

Dinámica del N, estabilización y edad del C orgánico refractario en suelos de pastos alpinos del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido (Pirineo Central)

Juan J. Jiménez & Luis Villar

*Instituto Pirenaico de Ecología (IPE-CSIC), Avda. de Nuestra Señora de la Victoria 16, E-22700, Jaca (Huesca), España,
Auteur pour correspondance: E-mail: jjimenez@ipe.csic.es*

RESUMEN

Los estudios sobre la dinámica, edad y estabilización del C orgánico del suelo (COS) en suelos de pastos alpinos son escasos. En cuatro cimas del Monte Perdido, entre 2.242 y 3.022 m de altitud, se tomaron muestras de suelo siguiendo los cuatro puntos cardinales y se estudió la concentración de N disponible, el potencial de nitrificación, la estabilización y edad del COS así como su relación con la mineralogía (Si, Al y Fe). Se encontraron diferencias significativas en el potencial de nitrificación según la cima y la exposición, mostrando los valores más altos en las dos cimas inferiores. La mayor concentración de COS asociado a la parte mineral se observó en la cima más baja. La fracción estable de C aumentó con la altitud y disminuyó al reducirse los valores de COS. La edad del C14 fijado a la parte mineral del suelo varió entre las exposiciones y las cimas desde un máximo de 15.700 años (B.P.) en Tobacor hasta 825-830 años (B.P.) en las cimas inferiores. El uso de diferentes agentes oxidantes ha permitido una cuantificación precisa de las fracciones de COS más refractarias en estos suelos. Además, un análisis multivariante ha permitido relacionar la composición de la vegetación en las diferentes cimas con los parámetros analizados en el suelo. A largo plazo, la ampliación de nuestros análisis a otros suelos de alta montaña bajo diferentes comunidades vegetales nos llevará a cuantificar los efectos del secuestro y estabilidad de C en el suelo.

Palabras clave : suelos, nitrógeno, estabilización de carbono, datación, comunidad vegetal, pastoreo, Pirineo Central

Dynamique de l'azote, stabilisation et âge du carbone organique réfractaire dans les sols des pâturages alpins du parc national d'Ordesa y Monte Perdido (Pyrénées Centrales)

RÉSUMÉ

Peu d'études ont été réalisées jusqu'à présent sur la dynamique du carbone organique du sol (COS), sa stabilisation dans la partie minérale et son âge. L'échantillonnage des sols sur quatre sommets du mont Perdu nous a permis d'analyser la concentration de N disponible, le potentiel de la nitrification, sa stabilisation ainsi que l'âge et sa relation avec la minéralogie de Si, Al et Fe. Le potentiel de nitrification a varié significativement suivant le sommet et les différentes expositions, les plus importantes ont été obtenues dans les deux sommets inférieurs. La concentration du COS associé à la partie minérale la plus haute a été observée dans le plus bas des sommets. La fraction stable du C augmentait avec l'altitude et diminuait quand les valeurs du COS se réduisaient. Concernant l'âge du C14 fixé à la partie minérale du sol, elle va depuis 15.700 ans BP – sommet du Tobacor – à 825-830 ans BP dans les sommets inférieurs. Finalement, il faut souligner comment l'utilisation des différents agents oxydants nous a permis une quantification précise des fractions du COS qui étaient réfractaires dans ces sols. Bien sûr, ces résultats seront rapportés aux différents types de pâturages de façon à élargir ces études à d'autres sols de la haute montagne et d'autres communautés végétales. Notre but est d'arriver à quantifier les effets de la saisie et la stabilité du COS à long terme.

Mots-clés : sols de montagne, nitrification, stabilisation du carbone, âge du 14C, communautés végétales, pâturage, Pyrénées Centrales

Nitrogen dynamics, stabilisation and age of refractory organic carbon in alpine pasture soils of Ordesa and Monte Perdido National Park (Central Pyrenees)

ABSTRACT

Studies on soil organic carbon (SOC) dynamics, its stabilization in the mineral part and age in soils of alpine pastures are scarce. We took soil samples from four summits of Monte Perdido massif and analyzed the concentration of available N, nitrification potential, SOC stabilization,

age and relationship with mineralogy (Si, Al and Fe). The nitrification potential varied significantly between the factors summit and aspect, the highest values were shown in the two lower summits. The highest concentration of SOC associated with the mineral part was obtained in the lowest summit. The proportion of the stable C fraction increased with altitude and decreased when the SOC values were low. The age of the ^{14}C fixed in the mineral soil varied between aspects and summits, i.e. 15,700 years BP in Tobacor –the third summit–, and from 825 to 830 years BP in the two lower summits. Finally, the use of various oxidizing agents has allowed an accurate quantification of the most refractory SOC fractions in these soils. A multivariate analysis highlights the relationship between the plant community composition along different summits or facets and the analyzed soil parameters. Further studies in other mountain soils under different plant communities will allow us to quantify the long-term effects of SOC sequestration and stability.

