivissa
Ma040	401,5	Porreres	Mallorca	Ma092	373,7	Sencelles	Mallorca
Ma522	401,0	Sencelles	Mallorca				

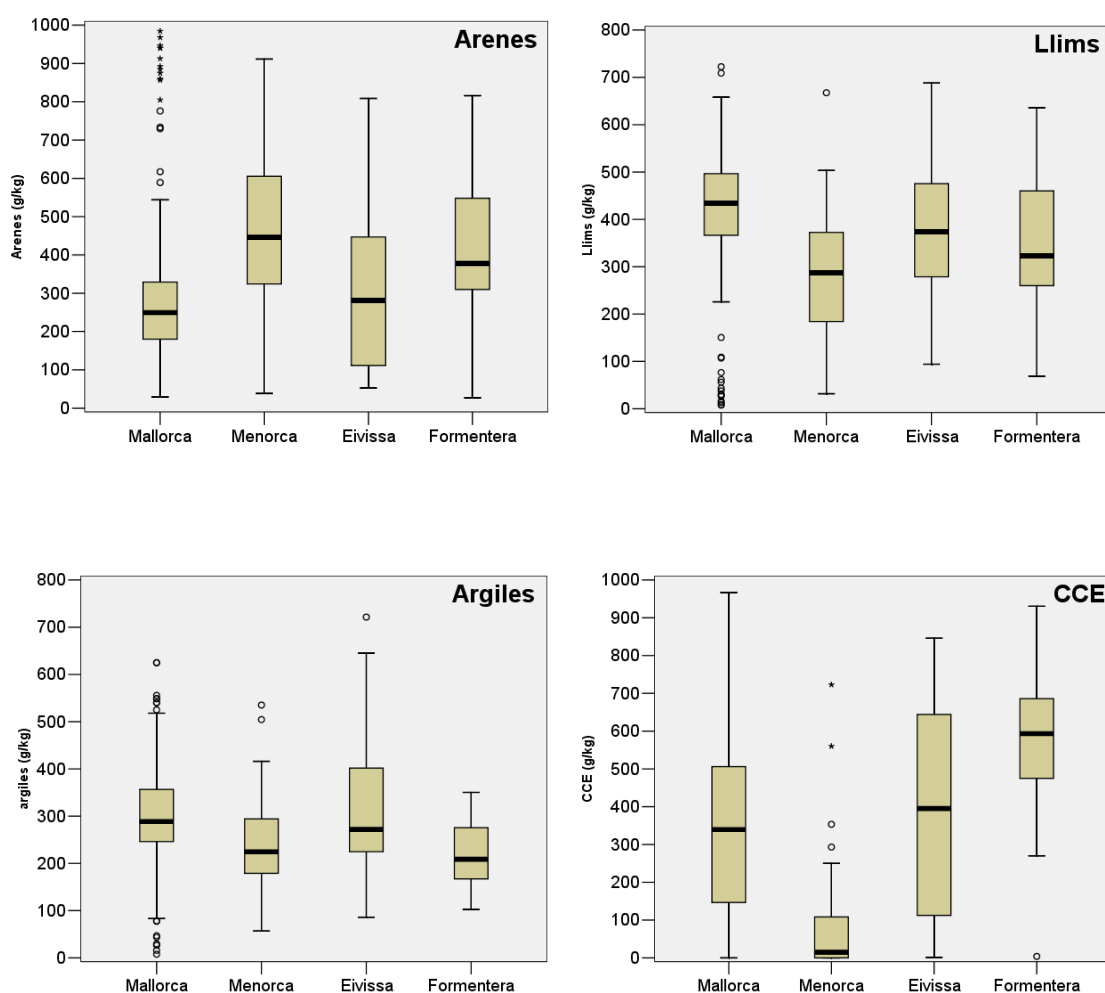
### *5.1.3. Característiques dels horitzons superficials dels sòls en funció de l'illa*

Els valors medians de les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls de cada una de les Illes Balears es mostren a la Taula 5.9, juntament amb altres estadístics descriptius. Centrant-nos en el CCE, CO i pH, sembla que les illes de Formentera i Menorca són les que presenten valors més diferents, però la resta de paràmetres no responen d'aquesta manera.

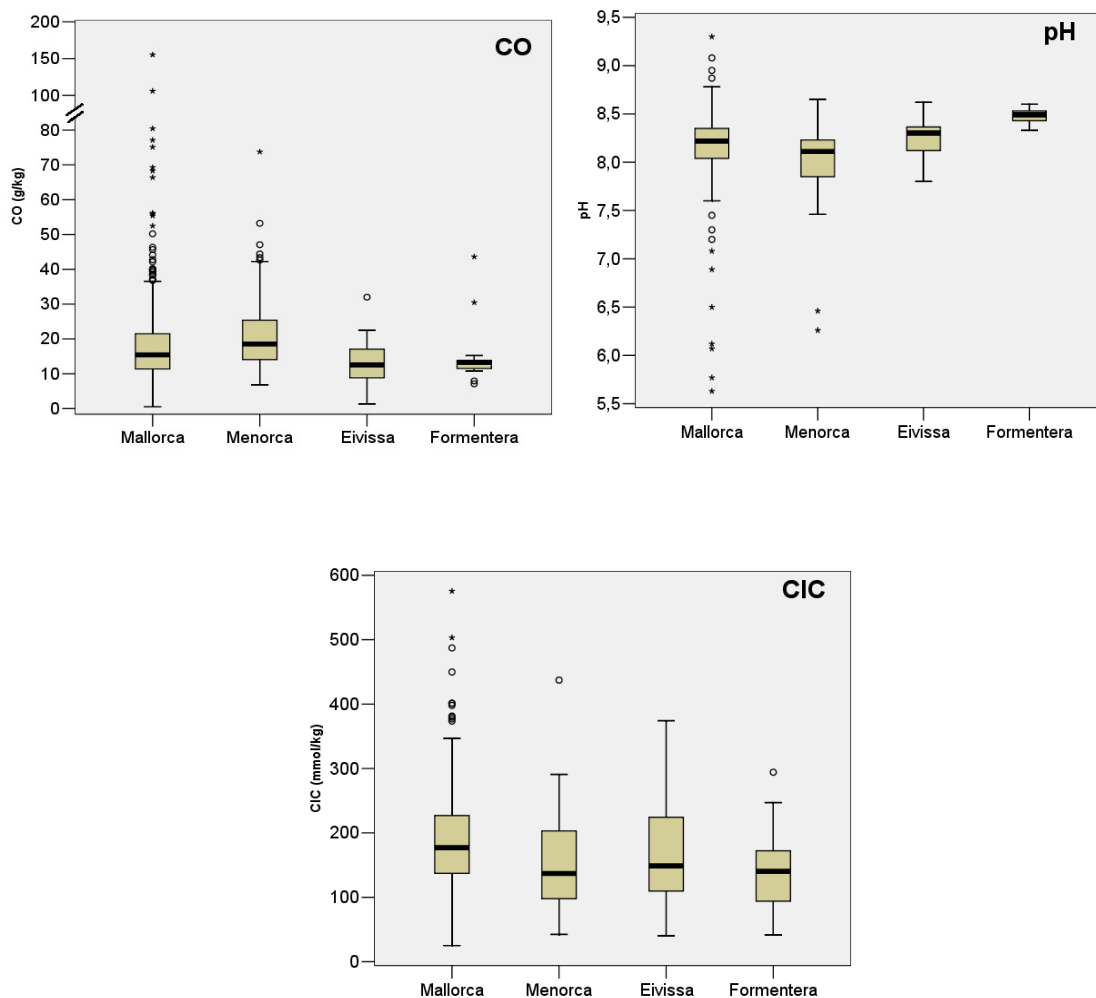
**Taula 5.9:** Estadístics de les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears distribuïts per illes. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els del pH i els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup>.

Illa	Estadístic	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Mallorca	n	394	394	394	387	395	383	392
	Mediana	249,4	433,8	288,3	339,2	15,4	8,2	176,9
	Mitjana	275,7	424,7	299,6	342,6	19,0	8,2	186,9
	Ds	158,8	112,7	95,8	237,7	14,1	0,4	75,5
	Mínim	29,0	7,7	7,7	0,0	0,5	5,6	25,1
	Màxim	984,6	722,4	625,3	967,1	155,2	9,3	575,4
	P25	179,8	366,4	246,2	142,1	11,4	8,0	137,2
	P75	329,4	496,7	357,2	507,0	21,8	8,4	227,1
	P90	421,5	552,1	423,3	656,3	33,5	8,5	274,0
	P95	514,4	585,1	465,6	764,6	40,0	8,6	310,8
	P98	885,6	639,3	526,5	892,2	66,5	8,7	383,8
Menorca	n	45	45	45	44	49	49	49
	Mediana	445,7	286,8	224,3	14,4	18,6	8,1	136,9
	Mitjana	468,1	290,1	241,9	86,7	22,3	8,0	157,7
	Ds	201,8	143,8	105,4	153,7	13,3	0,4	78,9
	Mínim	38,4	31,8	56,7	0,0	6,8	6,3	42,4
	Màxim	911,5	667,5	535,2	723,0	73,8	8,7	437,2
	P25	321,0	177,0	177,0	0,0	13,9	7,9	96,9
	P75	612,9	381,8	295,2	113,0	27,2	8,2	208,5
	P90	736,0	484,3	393,7	271,6	43,4	8,4	266,5
	P95	855,7	502,5	477,9	508,5	50,1	8,6	288,1
	P98	911,5	667,5	535,2	723,0	73,8	8,7	437,2
Eivissa	n	47	47	47	47	46	47	47
	Mediana	281,0	373,7	271,5	395,4	12,5	8,3	148,5
	Mitjana	317,2	371,2	311,6	387,9	13,0	8,3	168,1
	Ds	220,8	140,1	142,9	270,7	5,8	0,2	83,3
	Mínim	52,3	94,0	86,0	1,0	1,3	7,8	40,0
	Màxim	808,0	688,0	721,5	845,8	32,0	8,6	374,3
	P25	111,0	265,6	220,0	107,8	8,8	8,1	102,0
	P75	448,0	475,5	410,0	647,3	17,1	8,4	225,6
	P90	699,6	549,3	515,2	726,2	19,9	8,5	281,5
	P95	780,5	603,4	622,3	798,9	21,7	8,5	348,6
	P98	808,0	688,0	721,5	845,8	32,0	8,6	374,3
Formentera	n	15	15	15	15	15	15	15
	Mediana	377,7	323,3	208,9	593,3	13,2	8,5	140,1
	Mitjana	447,1	331,0	221,9	575,6	15,4	8,5	137,9
	Ds	222,5	162,2	74,9	247,4	9,4	0,1	71,2
	Mínim	27,2	68,7	102,8	3,9	7,1	8,3	41,7
	Màxim	816,6	635,5	350,3	930,4	43,6	8,6	294,2
	P25	299,7	243,3	150,0	439,1	11,4	8,4	82,7
	P75	572,3	466,2	292,9	695,0	14,0	8,5	175,9
	P90	804,6	551,1	342,5	929,4	35,7	8,6	266,0
	P95	816,6	635,5	350,3	930,4	43,6	8,6	294,2
	P98	816,6	635,5	350,3	930,4	43,6	8,6	294,2

Pel que respecta el CCE i el pH, Formentera presenta els valors medians més alts de les Illes Balears i Menorca els més baixos. En el cas del contingut en CCE, la diferència que hi ha entre les dues illes és molt elevada, tant que els diagrames de caixes de les dues illes no se solaparien si no fos per l'existència de valors discordants a l'illa de Menorca (Figura 5.3). En canvi, en la concentració de CO els valors més alts es troben a l'illa de Menorca i els més baixos a les illes d'Eivissa i Formentera. Aquesta tendència de separació entre l'illa més septentrional i la més meridional no es produeix ni amb el contingut d'arenes, ni de llims, ni d'argiles ni amb la CIC. En el procés de determinació de la textura no s'eliminen els carbonats, per tant una part de les textures determinades pot estar constituïda per CCE. Les arenas, per exemple, poden tenir una composició contrastada i així a l'illa de Formentera dominen els carbonats en la seva composició, mentre que Menorca presenta valors més baixos, fins i tot a sòls arenosos.



**Figura 5.3:** Diagrames de caixes de les característiques fisicoquímiques dels horitzons superficials dels sòls distribuïts per illes.



**Figura 5.3 (cont.):** Diagrames de caixes de les característiques fisicoquímiques dels sòls distribuïts per illes.

Per estudiar l'existència de diferències estadístiques entre illes en funció de les característiques fisicoquímiques, les quals presenten una distribució no normal, s'ha realitzat el test de Kruskal-Wallis. Aquest test ha mostrat valors significativament diferents entre illes a totes les característiques estudiades. Amb la finalitat de veure quins valors són els que difereixen entre ells, s'han d'estudiat les diferències entre illes de dues en dues mitjançant el test de U de Mann-Whitney. Els grups homogenis que s'han establert es mostren a la Taula 5.10.

Pel que respecta el pH i el CCE, Formentera presenta els valors medians més alts de les Illes, seguit d'Eivissa i Mallorca i finalment Menorca, així, les illes de Formentera i Menorca són les que presenten valors més diferents. En canvi el CO pareix que presenta la tendència inversa, és a dir, que presenta els valors més alts a l'illa de Menorca, seguit de Mallorca i els més baixos a Eivissa i Formentera.

**Taula 5.10:** Diferències estadístiques entre illes per les diferents característiques fisicoquímiques estudiades als horitzons superficials dels sòls. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p < 0,05$ . Els valors més alts corresponen a la lletra a.

Illa	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Mallorca	c	a	a	b	b	b	a
Menorca	a	c	b	c	a	c	b
Eivissa	bc	b	a	b	c	b	ab
Formentera	ab	bc	b	a	bc	a	b

Amb la resta de paràmetres fisicoquímics estudiats no s'observa aquesta tendència de separació entre les illes de Menorca i Formentera, sinó que els seus valors són semblants. Pel que fa al contingut d'arenas, llims i argiles, les illes de Menorca i Formentera, presenten distribucions semblants, tot i presentar mineralogies contrastades. Ara bé, el comportament del contingut d'arenas és invers al de les altres dues variables, és a dir, que en el cas de les arenas els continguts medians més alts es troben a les illes de Menorca i Formentera i els més baixos a Mallorca, mentre que en el cas dels llims i les argiles els continguts medians més alts es troben a l'illa de Mallorca i els més baixos a les illes de Menorca i Formentera. Aquest fet es deu a que la suma d'aquestes tres variables suposa el 100% de la granulometria de la terra fina i, per tant, l'espai que no és ocupat per uns és ocupat pels altres. En la Taula 5.10 s'aprecia que en el cas del contingut d'arenas i llims existeix una gradació a través de les illes, mentre que en el cas de les argiles s'aprecien dos blocs, un format per Menorca i Formentera i un format per les illes de Mallorca i Eivissa, tot i que si s'observa el diagrama de caixes (Figura 5.3) es veu que la tendència és la mateixa que amb els llims. En el cas de la CIC, s'observa la mateixa tendència que al contingut d'argiles.

## 5.2. CONTINGUTS TOTALS D'ELEMENTS TRAÇA I MACROELEMENTS ALS HORIZONS SUPERFICIALS DELS SÒLS DE LES ILLES BALEARS

### 5.2.1. Estudi de la distribució de la població dels macroelements i elements traça estudiats dels horitzons superficials dels sòls

Abans de realitzar el tractament de les dades superficials s'ha eliminat un perfil, el qual presentava una concentració molt elevada de Cd, Pb i Zn (6,38, 1169,9, i 1082,2 mg kg<sup>-1</sup>, respectivament), que es va associar a una possible crema de plàstics (Alloway, 1995a). La mostra es va etiquetar com a contaminada i es va descartar ja que no complia els requisits de mostratge, els quals intentaven evitar zones clarament contaminades i hauria alterat fortament l'anàlisi de les dades.

Respecte la distribució de les dades superficials, el test de Kolmogorov-Smirnov (K-S) posa de manifest que el K presenta una distribució normal. La resta dels elements estudiats presenten una distribució no normal, doncs ni les dades originals ni les que han patit una transformació logarítmica compleixen la hipòtesi de normalitat ( $p > 0,05$ ) (Taula 5.11), seguint la tendència general de les dades ambientals que solen seguir distribucions no normals i es troben positivament esbiaixades (Reimann i Filzmozer, 2000; Desaules, 2012).

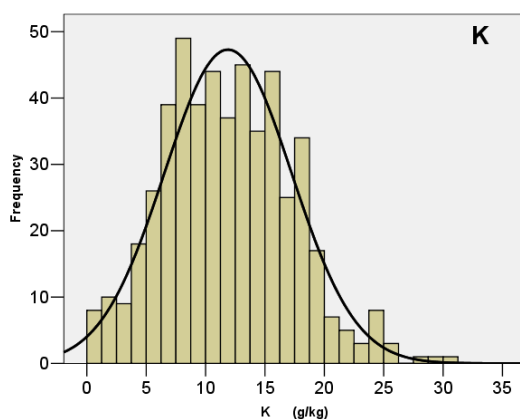
**Taula 5.11.** Valor Z i nivell de significació (p) del test de Kolmogorov-Smirnov, assimetria i curtosi de les concentracions d'elements dels horitzons superficials (dades sense transformar i log-transformades).

	Z (K-S)*	p**	Asimetria	Curtosi		Z (K-S)*	p**	Asimetria	Curtosi
<b>Ca</b>	0,080	0,000	0,315	-0,833	<b>Ca log</b>	0,177	0,000	-1,257	0,643
<b>Mg</b>	0,270	0,000	3,176	10,946	<b>Mg log</b>	0,129	0,000	1,115	1,556
<b>Al</b>	0,048	0,006	0,357	-0,230	<b>Al log</b>	0,094	0,000	-1,854	5,671
<b>Fe</b>	0,055	0,001	0,706	1,532	<b>Fe log</b>	0,099	0,000	-1,706	4,989
<b>K</b>	0,039	0,069	0,308	0,024	<b>K log</b>	0,105	0,000	-1,963	6,213
<b>Na</b>	0,314	0,000	17,962	369,589	<b>Na log</b>	0,066	0,000	1,280	6,877
<b>P</b>	0,163	0,000	2,461	8,917	<b>P log</b>	0,058	0,000	0,411	0,980
<b>As</b>	0,045	0,015	0,913	2,822	<b>As log</b>	0,082	0,000	-1,342	4,252
<b>Cd</b>	0,070	0,000	0,912	1,363	<b>Cd log</b>	0,094	0,000	-1,123	1,603
<b>Co</b>	0,077	0,000	2,045	9,575	<b>Co log</b>	0,082	0,000	-1,076	2,732
<b>Cr</b>	0,128	0,000	3,678	25,312	<b>Cr log</b>	0,054	0,001	-0,172	1,040
<b>Cu</b>	0,225	0,000	15,567	303,622	<b>Cu log</b>	0,090	0,000	-0,904	4,414
<b>Mn</b>	0,203	0,000	12,865	224,131	<b>Mn log</b>	0,061	0,000	-0,436	2,192
<b>Ni</b>	0,121	0,000	2,216	8,885	<b>Ni log</b>	0,080	0,000	-0,853	2,424
<b>Pb</b>	0,255	0,000	14,076	252,325	<b>Pb log</b>	0,114	0,000	-1,153	4,078
<b>Zn</b>	0,040	0,047	1,004	4,099	<b>Zn log</b>	0,098	0,000	-1,265	2,464

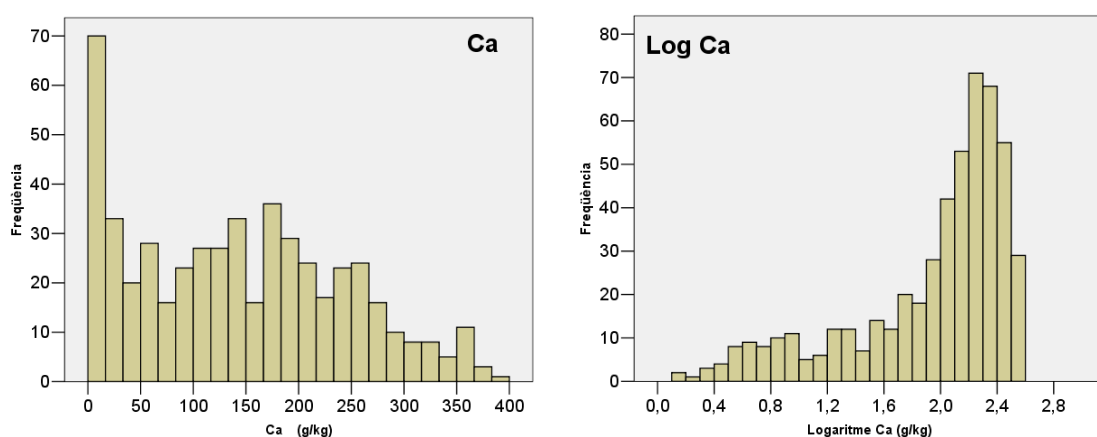
\*El valor de Z es basa en la diferència absoluta màxima entre les distribucions acumulades observada i teòrica. \*\*Si  $p < 0,05$ , les corbes de distribució difereixen de la normalitat.



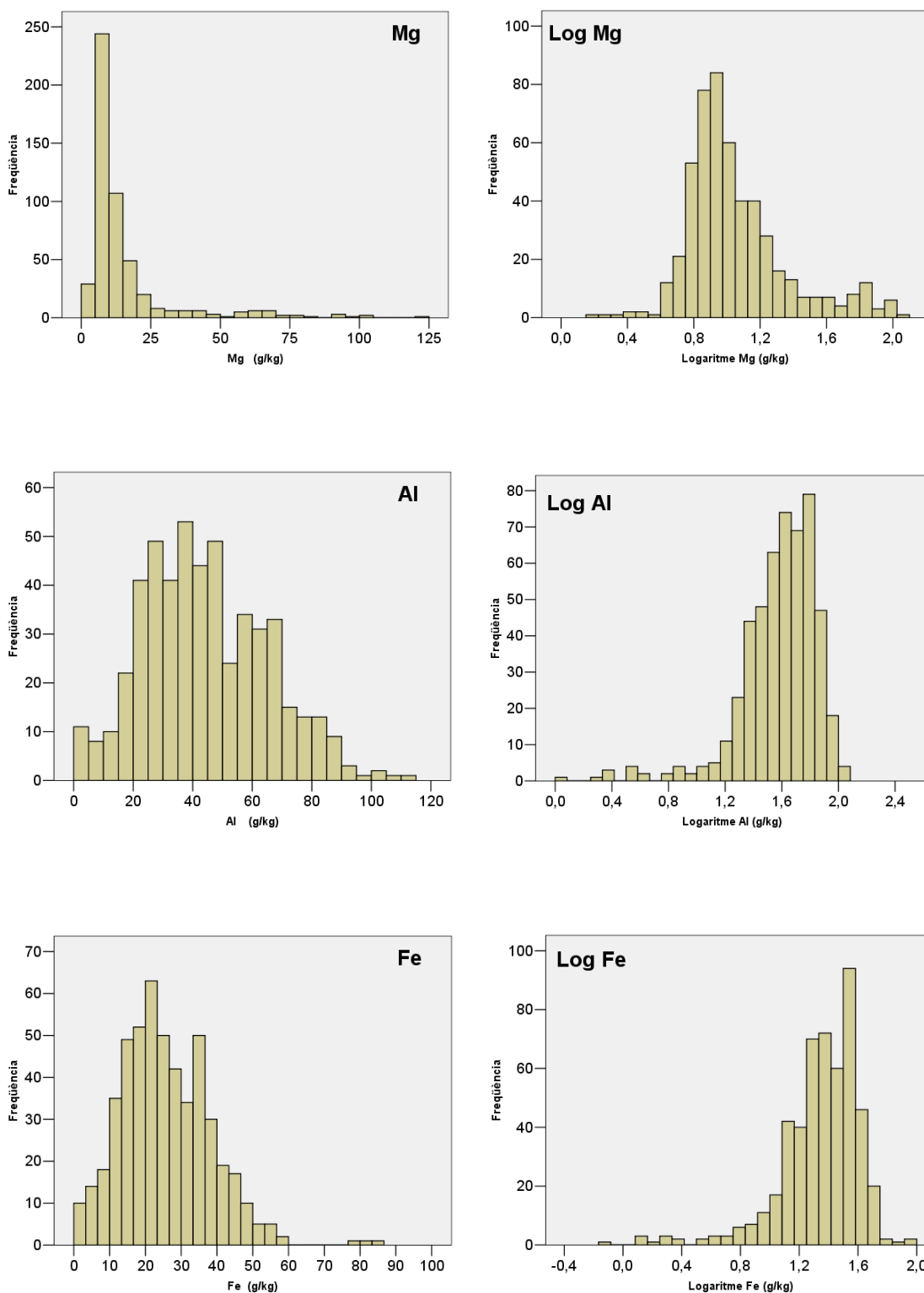
La Figura 5.4 mostra l'histograma per la població de K, que presenta una distribució normal. D'altra banda, a la Figura 5.5 i 5.6 es representen els histogrames per la resta d'elements estudiats, macroelements i elements traça respectivament, amb i sense transformació logarítmica i dels quals n'ha resultat una distribució no normal. Es pot observar com apareix una assimetria positiva en tots els casos, és a dir, que la població presenta un gran nombre de perfils amb valors molt baixos de concentració i els de major concentració es troben més dispersos. Cal destacar sobretot el cas del Mn, Na, Cu i Pb, als quals l'assimetria és molt alta. En cap cas la transformació logarítmica de les dades ha aconseguit l'assoliment de la distribució normal.



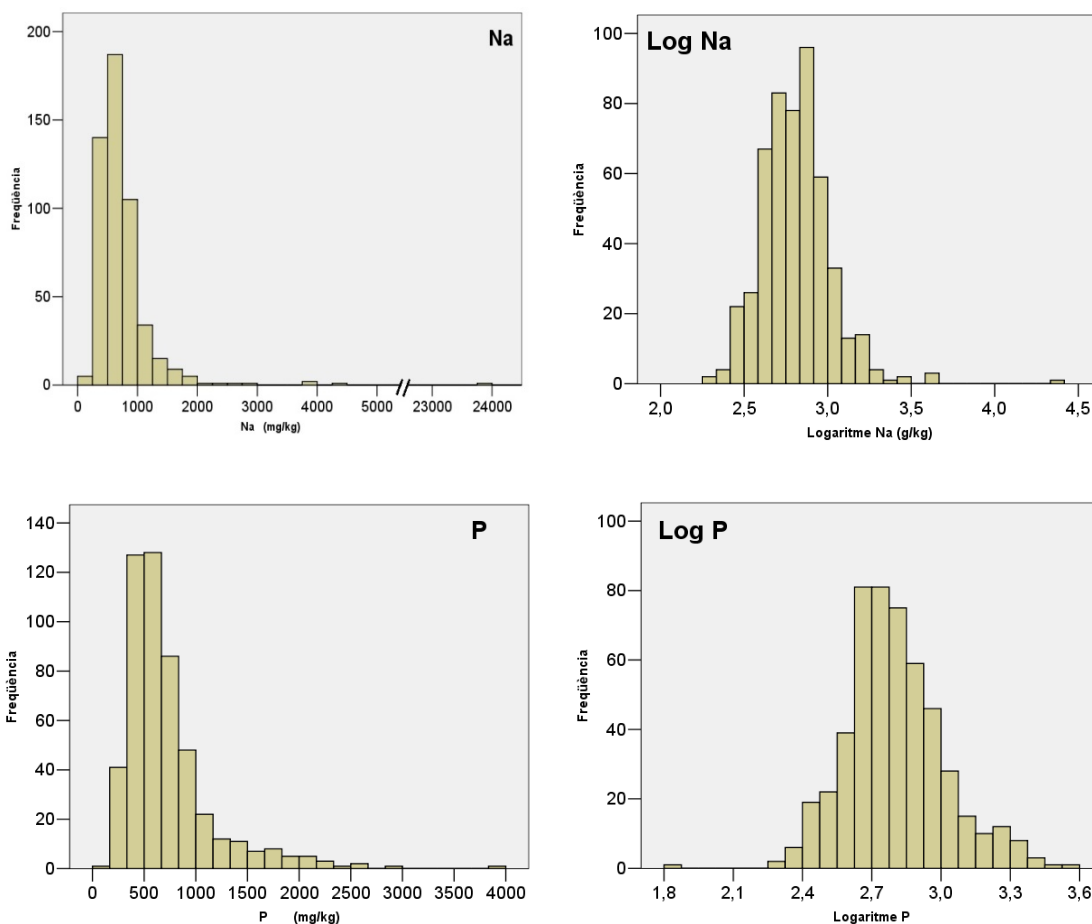
**Figura 5.4:** Histograma de les concentracions de K als horitzons superficials del sòl (distribució normal).



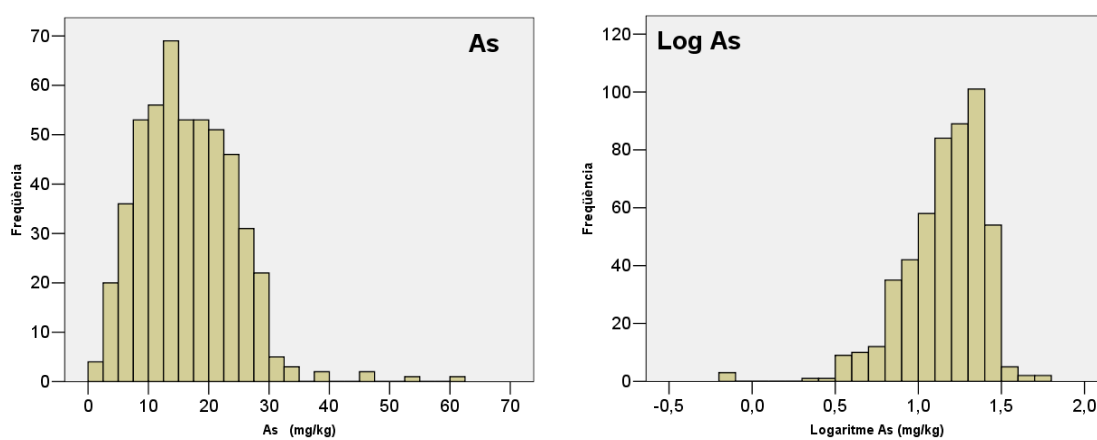
**Figura 5.5:** Histogrames dels continguts de macroelements als horitzons superficials. Per als elements amb distribució no normal es mostren els histogrames de les dades i de les dades transformades.



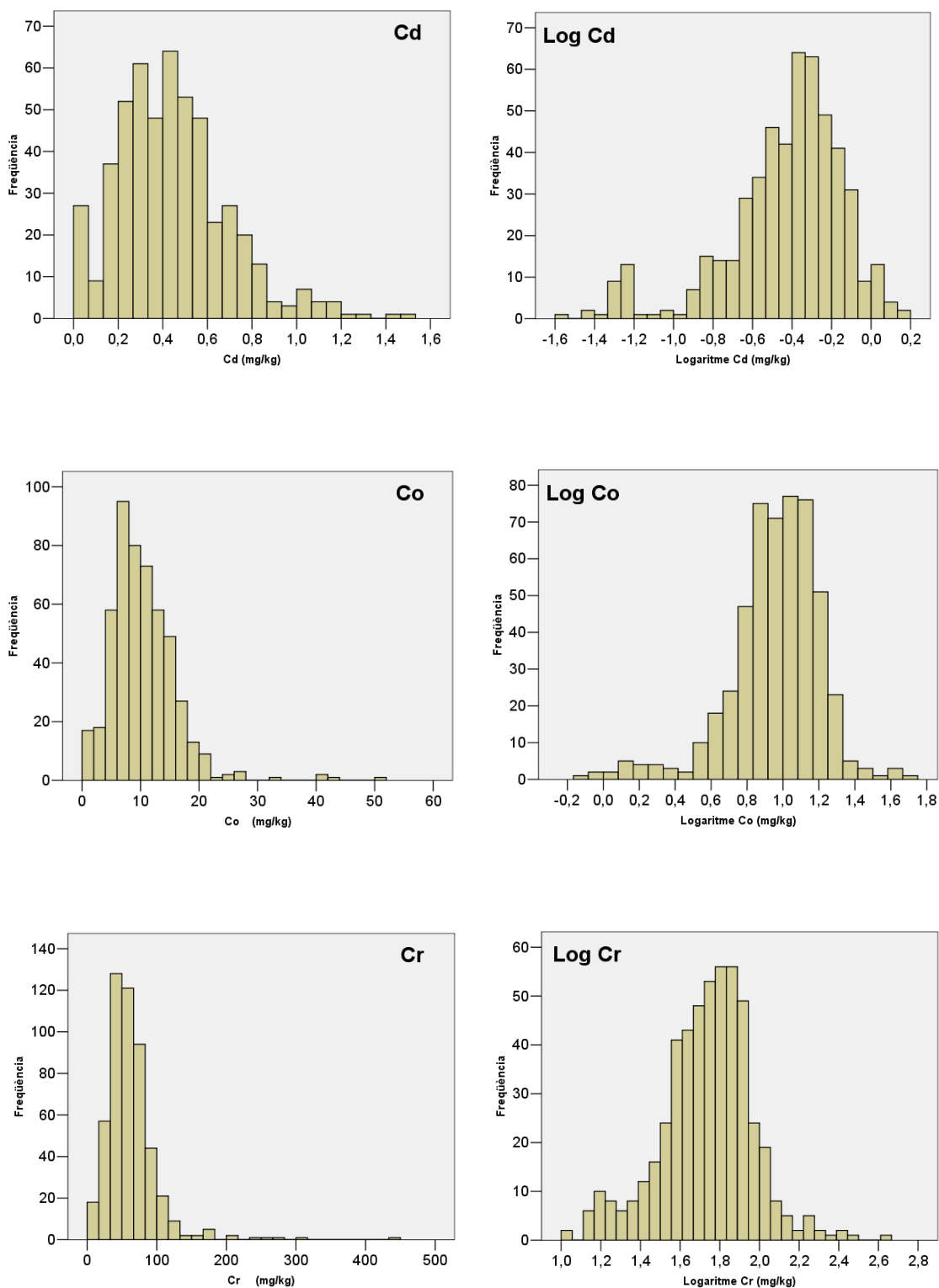
**Figura 5.5:** Histogrames pels continguts de macroelements als horitzons superficials. Pels elements amb distribució no normal es mostren els histogrames de les dades i de les dades transformades.



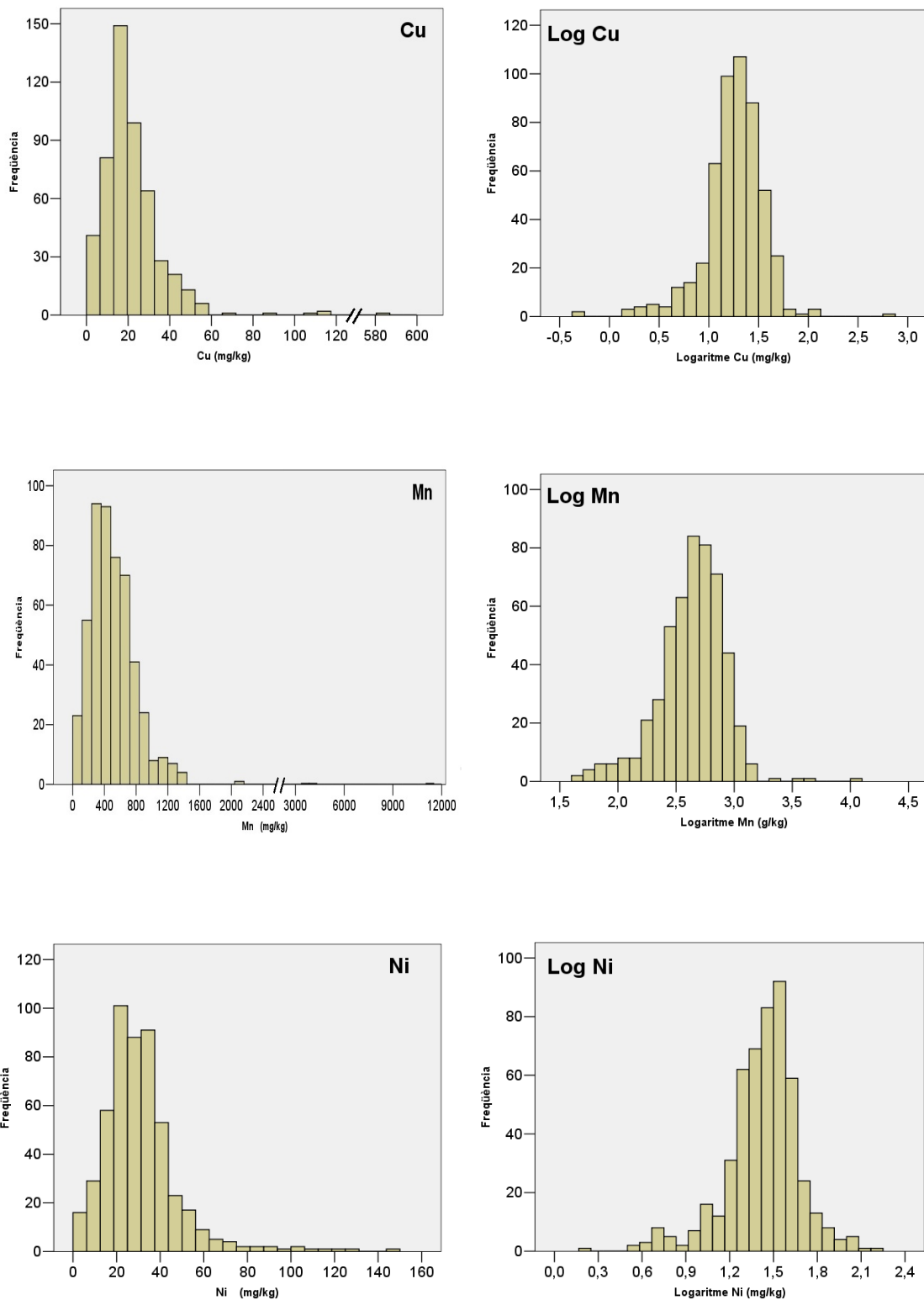
**Figura 5.5:** Histogrames pels continguts de macroelements als horitzons superficials. Pels elements amb distribució no normal es mostren els histogrames de les dades i de les dades transformades.



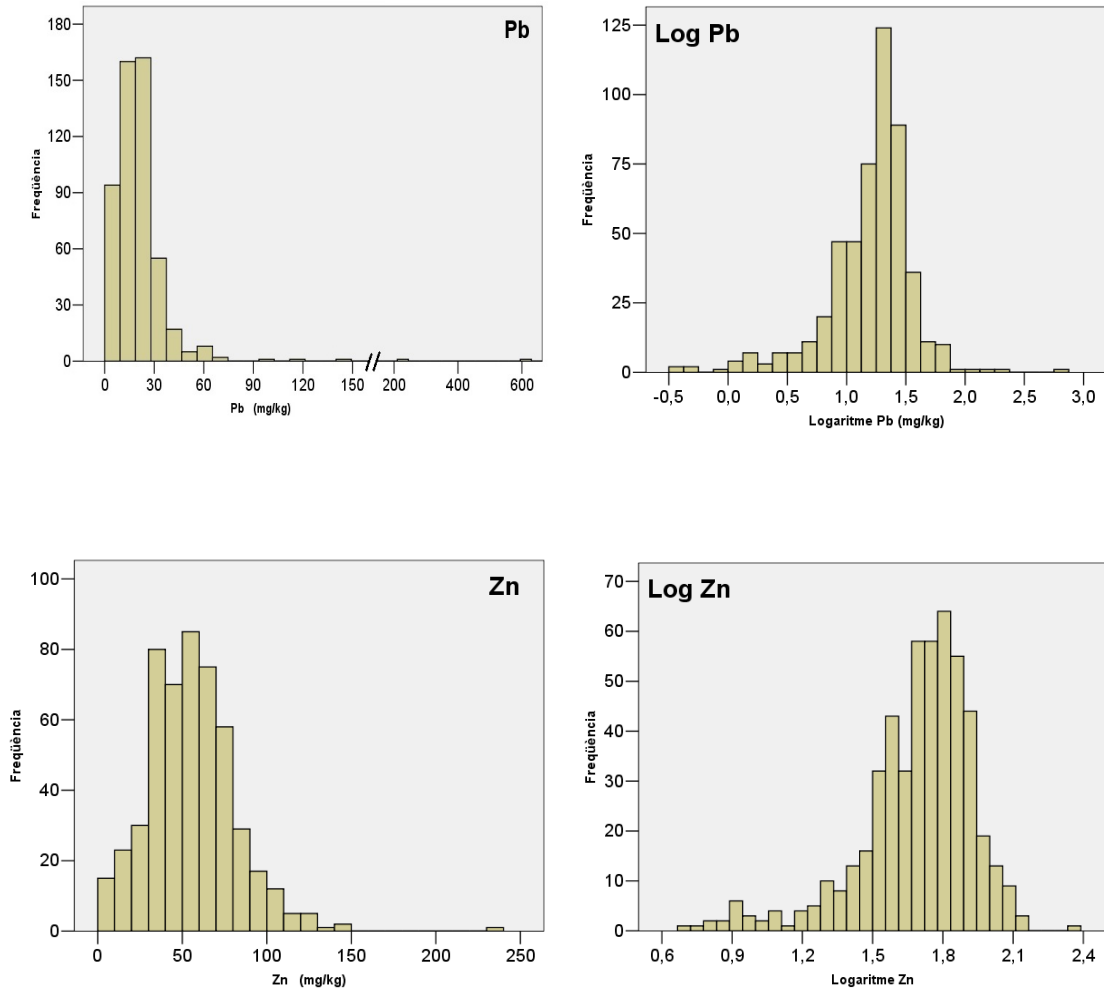
**Figura 5.6:** Histogrames pels continguts d'elements traça als horitzons superficials (distribució no normal). Es mostren els histogrames de les dades i de les dades transformades.



**Figura 5.6 (cont.):** Histogrames pels continguts d'elements traça als horitzons superficials (distribució no normal). Es mostren els histogrames de les dades i de les dades transformades.



**Figura 5.6 (cont.):** Histogrames pels continguts d'elements traça als horitzons superficials (distribució no normal). Es mostren els histogrames de les dades i de les dades transformades.



**Figura 5.6 (cont.):** Histogrames pels continguts d'elements traça als horitzons superficials (distribució no normal). Es mostren els histogrames de les dades i de les dades transformades.

### 5.2.2. Continguts dels macroelements i elements traça estudiats als horitzons superficials

Un resum dels paràmetres estadístics que caracteritzen el contingut d'elements estudiats als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears es mostren a la Taula 5.12. S'observa que les desviacions són elevades. Les dades de concentració d'elements pertanyen a una zona de mostratge àmplia i amb una notable variabilitat geològica i litològica, la qual cosa dóna lloc a un ampli rang de valors i per tant de desviacions elevades. Els valors superiors de les mitjanes enfront les medianes posen de manifest la influència dels casos extrems, per tant s'ha passat a l'estudi més profund dels diferents elements mitjançant l'ús de diagrames de caixes, els quals s'expliquen a continuació per cada un dels elements.

## Ca

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears, el Ca presenta una concentració mitjana de  $142,7 \text{ g kg}^{-1}$ , amb un rang entre  $1,4$  i  $383,6 \text{ g kg}^{-1}$  indicant la presència des de sòls completament descarbonatats fins altres molt rics en carbonats (Taula 5.12). La concentració màxima de Ca que presenta el 25% dels casos (p25) és de  $51,8 \text{ g kg}^{-1}$ , la del 50% (mediana) és  $139,4 \text{ g kg}^{-1}$ , la del 75% dels casos (p75) és  $215,9 \text{ g kg}^{-1}$ , la del 90% dels casos (p90) és  $278,0 \text{ g kg}^{-1}$  i la del 95 i 98% dels casos  $328,9$  i  $361,4 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivament.

Tenint en compte el diagrama de caixes (Figura 5.7), en el cas del Ca no hi ha valors discordants superiors (sòls amb concentracions de Ca superiors a  $383,6 \text{ g kg}^{-1}$ ). A més, en tots els macroelements i microelements estudiats no apareixen valors discordants inferiors.

## Mg

Les concentracions de Mg als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre  $1,5$  i  $120,9 \text{ g kg}^{-1}$  resultant uns valors mitjans de  $15,3 \text{ g kg}^{-1}$  (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de  $7,2 \text{ g kg}^{-1}$ , la del 50% (mediana) és  $9,4 \text{ g kg}^{-1}$ , la del 75% dels casos (p75) és  $15,0 \text{ g kg}^{-1}$ , la del 90% dels casos (p90) és  $30,2 \text{ g kg}^{-1}$ , la del 95%  $58,4 \text{ g kg}^{-1}$  i la del 98% dels casos  $75,9 \text{ g kg}^{-1}$ .

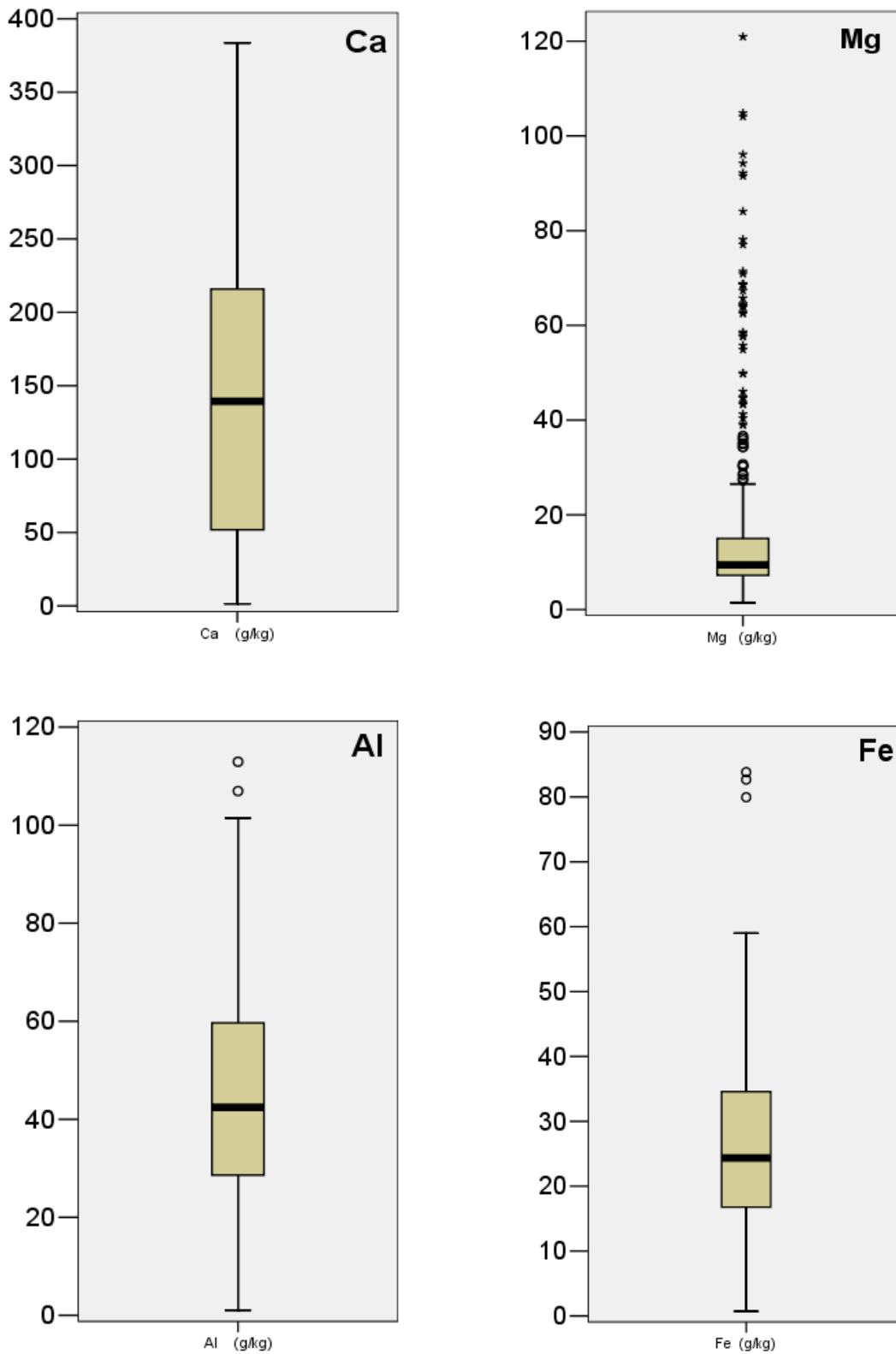
La població presenta un 10,8% de valors discordants (valors de Mg superiors a  $26,7 \text{ g kg}^{-1}$ ), dels quals una gran quantitat són extrems (Figura 5.7). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.13. Aquests valors anormalment alts es deuen a causes naturals, en particular a la roca mare, la qual té caràcter dolomític, és a dir, que està formada per carbonats de calci i magnesi. D'aquí que els sòls que deriven d'aquestes roques presentin un contingut elevat de Mg.

**Taula 5.12:** Estadístics descriptius dels elements als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. Els resultats de Ca, Mg, Al, Fe i K es troben en g k<sup>-1</sup> mentre que la resta d'elements es troben en mg kg<sup>-1</sup>.

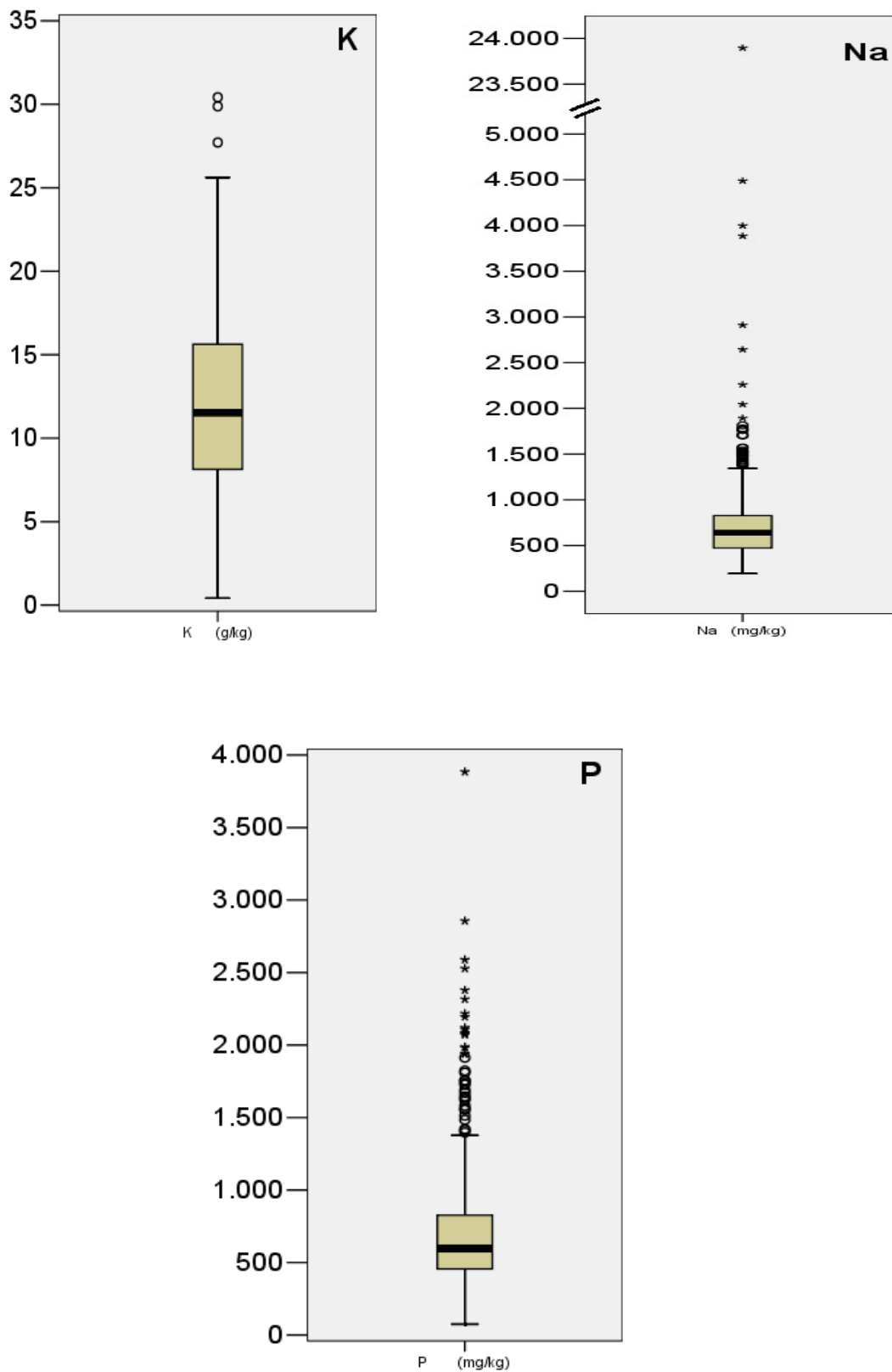
	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>Mediana</b>	139,4	9,4	42,4	24,4	11,5	638,0	597,4	15,8	0,42	9,6	57,3	18,7	467,1	29,3	18,7	53,9
<b>Mitjana</b>	142,7	15,3	44,3	25,7	11,9	764,5	720,3	16,5	0,44	10,4	62,8	22,7	538,4	31,2	21,7	55,9
<b>DAM</b>	82,9	2,8	14,7	8,8	3,8	179,6	166,6	5,6	0,15	3,1	17,3	6,5	171,3	8,7	7,2	16,0
<b>Ds</b>	100,7	17,0	20,8	12,4	5,4	1112,7	435,8	7,9	0,25	5,6	39,0	28,4	593,1	17,8	30,9	26,0
<b>Min</b>	1,4	1,5	1,1	0,7	0,4	193,6	74,1	0,6	0,03	0,8	10,7	0,6	42,9	1,6	0,4	5,0
<b>Max</b>	383,6	120,9	112,9	83,8	30,4	23895,8	3884,2	61,3	1,53	50,0	448,3	585,4	11385,6	149,7	602,7	232,6
<b>p25</b>	51,8	7,2	28,5	16,8	8,1	473,1	455,8	10,6	0,27	6,9	40,3	13,2	308,2	20,2	11,1	38,3
<b>p75</b>	215,9	15,0	59,7	34,6	15,6	830,3	826,6	21,9	0,57	13,3	75,4	27,1	658,4	37,4	25,6	70,6
<b>p90</b>	278,0	30,2	72,0	41,7	18,5	1108,8	1186,1	26,1	0,76	16,6	96,9	38,1	859,9	49,2	34,0	86,8
<b>p95</b>	328,9	58,4	81,1	46,5	20,4	1464,5	1680,2	28,3	0,87	19,2	116,6	45,2	1067,5	60,5	42,7	100,8
<b>p98</b>	361,4	75,9	88,7	53,3	24,4	1808,0	2102,9	30,9	1,09	23,9	174,2	54,1	1266,4	87,9	60,7	119,7
<b>Bigoti sup.</b>	383,6	26,7	106,5	61,3	26,9	1366,0	1382,9	38,8	1,03	23,0	128,0	47,9	1183,6	63,1	47,2	119,0
<b>% Discordants</b>	0,0	10,8	0,4	0,6	0,6	6,3	7,3	1,0	3,14	2,0	3,9	4,1	3,0	4,3	3,9	2,0

DAM: Desviació absoluta de la mediana; Ds: Desviació estàndard; Min: Mínim; Max: Màxim; p25: Percentil 25; p75: Percentil 75; p90: Percentil 90; p95: Percentil 95; p98: Percentil 98; Bigoti sup: Bigoti superior. No s'indica el bigoti inferior perquè cap element presenta valors discordants inferiors.





**Figura 5.7:** Diagrames de caixa pels continguts totals de macroelements als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. En cercles es representen els valors atípics (superen 1,5 cops el rang interquartílic) i en estrelles els valors atípics extrems (superen en 3 cops el rang interquartílic).



**Figura 5.7 (cont.):** Diagrames de caixa pels continguts totals de macroelements als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. En cercles es representen els valors atípics (superen 1,5 cops el rang interquartílic) i en estrelles els valors atípics extrems (superen en 3 cops el rang interquartílic).

**Taula 5.13:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Mg ( $\text{g kg}^{-1}$ ).

Perfil	Mg	Municipi	Illa	Perfil	Mg	Municipi	Illa
Ma144	120,9	Manacor	Mallorca	Ma526	55,8	Sóller	Mallorca
Ma596	104,8	Felanitx	Mallorca	Ma164	54,9	Esporles	Mallorca
Ma145	104,1	Manacor	Mallorca	Ma223	49,9	Escorca	Mallorca
Ma182	96,1	Manacor	Mallorca	Ma203	49,8	Son Servera	Mallorca
Me020	94,2	Es Mercadal	Menorca	Ma221	46,1	Escorca	Mallorca
Me018	92,2	Es Mercadal	Menorca	Ma192	44,9	Felanitx	Mallorca
Ma177	91,5	Andratx	Mallorca	Me001	44,6	Maó	Menorca
Ma139	84,1	Manacor	Mallorca	Ma525	43,6	Sóller	Mallorca
Ma278	78,1	Valldemossa	Mallorca	Ma125	43,3	Capdepera	Mallorca
Ma142	77,1	Manacor	Mallorca	Ma219	41,3	Escorca	Mallorca
Ma279	71,4	Valldemossa	Mallorca	Me014	40,4	Es Mercadal	Menorca
Ma146	70,9	Manacor	Mallorca	Ma124	39,2	Capdepera	Mallorca
Ma215	68,7	Artà	Mallorca	Ma104	38,9	Palma	Mallorca
Ma168	68,7	Banyalbufar	Mallorca	OBMa082	36,7	Valldemossa	Mallorca
Ma149	68,7	Manacor	Mallorca	Ma579	36,3	Porreres	Mallorca
Ma030	68,5	Porreres	Mallorca	Ma123	35,8	Capdepera	Mallorca
Ma022	67,3	Porreres	Mallorca	OBMa083	35,1	Valldemossa	Mallorca
Me017	65,8	Es Mercadal	Mallorca	Ma012	35,0	Porreres	Mallorca
Ma050	64,5	Santanyí	Mallorca	Ma216	34,3	Artà	Mallorca
Ma016	64,2	Porreres	Mallorca	Ma107	34,3	Palma	Mallorca
Ma140	64,2	Manacor	Mallorca	Ma078	30,7	Manacor	Mallorca
Me015	63,9	Es Mercadal	Menorca	Ma196	30,3	Bunyola	Mallorca
Ma150	62,8	Manacor	Mallorca	Ma088	30,2	Andratx	Mallorca
Me021	62,5	Es Mercadal	Menorca	Ma565	28,7	Manacor	Mallorca
Ma222	58,6	Escorca	Mallorca	Me019	28,4	Es Mercadal	Menorca
Me016	58,3	Alaior	Menorca	OBMa084	27,7	Valldemossa	Mallorca
Ma277	57,8	Valldemossa	Mallorca	Ma082	27,3	Felanitx	Mallorca
Me022	57,6	Es Mercadal	Menorca				

### Alumini

Les concentracions d'Al als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre 1,1 i 112,9  $\text{g kg}^{-1}$  resultant uns valors mitjans de 44,3  $\text{g kg}^{-1}$  (Taula 5.12). La concentració màxima d'Al que presenta el 25% dels casos (p25) és de 28,5  $\text{g kg}^{-1}$ , la del 50% (mediana) és 42,4  $\text{g kg}^{-1}$ , la del 75% dels casos (p75) és 59,7  $\text{g kg}^{-1}$ , la del 90% dels casos (p90) és 72,0  $\text{g kg}^{-1}$  i la del 95 i 98% dels casos 81,1 i 88,7  $\text{g kg}^{-1}$ , respectivament.

Tenint en compte que es consideren valors atípics les mostres que superin el valor de 106,5  $\text{g Al kg}^{-1}$ , només un 0,4% dels valors analitzats es consideren atípics, els quals es poden observar a la Figura 5.7. Aquests dos valors corresponen a dos perfils de Mallorca, el Ma178 a Andratx i el Ma273 a Marratxí, amb un valor de 112,9 i 106,9  $\text{g kg}^{-1}$  respectivament. Són dos sòls vermells descarbonatats amb una textura argilosa.

## Ferro

Els valors de Fe als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre 0,7 i 83,8 g kg<sup>-1</sup> resultant uns valors mitjans de 25,7 g kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 16,8 g kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 24,4 g kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 34,6 g kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 41,7 g kg<sup>-1</sup> i la del 95 i 98% dels casos 46,5 i 53,3 g kg<sup>-1</sup>, respectivament.

La població presenta només un 0,6% de valors discordants de Fe, és a dir, amb concentracions superiors a 61,3 g kg<sup>-1</sup> (Figura 5.7). Aquests corresponen a tres perfils de Mallorca, el Ma277 a Valldemossa i el Ma221 i el Ma222 a Escorca, amb un valor de 83,8, 82,7 i 80,0 g kg<sup>-1</sup>, respectivament. Els tres sòls es troben sobre roques basàltiques (olivíniques) del *Keuper*, roques caracteritzades per un elevat contingut de Fe (Calvet, 1992; Sanz *et al.*, 2013).

## Potassi

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears, el K presenta una concentració mitjana d'11,9 g kg<sup>-1</sup>, amb un rang entre 0,4 i 30,4 g kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 8,1 g kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 11,5 g kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 15,6 g kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 18,5 g kg<sup>-1</sup> i la del 95 i 98% dels casos 20,4 i 24,4 g kg<sup>-1</sup>, respectivament.

La població presenta només un 0,6% de valors discordants (sòls amb concentracions de K superiors a 26,9 g kg<sup>-1</sup>) (Figura 5.7). Aquests corresponen a dos perfils de Menorca, el Me030 (sobre materials del *Buntsandstein*) i el Me033 (sobre turbidites del carbonífer), i a un perfil de Mallorca a Sencelles, el Ma092 (paleosòl vermell del quaternari), amb uns valors de K de 30,4, 29,9 i 27,7 g kg<sup>-1</sup>, respectivament.

## Sodi

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears el sòl té un contingut mitjà de Na de 764,5 mg kg<sup>-1</sup>, amb un mínim de 193,6 i un màxim de 23895,8 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 473,1 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 638,0 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 830,3 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 1108,8 mg kg<sup>-1</sup> i la del 95 i 98% dels casos 1464,5 i 1808,0 mg kg<sup>-1</sup>, respectivament.

La població presenta un 6,3% de valors discordants (concentracions de Na superiors a 1366,0 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 5.7). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.14, els quals es troben prop de la costa, d'aquí la seva salinització.

**Taula 5.14:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Na ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Perfil	Na	Municipi	Illa	Perfil	Na	Municipi	Illa
Ma282	23895	Campos	Mallorca	Ei039	1570,2	Santa Eulàlia	Eivissa
Ei007	4488,2	Sant Josep T.	Eivissa	Fo16	1540,1	Formentera	Formentera
Me031	3997,8	Es Mercadal	Menorca	Ma157	1527,4	Campos	Mallorca
Ma284	3885,6	Palma	Mallorca	Ma235	1523,5	Campos	Mallorca
Ma283	2911,0	Palma	Mallorca	Ma238	1513,5	Campos	Mallorca
Ma228	2643,1	Sa Pobla	Mallorca	Ma232	1513,0	Campos	Mallorca
Ma231	2260,1	Campos	Mallorca	Me007	1493,0	Alaior	Menorca
Me036	2043,8	Ferrerries	Menorca	Fo02	1483,0	Formentera	Formentera
Me030	1893,8	Es Mercadal	Menorca	Ma234	1477,8	Campos	Mallorca
Ma239	1814,8	Campos	Mallorca	Me009	1451,1	Ciutadella	Menorca
Ma233	1780,8	Campos	Mallorca	Ei008	1428,5	Sant Josep T.	Eivissa
Ei009	1766,9	Sant Josep T.	Eivissa	Me035	1411,6	Ferrerries	Menorca
Me029	1764,3	Es Mercadal	Menorca	Ei023	1401,3	Sant Joan de L.	Eivissa
Ma237	1709,1	Campos	Mallorca	Fo01	1394,0	Formentera	Formentera
Ma230	1703,1	Campos	Mallorca	Me025	1386,9	Es Mercadal	Menorca
Me033	1570,8	Es Mercadal	Menorca				

### Fòsfor

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears, el P presenta una concentració mitjana de  $720,3 \text{ mg kg}^{-1}$ , amb un rang entre  $74,1$  i  $3884,2 \text{ mg kg}^{-1}$  (Taula 5.12).

**Taula 5.15:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel P ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Perfil	P	Municipi	Illa	Perfil	P	Municipi	Illa
Ma184	3884,2	Andratx	Mallorca	Ma555	1809,5	Sa Pobla	Mallorca
Ma541	2856,2	Sa Pobla	Mallorca	Ma594	1756,2	Manacor	Mallorca
OBMa100	2588,5	Sa Pobla	Mallorca	Ma221	1755,2	Escorca	Mallorca
Ma558	2527,9	Sa Pobla	Mallorca	Ma022	1736,8	Porreres	Mallorca
Ma540	2378,7	Sa Pobla	Mallorca	Me011	1727,8	Sant Lluís	Menorca
OBMa102	2316,2	Sa Pobla	Mallorca	Ma277	1690,1	Valldemossa	Mallorca
Ma525	2217,1	Sóller	Mallorca	Ma521	1670,3	Sencelles	Mallorca
Ma526	2194,6	Sóller	Mallorca	Me003	1645,9	Alaior	Menorca
Ma554	2119,9	Inca	Mallorca	Ma597	1634,8	Campos	Mallorca
Ma565	2107,9	Manacor	Mallorca	Ma283	1620,7	Palma	Mallorca
Me038	2082,7	Ferrerries	Menorca	Ma002	1580,7	Porreres	Mallorca
Ma557	2081,0	Sa Pobla	Mallorca	Ma128	1560,3	Capdepera	Mallorca
Ma522	2071,0	Sencelles	Mallorca	OBMa073	1553,3	Sa Pobla	Mallorca
OBMa103	1987,1	Sa Pobla	Mallorca	Ma595	1513,6	Manacor	Mallorca
Ma065	1981,8	Montuïri	Mallorca	Me040	1484,5	Alaior	Menorca
OBMa080	1939,2	Petra	Mallorca	OBMa082	1420,5	Valldemossa	Mallorca
Ma559	1938,4	Sa Pobla	Mallorca	Ma107	1412,5	Palma	Mallorca
OBMa083	1913,1	Valldemossa	Mallorca	Me017	1397,0	Es Mercadal	Menorca
Ma517	1823,4	Montuïri	Mallorca				

La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 455,8 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 597,4 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 826,6 g kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 1186,1 mg kg<sup>-1</sup>, la del 95% 1680,2 mg kg<sup>-1</sup> i la del 98% dels casos 2102,9 mg kg<sup>-1</sup>.