Key words: mountain soils, nitrification, carbon stabilization, ^{14}C age determination, plant community, grazing, Central Pyrenees

I. Introducción

Los estudios sobre estabilización de carbono orgánico del suelo (COS) en ambientes alpinos son escasos en relación con los de otros ecosistemas. La producción y descomposición aérea y subterránea de las plantas determinan las entradas de C en el suelo y marcan su distribución relativa en el mismo. La tasa lenta de reciclaje del COS lleva la impronta dejada por la vegetación durante siglos y milenios (EHLERINGER *et al.* 2000) y, sin embargo, en las cumbres más altas se espera un cierto desacoplamiento entre la vegetación y el *pool* de C. Dado que las condiciones se vuelven más difíciles para las plantas con la altitud, en los ecosistemas alpinos las entradas de C al suelo se reducen (HITZ *et al.* 2001).

El *pool* de COS se estabiliza por la preservación selectiva de moléculas bioquímicamente « recalcitrantes », por la inaccesibilidad de C para las enzimas y los organismos descomponedores y por las interacciones de C con la superficie de los minerales e iones de metales (VON LÜTZOW *et al.* 2006). Gran parte del C que reside en el suelo queda estabilizado o se descompone muy lentamente. La materia orgánica (MO) altamente estabilizada, típicamente asociada a las superficies minerales o agregados muy estables, persiste en los suelos durante miles de años y se refiere a menudo como el *pool* de C « pasivo » o de « ciclo milenario ». El *pool* de C « lento » necesita décadas o siglos para reciclarse y puede consistir en restos vegetales más resistentes a la descomposición o bien compuestos orgánicos estabilizados como acabamos de decir (TORN *et al.* 2009). Efectivamente, según TORN *et al.* (1997) y TRUMBORE (2000), el ciclo lento del *pool* de C depende de las partículas de arcilla y los minerales no-cristalinos.

Al menos en Europa, el calentamiento global está provocando en la flora de la alta montaña un proceso de termofilización (GOTTFRIED *et al.* 2012), es decir, sustitución de las especies criófilas por otras más termófilas, y por la reducción progresiva de los hábitats de alta montaña fría y sus biotas. Todo ello modificará la dinámica de nutrientes del suelo, incluyendo C y N. Por tanto, necesitamos datos de referencia para el seguimiento de los impactos del cambio climático y la creciente deposición de N_2 atmosférico (SCHLESINGER 2009) en dicha dinámica y concretamente en el *pool* de C edáfico de los ecosistemas alpinos.

En este estudio nos propusimos evaluar la disponibilidad de N y cuantificar las fracciones de COS que se estabilizan en asociación con la fase mineral en suelos de cuatro cumbres alpinas de los Pirineos. Como hipótesis se planteó que al ascender en altitud habría una mayor estabilización del COS en asociación con la fase mineral, y asimismo que la edad

del ^{14}C y la proporción de COS estable y funcionalmente pasivo aumentarían. Si se cumplían esas previsiones, una descripción clara de la distribución de COS y los controles en su estabilización permitirían nuevas predicciones sobre los cambios de COS relacionados con el aumento de la temperatura previsto en zonas montañosas.

II. Material y métodos

1. Área de estudio

El estudio se realizó en el macizo de Monte Perdido, en cuatro cimas incluidas en una zona piloto perteneciente a la red del proyecto GLORIA ("Global Observation Research Initiative in Alpine Environments" www.gloria.ac.at): Punta Acuta, 2242 m s.n.m., Custodia, 2519 m; Tobacor, 2779 m y Punta de las Olas, 3022 m. Todas las cimas estudiadas se encuentran en el Parque Nacional de Ordesa, que es además Reserva de la Biosfera y Patrimonio de la Humanidad por la UNESCO. La roca madre es arenisca en las tres primeras cimas y caliza en la cuarta. Desde su fundación en 1918 el pastoreo extensivo ha sido una actividad tradicional en el parque y aún se mantiene en las dos cimas inferiores, mientras que las dos superiores reciben un impacto moderado de excursionistas. Es sabido que en muchos macizos montañosos el límite superior del bosque se encuentra por debajo de su potencial climático como resultado del pastoreo secular (FISCHLING *et al.* 2007, ALDEZABAL 2001). El área de estudio, en efecto, ha sido intensamente pastoreada durante siglos y aunque el « treeline » alcanzaría los 2.300 m (SESÉ *et al.* 1999), sólo pequeños grupos de *Pinus uncinata* se acercan a la cima 1 (Punta Acuta), a 2180-2200 m y por encima ya no hay ni árboles ni arbustos, a excepción de escasísimos pies de enebro común con poca vitalidad. En la cima 4 (Punta de las Olas) se roza el piso subnival donde sólo algunas plantas pioneras como *Saxifraga iratiana*, *Minuartia cerastiifolia*, *Androsace ciliata*, *Poa alpina* o *Saxifraga oppositifolia* colonizan fisuras de las rocas y apenas se ven huellas de herbívoros silvestres.

En cada una de las cuatro cimas se anotaron las plantas vasculares observadas –véase Anexo I– y se tomó un inventario fitosociológico en cada uno de las 16 puntos de muestreo (JIMÉNEZ & VILLAR 2011).

2. Análisis de muestras de suelo

Se recolectaron 4 muestras de suelo (0-10 cm) a 10 m por debajo de cada cumbre, con el fin de preservar el área cimera destinada a la observación de la flora dentro del proyecto internacional GLORIA (PAULI *et al.* 2004), en laderas expuestas a los cuatro puntos cardinales y en un área de 10 x 10 m con

el fin de reducir el posible grado de autocorrelación espacial entre las muestras. Estas muestras fueron conservadas en frío a 4°C.

Para averiguar la concentración de amonio y nitrato (nitrógeno inorgánico) se aplicó el método descrito en MAYNARD & KALRA (1993) en las muestras de suelo frescas e incubadas (60 días a 25°C manteniendo la humedad del suelo constante mediante la adición de agua); unos 4 g de la muestra de suelo fresco almacenado a 4°C se añadieron a 20 ml de KCl 1 M y se llevó a cabo un análisis colorimétrico de los extractos obtenidos en un espectrofotómetro. El potencial de mineralización se calcula como la variación neta de amonio y nitrato entre las muestras frescas e incubadas, mientras que el potencial de nitrificación neta se calcula como el cambio neto en nitrato a lo largo del tiempo de incubación. Así, [amonio + nitrato]₀ y [amonio + nitrato]₂₁ serían las concentraciones respectivas (mg N kg suelo⁻¹) de amonio y nitrato a tiempo 0 y a los 21 días.

3. C orgánico asociado a la mineralogía del suelo

La disolución y la extracción selectiva de la fase mineral con oxalato, ditionito-citrato y pirofosfato se realizó en suelo seco tamizado a <2 mm utilizando métodos estándar de USDA (2004). Después de las extracciones, las muestras se centrifugaron a 1000 × g durante 15 min con la adición de 0,2 ml de MgCl₂ 0,5 M. Los sobrenadantes se filtraron a través de filtros de jeringa de nylon de tamaño de poro de 0,45 micras. A continuación se cuantificó el contenido de silicio, hierro y aluminio en los extractos mediante un dispositivo ICP-OES (« inductively coupled plasma optical emission spectroscopy »). Se utilizaron los siguientes indicadores de fase de los minerales utilizados normalmente en estos estudios:

Fe_o/Fe_d = fracción cristalina pobre de los óxidos de Fe total (KLEBER *et al.* 2005)

$Fe_o - Fe_o$ = óxidos de Fe cristalino

$Fe_o - Fe_p$ = contenido de ferrihidrita (LÓPEZ-ULLOA *et al.* 2005)

Al_p/Al_o = cantidad de Al que forma complejos orgánicos (KLEBER *et al.* 2007)

$Al_o + 0.5Fe_o$ = la cantidad de sesquióxidos (SPIELVOGEL *et al.* 2008).

4. Estabilización de carbono

Los diferentes productos químicos utilizados para la oxidación húmeda de COS (Na₂S₂O₈, H₂O₂) reaccionan de manera diferente sobre el COS total y son útiles para aislar sus fracciones con tasas de reciclado diferentes. El tratamiento con Na₂S₂O₈ y H₂O₂ es altamente eficaz en la eliminación de la fracción refractaria (más resistente) del COS (HELFRICH *et al.* 2007, JAGADAMMA *et al.* 2010); en cambio, para aislar el C de las asociaciones orgánico-minerales, la muestra se desmineraliza con HF (EUSTERHUES *et al.* 2003).

La cantidad de COS estable y funcionalmente pasivo se determinó mediante degradación oxidativa con Na₂S₂O₈ (EUSTERHUES *et al.* 2003, LORENZ *et al.* 2007) y H₂O₂ (EUSTERHUES *et al.* 2007), respectivamente. Mediante la desmineralización se libera la MO asociada a los minerales del suelo, puesto que esta fracción forma parte de la cantidad de C estabilizado en

los suelos. Los residuos y filtros de la oxidación con los dos extractantes anteriores y del tratamiento con HF se secaron durante 3 días a 40°C y se pesaron. La concentración de C en los residuos se determinó mediante combustión seca en un analizador Variomax (Elementar GmbH, Hanau, Alemania). Por último, un análisis de radiocarbono permitió determinar la actividad del isótopo ¹⁴C en la fracción de muestras de suelo menor de <20 μm. Las edades de radiocarbono contadas desde 1950 hacia atrás (años BP o « before present ») se calculan a partir de la vida media de radiocarbono (8 033 años) por la expresión:

$$\text{Edad (años BP)} = -8033 \ln (F^{14C})$$

Por este procedimiento se pueden datar con ¹⁴C edades inferiores a unos de 60.000 años (TORN *et al.* 2009).