Tenint en compte el diagrama de caixes (Figura 5.7), hi ha un 7,3% de valors discordants (sòls amb concentracions de P superiors a 1382,9 mg kg<sup>-1</sup>). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.15. Els continguts més elevats de P corresponen a sòls desenvolupats sobre roques volcàniques del *Keuper* i a sòls de diferent naturalesa amb una fertilització important.

### Arsènic

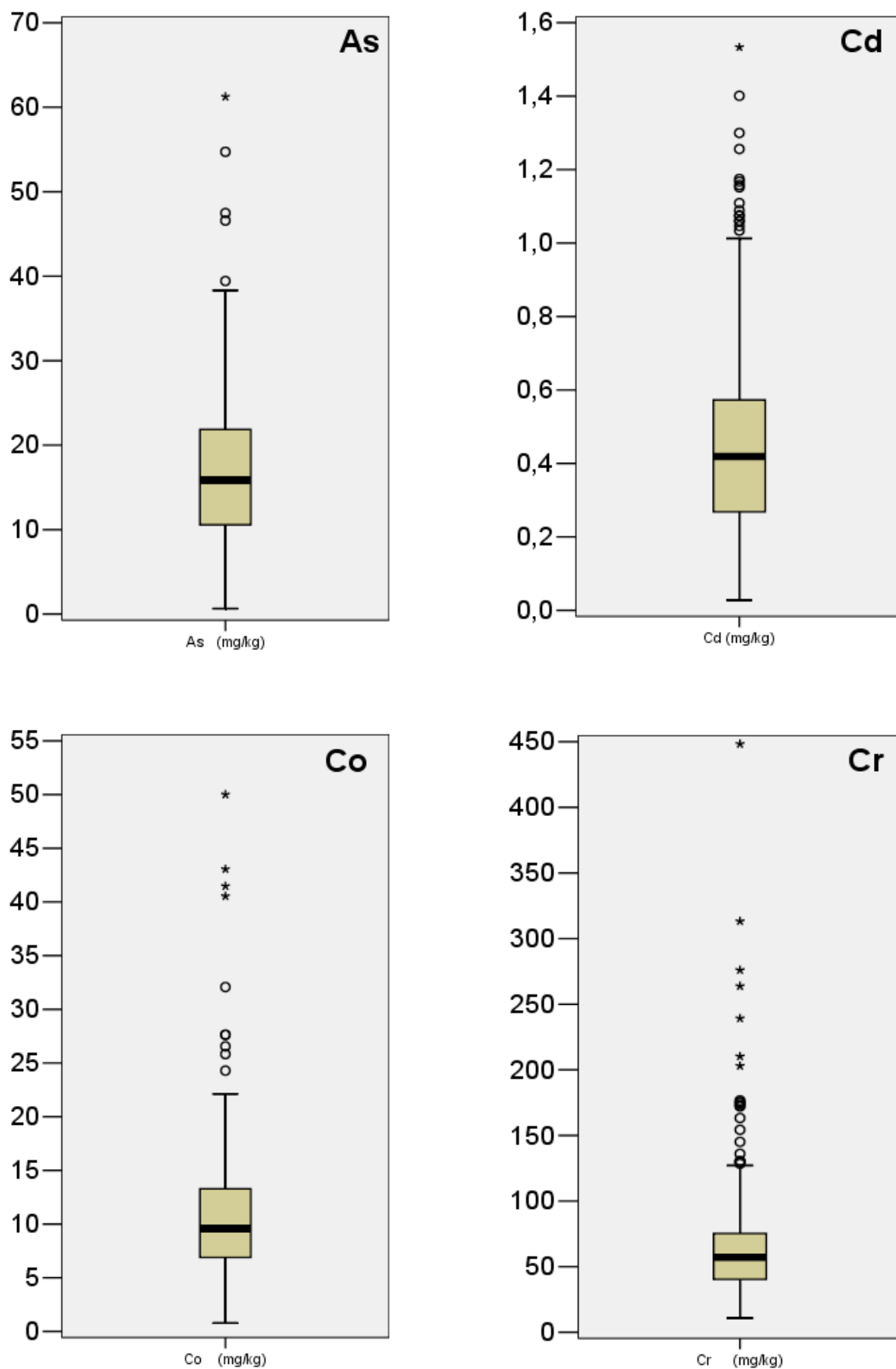
Les concentracions d'As als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre 0,6 i 61,3 mg kg<sup>-1</sup> resultant uns valors mitjans de 16,5 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima d'As que presenta el 25% dels casos (p25) és de 10,6 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 15,8 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 21,9 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 26,1 mg kg<sup>-1</sup> i la del 95 i 98% dels casos 28,3 i 30,9 mg kg<sup>-1</sup>, respectivament.

Tenint en compte que es consideren valors atípics les mostres que superin el valor de 38,8 mg d'As kg<sup>-1</sup>, un 1,0% dels valors analitzats es consideren atípics, els quals es poden observar a la Figura 5.8. Aquests valors corresponen als cinc perfils representats a la Taula 5.16. El perfil que presenta els valors més alts (Ma165) podria haver presentat contaminació antròpica, ja que prop de la zona de mostratge hi havia restes de ceràmica antiga. Així i tot, totes les mostres discordants corresponen a sòls descarbonatats amb un alt contingut d'argiles.

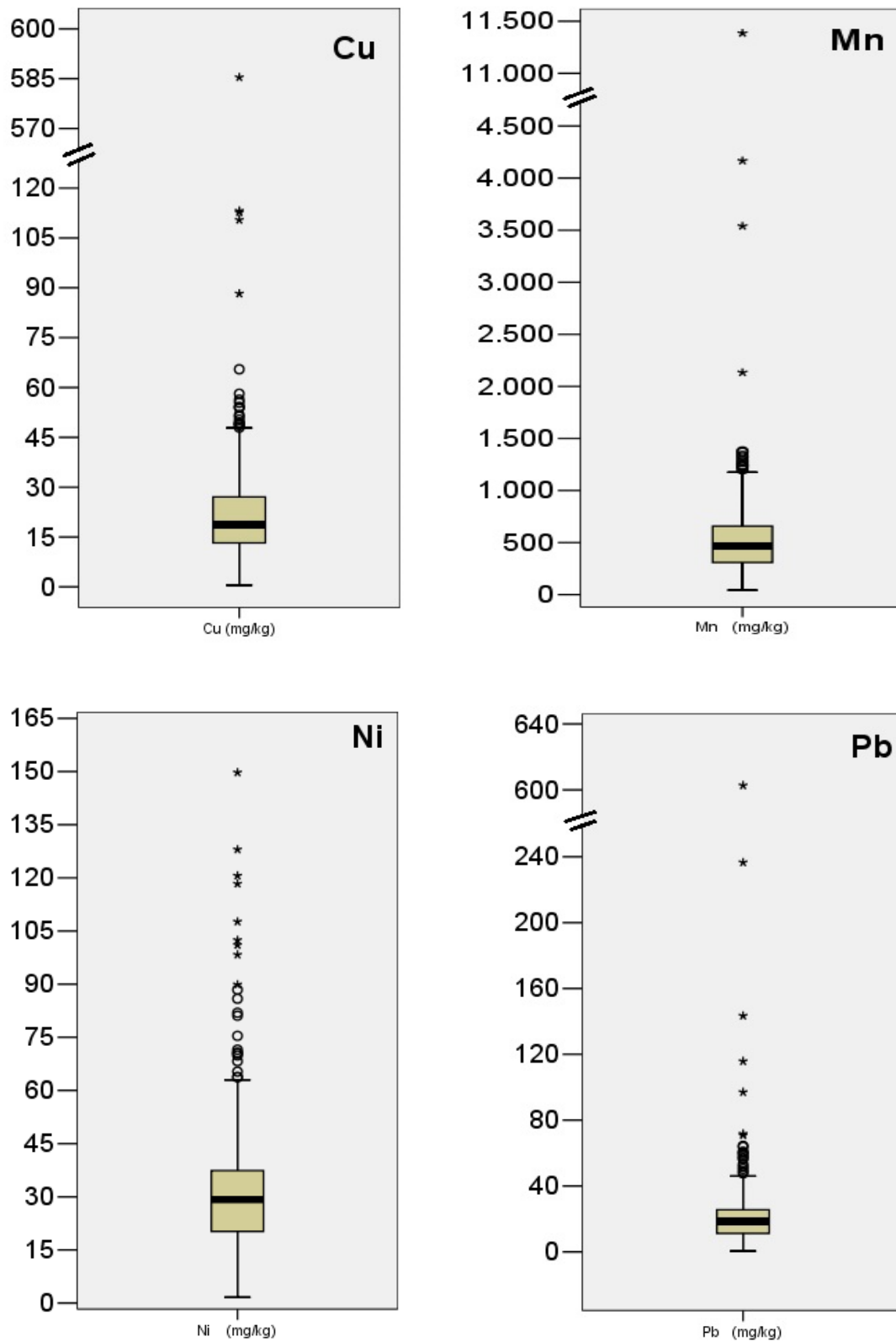
**Taula 5.16:** Detalls dels perfils amb valors discordants per l'As (mg kg<sup>-1</sup>).

Perfil	As	Municipi	Illa
Ma165	61,3	Pollença	Mallorca
Ei019	54,7	Santa Eulàlia	Eivissa
Ma178	47,5	Andratx	Mallorca
Ma166	46,6	Pollença	Mallorca
Ei030	39,4	Santa Eulàlia	Eivissa

Els continguts mitjans d'As obtinguts als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears es troben dins els rang de valors normals a nivell mundial (1-40 mg kg<sup>-1</sup>; Onishi, 1969; Boyle i Jonasson, 1973; Berrow i Reaves, 1984; Tanaka, 1988; Mandal i Suzuki, 2002).

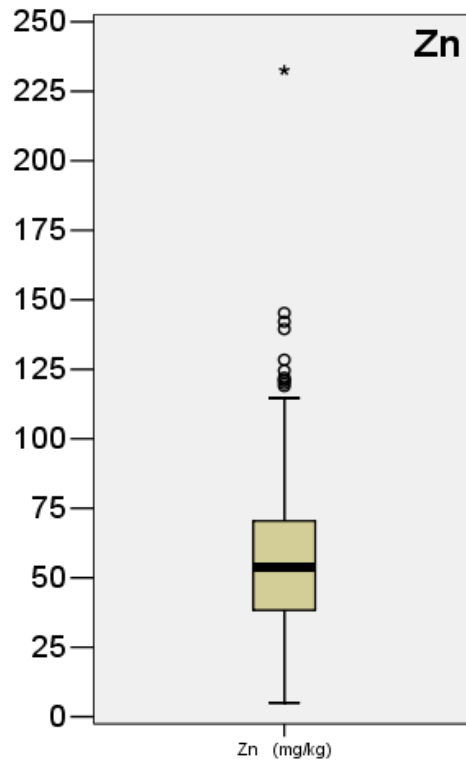


**Figura 5.8:** Diagrames de caixa pels continguts totals d'elements traça als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. En cercles es representen els valors atípics (superen 1,5 cops el rang interquartílic) i en estrelles els valors atípics extrems (superen en 3 cops el rang interquartílic).



**Figura 5.8 (cont.):** Diagrames de caixa pels continguts totals d'elements traça als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. En cercles es representen els valors atípics (superen 1,5 cops el rang interquartílic) i en estrelles els valors atípics extrems (superen en 3 cops el rang interquartílic).





**Figura 5.8 (cont.):** Diagrames de caixa pels continguts totals d'elements traça als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears. En cercles es representen els valors atípics (superen 1,5 cops el rang interquartílic) i en estrelles els valors atípics extrems (superen en 3 cops el rang interquartílic).

Amb la finalitat de contrastar els continguts totals d'elements traça analitzats en aquest estudi amb els nivells d'altres sòls, s'ha realitzat un estudi comparatiu amb diferents treballs de la regió mediterrània. Tenint en compte les diferències en l'àrea d'estudi i les metodologies utilitzades aquesta comparació només es pot considerar una aproximació, però situa els resultats del nostre estudi en un context general. Alguns dels treballs es basen en l'estudi de la contaminació de sòls, tant d'àrees urbanes com agrícoles. En aquest cas s'han escollit els sòls control de l'estudi, els quals no es trobaven contaminats. Sempre que s'ha pogut s'han comparat els valors de les medianes, ja que és un estadístic més robust. En el cas que l'estudi consultat no presentàs la mediana s'ha agafat la mitjana per realitzar la comparació de les dades. A la Taula 5.17 es representen els valors trobats a la bibliografia consultada. Aquesta taula es troba dividida en tres blocs. El primer bloc conté continguts d'elements traça de sòls de l'àmbit mediterrani espanyol, en el segon es mostren continguts en sòls d'altres regions mediterrànies i en el tercer es mostren continguts màxims legisats.

Comparant les dades del nostre estudi amb els estudis dels sòls de la franja mediterrània de la Península Ibèrica, les concentracions d'As als horitzons superficials

**Taula 5.17:** Elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) als horitzons superficials de diferents zones de l'àrea mediterrània.

Lloc	Extractant	Digestió	Prof. (cm)	n	As	Cd		Co		Cr		Cu		Mn		Ni		Pb		Zn		
						M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M
Alacant <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	54	-	0,34	0,20	7,1	1,7	26,5	5,9	22,5	8,9	295	61	20,9	5,1	22,8	16,1	52,8	14,9	
Alacant <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	54	-	0,26	-	7,2	-	26,4	-	21,0	-	309	-	21,1	-	19,2	-	55,3	-	
Almeria <sup>2</sup>	HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HF	N.E.	0-20	106	28	0,2	0,9	13,7	6,2	66,0	28,0	23,5	18,9	-	-	32,6	15,7	89,9	303	135,7	445,6	
Almeria <sup>2</sup>	HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HF	N.E.	0-20	106	20	-	0,0	-	13,0	-	61,5	-	21,2	-	-	28,8	-	31,2	-	69,6	-	
Almeria <sup>2</sup>	HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HF	N.E.	20-40	106	22	18	0,1	0,3	13,8	7,1	65,7	26,3	25,1	37,6	-	32,8	16,9	42,9	116	91,1	186,3	
Almeria <sup>2</sup>	HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HF	N.E.	20-40	106	18	-	0,0	-	12,0	-	63,5	-	18,4	-	-	28,6	-	26,2	-	67,0	-	
Aragó <sup>3</sup>	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Micro	0-40/50	133	12	10,9	0,75	0,87	7,0	4,9	21,0	12,4	10,3	8,3	320,7	224,0	19,3	18,6	8,3	13,6	55,6	56,3
Aragó <sup>3</sup>	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Micro	0-40/50	133	11,5	-	0,46	-	5,9	-	19,2	-	8,4	-	284,0	-	-	17,4	5,9	-	48,2	-
Barcelona (Província) <sup>4</sup>	AR	N.E.	0-20	316	-	-	-	-	-	-	24,2	16,3	29,4	75,1	-	21,0	14,2	-	-	-	-	-
Cartagena (Murcia) <sup>5</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF	Micro	0-30	103	-	-	0,26	0,16	7,5	3,3	46,2	23,8	19,3	12,4	318,7	175,4	21,3	10,5	10,8	19,9	53,1	28,6
Cartagena (Murcia) <sup>5</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF	Micro	0-30	103	-	-	0,22	-	7,2	-	41,9	-	15,1	-	276,8	-	18,2	-	4,3	-	47,4	-
Castelló <sup>6</sup>	AR	Micro	0-20	77	-	-	0,33	0,17	7,7	2,0	33,3	21,1	36,6	11,9	385	98	19,3	5,0	55,8	140,5	78,5	32,9
Castelló <sup>6</sup>	AR	Micro	0-20	77	-	-	0,27	-	7,5	-	29,8	-	35,8	-	379	-	19,3	-	27,0	-	75,3	-

\*: Valors que es troben per davall el límit de detecció i se'n va fer una estimació;  $\mu$ : Mitjana; CV: coeficient de variació (%); FRX: Fluorescència de rajos X; M: mitjana o mediana, segons el cas; DAM: Desviació absoluta de la mediana; Me: Mediana; Micro: microones; N.E.: no especificat; nd: sense els valors discordants; Var: variació (si no es diu el contrari és la desviació estàndard).

- 1: Micó *et al.*, 2007; 2: Sierra *et al.*, 2007; 3: Navas i Machin, 2002; 4: Bech *et al.*, 2008; 5: Hernández *et al.*, 2005; 6: Peris, 2006; 7: Jiménez *et al.*, 2010; 8: Martínez, 2008; 9: Rodríguez *et al.*, 2006; 10: Nanos i Rodríguez, 2012; 11: Rodríguez *et al.*, 2009; 12: Roca-Pérez *et al.*, 2010; 13: Díez, 2006; 14: Tume *et al.*, 2011; 15: Tume *et al.*, 2006; 16: Bech *et al.*, 2005; 17: Maas *et al.*, 2010; 18: Redon *et al.*, 2001; 19: Facchinelli *et al.*, 2001; 20: Biasioli *et al.*, 2012; 21: Pinamonti *et al.*, 1997; 22: Bini *et al.*, 2011.

**Taula 5.17 (cont):** Elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) als horitzons superficials de diferents zones de l'àrea mediterrània.

Lloc	Extractant	Digestió (cm)	Prof. (cm)	n	As		Cd		Co		Cr		Cu		Mn		Ni		Pb		Zn		
					M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M
Castella-la Manxa <sup>7</sup>	-	FRX	Hor. A	24	8,15	-	3,95*	-	8,13*	-	67,6	-	13,0	-	-	-	-	25,8	-	27,6	-	45,8	-
Castella-la Manxa <sup>7</sup>	-	FRX	Hor. B-C	24	9,37	-	4,01*	-	8,58*	-	78,5	-	13,0	-	-	-	-	25,5	-	22,3	-	40,7	-
Catalunya <sup>8</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF	Micro	0-25	201	12,1	10,7	0,27	0,26	10,7	5,86	27,7	24,4	18,4	15,5	-	-	-	21,3	13,1	22,1	12,3	52,7	28,9
Catalunya <sup>8</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF	Micro	0-25	201	9,86	-	0,23	-	10,2	-	18,6	-	14,7	-	-	-	-	19,1	-	19,5	-	50,8	-
Conca de l'Ebre <sup>9</sup>	AR	Micro	0-25	624	-	-	0,41	0,16	-	20,3	13,2	17,3	15,0	-	-	-	-	20,5	22,7	17,5	10,4	57,5	24,2
Conca de l'Ebre <sup>9</sup>	AR	Micro	0-25	624	-	-	0,40	-	-	18,0	-	13,0	-	-	-	-	-	18,5	-	15,0	-	55,0	-
Conca del riu Duerro <sup>10</sup>	AR	Micro	0-25	729	-	-	0,16	0,14	-	20,5	14,9	11,0	7,84	-	-	-	-	15,1	10,0	14,1	6,8	42,4	23,0
Conca del riu Duerro <sup>10</sup>	AR	Micro	0-25	729	-	-	0,10	-	-	18	-	10	-	-	-	-	-	13	-	13	-	38	-
Espanya <sup>11</sup> - Sòls pH>7	AR	Micro	0-25	2914	-	-	0,26	0,20	-	26,9	20,6	19,9	23,8	-	-	-	-	20,4	16,4	18,9	19,0	53,5	35,1
Espanya <sup>11</sup> - Sòls pH>7	AR	Micro	0-25	2914	-	-	0,2	-	-	22,0	-	15	-	-	-	-	-	17,0	-	15,0	-	47,0	-
Espanya <sup>12</sup> - Sòls agrícoles	HNO <sub>3</sub> -HF-HCl	Micro	0-20	32	<1	-	0,88	46	11	21	53	23	65	93	599	29	29	30	87	66	175	48	
Espanya <sup>12</sup> - Sòls naturals	HNO <sub>3</sub> -HF-HCl	Micro	0-20	32	<1	-	0,36	27	8	68	42	73	12	54	456	86	26	40	31	91	56	70	
Granada (Província) <sup>13</sup>	HNO <sub>3</sub> +HF+HCl	Reflux	0-20	93	15,3	-	0,25	-	11,2	-	59,4	-	19,6	-	-	-	-	27,3	-	35,3	-	61,7	-
Granada (Província) <sup>13</sup>	HNO <sub>3</sub> +HF+HCl	Reflux	20-40	93	15,8	-	0,17	-	10,7	-	58,0	-	19,2	-	-	-	-	26,8	-	33,4	-	57,2	-
Manresa <sup>14</sup>	AR	Reflux	0-10	27	-	-	0,35	0,1	-	24,6	6,9	24	11,8	460	180	22,8	7,5	23,3	11,7	76	27,9	-	
Manresa <sup>14</sup>	AR	Reflux	0-10	27	-	-	0,32	0,1	-	25	5,1	20,3	6,6	463	146	23,6	6	19,7	3,8	72,2	21,5	-	
St Climent <sup>15</sup>	AR	Reflux	0-20	22	-	-	-	-	-	51,1	65,8	37,7	26,0	-	-	-	-	49,9	51,7	51,5	34,5	84,5	63,2
St Climent <sup>15</sup>	AR	Reflux	0-20	22	-	-	-	-	-	38,1	-	26,9	-	-	-	-	-	36,2	-	46,9	-	69,1	-
Torrelles <sup>16</sup>	AR	Reflux	0-20	51	-	-	-	-	-	45,4	57,0	28,1	21,5	-	-	-	-	36,1	39,4	59,6	127,6	92,8	60,8
Torrelles <sup>16</sup>	AR	Reflux	0-20	51	-	-	-	-	-	29,2	-	22,4	-	-	-	-	-	27,0	-	34,2	-	78,1	-

\*: Valors que es trobaven per davall el límit de detecció i se'n va fer una estimació;  $\mu$ : Mitjana; CV: coeficient de variació (%); FRX: Fluorescència de rajos X; M: mitjana o mediana, segons el cas; DAM: Desviació absoluta de la mediana; Me: Mediana; Micro: microones; N.E.: no especificat; nd: sense els valors discordants; Var: variació (si no es diu el contrari és la desviació estàndard).

- 1: Micó *et al.*, 2007; 2: Sierra *et al.*, 2007; 3: Navas i Machin, 2002; 4: Bech *et al.*, 2008; 5: Hernández *et al.*, 2005; 6: Peris, 2006; 7: Jiménez *et al.*, 2010; 8: Martínez, 2008; 9: Rodríguez *et al.*, 2006; 10: Nanos i Rodríguez, 2012; 11: Rodríguez *et al.*, 2009; 12: Roca-Pérez *et al.*, 2010; 13: Díez, 2006; 14: Tume *et al.*, 2011; 15: Tume *et al.*, 2006; 16: Bech *et al.*, 2005; 17: Maas *et al.*, 2010; 18: Redon *et al.*, 2013; 19: Facchinelli *et al.*, 2001; 20: Biasioli *et al.*, 2012; 21: Pinamonti *et al.*, 1997; 22: Bini *et al.*, 2011.

**Taula 5.17 (cont):** Elements traça ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) als horitzons superficials de diferents zones de l'àrea mediterrània.

Lloc	Extractant	Digestió (cm)	Prof.	n	As		Cd		Co		Cr		Cu		Mn		Ni		Pb		Zn	
					M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var
Annaba (Algeria) <sup>17</sup>	HNO <sub>3</sub>	Micro	5-20	101	-	0,44	1,4	-	-	30,9	14,9	39,0	35,9	355	167	-	-	53,1	85,2	67,5	42,6	
Annaba (Algeria) <sup>17</sup>	HNO <sub>3</sub>	Micro	5-20	101	-	0,3	-	-	-	28,3	-	23,8	-	405,9	-	-	-	42,3	-	64,7	-	
Midi-Pyrénées - Sòls calcaris <sup>18</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Reflux	0-30	85	-	0,25	0,14	14,0	4,6	66,2	16,4	23,3	6,1	-	-	34,8	11,7	28,4	8,5	92,0	23,8	
Regió mediterrània europea <sup>19</sup>	AR	N.E.	0-30/40	50	-	-	-	19	5,7	46,2	30,8	58,3	69,4	-	-	83,2	50,96	16,1	9,7	62,7	17,7	
Regió mediterrània europea <sup>19</sup>	AR	N.E.	Fons	48	-	-	-	17,6	4,8	46,5	31,3	43,8	57,1	-	-	93,6	57,57	2,2	2,3	60,8	24,8	
Torino (NW Italia) <sup>20</sup> - Sòls agrícoles	AR	Reflux	Superf.	17	8,0	4,6	-	17	6	192	141	30	12	-	-	107	78	33	13	65	19	
Torino (NW Italia) <sup>20</sup> - Sòls agrícoles	AR	Reflux	Superf.	17	6,9	-	-	15	-	135	-	29	-	-	-	80	-	29	-	62	-	
Torino (NW Italia) <sup>20</sup> - Sòls agrícoles	AR	Reflux	Fons	17	7,9	5,3	-	17	6	186	118	28	12	-	-	107	76	29	11	66	17	
Torino (NW Italia) <sup>20</sup> - Sòls agrícoles	AR	Reflux	Fons	17	6,2	-	-	18	-	140	-	27	-	-	-	84	-	27	-	63	-	
Torino (NW Italia) <sup>20</sup> - Sòls naturals	AR	Reflux	Superf.	29	9,3	7,3	-	21	19	224	300	27	14	-	-	159	284	37	15	72	22	
Torino (NW Italia) <sup>20</sup> - Sòls naturals	AR	Reflux	Superf.	29	7,0	-	-	16	-	94	-	28	-	-	-	69	-	35	-	72	-	
Torino (NW Italia) <sup>20</sup> - Sòls naturals	AR	Reflux	Fons	29	8,8	6,7	-	23	22	257	373	25	15	-	-	165	304	29	12	68	24	
Torino (NW Italia) <sup>20</sup> - Sòls naturals	AR	Reflux	Fons	29	6,4	-	-	15	-	100	-	25	-	-	-	65	-	28	-	65	-	
Trento (Província) <sup>21</sup> - Entisols	AR	Reflux	0-30	14	-	-	<3	-	-	36	-	39,3	-	-	-	21,6	-	59,7	-	103	-	
Trento (Província) <sup>22</sup> - Sòls calcaris	AR	Micro	Hor. A	18	-	-	1,5	-	-	52,2	-	15,2	-	700	-	27,5	-	58,9	-	101	-	
Trento (Província) <sup>22</sup> - Sòls calcaris	AR	Micro	Hor. B	18	-	-	0,8	-	-	36,7	-	5,0	-	400	-	20,1	-	21,1	-	62,5	-	
RD1310/1990					-	-	3	-	-	150	-	210	-	-	-	112	-	300	-	450	-	

\* : Valors que es troben per davall el límit de detecció i se'n va fer una estimació;  $\mu$ : Mitjana; CV: coeficient de variació (%); FRX: Fluorescència de rajos X; M: mitjana o mediana, segons el cas; DAM: Desviació absoluta de la mediana; Me: Mediana; Micro: microones; N.E.: no especificat; nd: sense els valors discordants; Var: variació (si no es diu el contrari és la desviació estàndard).

1: Micó *et al.*, 2007; 2: Sierra *et al.*, 2007; 3: Navas i Machin, 2002; 4: Bech *et al.*, 2008; 5: Hernández *et al.*, 2005; 6: Peris, 2006; 7: Jiménez *et al.*, 2010; 8: Martínez, 2008; 9: Rodríguez *et al.*, 2006; 10: Nanos i Rodríguez, 2012; 11: Rodríguez *et al.*, 2009; 12: Roca-Pérez *et al.*, 2010; 13: Díez, 2006; 14: Tume *et al.*, 2011; 15: Tume *et al.*, 2006; 16: Bech *et al.*, 2005; 17: Maas *et al.*, 2010; 18: Redon *et al.*, 2001; 19: Facchinelli *et al.*, 2001; 20: Biasioli *et al.*, 2012; 21: Pinamonti *et al.*, 1997; 22: Bini *et al.*, 2011.

dels sòls de les Illes Balears són semblants als trobats per Díez (2006) a Granada i un 20% més baixos que els trobats per Sierra *et al.* (2007) a Almeria. Els valors medians d'As trobats a les Illes Balears són més alts que a la resta d'estudis consultats: un 40% més alts que a Aragó (Navas i Machin, 2002), un 60% més que a Catalunya (Martínez, 2008), un 95% més que a Castella- la Manxa (Jiménez *et al.*, 2010) i un 1500% més que a sòls agrícoles i naturals de l'est d'Espanya (Roca-Pérez *et al.*, 2010). Respecte sòls d'altres zones del Mediterrani, només es presenten valors d'As pels sòls de Torí (Biasioli *et al.*, 2012), i els sòls de les Illes Balears presenten valors d'As un 130% majors.

### Cadmi

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears, el Cd presenta una concentració mitjana de 0,44 mg kg<sup>-1</sup>, amb un rang entre 0,03 i 1,53 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 0,27 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 0,42 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 0,57 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 0,76 mg kg<sup>-1</sup>, la del 95% 0,87 mg kg<sup>-1</sup> i la del 98% dels casos ho delimita 1,09 mg kg<sup>-1</sup>.

Tenint en compte el diagrama de caixes (Figura 5.8), un 3,14% dels sòls analitzats es consideren atípics (sòls amb valors de Cd superiors a 1,03 mg kg<sup>-1</sup>). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.18. La gran majoria d'aquests perfils corresponen a terres vermelles i, per tant, presenten alt contingut en argiles, fet que produeix una major retenció d'elements traça.

**Taula 5.18:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Cd (mg kg<sup>-1</sup>).

Perfil	Cd	Municipi	Illa	Perfil	Cd	Municipi	Illa
Ma165	1,53	Pollença	Mallorca	Me019	1,11	Es Mercadal	Menorca
Me009	1,40	Ciutadella	Menorca	Ma591	1,09	Búger	Mallorca
Ei019	1,30	Santa Eulàlia	Eivissa	Ma019	1,08	Porreres	Mallorca
Me004	1,26	Maó	Menorca	Ma267	1,07	Campos	Mallorca
Ma178	1,17	Andratx	Mallorca	Me044	1,06	Ciutadella	Menorca
Ma010	1,17	Selva	Mallorca	OBMa103	1,06	Sa Pobla	Mallorca
OBMa100	1,16	Sa Pobla	Mallorca	Ma555	1,05	Sa Pobla	Mallorca
Ma166	1,15	Pollença	Mallorca	Me007	1,03	Alaior	Menorca

Les concentracions mitjanes de Cd obtingudes als sòls de les Illes Balears es troben dins el rang de concentració que Page i Bingham (1973) suggereixen per sòls derivats de roques sedimentàries (0,3-11 mg kg<sup>-1</sup>) i també dins el rang de nivells de fons establert per Kabata-Pendias i Pendias (1992) després d'una revisió bibliogràfica (rang entre 0,06 i 1,1 mg kg<sup>-1</sup>, amb una mitjana mundial estimada de 0,53 mg kg<sup>-1</sup>).

Els continguts de Cd de tots els perfils són inferiors a les concentració màxima proposada pel Reial Decret 1310/1990 (3 mg kg<sup>-1</sup>) i es troben dins el rang entre 0,1 i 2,0 mg kg<sup>-1</sup>, que correspon a àrees sense una elevada contaminació antròpica (McLaughlin *et al.*, 1999a).

Com es pot veure a la Taula 5.17, les concentracions de Cd dels sòls de les Illes Balears són semblants a les dels sòls d'Aragó (Navas i Machín 2002) i Conca de l'Ebre (Rodríguez *et al.*, 2006) i més baixes que les trobades a Castella- la Manxa (90%; Jiménez *et al.*, 2010) i sòls agrícoles de l'est d'Espanya (50%; Roca-Pérez *et al.*, 2010). Respecte els sòls d'altres zones de la ribera mediterrània, els sòls de les Illes Balears presenten valors més baixos que els de Trento (70%; Bini *et al.*, 2011) i més alts que els d'Annaba (40%; Maas *et al.*, 2010) i Midi-Pyrénées (70%; Redon *et al.*, 2013).

### Cobalt

Els valors de Co als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre 0,8 i 50,0 mg kg<sup>-1</sup> resultant uns valors mitjans de 10,4 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 6,9 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 9,6 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 13,3 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% i 95% dels casos (p90 i p95) és 16,6 i 19,2 mg kg<sup>-1</sup>, respectivament, i la del 98% dels casos 23,9 mg kg<sup>-1</sup>.

La població presenta un 2,0% de valors discordants (sòls amb valors de Co superiors a 23,0 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 5.8). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.19.

**Taula 5.19:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Co (mg kg<sup>-1</sup>).

Perfil	Co	Municipi	Illa	Perfil	Co	Municipi	Illa
Me030	50,0	Es Mercadal	Menorca	Ma219	27,6	Escorca	Mallorca
Ma222	43,1	Escorca	Mallorca	Ma224	27,6	Pollença	Mallorca
Ma277	41,5	Valldemossa	Mallorca	Ma179	26,6	Andratx	Mallorca
Ma221	40,5	Escorca	Mallorca	Me032	25,8	Es Mercadal	Menorca
Ma526	32,1	Sóller	Mallorca	Ma586	24,3	Pollença	Mallorca

Els nivells mitjans de Co dels sòls de les Illes Balears es troben dins el rang de valors que es consideren normals a nivell mundial (entre 3 i 15 mg Co kg<sup>-1</sup>, amb un valor mitjà de 8 mg kg<sup>-1</sup>) segons Kabata-Pendias i Pendias (1992). A més, es pot considerar que els sòls de la comunitat no són deficients en Co, doncs Bradford *et al.* (1967 citat a White i Zasoski, 1999) consideren que un sòl és deficient si presenta concentracions menors de 4-5 mg Co kg<sup>-1</sup>.

Comparant les dades del nostre estudi amb els estudis dels sòls de la franja mediterrània de la Península Ibèrica (Taula 5.17), les concentracions medianes de Co als sòls de les Illes Balears són un 25% més baixes que els trobades a Almeria (Sierra *et al.*, 2007), i semblants a les de Catalunya (Martínez, 2008), província de Granada (Díez, 2006) i sòls agrícoles de l'est d'Espanya (Roca-Pérez *et al.*, 2010). Respecte sòls d'altres zones del Mediterrani, els sòls de les Illes Balears tenen una concentració més baixa que els sòls de la regió mediterrània europea (50%; Facchinelli *et al.*, 2001), sòls naturals i agrícoles de Torí (40%; Biasioli *et al.*, 2012) i Midi-Pyrénées (30%; Redon *et al.*, 2013).

### Crom

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears, el Cr presenta una concentració mitjana de 62,8 mg kg<sup>-1</sup>, amb un rang entre 10,7 i 448,3 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 40,3 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 57,3 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 75,4 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% (p90) és 96,9 mg kg<sup>-1</sup>, la del 95% dels casos és 116,6 mg kg<sup>-1</sup> i la del 98% dels casos 174,2 mg kg<sup>-1</sup>.

La població presenta un 3,9% de valors discordants (sòls amb concentracions de Cr superiors a 128,0 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 5.8). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.20.

**Taula 5.20:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Cr (mg kg<sup>-1</sup>).

Perfil	Cr	Municipi	Illa	Perfil	Cr	Municipi	Illa
Ma529	448,3	Santa Eugènia	Mallorca	Fo014	172,9	Formentera	Formentera
Ma217	313,2	Son Servera	Mallorca	Ma528	172,1	Santa Eugènia	Mallorca
Me046	276,0	Ciutadella	Menorca	Ma526	163,3	Sóller	Mallorca
Me041	263,8	Migjorn gran	Menorca	Ma222	154,3	Escorca	Mallorca
Me047	239,2	Maó	Menorca	Ma220	145,1	Escorca	Mallorca
Me042	210,2	Ciutadella	Menorca	Ma221	136,0	Escorca	Mallorca
Me038	203,0	Ferrerries	Menorca	Ma216	130,4	Artà	Mallorca
Me049	176,7	Ciutadella	Menorca	Ma208	130,3	Sant Joan	Mallorca
Ma277	175,5	Valldemossa	Mallorca	Ma081	129,8	Manacor	Mallorca
Ma167	174,5	Valldemossa	Mallorca	Me048	128,5	Alaior	Menorca

La concentració de Cr als sòls de les Illes Balears es troba dins el rang mundial de concentració a sòls no contaminats (20-80 mg Cr kg<sup>-1</sup>, amb una mitjana de 40 mg kg<sup>-1</sup>). S'observa que el rang de variació en la concentració de Cr als sòls estudiats és gran, ara bé, Adriano (2001) ja afirma que les concentracions de Cr al sòl poden variar molt en funció del material original del qual procedeix el sòl; per exemple, els sòls desenvolupats sobre serpentines presenten rangs de 100-7000 (McGrath, 1995). En aquest sentit, l'estudi de Kelepertzis *et al.* (2013) a la vall del Thiva (Grècia) a sòls

desenvolupats sobre roques ultramàfiques, revela uns valors de Cr que assoleixen una mediana de  $273 \text{ mg kg}^{-1}$  ( $n=100$ ).

Un 2,75% dels sòls estudiats superen la concentració màxima proposada pel Reial Decret 1310/1990 ( $150 \text{ mg kg}^{-1}$ ), però no es creu que siguin llocs contaminats sinó amb un contingut natural anormalment alt.

Comparant les dades del nostre estudi amb els estudis dels sòls de la franja mediterrània de la Península Ibèrica (Taula 5.17), les concentracions de Cr als sòls de les Illes Balears són semblants a les concentracions d'Almeria (Sierra *et al.*, 2007), Castell-la Manxa (Jiménez *et al.*, 2010), Granada (Díez, 2006) i sòls agrícoles de l'est d'Espanya (Roca-Pérez *et al.*, 2010). Respecte els llocs on les concentracions de les Illes Balears són superiors, cal destacar els sòls d'Alacant (Micó *et al.*, 2007), Manresa (Tume *et al.*, 2011) i província de Barcelona (Bech *et al.*, 2008), on els sòls de les Illes Balears presenten més d'un 100% més de concentració de Cr, i els sòls amb un pH major que 7 de l'estudi a nivell estatal (Rodríguez *et al.*, 2009), Aragó (Navas i Machin, 2002), Catalunya (Martínez, 2008), Conca de l'Ebre (Rodríguez *et al.*, 2006) i Conca del riu Duero (Nanos i Rodríguez, 2012), als quals els sòls de les Illes Balears superen al voltant d'un 200% més de Cr. Respecte sòls d'altres zones del Mediterrani, la concentració mediana de Cr als sòls de les Illes Balears és similar a la de Midi-Pyrénées (Redon *et al.*, 2013) i a la dels sòls calcaris de la província de Trento (Bini *et al.*, 2011), i superior a la dels entisòls de Trento (Pinamonti *et al.*, 1997), regió mediterrània europea (Facchinelli *et al.*, 2001) i Annaba (Biasioli *et al.*, 2012), suposant la concentració mediana de les Illes Balears sobre un 100% més. Els nivells dels sòls del nostre estudi són 80% més baixos que els de la vall del Thiva (Grècia; Kelepertzis *et al.*, 2013).

### Coure

Les concentracions de Cu als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre 0,6 i  $585,4 \text{ mg kg}^{-1}$  resultant uns valors mitjans de  $22,7 \text{ mg kg}^{-1}$  (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de  $13,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , la del 50% (mediana) és  $18,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , la del 75% dels casos (p75) és  $27,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , la del 90% dels casos (p90) és  $38,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , la del 95%  $45,2 \text{ mg kg}^{-1}$  i la del 98% dels casos  $54,2 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Tenint en compte que es consideren valors atípics les mostres que superin el valor de  $47,9 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ , un 4,1% dels valors analitzats es consideren atípics, els quals es poden observar a la Figura 5.8. Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.21. El perfil Me005 destaca per presentar valors molt elevats, amb  $585,4 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tot i això tot pareix indicar que els valors anormalment elevats d'aquesta mostra són naturals. Aquest valor es pot deure a la naturalesa del material sobre el qual es troba el sòl. Es tracta d'arenisques del *Keuper*, litologia sobre la que poden aparèixer



acumulacions de coure. Respecte la resta de mostres amb valors discordants, la major part corresponen a llocs amb vinyes o altres cultius on s'ha fet una aplicació continuada de sulfat de coure per la prevenció de malalties fúngiques.

**Taula 5.21:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

Perfil	Cu	Municipi	Illa	Perfil	Cu	Municipi	Illa
Me005	585,4	Maó	Menorca	Ma075	53,9	Manacor	Mallorca
Me040	113,1	Alaior	Menorca	Ei023	51,7	Sant Joan de L.	Eivissa
Ma562	112,7	Sa Pobla	Mallorca	Ma142	51,3	Manacor	Mallorca
Ma053	110,4	Palma	Mallorca	Ma525	50,3	Sóller	Mallorca
Me030	88,2	Es Mercadal	Menorca	Ma096	49,5	Consell	Mallorca
Ma540	65,5	Sa Pobla	Mallorca	Ma084	49,2	Felanitx	Mallorca
Ma073	58,1	Felanitx	Mallorca	Me032	49,0	Es Mercadal	Menorca
Ma219	56,3	Escorca	Mallorca	Ma526	48,9	Sóller	Mallorca
Ma091	55,5	Binissalem	Mallorca	Ma070	48,7	Felanitx	Mallorca
Ma054	54,1	Palma	Mallorca	Ma002	47,9	Porreres	Mallorca
Me028	54,1	Es Mercadal	Menorca				

Els valors mitjans de Cu als sòls de les Illes Balears es troben dins el rang de concentració mitjana de Cu als sòls del món ( $20\text{-}30 \text{ mg kg}^{-1}$ ; Baker i Senft, 1995) però hi ha 15 sòls que superen els  $50 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ , concentració considerada com el valor màxim normal per sòls agrícoles (Adriano, 2001). No obstant això, els continguts de tots els perfils estudiats són inferiors a la concentració màxima proposada pel Reial Decret 1310/1990 ( $200 \text{ mg kg}^{-1}$ ) excepte un (0,2% dels sòls estudiats), que presenta una concentració de  $585,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , el qual s'ha comentat anteriorment.

Comparant les dades del nostre estudi amb els estudis dels sòls de la franja mediterrània de la Península Ibèrica (Taula 5.17), la concentració mediana de Cu als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears és similar a les d'Almeria (Navas i Machin 2002), Alacant (Micó *et al.*, 2007), la província de Granada (Díez, 2006) i Manresa (Tume *et al.*, 2011). D'altra banda, la concentració mediana dels sòls de les Illes Balears és entorn un 25% superior a la de Cartagena (Hernández *et al.*, 2005), sòls amb pH major que 7 a nivell estatal (Rodríguez *et al.*, 2009), i Catalunya (Martínez, 2008), un 45% més altes que les de Castella- la Manxa (Jiménez *et al.*, 2010) i Conca de l'Ebre (Rodríguez *et al.*, 2006), un 60% més alta que la dels sòls naturals de l'est d'Espanya (Roca-Pérez *et al.*, 2010), un 85% més alta que la concentració a la conca del riu Duero (Nanos i Rodríguez, 2012) i un 125% més alta que a Aragó (Navas i Machin, 2002). Respecte sòls d'altres zones del Mediterrani (Taula 5.17), la mediana de Cu dels sòls de les Illes Balears és inferior a la de tots els estudis consultats (Maas *et al.*, 2010; Redon *et al.*, 2013; Facchinelli *et al.*, 2001; Biasioli *et al.*, 2012; Pinamonti *et al.*, 1997) excepte a la concentració dels sòls calcaris marronosos de la província de Trento (Bini *et al.*, 2011), la qual superen en un 25%.

## Manganès

Els valors de Mn als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre 42,9 i 11385,6 mg kg<sup>-1</sup> resultant uns valors mitjans de 538,4 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 308,2 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 467,1 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 658,4 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 859,9 mg kg<sup>-1</sup> i la del 95 i 98% dels casos 1067,5 i 1266,4 mg kg<sup>-1</sup>, respectivament.

La població presenta un 3,0% de valors discordants de Mn (superiors a 1183,6 mg kg<sup>-1</sup>), dels quals n'hi ha un de molt elevat (Figura 5.8). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.22. En el cas dels perfils de Sencelles els sòls es troben sobre roques calcàrees que presenten una quantitat molt elevada de Mn, corresponents al Miocè Terminal (conegudes com a Calcàries del Pont d'Inca), per això els sòls que se'n deriven també són molt rics en Mn. La resta de perfils corresponen a sòls vermells de Mallorca i Menorca.

**Taula 5.22:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Mn (mg kg<sup>-1</sup>).

Perfil	Mn	Municipi	Illa	Perfil	Mn	Municipi	Illa
Ma532	11385,6	Sencelles	Mallorca	Me024	1288,4	Alaior	Menorca
Me030	4166,7	Es Mercadal	Menorca	Ma031	1271,8	Porreres	Mallorca
Ma531	3539,6	Sencelles	Mallorca	Ma219	1244,9	Escorca	Mallorca
Ma586	2133,3	Pollença	Mallorca	Ma558	1243,4	Sa Pobla	Mallorca
Ma273	1377,3	Marratxí	Mallorca	Ma533	1235,1	Sencelles	Mallorca
Ma514	1366,9	Porreres	Mallorca	Ma221	1225,8	Escorca	Mallorca
Ma003	1335,9	Porreres	Mallorca	Ma522	1201,0	Sencelles	Mallorca
Ma162	1321,7	Manacor	Mallorca				

Com s'observa a la Taula 5.17, els sòls de les Illes Balears estudiats tenen una concentració de Mn similar a la dels sòls de Manresa (Tume *et al.* 2011) i dels sòls naturals de l'est d'Espanya (Roca-Pérez *et al.* 2010). D'altra banda, presenten concentracions de Mn superiors a les dels sòls de Castelló (25%; Peris, 2006), Alacant (50%; Micó *et al.* 2007), Aragó (65%; Navas i Machin, 2002) i Cartagena (70%; Hernández *et al.*, 2005). En el cas dels estudis d'altres zones del Mediterrani només es tenen dades de la zona d'Annaba (Maas *et al.*, 2010) i Trento (Bini *et al.*, 2011), presentant els sòls de les Illes Balears concentracions de Mn similars als primers i més baixes (35%) que els segons.

## Níquel

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears, el Ni presenta una concentració mitjana de 31,2 mg kg<sup>-1</sup>, amb un rang entre 1,6 i 149,7 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La

concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 20,2 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 29,3 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 37,4 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 49,2 mg kg<sup>-1</sup>, la del 95% és 60,5 mg kg<sup>-1</sup> i la del 98% dels casos és 87,9 mg kg<sup>-1</sup>.

Tenint en compte el diagrama de caixes (Figura 5.8), un 4,3% dels sòls analitzats es consideren atípics (sòls amb valors de Ni superiors a 63,1 mg kg<sup>-1</sup>). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.23. La naturalesa dels materials sobre els que es troben aquests sòls és variada, en general amb baixos continguts de carbonats.

**Taula 5.23:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Ni (mg kg<sup>-1</sup>).

Perfil	Ni	Municipi	Illa	Perfil	Ni	Municipi	Illa
Ma217	149,7	Son Servera	Mallorca	Me049	81,9	Ciutadella	Menorca
Ma277	128,0	Valldemossa	Mallorca	Ma179	81,1	Andratx	Mallorca
Ma526	120,6	Sóller	Mallorca	Ma167	75,4	Valldemossa	Mallorca
Me041	118,3	Migjorn gran	Menorca	Me032	71,5	Es Mercadal	Menorca
Me046	107,6	Ciutadella	Menorca	Fo14	70,7	Formentera	Formentera
Ma222	102,4	Escorca	Mallorca	Ma224	70,5	Pollença	Mallorca
Me047	101,0	Maó	Menorca	Ma208	69,9	Sant Joan	Mallorca
Ma221	98,3	Escorca	Mallorca	Ma216	68,3	Artà	Mallorca
Me030	89,9	Es Mercadal	Menorca	Ma525	65,3	Sóller	Mallorca
Me042	88,4	Ciutadella	Menorca	Ma269	63,8	Escorca	Mallorca
Me038	85,9	Ferrerries	Menorca	Ma219	63,7	Escorca	Mallorca

La concentració mitjana de Ni als sòls de les Illes Balears es troba lleugerament per sobre la concentració mitjana de Ni als sòls del món (entorn els 20 mg kg<sup>-1</sup>) recollida per Kabata-Pendias i Pendias (1992), tot i que segons els mateixos autors la concentració de Ni presenta moltes variacions en funció del tipus de sòl (pot variar entre 1 i 100 mg kg<sup>-1</sup>). Un exemple dels nivells que pot arribar a assolir es troba a l'estudi realitzat per Kelepertzis *et al.* (2013) a la vall del Thiva (Grècia) a sòls desenvolupats sobre roques ultramàfiques, on els valors de Ni assoleixen una mediana de 1315 mg kg<sup>-1</sup> (n=100).

De tots els perfils estudiats només quatre (0,8% dels sòls estudiats) presenten concentracions superiors a la concentració màxima proposada pel Reial Decret 1310/1990 (112 mg kg<sup>-1</sup>).

Comparant les dades del nostre estudi amb els estudis dels sòls de la franja mediterrània de la Península Ibèrica (Taula 5.17), les concentracions de Ni als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears són similars a les d'Almeria (Sierra *et al.*, 2007), Castella- la Manxa (Jiménez *et al.*, 2010), sòls naturals i agrícoles de l'est d'Espanya (Roca-Pérez *et al.*, 2010), Granada (Díez, 2006) i Torrelles (Bech *et al.*, 2005). D'altra banda, la concentració de Cu als sòls de les Illes Balears és un 25% major que la de

Manresa (Tume *et al.*, 2011), un 40% major que la d'Alacant (Micó *et al.*, 2007) i la província de Barcelona (Bech *et al.* 2008), un 50% més alta que la de Castelló (Peris, 2006) i Catalunya (Martínez, 2008), un 60% major que la de Cartagena (Hernández *et al.*, 2005) i la conca de l'Ebre (Rodríguez *et al.*, 2006), un 70% més alta que la de els sòls espanyols amb un pH>7 (Rodríguez *et al.*, 2009) i un 125% més alta que la dels sòls de la conca del riu Duero (Nanos i Rodríguez, 2012). Respecte els estudis d'altres zones del Mediterrani (Taula 5.17), els sòls de les Illes Balears tenen una concentració de Ni similar a la dels sòls calcaris marronosos de la província de Trento (Bini *et al.*, 2011). D'altra banda, els sòls de les Balears presenten un 15% menys de Ni que els sòls de Midi-Pyrénées (Redon *et al.*, 2013) i entorn un 60-65% menys Ni que els sòls naturals i agrícoles de Torí (Biasioli *et al.*, 2012) i els sòls de la regió mediterrània europea (Facchinelli *et al.*, 2001).

### Plom

Els valors de Pb als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears varien entre 0,4 i 602,7 mg kg<sup>-1</sup> resultant uns valors mitjans de 21,7 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és d'11,1 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 18,7 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 25,6 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 34,0 mg kg<sup>-1</sup>, la del 95% és 42,7 mg kg<sup>-1</sup> i la del 98% dels casos és de 60,7 mg kg<sup>-1</sup>.

La població estudiada presenta un 3,9% de valors discordants (sòls amb valors de Pb superiors a 47,2 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 5.8). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.24.

**Taula 5.24:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Pb (mg kg<sup>-1</sup>).

Perfil	Pb	Municipi	Illa	Perfil	Pb	Municipi	Illa
Ei019	602,7	Santa Eulàlia	Eivissa	Me011	60,6	Sant Lluís	Menorca
Ma034	236,6	Porreres	Mallorca	Ma283	59,5	Palma	Mallorca
Ma053	143,4	Palma	Mallorca	Ma170	58,3	Palma	Mallorca
Ma107	115,8	Palma	Mallorca	Ma581	56,9	Sta Eugènia	Mallorca
Ei041	97,0	Santa Eulàlia	Eivissa	Ma052	56,6	Palma	Mallorca
Ma110	71,7	Marratxí	Mallorca	Ma156	53,3	Llucmajor	Mallorca
Ma054	70,9	Palma	Mallorca	Ma270	51,8	Escorca	Mallorca
Ei024	64,4	Eivissa	Eivissa	Ma224	50,4	Pollença	Mallorca
OBMa102	63,8	Sa Pobla	Mallorca	Ma106	48,8	Palma	Mallorca
Ei020	60,7	Santa Eulàlia	Eivissa	Ma173	47,7	Andratx	Mallorca

Destaca un valor molt alt de plom, 602,7 mg kg<sup>-1</sup>, però els valors anormalment elevats d'aquesta mostra són naturals, ja que el perfil (Ei019) es troba prop del Puig de s'Argentera a Eivissa. A aquest puig s'atribueix l'extracció de galena argentífera ja des d'època prerromana (Jordá *et al.*, 2011; DAI, 2013) tot i que l'època de màxim apogeu

fou del 1867 fins el 1909, any al qual es va abandonar a causa de la inundació de la part més rica del jaciment (Jordá *et al.*, 2011). Gran part de la resta de mostres es troben més o menys a prop de zones urbanes i carreteres (Ma052, Ma053, Ma054, Ma106, Ma107, Ma110, Me011, Ei020, Ei024, entre d'altres).

La concentració de Pb als sòls de les Illes Balears es troba dins el rang establert per Nriagu (1978; referenciat per McLaughlin *et al.*, 1999b) per sòls no contaminats (20-50 mg kg<sup>-1</sup>).

Els continguts de Pb a tots els perfils són inferiors a la concentració màxima proposada pel Reial Decret 1310/1990 (300 mg kg<sup>-1</sup>), excepte un (0,2% dels sòls estudiats), que presenta una concentració de 602,7 mg kg<sup>-1</sup>. Ara bé, com s'ha comentat abans, els valors anormalment elevats d'aquesta mostra són naturals.

Comparant les dades del nostre estudi amb els estudis dels sòls de la franja mediterrània de la Península Ibèrica (Taula 5.17), les concentracions de Pb als sòls de les Illes Balears són semblants a les d'Alacant (Micó *et al.*, 2007), Catalunya (Martínez, 2008) i Manresa (Tume *et al.*, 2011) i superiors als de la conca de l'Ebre i als sòls espanyols amb pH>7 (45%; Rodríguez *et al.*, 2006 i 2009), conca del riu Duero (45%; Nanos i Rodríguez, 2012), Aragó (215%, Navas i Machin, 2002) i Cartagena (335%, Hernández *et al.*, 2005). Respecte sòls d'altres zones del Mediterrani (Taula 5.17), la concentració mediana dels sòls de les Illes Balears és inferior a tots els estudis consultats (Maas *et al.*, 2010; Redon *et al.*, 2013; Biasioli *et al.*, 2012; Pinamonti *et al.*, 1997; Bini *et al.*, 2011) excepte a l'estudi de la regió mediterrània europea, on el Pb dels sòls de les Illes Balears és un 15% major (Facchinelli *et al.*, 2001).

## Zinc

Als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears, el Zn presenta una concentració mitjana de 55,9 mg kg<sup>-1</sup>, amb un rang entre 5,0 i 232,6 mg kg<sup>-1</sup> (Taula 5.12). La concentració màxima que presenta el 25% dels casos (p25) és de 38,3 mg kg<sup>-1</sup>, la del 50% (mediana) és 53,9 mg kg<sup>-1</sup>, la del 75% dels casos (p75) és 70,6 mg kg<sup>-1</sup>, la del 90% dels casos (p90) és 86,8 mg kg<sup>-1</sup>, la del 95% és 100,8 mg kg<sup>-1</sup> i la del 98% dels casos és 119,7 mg kg<sup>-1</sup>.

La població estudiada presenta un 2,0% de valors discordants (sòls amb concentracions de Zn superiors a 119,0 mg kg<sup>-1</sup>) (Figura 5.8). Aquests valors corresponen als perfils representats a la Taula 5.25.

Les concentracions de Zn als sòls de les Illes Balears es troben dins el rang normal (10-300 mg kg<sup>-1</sup> amb una mitjana de 50 mg kg<sup>-1</sup>; Lindsay, 1972). A més, els continguts de Zn

de tots els perfils són inferiors a la concentració màxima proposada pel Reial Decret 1310/1990 (450 mg kg<sup>-1</sup>).

**Taula 5.25:** Detalls dels perfils amb valors discordants pel Zn (mg kg<sup>-1</sup>).

Perfil	Zn	Municipi	Illa	Perfil	Zn	Municipi	Illa
Ma184	232,6	Andratx	Mallorca	OBMa103	124,5	Sa Pobla	Mallorca
Ma526	145,3	Sóller	Mallorca	OBMa100	121,9	Sa Pobla	Mallorca
Ma053	142,1	Palma	Mallorca	Me032	121,2	Es Mercadal	Menorca
Ma178	139,5	Andratx	Mallorca	Ma107	120,9	Palma	Mallorca
Ma273	128,4	Marratxí	Mallorca	Ei019	119,9	Santa Eulàlia	Eivissa

Comparant les dades del nostre estudi amb els estudis dels sòls de la franja mediterrània de la Península Ibèrica (Taula 5.17), les concentracions medianes de Zn als horitzons superficials dels sòls de les Illes Balears són similars als valors trobats a Alacant (Micó *et al.*, 2007), Aragó (Navas i Machin, 2002), Cartagena (Hernández *et al.*, 2005), Catalunya (Martínez, 2008), conca de l'Ebre (Rodríguez *et al.*, 2006), als sòls naturals de l'est d'Espanya (Roca-Pérez *et al.*, 2010) i província de Granada (Díez, 2006). D'altra banda, els valors de Zn de les Illes Balears són entre un 20 i un 30% inferiors als d'Almeria (Sierra *et al.*, 2007), Castelló (Peris, 2006), Manresa (Tume *et al.*, 2011), Sant Climent (20%, Tume *et al.*, 2006) i Torrelles (Bech *et al.*, 2005) i un 70% més baixos que els sòls agrícoles de l'est d'Espanya (Roca-Pérez *et al.*, 2010). Respecte sòls d'altres zones del Mediterrani (Taula 5.17), la mediana de Zn dels sòls de les Illes Balears és similar a la dels sòls agrícoles de Torí (Biasioli *et al.*, 2012) i la regió mediterrània europea (Facchinelli *et al.*, 2001), mentre que els sòls de la resta d'estudis consultats presenten majors concentracions de Zn que les dels sòls baleàrics (Maas *et al.*, 2010; Pinamonti *et al.*, 1997; Bini *et al.*, 2011; Redon *et al.*, 2013).

### **5.2.3. Continguts dels macroelements i elements traça als horitzons superficials dels sòls en funció de l'illa**

Els continguts medians de macroelements i elements traça als horitzons superficials dels sòls de cada una de les Illes Balears es mostren a les Taules 5.26 i 5.27, respectivament, juntament amb altres estadístics descriptius. En general s'observa que les illes de Formentera i Eivissa solen tenir resultats molt semblants, que Mallorca sol presentar valors intermedis entre Eivissa i Menorca i que les illes de Formentera i Menorca són les que presenten valors més diferents (Figura 5.9 i 5.10). D'aquesta manera, en el cas del Ca i el Na, Formentera presenta els valors medians més alts de les Illes, tal i com passava amb el pH i la CCE (veure l'apartat 5.1.3). En canvi, en el cas de l'Al, Fe, K, i tots els elements traça, Formentera presenta els valors més baixos de les Illes, tal i com passava amb els continguts de matèria orgànica. Respecte el P, Formentera presenta els valors

medians més baixos després d'Eivissa i en el cas del Mg Formentera presenta els valors medians més alts després dels de Mallorca.

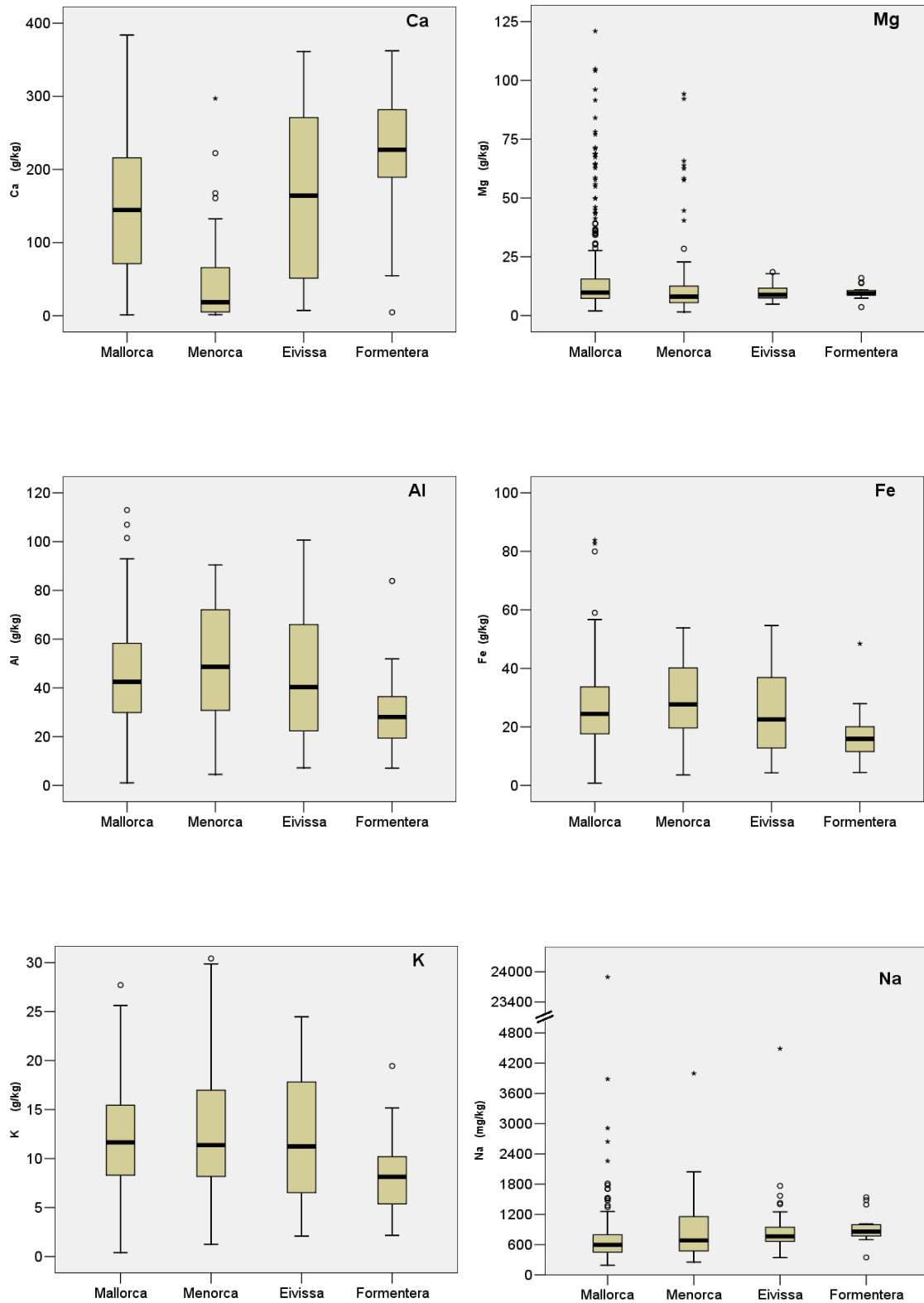
**Taula 5.26:** Estadístics del contingut de macroelements dels horitzons superficials dels sòls distribuïts per illes. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Illla	Estadístic	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Mallorca n=398	Mediana	144,4	9,8	42,4	24,5	11,7	595,2	607,6
	Mitjana	148,5	15,8	44,2	25,7	11,9	722,3	748,3
	Ds	95,8	17,1	19,7	12,1	5,0	1217,1	451,4
	Mínim	1,4	2,0	1,1	0,7	0,4	193,6	191,9
	Màxim	383,6	120,9	112,9	83,8	27,7	23895,8	3884,2
	P25	71,3	7,3	29,8	17,6	8,3	450,4	484,1
	P75	216,3	15,5	58,3	33,7	15,4	797,0	849,1
	P90	272,4	31,1	69,3	39,5	18,2	960,6	1221,6
	P95	316,4	58,8	79,6	45,3	19,7	1175,4	1758,9
Menorca n=49	Mediana	18,3	8,0	48,7	27,6	11,4	681,9	720,1
	Mitjana	48,4	18,0	50,1	28,8	13,2	907,0	818,3
	Ds	64,3	23,9	22,9	13,0	6,9	635,0	399,0
	Mínim	1,5	1,5	4,5	3,5	1,3	252,3	276,1
	Màxim	297,1	94,2	90,4	53,8	30,4	3997,8	2082,7
	P25	4,8	5,4	30,7	19,0	8,0	464,0	513,8
	P75	77,4	12,9	72,3	40,2	17,3	1170,0	1038,8
	P90	132,8	62,5	80,0	47,0	24,0	1570,8	1397,0
	P95	194,9	79,0	85,6	50,0	27,4	1968,8	1686,9
Eivissa n=47	Mediana	164,0	8,8	40,4	22,5	11,3	764,8	394,4
	Mitjana	167,1	9,9	43,9	24,9	11,9	918,1	472,3
	Ds	113,5	3,4	25,4	13,9	6,2	605,3	250,5
	Mínim	7,1	4,8	7,2	4,3	2,1	339,3	74,1
	Màxim	360,9	18,5	100,6	54,6	24,5	4488,2	1178,1
	P25	50,7	7,5	22,3	12,8	6,5	655,7	295,9
	P75	271,7	12,0	66,1	37,0	17,8	949,1	552,0
	P90	330,7	15,4	81,3	44,3	20,1	1406,8	894,7
	P95	338,7	17,4	92,9	48,5	23,1	1688,3	1104,1
Formentera n=15	Mediana	227,0	9,4	28,1	16,0	8,1	861,6	423,1
	Mitjana	219,9	9,9	30,4	17,1	8,4	937,1	432,7
	Ds	103,7	3,0	19,7	11,0	4,8	318,4	101,9
	Mínim	4,7	3,6	7,0	4,5	2,2	346,7	234,9
	Màxim	362,1	16,0	83,8	48,5	19,4	1540,1	605,6
	P25	184,5	8,5	18,2	10,2	5,2	758,7	363,9
	P75	292,3	10,8	39,5	21,5	11,2	1010,1	495,2
	P90	357,1	14,8	64,7	36,1	16,9	1505,9	604,1
	P95	362,1	16,0	83,8	48,5	19,4	1540,1	605,6
P98	362,1	16,0	83,8	48,5	19,4	1540,1	605,6	

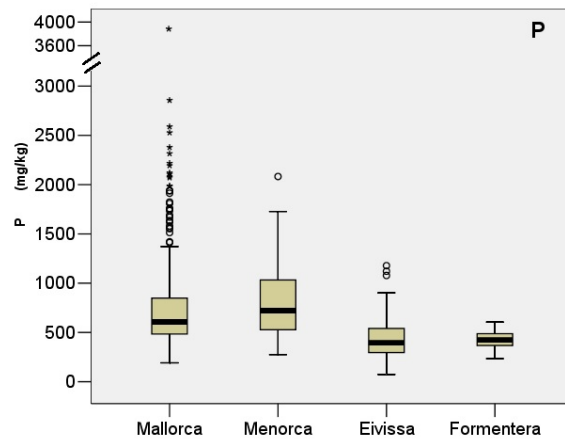
**Taula 5.27:** Estadístics del contingut d'elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) dels horitzons superficials dels sòls distribuïts per illes.