5. Análisis estadísticos

La asunción de normalidad se comprobó en los datos y se validó con ANOVA (test de Levene para igualdad de varianzas) según SCHULTZ (1985). Cuando los datos no se ajustaban a la distribución normal se efectuó una transformación Ln [x + 1] para reducir la heterocedasticidad. La ANOVA de Kruskal-Wallis (modelo lineal generalizado) se aplicó considerando cumbre y exposición como factores fijos seguida del test HSD de Tukey cuando las diferencias fueron significativas a nivel de $\alpha = 0,05$. El coeficiente de correlación de Pearson se empleó para las relaciones entre los datos de las diluciones minerales y la concentración de COS. Por último, se hizo un análisis multivariante, el llamado « escalamiento multidimensional no métrico » o NMDS (« non-multidimensional scaling »), en una matriz de datos de presencia/ausencia de las especies vegetales encontradas en las diferentes cumbres y exposiciones. El NMDS es aplicable a datos no lineales que se apartan de la distribución normal (McCUNE & GRACE 2002). Una segunda matriz con los datos de todas las variables analizadas sirve para establecer las relaciones entre la ordenación multivariante de la composición de plantas y las variables medidas en el suelo usando un test de permutación de Montecarlo de 9,999 simulaciones a $p < 0,05$. Todos los análisis estadísticos se realizaron en diferentes paquetes incluidos en el programa R 2.15.0 (R Development Core Team) y los gráficos fueron obtenidos en Sigmaplot 12.0 (© 2011 Systat Software, Inc.).

III. Resultados y discusión

Tal como se indica en la Tabla 1, en cuanto a la dinámica temporal de amonio se observaron valores bajos las tres primeras semanas de incubación -quizás debido a procesos de inmovilización o nitrificación- seguidos de un pico el día 21 y una disminución a partir de entonces hasta el día 60 (datos no mostrados); este patrón se observó en varias ocasiones para el resto de las muestras de suelo recogidas en las diferentes cumbres y exposiciones. Por el contrario, el nitrato aumentó rápidamente hasta 15 días después del inicio de la incubación en los suelos de las dos cumbres más bajas, alcanzando un máximo desde los 30 hasta los 60 días. En los suelos recogidos en las dos cumbres más altas el patrón del nitrato fue diferente: en Tobacor disminuyó hasta el día 7 y de ahí en adelante aumentó levemente, mientras que en la Punta de las Olas disminuyó hasta el día 3 y después aumentó hasta el día

60. La mineralización potencial neta entre las muestras frescas e incubadas se calculó sólo hasta los 21 días con el fin de reducir los artefactos producidos por el diseño experimental.

La mineralización neta de N en el horizonte superficial del suelo aumentó en las cumbres más visitadas por el ganado, como Punta Acuta; en todo caso, esta mineralización fue significativa en todas las cumbres: ACU ($F_{3,11} = 88,56$, $P < 0,001$), CUS ($F_{3,11} = 12,86$, $P = 0,002$), TOB ($F_{3,11} = 14,70$, $P = 0,001$) y OLA ($F_{3,11} = 12,56$, $P = 0,002$), al igual que el potencial de nitrificación: ACU ($F_{3,11} = 4,15$, $P = 0,048$), CUS ($F_{3,11} = 977,38$, $P < 0,001$), TOB ($F_{3,11} = 77,13$, $P < 0,001$) y OLA ($F_{3,11} = 17,39$, $P < 0,001$).

En cuanto a los indicadores de la fase mineral, la fracción Fe_o/Fe_d o poco cristalina de los óxidos de Fe resultó más o menos similar en las diferentes cumbres, con los valores más bajos en Punta de las Olas. Los valores más altos del indicador de óxidos de Fe cristalino (Fe_d-Fe_o) se encontraron en Tobacor sur y oeste (Tabla 2). Las cantidades de sesquióxidos ($Al_o + 0,5 Fe_o$) y materia mineral amorfa ($Al_o + Fe_o$) fueron menores en la cumbre de material calizo (Punta de las Olas), mientras que las cantidades relativas de Al que forma complejos orgánicos (Al_p/Al_o) se mostraron similares entre las cumbres, aunque la más baja fue la de Tobacor. La diferencia Al_o-Al_p , que da una estimación del tipo de mineral alófono (como silicato de alúmina hidratado), parece disminuir con la altitud (Tabla 2).