Illla	Estadístic	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Mallorca n=398	Mediana	15,9	0,43	9,7	56,8	19,8	481,7	28,7	18,9	57,4
	Mitjana	16,2	0,46	10,4	60,3	22,6	558,7	30,7	20,9	58,5
	Ds	7,8	0,24	5,4	35,2	12,7	626,0	16,3	17,6	25,5
	Mínim	0,6	0,04	0,8	10,7	0,6	42,9	1,6	0,4	5,0
	Màxim	61,3	1,53	43,1	448,3	112,7	11385,6	149,7	236,6	232,6
	P25	10,3	0,29	7,2	40,4	14,8	335,9	20,6	11,4	40,9
	P75	21,9	0,59	13,0	72,8	27,9	673,1	36,7	25,5	71,9
	P90	25,7	0,76	16,1	88,1	38,6	878,4	45,6	33,6	87,0
	P95	28,2	0,86	18,7	107,5	44,4	1057,1	56,1	42,4	102,0
	P98	30,4	1,07	24,3	145,3	53,9	1272,8	70,6	58,4	121,0
Menorca n=49	Mediana	17,9	0,44	11,9	90,0	23,0	585,4	41,5	22,8	58,6
	Mitjana	18,2	0,52	12,7	101,7	38,0	692,3	47,7	22,6	59,1
	Ds	6,8	0,30	7,6	54,7	82,1	582,9	23,6	10,2	25,7
	Mínim	3,8	0,06	1,9	29,3	3,9	101,1	14,4	1,5	7,8
	Màxim	38,3	1,40	50,0	276,0	585,4	4166,7	118,3	60,6	121,2
	P25	13,0	0,30	8,5	66,9	16,4	415,2	31,3	16,6	38,4
	P75	22,6	0,64	15,9	114,2	31,5	823,2	55,9	29,1	76,4
	P90	28,0	1,03	19,5	203,0	49,0	1158,6	88,4	34,0	97,4
	P95	28,8	1,18	23,6	251,5	100,7	1232,2	104,3	39,6	103,2
	P98	38,3	1,40	50,0	276,0	585,4	4166,7	118,3	60,6	121,2
Eivissa n=47	Mediana	15,9	0,29	8,9	46,9	11,8	300,2	21,0	17,0	37,4
	Mitjana	17,6	0,32	9,3	48,7	12,6	297,8	22,3	31,5	39,8
	Ds	9,6	0,23	5,1	24,2	8,0	162,3	11,8	87,1	21,9
	Mínim	4,7	0,03	1,7	11,3	2,9	58,8	3,5	0,4	8,0
	Màxim	54,7	1,30	21,9	97,7	51,7	736,0	45,8	602,7	119,9
	P25	9,1	0,21	5,0	27,6	7,6	162,2	11,3	5,9	20,1
	P75	22,8	0,43	14,2	66,1	16,0	425,2	31,4	22,5	53,8
	P90	28,1	0,59	15,8	87,3	18,9	501,1	39,6	48,7	65,3
	P95	36,0	0,77	17,0	88,9	26,9	615,5	43,0	84,0	78,7
	P98	54,7	1,30	21,9	97,7	51,7	736,0	45,8	602,7	119,9
Formentera n=15	Mediana	12,9	0,29	5,9	37,4	6,5	232,1	15,2	9,1	22,4
	Mitjana	13,3	0,29	6,5	47,7	7,1	250,5	19,0	10,2	25,1
	Ds	6,0	0,12	4,0	41,1	2,7	157,8	16,7	7,1	13,1
	Mínim	4,9	0,10	1,5	15,4	2,9	77,5	4,0	1,1	8,0
	Màxim	27,4	0,57	17,6	172,9	12,8	737,5	70,7	29,8	57,7
	P25	8,5	0,21	4,3	23,2	5,0	173,1	10,8	5,1	17,3
	P75	15,0	0,40	7,3	46,9	8,9	252,1	21,4	15,0	28,7
	P90	23,6	0,47	13,6	132,9	11,8	539,4	50,1	21,1	50,3
	P95	27,4	0,57	17,6	172,9	12,8	737,5	70,7	29,8	57,7
	P98	27,4	0,57	17,6	172,9	12,8	737,5	70,7	29,8	57,7

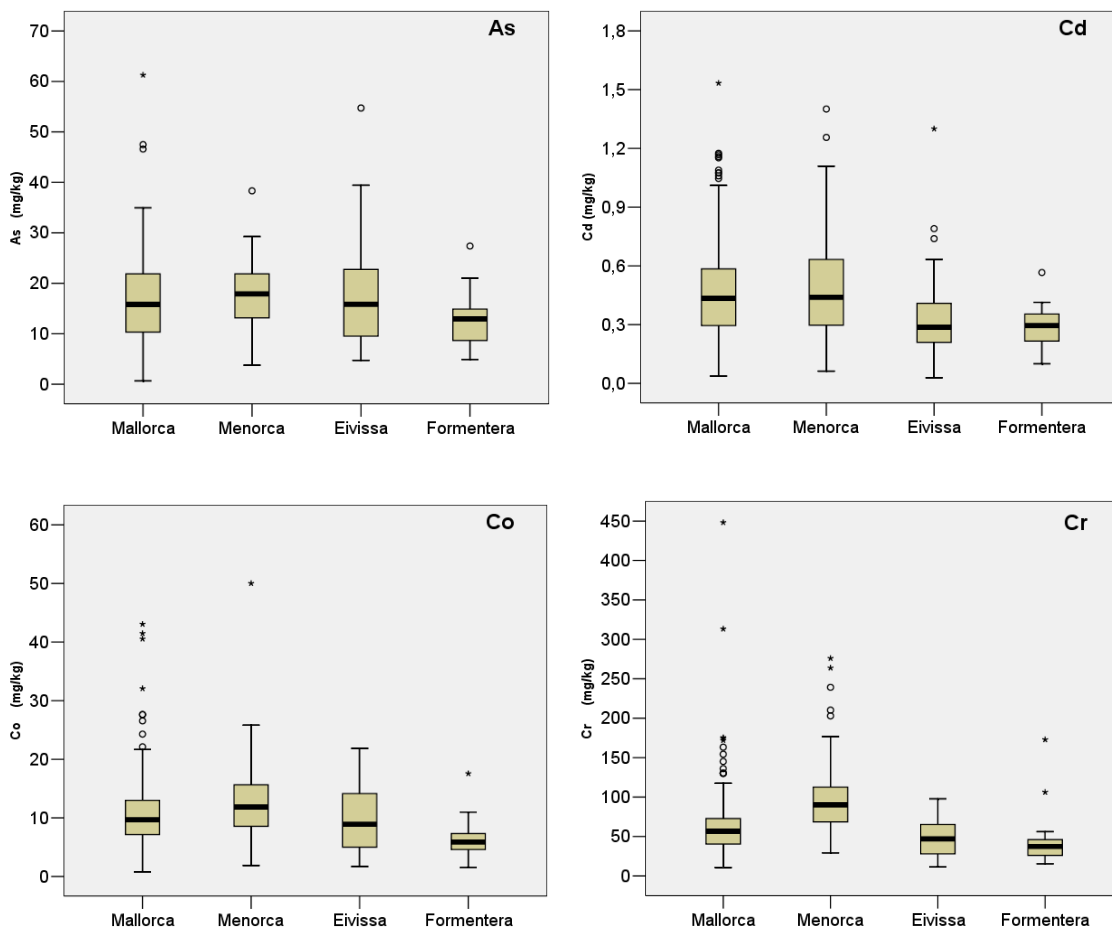




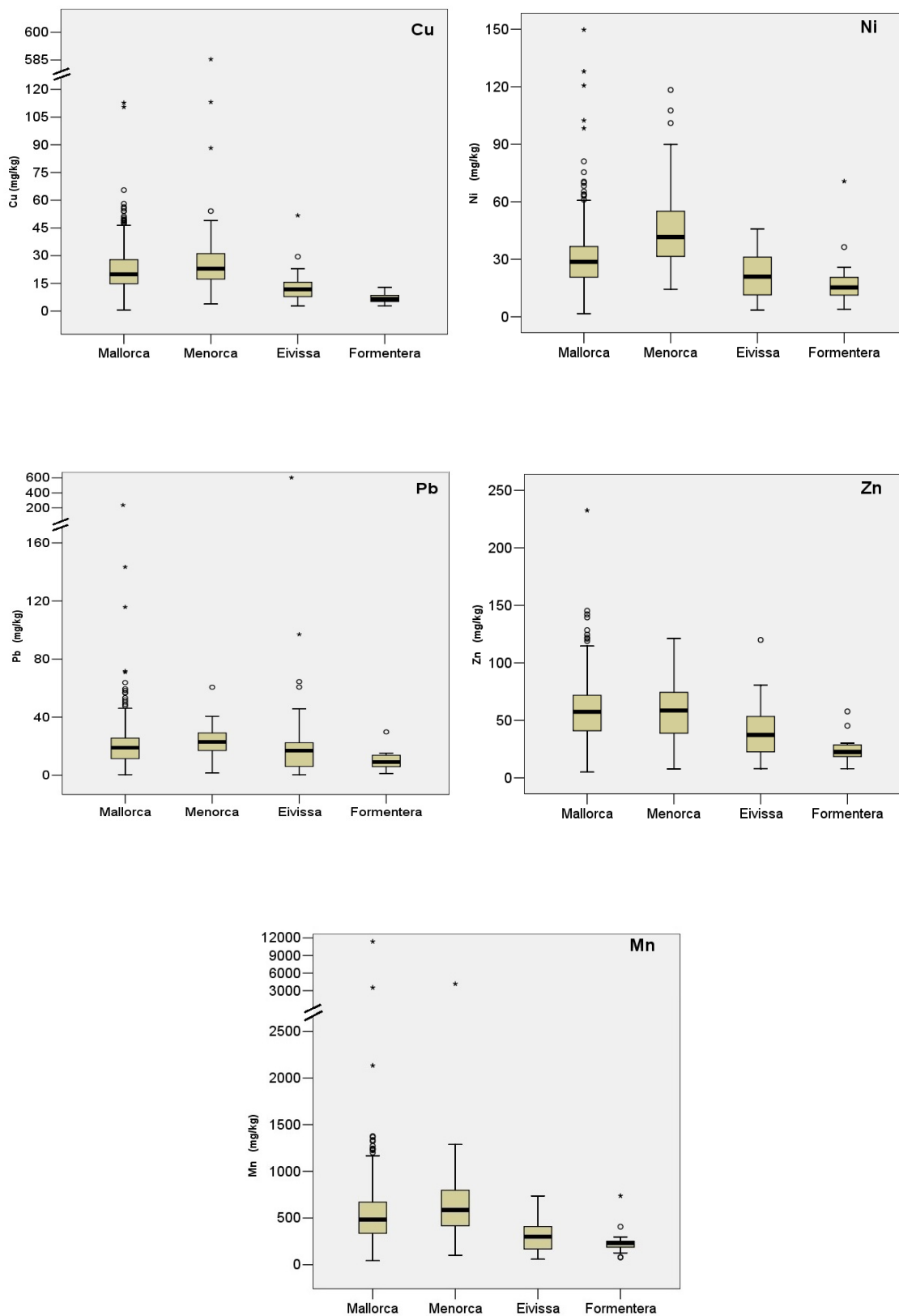
**Figura 5.9:** Diagrames de caixes de la concentració de macroelements dels horitzons superficials distribuïda per illes.



**Figura 5.9 (cont.):** Diagrames de caixes de la concentració de macroelements dels horitzons superfcials dels sòls distribuïda per illes.



**Figura 5.10:** Diagrames de caixes de la concentració dels elements traça dels horitzons superfcials dels sòls distribuïda per illes.



**Figura 5.10 (cont.):** Diagrames de caixes de la concentració dels elements traça dels horitzons superficials dels sòls distribuïda per illes.

De la mateixa manera que amb les característiques fisicoquímiques, pels diferents elements també s'ha realitzat un estudi estadístic per tal de veure les diferències entre illes. En el cas del K, la població del qual segueix una distribució normal, s'ha realitzat una ANOVA, el qual ha mostrat diferències entre illes, i s'ha aplicat el test de Games-Howell per tal de veure quins valors mitjans són diferents de la resta, doncs les variàncies no són homogènies ( $p=0,001$  al test de Levene). D'aquest test s'ha extret que els valors mitjans de K a Menorca i Formentera difereixen significativament entre ells però no amb els de la resta d'illes (Taula 5.28).

Per estudiar l'existència de diferències estadístiques entre illes per la resta d'elements, els quals presenten una distribució no normal, s'ha realitzat el test de Kruskal-Wallis. Aquest test ha mostrat valors significativament diferents entre illes a tots els elements excepte per l'As. Així, es pot dir que els valors d'As són significativament iguals a totes les illes de l'arxipèlag Balear. Respecte els altres elements, per veure quins valors són els que difereixen entre ells, s'han d'estudiat les diferències entre illes de dues en dues mitjançant el test de U de Mann-Whitney. Els grups homogenis que s'han establert entre illes es mostren a la Taula 5.28 pels macroelements i a la Taula 5.29 pels elements traça. Respecte els macronutrients, cal destacar la semblança estadística entre els valors d'Eivissa i Formentera en tots els macroelements. A més, les illes de Menorca i Formentera tenen continguts distints de Ca, Al, Fe, K i P, essent els de Ca més alts a l'illa de Formentera que a la de Menorca i els d'Al, Fe, K i P més baixos a Formentera que a Menorca. Els valors de Mallorca es troben en una posició intermèdia entre els valors de Menorca i els valors del conjunt format per Eivissa i Formentera. En el cas del Na, Mallorca presenta valors més baixos que les altres tres illes, les quals no se diferencien significativament; tot i que observant les dades, els valors de Na de Formentera són els més alts de les tres i els de Menorca els més baixos. En referència al Mg, Mallorca és l'illa que presenta valors més alts de Mg, a causa de la presència de roques dolomítiques, però aquests valors només es diferencien estadísticament dels de Menorca, illa que presenta els valors més baixos.

**Taula 5.28:** Diferències estadístiques entre illes pels macroelements dels horitzons superficials. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p<0,05$ . La lletra a representa els valors més alts.

Illla	n	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Mallorca	398	b	a	a	a	ab	b	a
Menorca	49	c	b	a	a	a	a	a
Eivissa	47	ab	ab	ab	ab	ab	a	b
Formentera	15	a	ab	b	b	b	a	b

Pel que respecta als micronutrients, com s'ha comentat abans, no hi ha diferències d'As entre illes. Amb la resta d'elements (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) s'observa el mateix

patró: els valors de Menorca i Formentera són estadísticament diferents i es troben en els dos extrems, Menorca presenta els valors més alts i Formentera els més baixos. De la mateixa manera que passava amb els macroelements, cal remarcar la semblança estadística entre els valors d'Eivissa i Formentera (excepte pel Cu i Zn) i el fet que els valors de Mallorca es troben en una posició intermèdia entre els valors de Menorca i els valors del conjunt format per Eivissa i Formentera (excepte pel Cu i Zn que presenta valors estadísticament semblants a Menorca).

**Taula 5.29:** Diferències estadístiques entre illes pels elements traça horitzons superficials. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p < 0,05$ . La lletra a representa els valors més alts.

Illla	n	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Mallorca	398	a	b	b	b	a	b	b	b	a
Menorca	49	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Eivissa	47	a	b	bc	c	b	c	c	bc	b
Formentera	15	a	b	c	c	c	c	c	c	c

S'han comparat els valors medians calculats a les diferents illes amb els d'altres estudis que també han realitzat una discriminació per illes a l'arxipèlag Balear i que es mostren a la Taula 5.30. A Mallorca, les concentracions medianes de Cd dels horitzons superficials són un 35% més baixes que les trobades per Adrover *et al.* (2008) a sòls agrícoles i un 60% més altes que les trobades per Rodríguez *et al.* (2009). Les concentracions de Cr són un 60% i un 50% més altes que les trobades per Adrover *et al.* (2008) i Rodríguez *et al.* (2009), respectivament. En el cas del Cu, les concentracions medianes d'aquest estudi són semblants a les trobades per Rodríguez *et al.* (2009) i un 25% més baixes que les trobades a sòls agrícoles per Adrover *et al.* (2008). Els valors de Mn són semblants als trobats per Adrover *et al.* (2008). Les concentracions de Pb són semblants a les concentracions descrites per Adrover *et al.* (2008) a sòls agrícoles i un 35% més baixes que les descrites per Rodríguez *et al.* (2009). Finalment, les concentracions medianes de Zn calculades en aquest estudi són un 25% i un 30% més baixes que les trobades per Adrover *et al.* (2008) i Rodríguez *et al.* (2009), respectivament. A l'illa de Menorca les concentracions medianes de Cd són semblants a les mostrades per l'estudi de Rodríguez *et al.* (2009), les concentracions de Cr, Cu i Ni són més altes (95%, 20% i 60%, respectivament) i les concentracions de Pb i Zn són més baixes (35% i 20%, respectivament) que l'estudi esmentat. Finalment, comparant els valors medians dels elements traça estudiats a Eivissa amb els trobats per Rodríguez *et al.* (2009) s'aprecia com els valors de Zn són semblants, els de Cd, Cr, Cu i Ni són més alts (80%, 85%, 20% i 65%, respectivament) i els de Pb són un 60% més baixos.

**Taula 5.30:** Elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) dels horitzons superficials a les Illes Balears extrets d'altres estudis.

Lloc	Extractant	Digestió	Prof. (cm)	n	As		Cd		Co		Cr		Cu		Mn		Ni		Pb		Zn	
					M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var	M	Var
Eivissa <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	5	-	-	0,16	-	-	-	25,2	13,33	10,0	6,28	-	-	12,8	7,33	43,0	56,50	42,0	22,79
Eivissa <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	-	-	-	0,1	-	-	-	20,0	-	8,0	-	-	-	10,0	-	19,0	-	33,0	-
Mallorca <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	5	-	-	0,27	-	-	-	38,1	11,79	21,3	14,30	-	-	21,5	7,44	30,0	18,14	80,47	31,09
Mallorca <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	27	-	-	0,3	-	-	-	40,0	-	16,5	-	-	-	21,5	-	28,0	-	75,5	-
Mallorca - Sòls agrícoles <sup>2</sup>	AR	Reflux	0-20	30	-	-	0,67	0,21	-	-	36,1	14,9	25,7	13,7	509	236	23,8	9,5	19,9	10,7	74,6	45,3
Mallorca - Sòls agrícoles <sup>2</sup>	AR	Reflux	0-20	7	-	-	0,64	-	-	-	35,3	-	22,6	-	468	-	22,7	-	19,2	-	69,1	-
Menorca <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	30	-	-	0,52	-	-	-	46,7	13,84	18,9	2,79	-	-	25,9	7,15	35,0	11,11	74,57	16,95
Menorca <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	7	-	-	0,6	-	-	-	50,0	-	17,0	-	-	-	27,0	-	34,0	-	80,0	-

AR: Aigua règia; µ: Mitjana; M: mitjana o mediana, segons el cas; Me: Mediana; Micro: microones; Var: variació (si no es diu el contrari és la desviació estàndard).

1: Rodríguez *et al.*, 2009; 2: Adrover *et al.*, 2008.

### **5.3. RELACIONS ENTRE ELEMENTS I AMB LES CARACTERÍSTIQUES FÍSICOQUÍMIQUES DE TOTS ELS HORITZONS ESTUDIATS**

#### **5.3.1. Relacions estadístiques entre els continguts d'elements estudiats**

A la Taula 5.31 es representen els coeficients de correlació i la significació entre els diferents elements estudiats a tots els horitzons mostrejats. Els coeficients de correlació presentats en aquesta taula corresponen al coeficient Rho d'Spearman, ja que en el cas de la població formada per tots els horitzons estudiats, tots els elements estudiats excepte el zinc presenten una distribució no normal, i en les interaccions on intervenen les variables amb distribució no normal aquest coeficient substitueix el coeficient de correlació de Pearson.

Tots els elements estudiats es troben correlacionats amb una alta significació entre ells ( $p < 0,001$ ) excepte el Mg, que presenta diferents graus de significació segons l'element amb el qual es compara, i el Cu amb el Na que no es troben significativament correlacionats. El Ca i el Mg presenten una correlació inversa amb tots els elements amb els quals es troben significativament correlacionats, excepte entre ells i entre el Mg i el P. La resta dels elements estudiats presenten correlacions positives, és a dir, que l'augment del contingut d'un element pot estar relacionat amb l'augment de la resta d'elements, excepte entre el Na i el P, que apareix una correlació inversa, és a dir que l'augment d'un d'aquests dos elements produeix una disminució de l'altre.

El Ca es troba inversament relacionat amb tots els elements estudiats excepte amb el Mg, amb el qual la correlació és positiva. Cal destacar els elevats coeficients de correlació ( $>0,7$ ) amb l'Al, Fe, K, As, Co, Cr, Mn, Ni, Pb i Zn. El Ca forma part dels carbonats del sòl, els quals competeixen en espai amb les argiles i la matèria orgànica, per tant, la presència de carbonats suposa la presència de menor proporció d'argiles i matèria orgànica on hi ha associada la resta d'elements del sòl. La relació directa del Ca amb el Mg prové de que els dos elements formen part de les roques calcàries en diferent grau, per tant, es troben presents en el mateix moment en el mateix lloc.

El Mg presenta un nivell de correlació amb una significació a nivell de  $p < 0,001$  amb el Ca, Al, Fe, K, Na, As, Cd i Co, a nivell de  $p < 0,05$  en el cas del P i Cr, i no significativa amb la resta d'elements. Respecte el tipus de correlació significativa, és directa en el cas del Ca, Na i P i inversa en la resta de casos. El Mg, igual que el Ca, també forma part de les roques calcàries, és per aquesta raó que també presenta relacions inverses amb nombrosos elements. Així i tot, els coeficients de correlació són molt baixos, sent el del Ca, Al i Na els més alts amb un valor de 0,14, -0,16 i -0,16, respectivament.

L'Al i el Fe presenten coeficients de correlació alts amb la majoria d'elements, superant el valor de 0,9 entre ells, igual que amb el K i el Co. A més, la correlació que presenten

els dos elements amb el Ca i el Mg és negativa i la que presenten amb la resta d'elements és positiva.

El K presenta coeficients de correlació alts amb la majoria d'elements, superant el valor de 0,9 en el cas de l'Al i el Fe. La correlació és positiva amb tots els elements excepte amb el Ca i el Mg.

El Na no presenta coeficients de correlació molt alts i són negatius en el cas del Mg i el P. El valor més alt és el que té amb l'As i és de 0,43, tot i que significativament es troba correlacionat amb tots els elements a nivell de  $p < 0,001$  excepte amb el Cu, amb el qual no hi ha una correlació significativa.

El P, igual que el Na, no presenta coeficients de correlació molt alts i aquests són negatius amb el Ca i el Na. El valor més alt es presenta amb el Cu, amb un coeficient de 0,55, seguit del que presenta amb el Pb i el Zn, de 0,45. Aquestes dades indicant la relació de tots aquests elements amb la matèria orgànica, ja que el P és un element constituent de la matèria orgànica i el Cu, Pb i Zn són elements que formen complexos amb la matèria orgànica, sent els de Cu i Pb els més estables. Tot i això, el P es troba significativament relacionat amb tots els elements a nivell de  $p < 0,001$  excepte amb el Mg, amb el qual just assoleix una significació de  $p < 0,05$ .

L'As presenta coeficients de correlació alts amb la majoria d'elements, superant el valor de 0,8 en el cas de l'Al, el Fe i el K. A més, les correlacions són positives excepte amb el Ca i el Mg.

El Cd presenta un coeficient de correlació alt amb l'As (0,78) i moderat amb la resta d'elements excepte el Mg, Na i P. Les correlacions són positives amb tots els elements excepte amb el Ca i el Mg. El Cd no es troba en estat lliure a la natura, sinó que apareix en combinació amb el Zn, fet que reflexa la correlació trobada entre aquests dos elements, ja que és la segona correlació més alta que presenta el Cd (0,68).

El Co presenta un coeficient de correlació molt alt ( $>0,9$ ) amb l'Al i el Fe i alt amb el Ca, K, As, Cr, Mn, Ni, Pb i Zn. Les correlacions són positives amb tots els elements excepte amb el Ca i el Mg. El Co generalment es troba associat amb minerals d'òxid de Mn, per tant en general aquests dos elements es troben molt lligats.

El Cr es troba significativament relacionat amb tots els elements a nivell de  $p < 0,001$  excepte amb el Mg, amb el qual la significació és de  $p < 0,05$ . El Cr presenta un coeficient de correlació molt alt (0,95) amb el Ni i alt ( $>0,69$ ) amb el Ca, Al, Fe, K, As, Co, Mn i Zn. L'alta correlació del Cr amb el Ni està en concordança amb els resultats obtinguts a altres estudis (Bradford *et al.*, 1996; Bech *et al.*, 2005; Bini *et al.*, 2008), els quals ho argumenten amb el fet de que aquests dos elements estan relacionats a la fase mineral dels sòls.



El Cu es troba correlacionat significativament amb tots els elements excepte amb el Mg i el Na. La resta de correlacions són significatives a nivell de  $p < 0,001$  i positives, excepte amb el Ca. Les correlacions significatives del Cu són elevades amb el Mn i el Zn, els quals presenten valors del coeficient de correlació 0,7 i 0,74, respectivament.

El Mn es troba significativament correlacionat amb tots els elements excepte el Mg i la correlació amb tots ells és positiva excepte la que té amb el Ca i el Mg. Les correlacions del Mn són altes ( $>0,69$ ) amb el Ca, Al, Fe, K, Co, Cr, Cu, Ni i Zn, superant els 0,8 punts en el cas del Co i el Zn.

El Ni no es troba correlacionat significativament amb el Mg, en la resta de casos, les correlacions són significatives i positives excepte amb el Ca. Els coeficients de correlació del Ni són alts ( $>0,69$ ) amb el Ca, Al, Fe, K, Co, Cr, Mn i Zn, destacant el ja citat amb el Cr, que és molt alt (0,95).

El Pb no presenta correlacions significatives amb el Mg. La resta de correlacions són significatives a nivell de  $p < 0,001$  i positives excepte amb el Ca. A més, els coeficients de correlació del Pb són alts ( $>0,69$ ) amb el Ca, Al, Fe, K, As, Co i Zn. El valor més alt de coeficient de correlació és de 0,78 amb el Zn. Aquests resultats són similars als obtinguts per Sierra (2005) a Almeria, on troba que el Pb correlaciona amb l'As, Cd, Cu i Zn.

El Zn presenta correlacions significatives amb tots els elements estudiats excepte en el cas del Mg, a més, aquestes correlacions són altament significatives (a nivell de  $p < 0,001$ ). Aquesta correlació significativa és negativa en el cas del Ca i positiva en la resta de casos. Les correlacions són altes ( $>0,69$ ) amb la majoria d'elements, arribant a valors de 0,85 en el cas de l'Al i el Fe. Segons Lindsay (1979), el Zn té una gran afinitat per les argiles i les superfícies dels òxids de Fe i Al.

### ***5.3.2. Relacions estadístiques entre els continguts d'elements i les propietats edàfiques***

L'estudi estadístic que correlaciona els nivells d'elements associats al sòl i les propietats fisicoquímiques ens indicarà la major o menor influència d'aquestes propietats respecte la capacitat de retenció dels elements al sòl. A la Taula 5.32 es representen els coeficients de correlació i la significació entre les propietats edàfiques analitzades i els elements estudiats a tots els horitzons dels perfils estudiats. Els coeficients de correlació presentats a la taula esmentada corresponen al coeficient Rho d'Spearman perquè totes les variables d'estudi excepte una (el Zn) presenten una distribució normal, i en les interaccions on intervenen les variables amb distribució no normal aquest coeficient substitueix el coeficient de correlació de Pearson.

**Taula 5.31:** Matriu de correlacions bivariades entre els diferents elements estudiats, on es mostren els coeficients Rho d'Spearman i, baix cada un, la significació. (n=1042 excepte les interaccions amb el Ca on n=1040). Significació de la correlació (bilateral): ns, no significativa; \* p< 0,05; \*\* p<0,01; \*\*\* p< 0,001.

	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb
Mg	0,141 ***														
Al	-0,844 ***	-0,164 ***													
Fe	-0,863 ***	-0,106 ***	0,962 ***												
K	-0,813 ***	-0,108 ***	0,956 ***	0,911 ***											
Na	-0,391 ***	0,160 ***	0,470 ***	0,443 ***	0,477 ***										
P	-0,177 ***	0,065 *	0,185 ***	0,224 ***	0,182 ***	-0,109 ***									
As	-0,768 ***	-0,133 ***	0,866 ***	0,848 ***	0,829 ***	0,426 ***	0,227 ***								
Cd	-0,598 ***	-0,130 ***	0,668 ***	0,630 ***	0,622 ***	0,252 ***	0,364 ***	0,778 ***							
Co	-0,870 ***	-0,118 ***	0,913 ***	0,960 ***	0,866 ***	0,383 ***	0,236 ***	0,799 ***	0,606 ***						
Cr	-0,874 ***	-0,073 *	0,770 ***	0,824 ***	0,716 ***	0,301 ***	0,216 ***	0,699 ***	0,551 ***	0,829 ***					
Cu	-0,487 ***	0,042 ns	0,514 ***	0,539 ***	0,515 ***	0,041 ns	0,552 ***	0,414 ***	0,444 ***	0,583 ***	0,511 ***				
Mn	-0,770 ***	-0,041 ns	0,750 ***	0,770 ***	0,731 ***	0,255 ***	0,355 ***	0,628 ***	0,582 ***	0,850 ***	0,715 ***	0,700 ***			
Ni	-0,855 ***	-0,049 ns	0,760 ***	0,819 ***	0,713 ***	0,270 ***	0,224 ***	0,655 ***	0,543 ***	0,859 ***	0,950 ***	0,596 ***	0,798 ***		
Pb	-0,721 ***	-0,059 ns	0,728 ***	0,741 ***	0,697 ***	0,310 ***	0,460 ***	0,754 ***	0,674 ***	0,725 ***	0,650 ***	0,548 ***	0,650 ***	0,617 ***	
Zn	-0,746 ***	-0,021 ns	0,844 ***	0,849 ***	0,811 ***	0,347 ***	0,456 ***	0,733 ***	0,676 ***	0,833 ***	0,702 ***	0,736 ***	0,808 ***	0,737 ***	0,785 ***

**Taula 5.32:** Matriu de correlacions bivariades entre les característiques fisicoquímiques i els diferents elements estudiats, on es mostren els coeficients de correlació Rho d'Spearman (CC), la significació (sig.) i el nombre de mostres (n). Significació de la correlació (bilateral): ns, no significativa; \* p<0,05; \*\* p<0,01; \*\*\* p<0,001.

	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Arenes	CC	0,504	0,166	-0,657	-0,607	-0,660	-0,277	-0,022	-0,510	-0,376	-0,586	-0,349	-0,464	-0,409	-0,445	-0,578
	Sig.	***	***	***	***	***	***	ns	***	***	***	***	***	***	***	***
	n	1019	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021
Llims	CC	-0,119	-0,205	0,165	0,132	0,175	-0,093	0,106	0,131	-0,050	0,131	0,085	0,133	-0,040	0,191	0,181
	Sig.	***	***	***	***	***	**	***	***	ns	***	**	***	ns	***	***
	n	1019	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021
Argiles	CC	-0,521	-0,109	0,704	0,664	0,702	0,232	0,088	0,543	0,518	0,643	0,460	0,534	0,555	0,451	0,618
	Sig.	***	***	***	***	***	***	**	***	***	***	***	***	***	***	***
	n	1019	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021	1021
CCE	CC	0,982	0,148	-0,849	-0,866	-0,813	-0,374	-0,207	-0,767	-0,856	-0,875	-0,513	-0,783	-0,841	-0,736	-0,770
	Sig.	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
	n	1006	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008
CO	CC	-0,132	-0,035	0,098	0,112	0,058	-0,116	0,514	0,176	0,132	0,109	0,194	0,152	0,094	0,399	0,243
	Sig.	***	ns	**	***	ns	***	***	***	***	***	***	***	**	***	***
	n	1025	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027	1027
pH	CC	0,342	0,210	-0,285	-0,292	-0,238	0,136	-0,398	-0,257	-0,263	-0,314	-0,334	-0,333	-0,265	-0,415	-0,359
	Sig.	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
	n	992	994	994	994	994	994	994	994	994	994	994	994	994	994	994
CIC	CC	-0,581	-0,014	0,719	0,697	0,677	0,167	0,300	0,557	0,582	0,685	0,550	0,656	0,617	0,597	0,726
	Sig.	***	ns	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***	***
	n	1007	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009

La major part dels elements estudiats es troben correlacionats amb les característiques fisicoquímiques estudiades amb una alta significació ( $p < 0,001$ ). Cal exceptuar les relacions que presenten l'Al i el Ni amb la matèria orgànica, el Na i el Cu amb els llims i el P amb les argiles, els quals presenten una significació de  $p < 0,01$ . També cal remarcar que hi ha elements que no presenten correlacions significatives amb algunes propietats fisicoquímiques com el Mg i K amb la matèria orgànica, el Mg amb la CIC, el P amb les arenes i el Cr i el Ni amb els llims.

El contingut d'arenes es troba correlacionat amb tots els elements estudiats excepte el P i, de la mateixa manera que amb el CCE, la correlació és inversa excepte en el cas del Ca i el Mg. Els coeficients de correlació són moderats (0,4-0,69) amb gran part dels elements. Roca *et al.* (2012) també troben correlacions significatives i inverses entre els elements traça estudiats i el contingut d'arenes.

El contingut de llims es troben correlacionats amb la majoria dels elements estudiats, només el Cr i el Ni no presenten correlacions significatives. Les correlacions amb el Na i Cu són altes ( $p < 0,01$ ) i molt altes en la resta de casos. La correlació significativa és inversa amb el Ca, Mg i Na. Els valors dels coeficients de correlació són molt baixos, sent el del Mg, Pb i Zn els més alts amb un valor de 0,2, 0,19 i 0,18, respectivament.

El contingut d'argiles es troba correlacionat amb tots els elements i aquesta correlació és positiva excepte amb el Ca i el Mg. La correlació és significativament alta ( $p < 0,01$ ) en el cas del P i molt alta en la resta d'elements. Els coeficients de correlació són alts ( $> 0,69$ ) en el cas de l'Al i K i moderats amb la major part de la resta d'elements. Aquestes correlacions suggereixen una moderada participació de les argiles en els processos d'adsorció per la majoria d'elements estudiats.

El contingut de carbonat càlcic equivalent (CCE) es troba correlacionat amb una significació molt alta ( $p < 0,001$ ) amb tots els elements estudiats. Aquesta correlació és inversa amb tots els elements excepte amb el Ca i el Mg. El coeficient de correlació és molt alt (0,98) amb el Ca i alt ( $> 0,69$ ) en el cas de l'Al, Fe, K, As, Co, Cr, Mn, Ni, Pb i Zn. Els coeficients més baixos són els que presenta amb el Mg i el Na.

La matèria orgànica i les partícules fines són els elements més determinants sobre les propietats físiques i químiques dels sòls. En els sòls estudiats, la matèria orgànica es troba correlacionada amb tots els elements estudiats excepte amb el Mg i el K, i a més aquesta significació és molt alta ( $p < 0,001$ ) excepte amb l'Al i el Ni que presenta una significació alta ( $p < 0,01$ ). Això demostra la importància de la matèria orgànica en la dinàmica dels elements traça. Ara bé, els coeficients de correlació en general són baixos, el major és el que presenta amb el P amb un valor de 0,51, seguit del Pb (0,40), Cd (0,29), Zn (0,24) i Cu (0,19), tots ells teòricament molt relacionats amb la matèria orgànica ja que la matèria orgànica és rica en P. El Pb, Cd, Zn i Cu formen complexos amb

la matèria orgànica, sent els del Pb i el Cu els més estables. A sòls agrícoles d'Alacant, Micó (2005) explica la presència de coeficients baixos a causa dels baixos continguts de matèria orgànica presents i a l'escassa variabilitat que presenta aquest component als sòls de l'àrea d'estudi.

El pH presenta una correlació molt altament significativa ( $p < 0,001$ ) amb tots els elements estudiats. En el cas del Ca, Mg i Na aquesta correlació és positiva, és a dir, que un augment del pH produeix un augment d'aquests elements, i amb la resta d'elements és negativa. Per una altra banda, la major part dels coeficients de correlació són baixos ( $< 0,39$ ).

La matèria orgànica i el contingut d'argiles són els principals factors que determinen la CIC al sòls, és per això que s'espera una correlació elevada entre ells, i en conseqüència també una resposta similar dels elements del sòl enfront aquestes característiques. En el nostre estudi, la CIC es troba correlacionada amb tots els elements estudiats excepte amb el Mg, i a més, aquesta correlació presenta una significació molt alta ( $p < 0,001$ ). La correlació de la CIC amb els diferents elements és positiva, excepte en el cas del Ca. El coeficient de correlació és alt ( $> 0,69$ ) en el cas de l'Al, Fe i Zn i moderat amb la resta d'elements excepte el Na i el P, en els quals és més baix. Aquesta manifesta correlació entre la CIC i els elements traça, també descrita per altres autors (p.ex. Holmgren *et al.*, 1993; Micó, 2005; Roca *et al.*, 2012) és atribuïble als continguts en minerals d'argila i matèria orgànica que, també, determinen la CIC.

## 5.4. ESTUDI DE LES CARACTERÍSTIQUES FÍSICOQUÍMIQUES I EL CONTINGUT DE MACROELEMENTS I ELEMENTS TRAÇA EN FUNCIÓ DE LA PROFUNDITAT

### 5.4.1. Comparació de les característiques del sòl en funció de la profunditat

#### Característiques del sòl a sòls de dos o més horitzons

La Taula 5.33 recull els valors de la mediana, la mitjana, la desviació estàndard, el mínim i el màxim de les característiques fisicoquímiques estudiades per l'horitzó 1 i l'horitzó 2 dels perfils estudiats que presenten dos o més horitzons. Es pot observar que el rang de les característiques és molt gran en els dos horitzons (valors que es troben entre el mínim i el màxim), però tot i així hi ha característiques que tendeixen a augmentar de valor amb la profunditat, com és el cas de les argiles i el pH, d'altres que tendeixen a disminuir, com les arenès, els llims, el CCE i el CO. En el cas de la CIC, els valors de la mediana augmenten amb la profunditat, però la resta d'estadístics són semblants o disminueixen.

**Taula 5.33:** Estadístics de les característiques fisicoquímiques del primer i segon horitzó als perfils de més d'un horitzó. Els resultats de CIC es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i la resta en mg kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Estadístic	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Horitzó 1	n	322	322	322	314	324	315	324
	Mediana	249,1	432,8	286,7	327,5	14,1	8,2	170,9
	Mitjana	296,3	412,0	291,7	336,0	17,5	8,2	178,9
	Ds	194,2	135,6	104,6	252,3	14,2	0,4	80,1
	Mínim	38,4	7,7	7,7	0,0	0,5	5,6	25,1
	Màxim	984,6	722,4	645,1	967,1	155,2	9,3	575,4
Horitzó 2	n	320	320	320	313	323	310	318
	Mediana	216,5	401,0	335,0	314,4	8,8	8,4	175,6
	Mitjana	270,4	385,1	344,5	329,3	9,8	8,3	179,1
	Ds	210,1	131,8	138,9	266,2	6,6	0,4	79,9
	Mínim	25,5	0,0	0,3	0,0	0,4	6,0	10,3
	Màxim	999,4	836,6	744,7	995,5	56,1	9,7	384,8

Les dades analitzades en aquest apartat presenten una distribució no normal a totes les característiques fisicoquímiques estudiades. D'aquesta manera, per veure les diferències estadístiques entre el primer i el segon horitzó dels perfils que presenten dos o més horitzons s'ha realitzat el test de U de Mann-Whitney. Excepte el CCE i la CIC, la resta de característiques fisicoquímiques presenten diferències estadístiques en funció de la profunditat (Taula 5.34). Així els valors d'arenès, llims i CO són significativament més alts a l'horitzó 1 que a l'horitzó 2 i els valors de les argiles i pH són significativament més baixos al primer horitzó que no al segon.

**Taula 5.34:** Diferències estadístiques per les característiques fisicoquímiques estudiades entre els dos primers horitzons dels perfils amb més d'un horitzó. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p < 0,05$ . La lletra a representa els valors més alts.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Horitzó 1	a	a	b	a	a	b	a
Horitzó 2	b	b	a	a	b	a	a

### *Característiques del sòl a sòls de tres o més horitzons*

La Taula 5.35 mostra diferents estadístics de les característiques fisicoquímiques estudiades per l'horitzó 1, 2 i 3 dels perfils estudiats que presenten tres horitzons o més. De la mateixa manera que en el cas dels sòls amb dos horitzons o més, als sòls amb tres horitzons o més s'observa que els valors d'argiles i pH augmenten amb la profunditat mentre que els d'arenas, lims, CCE i CO disminueixen. En el cas de la CIC, a diferència dels sòls amb dos o més horitzons, sí que s'aprecia una tendència clara de la disminució d'aquest paràmetre en funció de la profunditat.

**Taula 5.35:** Estadístics de les característiques fisicoquímiques del primer, segon i tercer horitzó als perfils de més de d'un horitzó. Els resultats de CIC es troben en  $\text{mmol kg}^{-1}$  i la resta en  $\text{g kg}^{-1}$ .

Horitzó	Estadístic	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Horitzó 1	n	136	136	136	131	136	132	135
	Mediana	242,1	443,5	281,2	342,7	13,6	8,2	168,0
	Mitjana	290,9	422,1	286,9	348,7	14,9	8,2	169,1
	Ds	202,0	139,7	104,6	249,1	6,8	0,3	65,6
	Mínim	38,4	8,3	16,0	0,0	0,5	6,1	30,0
	Màxim	968,1	722,4	624,5	947,3	50,2	9,3	373,7
Horitzó 2	n	138	138	138	133	138	134	136
	Mediana	215,5	420,9	317,0	326,0	9,4	8,4	165,6
	Mitjana	278,5	400,4	321,1	345,3	9,8	8,4	168,0
	Ds	219,2	140,8	125,1	260,5	5,1	0,4	69,0
	Mínim	37,9	0,0	0,8	0,0	1,2	6,2	13,7
	Màxim	998,4	836,6	685,4	978,6	32,9	9,4	350,3
Horitzó 3	n	132	132	132	132	130	127	127
	Mediana	213,3	397,3	328,2	405,5	5,0	8,5	144,6
	Mitjana	288,5	380,2	331,3	389,8	6,2	8,5	158,9
	Ds	231,3	144,4	148,0	275,2	5,0	0,4	85,7
	Mínim	24,0	0,1	0,1	0,0	0,4	6,5	8,7
	Màxim	999,8	684,8	766,6	977,9	27,7	9,8	426,4

Després d'haver aplicat el test de Kolmogorov-Smirnov a les dades utilitzades en aquest apartat, s'ha observat que la CIC presenta una distribució normal, mentre que la resta de les característiques fisicoquímiques presenten una distribució no normal. Per tant, per tal d'estudiar les diferències estadístiques entre els tres primers horitzons dels perfils

que presenten tres o més horitzons s'ha realitzat un ANOVA amb el test de Games-Howell en el cas de la CIC (variàncies no homogènies;  $p=0,001$  al test de Levene), i el test de U de Mann-Whitney en la resta de característiques. Els resultats d'aquests tests mostren que existeixen diferències estadísticament significatives en funció de la profunditat en el cas dels continguts en llims, argiles i CO i dels valors de pH (Taula 5.36). A diferència del que passava als sòls amb dos o més horitzons, als sòls amb tres o més horitzons no s'observen diferències significatives en funció de la profunditat en el cas del contingut en arenes. Les tendències dels paràmetres són les mateixes que en l'apartat anterior, és a dir, que augmenten en funció de la profunditat en el cas de les argiles i el pH i que disminueixen en aquesta mateixa direcció en el cas dels llims i el CO. Ara bé, en alguns casos són més clares que en altres, de manera que en el cas del CO i el pH els tres horitzons de sòl són significativament diferents entre ells, mentre que en el cas de les argiles el primer i el segon horitzó presenten valors significativament iguals però inferiors als del tercer horitzó i, finalment en el cas dels llims, tot i que els continguts del primer i tercer horitzó són significativament diferents entre ells, no ho són dels continguts del segon horitzó.

**Taula 5.36:** Diferències estadístiques per les característiques fisicoquímiques entre els tres primers horitzons dels perfils amb més de dos horitzons. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p>0,05$ . La lletra a representa els valors més alts.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Horitzó 1	a	a	b	a	a	c	a
Horitzó 2	a	ab	a	a	b	b	a
Horitzó 3	a	b	a	a	c	a	a

#### **5.4.2. Comparació dels continguts de macroelements i elements traça en funció de la profunditat**

##### *Continguts de macroelements i elements traça a sòls de dos o més horitzons*

Els continguts medians de macroelements i elements traça al primer i segon horitzó dels perfils que presenten més d'un horitzó es mostren a les Taules 5.37 i 5.38, respectivament. Les concentracions de Ca, Mg, Al, Fe i K són molt semblants en els dos horitzons, les de Na augmenten a l'horitzó 2 respecte l'horitzó 1 i les de P disminueixen. En els cas dels elements traça, la major part d'elements presenta una concentració molt similar al primer i segon horitzó.



**Taula 5.37:** Estadístics dels continguts de macroelements del primer i segon horitzó als perfils de més d'un horitzó. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Estadístic	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Horitzó 1 n= 326	Mediana	140,6	9,8	42,4	24,3	11,6	631,9	611,7
	Mitjana	145,4	14,2	44,4	25,1	12,0	801,9	712,2
	Ds	101,4	14,6	21,2	11,5	5,4	1355,9	375,1
	Mínim	1,5	1,7	1,1	0,7	0,4	228,5	191,9
	Màxim	383,6	104,8	106,9	54,1	27,7	23895,8	2527,9
Horitzó 2 n= 326	Mediana	133,2	9,8	47,5	26,7	12,7	720,7	449,9
	Mitjana	140,5	14,3	50,1	27,8	13,1	868,7	501,3
	Ds	106,7	14,9	25,2	13,7	6,4	830,1	260,3
	Mínim	1,6	2,5	1,1	0,7	0,4	200,8	124,5
	Màxim	403,1	101,4	112,6	58,4	42,1	12631,7	1788,5

**Taula 5.38:** Estadístics dels continguts d'elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) del primer i segon horitzó als perfils de dos o més horitzons.

Horitzó	Estadístic	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Horitzó 1 n= 326	Mediana	15,6	0,43	9,6	57,0	20,7	475,8	29,2	19,3	54,6
	Mitjana	16,2	0,45	10,0	58,9	24,4	558,3	29,7	23,1	56,2
	Ds	7,5	0,24	4,6	30,4	34,3	687,3	14,9	37,6	24,6
	Mínim	0,6	0,05	0,8	10,7	0,6	42,9	1,6	0,4	5,0
	Màxim	54,7	1,30	26,6	276,0	585,4	11385,6	118,3	602,7	142,1
Horitzó 2 n= 326	Mediana	16,2	0,40	10,4	60,5	19,0	488,5	30,6	16,7	55,1
	Mitjana	16,7	0,42	10,6	60,5	19,9	547,1	31,3	17,5	54,7
	Ds	8,9	0,24	5,0	27,6	16,1	701,1	15,0	16,6	23,9
	Mínim	0,6	0,03	0,7	8,2	0,5	39,2	0,4	0,2	3,9
	Màxim	50,8	1,5	25,9	168,3	235,3	11671,9	82,7	232,0	113,3

Per tal de veure les diferències estadístiques entre els horitzons s'ha estudiat prèviament la normalitat de les dades amb les quals s'ha treballat en aquesta comparació. Segons el test de Kolmogorov-Smirnov el Zn presenta una distribució normal, mentre que la resta d'elements estudiats presenten una distribució no normal. D'aquesta manera al primer s'ha aplicat un test T d'Student i a la resta un test de U de Mann-Whitney. Aquests tests mostren que, respecte la concentració de macroelements (Taula 5.39), l'Al, Fe, K i Na presenten concentracions significativament més altes al segon horitzó que a l'horitzó superficial dels perfils estudiats que presenten més d'un horitzó, mentre que el P presenta la tendència contrària. En el cas del Ca i el Mg no s'aprecien diferències significatives entre els dos primers horitzons.

**Taula 5.39:** Diferències estadístiques pels macroelements entre els dos primers horitzons dels perfils amb més d'un horitzó. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p < 0,05$ . La lletra a representa els valors més alts.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Horitzó 1	a	a	b	b	b	b	a
Horitzó 2	a	a	a	a	a	a	b

Pel que respecta als elements traça (Taula 5.40), només el Cu i el Pb mostren diferències significatives de concentració entre el primer i el segon horitzó dels perfils estudiats que presenten més d'un horitzó, sent la concentració de l'horitzó superior més alta que la del segon.

**Taula 5.40:** Diferències estadístiques pels elements traça entre els dos primers horitzons dels perfils amb més d'un horitzó. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p < 0,05$ . La lletra a representa els valors més alts.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Horitzó 1	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Horitzó 2	a	a	a	a	b	a	a	b	a

### *Continguts de macroelements i elements traça a sòls de tres o més horitzons*

Els continguts medians de macroelements i elements traça als tres primers horitzons dels perfils que presenten més de dos horitzons es mostren a les Taules 5.41 i 5.42, respectivament. Les concentracions de Mg, Al, Fe i K són molt semblants en els diferents horitzons estudiats, tal com passava en els perfils de dos horitzons o més. En el cas del Ca les concentracions al primer i segon horitzó també són molt semblants, però al tercer horitzó es produeix un augment de la concentració. En el cas del P la tendència també és la mateixa que en l'estudi de perfils de dos horitzons o més, és a dir, que disminueix amb la profunditat, però en el cas del Na només parcialment, ja que augmenta del primer al segon horitzó, però al tercer les concentracions són molt semblants a les del segon.

En el cas dels elements traça, a diferència dels perfils amb dos horitzons o més, s'aprecien diferències entre horitzons a més elements. En el cas del Cd, Cu, Pb i Zn s'observa una disminució de la concentració de l'element amb la profunditat, mentre que el Mn presenta un augment de concentració del primer al segon horitzó i una disminució al tercer.

**Taula 5.41:** Estadístics dels continguts de macroelements de els tres primers horitzons als perfils de més de dos horitzons. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Estadístic	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Horitzó 1 n= 137	Mediana	141,5	9,4	41,9	23,0	11,3	634,7	678,8
	Mitjana	150,7	12,7	43,7	24,5	12,0	945,9	741,2
	Ds	100,8	11,4	20,9	11,2	5,5	2052,0	355,0
	Mínim	1,5	2,5	1,8	1,3	0,4	267,8	205,2
	Màxim	381,1	78,1	106,9	54,1	27,7	23895,8	2217,1
Horitzó 2 n= 139	Mediana	134,3	9,4	44,6	25,7	12,2	707,1	502,1
	Mitjana	148,6	12,9	46,8	25,9	12,4	925,1	555,6
	Ds	104,4	11,9	22,6	12,2	6,0	1139,5	281,8
	Mínim	1,9	2,5	1,6	1,0	0,4	263,3	178,3
	Màxim	391,0	78,2	105,4	52,5	28,8	12631,7	1752,0
Horitzó 3 n= 136*	Mediana	173,4	9,3	43,0	23,6	11,2	707,4	368,1
	Mitjana	168,0	12,8	46,7	25,5	12,2	1075,8	419,6
	Ds	113,8	12,3	26,7	14,0	6,9	2466,2	259,1
	Mínim	1,8	2,8	1,4	0,9	0,4	118,2	139,5
	Màxim	404,1	76,3	114,0	56,1	31,3	28955,1	2173,4

\* En el cas del Ca n=135

**Taula 5.42:** Estadístics dels continguts d'elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) de els tres primers horitzons als perfils de més de dos horitzons.

Horitzó	Estadístic	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Horitzó 1 n= 137	Mediana	14,9	0,42	9,2	53,9	21,4	469,3	27,9	18,7	53,9
	Mitjana	15,6	0,43	9,7	56,8	22,6	597,8	28,7	20,9	56,1
	Ds	6,9	0,20	4,2	31,4	15,1	999,8	15,0	14,1	23,8
	Mínim	0,6	0,05	0,9	13,5	0,6	45,2	3,2	0,5	5,5
	Màxim	30,7	1,06	21,7	263,8	113,1	11385,6	118,3	97,0	128,4
Horitzó 2 n= 139	Mediana	15,5	0,39	10,2	56,7	18,9	484,0	29,5	16,7	52,7
	Mitjana	15,4	0,39	10,1	56,2	18,8	604,3	29,3	17,5	53,9
	Ds	7,6	0,20	4,5	25,7	8,5	1025,5	13,8	12,8	23,3
	Mínim	0,6	0,05	0,8	10,2	0,5	43,1	2,4	0,2	3,9
	Màxim	33,6	1,00	23,9	168,3	44,4	11671,9	74,9	98,1	106,6
Horitzó 3 n= 136	Mediana	12,9	0,31	9,0	51,1	15,3	376,5	26,1	10,4	45,5
	Mitjana	14,5	0,34	9,7	55,0	16,1	673,8	28,3	12,3	48,7
	Ds	8,1	0,19	5,3	32,5	8,8	2165,8	16,5	8,4	24,4
	Mínim	0,6	0,03	0,6	3,6	0,5	45,0	1,4	0,2	4,7
	Màxim	34,2	1,02	25,2	255,9	46,3	25063,9	118,0	31,9	113,7

S'ha estudiat la normalitat de les dades amb les quals s'ha treballat en aquesta comparació amb el test de Kolmogorov-Smirnov. Els elements Co i Zn han resultat presentar una distribució normal, mentre que la resta d'elements estudiats presenten una distribució no normal. Així, en el cas del Co i el Zn s'ha realitzat una ANOVA per tal de comparar els valors mitjans de Co i Zn entre els tres primers horitzons dels perfils que presenten més de dos horitzons. En el cas del Co s'ha aplicat el test de Games-Howell, doncs les variàncies no són homogènies ( $p=0,044$  al test de Levene), mentre que en el cas del Zn s'ha aplicat el test de Duncan perquè les variàncies són homogènies.

A la resta d'elements, els quals presenten una distribució no normal, per estudiar l'existència de diferències estadístiques entre els tres primers horitzons dels perfils amb dos o més horitzons s'ha realitzat el test de Kruskal-Wallis. Aquest test ha mostrat valors significativament diferents entre horitzons al P, Cd, Cu, Mn, Pb i Zn. Per veure quins valors són els que difereixen entre ells, s'han d'estudiat les diferències entre horitzons de dos en dos mitjançant el test de U de Mann-Whitney. Els grups homogenis que s'han establert entre horitzons es mostren a la Taula 5.43 pels macroelements i a la Taula 5.44 pels elements traça.

**Taula 5.43:** Diferències estadístiques pels macroelements entre els tres primers horitzons dels perfils amb més de dos horitzons. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p>0,05$ . La lletra a representa els valors més alts.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Horitzó 1	a	a	a	a	a	a	a
Horitzó 2	a	a	a	a	a	a	b
Horitzó 3	a	a	a	a	a	a	c

**Taula 5.44:** Diferències estadístiques pels elements traça entre els tres primers horitzons dels perfils amb més de dos horitzons. Per una mateixa columna lletres diferents impliquen l'existència de diferències estadístiques a nivell de  $p>0,05$ . La lletra a representa els valors més alts.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Horitzó 1	a	a	a	a	a	a	a	a	a
Horitzó 2	a	a	a	a	a	a	a	b	ab
Horitzó 3	a	b	a	a	b	b	a	c	b

Respecte els macroelements s'observa que només el P presenta diferències entre horitzons, presentant una gradació des de nivells més alts en superfície fins a nivells significativament més baixos al tercer horitzó. Al contrari del que passava en l'anàlisi de dos horitzons, la resta de macroelements no presenta diferències entre els tres primers horitzons, de manera que l'Al, Fe, K i Na perden la significació estadística que tenien als

sòls de dos o més horitzons. Tot i això s'observa que les concentracions d'aquests elements són més altes al segon horitzó que al primer.

Respecte als elements traça, apareixen més diferències de concentració entre horitzons a més elements. Així, les concentracions de Cd, Cu i Mn no presenten diferències entre el primer i el segon horitzó, però són significativament més altes que les del tercer. En el cas del Zn això és semblant però la concentració del segon horitzó no es diferencia estadísticament de les concentracions del primer ni del tercer horitzó. En el cas del Pb la gradació és més marcada, de manera que els tres horitzons presenten concentracions significativament diferents, des de les més altes al primer horitzó fins les més baixes a la tercera.

## 5.5. ESTUDI DEL CONTINGUT DE MACROELEMENTS I ELEMENTS TRAÇA EN FUNCIÓ DEL TIPUS DE SÒL

Amb l'objectiu de veure com s'agrupen les mostres corresponents als diferents horitzons estudiats s'ha fet una anàlisi de conglomerats (anàlisi *cluster*, en anglès) a partir de tots els paràmetres estudiats excepte el Na i el P. La no inclusió del Na es deu a que es tracta d'un ió altament soluble i el seu contingut al sòl depèn de factors que poden ser puntuals, com el reg, o estacionals, com quan el sòl està afectat per aigües freàtiques salines o el rentat després de pluges. En tots aquests casos es tracta de fenòmens que tenen poca incidència sobre la composició dels altres elements minerals si bé el contingut en Na pot afectar molt els processos edàfics i el desenvolupament de la vegetació. En el cas del P el contingut es veu afectat per la fertilització orgànica i mineral. Sobretot a les terres on s'ha realitzat una agricultura més intensiva, la seva concentració és més elevada. Així i tot, alguns sòls presenten nivells molt elevats d'aquest element d'una manera natural, de manera que de vegades és difícil discriminar entre el P natural i l'antròpic. D'aquí ve la raó principal per la qual no s'han inclòs aquests dos elements en la separació dels sòls, el fet de no poder discernir entre l'origen natural i antròpic d'aquests.

Un cop seleccionats els paràmetres, s'han establert els grups amb les mostres de tots els horitzons dels quals es disposava de tots els paràmetres, en total 946. El grup més nombrós està constituït per 787 mostres, que inclou els sòls més abundants a les Illes Balears. Aquest grup està conformat per *Calcisols*, *Cambisols*, *Luvisols*, *Leptosols* i *Regosols*, tots ells amb un caràcter més o menys calcari. En el present document s'inclouen cinc sòls representatius d'aquest grup: Ei013, Ma162, Ma186, Ma210 i Me002. Un segon grup de 59 mostres inclou els sòls desenvolupats damunt arenas, es tracta d'*Arenosols* o *Arenic Regosols* quan no es pot ajustar estrictament als requisits dels *Arenosols*. S'ha inclòs un perfil: Fo002. Un tercer grup de 28 mostres inclou els sòls desenvolupats damunt dolomies, conformat per *Cambisols* i *Leptosols*. S'ha inclòs un perfil representatiu: Ma139. Un quart grup està constituït per 14 mostres descarbonatades corresponents a *Phaeozems* i *Leptosols*. S'ha inclòs un perfil representatiu: Ma240. Un cinquè grup està format per 15 mostres d'horitzons desenvolupats sobre lutites del Triàsic (*Keuper*). Es tracta de *Cambisols* i *Regosols*, i se n'ha inclòs un perfil representatiu: Ma179. Un sisè grup està constituït per tres mostres superficials corresponents a tres *Regosols* desenvolupats sobre materials volcànics del *Keuper*. S'ha inclòs un perfil representatiu: Ma277. Finalment, cal esmentar que amb l'anàlisi de conglomerats s'han establert altres grups reduïts que corresponen a horitzons particulars amb continguts elevats d'algun element. Aquests no s'han inclòs dins la mostra representativa de sòls de les Illes Balears, ja que responen principalment a nivells alts d'alguns elements.

### 5.5.1. Perfil Fo002, es Pou des Verro: Calcaric Arenosol (Aeolic, Aric).

El perfil Fo002 es troba a la finca des Pou des Verro al Caló de Sant Agustí, municipi de Formentera (Fotografies 5.1 i 5.2). Les coordenades UTM (ETRS89 31 N) del perfil són 371398 E i 4281670 N i es troba a una altitud de 12 m. El perfil es troba a la part mitjana d'un coster molt suau, amb un pendent recte del 2,5%, exposició nord-est i una longitud de 200 m. La litologia sobre la qual es troba el perfil són arenes del Quaternari. L'ús del terreny és agrícola de secà, amb cultius herbacis. La pluviometria anual del lloc és de 392,5 mm i la temperatura mitjana anual és de 18,0 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures tèrmic.

D'acord a la Base de Referència del Recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Calcaric Arenosol (Aeolic, Aric)*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Typic Xeropsamment*. La descripció completa d'aquest perfil es troba a la Taula 5.45.

Les formacions dunars són presents arreu de les Illes Balears. Es tracta d'un substrat constituït per arenes calcàries de mides variables segons la posició que ocupen en el paisatge. Des d'un punt de vista químic són pobres en elements minerals i la seva mida limita molt la capacitat de retenció d'aigua. Pel desenvolupament de la vegetació com a factor més positiu es troben la gruixa que pot assolir aquest substrat i la seva alta porositat, juntament a la dels sòls que s'hi desenvolupen. Quan al llarg de tot el perfil la textura és suficientment gruixada, es classifiquen com *Arenosols*.

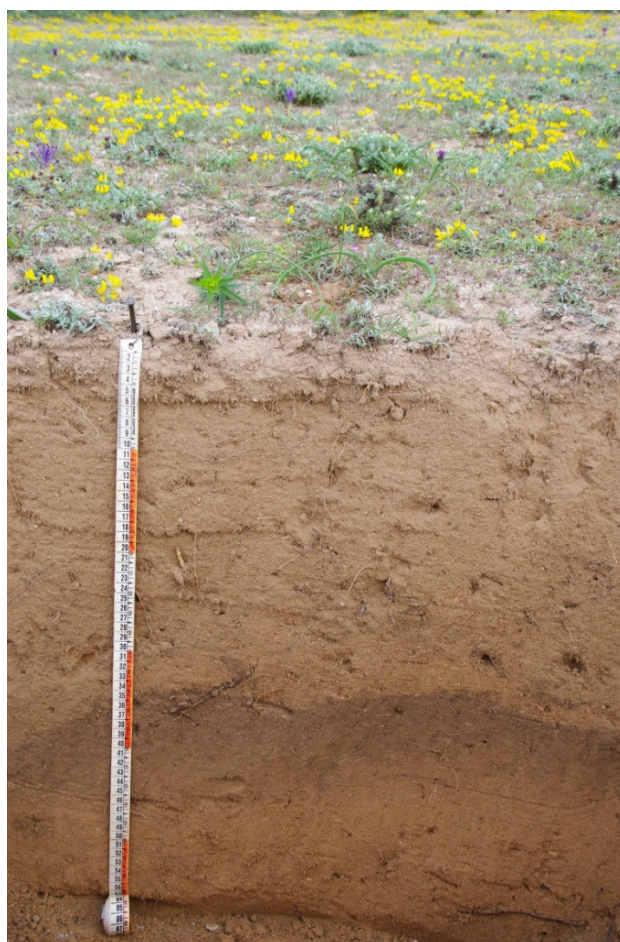
**Taula 5.45:** Descripció dels horitzons del perfil Fo002.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-30	Color marró grogós fosc (10YR 4/4) en humit i marró pàl·lid (10YR 6/3) en sec. Textura franco-arenosa. Sense estructura (grans individuals). Graves fines i mitjanes poc abundants. Poques arrels fines. Reacció al HCl molt forta. Límit entre horitzons abrupte.
Ab	30-40	Color marró (10 YR 4/3) en humit i marró pàl·lid (10 YR 6/3) en sec. Textura franco-arenosa. Sense estructura (grans individuals). Sense elements grollers. Reacció al HCl molt forta. Límit entre horitzons gradual.
C	40- >100	Color marró grogós (10 YR 5/6) en humit i marró molt pàl·lid (10 YR 7/4) en sec. Textura franco-arenosa. Sense elements grollers. Reacció al HCl molt forta.

A excepció del Ca, que assoleix els valors més alts (entorn al percentil 98 dels sòls estudiats), i el Mg que presenta valors mitjans, la resta d'elements, tant macroelements com elements traça (Taules 5.46 a 5.48), presenten unes concentracions que se situen entre les més baixes de les Illes Balears, la qual cosa ve donada per la seva textura arenosa.



**Fotografia 5.1:** Emplaçament del perfil Fo002.



**Fotografia 5.2:** Perfil Fo002.



**Taula 5.46:** Característiques fisicoquímiques del perfil Fo002. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	816,6	80,6	102,8	930,4	7,1	8,6	42,2
Ab	752,3	118,0	129,7	899,2	7,6	8,7	47,0
C	828,6	71,9	99,5	930,7	3,8	8,8	32,0

**Taula 5.47:** Contingut en macroelements del perfil Fo002. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	362,1	13,8	7,7	4,8	2,2	1483,0	234,9
Ab	348,0	12,9	8,1	4,9	2,2	1446,4	235,5
C	358,2	13,4	6,2	3,8	1,9	1513,7	186,7

**Taula 5.48:** Contingut en elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) del perfil Fo002.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	4,9	0,17	1,9	15,4	2,9	77,5	4,0	1,2	8,3
Ab	4,9	0,12	1,9	13,2	2,8	79,8	3,9	0,5	9,5
C	5,1	0,13	1,7	12,5	2,2	60,7	3,4	0,5	7,5

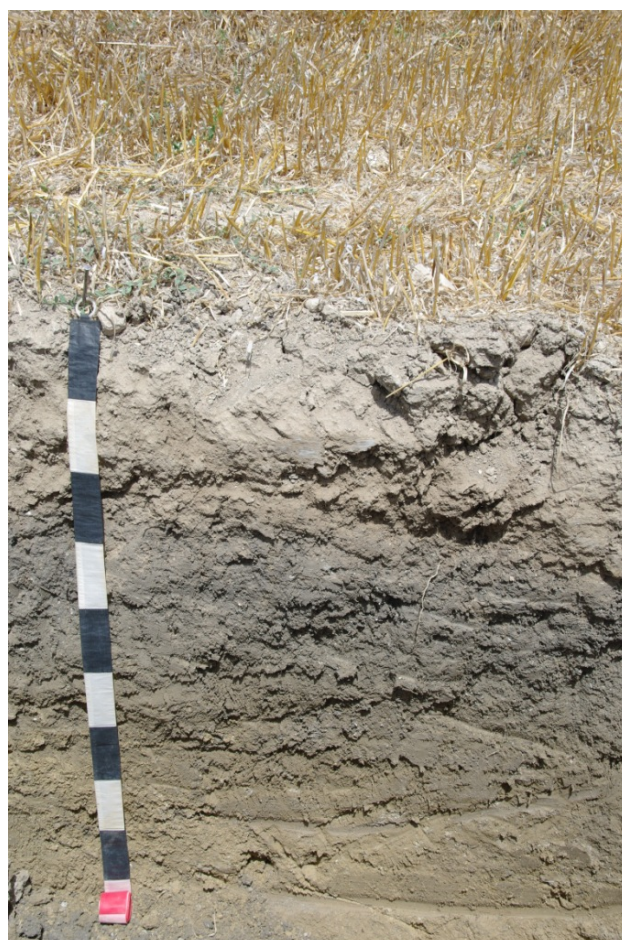
### 5.5.2. Perfil Ma210, Can Socies: Calcaric Cambisol (Colluvic, Loaminovic)

El perfil Ma210 es troba al Sementer de Ses Serveres de Son Cucui, a la finca de Can Socies, al municipi de Sant Joan (Mallorca) amb coordenades UTM (ETRS89 31 N) 500181 E i 4382112 N, a una altitud de 125 m (Fotografies 5.3 i 5.4). El perfil es troba a una zona baixa, amb un pendent de l'1%, amb exposició nord-oest i una longitud de 400 m. La litologia sobre la qual es troba són margues del Burdigalià. L'ús del terreny és agrícola de secà, amb cultius herbacis. La pluviometria anual del lloc és de 585,6 mm i la temperatura mitjana anual és de 16,3 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures tèrmic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta d'un *Calcaric Cambisol (Colluvic, Loaminovic)*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Typic Haploxerepts*. La descripció completa d'aquest perfil es troba a la Taula 5.49.



**Fotografia 5.3:** Emplaçament del perfil Ma210.



**Fotografia 5.4:** Perfil Ma210.

Sobre les margues es desenvolupen sòls amb facilitat, gràcies a la facilitat en què aquest material es desfà. Entre les tipologies de sòl típiques que es desenvolupen sobre aquests materials trobam *Calcisols*, *Cambisols* i *Regosols*. Són *Calcisols* quan hi ha una acumulació significativa de carbonats, habitualment en forma d'horitzó càlcic (o hipercàlcic). En els *Cambisols* hi ha una alteració significativa del material originari d'acord amb els criteris d'identificació dels horitzons càmbics. Finalment, quan en la diferenciació dels horitzons d'aquest sòl no s'identifica l'horitzó càmbic, cal esser considerats *Regosols*. Amb el maneig agrícola, s'afavoreix l'erosió del sòl i és habitual trobar horitzons A enterrats a les parts baixes del terreny.

**Taula 5.49:** Descripció dels horitzons del perfil Ma210.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-25	Color gris marronós clar (2,5Y 6/2) en humit i groc pàl·lid (2,5Y 7/3) en sec. Textura franco-argilosa. Estructura subangular. Presència de graves de diferents mides i alguna pedra de forma subangular. Presència de restes de ceràmica. Reacció al HCl molt forta. Límit entre horitzons clar.
AbBw	25-55	Color gris marronós clar (2,5Y 6/2) en humit i gris (2,5Y 6/1) en sec. Textura franco-argilosa. Estructura micosa. Presència de restes de ceràmica. Reacció al HCl molt forta. Límit entre horitzons gradual.
C	>55	Margues. Reacció al HCl molt forta.

Aquests sòls desenvolupats sobre margues adquireixen coloracions clares a causa del contingut en carbonats. Tenen una fertilitat química (minerals d'argila i CIC) moderada, però una alta disponibilitat hídrica, sobretot a la reserva que s'emmagatzema a les margues. A Mallorca són les terres més apreciades pels cultius de gra i també per la producció d'hortalissa d'estiu en secà.

Al perfil Ma210 el contingut d'argiles és alt (Taula 5.50), si bé cal tenir en compte que part d'aquesta fracció correspon a carbonats de calci. Així i tot, la CIC és elevada si es compara amb altres sòls desenvolupats damunt margues. Les concentracions dels diferents elements són de mitjanes a moderadament baixes excepte el Cr i Ni que són moderadament altes (Taules 5.51 i 5.52).

**Taula 5.50:** Característiques fisicoquímiques del perfil Ma210. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	218,0	437,4	344,5	419,4	10,0	8,3	176,0
AbBw	225,3	397,7	377,0	324,6	6,8	8,6	208,8

**Taula 5.51:** Contingut en macroelements del perfil Ma210. Els resultats de Na i P es troben en  $\text{mg kg}^{-1}$ , la resta en  $\text{g kg}^{-1}$ .

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	177,1	9,3	32,5	18,9	9,5	523,4	688,6
AbBw	138,3	9,5	37,6	21,9	10,5	588,3	374,3

**Taula 5.52:** Contingut en elements traça ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) del perfil Ma210.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	11,6	0,25	7,9	73,3	23,0	465,6	41,6	13,9	48,3
AbBw	8,0	0,30	7,5	74,5	21,8	310,6	38,1	8,6	53,8

### 5.5.3. Perfil Ma186, Son Catiu: *Epipetric Calcisol*

El perfil Ma186 es troba a la finca Son Catiu, al municipi d'Inca (Mallorca) amb coordenades (ETRS89 31 N) 497299 E i 4396231 N, a una altitud de 58 m (Fotografies 5.5 i 5.6). El perfil es troba a la part mitjana d'una zona tabular amb un pendent de l'1%, exposició nord-est ( $30^\circ$ ) i una longitud de 70 m. La litologia sobre la qual es troba el perfil és una matriu de còdols de naturalesa calcària i origen al·luvial. L'ús del terreny és agrícola de secà, amb cultius d'ametllers, garrovers i herbàcies. La pluviometria anual del lloc és de 616,4 mm i la temperatura mitjana anual és de  $17,0^\circ\text{C}$  (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures tèrmic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Epipetric Calcisol*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Petrocalcic Calcixerept*.

Els *Calcisols* són el tipus més estès a les Illes Balears, ja sigui amb la presència d'un horitzó càlcic o un petrocàlcic, tot i que a l'illa de Menorca és molt escàs. Es caracteritzen per alts continguts en carbonat de calci i mitjans d'elements traça.

El perfil Ma186 es caracteritza per una escassa fondària de la capa llaurable (17 cm) situada damunt la crosta calcària contínua que defineix l'horitzó petrocàlcic. L'aprofitament agronòmic d'aquest sòl és limitat per l'escassa fondària que presenta. Aquests sòls, habitualment destinats a cultius llenyosos, requereixen de la ruptura de l'horitzó petrocàlcic per facilitar l'avanç de les arrels i augmentar la disponibilitat hídrica. La descripció del perfil es troba a la Taula 5.53.



**Fotografia 5.5:** Emplaçament del perfil Ma186.



**Fotografia 5.6:** Perfil Ma186.

**Taula 5.53:** Descripció dels horitzons del perfil Ma186.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-17	Color vermell grogós (5YR 4/6) en humit i groc vermellós (7,5YR 6/6) en sec. Textura franco-argilosa. Estructura granular composta. Molta presència de graves i pedres de forma subangular i arrodonida (296 g kg <sup>-1</sup> ), de naturalesa calcària. Reacció al HCl molt forta. Límit entre horitzons abrupte.
Bkm	>17	Còdols cimentats per carbonats de calci formant un horitzó petrocàlcic de més de 20 cm de gruixa.

El contingut en carboni orgànic i el CCE d'aquest sòl agrícola són elevats i la CIC és mitjana tot i que el contingut de la fracció granulomètrica argiles és elevat, però part d'aquestes estan constituïdes per CCE (Taula 5.54). El contingut de Ca és elevat, ja que és el component característic dels carbonats, i els continguts en Al, Fe i K i tots els elements traça són propers a la mediana dels sòls de les Illes Balears (Taulas 5.55 i 5.56).

**Taula 5.54:** Característiques fisicoquímiques del perfil Ma186. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	315,0	388,6	296,5	449,6	18,0	8,3	165,4

**Taula 5.55:** Contingut en macroelements del perfil Ma186. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	176,8	5,6	43,7	25,8	10,4	541,3	580,8

**Taula 5.56:** Contingut en elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) del perfil Ma186.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	19,5	0,55	10,5	56,0	17,4	460,8	29,9	17,0	50,4

#### **5.5.4. Perfil Ma139, es Fangar: Dolomitic Skeletic Leptosol (Aric)**

El perfil estudiat es troba a la vinya de Cas Cunill de la finca des Fangar, al municipi de Manacor (Mallorca) (Fotografies 5.7 i 5.8). Les seves coordenades UTM (ETRS89 31 N) són 517224 E i 4371099 N i es troba a una altitud de 130 m. El perfil es troba a la part mitjana del paisatge, a una zona de coster amb un pendent del 4% i exposició sud-



**Fotografia 5.7:** Emplaçament del perfil Ma139.



**Fotografia 5.8:** Perfil Ma139.

sud-oest. La litologia sobre la qual es troba el perfil són dolomies del Triàsic Superior - Juràssic Inferior. L'ús del terreny és agrícola, amb cultiu de vinya i reg localitzat per degoteig. La pluviometria anual del lloc és de 556,5 mm i la temperatura mitjana anual és de 16,2 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures tèrmic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Dolomitic Skeletic Leptosol (Aric)*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Lithic Xerorthent*.

Les roques dolomítiques tenen una presència important a les Illes Balears, sobretot a Mallorca. La unitat geològica dolomítica més comuna a Mallorca és la corresponent al Retià, que es caracteritza per dolomies que presenten una microfracturació molt important donant lloc a sòls gravosos.

Aquests sòls es caracteritzen per escassa fondària, sobretot en els llocs amb pendent, i un alt contingut en elements grollers (sobretot grava). L'aprofitament agronòmic és limitat, a causa de l'escassa capacitat de retenció d'aigua. El garrover, per la seva rusticitat, constitueix el cultiu més característic. La descripció d'aquest perfil es troba a la Taula 5.57.

**Taula 5.57:** Descripció dels horitzons del perfil Ma139.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-22	Color marró (7,5YR 4/4) en humit i marró (7,5YR 5/4) en sec. Textura franca. Estructura granular. Abundants elements grollers de mida grava gruixada, mitjana i fina de naturalesa dolomítica. Límit entre horitzons clar i llis. A la paret contraria a la de la descripció del perfil Ap, apareix el límit als 30 cm, el que mostra una profunditat irregular.
R	>22	Horitzó molt fracturat. Elements gruixats dominants. Roca de naturalesa dolomítica.

El perfil Ma139 es caracteritza per un alt contingut de CCE, que en aquest cas està compartit entre carbonats de calci i de magnesi (140,5 g kg<sup>-1</sup> Ca i 84,1 g kg<sup>-1</sup> Mg). El contingut en argiles és moderadament baix, amb una CIC també baixa (Taula 5.58). Els continguts en Al, Fe, K i elements traça és globalment baix (Taulas 5.59 i 5.60).

**Taula 5.58:** Característiques fisicoquímiques del perfil Ma139. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	419,1	389,3	191,6	628,9	13,0	8,4	115,0



**Taula 5.59:** Contingut en macroelements del perfil Ma139. Els resultats de Na i P es troben en  $\text{mg kg}^{-1}$ , la resta en  $\text{g kg}^{-1}$ .

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	140,5	84,1	29,0	16,9	6,0	413,8	529,7

**Taula 5.60:** Contingut en elements traça ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) del perfil Ma139.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	13,6	0,32	6,0	50,8	15,0	258,1	23,7	10,9	36,5

#### 5.5.5. Perfil Me002, s'Algondaret Nou: *Hypereutric Endoleptic Cambisol (Aric, Loamic)*

El perfil Me002 es troba al Pla de s'Anoguer, a la finca s'Algondaret Nou, al municipi de Maó (Menorca) (Fotografia 5.9). Les coordenades UTM (ETRS89 31 N) són 603815 E i 441708 N i es troba a una altitud de 79 m. El perfil es troba a la part mitjana del paisatge, a una part plana amb un pendent de l'1%, exposició sud-oest - oest i una longitud de 100 m. La litologia són calcàries dures del Miocè superior. L'ús del terreny és agrícola, amb reg localitzat i cultiu d'hortalisses. La pluviometria anual del lloc és de 650,1 mm i la temperatura mitjana anual és de 16,6 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures tèrmic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Hypereutric Endoleptic Cambisol (Aric, Loamic)*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Typic Haploxerept*. La descripció completa del perfil es troba a la Taula 5.61.

Els *Cambisols* presenten un horitzó subsuperficial o profund que es diferencia del material damunt el que es troba o del material que té per sobre; aquest horitzó es denomina càmbic. Els materials a partir dels quals es desenvolupen i les formes que adquireixen són variades. Per exemple, sobre calcàries dures es diferencien horitzons amb similituds texturals als horitzons àrgics però sense que es pugui identificar il·luviació d'argiles.

Sobre les calcàries dures es troben bàsicament tres tipus de sòls: *Leptosols*, quan la gruixa és escassa; *Luvisols*, quan es diferencia un horitzó il·luvial d'argiles i *Cambisols*, quan presenten l'horitzó subsuperficial abans esmentat. Moltes vegades aquests sòls es troben associats habitualment amb la presència de *Leptosols*, ja que l'erosió n'ha estat el major enemic. D'acord amb això, la profunditat del sòl és el factor més limitant pels

cultius i la vegetació, tot i que les característiques fisicoquímiques de la terra fina solen esser adequades.



**Fotografia 5.9:** Emplaçament del perfil Me002.

**Taula 5.61:** Descripció dels horitzons del perfil Me002.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-25	Color marró fosc (7,5YR 3/4) en humit i marró (7,5YR 4/4) en sec. Textura franco-argiloarenosa. Molts pocs elements grollers de mida graves fines i mitjanes. Reacció al HCl dèbil. Límit clar.
Bw	25-60	Color marró fosc (7,5YR 3/4) en humit i marró fort (7,5YR 4/6) en sec. Textura franco-argiloarenosa. No hi ha elements grollers. Reacció al HCl inapreciable. Límit abrupte.
R	>60	Calcàries dures.

Tot i que el perfil Me002 està pràcticament descarbonatat, la textura franco-argiloarenosa i el moderat contingut de carboni orgànic d'aquest sòl condicionen una CIC relativament baixa (Taula 5.62). Les concentracions d'Al, Fe, K i la majoria d'elements traça es troben dins la mitjana dels sòls estudiats (Taulas 5.63 i 5.64), però per ser un sòl descarbonatat aquests valors es poden considerar baixos. Aquest fet probablement es deu a l'alt contingut d'arenas. Les concentracions de Cd, Pb i Cu són lleugerament elevades, la qual cosa es pot deure al maneig agrícola, tant l'ús de fertilitzants fosfòrics en el cas dels dos primers i de fungicides cúprics en el cas del tercer.

**Taula 5.62:** Característiques fisicoquímiques del perfil Me002. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	540,2	165,9	293,9	12,8	16,8	8,0	136,9
Bw	452,8	219,1	328,1	0,0	6,6	8,3	145,0

**Taula 5.63:** Contingut en macroelements del perfil Me002. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	16,6	8,1	37,3	20,1	8,3	446,3	700,9
Bw	3,7	5,9	57,9	29,7	11,7	657,0	472,9

**Taula 5.64:** Contingut en elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) del perfil Me002.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	12,5	0,57	7,8	69,6	31,9	511,2	32,6	25,6	61,2
Bw	16,3	0,72	10,2	71,9	16,2	606,3	37,2	15,7	65,7

#### 5.5.6. Perfil Ei013, pla de Corona: Chromic Luvisol (Aric, Clayic, Cutanic, Hypereutric)

El perfil Ei013 es troba al pla de Corona, al municipi de Sant Antoni de Portmany (Eivissa) amb coordenades UTM (ETRS89 31 N) 355856 E i 4321651 N (Fotografies 5.10 i 5.11). El perfil es troba a la part mitjana del pòlie del Pla de Corona, a una zona plana, amb un pendent recte de l'1% i exposició NW. La litologia sobre la qual es troba el perfil són llims argilosos del Quaternari. L'ús del terreny és agrícola de secà, amb cultiu d'ametllers i alguna figuera. La pluviometria anual del lloc és de 530,8 mm i la temperatura mitjana anual és de 17,0 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures tèrmic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Chromic Luvisol (Aric, Clayic, Cutanic, Hypereutric)*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Typic Palexeralf*.

Es tracta d'un sòl vermell característic del Mediterrani, on a les Balears es troba sobretot a les illes de Mallorca i Eivissa. Típicament els trobam sobre roques calcàries dures, i en els llocs més erosionats tenen molt poca gruixa on, per tant, són de tipus *Leptosol*. A les parts planes adquireixen més gruixa diferenciant-se l'horitzó àrgic (o argí-



**Fotografia 5.10:** Emplaçament del perfil Ei013.



**Fotografia 5.11:** Perfil Ei013.

lic), formant *Luvisols*. En aquests dos casos, es tracta de sòls relictos formats baix diferents condicions climàtiques. Puntualment, a indrets protegits de l'erosió es poden trobar sòls superposats originats per la sedimentació de nous materials damunt sòls preexistents, formant paleosòls.

El perfil Ei013 es localitza a una depressió càrstica (pòlie) que afavoreix l'acumulació de materials permetent al sòl assolir profunditats importants. És un sòl vermell mediterrani policíclic amb un grau de rubefacció elevat. Es diferencien tres subhoritzons àrgics probablement desenvolupats a diferents moments de l'escala temporal. Els horitzons inferiors estan descarbonatats mentre que els superiors presenten un caràcter calcari a causa de l'aportació de nous materials i que ha evolucionat baix diferents condicions ambientals. La descripció completa del perfil es troba a la Taula 5.65.

**Taula 5.65:** Descripció dels horitzons del perfil Ei013.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-30	Color marró vermellós (5YR 4/4) en humit i vermell grogós (5YR 5/6) en sec. Textura argilol·limosa. Estructura granular. Pocs elements grollers de mida grava mitjana a gruixada, de forma subangular i naturalesa calcària. Moltes arrels de mida molt fina i alguna arrel molt gruixada. Reacció al HCl dèbil.
Bt1	30-55	Color vermell (2,5YR 4/6) en humit i en sec. Textura argilosa. Estructura en blocs subangulars. Abundants elements grollers de mida grava mitjana a gruixada i forma subangular-arrodonida i naturalesa calcària. Poques arrels molt fines. Reacció al HCl dèbil.
Bt2	55-100	Color marró vermellós (2,5YR 4/4) en humit i vermell (2,5YR 4/6) en sec. Textura argilosa. Estructura en blocs angulars. Pocs elements grollers de mida grava gruixada a pedra, subangulars i naturalesa calcària. Reacció al HCl molt dèbil.
Bt3	100-150	Color vermell grogós (5YR 4/6) en humit i vermell grogós (5YR 5/6) en sec. Textura argilol·limosa. Estructura prismàtica. Reacció al HCl inapreciable. Presència de taques de manganès.
Bkm	>150	Abundants nòduls de carbonat de calci que confereixen una consistència dura.

Aquests sòls tenen un bon aprofitament agrícola gràcies a la seva fondària i contingut mineral. Són apreciats per a cultius llenyosos i la vinya. Així i tot, malgrat siguin profunds la capacitat de retenció d'aigua útil és limitada, a causa de l'elevat contingut de minerals d'argila que li confereix un alt punt de marcim permanent.

El perfil Ei013 presenta textura fina amb alt contingut d'argiles d'il·luviació i una CIC elevada (Taula 5.66). El contingut de Ca és un indicador del contingut de carbonats, més elevats als horitzons superiors i més residual als inferiors. L'alt contingut en minerals d'argila queda reflectit en continguts elevats d'Al i K (Taula 5.67). El contingut de Fe és alt d'acord amb els valors habituals dels sòls vermells mediterranis (Torrent, 1994). Respecte els elements traça destaquen nivells alts principalment d'As, Co i Cr (Taula

5.68), els quals se situen entorn al percentil 90 dels sòls estudiats de les Illes Balears. La resta d'elements no són tan alts com caldria esperar per sòls descarbonatats, és el cas del Cd, Cu, Ni, Pb i Zn, els quals presenten valors semblants als mitjans a nivell de les Balears. El contingut de Mn són baixos comparat amb els sòls vermells de la resta d'illes, fet que es repeteix als diferents sòls vermells de d'Eivissa.

**Taula 5.66:** Característiques fisicoquímiques del perfil Ei013. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	100,7	487,5	411,8	33,0	8,2	8,1	196,8
Bt1	58,0	356,9	585,2	23,2	2,3	8,4	241,1
Bt2	36,7	356,4	606,9	4,9	1,4	8,4	261,2
Bt3	26,5	447,3	526,2	0,0	0,8	8,3	208,4

**Taula 5.67:** Contingut en macroelements del perfil Ei013. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	20,4	6,6	65,9	36,8	17,8	768,2	366,5
Bt1	16,0	7,8	86,2	48,9	22,1	1051,6	225,5
Bt2	7,5	8,5	88,4	46,6	23,8	1182,7	173,7
Bt3	4,3	7,5	77,9	43,2	20,7	1089,2	167,9

**Taula 5.68:** Contingut en elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) del perfil Ei013.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	24,1	0,29	14,2	87,1	12,9	430,4	39,3	22,1	47,1
Bt1	25,7	0,34	17,0	86,1	15,7	530,8	40,9	24,2	54,6
Bt2	26,7	0,13	15,6	90,4	12,8	365,9	40,2	22,9	59,0
Bt3	24,8	0,52	18,6	93,6	15,5	557,8	43,7	22,0	56,3

### 5.5.7. Perfil Ma162, son Moro: Eutric Leptosol (Aric)

El perfil Ma162 es troba a la finca de Son Moro, a la part alta del regueró de cala Mandia, al municipi de Manacor (Mallorca) amb coordenades UTM (ETRS89 31 N) 526047 E i 4375473 N, a una altitud de 42 m (Fotografies 5.12 i 5.13). El perfil es troba a la part mitjana d'un coster irregular de l'1,5%, exposició sud (190 °) i una longitud de 100 m. La litologia sobre la qual es troba el perfil són calcàries dures del Miocè. L'ús del terreny és agrícola de secà, amb cultiu d'ametllers. La pluviometria anual del lloc és de



**Fotografia 5.12:** Emplaçament del perfil Ma162.



**Fotografia 5.13:** Perfil Ma162.

468,4 mm i la temperatura mitjana anual és de 17,0 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures tèrmic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Eutric Leptosol (Aric)*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Lithic Xerorthent*.

Es tracta d'un sòl vermell relict desenvolupat sobre calcàries dures i que ha sofert un grau d'erosió important. En els indrets on la roca està fissurada es pot apreciar una diferenciació d'horitzons per il·luviació d'argiles. Aquests sòls, habitualment destinats a cultius llenyosos, requereixen de la fissuració de la roca per tal d'augmentar el volum de sòl explorable per les arrels i augmentar la disponibilitat hídrica. La descripció del perfil es troba a la Taula 5.69.

**Taula 5.69:** Descripció dels horitzons del perfil Ma162.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-20	Color marró vermellós obscur (5YR 3/4) en humit i vermell grogós (5YR 4/6) en sec. Textura argilollosa. Estructura granular composta porosa. Poques graves i pedres de forma subangular i calcària. Poques arrels fines. Reacció al HCl inapreciable. Límit entre horitzons abrupte i irregular.
R	>20	Calcàries amb la superfície llisa, resultat del procés de dissolució de la roca.

L'escassa gruixa del perfil Ma162 duu a la seva classificació com a *Leptosol* amb característiques de la capa de terra fina típiques dels sòls vermells: baix contingut en carbonats, alt contingut en minerals d'argila (reflectit a través de la textura i dels continguts en Al i K) i continguts elevats de tots els elements traça (Taulas 5.70 a 5.72). El contingut de Mn és molt elevat.

**Taula 5.70:** Característiques fisicoquímiques del perfil Ma162. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	69,8	463,0	467,2	6,8	16,6	8,0	258,5

**Taula 5.71:** Contingut en macroelements del perfil Ma162. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	8,2	6,6	70,2	39,5	15,4	863,0	823,8



**Taula 5.72:** Contingut en elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) del perfil Ma162.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	30,4	0,91	19,8	80,6	34,2	1321,7	50,7	31,4	91,3

### 5.5.8. Perfil Ma240, ses Parades: Cambic Epileptic Phaeozem

El perfil Ma240 es troba a la dolina més gran de ses Parades, al terme municipal d'Escorca (Mallorca) amb coordenades UTM (ETRS89 31 N) 484222 E i 4409952 N, a una altitud de 523 m (Fotografies 5.14 i 5.15). El sòl descrit correspon a la part central de la dolina, amb un pendent rectilini de l'1% i exposició nord-est, sobre calcàries dures del *Lias*. L'ús del terreny és forestal. La pluviometria anual del lloc és de 1112 mm i la temperatura mitjana anual és de 12,7 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és ústic i el de temperatures mèsic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Cambic Epileptic Phaeozem*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Ruptic-Lithic Haplustoll*. La descripció completa d'aquest perfil es troba a la Taula 5.73.

**Taula 5.73:** Descripció dels horitzons del perfil Ma240.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
A	0-24	Color marró molt fosc (7,5YR 2,5/3) en humit i marró (7,5YR 4/3) en sec. Textura franco-llimosa. Estructura granular composta. Molt poca presència d'elements grollers. Comuns arrels molt fines i fines i alguna gruixada de <i>Erica arborea</i> i <i>Ampelodesmos mauritanica</i> . Reacció al HCl inapreciable. Límit gradual.
Bw	24-40	Color marró fort (7,5YR 4/6) en humit i marró (7,5YR 4/4) en sec. Textura argilol·limosa. Estructura granular composta però no gaire estructurat. Sense presència d'elements grollers. Presència d'arrels molt fines i fines. Reacció al HCl inapreciable.
R	>40	Roca calcària dura. La superfície de la roca és suau com a resultat del procés de dissolució.

Baix la vegetació natural és freqüent la formació d'horitzons mòl·lics, constituents dels *Phaeozems*. Es tracta de sòls descarbonatats o amb un nivell baix de carbonats, sense que hi hagi acumulacions de carbonats dins el perfil.

En aquest cas es tracta d'un sòl baix vegetació natural a una dolina de la serra de Tramuntana poc accessible per l'aprofitament agronòmic. Malgrat això, com que la doli-



**Fotografia 5.14:** Emplaçament del perfil Ma240.



**Fotografia 5.15:** Perfil Ma240.

na constitueix un indret amb abundància de sòl i bon desenvolupament de la vegetació, tradicionalment es va aprofitar per la pastura de cabres i ovelles. Per això, es cremava periòdicament per aprofitar els rebrots de la vegetació tendra, causant el conseqüent deteriorament de l'ecosistema.

El perfil Ma240 es tracta d'un sòl mitjanament profund amb un horitzó mòl·lic ric en matèria orgànica (56 g kg<sup>-1</sup>). Cal remarcar la descarbonatació total del sòl, la qual cosa també queda reflectida en un pH lleugerament àcid (Taula 5.74). El contingut en argiles és elevat, sobretot a l'horitzó inferior, i la CIC és moderadament alta. Ara bé, comparant amb altres sòls i tenint en compte els continguts de matèria orgànica, la fracció granulomètrica argiles i la concentració d'Al fa suposar la presència de minerals d'argila amb una baixa CIC. Els continguts en Fe i elements traça en general són elevats (Taula 5.75 i 5.76).

**Taula 5.74:** Característiques fisicoquímiques del perfil Ma240. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llms	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
A	138,1	622,1	239,8	0,0	32,5	6,5	193,2
Bw	64,0	526,3	409,7	0,0	14,9	6,4	177,3

**Taula 5.75:** Contingut en macroelements del perfil Ma240. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
A	4,1	7,5	65,9	38,9	15,6	1075,3	479,3
Bw	3,7	9,7	84,6	48,4	20,5	1037,6	536,2

**Taula 5.76:** Contingut en elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) del perfil Ma240.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
A	21,8	0,66	19,0	79,8	22,0	979,9	43,7	41,7	118,9
Bw	29,9	0,82	18,0	79,8	21,4	724,7	46,0	25,1	89,4

### 5.5.9. Perfil Ma179, es Collet: Calcaric Cambisol (Aric)

El perfil Ma179 es troba entre les finques des Collet i Can Serralt al terme municipal d'Andratx (Mallorca) amb coordenades UTM (ETRS89 31 N) 450250 E i 4383810 N, a una altitud de 327 m (Fotografies 5.16 i 5.17). El perfil es troba a la part alta d'un coster



**Fotografia 5.16:** Emplaçament del perfil Ma179.



**Fotografia 5.17:** Perfil Ma179.

lleugerament convex. La litologia sobre la qual es troba el perfil són margues del Triàsic - *Keuper*. L'ús del terreny és agrícola de secà, amb un cultiu abandonat recent. La pluviometria anual del lloc és de 690,1 mm i la temperatura mitjana anual és de 17,3 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures tèrmic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Calcaric Cambisol (Aric)*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Typic Haploxerept*. La descripció completa d'aquest perfil es troba a la Taula 5.77.

**Taula 5.77:** Descripció dels horitzons del perfil Ma179.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-20	Color marró vermellós (5YR 4/3) en humit i en sec. Textura argilosa. Estructura en blocs subangulars. Presència de graves de diferents mides i pedres de forma subangular i naturalesa calcària. Restes de ceràmica. Abundants arrels fines. Reacció al HCl molt forta. Límit entre horitzons gradual.
Bw	20-40	Color marró (7,5YR 4/4) en humit i marró vermellós (5YR 4/4) en sec. Textura argilosa. Estructura en blocs subangulars. Presència de graves de diferents mides i pedres de forma subangular i naturalesa calcària. Abundants arrels gruixades d'ullastre. Reacció al HCl molt forta. Límit entre horitzons gradual.
C	>40	Estructura massiva. Presència de graves de diferents mides i pedres de forma subangular i naturalesa calcària. Reacció al HCl molt forta.

El perfil Ma179 està desenvolupat sobre margues vermelles del *Keuper*. Per la capacitat de retenció d'aigua de les margues i la CIC aquest sòl es pot considerar interessant, tant per a l'agricultura com per a mantenir una vegetació natural. El contingut de K total és molt baix (Taula 5.85) i presumiblement la forma intercanviable podria ser baixa, essent necessària la fertilització potàssica per una bona producció agrícola.

El contingut d'argiles i el CCE són elevats i la CIC molt elevada (Taula 5.78). Respecte el contingut de Ca és elevat, i el de Mg mitjà (Taula 5.79). La concentració d'Al és alta i la del Fe i P són molt elevades. Quant als elements traça el Cd assoleix concentracions molt baixes i els valors de Co, Cr, Ni i Zn són alts (Taula 5.80).

**Taula 5.78:** Característiques fisicoquímiques del perfil Ma179. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup> excepte els de la CIC, que es troben en mmol kg<sup>-1</sup> i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	228,6	337,0	434,5	335,6	17,3	8,3	381,5
Bw	181,0	328,8	490,2	324,3	9,1	8,4	374,6

**Taula 5.79:** Contingut en macroelements del perfil Ma179. Els resultats de Na i P es troben en mg kg<sup>-1</sup>, la resta en g kg<sup>-1</sup>.

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	148,2	15,4	56,8	53,5	3,9	781,0	1231,1
Bw	141,1	14,5	62,8	56,0	4,3	695,9	1217,7

**Taula 5.80:** Contingut en elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) del perfil Ma179.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	14,5	0,10	26,6	107,4	20,8	593,8	81,1	21,2	80,7
Bw	10,1	0,08	25,9	108,1	21,2	600,5	82,7	8,2	81,0

#### 5.5.10. Perfil Ma277, Sementer de sa Font: Dolomitic Regosol (Escalic, Ochric)

El perfil Ma277 es troba al Sementer de sa Font, a la finca de Son Moragues del terme municipal de Valldemossa (Fotografies 5.18 i 5.19). Les coordenades UTM (ETRS89 31 N) són 466614 E i 4396429 N i es troba a una altitud de 415 m. El perfil es troba a la part mitjana d'un coster irregular amb un pendent del 15%, exposició oest (270 °) i longitud de 25 m. La litologia està formada per lutites i margues del *Keuper* (Triàsic). L'ús del terreny és agrícola, amb olivar combinat amb cultius herbacis i la presència de marjades. La pluviometria anual del lloc és de 732 mm i la temperatura mitjana anual és de 13,7 °C (Guijarro, 1986). D'acord amb la distribució de les precipitacions típica del clima mediterrani i la reserva hídrica del sòl, el règim d'humitat del sòl és xèric i el de temperatures mèsic.

D'acord a la Base de Referència del recurs Sòl (IUSS Working Group WRB, 2014) es tracta de sòls tipus *Dolomitic Regosol (Escalic, Ochric)*. Seguint els criteris de la Soil Taxonomy (SSS, 2014) són sòls tipus *Typic Xerorthent*.

Els materials del *Keuper* (Triàsic superior) afloren a les illes de Mallorca, Menorca i Eivissa. Presenten una àmplia gamma de formes litològiques amb lutites, gresos, guixos i roques volcàniques. Aquestes darreres en constitueixen l'element més característic. Damunt aquestes roques es desenvolupen sòls que presenten un alt contingut en ferro i fòsfor.

El perfil Ma277 es troba sobre margues amb una alta presència de dolomies i fragments de roques basàltiques. L'aprofitament agronòmic d'aquests sòls depèn de la posició geomorfològica que ocupen. Quan es troben a les parts baixes, poden assolir gruixa i



**Fotografia 5.18:** Emplaçament del perfil Ma277.



**Fotografia 5.19:** Perfil Ma277.

tenir un bon aprofitament agrícola; en canvi, quan es troben a pendents solen estar molt erosionats, just essent aptes pels cultius més rústics com el garrover i l'olivera. La descripció d'aquest perfil es troba a la Taula 5.81.

**Taula 5.81:** Descripció dels horitzons del perfil Ma277.

Horitzó	Fondària (cm)	Descripció
Ap	0-12	Color marró vermellós fosc (2,5YR 3/4) en humit i marró vermellós (2,5YR 4/3) en sec. Textura franco-arenosa. Estructura granular poc definida. Molt poca presència d'elements grollers (graves de diferents mides i pedres constituïdes per ofites amb formes angulars i estructura granular). Reacció al HCl forta. Límit clar.
C	>12	Estrats amb disposició obliqua, alternant capes de lutites de color marró oliva (2,5Y 3/4) en humit que no donen reacció amb el HCl i presenten elements gruixats formats per ofites, amb capes de margues de color marró vermellós fosc (2,5YR 3/4) en humit que donen molta reacció amb el HCl. S'observen arrels gruixades d'olivera, sobretot a la part superior d'aquest horitzó.

Aquest sòl presenta un contingut en argiles baix, que queda reflectit en una CIC mitjana (Taula 5.82). El contingut en CCE és de  $128 \text{ g kg}^{-1}$ , podent haver-hi carbonats de calci i de magnesi. Els continguts de Ca ( $76,1 \text{ g kg}^{-1}$ ) i Mg ( $57,8 \text{ g kg}^{-1}$ ) suposen uns valors superiors als que es poden trobar en forma de carbonats, d'acord a la determinació de CCE. Això implica que part dels continguts d'aquests dos elements es troben en formes mineralògiques diferents als carbonats.

Comparat amb altres sòls de les Illes Balears, el contingut en K és baix. En canvi, els continguts de Fe i P són molt elevats (Taula 5.83). Quant als elements traça, l'As, Cd i Pb assolixen concentracions molt baixes (Taula 5.84). En canvi, els valors de Co, Cr, Mn i Ni són molt alts.

**Taula 5.82:** Característiques fisicoquímiques del perfil Ma277. Els resultats es troben en  $\text{g kg}^{-1}$  excepte els de la CIC, que es troben en  $\text{mmol kg}^{-1}$  i els del pH.

Horitzó	Arenes	Llims	Argiles	CCE	CO	pH	CIC
Ap	589,2	247,8	163,0	128,1	2,1	8,5	135,0

**Taula 5.83:** Contingut en macroelements del perfil Ma277. Els resultats de Na i P es troben en  $\text{mg kg}^{-1}$ , la resta en  $\text{g kg}^{-1}$ .

Horitzó	Ca	Mg	Al	Fe	K	Na	P
Ap	76,1	57,8	37,9	83,8	9,8	307,0	1690,1



**Taula 5.84:** Contingut en elements traça ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) del perfil Ma277.

Horitzó	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Ap	5,8	0,05	41,5	175,5	21,1	1079,0	128,0	1,5	54,0

## **5.6. PROPOSTA DE NIVELLS DE FONSS I VALORS DE REFERÈNCIA D'ELEMENTS TRAÇA**

Conèixer els valors de fons, rang de concentració d'un element al sòl que no es troba sota la influència dels humans, i els valors de referència, màxim valor admissible d'un element pels sòls no contaminats, és important per conèixer l'estat d'un sòl, ja que ens permeten saber si un sòl presenta una alteració dels continguts normals d'aquests elements. Cal tenir en compte que la informació que donen els nivells de fons genèrics és incompleta, doncs els valors de fons depenen de les característiques del sòl i dels factors formadors del mateix (material parental, clima, topografia, biota i temps). Ara bé, a causa de les dificultats tècniques i metodològiques que existeixen per a la determinació de valors de fons específics per cada litologia i característiques particulars en aquest estudi es pretén (1) fer una proposta orientativa dels valors de fons genèrics d'elements traça als sòls estudiats de les Illes Balears comparant diferents mètodes i (2) fer una aproximació als nivells de fons específics a partir de diferents característiques fisicoquímiques del sòl mitjançant rectes de regressió múltiple.

### **5.6.1. Nivells de fons i referència genèrics**

#### ***Rang normal d'una mostra***

Segons el mètode del rang normal d'una mostra els rangs de la població de fons pels diferents elements són: 1,9-30,4 mg As kg<sup>-1</sup>, 0,00-0,84 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 1,1-18,8 mg Co kg<sup>-1</sup>, 9,5-105,2 mg Cr kg<sup>-1</sup>, 0,3-39,5 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 0,7-965,8 mg Mn kg<sup>-1</sup>, 4,4-52,8 mg Ni kg<sup>-1</sup>, 0,0-37,6 mg Pb kg<sup>-1</sup>, 8,3-100,1 mg Zn kg<sup>-1</sup> (Taula 5.86). En el cas del mètode del rang normal d'una mostra el límit inferior pel Pb es troba per davall de zero, però s'ha ajustat a zero per fer-lo real.

#### ***Funció de la distribució calculada***

Segons el mètode de la funció de la distribució calculada els rangs de la població de fons (mg kg<sup>-1</sup>) pels diferents elements són: As 2,6-29,1, Cd 0,03-0,81, Co 1,9-17,3, Cr 12,9-101,7, Cu 3,1-34,4, Mn 55,3-878,8, Ni 5,3-53,2, Pb 0,2-37,2, Zn 10,0-97,8.

#### ***Mediana***

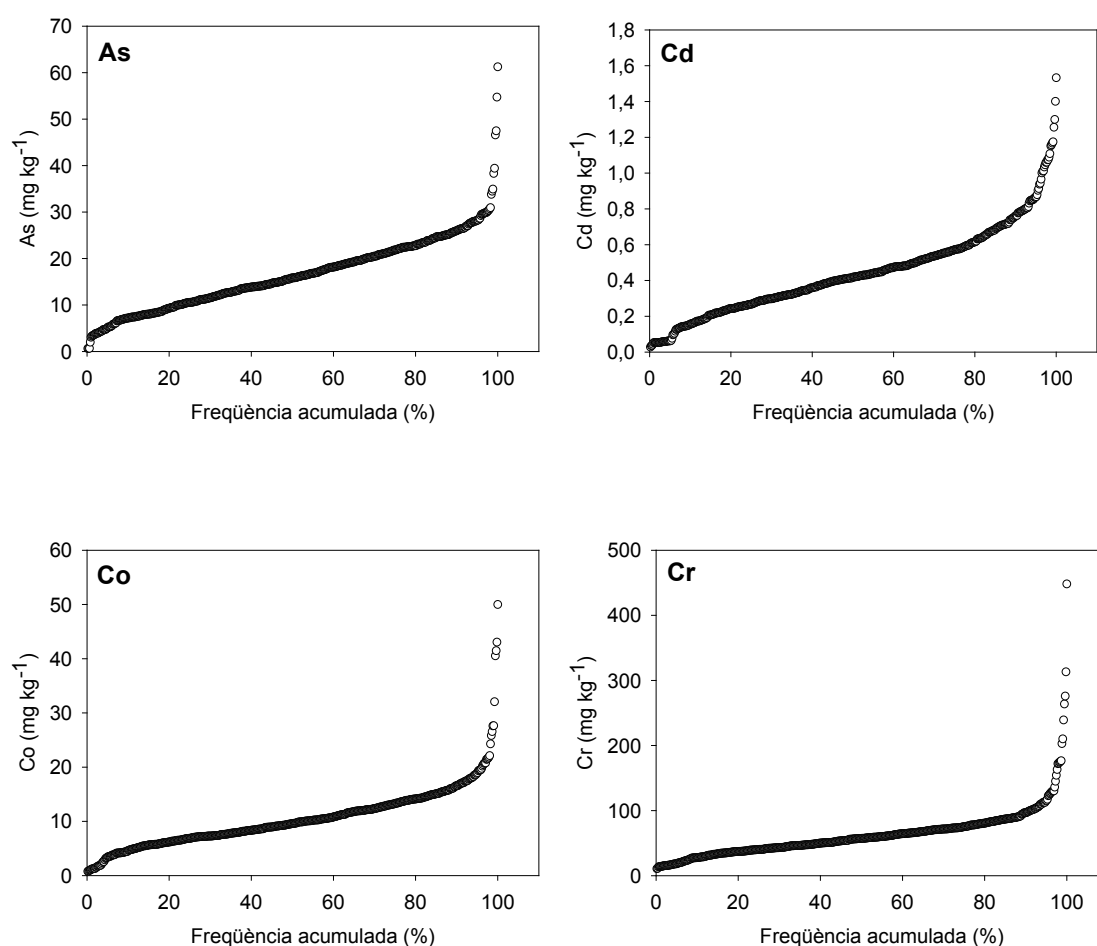
Segons el mètode de la mediana els rangs de la població de fons (mg kg<sup>-1</sup>) pels diferents elements són: As 4,7-26,9, Cd 0,12-0,72, Co 3,4-15,8, Cr 22,7-91,9, Cu 5,7-31,8, Mn 124,5-809,6, Ni 11,9-46,6, Pb 4,3-33,0, Zn 21,9-85,8.

### Diagrames de caixa

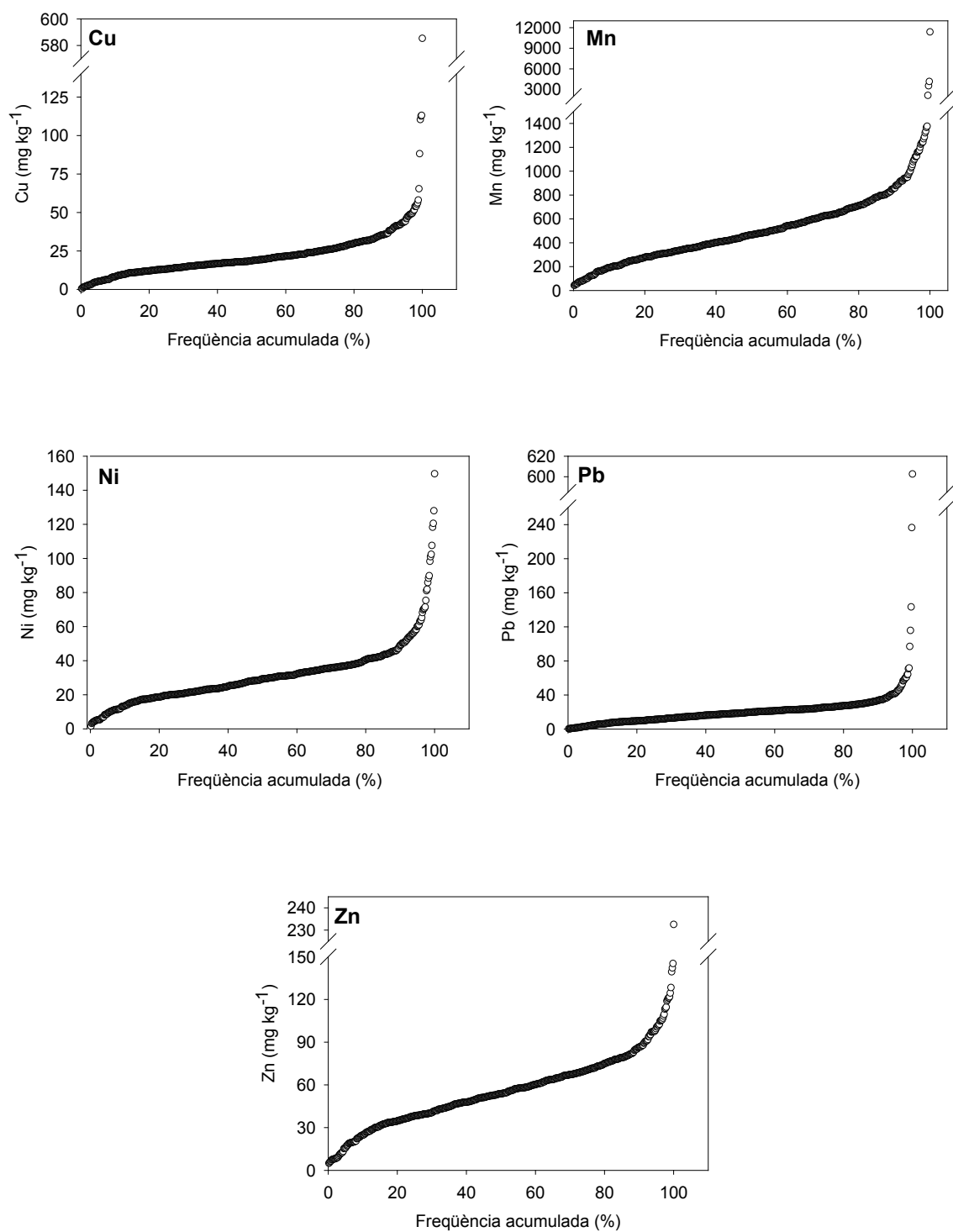
Segons el mètode del diagrama de caixes els rangs de la població de fons ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) pels diferents elements són: As 0,0-38,8, Cd 0,0-1,03, Co 0,0-23,0, Cr 0,0-128,0, Cu 0,0-47,9, Mn 0,0-1183,6, Ni 0,0-63,1, Pb 0,0-47,2, Zn 0,0-119,0. En el cas del mètode del diagrama de caixes el límit inferior es troba per davall de zero en tots els elements, però s'ha ajustat a zero per fer-lo real.

### Gràfics de probabilitat

Els gràfics de probabilitat consisteixen en representar gràficament la concentració de l'element traça en funció del percentatge de freqüències relatives acumulades, obtenint els gràfics de la Figura 5.11. En cada un d'ells es pot diferenciar la població normal, el punt d'inflexió i la població anormalment elevada.



**Figura 5.11:** Gràfics de probabilitat per a l'obtenció de la població de fons dels elements traça estudiats.



**Figura 5.11 (cont.):** Gràfics de probabilitat per a l'obtenció de la població de fons dels elements traça estudiats.

En la Taula 5.85 es presenta la mitjana i la desviació estàndard per la població normal i la població anormalment elevada obtingudes a partir dels gràfics probabilístics, així com el valor de concentració corresponent al punt d'inflexió, el nombre de casos de la població

normal i la asimetria. D'aquesta manera es poden establir els rangs de concentració de la població de fons ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) per als sòls de les Illes Balears restant i sumant dos cops la desviació estàndard a la mitjana d'aquesta: As 2,46-28,20, Cd 0,03-0,74, Co 1,71-16,86, Cr 12,86-95,31, Cu 2,56-32,61, Mn 53,26-793,48, Ni 5,55-49,61, Pb 0,33-34,71, Zn 9,63-96,43. S'observa com les asimetries de les poblacions de fons són molt properes a zero, de manera que es pot dir que s'assemblen molt a la població normal.

**Taula 5.85:** Caracterització de la població de fons i la població anormalment elevada realitzada mitjançant la utilització de gràfiques probabilístiques ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
<b>N</b>	477	456	465	460	436	435	471	471	489
<b>Punt d'inflexió</b>	27,70	0,75	17,08	97,72	32,74	786,12	53,99	36,87	104,85
<b>Població fons:</b>									
<b>Asimetria</b>	-0,002	-0,004	-0,002	-0,001	0,000	0,000	-0,006	-0,005	0,000
<b>Mitjana</b>	15,33	0,39	9,28	54,08	17,58	423,37	27,58	17,52	53,03
<b>ds</b>	6,43	0,18	3,79	20,61	7,51	185,06	11,02	8,60	21,70
<b>Població 2:</b>									
<b>Mitjana</b>	33,22	0,94	22,49	145,04	53,23	1214,65	76,22	74,15	124,92
<b>ds</b>	8,21	0,18	7,63	66,64	65,24	1304,64	23,98	95,39	28,05

Comparant els diferents mètodes (Taula 5.86) s'observa que els valors de fons calculats són molt similars. De totes maneres s'aprecia una gradació en el rang dels valors de fons que estableixen els diferents mètodes, de manera que el mètode per diagrama de caixes estableix un rang més ampli, seguit del mètode del rang normal d'una mostra, la funció de la distribució calculada, el gràfic de probabilitats i la mediana, sent aquest darrer el mètode que estableix un rang més estret pels valors de fons dels elements traça. Només hi ha un element en el qual hi ha una petita modificació en aquesta tendència. És el cas del Mn, al qual el mètode del gràfic de probabilitats estableix un gradient més estret que el de la mediana.

Els valors de fons d'aquest estudi en general són semblants als d'altres estudis de la zona mediterrània (Taula 5.87), tot i que s'ha de tenir en compte que hi ha variacions i que poden ser degudes als tipus de sòls estudiats entre d'altres causes. Cal ressaltar el nivell de fons mitjà de Cr i Ni de Torino, els quals correspondrien a sòls contaminats segons el Reial Decret 1310/1990.

Els valors de referència genèrics corresponen al límit superior de la població de fons (LSF a Taula 5.86). Aquest s'utilitza per a avaluar la possible contaminació d'elements traça als sòls. Aquest valor varia en funció del mètode utilitzat. Si s'agafa el mètode del gràfic de probabilitats i es comparen els valors d'elements traça de totes les mostres

**Taula 5.86:** Valors de fons d'elements traça (mg kg<sup>-1</sup>) de l'àrea d'estudi calculats amb diferents metodologies.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Mitjana	16,1	0,42	10,0	57,3	19,9	483,2	28,6	18,4	54,2
Ds	7,1	0,21	4,4	23,9	9,8	241,3	12,1	9,6	22,9
LIF	1,9	0,00	1,1	9,5	0,3	0,7	4,4	0,0*	8,3
LSF	30,4	0,84	18,8	105,2	39,5	965,8	52,8	37,6	100,1
Mitjana	15,8	0,42	9,6	57,3	18,7	467,1	29,3	18,7	53,9
Ds	6,6	0,19	3,8	22,2	7,8	205,9	12,0	9,3	21,9
LIF	2,6	0,03	1,9	12,9	3,1	55,3	5,3	0,2	10,0
LSF	29,1	0,81	17,3	101,7	34,4	878,8	53,2	37,2	97,8
Mediana	15,8	0,42	9,6	57,3	18,7	467,1	29,3	18,7	53,9
DAM	5,6	0,15	3,1	17,3	6,5	171,3	8,7	7,2	16,0
LIF	4,7	0,12	3,4	22,7	5,7	124,5	11,9	4,3	21,9
LSF	26,9	0,72	15,8	91,9	31,8	809,6	46,6	33,0	85,8
Mediana	15,8	0,42	9,6	57,3	18,7	467,1	29,3	18,7	53,9
LIF	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*	0,0*
LSF	38,8	1,03	23,0	128,0	47,9	1183,6	63,1	47,2	119,0
Mitjana	15,3	0,39	9,3	54,1	17,6	423,4	27,6	17,5	53,0
Ds	6,4	0,18	3,8	20,6	7,5	185,1	11,0	8,6	21,7
LIF	2,5	0,03	1,7	12,9	2,6	53,3	5,5	0,3	9,6
LSF	28,2	0,74	16,9	95,3	32,6	793,5	49,6	34,7	96,4

Ds: Desviació estàndard, DAM: Desviació absoluta de la mediana, LIF: Límit inferior dels valors de fons; LSF: Límit superior dels valors de fons

\*: El valor calculat resultava per davall de zero (A rang normal Pb: -0,8; a diagrama de caixa As: -6,4; Cd: -0,19; Co: -2,8; Cr: -12,3; Cu: -7,6; Mn: -217,0; Ni: -5,5; Pb: -10,5; Zn: -10,1)

**Taula 5.87:** Valors de fons ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) d'elements traça d'altres estudis realitzats a la zona mediterrània.

Lloc	extractant	Mètode digestió	Prof. (cm)	Distribució de les dades	Càlcul VF	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Alacant <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	Ni no N	Mitjana s.d.	-	0,3	7	26	21	304	21	18	53
Alacant <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	Ni no N	Segons distribució s.d.	-	0,3	7	26	21	304	21	18	53
Alacant <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	Ni no N	P90 s.d	-	0,6	9	32	25	367	26	24	70
Almeria <sup>2</sup>	HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HF	N.E.	0-20	no N	Gràfic probabilitat	54,6	0,3	26	129	48,4	-	67,4	120,7	145,1
Almeria <sup>2</sup>	HClO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HF	N.E.	20-40	no N	Gràfic probabilitat	49,1	0,3	26,7	123	47,2	-	70,9	93,9	129
Cartagena (Murcia) <sup>3</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF	Micro	0-30	no N	Mediana s.d.	-	0,22	7	42	15	277	18	4	47
Castelló <sup>4</sup>	AR	Micro	0-20	Ni log-N	Gràfic probabilitat*	-	0,3	7,3	29,7	31,3	363	19,4	23,4	74,0
Castella-la Manxa <sup>5</sup>	-	FRX	Hor. A	N (majoria)	Mitjana	7,4	3,9	5,8	54,8	10,3	-	16,9	19,3	35,7
Catalunya <sup>6</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF	Micro	0-25	N, log-Ni no N	-	10,4	0,261	11,4	21,6	15,4	-	20,7	21,7	56,1
Est d'Espanya <sup>7</sup> -sòls agrícoles	HNO <sub>3</sub> -HF-HCl	Micro	0-20	log-N	GM/GSD <sup>2</sup> i GMxGSD <sup>2</sup>	-	0,22-0,97	1,2-35	5-217	2-46	40-2691	14-50	3-137	9-246
Granada (Província de) <sup>8</sup>	HNO <sub>3</sub> +HF+HCl	Reflux	0-20	Ni log-N**	Gràfic probabilitat	3,5-20	-	7-23	29-66	13-26	-	7-20	15-36	5,5-76
St Climent <sup>9</sup>	AR	Reflux	0-20	log-N	GM/GSD <sup>2</sup> i GMxGSD <sup>2</sup>	-	-	-	14-115	11-92	-	13-131	12-153	11-356
Torrelles <sup>10</sup>	AR	Reflux	0-20	log-N	GM/GSD <sup>2</sup> i GMxGSD <sup>2</sup>	-	-	-	9-120	4-112	-	6-119	6-217	17-327
Midi-Pyrénées (França) <sup>11</sup> -sòls calcaris	HNO <sub>3</sub> -HF-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Reflux	0-30	N.E.	Regressió lineal	6-43	0,07-0,54	4-21	26-92	6-40	-	12-70	10-56	46-179
Torino (NW Italia) <sup>12</sup>	AR	Reflux	N.E.	N.E.	P90 s.d	13	-	23	275	43	-	137	50	84

**Taula 5.88:** Valors de referència ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) d'elements traça d'altres estudis realitzats a la zona mediterrània.

Lloc	extractant	Mètode digestió	Prof. (cm)	Distribució de les dades	Càlcul VR	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Alacant <sup>1</sup>	AR	Micro	0-25	Ni no N	Mitjana s.d.+2ds	-	0,7	11	36	28	402	31	28	83
Cartagena (Murcia) <sup>3</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF	Micro	0-30	no N	Mediana s.d.+2ds	-	0,53	14	89	40	628	38	44	105
Castelló <sup>4</sup>	AR	Micro	0-20	Ni log-N	Mitjana s.d.+2ds	-	0,55	11,4	46,1	56,6	557	28,2	54,0	119,2
Castella-la Manxa <sup>5</sup>	-	FRX	Hor. B-C	N (majoria)	Mitjana +2ds	16,1	4,4	20,8	113,4	27,0	-	42,6	44,2	86,5
Catalunya <sup>6</sup>	HNO <sub>3</sub> -HF	Micro	0-25	N, log-Ni no N	-	49,5	0,57	19,4	71,0	43,3	-	49,6	55,5	95,3

AR: Agua règia; Micro: Microones; N.E.: No especificat; FRX: Fluorescència de RX; s.d.: sense discordants. \* En el cas del Ni i Zn no es va poder dividir la població inicial en dues poblacions i s'ha establert el nivell de fons en funció de la distribució de la població. \*\* El Co ha donat no normal, però considera que s'assembla més a la log-N i el tracta com a tal. 1: Micó, 2005; 2: Sierra *et al.* 2007; 3: Hernández *et al.*, 2005; 4: Peris, 2006; 5: Jiménez *et al.*, 2010; 6: Martínez, 2008; 7: Roca-Pérez *et al.*, 2010; 8: Díez *et al.*, 2009; 9: Tume *et al.*, 2006; 10: Bech *et al.*, 2005; 11: Redon *et al.*, 2013; 12: Biasoli *et al.*, 2012.

superficials estudiades amb els valors de referència obtinguts amb aquest mètode s'aprecia com les mostres que superen el valors de referència, i teòricament, serien susceptibles a trobar-se contaminades són: un 5,3% de les mostres en el cas de l'As, un 11,2% en el cas del Cd, un 9,2% en el cas del Co, un 10,8% en el cas del Cr, un 14,8% en el cas del Cu, un 14,2% en el cas del Mn, un 9,7% en el cas del Ni, un 8,9% en el cas del Pb i un 6,7% en el cas del Zn. Així i tot, moltes d'aquestes mostres estan molt properes al valor de referència. També s'ha de tenir en compte la variabilitat de les característiques fisicoquímiques d'aquests sòls, i per tant, cal aplicar aquest criteri amb precaució. Els valors de referència obtinguts en el nostre estudi també són semblants als altres estudis consultats, tal i com passava amb el valor de fons mitjà.

Si es comparen els valors de referència obtinguts amb els diferents mètodes i els valors de referència establerts pel Reial Decret 1310/1990 s'aprecia com els valors de referència als sòls de les Illes Balears són molt inferiors als establerts per la legislació (3 mg Cd kg<sup>-1</sup>, 150 mg Cr kg<sup>-1</sup>, 210 mg Cu kg<sup>-1</sup>, 112 mg Ni kg<sup>-1</sup>, 300 mg Pb kg<sup>-1</sup> i 450 mg Zn kg<sup>-1</sup>). Les mostres superficials estudiades que es troben per sobre d'aquests valors legislats són: 2,8% en el cas del Cr, 0,2% en el cas del Cu i del Pb i 0,8% en el cas del Ni. En el cas del Pb, es pot confirmar que els valors anormalment elevats són naturals. No hi ha cap valor en el cas del Cd i del Zn que superi el valor de referència establert pel Reial Decret 1310/1990. L'As i el Co no es troben contemplats per aquest Reial Decret.

### **5.6.2. Nivells de fons específics**

Els nivells de fons específics es calculen a partir de les característiques fisicoquímiques amb un anàlisi de regressió lineal. Al model de regressió lineal per passes s'inclouen totes les variables al principi i pas a pas es va afegint o llevant variables segons la seva significació sigui menor o major al 5% fins a obtenir el model final. En el model inicial s'han considerat com a factors rellevants per a determinar el comportament dels elements traça al sòl el CCE, el contingut d'argiles, el contingut de llims, el contingut de matèria orgànica i el pH. Les rectes de regressió obtingudes es mostren a la Taula 5.89. Les rectes de tots els elements s'han construït a partir del CCE i de les argiles excepte en el cas del Cr i el Ni que s'han construït a partir del CCE i els llims. Tot i que és conegut l'efecte de la matèria orgànica sobre el comportament dels elements traça al sòl, aquesta no s'ha incorporat al model de regressió a causa de la seva dèbil linealitat, això probablement és a causa del seu estret rang de variació en els sòls estudiats.

Els coeficients de determinació ( $R^2$ ) del Cd, Cu i Pb són relativament baixos, mentre que els de la resta d'elements són alts.

Un cop obtingudes les rectes de regressió s'hi substitueixen els valors medians de les característiques fisicoquímiques obtinguts en el nostre estudi per tal d'obtenir els valors de fons d'un sòl representatiu de la zona d'estudi (Taula 5.90).



**Taula 5.89:** Rectes de regressió múltiple per a la determinació dels valors de fons. Elements en mg kg<sup>-1</sup> i CCE, llims i argiles en g kg<sup>-1</sup>.

Element	R <sup>2</sup>	Recta de regressió
As	0,635	As = 17,300 - 0,018 CCE + 0,017 argiles
Cd	0,403	Cd = 0,45298 - 0,00043 CCE + 0,00041 argiles
Co	0,816	Co = 11,602 - 0,013 CCE + 0,010 argiles
Cr	0,682	Cr = 111,304 - 0,093 CCE - 0,053 llims
Cu	0,235	Cu = 17,087 - 0,013 CCE + 0,027 argiles
Mn	0,586	Mn = 654,481 - 0,746 CCE + 0,318 argiles
Ni	0,660	Ni = 53,576 - 0,046 CCE - 0,022 llims
Pb	0,335	Pb = 22,127 - 0,023 CCE + 0,017 argiles
Zn	0,672	Zn = 54,483 - 0,056 CCE + 0,060 argiles

**Taula 5.90:** Valors de fons (mg kg<sup>-1</sup>) dels sòls de les Illes Balears calculats a partir de les rectes de regressió i els continguts medians de la població de CCE, argiles i llims.

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Valor de fons	16,23	0,43	10,18	58,74	20,47	500,86	29,34	19,42	53,15

Els valors de fons, per un sòl amb característiques físico-químiques situades a la mediana, obtinguts amb el mètode de regressió lineal són, en aquest cas, molt similars als obtinguts amb les diferents metodologies (Taula 5.86).



## 6. Discussió

---

### 6.1. Distribució de les dades superficials

Respecte la distribució de les dades de les mostres superficials, el test de Kolmogorov-Smirnov reflecteix que totes les característiques fisicoquímiques, tots els macroelements excepte el potassi i tots els micronutrients estudiats presenten una distribució no normal, doncs ni les dades originals ni les que han patit una transformació logarítmica compleixen la hipòtesi de normalitat (Taules 5.1 i 5.11 i Figures 5.1, 5.4, 5.5 i 5.6).

Quan es tracten les dades, habitualment se'n fa una transformació (la més emprada és la logarítmica) per poder utilitzar els mètodes estadístics més comuns, que permeten una major versatilitat amb les dades però que tenen com a exigència per a poder emprar-los la normalitat d'aquestes. Aquest punt es troba àmpliament discutit a l'apartat 4.3 del capítol de material i mètodes.