La edad del COS varía considerablemente; en las fracciones

de C resistentes a la oxidación se han dado a conocer edades medias de ^{14}C que oscilan desde la época reciente hasta varios miles de años (KLEBER *et al.* 2005). En nuestros resultados la eliminación de C con $Na_2S_2O_8$ y H_2O_2 resultó en cierto modo similar. La eliminación de COS mediante $Na_2S_2O_8$ y H_2O_2 aumentó en términos generales con la altitud, si bien el $Na_2S_2O_8$ eliminó significativamente mayor cantidad de COS que el H_2O_2 (Tabla 3); opuestamente, la dilución con HF extrajo más C en los suelos de las dos cumbres inferiores.

Los valores obtenidos de pMC (porcentaje de C moderno) en los suelos minerales de las cuatro cumbres y las edades correspondientes por radiocarbono osciló entre 90,26 pMC (825 años BP) en la cumbre más baja (Acuta oeste) y 14,3 pMC (15 700 años BP) en Tobacor oeste. Se observó una fuerte correlación entre la edad de ^{14}C y la concentración de COS, en el sentido de que el carbono más joven se encuentra en aquellas cumbres y exposiciones con altas concentraciones de C (datos no mostrados). También se observó una fuerte correlación entre la edad del ^{14}C y las fracciones resistentes a la oxidación, lo que muestra que la eficiencia de la eliminación de C fue mayor en las cumbres más bajas; sin embargo, no se observó una relación clara entre el COS extraído con HF y la edad (Fig. 1). Una gran proporción de C antiguo (baja actividad de ^{14}C) se asocia con la eliminación de C tras el tratamiento con HF, lo que sugiere una fuerte asociación del C estable con la fase mineral, es decir, los compuestos de C

Cumbre (altitud, m snm)	Exposición	Potencial de mineralización de N [†]	Potencial de nitrificación de N [‡]	Nitrificación de N acumulada [§]
Acuta (2242)	N	7,48 (0,14) ^b	7,31 (0,20) ^{ab}	153,60 (4,16) ^{ab}
	S	9,52 (1,31) ^b	6,88 (0,54) ^b	144,42 (11,32) ^b
	E	8,06 (0,41) ^b	7,8 (0,41) ^{ab}	164,96 (8,65) ^{ab}
	O	23,16 (0,78) ^a	8,57 (0,11) ^a	179,92 (2,37) ^a
Custodia (2519)	N	8,74 (0,08) ^b	8,52 (0,04) ^b	178,87 (0,93) ^b
	S	30,21 (6,86) ^a	8,51 (0,10) ^b	178,62 (2,11) ^b
	E	1,71 (0,10) ^b	0,63 (0,23) ^c	13,24 (4,86) ^c
	O	9,37 (0,02) ^b	9,17 (0,05) ^a	192,65 (0,95) ^a
Tobacor (2779)	N	0,60 (0,08) ^b	0,55 (0,06) ^{bc}	11,55 (1,31) ^{bc}
	S	2,37 (0,44) ^a	1,87 (0,11) ^a	39,19 (2,31) ^a
	E	0,50 (0,09) ^b	0,26 (0,07) ^c	5,50 (1,57) ^c
	O	0,86 (0,06) ^b	0,73 (0,06) ^b	15,27 (1,34) ^b
Olas (3022)	N	0,53 (0,09) ^{ab}	0,30 (0,08) ^b	6,20 (1,71) ^b
	S	0,33 (0,03) ^a	0,33 (0,03) ^b	6,86 (0,68) ^b
	E	0,84 (0,01) ^b	0,81 (0,01) ^a	17,12 (0,12) ^a
	O	0,83 (0,09) ^b	0,72 (0,09) ^a	15,19 (1,96) ^a

[†] mg $NH_4^+ + NH_3^-$ · kg suelo seco⁻¹ · 21 d⁻¹;

[‡] mg NH_3 · kg suelo seco⁻¹ · 21 d⁻¹.

[§] t de incubación de 21 días.

Tabla 1. Concentraciones medias de amonio y nitrato, mineralización y nitrificación neta de N en muestras de suelo (0-10 cm) de cuatro cumbres del Parque Nacional de Ordesa (error estándar entre paréntesis). Dentro de la misma columna los valores seguidos de diferente letra indican diferencias significativas tras la ANOVA de Kruskal-Wallis y comparaciones múltiples post-hoc (prueba de Tukey HSD, $p < 0,05$) para cada una de las cumbres (las 4 muestras tomadas en cada una de las 4 laderas expuestas a los puntos cardinales se analizaron por triplicado).