Hi ha autors que eliminen els valors discordants per tal que la distribució de la població sigui normal o lognormal, justificant-ho amb l'argument que són mostres contaminades. En el nostre cas s'han estudiat els valors discordants (apartats 5.1.2 i 5.2.2) i com seria la distribució de la població sense aquests (Taula 6.1). S'observa com, després d'eliminar els valors discordants, la distribució torna normal en el cas del Cd i Zn i lognormal en el cas del P. En la resta de casos tot i eliminar els valors discordants la distribució de la població segueix sent no normal. A més, quan s'eliminen els valors discordants i es torna a fer el diagrama de caixes en molts casos tornen a aparèixer valors discordants nous, i per tant el procés s'hauria de repetir un altre cop. Un cop estudiats els valors discordants es conclou que no es disposa d'arguments que justifiquin que aquests valors elevats són a causa d'una contaminació. Per aquesta raó s'ha decidit no eliminar els valors discordants i considerar-los com a part de la variació de la població, la qual pot adoptar valors dins un rang molt ampli. Un dels exemples més clars de que els valors discordants no són a causa d'una contaminació sinó a una variació natural de les mostres és el cas del Mg. El Mg presenta un gran nombre de valors discordants els quals es deuen a la litologia, concretament a la presència de dolomies. Si es decidís eliminar els discordants s'estaria eliminant una variació natural a causa de la litologia, i per tant s'estaria ignorant una dada important en la investigació. Amb tot això cal recordar que el fet de que la població estudiada presenti una distribució no normal és el més corrent doncs, com s'ha dit en altres apartats, les dades ambientals normalment segueixen distribucions no normals i es troben positivament esbiaixades (Reimann i Filzmoser, 2000; Desaulles, 2012). D'aquesta manera s'ha treballat amb les dades originals i s'ha

utilitzat una estadística robusta per tal d'evitar les possibles distorsions que poguessin produir els valors discordants sobre els diferents estadístics.

**Taula 6.1:** Taula resum del nivell de significació del test de Kolmogorov-Smirnov ( $p$ ) per la població de les mostres superficials amb les dades originals (Dades), les dades log-transformades (Log) i les dades originals i log-transformades un cop eliminats els valors discordants (Dades SD i Log SD, respectivament).

	$p^*$ Dades	$p^*$ Log	$p^*$ Dades SD	$p^*$ Log SD	Observacions
Ca	0,000	0,000			Parteix sense discordants i tot i així no és normal.
Mg	0,000	0,000	0,000	0,006	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous i segueix sense ser normal.
Al	0,007	0,000	0,013	0,000	Tot i desaparèixer discordants segueix sense ser normal.
Fe	0,001	0,000	0,003	0,000	Tot i desaparèixer discordants segueix sense ser normal.
K	<b>0,071</b>				Amb les dades originals ja presenta distribució normal.
Na	0,000	0,000	0,000	0,026	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous i segueix sense ser normal.
P	0,000	0,000	0,000	<b>0,200</b>	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous i es torna logarítmica-normal.
As	0,016	0,000	0,017	0,000	Tot i desaparèixer discordants segueix sense ser normal.
Cd	0,000	0,000	<b>0,056</b>	0,000	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous, però es torna normal.
Co	0,000	0,000	0,001	0,000	Tot i desaparèixer discordants segueix sense ser normal.
Cr	0,000	0,001	0,008	0,000	Quan es lleven els extrems i els discordants n'apareixen de nous.
Cu	0,000	0,000	0,000	0,000	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous i segueix sense ser normal.
Mn	0,000	0,000	0,001	0,000	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous i segueix sense ser normal.
Ni	0,000	0,000	0,019	0,000	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous i segueix sense ser normal.
Pb	0,000	0,000	<b>0,075</b>	0,000	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous però es torna normal.
Zn	0,039	0,000	<b>0,200</b>	0,000	Quan es lleven els discordants n'apareixen de nous però es torna normal.

\*Si  $p < 0,05$ , les corbes de distribució difereixen de la normalitat. Es marquen en negreta les dades que presenten algun tipus de normalitat.

## 6.2. Característiques fisicoquímiques i continguts dels macroelements i elements traça estudiats

Els continguts medians obtinguts pels diferents paràmetres estudiats a les mostres superficials han estat: 267,0 g arenes  $\text{kg}^{-1}$ , 419,3 g llims  $\text{kg}^{-1}$ , 282,4 g argiles  $\text{kg}^{-1}$ , 326,3 g CCE  $\text{kg}^{-1}$ , 15,2 g CO  $\text{kg}^{-1}$ , pH 8,2 i CIC 173,0 mmol  $\text{kg}^{-1}$ , 139,4 g Ca  $\text{kg}^{-1}$ , 9,4 g Mg  $\text{kg}^{-1}$ , 42,4 g Al  $\text{kg}^{-1}$ , 24,4 g Fe  $\text{kg}^{-1}$ , 11,5 g K  $\text{kg}^{-1}$ , 638,0 mg Na  $\text{kg}^{-1}$ , 597,4 mg P  $\text{kg}^{-1}$ , 15,8 mg As  $\text{kg}^{-1}$ , 0,42 mg Cd  $\text{kg}^{-1}$ , 9,6 mg Co  $\text{kg}^{-1}$ , 57,3 mg Cr  $\text{kg}^{-1}$ , 18,7 mg Cu  $\text{kg}^{-1}$ , 467,1 mg Mn

kg<sup>-1</sup>, 29,3 mg Ni kg<sup>-1</sup>, 18,7 mg Pb kg<sup>-1</sup>, 53,9 mg Zn kg<sup>-1</sup>. Els valors medians dels elements traça estudiats es troben dins el rang normal de concentració a nivell mundial (Alloway, 1995; Kabata-Pendias, 2011) i dins el rang de valors de sòls mediterranis (Taula 5.17).

### **6.3. Variacions dels diferents paràmetres estudiats de l'horitzó superficial en funció de l'illa**

Quan es comparen els valors dels diferents paràmetres estudiats de l'horitzó superficial entre illes, en general s'observa que les illes de Formentera i Eivissa tenen continguts molt semblants, que Mallorca presenta valors intermedis entre Eivissa i Menorca i que les illes de Formentera i Menorca són les que presenten valors més diferents (Taula 5.9, 5.26 i 5.27 i Figures 5.3, 5.9 i 5.10). D'aquesta manera, en el cas del CCE, el pH, el Ca i el Na, Formentera presenta els valors medians més alts de les Illes. En canvi, en el cas del CO, l'Al, el Fe, el K, i tots els elements traça excepte l'As (que no presenta diferències entre illes), Formentera presenta els valors més baixos de les Illes. Aquesta tendència de separació entre l'illa més septentrional i la més meridional pareix que ve marcada bàsicament per la menor o major presència de carbonats, tot i que hi pot haver altres causes ja que la resposta no es produeix amb el mateix grau en tots els elements.

Totes aquestes tendències comentades es poden observar clarament en els mapes de distribució dels diferents paràmetres fisicoquímics i dels diferents elements (Annex 1). En aquests també s'observa com tant a l'illa d'Eivissa com a la de Menorca hi ha diferències entre el nord i el sud de l'illa. A l'illa de Menorca, la zona de Tramuntana, associada a una litologia predominantment silícica, presenta valors lleugerament més alts d'Al, Fe, K i la majoria d'elements traça que la zona de Migjorn, la qual presenta una litologia calcària, si bé els sòls presenten un grau de descarbonatació elevat. A l'illa Eivissa s'observa com al nord de l'illa, on es troben més sòls vermells (*Luvisols* i *Leptosols*), els valors d'Al, Fe, K i els diferents elements traça són més alts que no al sud, on dominen els *Calcisols* i *Regosols*.

Cal esmentar un element que presenta una particularitat respecte les variacions espacials comentades. El Mn és un element molt abundant als sòls vermells de Mallorca i Menorca, però els sòls d'Eivissa i Formentera presenten valors més baixos d'aquest element, tant els sòls amb caràcter cròmic com els que no el tenen.

### **6.4. Correlacions entre els paràmetres estudiats**

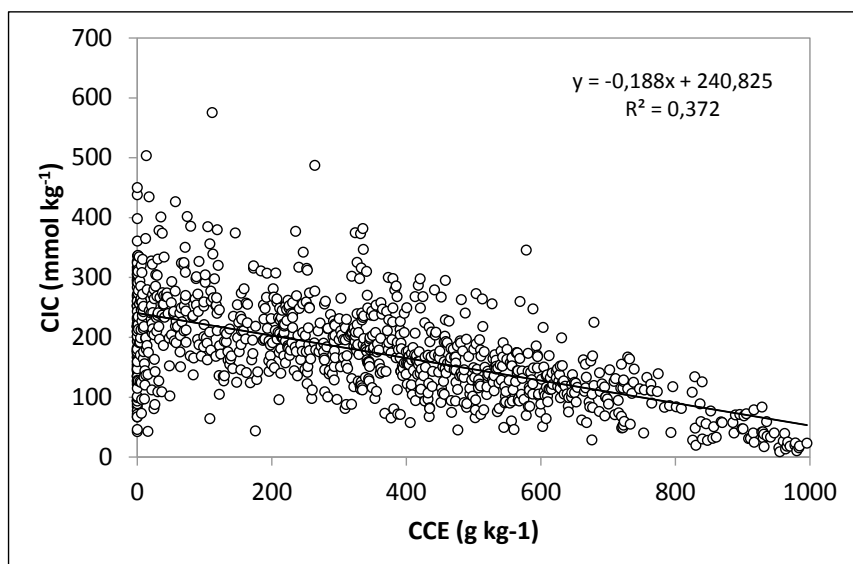
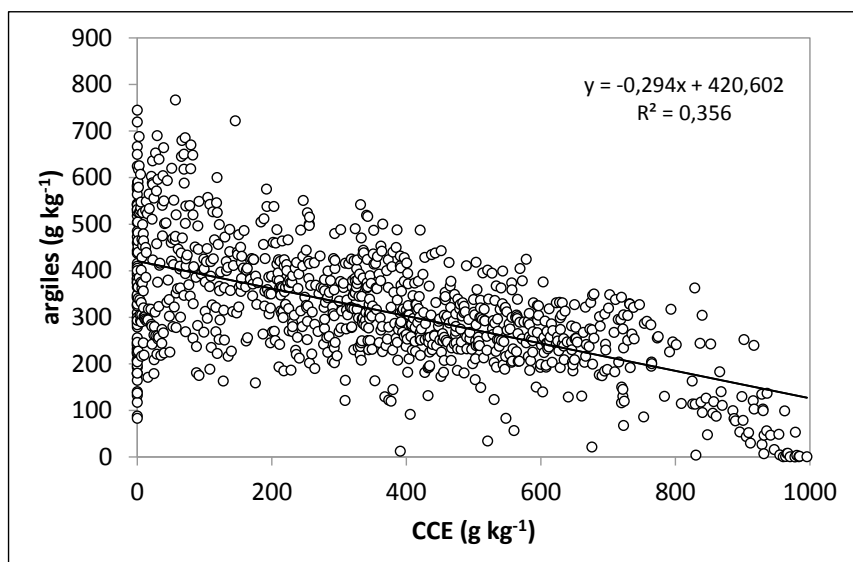
Entre els components del sòl hi ha partícules minerals i matèria orgànica, suposant aquesta darrera una part minoritària. Entre les partícules minerals es distingeixen silicats i no silicats. Entre els silicats hi pot haver feldspats, quars i minerals d'argila, com a representants més característics, i entre els no silicats entren alguns òxids i hidròxids

d'Al i Fe i carbonats de calci i magnesi. En els sòls de les Illes Balears els carbonats són un component habitual i moltes de vegades majoritari. Aquests duen associades quantitats baixes d'altres elements, per la qual cosa quan el contingut d'aquest compost és alt, el dels elements traça i altres constituents i representants dels minerals d'argila és baix, produint un efecte de dilució al sòl (Figures 6.1 i 6.2). Això es manifesta observant les correlacions altament significatives i negatives dels carbonats amb argiles, Al i tots els elements minerals en general. De fet, el CCE només presenta correlació positiva amb el Ca, amb un coeficient molt alt, i amb el Mg, amb un coeficient baix (Taula 5.32 i Figura 6.2). L'origen dels carbonats de calci a les Illes Balears està en les roques calcàries, majoritàriament d'origen marí, que constitueixen les roques subjacents, tot i que els materials al·lòctons també en poden produir una aportació important, per exemple els materials procedents de les pluges de fang (Fiol *et al.*, 2005).

Altres autors també troben una correlació negativa entre els carbonats i la major part d'elements traça (p.e. Andreu, 1991; Marín *et al.* 2000; Hernández *et al.*, 2005; Díez, 2006; Micó *et al.*, 2006; Peris, 2006; Rodríguez *et al.*, 2006; Bech *et al.*, 2008; Roca *et al.*, 2008 i 2012; Tume *et al.*, 2011). Ara bé, varis estudis a sòls desenvolupats sobre roques carbonatades registren correlacions positives entre els carbonats i alguns dels elements estudiats (Pb i Zn a Galán *et al.*, 2008 i Bini *et al.*, 2011 i Cd i Pb a Gil *et al.*, 2004).

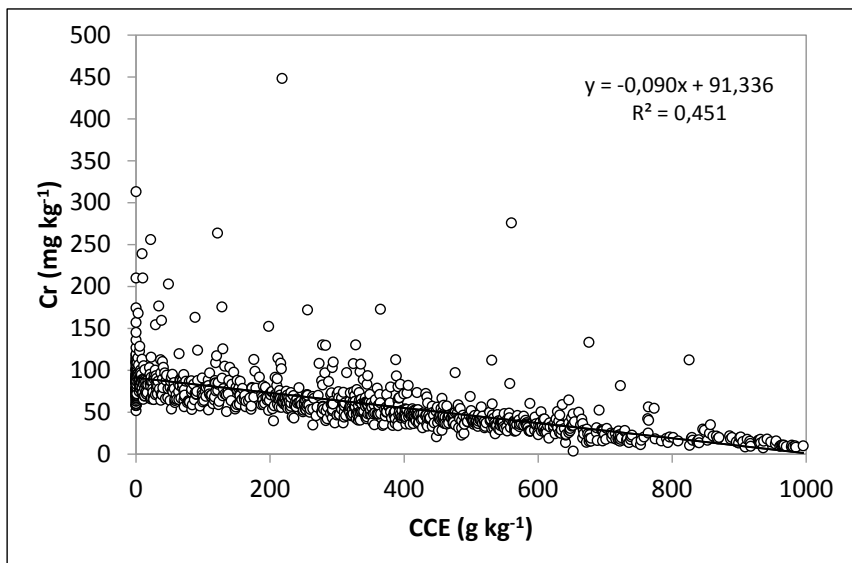
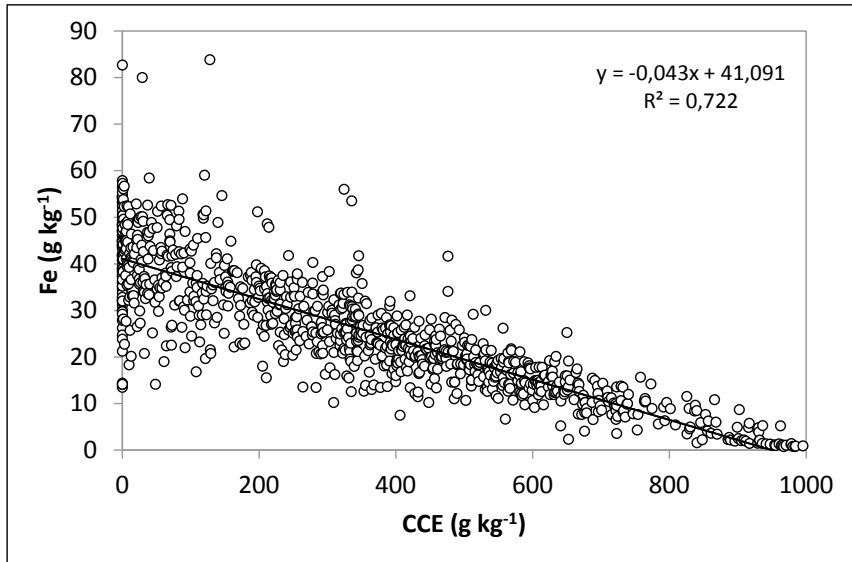
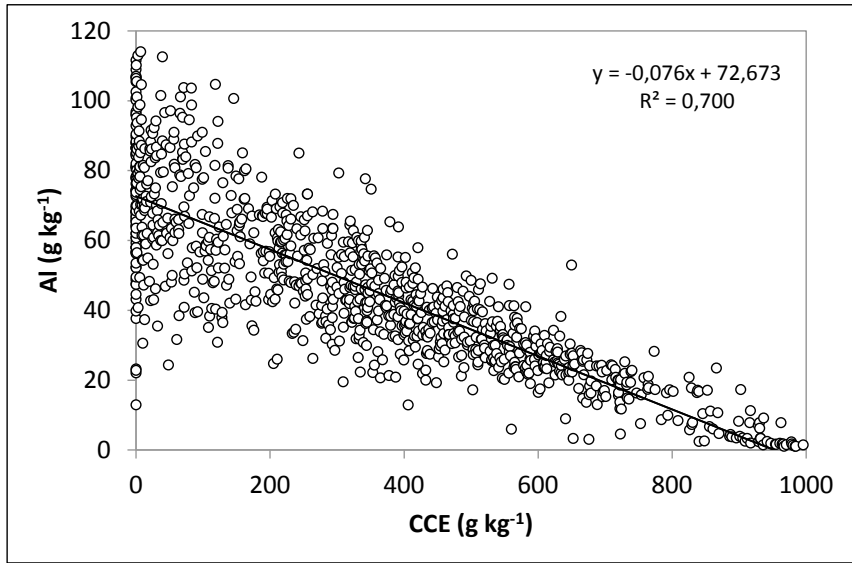
Un mecanisme de segrest d'elements traça és la coprecipitació d'aquests elements amb la calcita, la qual pot incorporar metalls divalents a la seva estructura cristal·lina per la formació de solucions sòlides (Lalonde *et al.*, 2007; Shetye *et al.*, 2009). Aquesta precipitació es pot produir en el procés de formació del material original, com és el cas de l'estudi de Galán *et al.* (2008) on el material original són depòsits sedimentaris exhalatius (SEDEX) de Pb-Zn, o a les acumulacions secundàries de carbonats. Segons Roca *et al.* (2012) amb la presència d'abundant  $\text{Ca}^{2+}$ , els elements traça no són inclosos en les acumulacions secundàries de carbonats. En el nostre estudi les correlacions de tots els elements traça amb els carbonats han resultat negatives, i per tant confirmen que els elements traça estudiats no varen ser coprecipitats en quantitats significatives amb la calcita, ni en la formació del material original ni en les possibles acumulacions secundàries de carbonats. D'aquesta manera, la presència de carbonats als sòls de les Illes Balears produeix un efecte de dilució als sòls.

El carbonat de calci és un dels primers components que es renten al sòl, per la qual cosa amb el temps el seu contingut disminueix en els horitzons superficials, produint-se un enriquiment relatiu d'altres components com poden ser els silicats i òxids i hidròxids. En els sòls vermells, en els quals es produeix una descarbonatació total prèvia als processos d'il·luviació, aquest enriquiment és màxim, sobretot en els horitzons on es produeix una acumulació de minerals d'argila (horitzons àrgics), ja que juntament amb les argiles hi van associats elements com el Fe, Cr, Ni i altres elements.



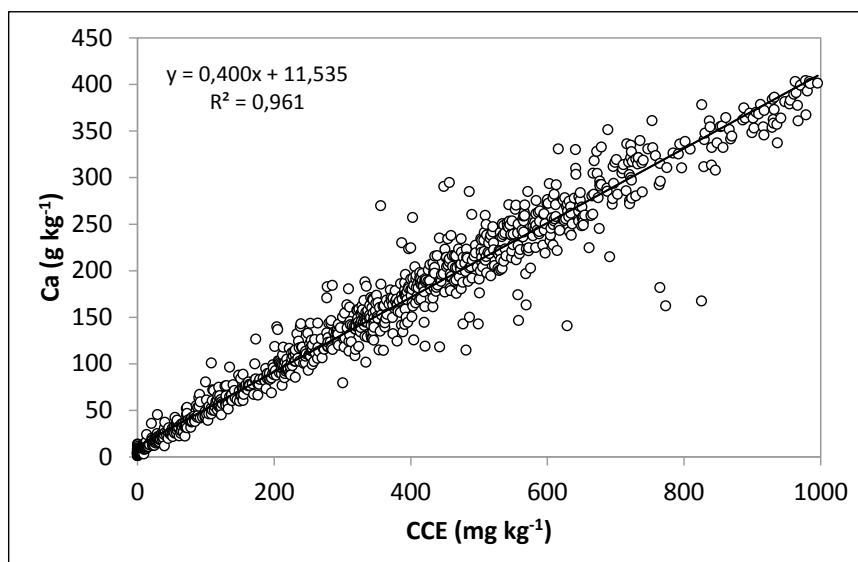
**Figura 6.1:** Correlació entre el CCE i les argiles (superior) i el CCE i la CIC (inferior).

Les argiles i el carboni orgànic en general es consideren factors importants per avaluar el contingut d'elements traça als sòls (Tack *et al.*, 1997). Les argiles són el principal component del sòl relacionat amb els elements traça a causa de la seva afinitat pels minerals d'argila (Boluda, 1988; Soon i Abboud, 1990; IBOHE, 1998a). D'aquesta manera, el procés de lixiviació responsable de la disminució de la fracció fina (partícules de la mida d'argila i oxihidròxids) de l'horitzó superficial és, per extensió, també responsable de la relativa disminució dels elements traça en aquesta capa (Mellum *et al.*, 1998; Reimann i Garret, 2005).



**Figura 6.2:** Correlacions entre el CCE i diferents elements





**Figura 6.2 (cont):** Correlacions entre el CCE i diferents elements.

Agafant com a referència l'Al com element representant dels minerals d'argila es veu que presenta una correlació significativament molt alta amb tots els elements traça estudiats i amb coeficients positius alts (Taula 5.31). El Cu és l'element traça que presenta la correlació més baixa amb l'Al, tot i ser significativa a nivell de  $p < 0,001$ . Aquest coeficient es deu a les aportacions antròpiques que es produeixen d'aquest element a través de fungicides cúprics molt emprats en els cultius de vinya i altres fruiters. Pel que respecta la relació de l'Al amb els altres macroelements, la seva correlació és alta i negativa amb el Ca, doncs el Ca és el component característic dels carbonats. L'Al també presenta una correlació negativa amb el Mg. Destaquen els alts coeficients de correlació amb el Fe i el K, amb el primer perquè molts òxids de Fe estan adsorbits a minerals d'argila i amb el K perquè és un component típic sobretot de les argiles micàcies. De fet, en aquest sentit, els coeficients de correlació més alts de la fracció granulomètrica d'argiles és, per aquest ordre, amb l'Al, el K i el Fe. Ara bé, amb el mètode utilitzat per a determinar aquesta fracció granulomètrica no es destrueixen els carbonats, de manera que dins aquesta fracció granulomètrica hi ha una quantitat variable de carbonats de calci (calcària activa). Això explica perquè els coeficients de correlació de l'Al, K i Fe amb els elements traça són majors que els de la fracció d'argiles amb els elements traça.

Molts autors han trobat correlacions entre el contingut d'argiles i la majoria d'elements traça estudiats (Dudka, 1993; Ma *et al.*, 1997; Chen *et al.*, 1999; Adriano, 2001; Lavado *et al.*, 2004; Micó, 2005; Roca *et al.*, 2008 i 2012; Zhang *et al.*, 2008; Tume *et al.*, 2011). Mellum *et al.* (1998) conclouen que les concentracions dels diferents elements traça correlacionaven millor amb el contingut d'argiles que no amb el contingut d'humus o el pH. En el mateix sentit, altres autors també troben correlacions entre diferents elements

traça i les concentracions d'Al i Fe a sòls de la conca mediterrània (Sterckeman *et al.*, 2004; Tume *et al.*, 2006 i 2011). Tume *et al.* (2011) comenten que les relacions entre els elements del seu estudi i l'Al i Fe suggereixen la seva afinitat amb aluminosilicats i hidròxids. Segons Baize i Sterckeman (2001), els sòls amb major concentració de Fe tenen més probabilitats de presentar una concentració natural més alta de Cu, Co, Cr, Ni, Pb i Zn, essent la relació lineal. D'altra banda, Hernández *et al.* (2005) troben correlacions en general baixes o inexistentes entre els elements estudiats i les argiles.

Una de les funcions més importants de la matèria orgànica és incidir en la mobilitat o fixació de nutrients i elements traça de diferent procedència a causa de la seva capacitat per a reaccionar amb ells formant complexes de distinta entitat (Cunningham *et al.*, 1996; Meagher, 2000; Heeraman *et al.*, 2001). La literatura científica revela una alta correlació entre els elements traça i els nivells de matèria orgànica als sòls, a causa de la seva gran afinitat (Naftz i Rice, 1989; Kabata-Pendias i Pendias, 2011; Chen *et al.*, 1999; Morera *et al.*, 2001; Gil *et al.*, 2004; Micó *et al.*, 2006; Rodríguez *et al.*, 2006; Tume *et al.*, 2006; Roca *et al.*, 2008; Roca-Pérez *et al.*, 2010). En els perfils estudiats, la matèria orgànica es mou dins un rang relativament estret i amb valors baixos propis dels sòls agrícoles, els quals constitueixen la major part de la població d'aquest estudi. Tot i que el CO presenta correlacions altament significatives amb tots els elements excepte amb el Mg i el K, els coeficients de correlació que presenta el CO tant amb els macronutrients com amb els elements traça estudiats són relativament baixos (Taula 5.32), probablement a causa del rang estret de valors. Només en el cas del P i el Pb apareixen coeficients de correlació més alts. En el cas del P és atribuïble a que les terres més fertilitzades també són les que presenten els continguts en matèria orgànica més elevats. L'alt contingut de P es pot deure a les aportacions de matèria orgànica (típicament fems animals) o a l'efecte combinat d'aportacions d'aquesta i fertilitzants fosfòrics minerals. En el cas del Pb, la mobilitat limitada d'aquest element i la seva forta complexació per la matèria orgànica resulta en la bioacumulació d'aquest element a horitzons superficials rics en humus. A més, quan hi ha un efecte combinat de fertilització orgànica i mineral pot haver-hi una incorporació de Pb mitjançant els adobs fosfòrics.

El pH és un factor essencial que influeix la mobilitat de cations i regula la solubilitat dels elements traça al sòl (Kashem i Singh, 2001). En aquest estudi el pH presenta correlacions altament significatives ( $p < 0,001$ ) amb tots els elements, si bé els coeficients de correlació són relativament baixos (Taula 5.32), tal i com passava amb el CO. Cal destacar que aquestes correlacions són positives amb el Ca, Mg i Na, elements que incideixen en incrementar el pH, pels hidròxids que es formen, mentre que en els altres elements la correlació és negativa, essent atribuïble a la correlació negativa que presenten aquests altres elements amb el Ca i el Mg. Segons Nan *et al.* (2002), normalment les correlacions entre el pH i el contingut en elements traça a sòls alcalins és significativament, però no són molt altes. Altres autors no troben correlacions significatives

entre part dels elements estudiats i el pH (Micó *et al.*, 2006; Tume *et al.*, 2006; Roca-Pérez *et al.*, 2010; Tume *et al.* 2011). Tume *et al.* (2011) afirmen que el pH té una importància limitada en la distribució dels elements traça a causa de l'estret rang de pH mesurat a les mostres, el qual limita considerablement la seva mobilitat a causa del medi neutre-subalcalí (Chen *et al.*, 2008; Manta *et al.*, 2002). El pH bàsic als sòls es troba directament relacionat amb el contingut de carbonats i això és notable en aquest estudi. Les correlacions trobades responen més a un efecte indirecte del contingut de CCE que a una variació del rang de pH, tal com mostra la forta correlació positiva que presenta el pH amb el Ca.

Els factors que governen la CIC són els que proporcionen càrregues negatives al sòl, majoritàriament la matèria orgànica i les argiles, tot i que en alguns casos també es poden afegir altres paràmetres com el pH, el contingut en llims o en carbonats (Bell i van Keulen, 1995; Saña *et al.*, 1996; Bigorre *et al.*, 2000). En un estudi sobre sòls de les Illes Balears desenvolupats sobre calcàries margoses i calcàries dures realitzat per Farrús i Vadell (2002), el 92% de la CIC es pot explicar a partir dels continguts de matèria orgànica, argiles i calcària activa. S'ha de tenir en compte que les equacions de predicció de la CIC varien en funció de la naturalesa dels sòls, però la contribució de la matèria orgànica és superior a l'aportació d'argiles (habitualment entre 3 i 8 vegades superior). Segons els resultats obtinguts de CIC de distribució entre les diferents illes i de les correlacions, aquest paràmetre segueix la mateixa tendència de les argiles i no s'assembla a la del CO, per tant podria indicar que en aquest cas depèn més del contingut en argiles que del de matèria orgànica, a causa de les majors proporcions relatives de minerals d'argila respecte l'humus.

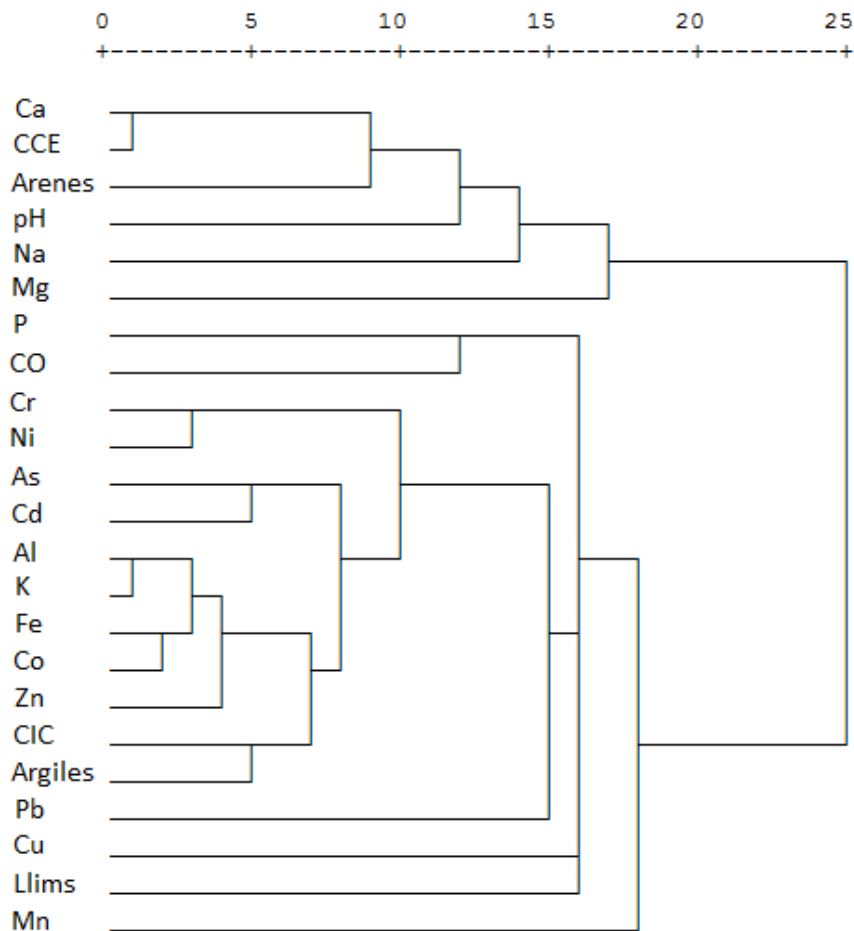
El Na és un element de concentració altament variable, que pot esser aportat amb l'aigua de reg, esprais marins, aigües freàtiques marines o congènitament a partir de la roca.

El contingut de P, tot i trobar-se significativament relacionat amb tots els elements a nivell de  $p < 0,001$  excepte amb el Mg, presenta coeficients de correlació baixos (Taula 5.31) a causa de l'efecte antròpic que presenta. Així i tot, hi pot haver diferències importants en funció del tipus de roca. Els adobs fosfòrics són una font important d'elements contaminants als sòls agrícoles, especialment de Cd, Cu i Zn (Micó *et al.*, 2006; Williams i David, 1973; Nicholson i Jones, 1994), el que podria explicar la major correlació del P amb aquests.

Respecte les relacions entre els diferents elements traça estudiats, aquests presenten correlacions positives (Taula 5.31), és a dir, que l'augment del contingut d'un element pot estar relacionat amb l'augment de la resta d'elements. De manera similar al nostre estudi, varis autors troben correlacions significatives i directes entre els diferents elements traça estudiats (Navas i Machín, 2002; Hernández *et al.*, 2005; Sierra, 2005;

Rodríguez *et al.*, 2006; Tume *et al.*, 2011). L'alta significació de la correlació entre els elements estudiats ( $p < 0,001$ ) revela un possible origen o comportament comú, segons assenyalen diferents autors (p.ex. Bak *et al.*, 1997; Reimann i Caritat, 1998; Chen *et al.*, 1999; Sierra, 2005; Rodríguez *et al.*, 2006). Aquest comportament pot ser perquè processos similars controlin les interrelacions amb els components del sòl, proposat per Chen *et al.* (1999), com per exemple el material parental (Chen *et al.*, 1999; Hernández *et al.*, 2005; Sierra, 2005) o una font de contaminació comuna (Gil *et al.*, 2004). Reimann *et al.* (1998) descriuen nombroses correlacions d'acord a la naturalesa geoquímica dels materials originals.

Les proximitats esmentades entre les variables estudiades es veuen reflectides en el dendrograma representat a la Figura 6.3.



**Figura 6.3:** Dendrograma de proximitat entre les diferents variables estudiades representat en una escala estandaritzada de 25 punts, on el valor 25 representa la màxima distància existent entre dos conglomerats.

### **6.5. Característiques fisicoquímiques i continguts dels macroelements i elements traça estudiats segons la profunditat**

Segons Ma *et al.* (1997), conèixer les correlacions entre els elements traça i diferents característiques fisicoquímiques del sòl pot ajudar a determinar la influència dels factors formadors del sòl en la distribució en fondària dels elements traça d'origen natural.

En funció de la profunditat s'observen una sèrie de tendències, però no totes es veuen reflectides estadísticament (de Taula 5.33 a 5.44). Hi ha paràmetres que disminueixen així com augmenta la profunditat i d'altres que augmenten. S'observa un increment significatiu del pH i el contingut d'argiles en profunditat i una disminució del CO. Pel que fa el CCE, tot i no haver diferències significatives entre horitzons, s'observa una disminució d'aquest paràmetre del primer al segon horitzó però un augment del segon horitzó al tercer. Respecte els macroelements, el P mostra una disminució significativa en profunditat i l'Al, el Fe, el K i el Na mostren una tendència a augmentar amb la profunditat, tot i que en la comparació de sòls de tres horitzons o més aquest augment no és estadísticament significatiu. El major contingut en P en superfície es relaciona amb la fertilització i aportacions de matèria orgànica en superfície, l'augment d'Al, Fe i K en profunditat es relaciona amb l'augment del contingut d'argiles i l'augment del Na es pot deure a un rentat. Quant als elements traça, s'aprecia una disminució significativa del Cd, Cu, Mn, Pb i Zn en profunditat. En la resta d'elements traça també s'observa aquesta tendència, tot i que no apareixen diferències estadístiques significatives. El fet que aquests elements siguin significativament més alts que a la resta d'horitzons pot tenir un origen antròpic, ja que com s'ha comentat abans, el Cd, el Cu i el Pb són elements que es relacionen amb aportacions antròpiques.

Bini *et al.* (2011) observen que la distribució d'elements traça al llarg del perfil està fortament correlacionada amb el tipus de sòl. Tot i que el rang de valors és molt ampli, troben que la majoria de sòls presenta una disminució dels elements traça amb la profunditat, excepte els sòls que han patit processos d'il·luviació com és esperat com a conseqüència d'aquest procés de rentat, el qual a part de produir la migració de les argiles i el Fe entre d'altres, també fa migrar alguns elements traça que s'hi troben associats.

### **6.6. Característiques fisicoquímiques i continguts dels macroelements i elements traça de sòls representatius de les Illes Balears**

Entre els sòls seleccionats com a representatius de les Illes Balears hi ha des de tipologies poc diferenciades o amb un baix grau de diferenciació fins a graus d'evolució avançats per les condicions climàtiques mediterrànies. Així, damunt substrats calcaris hi ha *Arenosols*, amb un grau de diferenciació mínim, *Cambisols* damunt margues, amb un grau d'evolució incipient, *Calcisols* damunt materials calcaris al·luvials, *Cambisols* amb

característiques cròmiques damunt roques calcàries, *Phaeozems* i sòls vermells (*Luvisols* i *Leptosols* quan han sofert un procés d'erosió). Damunt margues i roques olivíniques del *Keuper* podem trobar sòls poc diferenciats (*Regosols*) i *Cambisols* amb una major diferenciació dels horitzons.

Les diferències en la concentració d'elements traça entre diferents grups de sòls pot reflectir l'efecte dels processos edafogènics sobre la distribució original dels elements traça.

**Taula 6.2:** Característiques fisicoquímiques, macroelements i elements traça de l'horitzó superficial de diferents sòls representatius de les Illes Balears. Els resultats es troben en g kg<sup>-1</sup>, per les arenes, llims, argiles, CCE, CO, Ca, Mg, Al, Fe i K, en mmol kg<sup>-1</sup> per la CIC i en mg kg<sup>-1</sup> per la resta d'elements.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Fo002	Ma210	Ma186	Ma139	Me002	Ei013	Ma162	Ma240	Ma179	Ma277
Arenes	816,6	218,0	315,0	419,1	540,2	100,7	69,8	138,1	228,6	589,2
Llims	80,6	437,4	388,6	389,3	165,9	487,5	463,0	622,1	337,0	247,8
Argiles	102,8	344,5	296,5	191,6	293,9	411,8	467,2	239,8	434,5	163,0
CCE	930,4	419,4	449,6	628,9	12,8	33,0	6,8	0,0	335,6	128,1
CO	7,1	10,0	18,0	13,0	16,8	8,2	16,6	32,5	17,3	2,1
pH	8,6	8,3	8,3	8,4	8,0	8,1	8,0	6,5	8,3	8,5
CIC	42,2	176,0	165,4	115,0	136,9	196,8	258,5	193,2	381,5	135,0
Ca	362,1	177,1	176,8	140,5	16,6	20,4	8,2	4,1	148,2	76,1
Mg	13,8	9,3	5,6	84,1	8,1	6,6	6,6	7,5	15,4	57,8
Al	7,7	32,5	43,7	29,0	37,3	65,9	70,2	65,9	56,8	37,9
Fe	4,8	18,9	25,8	16,9	20,1	36,8	39,5	38,9	53,5	83,8
K	2,2	9,5	10,4	6,0	8,3	17,8	15,4	15,6	3,9	9,8
Na	1483,0	523,4	541,3	413,8	446,3	768,2	863,0	1075,3	781,0	307,0
P	234,9	688,6	580,8	529,7	700,9	366,5	823,8	479,3	1231,1	1690,1
As	4,9	11,6	19,5	13,6	12,5	24,1	30,4	21,8	14,5	5,8
Cd	0,17	0,25	0,55	0,32	0,57	0,29	0,91	0,66	0,10	0,05
Co	1,9	7,9	10,5	6,0	7,8	14,2	19,8	19,0	26,6	41,5
Cr	15,4	73,3	56,0	50,8	69,6	87,1	80,6	79,8	107,4	175,5
Cu	2,9	23,0	17,4	15,0	31,9	12,9	34,2	22,0	20,8	21,1
Mn	77,5	465,6	460,8	258,1	511,2	430,4	1321,7	979,9	593,8	1079,0
Ni	4,0	41,6	29,9	23,7	32,6	39,3	50,7	43,7	81,1	128,0
Pb	1,2	13,9	17,0	10,9	25,6	22,1	31,4	41,7	21,2	1,5
Zn	8,3	48,3	50,4	36,5	61,2	47,1	91,3	118,9	80,7	54,0

1: *Calcaric Arenosol*, 2: *Calcaric Cambisol*, 3: *Epipetric Calcisol*, 4: *Dolomitic Skeletic Leptosol*, 5: *Hypereutric Endoleptic Cambisol*, 6: *Chromic Luvisol*, 7: *Eutric Leptosol*, 8: *Cambic Epileptic Phaeozem*, 9: *Calcaric Cambisol* i 10: *Dolomitic Regosol*.

Als sòls desenvolupats sobre substrat calcari es pot veure una tendència des de les formes poc desenvolupades dels *Arenosols*, amb elevats continguts de Ca i baixos de la resta de macroelements i d'elements traça; passant per sòls amb continguts intermedis com els *Cambisols*, i fins arribar als *Luvisols* amb continguts baixos de carbonats i elevats

de la majoria de macroelements (excepte Ca i Mg) i d'elements traça. Aquests resultats estan en concordança amb els obtinguts per altres autors que comparen sòls amb diferents graus d'evolució (Díez, 2006; Roca *et al.*, 2012). La Taula 6.2 mostra una visió de conjunt de les capes superficials dels sòls representatius estudiats. En aquesta Taula s'aprecia com als sòls calcaris (columnes 1-8) es torna a posar de manifest la relació inversa entre el contingut de carbonats i el contingut elemental. Sobre les dolomies del Retià es desenvolupen sòls amb un grau d'evolució mitjà (columna 4 de la Taula 6.2), amb un alt contingut de grava i escassa profunditat. La terra fina d'aquests sòls es caracteritza per un alt contingut de Mg i valors mitjans en els altres elements.

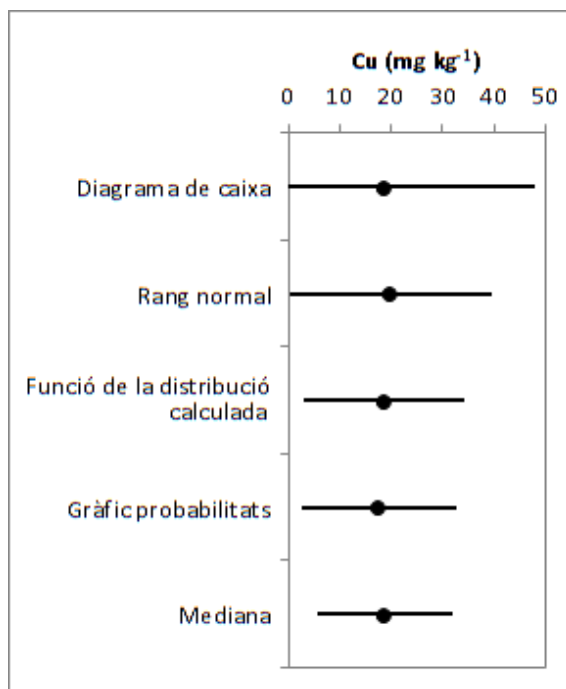
Com es veu reflectit als sòls de les columnes 9 i 10 de la Taula 6.2, hi pot haver altres variables o factors a part dels carbonats que condicionen el contingut elemental. És el cas dels materials del *Keuper*, que es diferencien de les roques calcàries però només suposen un percentatge molt reduït dels sòls de les Illes Balears respecte el total, per això a nivell global dels sòls, els carbonats són els que marquen la tendència general. Sobre els materials del *Keuper* s'han estudiat dos perfils, els quals no tenen el mateix comportament. Així i tot es caracteritzen per continguts molt elevats de P, Fe, Co, Cr i Ni i baixos de K i sobretot Cd. Així, la distribució elemental dels sòls desenvolupats damunt les roques del *Keuper* presenten un patró ben diferenciat dels sòls que es troben damunt materials calcaris.

### **6.7. Càlcul dels nivells de fons**

Els diferents mètodes estadístics intenten estimar els valors d'una població que surten del comportament normal de la mateixa, així els valors anòmals pertanyen a una població diferent o a més d'una. Ara bé, l'aplicació de mètodes estadístics per si sola no és suficient per distingir entre una població de fons i altres poblacions, ja que aquests tracten cada element per separat i no consideren el context geoquímic específic de cada element (Myers i Thorbjornsen, 2004). És important destacar que la concentració d'un determinat element al sòl depèn dels processos físics, químics i biològics que l'afecten i, per tant, no és viable establir uns valors de fons universals. Segons els resultats de Bini *et al.* (2011) la geologia regional és un factor clau per determinar els valors de fons d'un sòl. Varis autors recomanen la determinació dels valors de fons a nivell regional o local (Matschullat *et al.*, 2000; Horckmans *et al.*, 2005; Reimann i Garrett, 2005; Díez *et al.*, 2009; Bini *et al.*, 2011; Redon *et al.*, 2013). Díez *et al.* (2009) sostenen que la determinació d'un únic nivell de fons per una àrea gran (escala regional) no considera la variació espacial del tipus de sòl i de les propietats del sòl. Segons Breckenridge i Crockett (1995), és més pràctic estimar els valors de fons en funció d'unes característiques particulars com el tipus de sòl, l'ús del terreny i la situació geogràfica. Ara bé, tot i que de manera general es reconeix que el càlcul dels nivells de fons hauria d'anar relacionat amb determinades característiques, com per exemple el material

originari, hi ha pocs treballs que facin aquesta diferenciació per les dificultats que això comporta. Aquesta és la raó per la qual en aquest estudi s'han calculat els valors de fons i de referència pel conjunt de sòls estudiats de les Illes Balears.

Respecte els valors de fons obtinguts amb els diferents mètodes cal esmentar que la mitjana de la població de fons ha estat molt similar amb tots els mètodes utilitzats (Taula 5.86), probablement a causa d'haver treballat amb una mostra de la població gran (n=508). També s'observa com el rang de la població de fons pot variar segons el mètode utilitzat pel càlcul. Així, de manera general, el mètode de diagrama de caixes és el mètode amb el qual s'obté un rang de població de fons més ampli, seguit del mètode del rang normal d'una mostra, del de la funció de la distribució calculada, del mètode del gràfic de probabilitats i, per acabar, del mètode de la mediana, amb el qual s'obté el rang de població de fons més estret i el valor de referència més baix (Taula 5.86 i Figura 6.4). Díez (2006) també troba que el mètode del gràfic de probabilitats i el mètode de la mediana donen els rangs més estrets i els altres tres donen rangs més alts, però en el seu estudi aquests darrers donen valors de fons molt alts que excedeixen els valors màxims trobats a sòls naturals no contaminats. Mrvić *et al.* (2011) també troben que els valors de referència calculats amb el mètode de la mediana són els més baixos, mentre que els mètodes clàssics (mitjana  $\pm$  2Ds) resulten amb els valors de referència més alts.



**Figura 6.4:** Comparació del rang de la població de fons pel Cu calculat a partir de diferents mètodes. El punt indica el valor mitjà de la població de fons i la línia el rang de la mateixa.



A part de calcular el nivell de fons genèric, s'han calculat els nivells de fons específics a partir de diferents característiques fisicoquímiques del sòl mitjançant rectes de regressió múltiple. Els valors de fons específics obtinguts han estat molt similars als obtinguts amb els mètodes genèrics (Taula 5.90). La semblança dels resultats es pot haver vist afavorida per l'ús d'una mostra de població molt gran, de manera que s'han contemplat un ampli rang de situacions, i per tant, factors que no s'han tengut en compte en l'anàlisi de regressió perden importància.

D'acord amb l'anàlisi de regressió múltiple, les tres variables que controlen majoritàriament les concentracions i distribucions dels diferents elements traça estudiats són el CCE, les argiles i els llims. El CCE es troba present en totes les equacions, on presenta un caràcter negatiu, i les argiles pràcticament a totes, mentre que els llims apareixen en contades ocasions (Taula 5.89). La resta de característiques fisicoquímiques no complien els criteris de linealitat i no-col·linealitat o no han estat significatives en l'anàlisi de regressió, tot i que, com s'ha comentat anteriorment, es troba àmpliament confirmat que la matèria orgànica presenta una relació estreta amb els elements traça per la facilitat que té de formar complexos organo-metàl·lics.

Les rectes de regressió obtingudes expliquen entre un 60 i un 80% de la variació de la concentració de l'element (Taula 5.89), però en el cas del Cd, Cr i Pb les rectes de regressió expliquen una menor variació d'aquests elements (entre un 20 i un 40%), indicant la presència d'altres factors que regeixen les variacions d'aquests elements, els quals se solen relacionar amb activitat antròpica. Així, el Pb i el Cd solen ser aportats com a impureses dels fertilitzants fosfòrics i el Cu mitjançant l'aplicació de fungicides a vinyes i altres fruiters.



## 7. Conclusions

---

A partir de l'estudi realitzat sobre diferents sòls de les Illes Balears s'obtenen les següents conclusions:

1. La distribució de la població dels horitzons superficials dels diferents elements traça i macroelements estudiats és no normal (no s'ha aconseguit un ajust normal ni lognormal de les dades) a tots els casos excepte el K. Això ha conduït a la utilització d'estadística robusta per tal que els diferents estadístics calculats no es vessin afectats pels valors discordants.
2. Els continguts medians obtinguts pels diferents paràmetres fisicoquímics estudiats als horitzons superficials han estat: 267,0 g arenes  $\text{kg}^{-1}$ , 419,3 g llims  $\text{kg}^{-1}$ , 282,4 g argiles  $\text{kg}^{-1}$ , 326,3 g CCE  $\text{kg}^{-1}$ , 15,2 g CO  $\text{kg}^{-1}$ , pH 8,2 i CIC 173,0  $\text{mmol kg}^{-1}$ .
3. Els continguts medians obtinguts pels macroelements estudiats als horitzons superficials han estat: 139,4 g Ca  $\text{kg}^{-1}$ , 9,4 g Mg  $\text{kg}^{-1}$ , 42,4 g Al  $\text{kg}^{-1}$ , 24,4 g Fe  $\text{kg}^{-1}$ , 11,5 g K  $\text{kg}^{-1}$ , 638,0 mg Na  $\text{kg}^{-1}$ , 597,4 mg P  $\text{kg}^{-1}$ .
4. Els continguts medians ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) obtinguts pels elements traça estudiats als horitzons superficials han estat: As 15,8, Cd 0,42, Co 9,6, Cr 57,3, Cu 18,7, Mn 467,1, Ni 29,3, Pb 18,7, Zn 53,9. Aquests es troben dins el rang dels sòls de l'entorn mediterrani en base a la comparació realitzada amb altres estudis.
5. Menorca és l'illa on els sòls presenten un menor contingut en CCE i Formentera és l'illa que els presenta més elevats, presentant diferències significatives a nivell de  $p < 0,05$ . Mallorca i Eivissa presenten valors intermedis, similars entre ells i diferenciats estadísticament de les altres dues illes. El Ca entre illes té el mateix comportament que el CCE.
6. El pH presenta el mateix model de tendència entre illes que el CCE. El rang de valors és molt estret (medianes entre 8,5 i 8,1), però igualment Formentera presenta valors màxims, Eivissa i Mallorca intermedis i Menorca baixos.
7. L'Al, el Fe i el K tenen un comportament invers al Ca, amb valors mínims a Formentera i màxims a Menorca i intermedis a Mallorca i Eivissa.
8. Els sòls d'Eivissa i Formentera presenten valors més baixos de Mn que els sòls de la resta d'illes. Aquest fet es constata als sòls vermells, que presenten continguts més baixos que els equivalents de les altres illes.

9. El Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn presenten valors més baixos de concentració a Formentera i els més alts a Menorca, amb situacions intermèdies a les altres dues illes, més semblants a Menorca en el cas de Mallorca i més semblants a Formentera en el cas d'Eivissa. L'As no presenta diferències de concentració entre illes.

10. Les correlacions entre la majoria de paràmetres estudiats són significativament altes ( $p < 0,05$ ) o molt altes ( $p < 0,001$ ). Tot i això, els coeficients dels llims, CO, pH, Na, P i Mg amb la resta de paràmetres són relativament baixos.

11. El CO presenta correlacions altament significatives amb tots els elements, però els coeficients són relativament baixos, indicant un baix efecte de la matèria orgànica sobre el comportament d'aquests, probablement per l'estret rang que presenta el CO en els sòls estudiats. Amb el pH succeeix el mateix.

12. La relació altament significativa de l'Al, el Fe i el K amb tots els elements traça i els coeficients que presenten amb ells (moderats amb el Cd i el Cu i alts amb l'As, Co, Cr, Mn, Ni, Pb i Zn) confirmen la relació dels elements traça estudiats amb els minerals d'argila.

13. Globalment, el CCE és el paràmetre que presenta els coeficients de correlació més alts amb els diferents elements. El coeficient que presenta el CCE amb el Ca és molt alt i positiu i amb el Mg és positiu però baix. Amb tots els altres elements el coeficient de correlació del CCE és negatiu, assolint valors baixos amb el Na i P, moderats amb el Cd i el Cu i alts amb la resta d'elements (Al, Fe, K, As, Co, Cr, Mn, Ni, Pb i Zn).

14. Les relacions entre elements són altament significatives, excepte el Mg, que presenta diferents graus de significació segons l'element estudiat. Quant als coeficients de correlació, el Mg, el Na i el P en general presenten coeficients de correlació baixos amb tots els elements. En el cas del Cd i el Cu els coeficients de correlació són, en general, moderats. El Ca presenta coeficients de correlació negatius i elevats amb la majoria d'elements (Al, Fe, K, As, Co, Cr, Mn, Ni, Pb i Zn), moderats amb el Cd i el Cu i baixos amb el Na i P. La relació del Ca amb el Mg la correlació és positiva i baixa. La resta d'elements (Al, Fe, K, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) presenten majoritàriament coeficients positius elevats entre ells, suggerint un origen comú i natural dels diferents elements estudiats de la majoria dels sòls.

15. Quan es comparen les característiques fisicoquímiques del conjunt de la població de sòls a diferents profunditats, en general s'observa un increment del contingut en argiles i del pH en profunditat i una disminució del CO. Quant als macroelements, el P és el que presenta una variació més gran, essent més elevat als horitzons superiors a causa de la fertilització. Respecte els elements traça, el Cu i el Pb són els que presenten el gradient més accentuat amb concentracions més elevades en superfície, a la qual cosa poden contribuir les aportacions antròpiques. Altres elements com el Cd, Mn i Zn també presenten una disminució en fondària. L'As, Co, Cr i Ni no presenten diferències estadísticament significatives entre els horitzons comparats.

16. Sobre materials calcaris, els sòls menys diferenciats presenten els continguts més baixos d'elements traça i els més evolucionats són els que presenten els continguts més elevats. Per ordre, els continguts més baixos corresponen als *Arenosols* de sistemes dunars litorals, seguits de *Cambisols* sobre margues, *Calcisols*, i finalment, *Luvisols* com a tipologies més diferenciades i amb continguts d'elements traça més elevats.

17. Sobre les roques olivíniques del *Keuper* es desenvolupen sòls amb alts continguts de P, Fe, Co, Cr, Mn i Ni i baixos de Cd.

18. Els valors mitjans de la població de fons han resultat molt semblants amb els cinc mètodes utilitzats. Tot i això, s'aprecia que el rang més ampli de població de fons, i per tant el valor de referència més alt, s'ha obtingut amb el mètode del diagrama de caixes, seguit dels mètodes del rang normal d'una mostra, del de la funció de la distribució calculada, del mètode del gràfic de probabilitat i, per acabar, del mètode de la mediana, amb el que s'obté el rang més estret, i per tant del valor de referència més baix.

19. Els rangs de concentració ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) de la població de fons calculats pels diferents elements traça als sòls de les Illes Balears han estat: As 2,5-28,2, Cd 0,03-0,74, Co 1,7-16,9, Cr 12,9-95,3, Cu 2,6-32,6, Mn 53,3-793,5, Ni 5,5-49,6, Pb 0,3-34,7, Zn 9,6-96,4.

20. Els nivells de fons específics dels elements traça estudiats que s'han calculat a partir del mètode de regressió múltiple emprant les característiques fisicoquímiques, han resultat ser molt semblants als calculats amb els mètodes genèrics. Els paràmetres que, complint els requisits de linealitat i no-col·linealitat, s'han emprat pel càlcul dels nivells de fons específics dels elements traça han estat el CCE, les argiles i els llims. En totes les equacions, hi participa el CCE amb una contribució negativa.

21. Els coeficients de determinació de les rectes de regressió múltiple per a la determinació dels valors de fons són alts per l'As, Co, Cr, Mn, Ni i Zn. Els coeficients més baixos es donen al Cu, Pb i Cd, la qual cosa és atribuïble a la component antròpica d'aquests elements. Aquesta possible interferència antròpica amb els nivells de Cu, Pb i Cd també s'aprecia a les correlacions bivariades d'aquests elements amb la resta presentant en general significacions elevades però coeficients més baixos que els altres elements.

22. Els alts coeficients de correlació bilateral del CCE amb els diferents elements traça i la participació del CCE en totes les equacions de regressió assolint coeficients de determinació elevats, posen de manifest el paper decisiu dels carbonats sobre la concentració d'elements traça al sòl produint un efecte de dilució, essent un bon paràmetre predictor.

23. Els coeficients de correlació moderats del Cd i Cu amb l'Al, Fe i K (indicadors dels minerals d'argila) i del Cd amb la resta d'elements traça a les correlacions variades; el gradient més accentuat que presenten el P i el Cu en profunditat, amb concentracions més elevades en superfície, i els coeficients de determinació més baixos del Cu, Pb i Cd a la regressió múltiple són indicadors de que el P, el Cd, el Cu i el Pb són elements que, tot i tenir l'origen comú amb la resta d'elements estudiats, possiblement han patit interferències

antròpiques a partir de la influència de l'ús de combustibles (Pb), la fertilització (P, Cd i Pb) o de tractaments fitosanitaris (Cu).

## 8. Referències

---

- Adriano, D.C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd Edition, Springer-Verlag, New York, 866 pp.
- Adrover, M., Farrús, E., Moyà, G., Vadell, J. (2007). Presència de metalls pesants a terres agrícoles de Mallorca. Relació amb el reg amb aigües depurades. *Bolletí de la Societat d'Història Natural de les Balears*, 50: 45-57.
- Afifi, A. A.; Azen, S.P. (1979). *Statistical analysis: a computer oriented approach*. Academic Press, New York.
- Akter, K.F.; Owens, G.; Davey, D.E.; Naidu, R. (2005). Arsenic speciation and toxicity in biological systems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 184: 97-149.
- Alloway, B. J. (2008). *Zinc in soils and crop nutrition*. Brussels, Belgium: International Zinc Association. 135 pp.
- Alloway, B.J. (1995a). The origins of heavy metals in soils. A: *Heavy metals in soils*. Alloway, B.J. (ed). 2nd Edition. Blackie Academic and Professional. London, UK. p. 38-57.
- Alloway, B.J. (1995b). Cadmium. A: *Heavy metals in soils*. Alloway, B.J. (ed). 2nd Edition. Blackie Academic and Professional. London, UK. p. 122-151.
- Alloway, B.J. (1995c). *Heavy metals in soils*. 2nd Edition. Blackie Academic and Professional. London, UK. 368 pp.
- Alloway, B.J.; Thornton, I.; Smart, G.A., Sherlock, J. and Quinn, M.J. (1988). Metal availability. *Science of the Total Environment*, 75: 41-68.
- Alvarenga, P.; Simões, I.; Palma, P.; Amaral, O.; Matos, J.X. (2014). Field study on the accumulation of trace elements by vegetables produced in the vicinity of abandoned pyrite mines. *Science of The Total Environment*, 470–471: 1233–1242.
- Anderson, R.H.; Kravitz, M.J. (2010). Evaluation of geochemical associations as a screening tool for identifying anthropogenic trace metal contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, 167: 631–41.
- Anderson, R.A. (1981). Nutritional role of chromium. *Science of the Total Environment*, 17: 13-29.

- Andrades, M.; Carral, P.; Martínez, E.; Álvarez, A.; Alonso, J.I. (2000). Contenido de metales pesados y calidad de suelos en cultivos frutales de la Rioja (España). *Edafología*, 7 (3), 313-318.
- Andreu, V. (1991). *Contenido y Evolución de Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Ni y Zn en Suelos de la Comarcas de l'Horta y la Ribera Baixa (Valencia)*. Facultat de Farmàcia, Universitat de València. Tesis Doctoral.
- Ansorena, J.; Marino, N.; Legórburu, I. (1995). Agricultural use of metal polluted soil near old lead-zinc mine in Oiartzun (Basque Country, Spain). *Environmental Technology*, 16: 213-222.
- ASTM, American Society for Testing and Materials (1991). ASTM D1193-91: Standard Specification for Reagent Water. 3pp
- Aubert, H.; Pinta, M. (1977). *Trace Elements in Soils*. Elsevier, Amsterdam.
- Audry, S.; Schäfer, J.; Blanc, G.; Jouanneau, J.M. (2004). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution*, 132: 413-426.
- Baize, D. (1997). *Teneur totales en elements traces metalliques dans les sols* (France). INRA editions. Paris. França.
- Baize, D.; Sterckeman, T. (2001). Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *The Science of the Total Environment*, 264: 127-139.
- Bak, J.; Jensen, J.; Larsen, M.M.; Pritzl, G.; Scott-Fordsmand, J. (1997). A heavy metal monitoring-programme in Denmark. *The Science of the Total Environment*, 207: 179-186.
- Baker, D.E.; Senft, J.P. (1995). Copper. A: *Heavy metals in soils*. Alloway BJ (ed). 2ª Edició. Blackie Academic and Professional. Londres. p. 179-205.
- Balaguer, P. (2005): *Tipus i evolució de les costes rocoses de Mallorca*. Tesis Doctoral. Departament de Ciències de la Terra, Universitat de les Illes Balears. 373 pp. Unpublished. Palma de Mallorca.
- Barceló, J.; Poschenrieder, C. (2002). Fast root growth responses, root exudates, and internal detoxification as clues to the mechanisms of aluminium toxicity and resistance: a review. *Environmental and Experimental Botany*, 48(1): 75-92.
- Barea, J.M.; Azcón, R.; Azcón-Aguilar, C. (2002). Mycorrhizosphere interactions to improve plant fitness and soil quality. *Antonie van Leeuwenhoek*, 81(1-4): 343-351.
- Barnett, V.; Lewis, T. (1994). *Outliers in statistical data*. 3rd edition. Wiley & Sons. New York.



- Bartlett, R.J.; James, B.R. (1988). A: *Chromium in the Natural and Human Environment*. Ed. Nriagu, J.O. and Nieboer, E. John Wiley, New York. Chapter 10.
- Bartlett, R.J.; Kimble, J.M. (1976). Behaviour of chromium in soils: I. Trivalent forms. *Journal of Environmental Quality*, 5: 379-383.
- Bauer, I.; Bor, J. (1993). Vertikale Bilanzierung von Schwermetallen in Böden – Kennzeichnung der Empfindlichkeit der Böden gegenüber Schwermetallen unter Berücksichtigung von lithogenem Grundgehalt, pedogener An- und Abreicherung sowie anthropogener Zusatzbelastung, Teil 2. Texte 56 Umweltbundesamt, Berlin.
- Bauer, I.; Bor, J. (1995). Lithogene, geogene und anthropogene Schwermetallgehalte von Lössböden an den Beispielen von Cu, Zn, Ni, Pb, Hg und Cd. *Mainzer geowissenschaftliche Mitteilungen*, 24: 47–70.
- Bauer, I.; Sprenger, M.; Bor, J. (1992). Die Berechnung lithogener und geogener Schwermetallgehalte von Lössböden am Beispiel von Cu, Zn und Pb. *Mainzer geowissenschaftliche Mitteilungen*, 21: 7–34.
- Bech, J.; Tobías, F.J.; Roca, N. (2001). Nivells basals de metalls pesants i elements traça a sòls de Catalunya. *Dossiers Agraris ICEA (Institució Catalana d'Estudis Agraris), Sòls Contaminats*, 7: 19-35.
- Bech, J.; Tume, P.; Longan, L.; Reverter, F. (2005). Baseline concentrations of trace elements in surface soils of the Torrelles and Sant Climent municipal districts (Catalonia, Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 108: 309–322.
- Bech, J.; Tume, P.; Sokolovska, M.; Reverter, F.; Sanchez, P.; Longan, L.; Bech, J.; Puente, A.; Oliver, T. (2008). Pedochemical mapping of Cr, Ni and Cu in soils of the Barcelona Province (Catalonia, Spain): Relationships with soil physico-chemical characteristics. *Journal of Geochemical Exploration*, 96: 106-116.
- Bell, M.A.; Van Keulen, H. (1995). Soil pedotransfer functions for four mexican soils. *Soil Science Society of America Journal*, 59: 865-871.
- Bencko, V.; Symon, K. (1977). Health aspects of burning coal with a high arsenic content. *Environmental Research*, 13: 378-385.
- Berrow, M.L.; Mitchell, R.L. (1980). Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Science*, 71: 103-121.
- Berrow, M.L.; Reaves, G.A. (1984). Background levels of trace elements in soils. A: *International Congress on Environmental Contamination Proceedings*. Perry, R. (Ed). CEC Consultants Ltd., London. p. 333-340.

- Biasioli, M.; Fabietti, G.; Barberis, R.; Ajmone-Marsan, F. (2012). An appraisal of soil diffuse contamination in an industrial district in northern Italy. *Chemosphere*, 88: 1241-1249.
- Bigorre, F.; Tessier, D.; Pédro, G. (2000). Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l' eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations. C.R. Acad. Sci. Paris. *Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences*, 330: 245-250.
- Bini, C.; Sartori, G.; Wahsha, M.; Fontana, S. (2011). Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 109: 125-133.
- Bissen, M.; Frimmel, F.H. (2003). Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 31(1): 9-18.
- Blakeslee, P. (1973). Monitoring considerations for municipal wastewater effluent and sludge application to land. A: *Recycling Municipal Sludges and Effluents on Land*. p. 183-198. Nat. Assoc. State Univ. and Land Grant Colleges. Washington, DC.
- Bloomfield, C. (1981). *The Translocation of metals in soils in the chemistry of soils processes*. John Wiley & sons. New York. 462 pp.
- Bloomfield, C.; Pruden, G. (1980). The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Environmental Pollution (Series A)*, 23: 103-114.
- Bohn, H.I.; McNeal, B.L.; O'Connor, G.A. (1985). *Soil Chemistry*. Wiley interscience. Wiley, New York.
- Boluda, R. (1988). Relaciones estadísticas de los valores de metales pesados (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb i Zn) con el pH, contenido en materia orgánica, carbonatos totales y arcilla de los suelos de la comarca de La Plana de Requena-Utiel (Valencia). *Anales de Edafología y Agrobiología*, 47: 1503-1524.
- Bowen, H.J.M. (1979). *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London.
- Boyle, R. W.; Jonasson, I. R. (1973). The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*, 2: 251-296.
- Brady, N.C.; Weil, R.R. (2007). *The Nature and Properties of Soils*. 14ª Edició. Prentice Hall. 980 p.
- Breckenridge, R.P.; Crockett, A.B. (1995). Determination of Background concentrations of inorganics in soils and sediments at hazardous waste sites. EPA/540/S-96/500. Washington, D.C.
- Bremner, J.M.; Mulvaney, C.S. (1982). Nitrogen - Total. A: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*.

- American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, p. 595-624.
- Brown, G. (1954). Soil morphology and mineralogy. A qualitative study of some gleyed from North-West England. *Journal of Soil Science*, 5 (1): 145-155.
- Brown, P.H.; Welch, R.M.; Cary, E.E. (1987). Nickel: A micronutrient essential for higher plants. *Plant Physiology*, 85(3): 801-803.
- Broyer, T.C.; Johnson, C.M.; Paull, R.E. (1972). Some aspects of lead in plant nutrition. *Plant and Soil*, 36: 301-313.
- Brun, L.A.; Maillet, J.; Hinsinger, P.; Pepin, M. (2001). Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. *Environmental Pollution*, 111(2): 293-302.
- Brus, D.J.; De Gruijter, J.J.; Walvoort, D.J.J.; De Vries, F.; Bronswijk, J.J.B.; Römken, P.F.A.M.; De Vries, W. (2002). Mapping the probability of exceeding critical thresholds for cadmium concentrations in soils in the Netherlands. *Journal of Environmental Quality*, 31: 1875-1884.
- Burke, S. (2001). Missing values, outliers, robust statistics & non-parametric methods. *LC\*GC Europe Online Supplement, statistics and data analysis*, 19-24. <http://www.chromatographyonline.com/lcgc/data/articlestandard/lcgceurope/502001/4509/article.pdf>
- Burton, K.W.; Morgan, E.; Roig, A. (1983). The influence of heavy metals on the growth of sitka-spruce in South Wales forests. II green-house experiments. *Plant and Soil*, 78: 271-282.
- Cala, V.; Rodríguez-Sanchidrián, J.; Guerra, A. (1985). Contaminación por metales pesados en suelos de la Vega de Aranjuez. (I). Pb, Cd, Cu, Zn, Ni y Cr. *Anales de Edafología y Agrobiología*, 44, 1595-1608.
- Calvet, F. (1992). El cicle Triàsic al domini beticobalear. A: *Història Natural dels Països Catalans*. Folch et al. (Eds). Volum I. Primera edició. Fundació Enciclopèdia catalana, Barcelona. p. 285-290.
- Cámara, C.; Fernández, P.; Martín-Esteban, A.; Pérez-Conde, C.; Vidal, M. (2002). *Toma y Tratamiento de Muestras*. Ed. Síntesis S.A, Madrid, 334 pp.
- Campos, E.; Barahona, E.; Lachica, M.; Mingorance, M.D. (1998). A study of the analytical parameters important for the sequential extraction procedure using microwave heating for Pb, Zn, and Cu in calcareous soils. *Analytica Chimica Acta*, 369: 235-243.
- Cannon, H.L.; Hopps, H.C. (1970). Geochemical environment in relation to health and disease. The *Geological Society of America Special Papers* No 140. Boulder, Col.

- Cataldo, D.A.; Garland, T-R.; Wildung, R.E.; Drucker, H. (1978). Nickel in plants. II. Distribution and chemical form in soybean plants. *Plant Physiology*, 62: 566-570.
- Cervelló, J.M.; Freixes, A. (1992). El domini càrstic. A: *Història Natural dels Països Catalans*. Folch et al. (Eds). Volum II. Primera edició. Fundació Enciclopèdia catalana, Barcelona. p. 461-513.
- Chand, V.; Prasad, S. (2013). ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. *Microchemical Journal*, 111: 53–61.
- Chang, A.C.; Warnedke, J.E.; Page, A.L.; Lund, L.J. (1984). Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality*, 13: 87-91.
- Chen, M.; Ma, L.Q. (1998). Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. *Journal of Environmental Quality*, 27: 1294-1300.
- Chen, M.; Ma, L.Q.; Harris, W.G. (1999). Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *Journal of Environmental Quality*, 28: 1173-1181.
- Chen, T.; Liu, X.; Zhu, M.; Zhao, K.; Wu, J.; Xu, J.; Huang, P. (2008). Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban–rural transitional area of Hangzhou, China. *Environmental Pollution*, 151: 67–78.
- Cheng, B.T.; Oullette, G.J. (1971). Manganese availability in soil. *Soils Fertil*, 34: 589-595.
- Clemente, G.F.; Rossi, L.C.; Santaroni, G.P. (1980). Capítol 19. A: *Nickel in the Environment*. Ed. Nriagu, J.O. John Wiley, New york.
- CMAJA, Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía (2003). *Estudio de Elementos Traza en Suelos de Andalucía (I)*. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía, Sevilla, 165 pp. Disponible a: [http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques\\_Tematicos/Estado\\_Y\\_Calidad\\_De\\_Los\\_Recursos\\_Naturales/Suelo/Suelo.pdf](http://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Estado_Y_Calidad_De_Los_Recursos_Naturales/Suelo/Suelo.pdf)
- Colomar, J.L. (2002). Geografia física de Formentera. A: *Enciclopèdia d'Eivissa i Formentera*. Cirer, F. (Ed). Volum VI. Primera edició. Consell Insular d'Eivissa i Formentera. Eivissa. pp 126-132.
- Colombàs, M.; Vera, J.; Oms, M.; Vadell, J. (2004). Propuesta de uso del compost de lodos de depuradora en agricultura ecológica. Comunicaciones del VI Congreso de SEAE. Sociedad Española de Agricultura Ecológica. p 1413-1421.
- Conselleria de Presidència; àrea d'Agricultura i Pesca (2009). Estadístiques bàsiques de l'agricultura, la ramaderia i la pesca a les Illes Balears 2009. 57 pp.

- Crecelius, E.A.; Johnson, C.J.; Hofer, G.C. (1974). Contamination of soils near a copper smelter by arsenic, antimony and lead. *Water Air and Soil Pollution*, 3: 337-342.
- Cunningham, S.D.; Anderson, T.A.; Schawab, A.P.; Hsu, F.C. (1996) Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. *Advances in Agronomy*, 56: 55-114.
- DAI, Deutsches Archäologisches Institut (2013). *Puig de s'Argentera, explotación de galena en la época prerromana en Ibiza (Islas Baleares)*. Recuperat el 20 d'agost de 2014 de la web de l'Institut Arqueològic Alemany: <http://www.dainst.org/es/project/puig-de-s%E2%80%99argentera-explotaci%C3%B3n-de-galena-en-la-%C3%A9poca-prerromana-en-ibiza-islas-baleares?ft=all>
- Dalal, R. C. (1977). Soil organic phosphorus. *Advances in Agronomy*, 29: 83-117.
- Darnley, A.G. (1997). A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. *Journal of Geochemical Exploration*, 60: 1–5.
- Davies, B.E. (1983). A graphical estimation of the normal lead content of some British soils. *Geoderma*, 29: 67-75.
- Davies, B.E. (1992). Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead, and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus sativus* L.). *Water, Air and Soil Pollution*, 63: 331-342.
- Davies, B.E. (1995). Lead. A: *Heavy metals in soils*. Alloway, B.J. (ed). 2nd Edition. Blackie Academic and Professional. London, UK. p. 206-223.
- Davies, B.E.; Wixson, B.G. (1985). Trace elements in surface soils from the mineralized area of Madison County, Missouri, USA. *Journal of Soil Science*, 36: 551-570.
- De Caritat, Reimann, C.; Bogatyrev, I.; Chekushin, V.; Finne, T.E.; Halleraker, J.H.; Kashulina, G.; Niskavaara, H.; Pavlov, V.; Äyräs, M. (2001). Regional distribution of Al, B, Ba, Ca, K, La, Mg, Mn, Na, P, Rb, Si, Sr, Th, U and Y in terrestrial moss within a 188,000 km<sup>2</sup> area of the central Barents region: influence of geology, seaspray and human activity. *Applied Geochemistry*, 16: 137-159.
- De Meeûs, C.; Eduljee, G.H.; Hutton, M. (2002). Assessment and management of risks arising from exposure to cadmium in fertilisers. *Science of the Total Environment*, 291: 167-187.
- De Miguel, E.; Callaba, A.; Arranz, J.C.; Cala, V.; Chacón, E.; Gallego, E.; Alberuche, E.; Alonso, C.; Fernández-Canteli, P.; Iribarren, I. & Palacios, H. (2002). *Determinación de niveles de fondo y niveles de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad de Madrid*. Serie Medio Ambiente, Terrenos contaminados, nº 2, Instituto Geológico y Minero de España, Madrid, 167 pp.

- De Temmerman, L.; Vanongeval, L.; Boon, W.; Hoenig, M.; Geypens, M. (2003). Heavy metal content of arable soils in northern Belgium. *Water, Air and Soil Pollution*, 148: 61-76.
- Del Rivero, J.M.; García-Mari, F. (1984). Ensayo de productos contra la yesca de la vid y la piral de la vid en tratamientos de invierno. *Boletín de sanidad vegetal. Plagas*. 10(1): 17-30.
- Desaules, A. (2012). Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals. *Science of the Total Environment*, 426: 120–131
- Diawara, D.M.; Litt, J.S.; Unis, D.; Alfonso, N.; Martinez, L.A.; Crock, J.G.; Smith, D.B.; Carsella, J. (2006) Arsenic, cadmium, lead and mercury in surface soils, Pueblo, Colorado: Implications for population health risk. *Environmental Geochemistry and Health*, 28: 297-315.
- Díez, M (2006). *Valores de fondo de elementos traza en suelos de la provincia de Granada*. Tesis doctoral. Departamento de Edafología y química agrícola. Universidad de Granada. 189 pp.
- Díez, M.; Simón, M.; Martín, F.; Dorronsoro, C.; García, I.; Van Gestel, C.A.M. (2009). Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. *Science of the total environment*, 407: 4622-4632.
- Donner, H.E. (1978). Chloride as a factor in movilities of Ni(II), Cu(II) and Dc(II) in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 882-885.
- Dudas, M.J. (1987). Accumulation of native arsenic in acid sulphate soils in Alberta. *Canadian Journal of Soil Science*, 67: 3-17
- Dudka, S. (1993). Baseline concentrations of As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni and Se in surface soils, Poland. *Applied Geochemistry*, 2: 23–28.
- Dudka, S.; Ponce-Hernández, R.; Hutchinson, T.C. (1995). Current level of total element concentrations in the surface layer of Sudbury's soils. *Science of the Total Environment*, 162: 161-171.
- Dudka, S.; Ponce-Hernández, R.; Tate, G.; Hutchinson, T.C. (1996). Forms of Cu, Ni and Zn in soils of Sudbury, Ontario and the metal concentrations in plants. *Water, Air and Soil Pollution*, 90: 531-542.
- Duffus, J.H. (2002). "Heavy metals" – a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74 (5): 793-807.
- EC, European Commission (1986). Directiva 86/278/CEE del Consell, de 12 de juny de 1986, relativa a la protecció del medi ambient, i, en particular dels sòls, en la utilització de llocs de depuradora en agricultura. Comissió europea, Brusel·les.

- EC, European Commission (2006). Directiva 2006/21/CE del Parlament Europeu i del Consell, de 15 de març de 2006, sobre la gestió dels residus d'indústries extractives i per la que es modifica la Directiva 2004/35/CE. Diari Oficial de la Unió Europea N° L181 de 4 de juliol de 1986. Consell de les Comunitats Europees, Brusel·les.
- EEA, European Environment Agency (2007). *Progress in management of contaminated sites (CSI 015)*.
- El-Jaoual, T.; Cox, D.A. (1998). Manganese toxicity in plants. *Journal of Plant Nutrition*, 21(2): 353-386.
- Elkhatib, E.A.; Benett, O.L.; Wright, R.J. (1984). Kinetics of arsenite sorption in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 48: 10-25.
- Epstein, E.; Bloom, A.J. (2004). *Mineral nutrition in plants. Principles and perspectives*. Second Edition. Sinauer Associates, Inc. Publishers. Sunderland, Massachusetts.
- Erhardt, W.; Höpker, K.A.; Fischer, I. (1998). Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. V: Auswertung und Darstellung von Meßergebnissen aus Bioindikationsverfahren. *Z Umweltchem Ökotox*, 8: 237–240.
- Esser, K.B. (1996). Reference concentrations for heavy metals in mineral soils, oat and orchard grass (*Dactylis glomerata*) from three agricultural regions in Norway. *Water, Air and Soil Pollution*, 89: 375-397.
- Facchinelli, A.; Sacchi, E.; Mallen, L. (2001). Multivariate statistical and GISbased approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution*, 114: 313–24.
- Famham, I.M.; Singh, A.K.; Stetzenbach, K.J.; Johannesson, K.H. (2002). Treatment of nondetects in multivariate analysis of groundwater geochemistry data. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 60: 265-281.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (1990). *Guidelines for soil description*. 3rd. ed. Rome. 70 pp.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (2006). *Guidelines for soil description*. 4th. ed. Rome. 97 pp.
- Farrús, E.; Vadell, J. (2002). Relaciones entre parámetros de fertilidad química y retención de agua en suelos desarrollados sobre calizas margosas y calizas duras. *Bolletí de la Societat d'Història Natural de les Balears*, 45: 117-124. Palma de Mallorca.
- Fasset, D.W. (1980). A: *Metals in the Environment* ed. Waldron, H.A. Academic Press, London (61-110).

- Fedoroff, N.; Courty, M.A. (2013) Revisiting the genesis of red Mediterranean soils. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 22(3), 359-375.
- Fiol, L.A.; Fornós, J.J.; Gelabert, B.; Guijarro, J. A. (2005). Dust rains in Mallorca (Western Mediterranean): Their occurrence and role in some recent geological processes. *Catena*, 63(1): 64-84.
- Fleischhauer, L.; Korte, N. (1990). Formulation of cleanup standards of trace elements with probability plots. *Environmental Management*, 14: 95-105.
- Folch, R.; Franquesa, T.; Camarasa, J.M. (1992). Vegetació. A: *Història Natural dels Països Catalans*. Folch et al. (Eds). Volum VII. Primera edició. Fundació Enciclopèdia catalana, Barcelona. p.362 - 391.
- Fornós, J. (1992). El cicle Juràssic al domini beticobalear. A: *Història Natural dels Països Catalans*. Folch et al. (Eds). Volum I. Primera edició. Fundació Enciclopèdia catalana, Barcelona. p. 320-332.
- Fornós, J.; Gelabert, B. (2011). Condicionants litològics i estructurals del carst a les Illes Balears. A: *El carst: Patrimoni natural de les Illes Balears*. Gràcia, F.; Ginés, J., Pons, G.X.; Ginard, A. i Vicens, D. (eds.). Monografies de la Societat d'Història Natural de les Balears, 17: 37-52.
- Furst, A.; Radding, S.B. (1980). A: *Nickel in the Environment*. Ed. Nriagu, J.O. John Wiley, New York. Chapter 24.
- Galán, E.; Fernandez-Callani, J.C.; Gonzales, I.; Aparicio, P.; Romero, A. (2008). Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98 (3): 89–106.
- Galán, E.; Gómez Ariza, J.L.; González, I.; Fernández Caliani, J.C.; Morales, E.; Giradles, I. (2003). Heavy metal partitioning in river sediment severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite belt. *Applied Geochemistry*, 18: 409-421.
- Gallego, J.L.R.; Ordóñez, A.; Loredó, J. (2002). Investigation of trace elements sources from an industrialized area (Avilés, Northern Spain) using multivariate statistical methods. *Environment International*, 27: 589-596.
- Gast, R.G. (1979). A: *Encyclopaedia of Soil Science* (eds. R.W.Faribridge, C.W. Finkl). Dowden, Hutchinson & Ross. Stroudsburg. p. 148-152.
- Gil, C.; Boluda, R.; Ramos, J. (2004). Determination and evaluation of cadmium, lead and nickel in greenhouse soils of Almería (Spain). *Chemosphere*, 55: 1027–1034.



- Gil, C.; Ramos-Miras, J.; Boluda, R. (2007). Niveles estandar de Cu, Zn y Co y evaluación de la contaminación de los suelos de los invernaderos de la comarca del poniente (Almería, España). *Edafología* 3.
- Gilkes, R.J.; McKenzie, R.M. (1988). A: *Manganese in Soil and Plants* (Eds. R.D.Graham, R.J. Hannam, N.C.Uren). Kluwer, Dordrecht. Chapter 2.
- Gilliom, R.H.; Helsel, D.R. (1986). Estimations of distributional parameters for censored trace level water quality data: I. Estimation techniques, *Water Resources Research*, 22: 135–146.
- Ginés, A.; Ginés, J.; Fornós, J.J.; Bover, P.; Gómez-Pujol, L.; Gràcia, F.; Merino, A.; Vicens, D. (2012). A: *Mallorca: A Mediterranean Benchmark for Quaternary Studies*. Ginés, A., Ginés, J., Gómez-Pujol, L., Onac, B.P. i Fornós, J.J. (eds.). Monografies de la Societat d'Història Natural de les Balears, 18: 13-53.
- Gleit, A. (1985). Estimation for small normal data sets with detection limits. *Environmental Science & Technology*, 19: 1206– 1213.
- Gore, A.P.; Deshpande, J.V.; Shanubhogue, A. (1993). *Statistical analysis of non-normal data*. John Wiley, New York.
- Gough, L.P.; Severson, R.C.; Jackson, L.L. (1994). Baseline element concentrations in soils and plants. Bull Island, Cape Romain National Wildlife Refuge, South Carolina, USA. *Water, Air and Soil Pollution*, 74: 1-17.
- Gràcia, F.; Ginés, J.; Pons, G.X.; Ginard, A.; Vicens, D. (Eds.) (2011). El Carst. Patrimoni Natural De Les Illes Balears. *ENDINS 35. Monografies de la Societat d'Història Natural de les Balears*, 17. 368 pp.
- Graf, U.; Henning, H.J. (1952). Zum Ausreißerproblem. *Mitteilungsbl Math Statistik* 4: no paginat.
- Guasch, X. (2002). Geologia de Formentera. A: *Enciclopèdia d'Eivissa i Formentera*. Cirer, F. (Ed). Volum VI. Primera edició. Consell Insular d'Eivissa i Formentera. Eivissa. p. 93-102.
- Guasch, X.; Tostón, A. (2000). Geologia d'Eivissa. A: *Enciclopèdia d'Eivissa i Formentera*. Cirer, F. (Ed). Volum IV. Primera edició. Consell Insular d'Eivissa i Formentera. p. 264-275.
- Guijarro, J.A. (1986). *Contribución a la bioclimatología de Baleares*. Tesi doctoral. Universitat de les Illes Balears.

- Gulson, B.L.; Mahaffey, K.R.; Jameson, C.W. et al. (1998). Mobilization of lead from the skeleton during the postnatal period is larger than during pregnancy. *The Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, 131: 324–29
- Gupta, U.C. (1979). A: *Copper in the Environment. Part I: Ecological cycling*. Ed. Nriagu, J.O. John Wiley, New York. 255-288.
- Haas, C.H.; Scheff, P.A. (1990). Estimation of averages in truncated samples. *Environmental Science and Technology*, 24: 912– 919.
- Hampel, F.R.; Ronchetti, E.M.; Rousseeuw, P.J.; Stahel, W.A. (1986). Robust statistics. The approach based on influence functions. John Wiley & Sons, New York.
- Hanson, B., Grattan, S.R.; Fulton, A. (1999). *Agricultural Salinity and Drainage*. University of California Irrigation Program. University of California, Davis. 164 pp.
- Hawkes, H.E.; Webb, J.S. (1962). *Geochemistry in mineral exploration*. New York: Harper.
- Hazen, A. (1914). Storage to be provided in impounding reservoir for municipal water supply. *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, 77: 1529-1669.
- Heeraman, D.A.; Claassen, V.P.; Zasoski, R.J. (2001). Interaction of lime, organic matter and fertilizer on growth and uptake of arsenic and mercury by Zorro fescue (*Vulpia myuros* L.). *Plant and Soil*, 234: 215-231.
- Helsel, D.R. (2006). Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*, 65: 2434-2439.
- Hernández, J.A., Fernández, M.T., Alarcón, M.A. (2005) Valores de fondo y valores genéricos de referencia para Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb y Zn en suelos del Campo de Cartagena, Murcia (SE España). *Edafología*, 12 (2): 105-114.
- Hernández, J.A., Fernández, M.T., Alarcón, M.A. (2007) Valores de fondo y de referencia para Cd, Co, Cr, Pb y Zn en suelos del Campo de Cartagena (Murcia SE España). A: Bellifante, N., Jordán, A. (Eds.) *Tendencias Actuales de la Ciencia del Suelo*. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola (Universidad de Sevilla), Sevilla, p. 264-269.
- Hindel, R.; Fleige, H. (1991). *Schwermetalle in Böden der Bundesrepublik Deutschland – geogene und anthropogene Anteile*. Texte 10 Umweltbundesamt, Berlin.
- Hirsch-Kolb, H.; Kolb, H.J.; Greenberg, J.M. (1971). Nuclear Magnetic Resonance Studies of Manganese Binding of Rat Liver Arginase. *Journal of Biological Chemistry*, 246: 395-401.

- Hödrejärvi, H.; Vaarmann, A. (1999). Pseudo-total analysis for metallic elements in siliceous soil by acid digestion and flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 396: 293-301.
- Holmgren, G.G.S.; Meyer, M.W.; Chaney, R.L.; Daniels, R.B. (1993). Cadmium, lead, zinc, copper and nickel in agricultural soils of the United States of America. *Journal of Environmental Quality*, 22: 335-348.
- Horckmans, L.; Swennen, R.; Deckers, J.; Maquil, R. (2005). Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, 59: 279–304.
- Hsieh, P. (2012). Tales from the tail: Robust estimation of moments of environmental data with one-sided detection limits. *Computational Statistics and Data Analysis*, 56: 4266-4277.
- Huber, P.J. (1981). *Robust Statistics*. John Wiley, New York.
- Huijbregts, M.A.J. (2005). Human-Toxicological Effect and Damage Factors of Carcinogenic and Noncarcinogenic Chemicals for Life Cycle Impact Assessment. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 1: 181-244.
- Hutchinson, T.C. (1981). Capítulo 6. A: *Effect of Heavy Metal Pollution on Plants*. Vol. I. Ed. N.W. Lepp. Applied Science Publishers. London.
- Hutton, M. (1987). A: *Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment*, SCOPE 31 (eds. T.C. Hutchinson, K.M. Meema). John Wiley, Chichester. p. 35-41.
- IGME, Instituto Geológico y Minero de España (1972). *Mapa Geológico de España. Menorca – Ibiza – Formentera N°49 – 65*. Primera edición.
- IGME, Instituto Geológico y Minero de España (1987). *Mapa Geológico de España. Mallorca – Cabrera, N°57 – 66*. Segunda edición.
- IHOBE (1994). *Manual Práctico para la Investigación de la Contaminación del Suelo*. Sociedad Pública de Gestión Ambiental (IHOBE), Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente, País Vasco, 90 pp.
- IHOBE (1998a). *Calidad del Suelo. Valores Indicativos de Evaluación (VIE-A, VIE-B y VIE-C)*. Sociedad Pública de Gestión Ambiental (IHOBE), Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente, País Vasco, 119 pp.
- IHOBE (1998b). *Guía Metodológica de Estudio Histórico y Diseño de Muestreo*. Sociedad Pública de Gestión Ambiental (IHOBE), Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente, País Vasco, 73 pp.

- IHOBE (1998c). *Guía Metodológica de Toma de Muestras*. Sociedad Pública de Gestión Ambiental (IHOBE), Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente, País Vasco, 182 pp.
- Inskeep, W.P., Bloom, P.R. (1986). Calcium carbonate supersaturation in soil solutions of Calciaquolls. *Soil Science Society of America Journal*, 50: 1431-1437.
- ISO, International Standard Organization (1995). Soil Quality: Extraction of Trace Elements Soluble in Aqua Regia. ISO 11466. Switzerland, 7 pp.
- ISO, International Standard Organization (2005). Soil Quality: guidance on the determination of background values. ISO 19258. Switzerland, 24 pp.
- IUSS Working Group WRB (2006) World reference base for soil resources 2006. *World Soil Resources Reports*, 103. FAO, Rome.
- IUSS Working Group WRB (2014). World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World Soil Resources Reports*, 106. FAO, Rome.
- Jiménez, R.; Conde, P.; Martín, J.A.; García, R. (2010). Niveles de fondo geoquímico e influencia del marco geológico en las concentraciones edafogeoquímicas de base de suelos seleccionados de Castilla-La Mancha. *Estudios Geológicos*, 66(1): 123-130.
- Jones, K.C.; Symon, K.C.; Johnston, A.E. (1987). Retrospective analysis of an archived soils collection II. Cadmium. *Science of the Total Environment*, 67: 75-89.
- Jones, L.H.P.; Clement, C.R.; Hopper, M.J. (1973). Lead uptake from solution by perennial ryegrass and its transport from roots to shoots. *Plant and Soil*, 38: 403-414.
- Jopony, M.; Young, S.D. (1994). The solid-solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. *European Journal of Soil Science*, 45: 59-70.
- Jordá, L.; Heinrich, M.; Jordá, R. (2011). Apuntes para el conocimiento histórico de las minas de plomo argentífero de s'Argentera (Ibiza) en los siglos XIX y XX. *De Re Metallica*, 17: 1-12.
- Junta de Castilla y León (1999). *Estudio Piloto para la Determinación de los Niveles de Fondo y Valores de Referencia para Metales en los Suelos de la Provincia de Valladolid*. Documento de Síntesis. Junta de Castilla y León, Consejería de Medio Ambiente, Valladolid, 32 pp.
- Junta de Residus (1998). *Estudi sobre el Valors de Fons dels Sòls Situats en l'Àmbit Industrial de Catalunya i Criteris Provisionals de Qualitat del Sòl a Catalunya*. Departament de Medi Ambient, Junta de Residus, Barcelona, 120+14 pp.

- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. (1992). *Trace elements in Soils and Plants* (2nd edition) CRC Press, Boca Raton, Fl. 365pp.
- Kabata-Pendias (2011). *Trace elements in Soils and Plants* (4th edition). CRC Press, Boca Raton, Fl. 505 pp.
- Kakkar, P.; Jaffery, N. (2005). Biological markers for metal toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 19: 335–349.
- Kashem, M.A.; Singh, B.R. (2001). Metal availability in contaminated soils: effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH and solubility of Cd, Ni and Zn. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 61: 247-255.
- Kelepertzis, E.; Galanos, E.; Mitsis, I. (2013). Origin, mineral speciation and geochemical baseline mapping of Ni and Cr in agricultural topsoils of Thiva Valley (central Greece). *Journal of Geochemical Exploration*, 125: 56–68.
- Keller T, Desaulles A. (2001). Böden der Schweiz: Schadstoffgehalte und Orientierungswerte (1990–1996). Umweltmaterialien 139: 1-115. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern. (<http://www.bafu.admin.ch/publikationen/index.html?lang=en>).
- Kiekens, L. (1995). Zinc. A: *Heavy metals in soils*. Alloway, B.J. (ed). 2nd Edition. Blackie Academic and Professional. London, UK. p. 284-305.
- Kilbride, C.; Poole, J.; Hutchings T.R. (2006). A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution*, 143: 16–23.
- Kirchgessner, M.; Schnegg, A. (1980). Capítol 27. A: *Nickel in the Environment*. Ed. Nriagu, J.O. John Wiley, New York.
- Klein, D.H.; Russel, P. (1973). Heavy metals: Fallout around a power plant. *Environmental Science and Technology*, 7: 357-358.
- Knezek, B.D.; Ellis, B.G. (1980). Essential micronutrients IV: copper, iron, manganese, and zinc. In: *Applied Soil Trace Elements*, B.E. Davies (Ed.). John Wiley & Sons Ltd., Chichester, p. 259-286.
- Krauskopf, D.B. (1972). A: *Geochemistry of micronutrients*. Micronutrients in Agriculture (eds. J.J. Mortvedt, P.M. Giordano, W.L. Lindsay). Soil Science Society of America, Madison. Wis. p. 7-40.
- Kürzli, H. (1988). Exploratory data analysis: recent advances for the interpretation of geochemical data. *Journal of Geochemical Exploration*, 30: 309-322.

- LABO (2004). Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. 3rd ed. In: Bachmann G, König W, Utermann J, editors. Bodenschutz. Berlin: Erich Schmidt Verlag. (see also <http://www.labo-deutschland.de>).
- Lalonde, S.V.; Amskold, L.A.; Warren, L.A.; Konhauser, K.O. (2007). Surface chemical reactivity and metal adsorptive properties of natural cyanobacterial mats from an alkaline hydrothermal spring, Yellowstone National Park. *Chemical Geology*, 243: 6–52.
- Lavado, R.S.; Porcelli, C.A.; Alvarez, R. (1999). Concentration and distribution of extractable elements in a soil as affected by tillage systems and fertilization. *The Science of the Total Environment*, 232: 185-191.
- Lavado, R.S.; Zubillaga, M.S.; Álvarez, R.; Taboada, M.A. (2004). Baseline levels of potentially toxic elements in Pampas soils. *Soil and Sediment Contamination*, 13: 329–339.
- Leach, R.M. (1968). Effect of manganese upon the epiphyseal growth plate in the young chick. *Poultry Science*, 47: 828-830.
- Legret, M.; Divet, L.; Juste, C. (1988). Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. *Water Research*, 22: 953-959.
- Lepeltier, C. (1969). A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, 64: 538-550.
- Lindsay, W.L. (1972). Zinc in soils and plants nutrition. *Advances in Agronomy*, 24: 147-186.
- Lindsay, W.L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley, New York. 449 pp.
- Lindsay, W.L. (1991). *Soil Science Society of America*, Madison. Chapter 2.
- Link, D.D.; Walter, P.J.; Kingston, H.M. (1998). Development and validation of the new EPA microwave-assisted leach Methods 3051A. *Environmental Science and Technology*, 32: 3628-3632.
- Llorens, L.; Gil, L.; Tébar, F.J. (2007). *La vegetació de l'illa de Mallorca*. Associació Jardí Botànic de Palma. 262 pp.
- Loeppert, R.H.; Wei, L.C.; Ocumpaugh, W.R. (1994). Soil factors influencing the mobilization of iron in calcareous soils. A: *Biochemistry of Metal Micronutrients in the Rhizosphere* (eds. J.A. Manthey, D.A. Crowley, D.G. Luster). Lewis Publishers, Boca Raton. p. 343–360.
- Logan, T.J.; Chaney, R.L. (1984). A: *Utilization of Municipal Wastewater Sludge on Land*. (eds. A.L. Page, T.L. Gleson, J.E. Smith, I.K. Iskandar, L.E. Sommers). US Environmental Protection Agency, Washington. 235-326.

- Ma, L.Q.; Rao, G.N. (1997). Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 26: 259-264.
- Ma, L.Q.; Tan, F.; Harris, W.G. (1997). Concentrations and distributions of eleven metals in Florida soils. *Journal of Environmental Quality*, 26: 769-775.
- Maas, S.; Scheifler, R.; Benslama, M.; Crini, N.; Lucot, E.; Brahmia, Z.; Benyacoub, S.; Giraudoux, P. (2010). Spatial distribution of heavy metal concentrations in urban, suburban and agricultural soils in a Mediterranean city of Algeria. *Environmental Pollution*, 158: 2294-2301.
- Macías, F.; Calvo de Anta, R. (2009). *Niveles genéricos de referencia de metales pesados y otros elementos traza en suelos de Galicia*. Xunta de Galicia. 229 pp.
- MAFF, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries (1986). *Advice on Avoiding Pollution from Manures and other Slurry Wastes*. MAFF Booklet 2200. MAFF Publications. London.
- Mandal, B.K.; Suzuki, K.T. (2002). Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58: 201-235.
- Manta, D.S.; Angelone, M.; Bellanca, A.; Neri, R.; Sprovieri, M. (2002). Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The science of the total environment*, 300: 229-243.
- Marí, J.J.; Graciani, G. (2013a). La producción de vino en la zona central de Ibiza durante la antigüedad. *V Jornades d'arqueologia de les Illes Balears*. Consell de Mallorca. Edicions Documenta Balear. p. 167-173.
- Marí, J.J.; Graciani, G. (2013b). Excavacions arqueològiques a la carretera PM-804. *Quaderns d'arqueologia Ebusitana*, 3: 64-90.
- Marín, A.; Alonso-Martirena, J.I.; Andrades, M.; Pizarro, C. (2000). Contenido de metales pesados en suelos de viñedo de la D.O.Ca. Rioja. *Edafología*, 7 (3): 351-357.
- Marin, B.; Chopin, E.I.B.; Jupinet, B. i Gauthier, D. (2008). Comparison of microwave-assisted digestion procedures for total trace element content determination in calcareous soils. *Talanta*, 77: 282-288.
- Marschner, H. (1995). *Mineral nutrition of higher plants*. 2nd. ed. Academic Press. 889 pp.
- Martín, M.H.; Bullock, R.J. (1994). The impact and fate of heavy metals in an oak woodland ecosystem. In Ross, S.M. *Toxic metals in soil-plant systems*. J. Wiley and sons. Chinchester. p. 327-365.
- Martínez, X. (2008). *Presència, mobilitat i risc d'elements traza en sòls naturals. Els mecanismes de sorció com a reguladors de l'equilibri sòl-aigua*. Tesi Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. 239 pp.

- Martínez-Sánchez, M.J.; Pérez-Sirvent, C. (2008). *Niveles de fondo y niveles genéricos de referencia de metales pesados en suelos de la Región de Murcia*. Consejería de Desarrollo sostenible y Ordenación del territorio, Murcia.
- Matschullat, J.; Ottenstein, R.; Reimann, C. (2000). Geochemical background – can we calculate it?. *Environmental Geology*, 39 (9): 990-1000.
- McBride, M.B. (1982). Electron spin resonance investigation of Mn<sup>+2</sup> complexation in natural and synthetic organics. *Soil Science Society of America Journal*, 46 (6): 1137-1143.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 406 pp.
- McGrath, S.P. (1987). A: *Pollutant Transport and Fate in Ecosystem Special Publication No. 6* of the British Ecology Society. Blackwell Scientific. Oxford. p. 301-317.
- McGrath, S.P. (1995). Chromium and Nickel. A: *Heavy Metals in Soils*. Alloway BJ (ed). Blackie Academic and Profesional. Londres. p. 152-178.
- McLaren, R.G.; Swift, R.S.; Williams, J.G. (1995). The absorption of copper by soil materials at low equilibrium solution concentrations. *Journal of Soil Science*, 32: 247-256.
- McLaughlin, M.J.; Maier, N.A.; Correl, R.L.; Smart, M.K.; Sparrow, L.A.; McKay, A. (1999a). Prediction of cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.) by pre-plant soil and irrigation water analyses. *Australian Journal of Soil Research*, 37: 191-207.
- McLaughlin, M.J.; Parker, D.R.; Clarke, J.M. (1999b). Metals and micronutrients-food safety issues. *Field Crops Research*, 60, 143-163.
- McLean, J. E.; Bledsoe, B. E. (1992). *Behavior of metals in soils*. EPA/540/S-92/018, 1-25.
- Meagher, R.B. (2000). Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Plant Biology*, 3: 153-162.
- Mellum, H.K.; Arnesen, A.K.M.; Singh, B.R. (1998). Extractability and plant uptake of heavy metals in alum shale soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29 (9–10): 1183–1198.
- Merry, R.H.; Tiller, K.G.; Alston, A.M. (1983). Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchard soils. *Australian Journal of Soil Research*, 21: 549-561.
- Mertz, W. (1981). The essential trace elements. *Science*, 213: 1332-1338.
- Meyers, P.A.; Pratt, L.M.; Nagy, B. (1992). Introduction to geochemistry of metalliferous black shales. *Chemical Geology*, 99: 7-11.



- Micó, C. (2005). *Estudio de metales pesados en suelos agrícolas con cultivos hortícolas de la provincia de Alicante*. Tesis doctoral. Universitat de València. 483 pp.
- Micó, C.; Peris, M.; Recatalá, L.; Sánchez, J. (2007). Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of the Total Environment*, 378: 13–17.
- Micó, C.; Recatalá, L.; Peris, M.; Sánchez, J. (2006). Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere*, 65: 863–872.
- Minear, R.A.; Ball, R.O.; Church, R.L. (1981). *Data base for influent heavy metals in publicly owned treatment works*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA-600/2-81-200. Cincinnati, Ohio.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2014). *Anuario de Estadística Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Avance 2013*. 905 pp.
- Mitchell, R.L. (1964). *A: Chemistry of the Soil*, 2nd Edition. Ed. Bear, F.E. Reinhold, New York.
- Morera, M.T.; Echeverría, J.C.; Mazkaran, C.; Garrido, J.J. (2001). Isotherms and sequential extraction procedure for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. *Environmental Pollution*, 113: 135–144.
- Morselli, L.; Passarini, F.; Bartoli, M. (2002). The environmental fate of heavy metals arising from a MSW (municipal solid waste) incineration plant. *Waste Management*, 22: 875–881.
- Mrvić, V.; Kostić-Kravljanac, L.; Čakmak, D.; Sikirić, B.; Brebanović, B.; Perović, V.; Nikoloski, M. (2011). Pedogeochemical mapping and background limit of trace elements in soils of Branicevo Province (Serbia). *Journal of Geochemical Exploration*, 109: 18-25.
- Murray, P.; Ge, Y.; Hendershot, W. (2000). Evaluating three trace metal contaminated sites: a field and laboratory investigation. *Environmental Pollution*, 107: 127-135.
- Myers, J.; Thorbjornsen, K. (2004). Identifying metals contamination in soil: a geochemical approach. *Soil and Sediment Contamination*, 13: 1-16.
- Naftz, D.L.; Rice, J.A. (1989). Geochemical processes controlling selenium in ground water after mining, Powder River Basin, Wyoming, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 4: 565–575.
- Nagajyoti, P.C.; Lee, K.D.; Sreekanth, T.V.M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3): 199-216.

- Nan, Z.; Zhao, C.; Jijun, L.; Chen, F.; Sun, W. (2002). Relation between soil properties and selected heavy metal concentration in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soil. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133: 205-213.
- Nanos, N.; Rodríguez, J.A. (2012). Multiscale analysis of heavy metal contents in soils: Spatial variability in the Duero river basin (Spain). *Geoderma*, 189-190: 554–562
- Navas, A.; Machín, J. (2002). Spatial distribution of heavy metals and arsenic in soils of Aragón (northeast Spain): controlling factors and environmental implications. *Applied Geochemistry*, 17: 961–973.
- Nelson, D.W.; L.E. Sommers. (1982) Total Carbon, organic carbon, and organic matter. A: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison. p. 539-579.
- Nicholson, F.A.; Jones, K.C. (1994). Effect of phosphate fertilizers and atmospheric deposition on long-term changes in cadmium content of soils and crops. *Environmental Science & Technology*, 28: 2170–2175.
- Noether, G.E. (1991). Introduction to statistics: the nonparametric way. Springer, New York, Berlin, Heidelberg.
- Norrish, K. (1975). A: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems* (eds. D.J.D. Nicholas, A.R. Egan). Acad. Press.
- NRCC/CNRC. National Research Council of Canada (1976). *Effects of Chromium in the Canadian Environment*. Ottawa.
- O'Neill, P. (1995). Arsenic. A: *Heavy metals in soils*. Alloway, B.J. (ed). Segona edició. Blackie Academic and Professional. London, UK. p. 105-121.
- Obrador, A. (1998). Un cop d'ull a la geologia menorquina. A: *Aspectes geològics de les Illes Balears*. Fornós, J.J.(ed). Universitat de les Illes Balears. p 39-66.
- Oliver, M.A. (1997). Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*, 48: 573-592.
- Onishi, H. (1969). Arsenic. Capítol 33. A: *Handbook of Geochemistry*. Wedepohl, K.H. (Ed.). Springer-Verlag. New York.
- Pacyna, J.M.; Pacyna, E.G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4): 269-298.

- Page, A.L. (1974). *Fate and Effects of Trace Elements in Sewage Sludge when Applied to Agricultural Lands: A Literature Review Study*. US EPA Report No. EPA-670/2-74-005. National Technical Information Service. Springfield VA.
- Page, A.L.; Bingham, F.T. (1973). Cadmium residues in the environment. *Residue Review*, 48: 1-43.
- Papastergios, G.; Fernandez-Turiel, J.L.; Filippidis, A.; Gimeno, D. (2011). Determination of geochemical background for environmental studies of soils via the use of HNO<sub>3</sub> extraction and Q-Q plots. *Environ Earth Sciences*, 64: 743–751.
- Parkin, T.B.; Robinson, J.A. (1992). Analysis of lognormal data. *Advances in Soil Sciences*, 20: 193–235.
- Peris, M. (2006). *Estudio de metales pesados en suelos bajo cultivos hortícolas de la provincia de Castellón*. Tesi doctoral. Universitat de València. 327+100 pp.
- Peris, M.; Micó, C.; Recatalá, L.; Sánchez, R.; Sánchez, J. (2007). Heavy metal contents in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. *Science of the Total Environment*, 378: 42–48.
- Piccoli, P.M.; Candela, P.A. (2002). Apatite in igneous systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48(1): 255-292.
- Pinamonti, F.; Stringari, G.; Gasperi, F.; Zorzi, G. (1997). The use of compost: its effects on heavy metal levels in soil and plants. *Resources, Conservation and Recycling*, 21: 129-143.
- Plant, J.A.; Raiswell, R. (1983). Principle of environmental geochemistry. In I. Thornton (ed.) *Applied environmental geochemistry*. Academic Press. London. p. 1-39.
- Pomar, L.; Rodríguez-Perea, A.; Sabat, F.; Fornós, J.J. (1990). Neogene stratigraphy of Mallorca Island. A: *Iberian Neogene Basins: Paleontologia i Evolució*. Agustí, J.; Domènech, R.; Julià, R., i Martinell, J. (eds.). Memòria Especial, 2, Institut Paleontològic Dr. M. Crusafont. Sabadell. p. 271–320.
- Porta, J., Lopez-Acevedo, M., Rodriguez, R. (1986) *Técnicas y experimentos en edafología*. Col·legi Oficial d'Enginyers Agrònoms de Catalunya, Barcelona.
- Porta, J.; López-Acevedo, M.; Roquero, C. (2003). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente*. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 849pp.
- Price, C.A.; Clark, H.E.; Funkhauser, E.A. (1972). A: *Micronutrients in Agriculture* (eds. J.J. Mortvedt, P.M. Giordano, W.L. Lindsay). Soil Science Society of America Book Series, Madison Wisc. p. 231-242.

- Prueb, A. (1997). *Action values mobile (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-extractable) trace elements in soils based on the German national standard DIN 19730*. Contaminated Soils 3rd International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Paris. p. 415-423.
- Radlein, N.; Heumann, K.G. (1992). Trace analysis of heavy metals in aerosols over the Atlantic Ocean from Antarctica to Europe. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 48 (2): 127-150.
- Ragaini, R.C.; Ralston, H.R.; Roberts, N. (1977). Environmental trace metal contamination in Kellogg, Idaho, near a lead smelting complex. *Environmental Science & Technology*, 11: 773-781.
- Rangheard, Y. (1972). *Étude géologique des îles d'Ibiza et de Formentera (Baléares)*. Madrid, Memoria del Instituto Geológico y Minero de España.
- Redon, P.O.; Bur, T.; Guiresse, M.; Probst, J.L.; Toiser, A.; Revel, J.C.; Jolivet, C.; Probst, A. (2013). Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France. *Geoderma*, 206: 112-122.
- Reeves, R.D.; Baker, A.J.M.; Borhidi, A.; Berazain, R. (1999). Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba. *Annals of Botany*, 83(1): 29-38.
- Reimann, C.; Filzmoser, P. (2000). Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology*, 39: 1001–1014.
- Reimann, C.; Caritat, P. (1998). *Chemical elements in the environment*. Ed Springer. Berlin, Germany. 398 pp.
- Reimann, C.; Filzmoser, P.; Garrett, R.G. (2005). Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, 346: 1–16.
- Reimann, C.; Garrett, R.G. (2005). Geochemical background—concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350: 12– 27.
- Rhoades, J.D. (1982) Cation exchange capacity. A: Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R. (Eds.) *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*. American Society of Agronomy, Madison. p. 149-152.
- Rieder, H. (1994). *Robust asymptotic statistics*. Springer, New York, Berlin, Heidelberg.
- Rita, J.; Payeras, T. (2006). Biodiversidad de las plantas vasculares de las Islas Baleares. *Orsis*, 21: 41-58.
- Rivas-Martínez, S.; Costa, M.; Loidi, J. (1992). La vegetación de las islas de Ibiza y Formentera (Islas Baleares, España). *Itinera Geobotanica*, 6: 99-236.

- Roca, N.; Pazos, M.S.; Bech, J. (2008). The relationship between WRB soil units and heavy metals content in soils of Catamarca (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration*, 96: 77–85.
- Roca, N.; Pazos, M.S.; Bech, J. (2012). Background levels of potentially toxic elements in soils: A case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina). *Catena*, 92: 55-66.
- Roca-Pérez, L.; Gil, C.; Cervera, M.L.; González, A.; Ramos-Miras, J.; Pons, V.; Bech, J.; Boluda, R. (2010). Selenium and heavy metals content in some Mediterranean soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 107: 110–116
- Rodríguez, A.; Gelabert, B. (1998). Geologia de Mallorca. A: *Aspectes geològics de les Illes Balears*. Fornós, J.J.(ed). Universitat de les Illes Balears. p. 11-38.
- Rodríguez, J.A.; Grau Corbí, J.M.; López Arias, M. (2005). Evaluation of copper and zinc concentration in topsoil of the Ebro basin by means of teledetection. Metal fluxes and stresses in terrestrial ecosystems. 15-20 octubre. Ascona, Switzerland.
- Rodríguez, J.A.; Grau, J.M.; López-Arias, M. (2006). Heavy metal contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of multivariate geostatistical methods to study spatial variations. *Environmental Pollution*, 144: 1001–1012.
- Rodríguez, J.A.; López, M.; Grau, J.M. (2009). *Metales pesados, materia orgánica y otros parámetros de los suelos agrícolas y pastos de España*. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.
- Roig, J.; Torres, J. (2013). Excavacions arqueològiques al nou complex hospitalari de can Misses (Eivissa). *Quaderns d'arqueologia Ebusitana*, 3: 45-60.
- Rosende, M.; Magalhães, L. M.; Segundo, M. A.; Miró, M. (2014). Assessing oral bioaccessibility of trace elements in soils under worst-case scenarios by automated in-line dynamic extraction as a front end to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica chimica acta*, 842: 1-10.
- Ross, S.M. (1994). *Toxic metals in Soil-Plant Systems*. John Wiley and Sons Ltd (ed SM Ross). Chichester.
- Rosell, J.; Llompart, C. (2002). *El naixement d'una illa: Menorca. Guia de Geologia pràctica*. Editorial Andreu Dòria. Montcada i Reixac. 279 pp.
- Roy, R.N.; Finch, A.; Blair, G.J.; Tandon, H.L.S. (2006). Plant nutrition for food security. A guide for integrated nutrient management. FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin 16. Food and agriculture organization of the United Nations. Rome.
- Rutland, R.B.; Bukovac, M.J. (1971). The effect of calcium bicarbonate on iron absorption and distribution by *Chrysanthemum morifolium*. *Plant and Soil*, 35: 225-236.

- Sàbat, F. (1992). Les estructures compressives Bètico-Balears. A: *Història Natural dels Països Catalans*. Folch et al. (Eds). Volum II. Primera edició. Fundació Enciclopèdia catalana, Barcelona. p. 237-268.
- Salminen, R.; Gregorauskiene, V. (2000). Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the superficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry*, 15: 647–653.
- Saña, J.; Moré, J.C.; Cohí, A. (1996). La gestión de la fertilidad de los suelos. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid. 277 pp.
- Sánchez, J.; Marino, N.; Vaquero, M.C.; Ansorena, J.; Legórburu, I. (1998). Metal pollution by old lead-zinc mines in Urumea River Valley (Basque Country, Spain). Soil, biota and sediment. *Water, Air and Soil Pollution*, 107: 303-319.
- Sánchez-Camazano, M.; Sánchez-Martín-M.J.; Lorenzo, L.F. (1998). Significance of soil properties for content and distribution of cadmium and lead in natural calcareous soils. *The Science of the Total Environment*, 218: 217-226.
- Sanders, J.R. (1983). The effect of pH on the total and free ionic concentrations of manganese, zinc and cobalt in soil solutions. *Journal of Soil Science*, 34(2): 315-323.
- Sanders, J.R.; Bloomfield, C.J. (1980). The influence of pH, ionic strength and reactant concentrations on copper complexing by humified organic matter. *Journal of Soil Science*, 31: 53-63.
- Sanz, T.; Lago, M.; Galé, C.; Ubide, T.; Pocoví, A.; Gil, A. (2013). Las rocas magmáticas de la Sierra de Tramuntana (N de Mallorca, España): contexto estratigráfico. *Geogaceta*, 54: 39-42.
- Sastre, J.; Sahuquillo, A.; Vidal, M.; Rauret, G. (2002). Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric extraction. *Analytica Chimica Acta*, 462: 59-72.
- Schramel, O.; Michalke, B.; Kettrup, A. (2000). Study of the copper distribution in contaminated soils of hop fields by single and sequential extraction procedures. *The Science of the Total Environment*, 263: 11-22.
- Schroeder, H.A.; Balassa, J.J.; Tipton, I.H. (1962). Abnormal trace metals in man: chromium. *Journal of Chronic Diseases*, 15: 941-964.
- Scott, D.; Thomas, J.H. (1977). Comparative efficiencies of various methods for extracting trace heavy metals from soils. *Soil Science*, 124: 319-322.
- Scott, M.L. (1972). A: *Micronutrients in Agriculture* (eds. J.J. Mortvedt, P.M. Giordano, W.L. Lindsay). Soil Science Society of America, Madison Wisc., 265-288.

- Scrutton, M.C.; Utter, M.F.; Mildvan, J.M. (1966). Pyruvate carboxylase: VI. The presence of tightly bound manganese. *Journal of Biological Chemistry*, 241: 3480-3487.
- Senesi, G.S.; Baldassarre, G.; Senesi, N.; Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39 (2): 343-377.
- Seoáñez, M.; Chacón, A.J.; Gutiérrez, A.; Angulo, I. (1999). *Contaminación del Suelo: Estudios, Tratamiento y Gestión*. Ed. Mundi-Prensa, Madrid. 352 pp.
- Shapiro S.S.; Wilk, M.B. (1965). An analysis of variance test for normality. *Biometrika*, 52: 591-611.
- Shetye, S.; Shudhakar, M.; Mohan, R.; Tyagi, A. (2009). Implications of organic carbon, trace elemental and CaCO<sub>3</sub> variations in a sediment core from the Arabian Sea. *Indian Journal of Marine Sciences*, 38(4): 432-438.
- Sierra, M. (2005). *Niveles de metales pesados y elementos asociados en suelos de la provincia de Almería. Parámetros que los afectan y riesgos de contaminación*. Tesis Doctoral. Editorial de la Universidad de Granada. 328+73 pp.
- Sierra, M.; Martínez, F.J.; Aguilar, J. (2007). Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almería (SE Spain). *Geoderma*, 139: 209-219.
- Sinclair, A.J. (1974). Selection of threshold values in geochemical data using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*, 3: 129-149.
- Singh, A.; Nocerino, J. (2002). Robust estimation of mean and variance using environmental data sets below detection limit observations. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 60: 69-86.
- Smirnov, N.V. (1948). Table for estimating the goodness of fit of empirical distributions. *The Annals of Mathematical Statistics*, 19: 279-281.
- Smith, K.A.; Paterson, J.E. (1995). Manganese and cobalt. A: *Heavy metals in soils*. Alloway, B.J. (ed). 2nd Edition. Blackie Academic and Professional. London, UK. p. 224-244.
- Smith, S.; Peterson, P.J.; Kwan, K.H.M. (1989). Chromium accumulation, transport and toxicity in plants. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 24 (4): 241-251.
- Sokal, R.R.; Sneath, P.H.A. (1963). *Principles of numerical taxonomy*. Freeman. San Francisco. 359 pp.
- Soltanpour, P.N.; Schwab, A.P. (1977). A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micronutrients in alkaline soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 8: 195-207.

- Soon, Y.K.; Abboud, S. (1990). Trace elements in agricultural soils of north-western Alberta. *Canadian Journal of Soil Science*, 70: 277–288.
- Sparks, D.L. (1987). Potassium dynamics in soils. A: *Advances in soil science*. Springer New York. p 1-63.
- Sposito, G. (1983). A: *Applied Environmental Geochemistry*. Ed Thorton, I. Academic Press, London. 123-170.
- Sposito, G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford university Press, inc. New York.
- SSS, Soil Survey Staff (2014). Keys to Soil Taxonomy. United States Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, 12th Edition.
- Sterckeman, T.; Douay, F.; Baize, D.; Fourrier, H.; Proix, N.; Schwartz, C. (2004). Factors affecting trace elements concentrations in soils developed on recent marine deposits from northern France. *Applied Geochemistry*, 19: 89–103.
- Stevenson, F. J. (1994). *Humus Chemistry*. Segona edició. Wiley, New York.
- Swaine, D.J. (1977). Trace elements in coal. *Trace Substances and Environmental Health*, 11: 539-550.
- Tack, F.M.G.; Verloo, M.G.; Vanmechelen, L.; Van Ranst, E. (1997). Baseline concentration levels of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium). *The Science of the Total Environment*, 201: 113-123.
- Tagliavini, M.; Rombolà, A.D. (2001). Iron deficiency and chlorosis in orchard and vineyard ecosystems. *European Journal of Agronomy*, 15: 71–92.
- Tambasco, G.; Sauvé, S.; Cook, N.; McBride, M.; Hendershot, W. (2000). Phytoavailability of Cu and Zn to lettuce (*Lactuca sativa*) in contaminated urban soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 80: 309-317.
- Tanaka, T. (1988). Distribution of arsenic in natural environment with emphasis on rocks and soil. *Applied Organometallic Chemistry*, 2: 283-295.
- Taylor, M.D. (1997). Accumulation of cadmium derived from fertilisers in New Zealand soils. *The Science of the Total Environment*, 208: 123-126.
- Taylor, S.R. (1964). Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28: 1273-1285.
- Terrado, M. (2009). *Aplicació de diferents metodologies d'anàlisi i representació de dades per a l'avaluació de la qualitat ambiental d'una conca hidrogràfica*. Tesi doctoral. Universitat de Barcelona. 241pp.



- Thorton, I.; Webb, J.S. (1980). A: *Applied Soil Trace Elements*. Ed. Davies, B.E. John Wiley, New York. 381-439.
- Tietz, A. (1957). Studies on the mechanism of fatty acid synthesis: IV. Biosynthesis of long-chain fatty acids in a reconstructed system of soluble enzymes from chicken liver. *Biochimica et Biophysica Acta*, 25: 303-310.
- Tiffin, L.O. (1991). A: *Micronutrients in Agriculture* (eds. J.J. Mordvedt, P.M. Giordano, W.L. Lindsay). Soil Science Society of America Book Series, Madison. Chapter 9.
- Tiller, K.G. (1989). Heavy metals in soils and their environmental significance. *Advances in Soil Science*, 9: 113-142.
- Tiller, K.G.; Merry, R.H. (1981). A: *Copper in Soils and Plants* (eds J.F. Loneragan, A.D. Robinson, R.D. Graham). Academic Press. New York. p. 119-137.
- Tobías, F.J.; Bech, J.; Sánchez, P. (1997a). Statistical approach to discriminate background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain. *Water, Air and Soil Pollution*, 100: 63-78.
- Tobías, F.J.; Bech, J.; Sánchez, P. (1997b). Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. *The Science of the Total Environment*, 206: 255-265.
- Torrent, J. (1994). Iron oxides in Mediterranean soils: properties and influence on soil behaviour. In: *15th World Congress of Soil Science Transactions*, 8a: 2-14.
- Tsolova, V.; Blagoeva, M.; Bech, J.; Roca, N.; Dimitrov, M. (2014). Pb, Cu and Zn geochemistry in reclaimed soils (Technosols) of Bulgaria. *Journal of Geochemical Exploration*, 144 (2): 337-344.
- Tukey, J.W. (1977). *Exploratory Data Analysis*. Addison-Wesley, Reading.
- Tume, P.; Bech, J.; Longan, Ll.; Tume, L.; Reverter, F.; Sepulveda, B. (2006). Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain). *Ecological Engineering*, 27: 145-152.
- Tume, P.; Bech, J.; Reverter, F.; Bech, J.; Longan, L.; Tume, L.; Sepúlveda, B. (2011). Concentration and distribution of twelve metals in Central Catalonia surface soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 109: 92-103.
- UIB, Universitat de les Illes Balears (1998). Atlas de les Illes Balears. Direcció general: Blat, J. Primera edició. Recuperat el 20 d'agost de 2014 de la web de la Universitat de les Illes Balears: <http://www.uib.cat/secc6/lsig/Atles/INICI.HTM>
- Ure, A.M. (1996). Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Science of the Total Environment*, 178: 3-10.

- USDHHS, US Department of Health and Human Services (1993). *Agency for Toxic Substances and Disease Registry: Toxicological Profile for Lead*. Prepared by Clement International Corporation. Contract No. 205-88-0608. Atlanta.
- USEPA, US Environmental Protection Agency (1997). Recent developments for in situ treatment of metal contaminated soils. Office of Solid Waste and Emergency Response. *Technology Innovation Office*. Washington D.C. 48 pp.
- USEPA, US Environmental Protection Agency. Office of Research and Development (1998). *Guidance for Data Quality Assessment: Practical Methods for Data Analysis*. EPA/600/R-96/084. Washington, DC.
- Utermann J, Düwel O, Nagel I. (2006). Part II: Contents of trace elements and organic matter in European soils. In: Gawlik BM, Bidoglio G, editors. *Background values in European soils and sewage sludges*. Luxembourg: European Commission. EUR 222265-EN.
- Vadell, J., Colombàs, M., Martorell, A. (2009). Aspectos agroecológicos de la isla de Mallorca. *XV Jornadas técnicas SEAE. Agricultura y Ganadería Ecológica Mediterránea*. Mallorca, 16 pp.
- Vallès, R. (2000). Clima d'Eivissa. A: *Enciclopèdia d'Eivissa i Formentera*. Cirer, F. (Ed). Volum IV. Primera edició. Consell Insular d'Eivissa i Formentera. p.302-308.
- Velleman, P.F.; Hoaglin, D.C. (1981). *Applications, basics and computing of exploratory data analysis*. Duxbury Press, Boston, Mass.
- Vistelius, A.B. (1960). The skew frequency distribution and the fundamental law of geochemical processes. *The Journal of Geology*, 68: 1–22.
- Walker, C. F.; Black, R.E. (2004). Zinc and the risk for infectious disease. *Annual Review of Nutrition*, 24: 255-275.
- Wauchope, R.D. (1983). Uptake, translocation and phytotoxicity of arsenic in plants". pp 348-374. In: *Arsenic: Industrial, Biomedical, Environmental Perspectives* (Lederer y Fensterheim (ed.)). Arsenic Symposium, Gaithersburg, Maryland. Van Nostrand Reinhold Company. New York.
- Welch, J.E; Lund, L.J. (1987). Soil properties, irrigation water quality, and soil moisture level influences on the movement of nickel in sewage sludge-treated soils. *Journal of Environmental Quality*, 16: 403-410.
- West, T.S. (1981). Soil as a source of trace elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B*, 294: 19-30.
- White, J.G.; Zasoski, R.J. (1999). Mapping soil micronutrients. *Field Crops Research*, 60: 11-26.

- WHO, World Health Organization (1995). Inorganic lead. International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria, 165.  
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc165.htm>
- Wild, A. (1992). Condiciones del suelo y desarrollo de las plantas según Russell. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 1045 pp.
- Willaert, G.; Verloo, M. (1988). Biological effects of nickel species and their determination in plant and soil. *Plant and Soil*, 107: 285-292.
- Williams, C.H.; David, D.J. (1973). The Effect of Superphosphate on the Cadmium Content of Soils and *Australian Journal of Soil Research*, 11: 43-56.
- Williams, D.E.; Vlamis, J.; Pukite, A.H.; Corey, J.E. (1985). Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition. 2. Nickel, cobalt, iron, manganese, chromium and mercury. *Soil Science*, 140: 120-125.
- Wilson, S.B.; Nicolas, D.J.D. (1967). A cobalt requirement for non-nodulated legumes and for wheat. *Phytochemistry*, 6: 1057-1066.
- Xu, Y.; Iwashita, A.; Nakajima, T.; Yamashita, H.; Takanashi, H.; Ohki, A. (2005). Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta*, 66, 58–64.
- Xunta de Galicia (1996). *Estudio sobre a Actualización do Inventario de Solos Contaminados, Xerarquización e Desenvolvemento duna Lexislación para a Protección do Solo en Galicia*. Consejería de Industria y Comercio, Xunta de Galicia.
- Yaalon, D.H. (1997) Soils in the Mediterranean region: what makes them different? *Catena*, 28: 157–169.
- Zhang, H.H.; Li, F.B.; Wu, Z.F.; Li, D.Q.; Xu, D.R.; Yuan, H.X. (2008). Baseline concentrations and spatial distribution of trace metals in surface soils of Guandong Province, China. *Journal of Environmental Quality*, 37: 1752–1760.
- Zimdahl, R.L.; Skogerboe, R.K. (1977). Behavior of lead in soil. *Environmental Science & Technology*, 11: 1202-1207.



# *Annex de mapes*

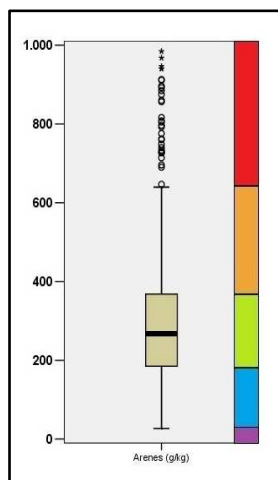
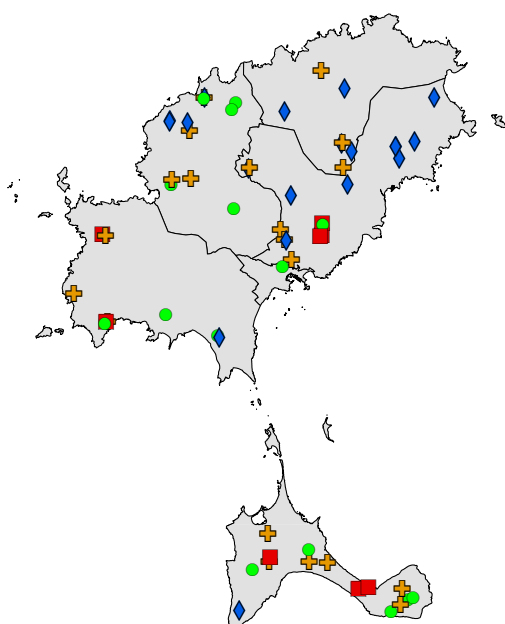
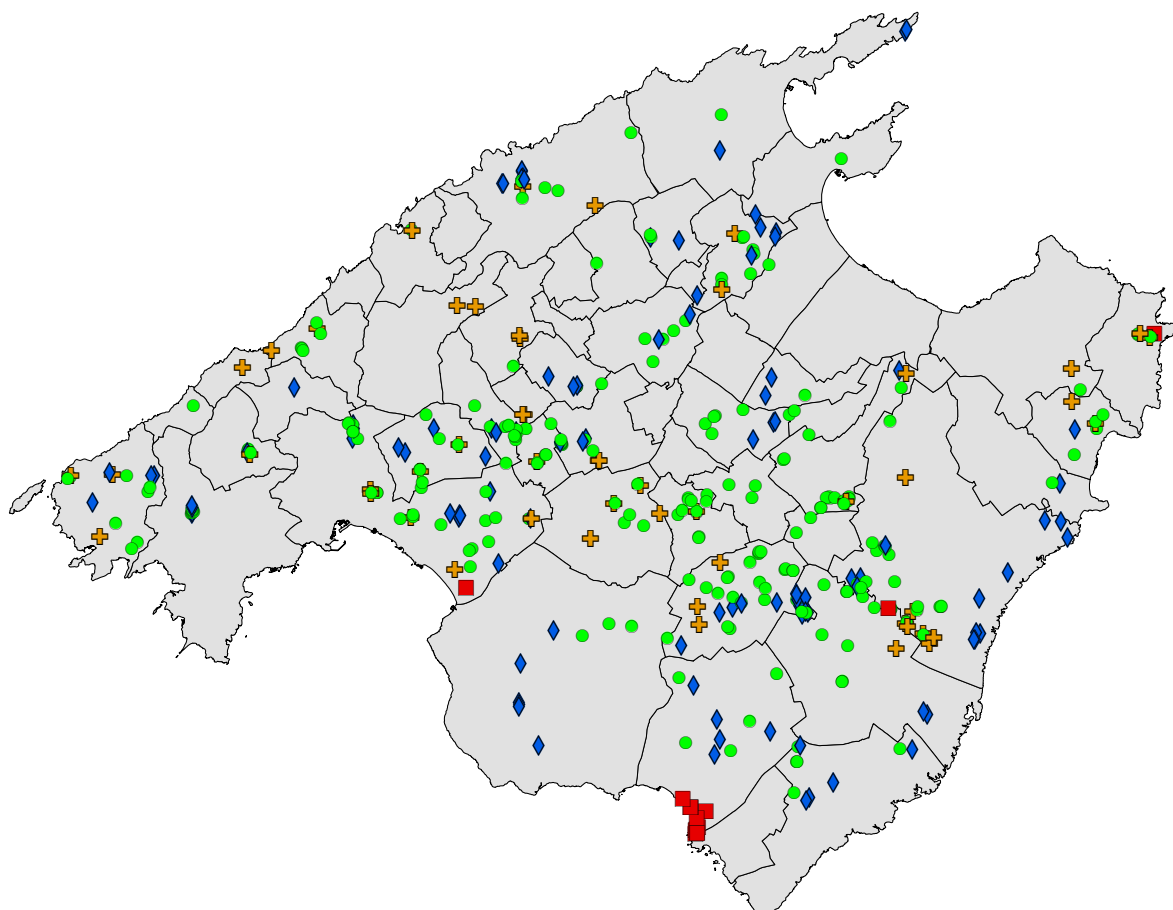
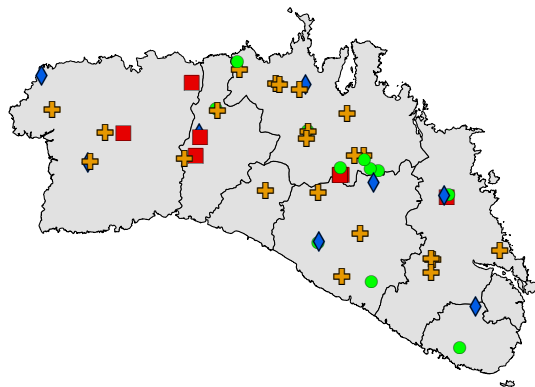
---

**MAPES DE DISTRIBUCIÓ DELS DIFERENTS PARÀMETRES ESTUDIATS ALS  
HORITZONS SUPERFICIALS DELS SÒLS DE LES ILLES BALEARS**



# Distribució de les mostres superficials en funció del seu contingut d'arenes

Obtingudes per tamisat (>0,05 mm) després de la dispersió de les partícules minerals.