Cumbre	Exposición	Indicadores selectivos de extracción [§]					
		Fe _o /Fe _d	Fe _d -Fe _o	Al _o +0.5Fe _o	Al _o +Fe _o	Al _p /Al _o	Al _o -Al _p
							← ----- (g kg ⁻¹) ----- →
Acuta	N	0,33	5,49	2,69	4,06	0,27	0,95
	S	0,35	4,55	2,00	3,24	0,30	0,53
	E	0,33	4,12	1,70	2,70	0,29	0,5
	O	0,61	3,29	4,88	7,46	0,86	0,33
Custodia	N	0,46	3,38	2,20	3,67	0,21	0,58
	S	0,56	2,98	3,03	4,91	0,49	0,59
	E	0,51	2,89	2,09	3,60	0,17	0,48
	O	0,59	2,75	2,96	4,93	0,48	0,51
Tobacor	N	0,48	3,08	1,91	3,32	0,12	0,44
	S	0,14	17,79	2,25	3,66	0,12	0,74
	E	0,31	4,94	1,86	2,96	0,17	0,64
	O	0,16	14,02	1,77	3,07	0,15	0,41
Olas	N	0,14	8,25	1,15	1,81	0,31	0,33
	S	0,16	5,12	0,81	1,28	0,26	0,25
	E	0,22	3,27	0,86	1,32	0,23	0,31
	O	0,15	6,36	0,99	1,54	0,26	0,32

[§] Fe_o: Fe extractable con oxalato; Fe_d: Fe extractable con ditionita; Al_o: Al extractable con oxalato; Al_p: Al extractable con pirofosfato.

Tabla 2. Indicadores de fase mineral derivados de los datos de disolución selectiva en las muestras de suelo recogida en las cuatro exposiciones de las cumbres estudiadas en el macizo del Monte Perdido, Parque Nacional de Ordesa

Cumbre	Exposición	C total (g kg ⁻¹)	Fracción resistente a (% of C total)		Fracción soluble a HF	C/N de la fracción resistente	
			Na ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂		Na ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂
Acuta	N	34,51	15,45	4,67	77,85	7,96	2,42
	S	13,98	18,60	5,42	23,63	5,80	2,29
	E	12,96	21,56	5,33	75,13	6,83	1,72
	O	55,38	9,31	8,23	69,69	8,17	6,15
Custodia	N	10,86	84,49	61,66	26,62	31,88	16,73
	S	45,20	16,81	7,08	76,16	11,29	3,15
	E	13,67	100	68,81	12,92	63,32	23,99
	O	43,37	19,40	6,36	71,93	3,36	3,02
Tobacor	N	8,10	89,48	70,89	23,98	14,43	12,25
	S	3,56	94,38	38,83	94,12	6,46	1,89
	E	3,29	100	27,19	73,35	6,59	2,02
	O	8,15	100	86,13	16,36	20,73	23,49
Olas	N	3,89	40,86	13,30	68,57	22,82	3,72
	S	22,40	97,57	78,56	11,23	27,40	22,98
	E	4,97	51,14	34,00	68,19	11,43	6,92
	O	15,83	67,69	67,34	8,29	31,78	31,90

Tabla 3. Concentraciones de COS total antes de la oxidación y proporción de C tras el ataque con Na₂S₂O₈ y H₂O₂. Concentraciones de C soluble en HF y relación C/N en la fracción <20 μm en las cuatro cumbres estudiadas

adsorbidos en la superficie de los minerales son disueltos por el tratamiento con HF. Esta relación nos permite deducir que precisamente esa interacción con la fase mineral es el proceso más importante en la estabilización de C en estos suelos ya que facilita la retención de C orgánico.

El contenido del COS en las fracciones resistentes al Na₂S₂O₈ y H₂O₂ se explica por los resultados obtenidos en la disolución selectiva, especialmente Al y Si extraíbles con oxalato y pirofosfato, mientras que las fracciones solubles en HF no se atienen a esos resultados. Las fracciones de C resistentes al