## Arenes (g/kg)

- 643,3 - 984,6
- + 368,0 - 643,3
- 184,5 - 368,0
- ◆ 27,2 - 184,5
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

0 5 10 20 km

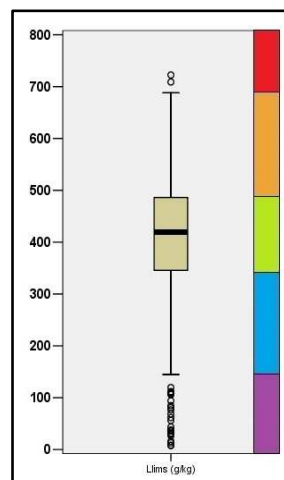
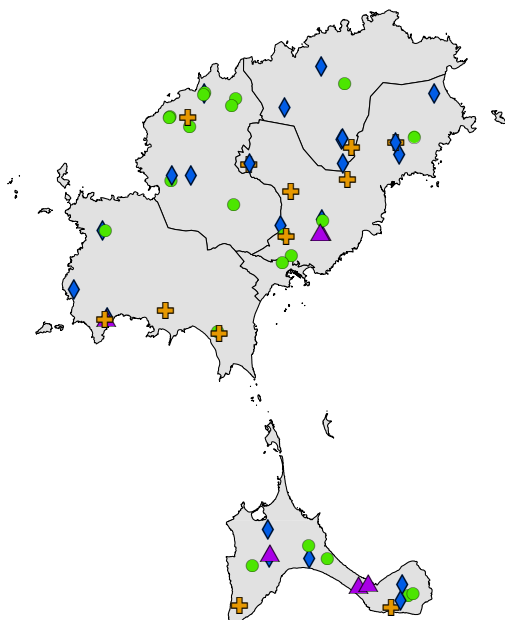
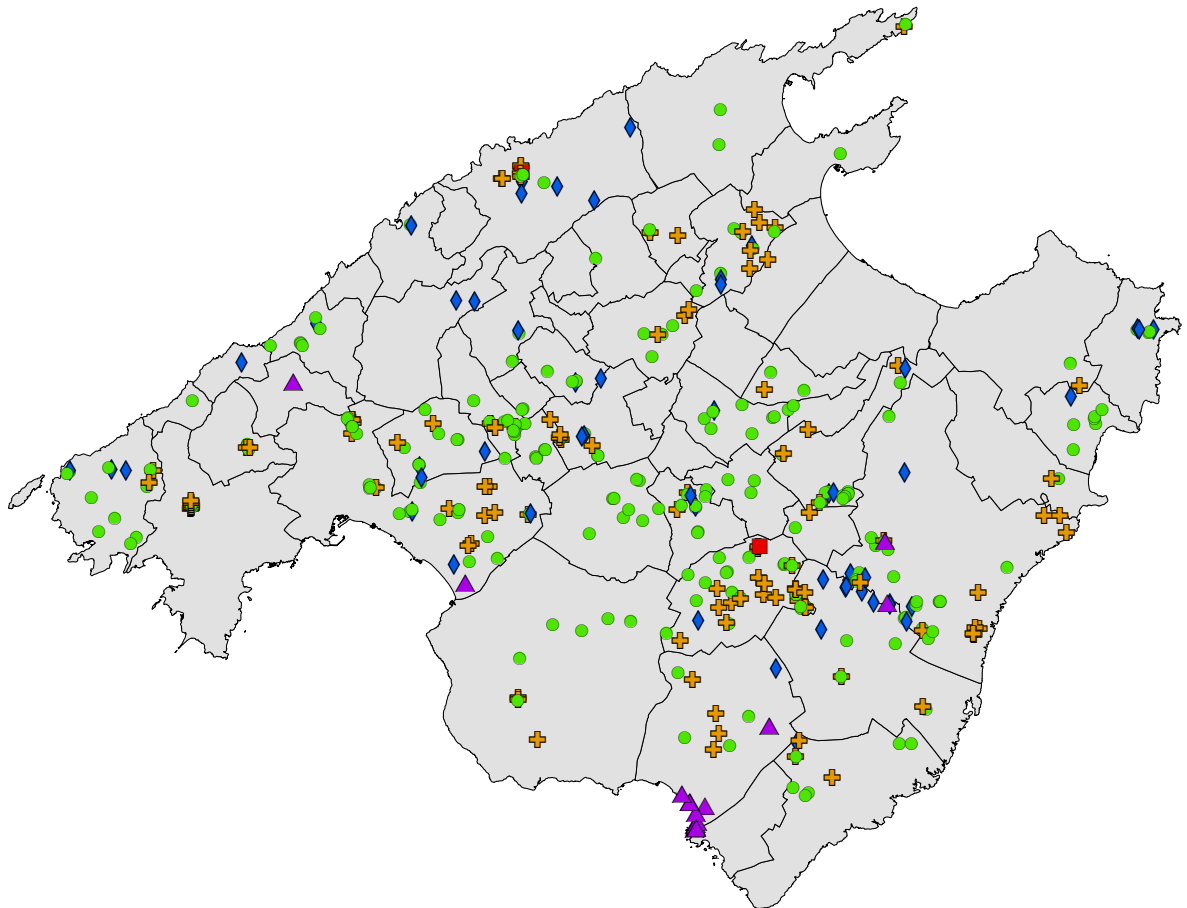
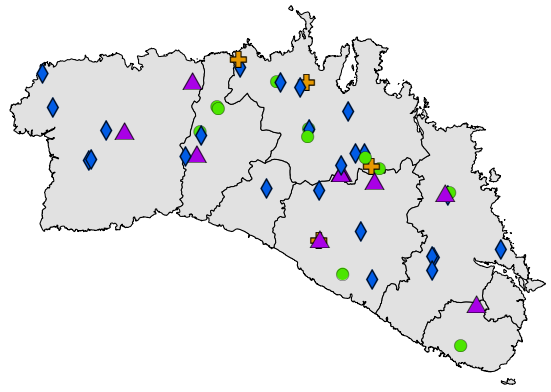






# Distribució de les mostres superficials en funció del seu contingut de llims

Mètode de la pipeta Robinson



## Llms (g/kg)

- 697,4 - 722,4
- + 486,2 - 697,4
- 345,4 - 486,2
- ◆ 134,2 - 345,4
- ▲ 7,7 - 134,2

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

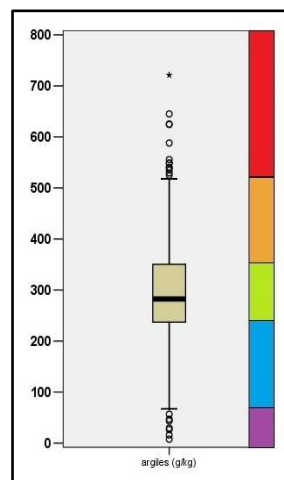
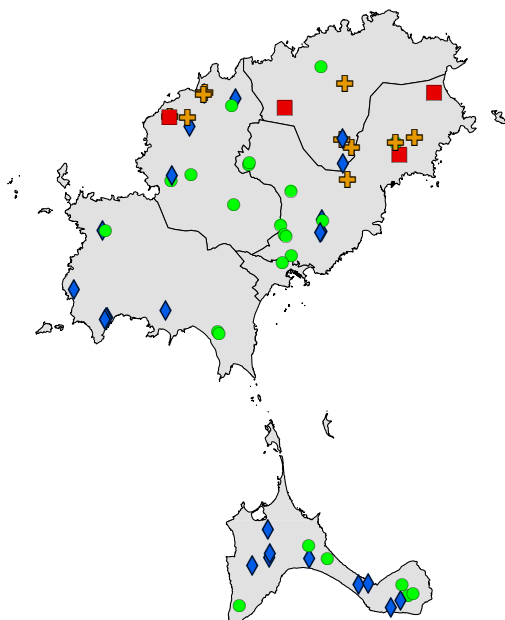
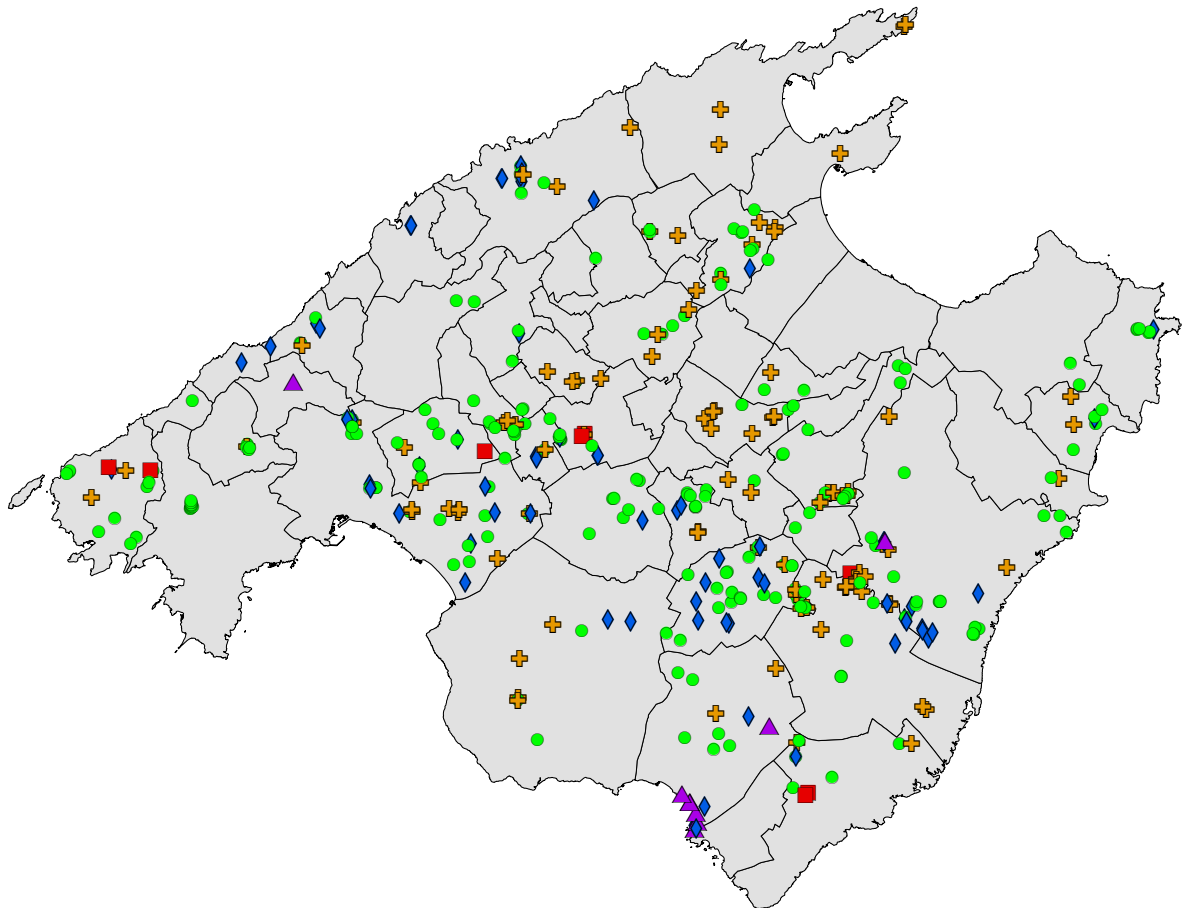
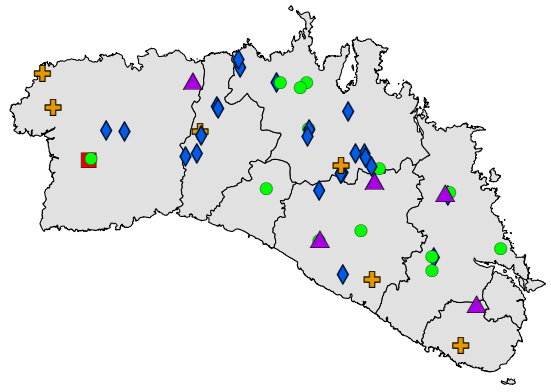
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció del seu contingut d'argiles

Mètode de la pipeta Robinson



## Argiles (g/kg)

- 523,9 - 721,5
- + 351,1 - 523,9
- 236,0 - 351,1
- ◆ 63,3 - 236,0
- ▲ 7,7 - 63,3

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

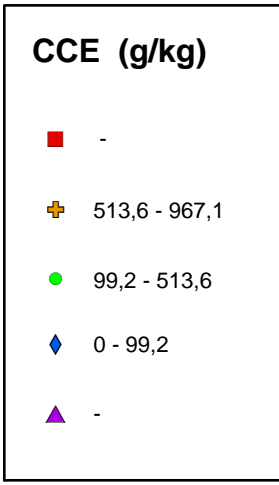
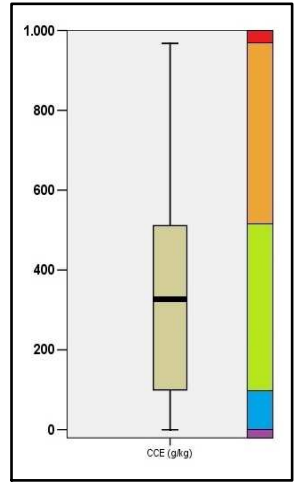
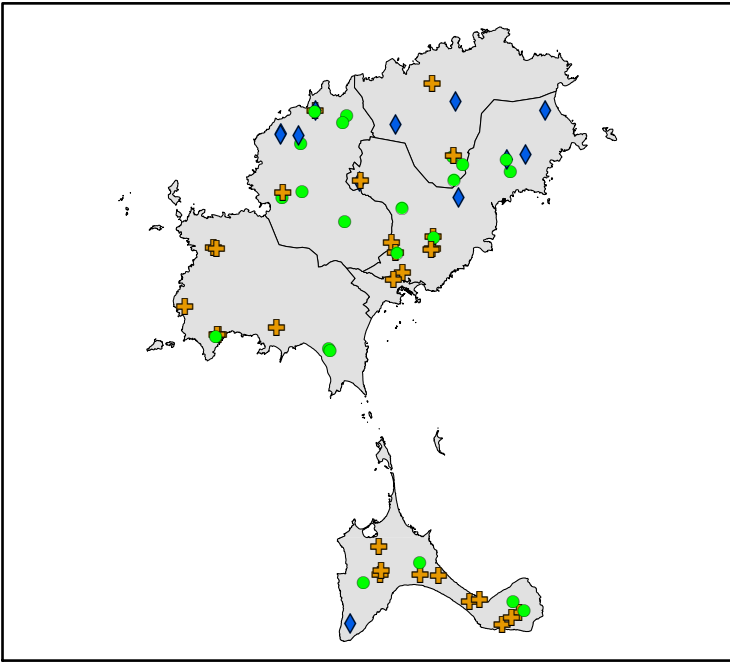
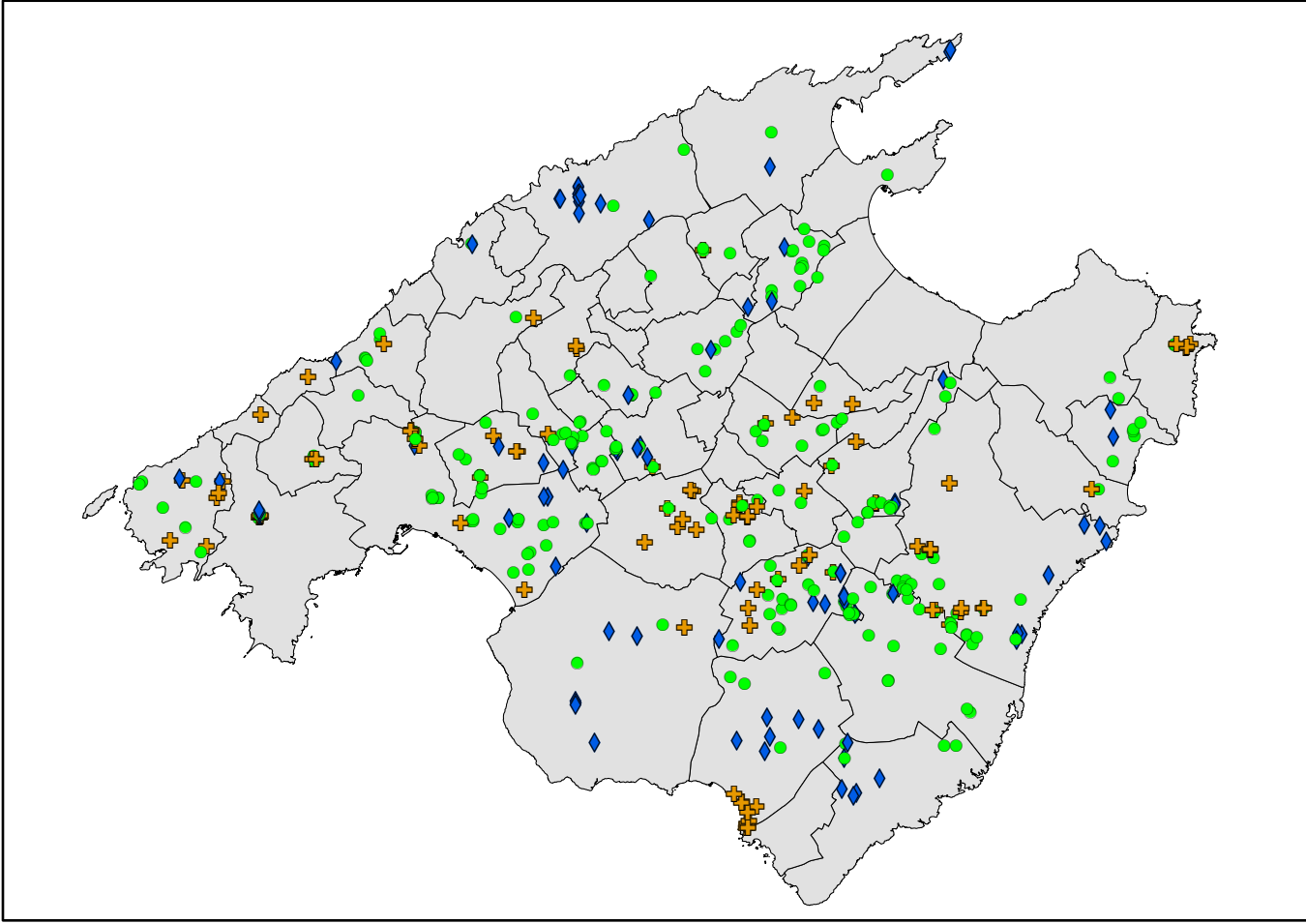
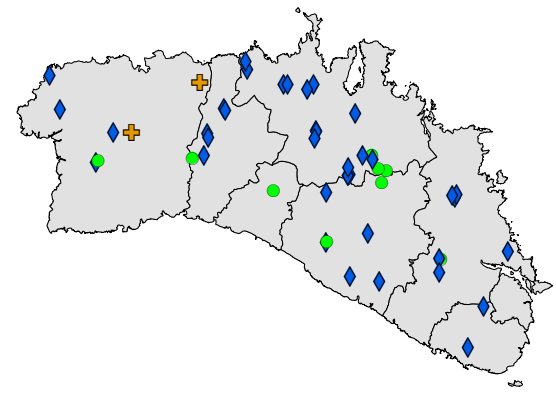
0 5 10 20 km



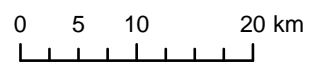


# Distribució de les mostres superficials en funció del seu contingut de carbonat càlcic equivalent

Calcímetre de Bernard



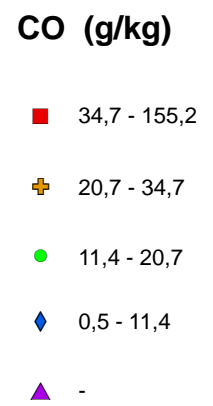
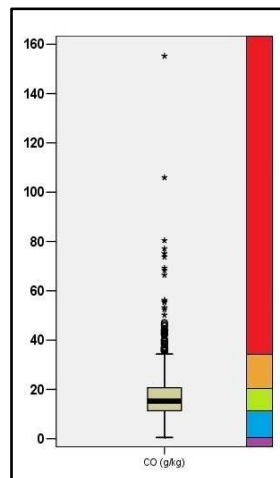
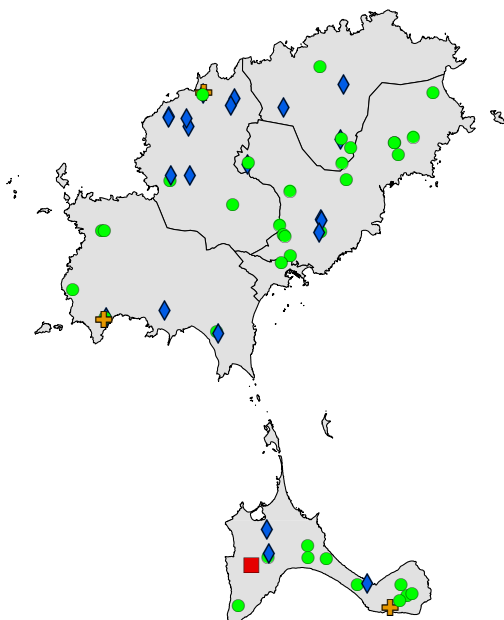
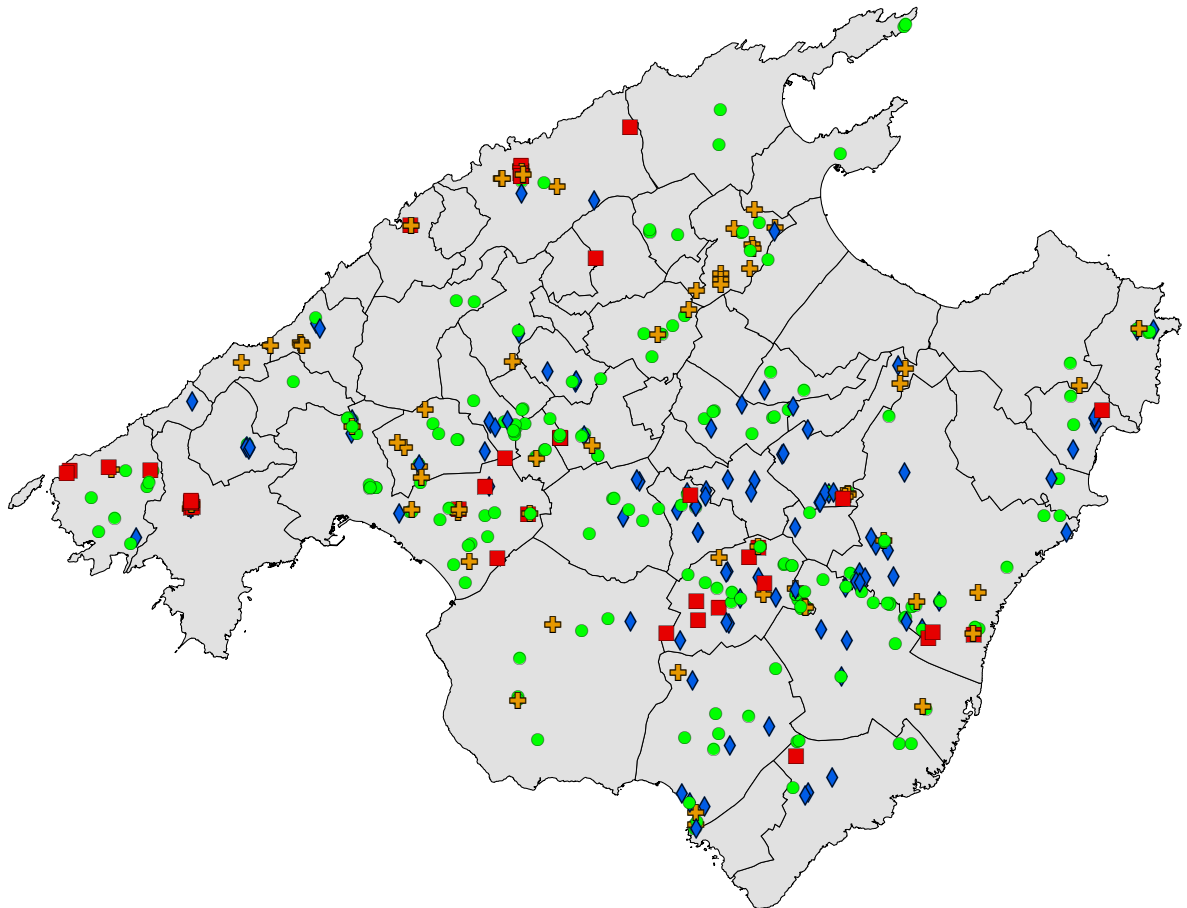
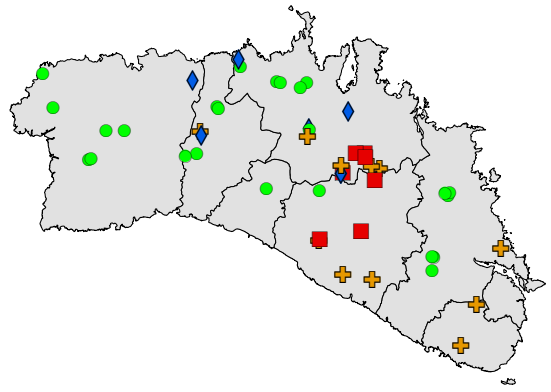
Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSIGT de la UIB



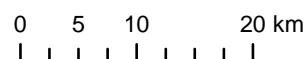


# Distribució de les mostres superficials en funció del seu contingut de carboni orgànic

Mètode de Walkley-Black



Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

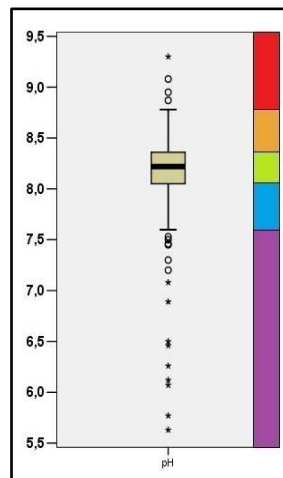
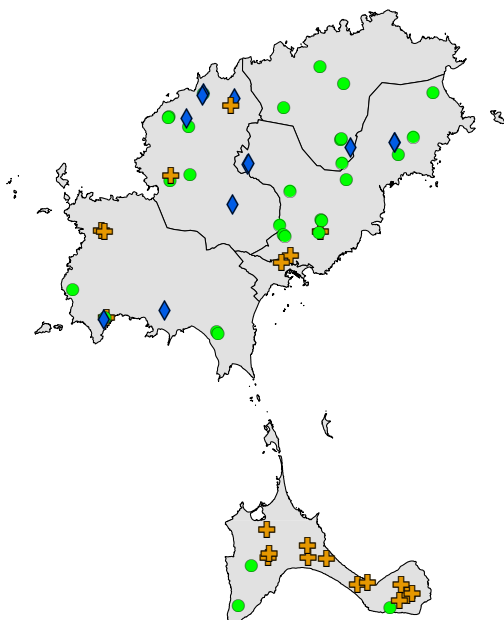
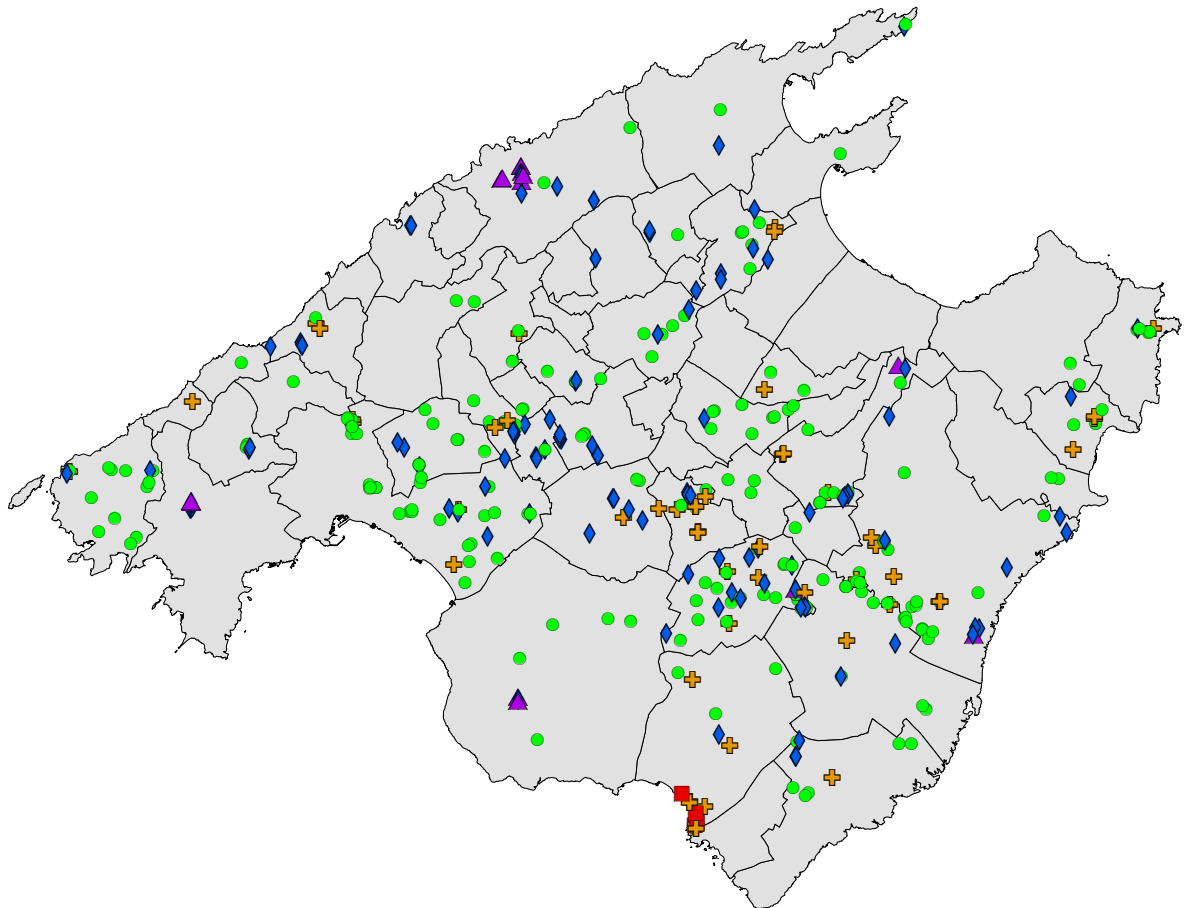
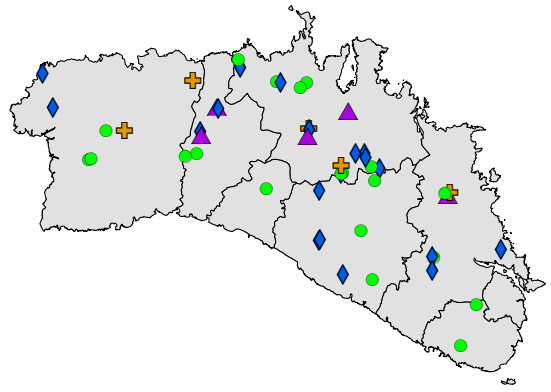






# Distribució de les mostres superficials en funció del seu pH

(1 : 2,5)



**pH**

- 8,8 - 9,3
- + 8,4 - 8,8
- 8,1 - 8,4
- ◆ 7,6 - 8,1
- ▲ 5,6 - 7,6

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

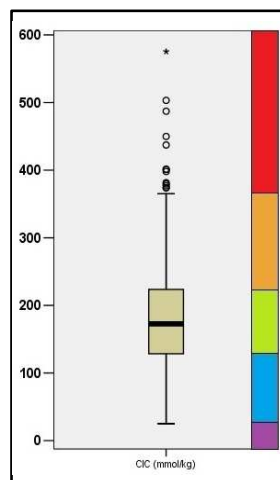
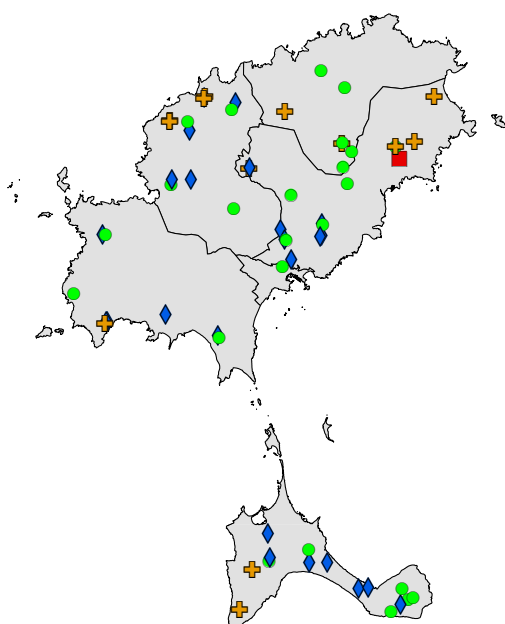
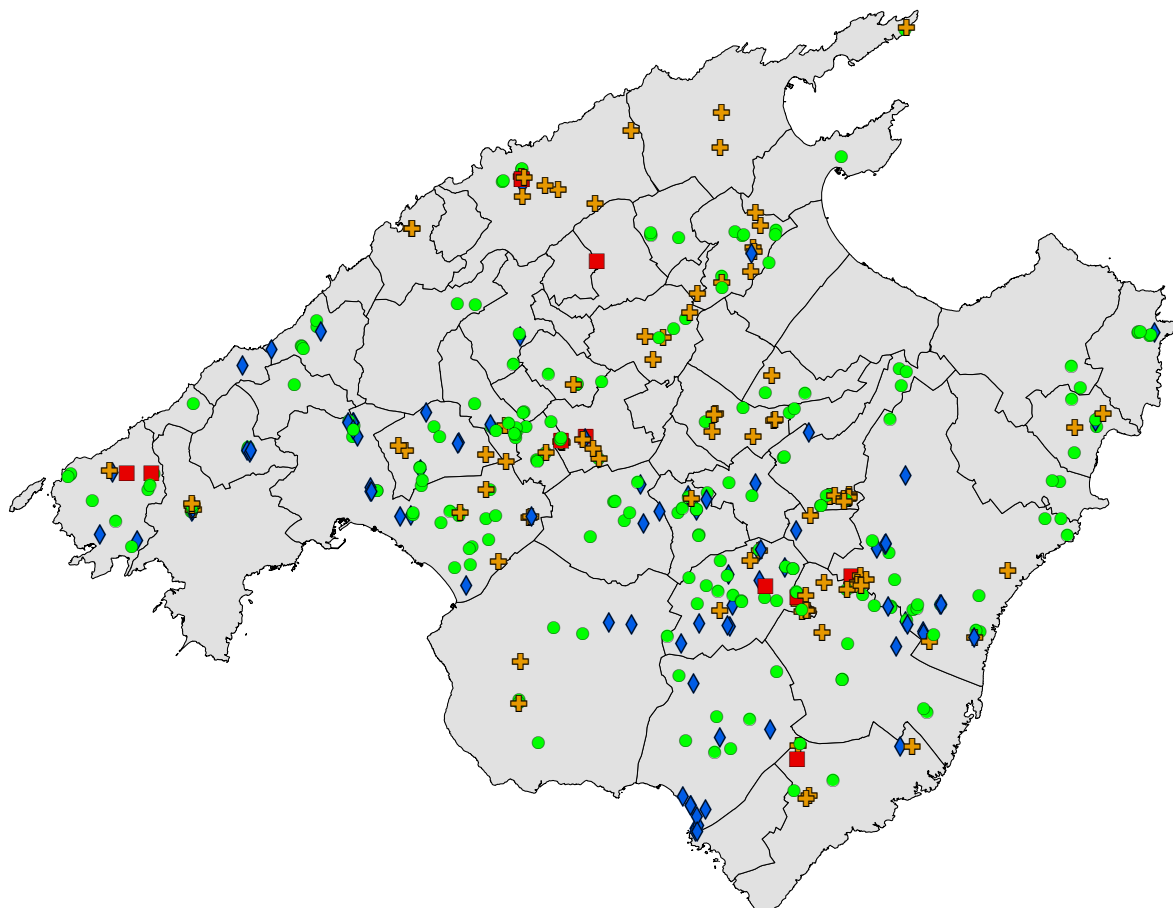
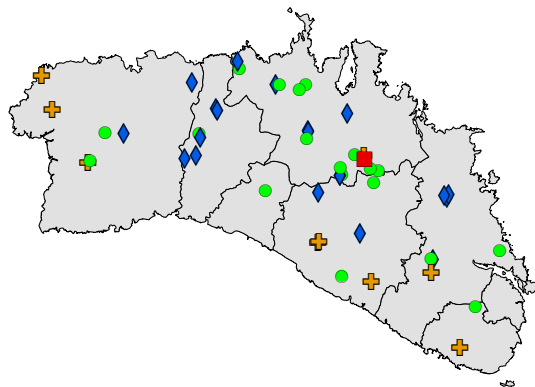
0 5 10 20 Km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva capacitat d'intercanvi catiònic

Saturació amb acetat amònic



**CIC (mmol/kg)**

- 368,2 - 575,4
- + 224,3 - 368,2
- 128,4 - 224,3
- ◆ 25,1 - 128,4
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

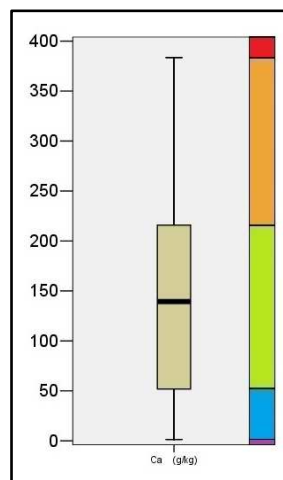
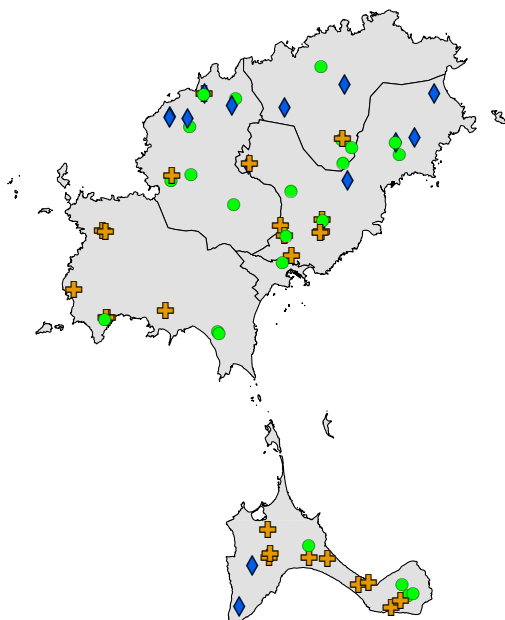
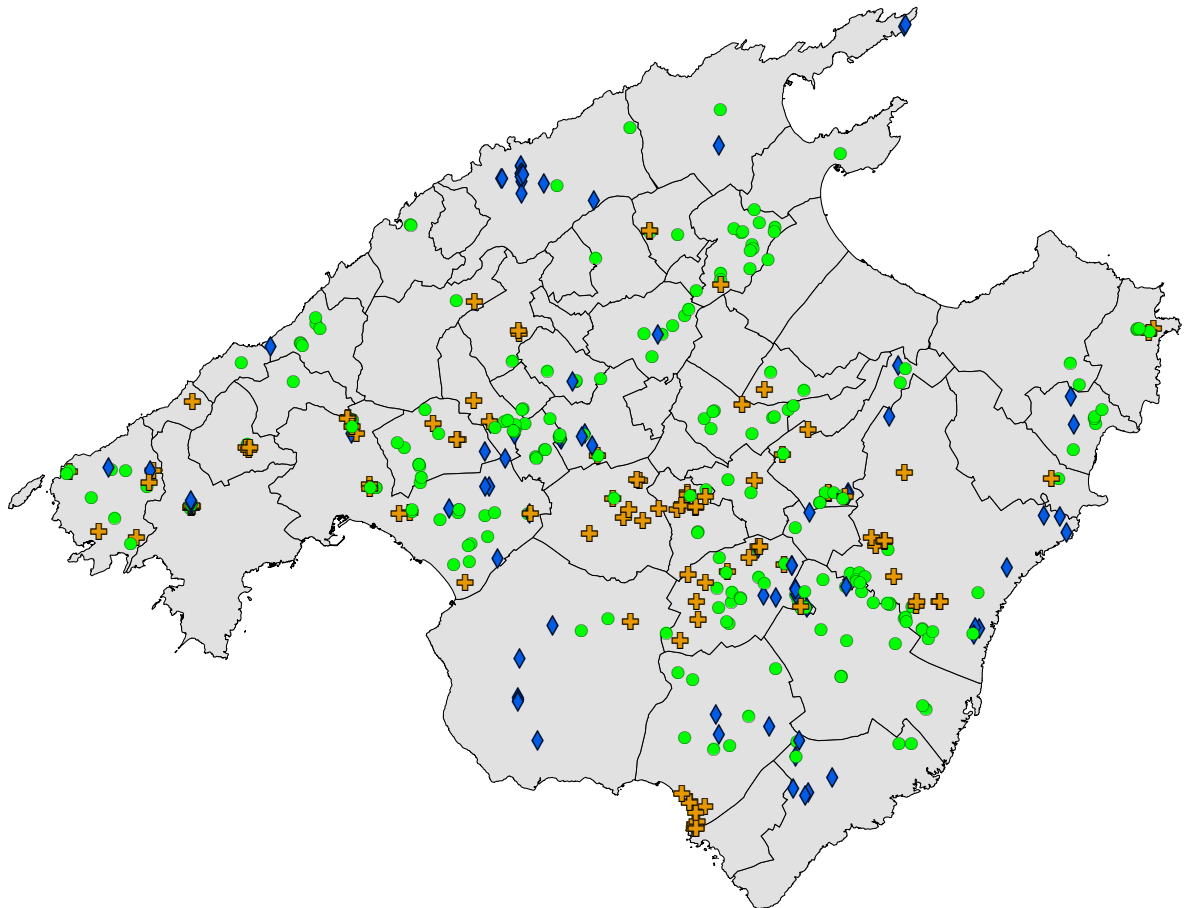
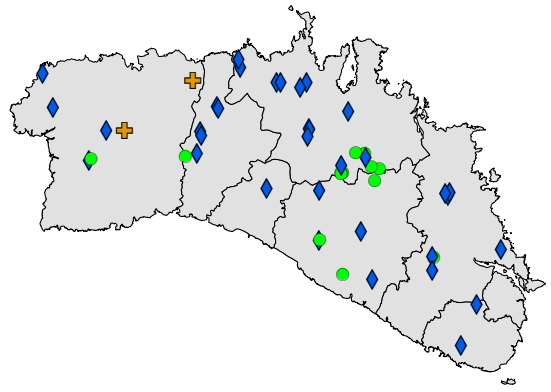
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de calci

Aqua regia, ICP-OES



**Ca (g/kg)**

- -
- ⊕ 215,9 - 383,6
- 52,1 - 215,9
- ◆ 1,4 - 52,1
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

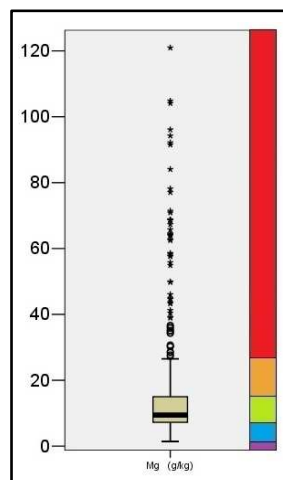
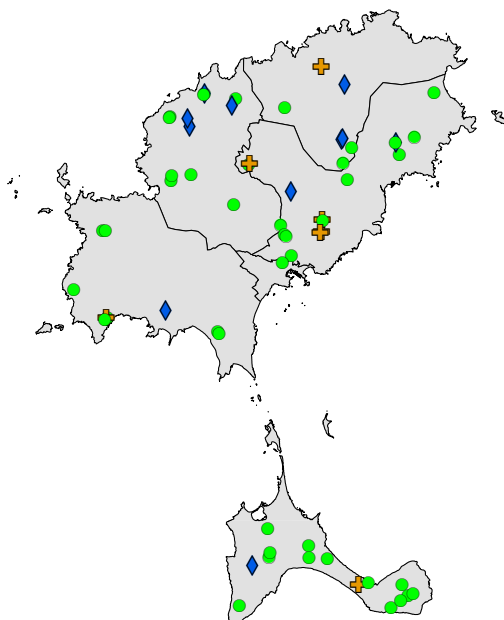
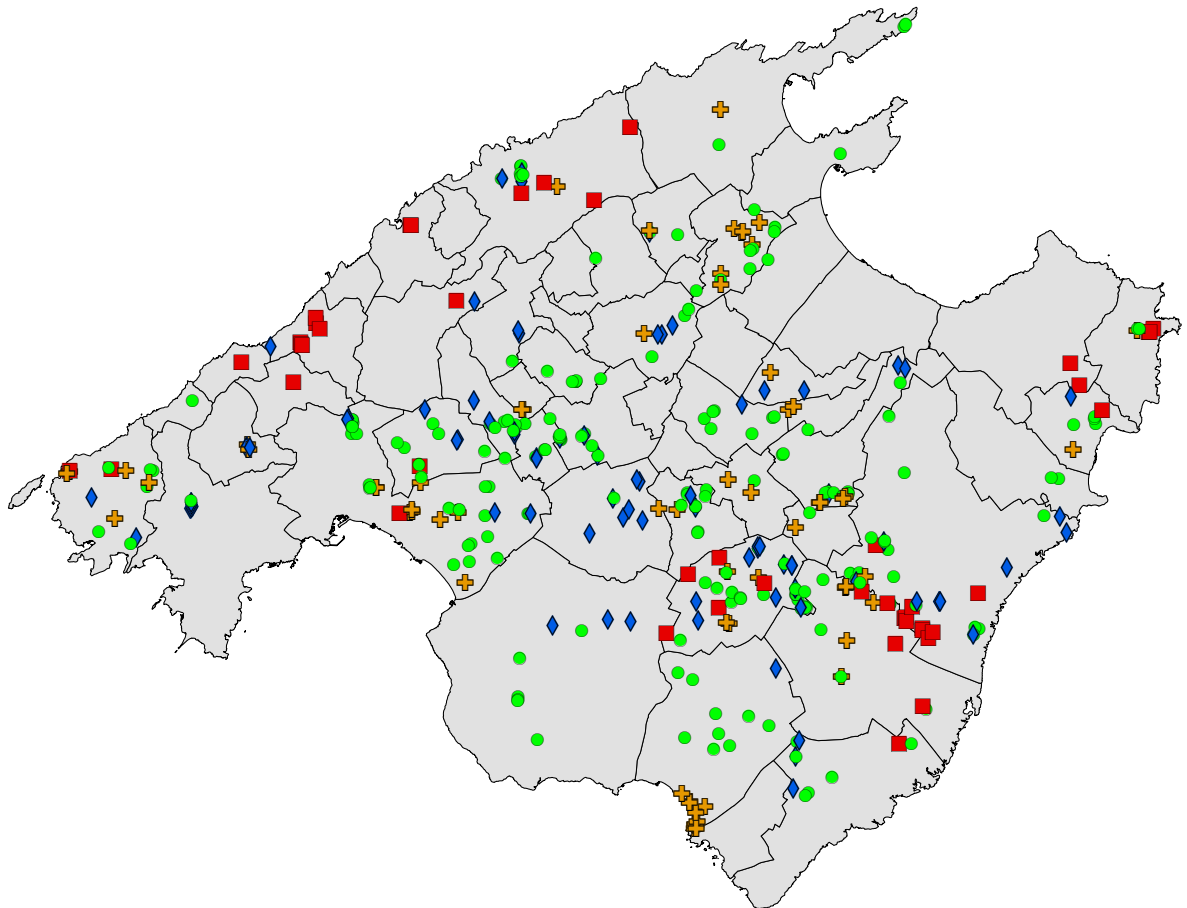
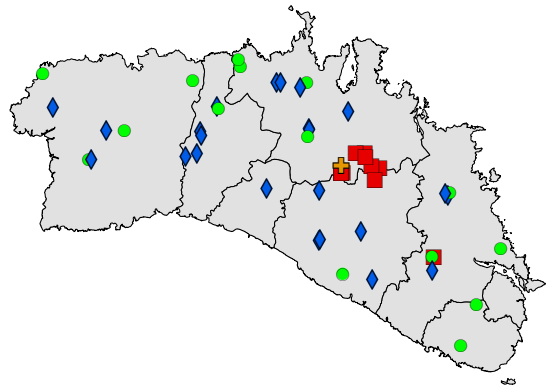
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de magnesi

Aqua regia, ICP-OES



**Mg (g/kg)**

- 26,7 - 120,9
- ⊕ 15,0 - 26,7
- 7,2 - 15,0
- ◆ 1,5 - 7,2
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

0 5 10 20 km

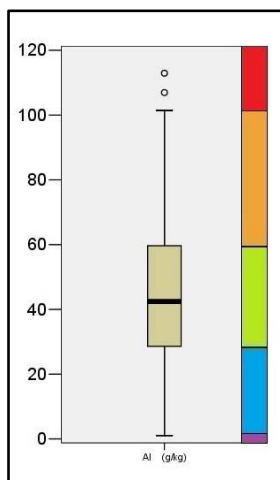
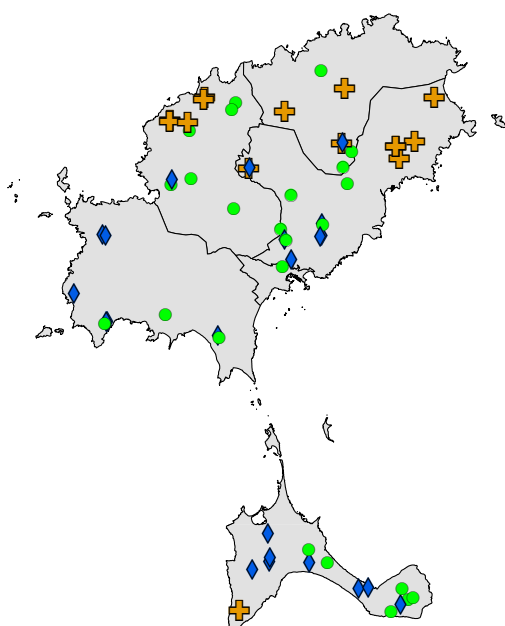
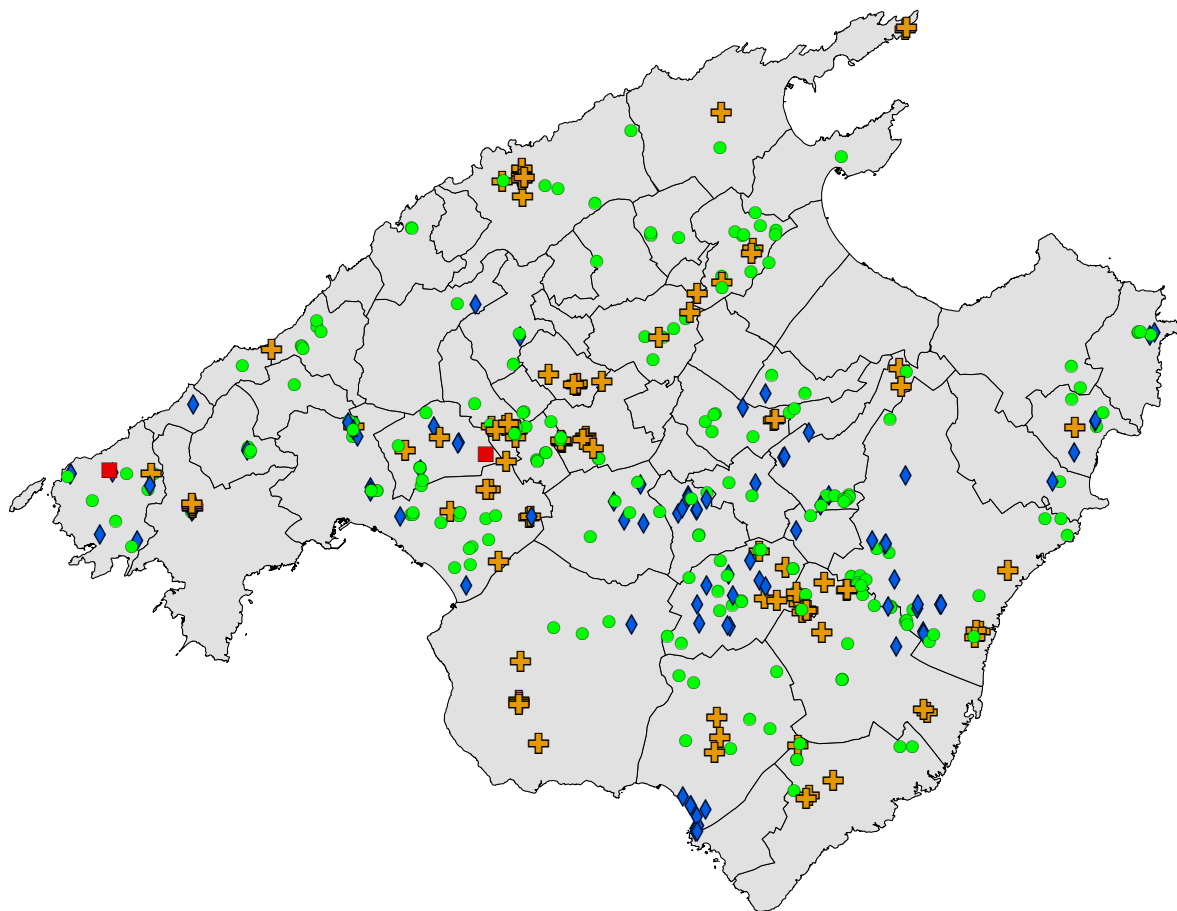
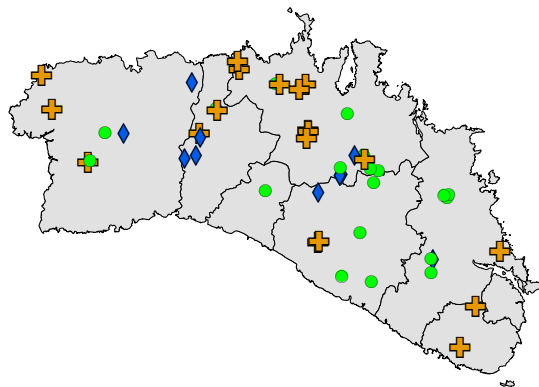






# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració d'alumini

Aqua regia, ICP-OES



**Al (g/kg)**

- 105,5 - 112,9
- + 59,3 - 105,5
- 28,6 - 59,3
- ◆ 1,1 - 28,6
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

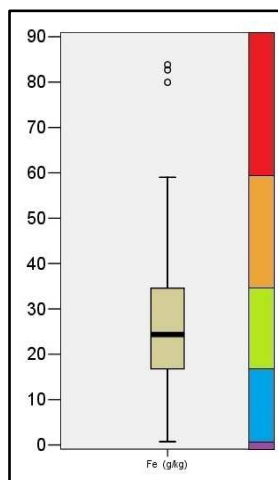
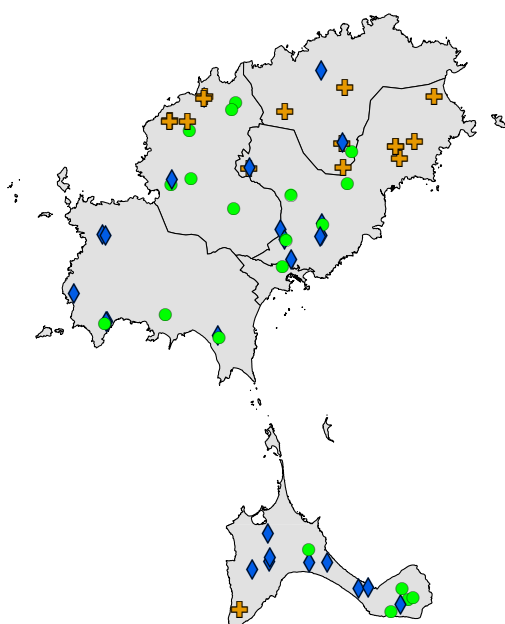
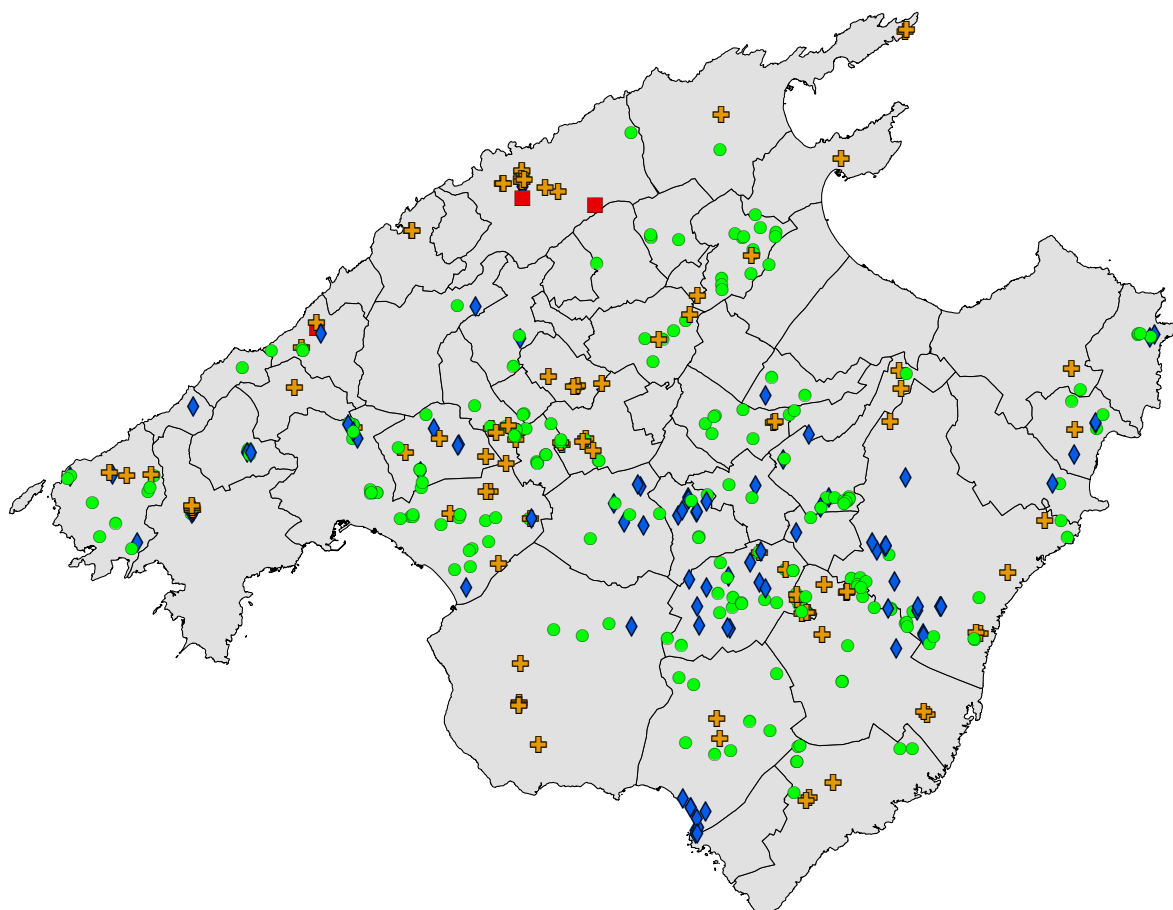
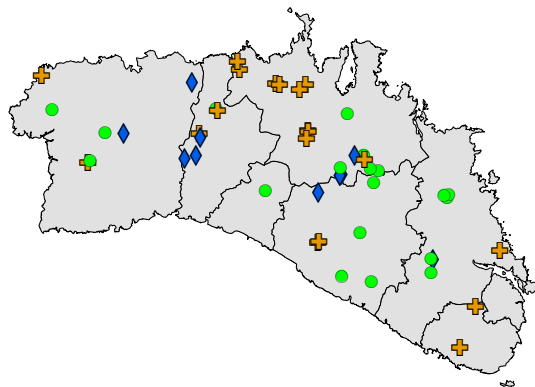
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de ferro

Aqua regia, ICP-OES



**Fe (g/kg)**

- 60,9 - 83,8
- + 34,4 - 60,9
- 16,8 - 34,4
- ◆ 0,7 - 16,8
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

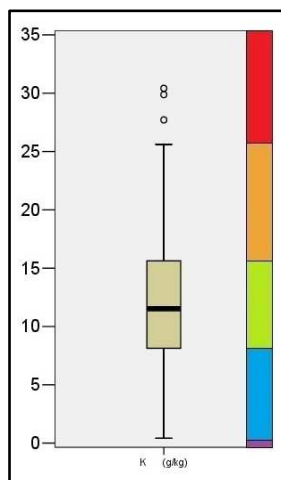
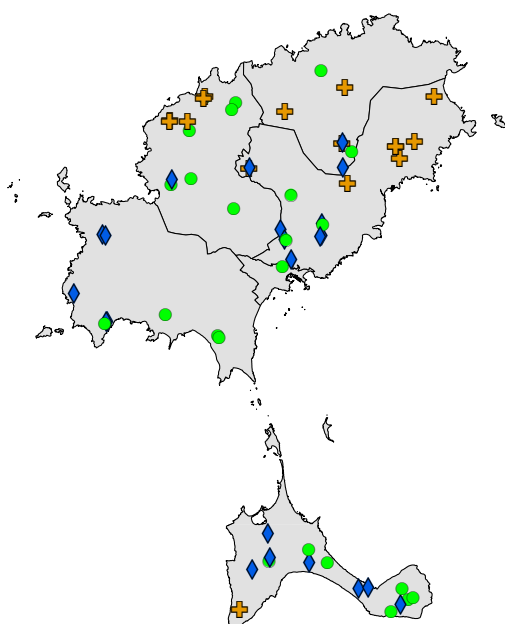
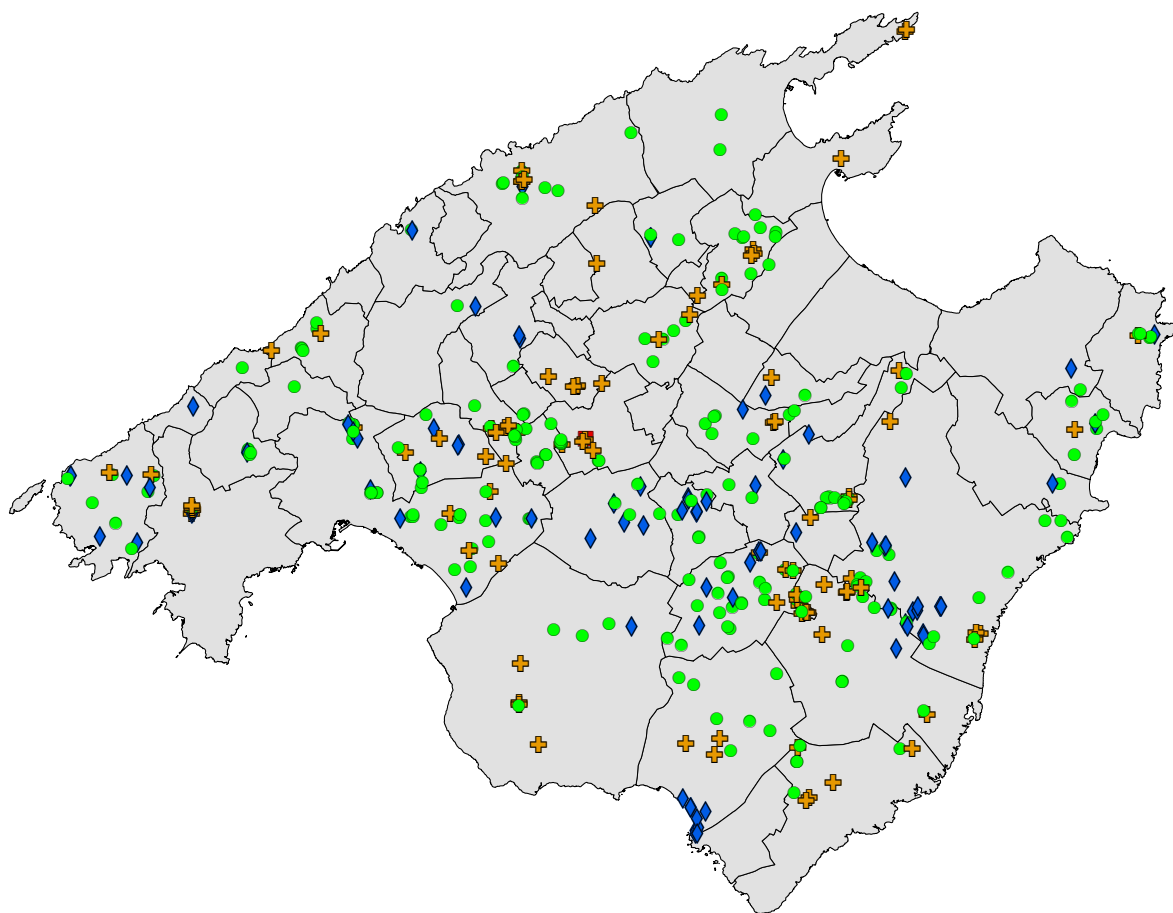
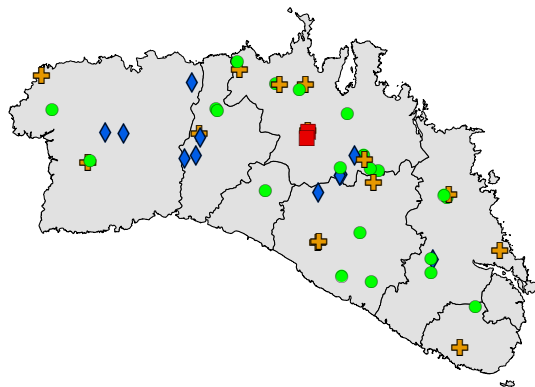
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de potassi