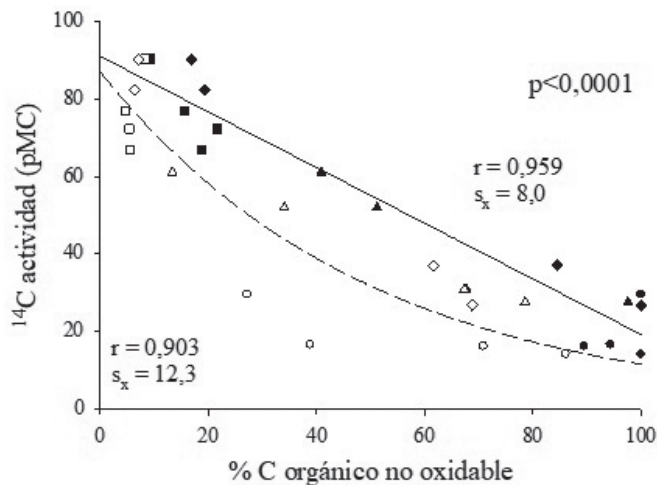


Fig. 1. Actividad de ^{14}C en % de C moderno (pMC) vs. el contenido de C orgánico no eliminado por la oxidación con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (línea recta, símbolos negros) y con H_2O_2 (línea discontinua, símbolos blancos). La mejor correlación no lineal fue escogida para ajustar los valores. Se indican el coeficiente de correlación r y el error estándar del estimador s_x . Para C soluble en HF la regresión no fue significativa (no indicado). Leyenda de los símbolos: Cuadrado: Acuta; diamante: Custodia; círculo: Tobacor; triángulo: Olas

ataque con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 incrementan con la altitud (Fig. 2), lo cual puede atribuirse a una asociación más íntima del COS con las superficies minerales (LORENZ *et al.* 2007, VON LÜTZOW *et al.* 2007), ya que los compuestos orgánicos ocupan una porción de la superficie mineral relativamente más larga mediante enlaces más directos con los minerales (MIKUTTA *et al.* 2005). Por lo general, la MO resistente al ataque oxidativo está empobrecida en ^{14}C (JAGADAMMA *et al.* 2010). Ello reafirma que los componentes más antiguos –que están íntimamente ligados a los minerales u ocluidos en la fase mineral– respondieron al tratamiento químico (MIKUTTA *et al.* 2006).

La relación significativa ($P < 0,05$) entre la vegetación encontrada a lo largo de las diferentes cumbres y exposiciones estudiadas con las variables del suelo se muestra en la Fig. 2. En ella se puede observar cómo en las cumbres más bajas (Punta Acuta) los minerales de Al y Fe están fuertemente relacionados con el C estabilizado en la parte mineral. También en esta cumbre destacan la edad más joven del COS y un potencial de mineralización del suelo mayor que en el resto de las cumbres estudiadas.

Nuestros datos muestran que la contribución de C antiguo –representado por el C estabilizado en los suelos– aumenta con la altitud y es importante para la cantidad total de C en los suelos de montaña. Además, debe tenerse en cuenta la heterogeneidad de tipos de suelos existentes en estas zonas montañosas, porque la cantidad y concentración de MO estabilizada en la parte mineral difieren entre las diferentes cumbres. Sería necesario estudiar los tiempos de reciclaje o la edad de la MO a mayor escala y prestando atención a los cambios históricos que han tenido lugar en la explotación de los pastos alpinos. Así, por ejemplo, cabe comprobar en el futuro la posible incorporación de C pirogénico a estos suelos de alta montaña.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto GLORIA y a M. Maestro, J. Azorín, R. Galindo y S. Pérez por los análisis efectuados en el laboratorio del Instituto Pirenaico de Ecología (IPE-CSIC). Al Instituto Aragonés de Gestión Ambiental (INAGA) y al Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido por el permiso concedido para la recolección de muestras de suelo. Agradecemos a los Drs. S. Trumbore y K. Lorenz sus comentarios útiles a este trabajo. El primer autor agradece también a la fundación ARAID su apoyo a estas actividades.