Aqua regia, ICP-OES



**K (g/kg)**

- 26,7 - 30,4
- ⊕ 15,6 - 26,7
- 8,1 - 15,6
- ◆ 0,4 - 8,1
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

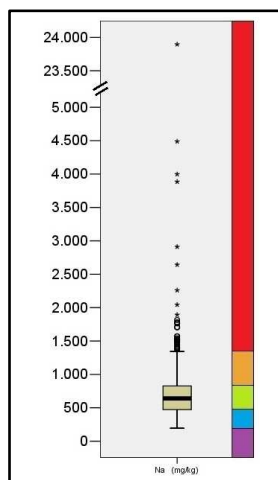
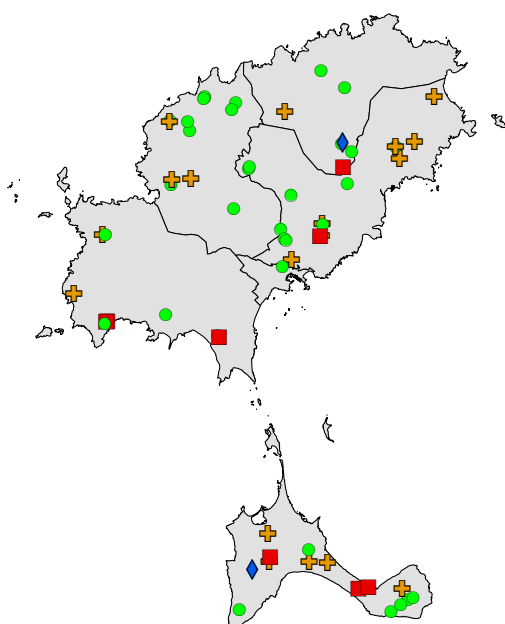
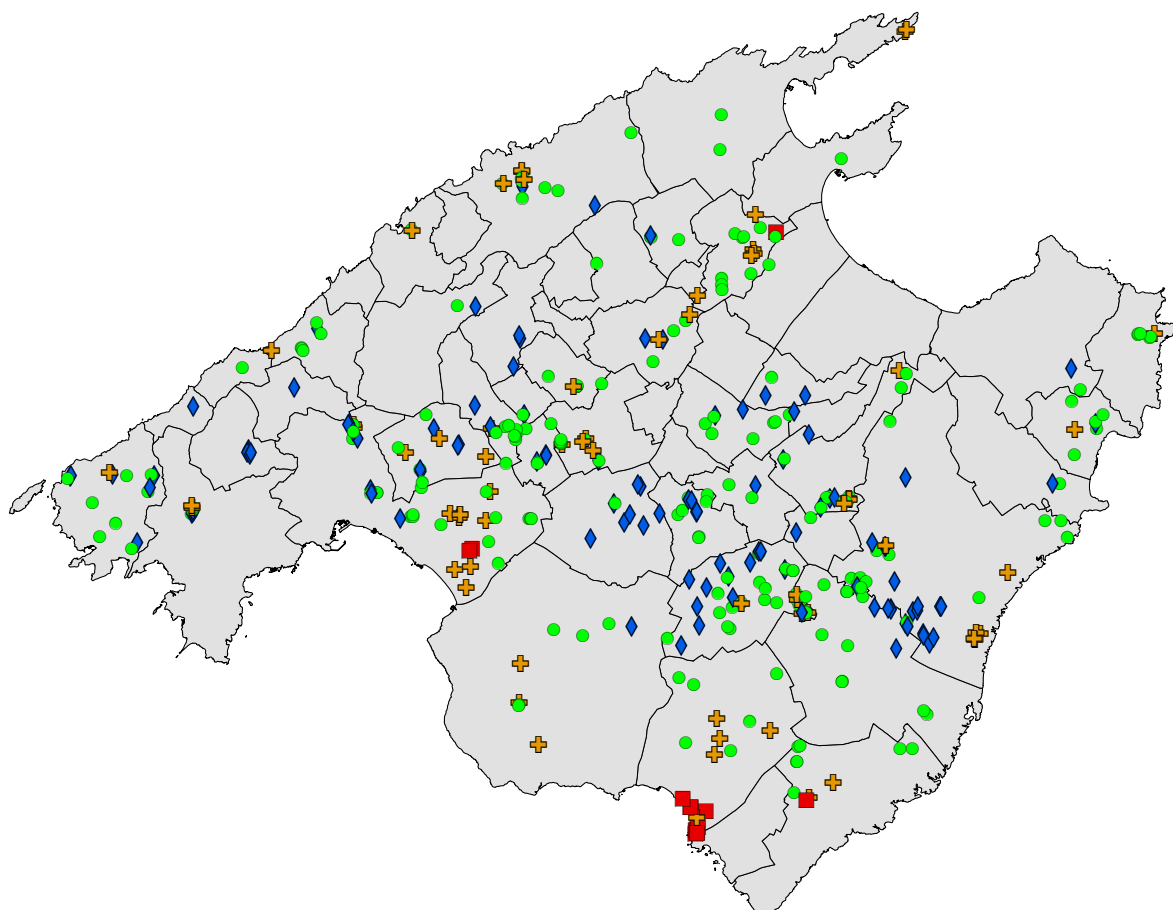
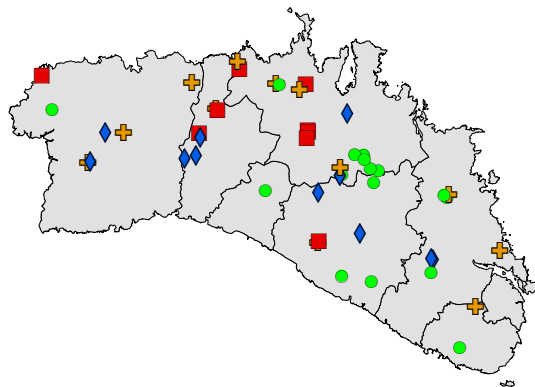
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de sodi

Aqua regia, ICP-OES



**Na (mg/kg)**

- 1358,3 - 23895,8
- ⊕ 827,2 - 1358,3
- 473,2 - 827,2
- ◆ 193,6 - 473,2
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

0 5 10 20 km

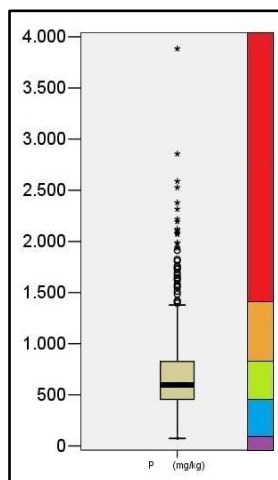
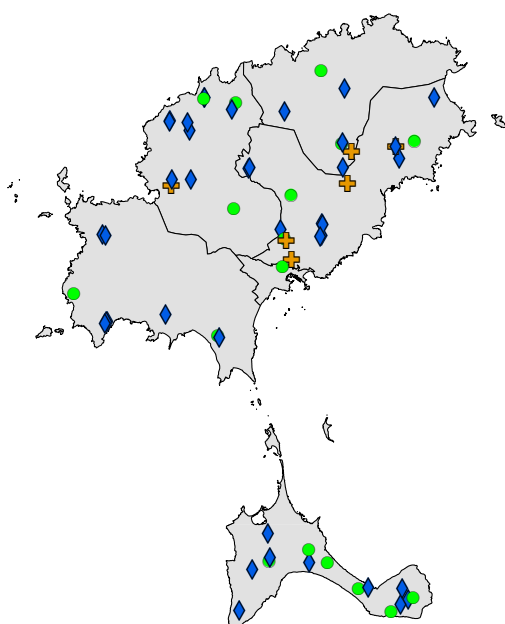
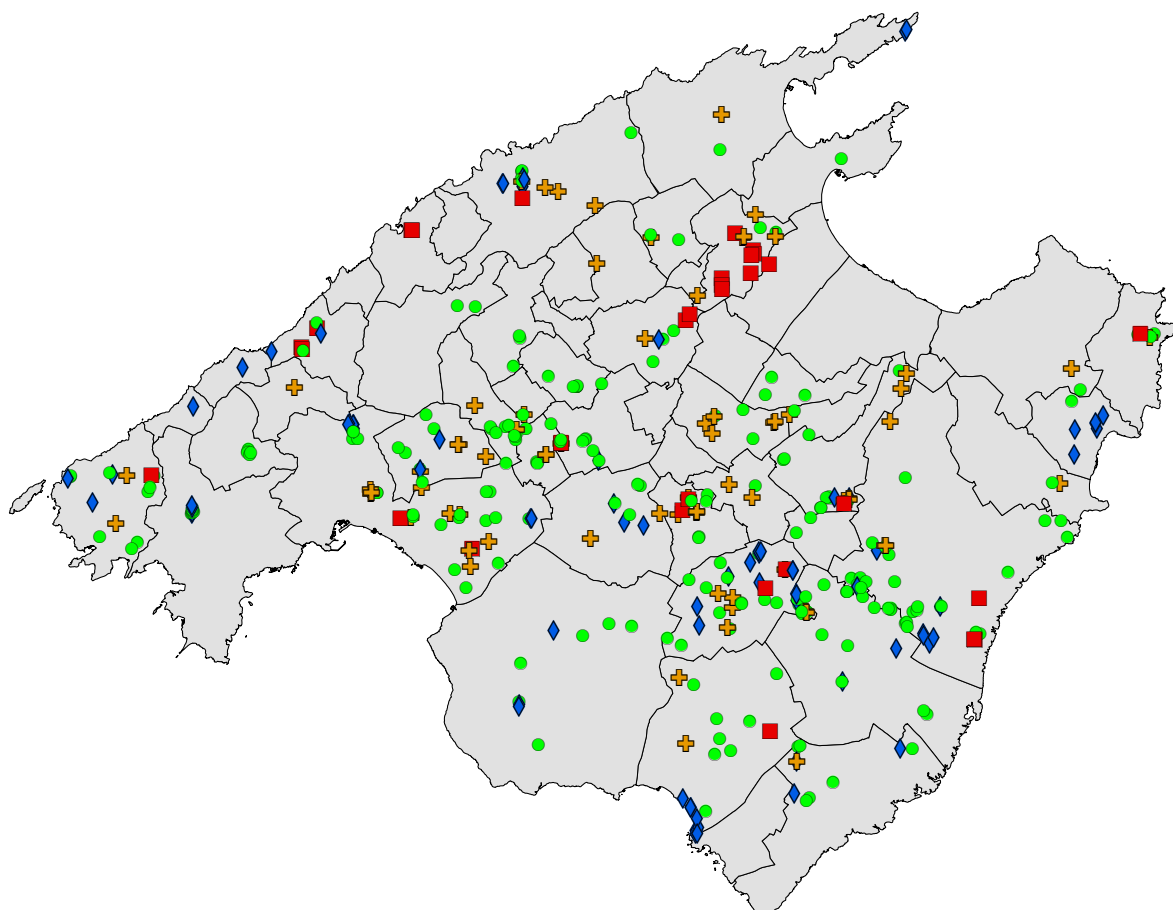
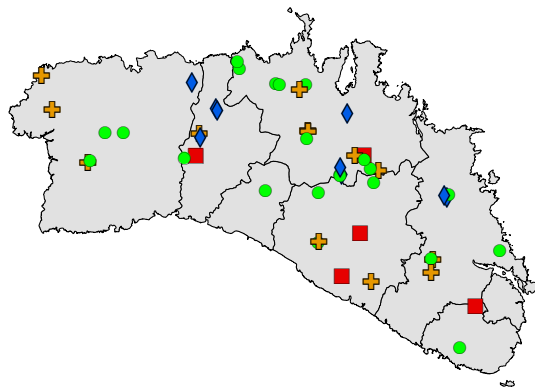






# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de fòsfor

Aqua regia, ICP-OES



**P (mg/kg)**

- 1381,4 - 3884,2
- ⊕ 826,1 - 1381,4
- 456,0 - 826,1
- ◆ 74,1 - 456,0
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

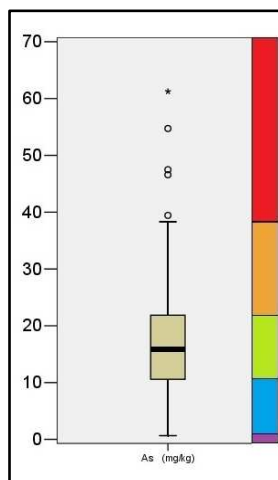
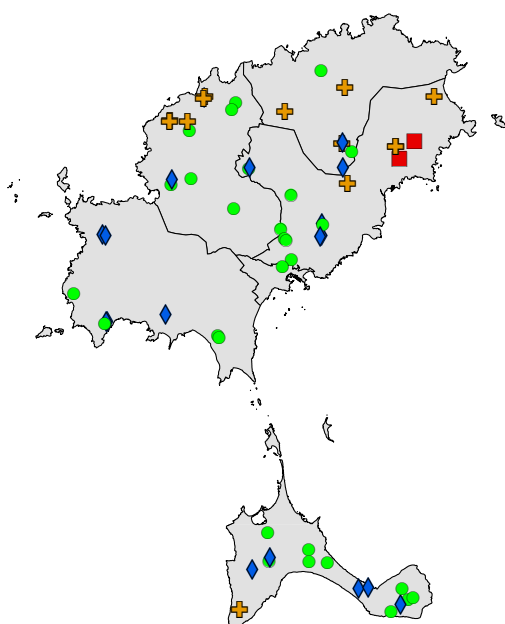
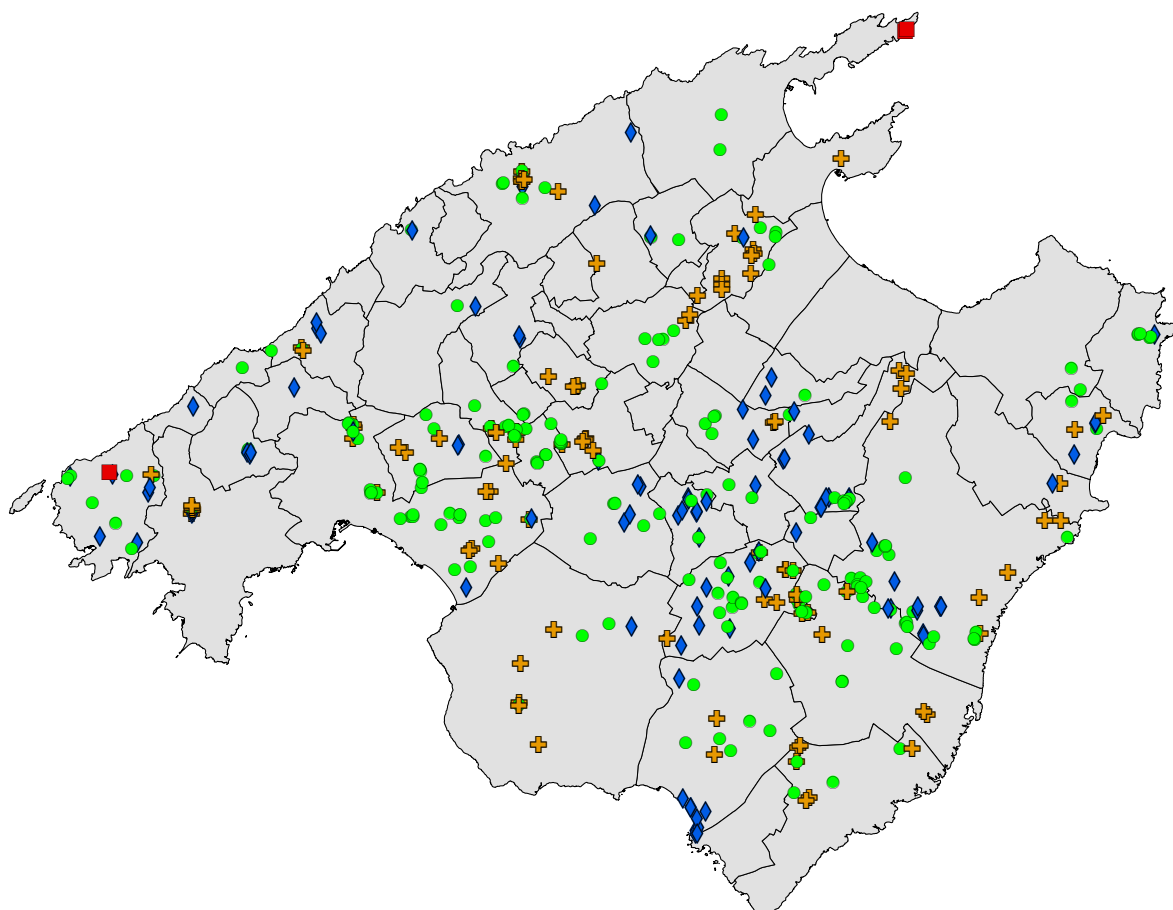
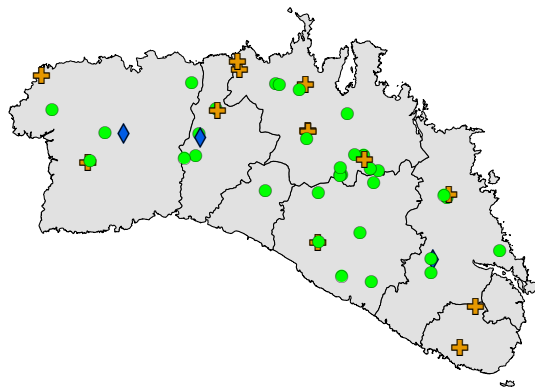
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració d'arsènic

Aqua regia, ICP-OES



**As (mg/kg)**

- 38,5 - 61,3
- + 21,7 - 38,5
- 10,5 - 21,7
- ◆ 0,6 - 10,5
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSIGT de la UIB

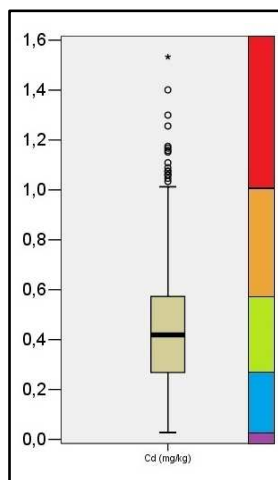
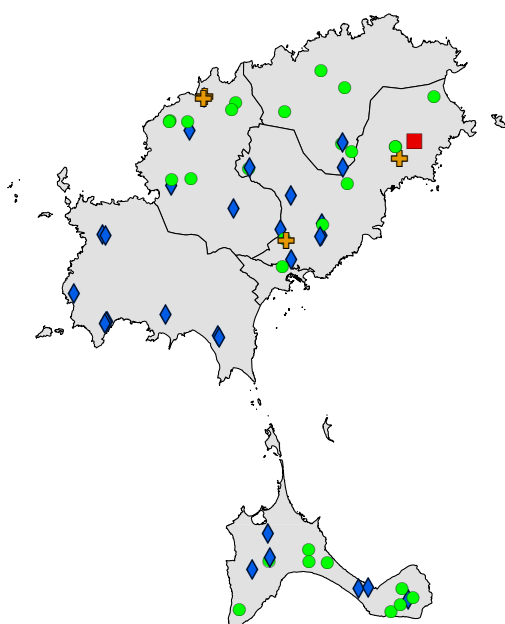
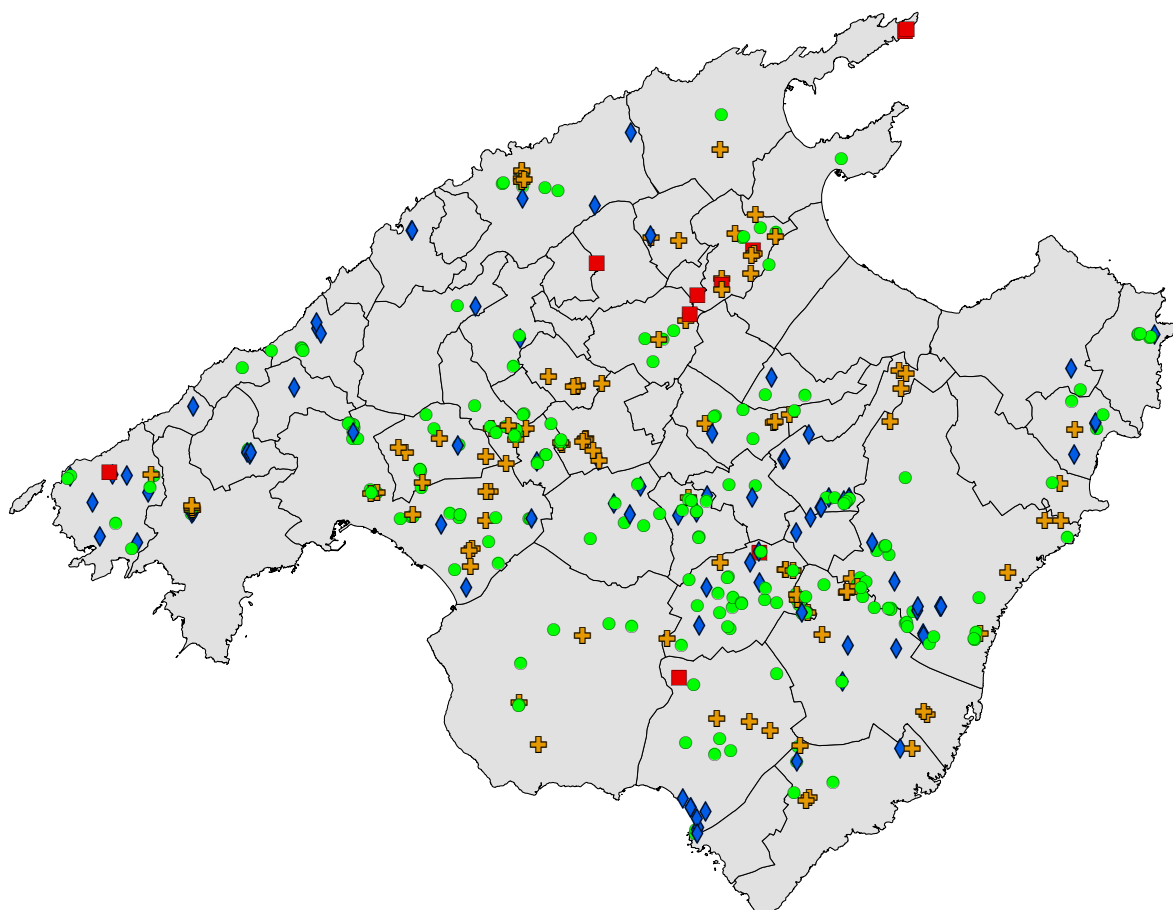
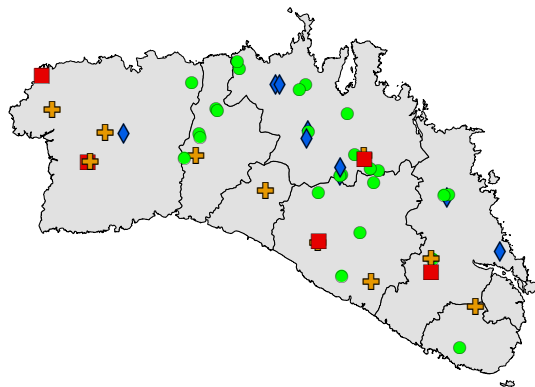
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de cadmi

Aqua regia, ICP-OES



## Cd (mg/kg)

- 1,02 - 1,53
- ⊕ 0,57 - 1,02
- 0,27 - 0,57
- ◆ 0,03 - 0,27
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

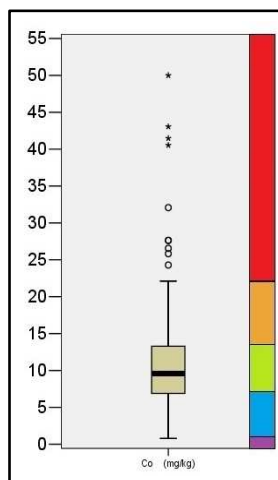
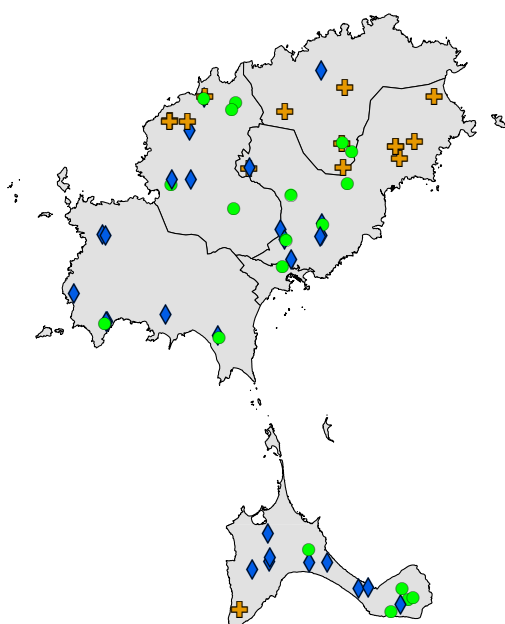
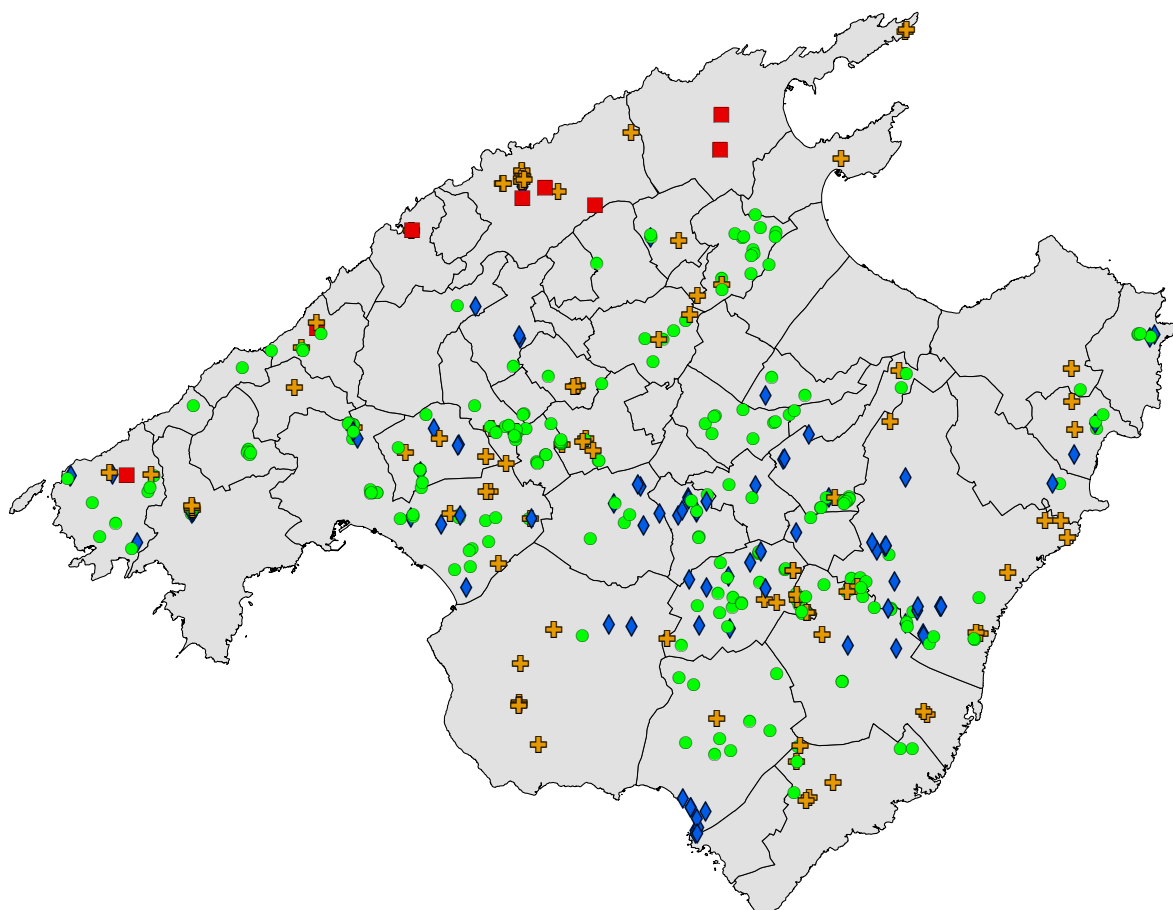
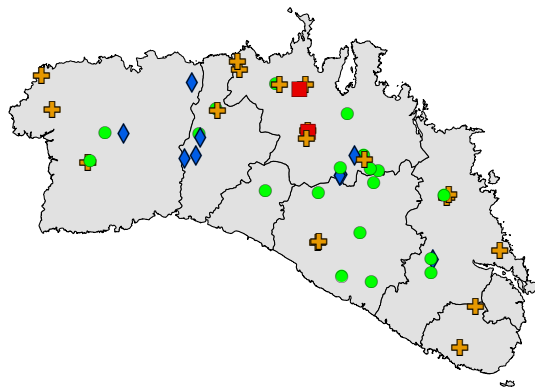
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de cobalt

Aqua regia, ICP-OES



**Co (mg/kg)**

- 22,8 - 50,0
- ⊕ 13,2 - 22,8
- 6,9 - 13,2
- ◆ 0,8 - 6,9
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSIGT de la UIB

0 5 10 20 km

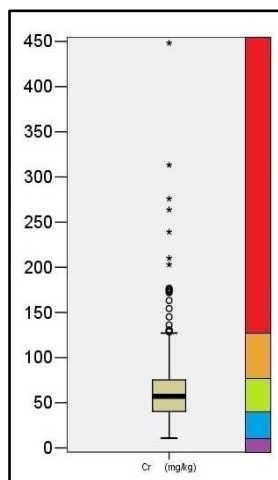
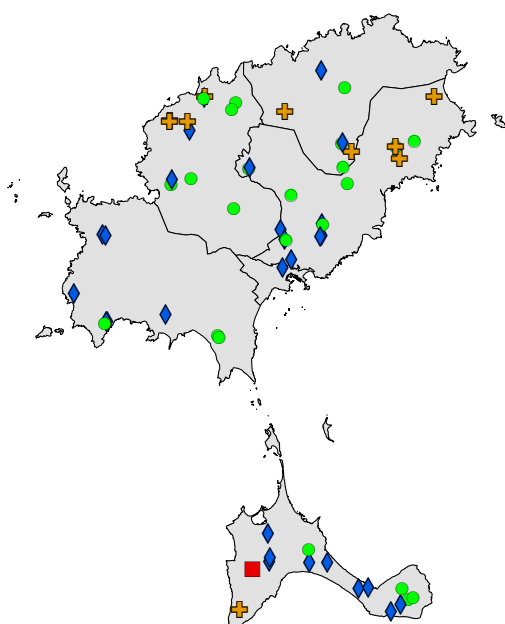
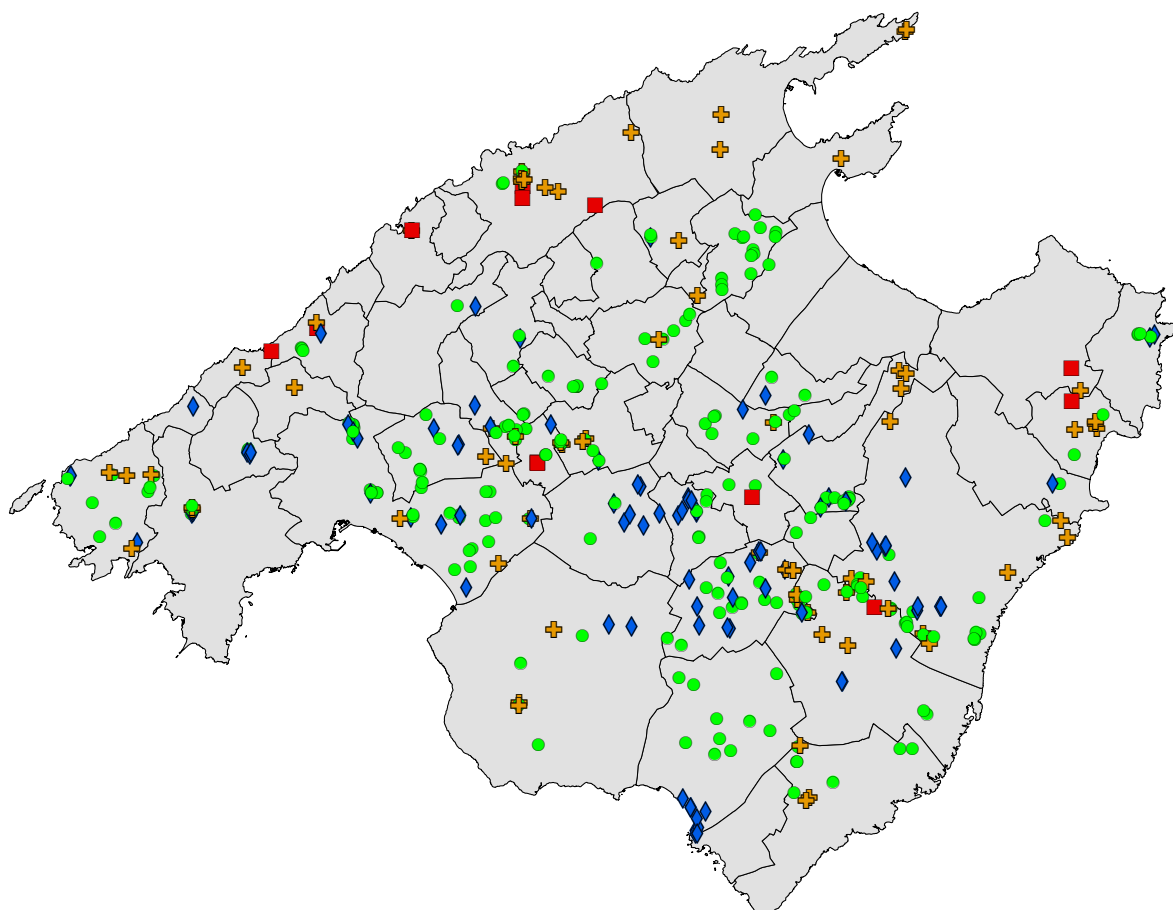
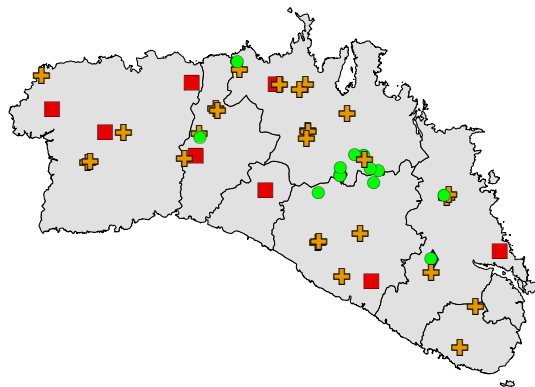






# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de crom

Aqua regia, ICP-OES



**Cr (mg/kg)**

- 127,0 - 448,3
- ⊕ 75,0 - 127,0
- 40,4 - 75,0
- ◆ 10,7 - 40,4
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSIGT de la UIB

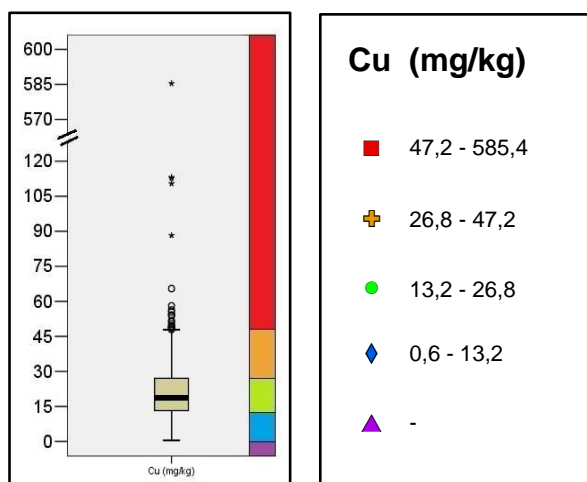
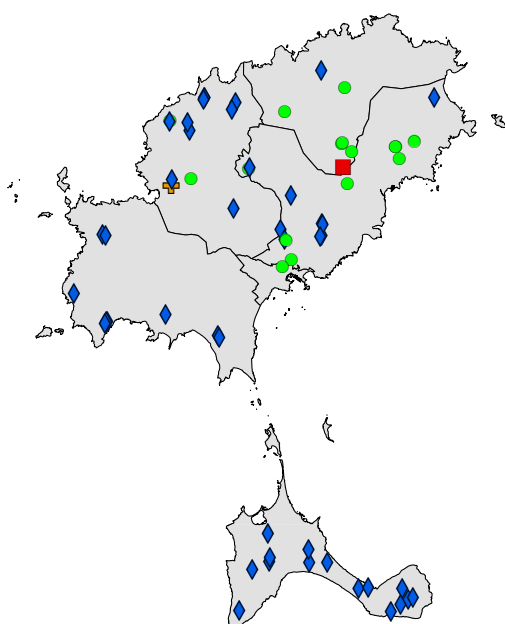
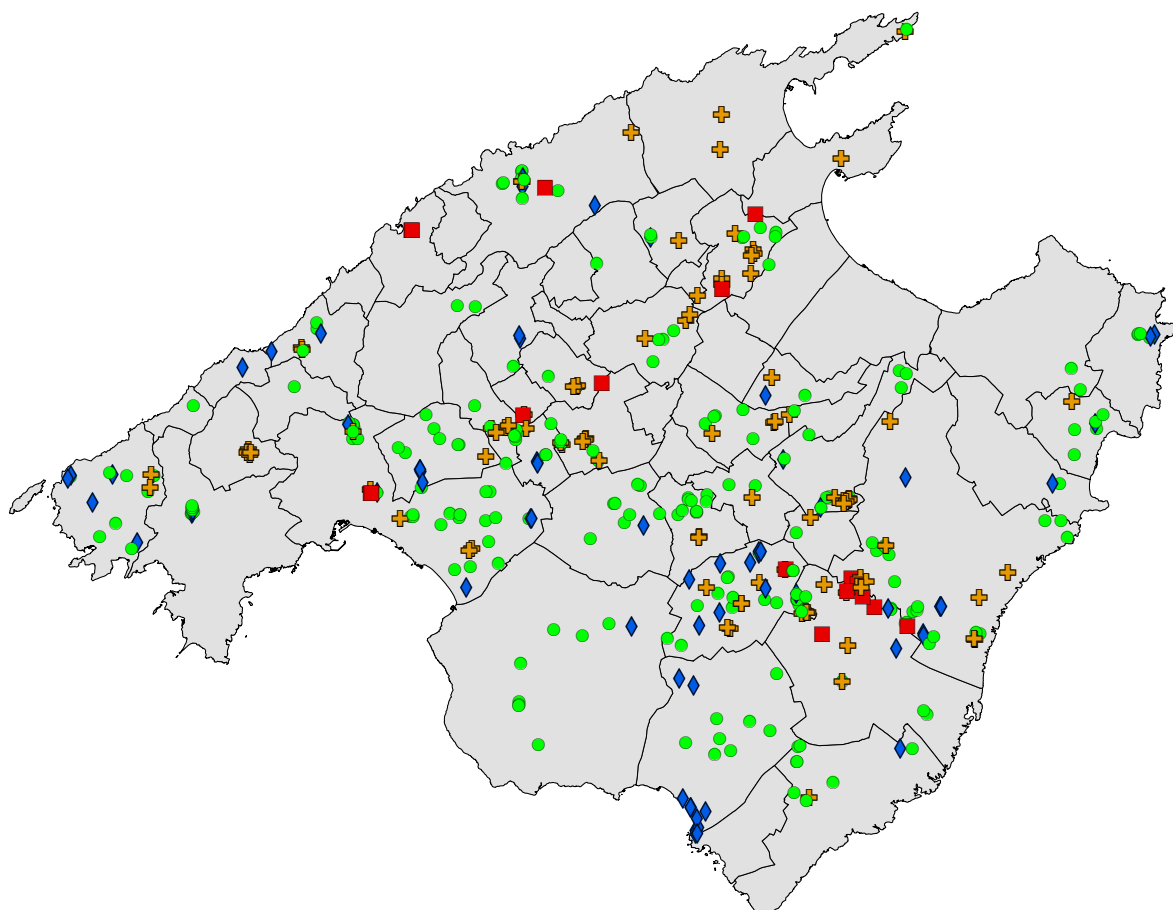
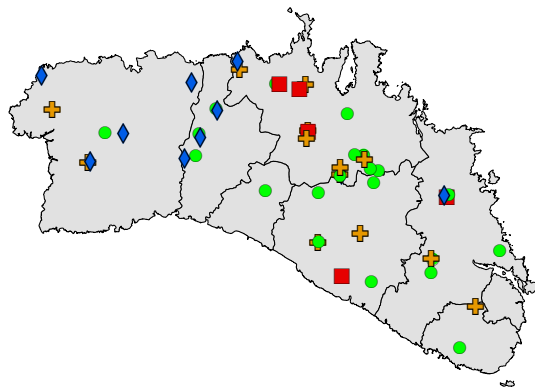
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de coure

Aqua regia, ICP-OES



Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

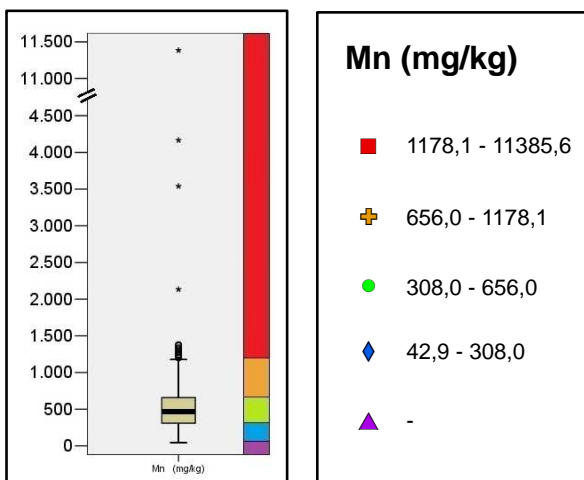
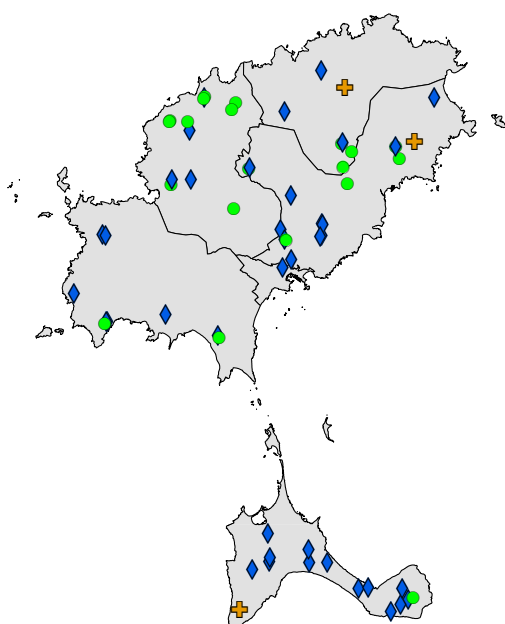
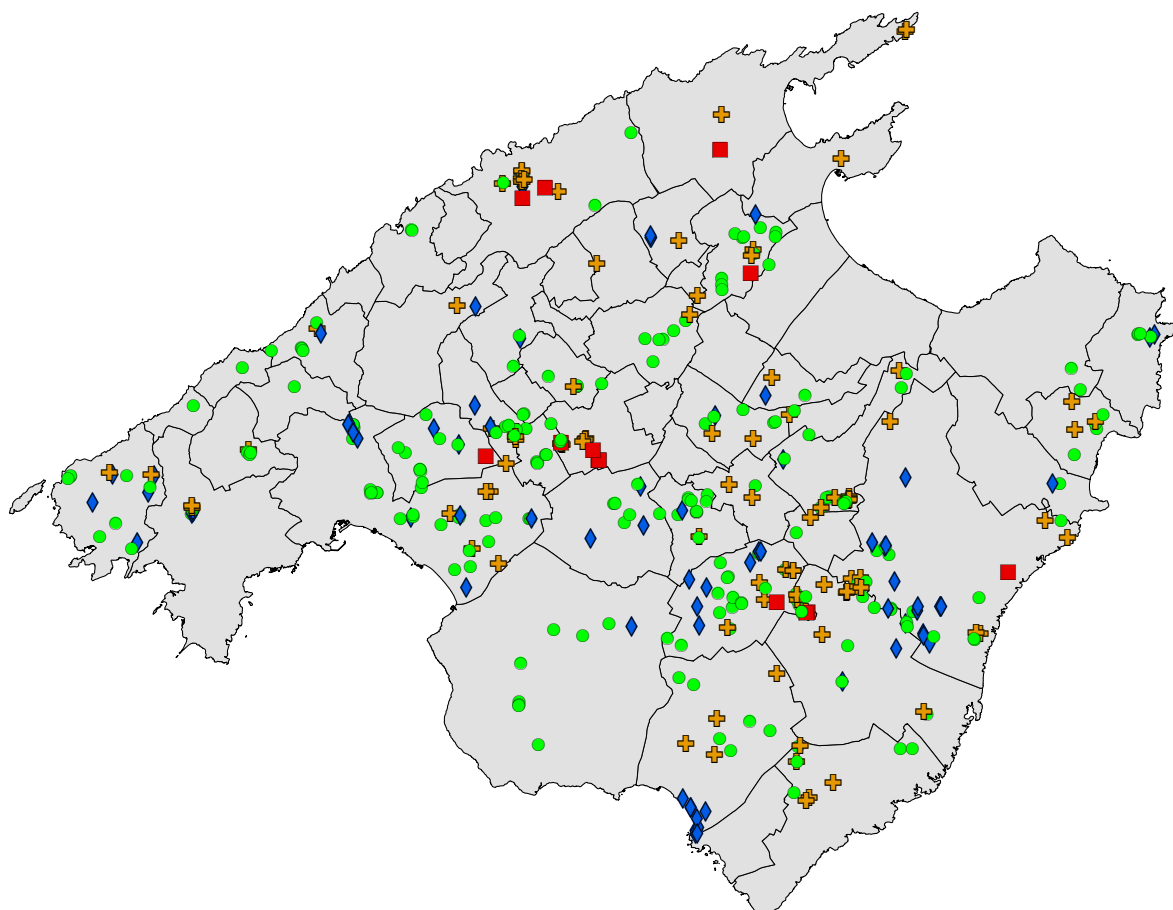
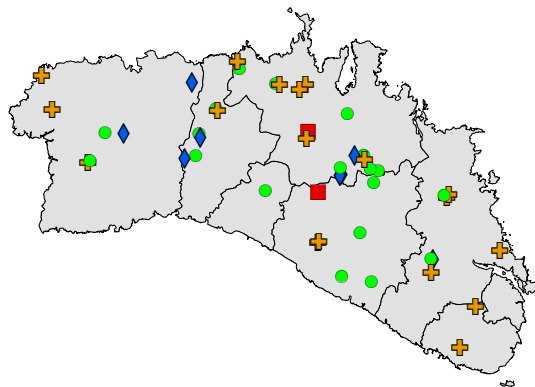
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de manganès

Aqua regia, ICP-OES



Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

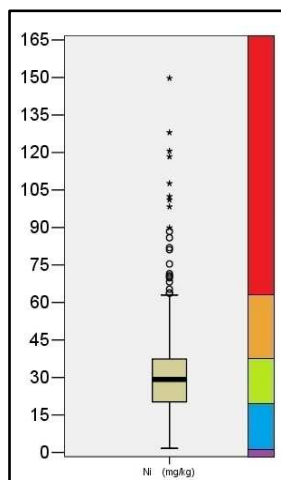
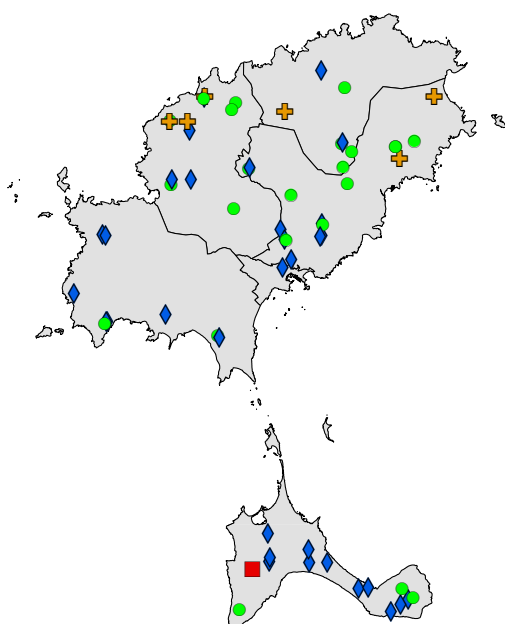
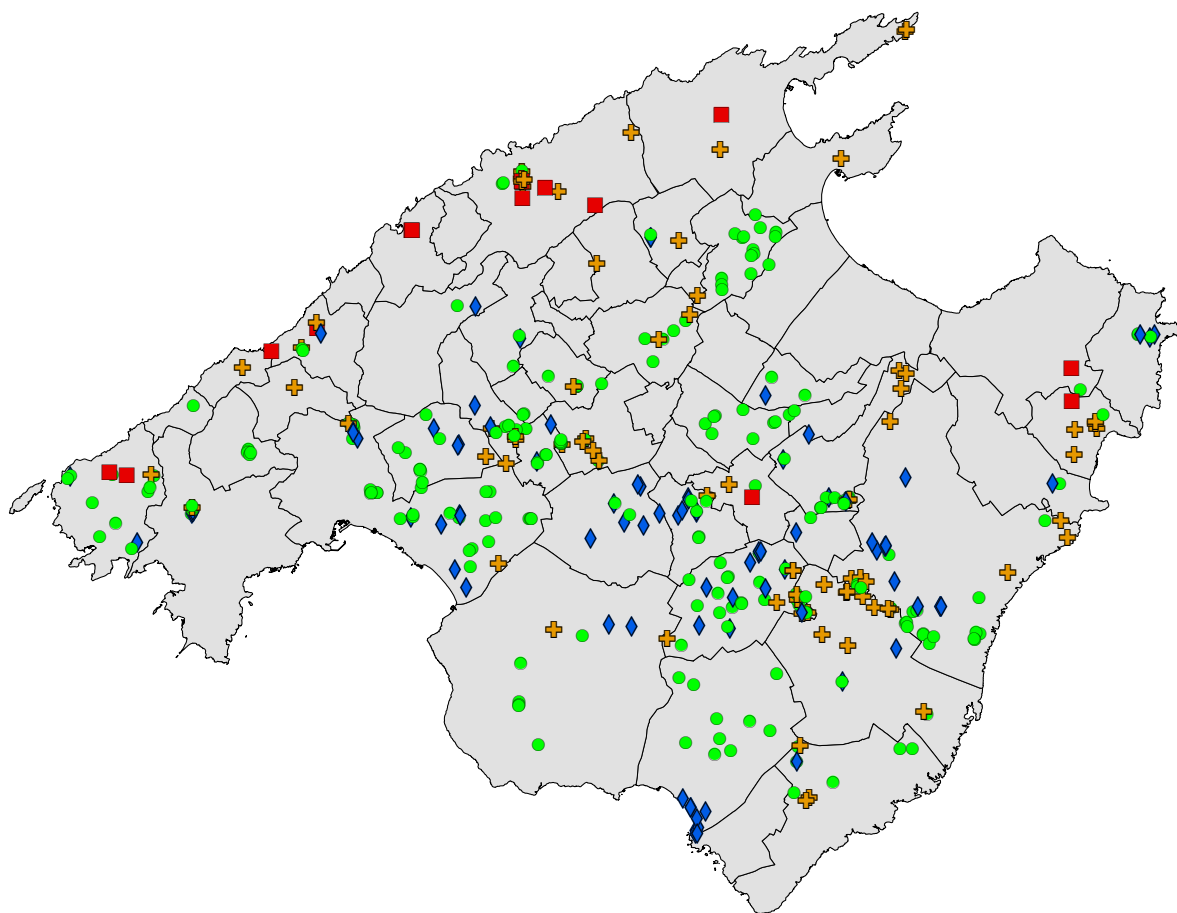
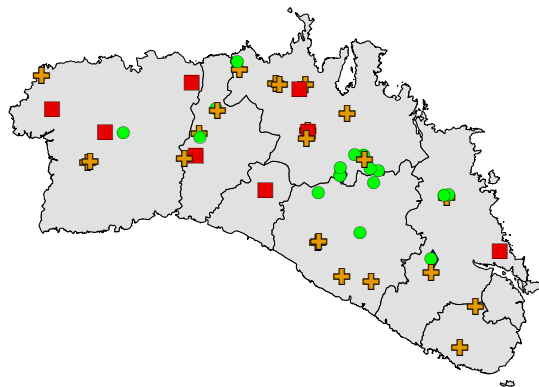
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de níquel

Aqua regia, ICP-OES



Ni (mg/kg)

- 62,8 - 149,7
- ⊕ 37,3 - 62,8
- 20,2 - 37,3
- ◆ 1,6 - 20,2
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

0 5 10 20 km

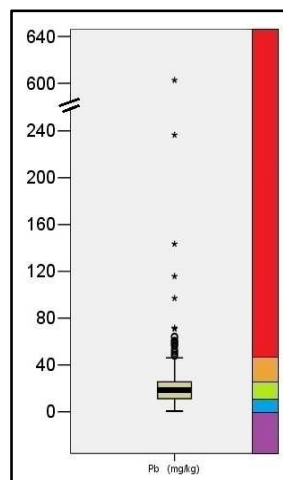
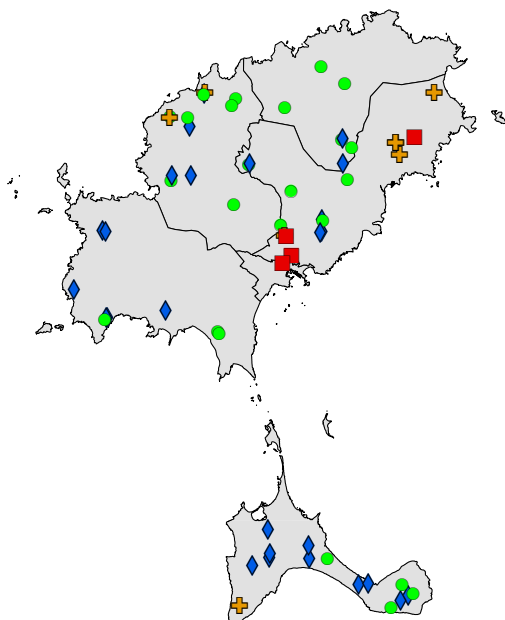
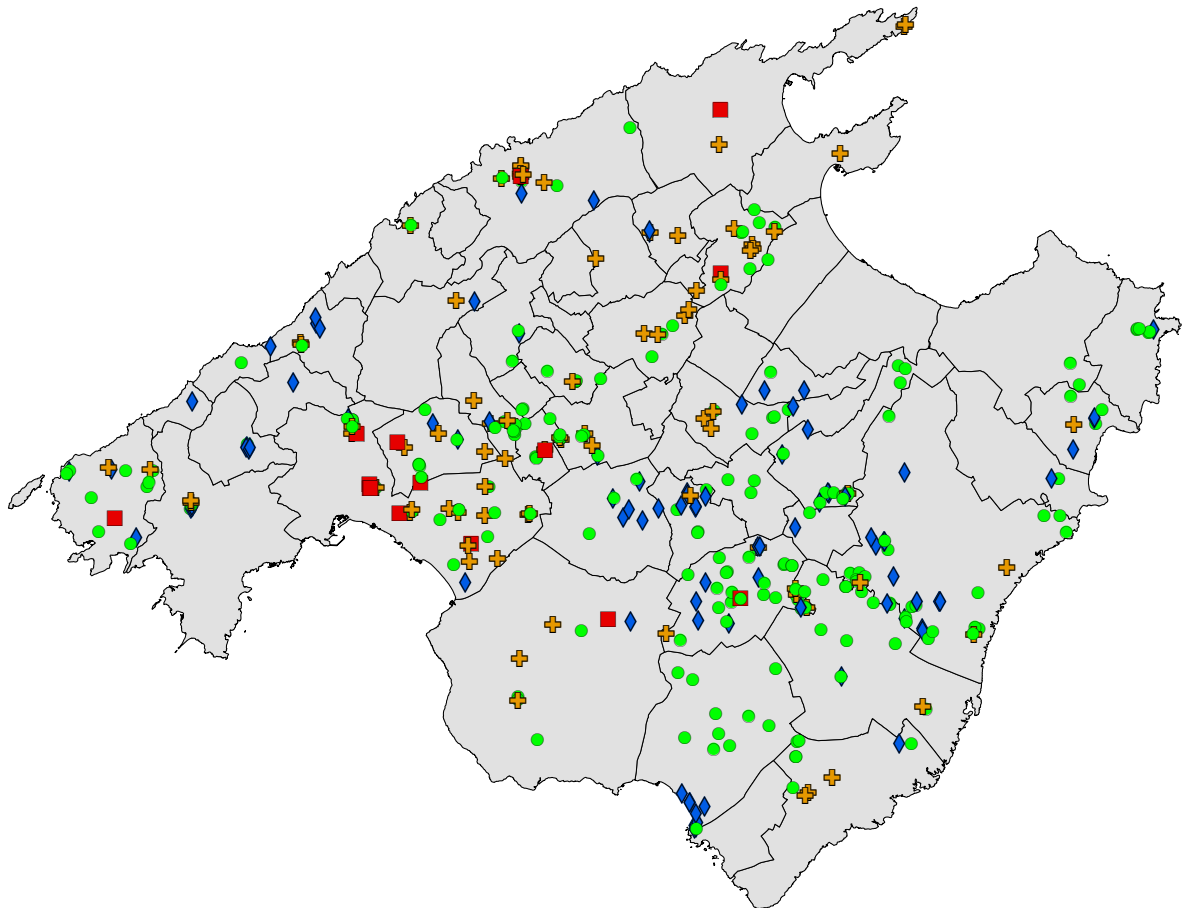
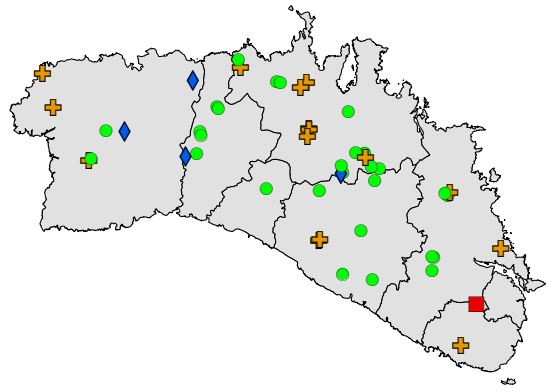






# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de plom

Aqua regia, ICP-OES



**Pb (mg/kg)**

- 47,3 - 602,7
- ⊕ 25,6 - 47,3
- 11,1 - 25,6
- ◆ 0,4 - 11,1
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSIGT de la UIB

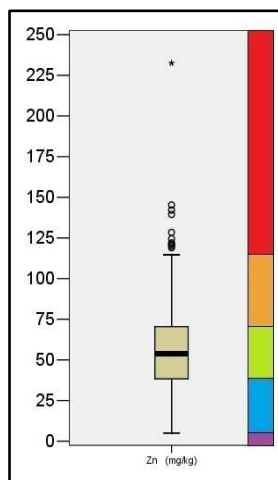
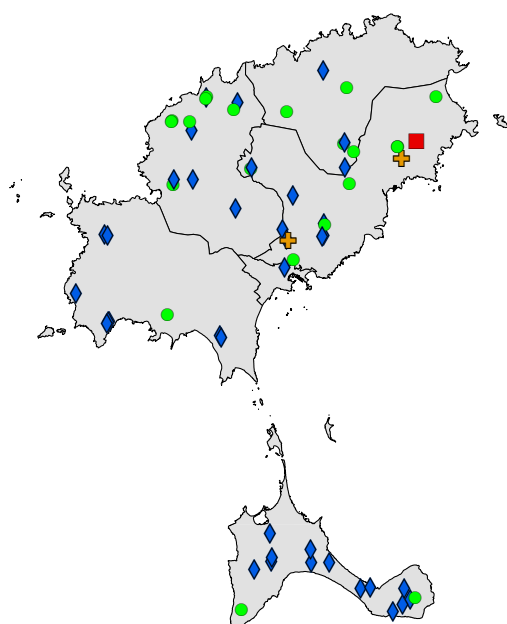
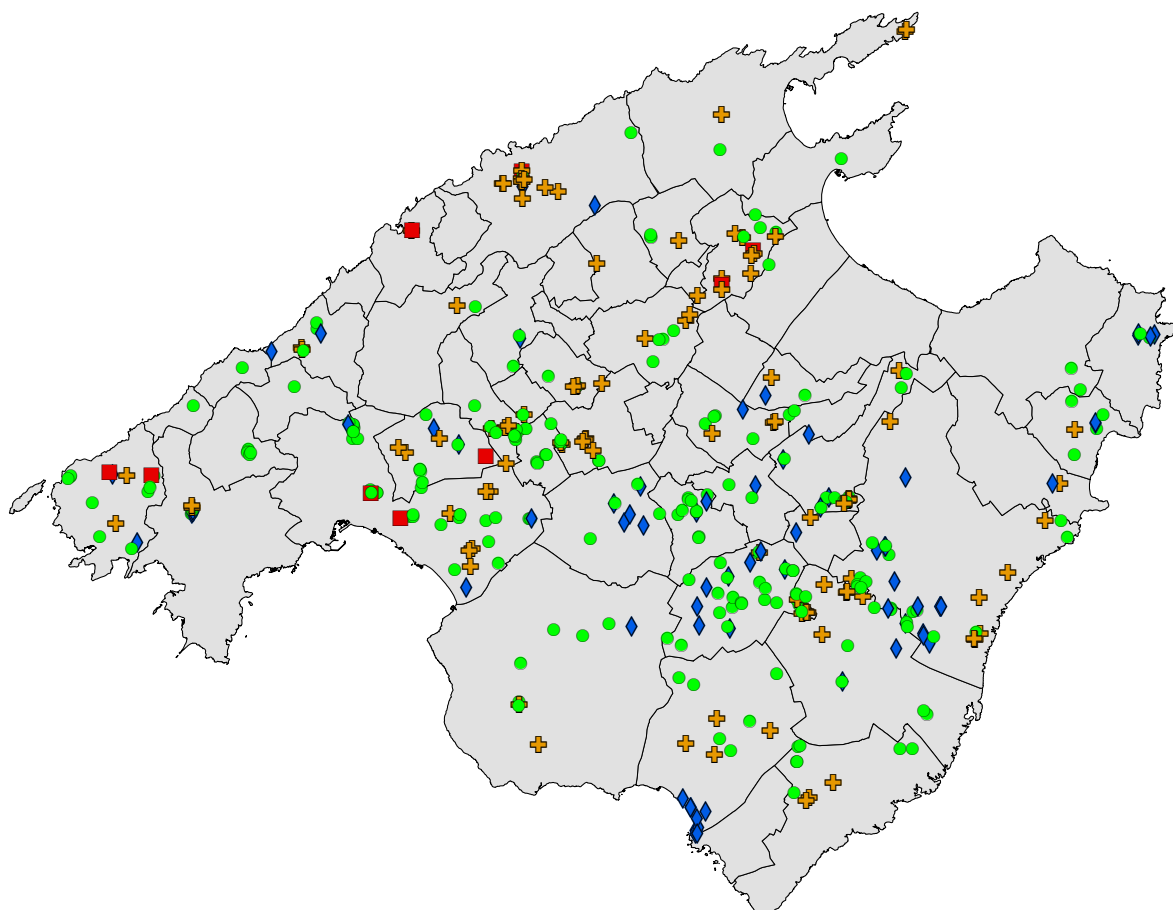
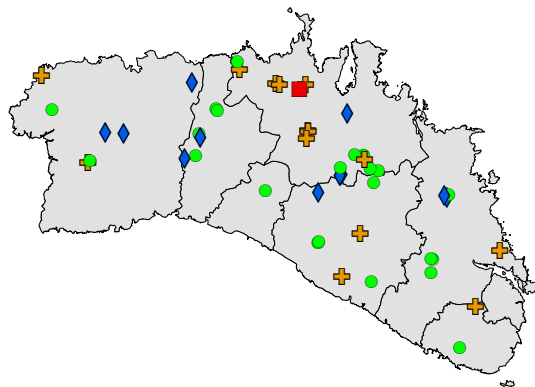
0 5 10 20 km





# Distribució de les mostres superficials en funció de la seva concentració de zinc

Aqua regia, ICP-OES



**Zn (mg/kg)**

- 118,4 - 232,6
- ⊕ 70,4 - 118,4
- 38,3 - 70,4
- ◆ 5,0 - 38,3
- ▲ -

Font: Elaboració pròpia amb la col·laboració del SSGT de la UIB

0 5 10 20 km