BIBLIOGRAFÍA

- ALDEZABAL, A. 2001. – El sistema de pastoreo del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido (Pirineo Central, Aragón). Consejo de Protección de la Naturaleza de Aragón, Serie Investigación, Zaragoza, 317 pp.
- EHLERINGER, J.R., N. BUCHMANN & L.B. FLANAGAN. 2000. – Carbon isotope ratios in belowground carbon cycle processes. *Ecology Applied*, 10: 412-422.
- EUSTERHUES, K., C. RUMPEL & I. KÖGEL-KNABNER. 2007. – Composition and radiocarbon age of HF-resistant soil organic matter in a Podzol and a Cambisol. *Organic Geochemistry*, 38: 1356-1372.
- EUSTERHUES, K., C. RUMPEL, M. KLEBER & I. KÖGEL-KNABNER. 2003. – Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. *Organic Geochemistry*, 34: 1591-1600.
- FISCHLIN, A., G.F. MIDGLEY, J.T. PRICE, R., LEEMANS, B. GOPAL, C. TURLEY, M.D.A. ROUNSEVELL, O.P. DUBE, J. TARAZONA & A.A. VELICHKO. 2007. – Ecosystems, their properties, goods, and services. *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, M.L. Parry, O.F. Canziani, J.P. Palutikof, P.J. van der Linden & C.E. Hanson, eds, Cambridge University Press, Cambridge, 211-272.
- GOTTFRIED, M., H. PAULI, A. FUTSCHIK, M. AKHALKATSI, P. BARANCOK, J.L. BENITO ALONSO, G. COLDEA, J. DICK, B. ERSCHBAMER, M.R. FERNÁNDEZ CALZADO, G. KAZAKIS, J. KRAJCI, P. LARSSON, M. MALLAUN, O. MICHELSEN, D. MOISEEV, P. MOISEEV, U. MOLAU, A. MERZOUKI, L. NAGY, G. NAKHUTSRISHVILI, B. PEDERSEN, G. PELINO, M. PUSCAS, G. ROSSI, A. STANISCI, J.-P. THEURILLAT, M. TOMASELLI, L. VILLAR, P. VITTOZ, I. VOGIATZAKIS, & G. GRABHERR. 2012. – Continent-wide response of mountain vegetation to climate change. *Nature Climate Change*, 2: 111-115. <https://doi.org/10.1038/NCLIMATE1329>
- HELFRICH, M., H. FLESSA, R. MIKUTTA, A. DREVES, B. LUDWIG. 2007. – Comparison of chemical fractionation methods for isolating stable soil organic carbon pools. *European Journal of Soil Science*, 58: 1316-1329.
- HITZ, C., M. EGLI & P. FITZE. 2001. – Below-ground and aboveground production of vegetational organic matter along a climosequence in alpine grasslands. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 164: 389-397.
- JAGADAMMA, S., R. LAL, D.A.N. USSIRI, S. TRUMBORE & S. MESTELAN. 2010. – Evaluation of structural chemistry and isotopic signatures of refractory soil organic carbon fraction isolated by wet oxidation methods. *Biogeochemistry*, 98: 29-44.
- JIMÉNEZ, J.J. & L. VILLAR. 2011. – C y N en suelos de pastos alpinos del macizo del Monte Perdido (Parque Nacional de Ordesa, Pirineo Central). En: Ninot, J. *et al.* (eds) *Botànica pirenaico-cantàbrica*:

- of organic matter: association with minerals or chemical recalcitrance? *Biogeochemistry*, 77: 25-56.
- PAULI, H., M. GOTTFRIED, D. HOHENWALLNER, K. REITER, R. CASSALE & G. GRABHERR (eds). 2004. – *The GLORIA Field Manual – Multi-summit Approach. 4th version*. European Commission DG Research, EUR 21213. Office for Official Publications of the European Communities, Brussels, 89 pp.
- SCHLESINGER, W.H. 2009. – On the fate of anthropogenic nitrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 106: 203-208.
- SCHULTZ, B.B. 1985. – Levene's Test for Relative Variation. *Systematic Zoology*, 34 (4): 449-456.
- SESÉ, J.A., J.V. FERRÁNDEZ & L. VILLAR. 1999. – La flora alpina del Pirineo, un patrimonio singular. En: Villar (L.) (ed.) *Espacios Naturales Protegidos del Pirineo*. Publicaciones del Consejo de Protección de la Naturaleza de Aragón. Huesca. pp. 57-76.
- SPIELVOGEL, S., J. PRIETZEL & I. KÖGEL-KNABNER. 2008. – Soil organic matter stabilization in acidic forest soils is preferential and soil type-specific. *European Journal of Soil Sciences*, 59: 674-692.
- TORN, M.S., C.W. SWANSTON, C. CASTANHA, & S.E. TRUMBORE. 2009. – Storage and turnover of organic matter in the soil. In: Senesi, N., Baoshan Xing, & Pan Ming Huang (eds), *Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Nonliving Organic Matter in Environmental Systems*, Cambridge University press, Cambridge. pp. 215-268.
- TORN, M.S., S.E. TRUMBORE, O.A. CHADWICK, P.M. VITOUSEK & D.M. HENDRICKS. 1997. – Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature (London)*, 389 (6647): 170-173.
- TRUMBORE, S. 2000. – Age of soil organic matter and soil respiration: Radiocarbon constraints on belowground C dynamics. *Ecology Applied*, 10 (2): 399-411.
- USDA. 2004. – *Soil Survey Laboratory Methods Manual*. Burt, R. (ed.) Soil Survey Investigations Report No. 42, Version 4.0. Natural Resources Conservation Service, 700 pp.

Especies vegetales	Cumbres																				
	Acuña (2232 m)					Custodia (2519 m)					Tobacor (2769 m)					Olas (3022 m)					
	N*	S	E	O	N	S	E	O	N	S	E	O	N	S	E	O	N	S	E	O	
<i>Achillea millefolium</i> L.	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Agrostis capillaris</i> L. subsp. <i>capillaris</i>	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Alchemilla alpina</i> subsp. <i>saxatilis</i> (Buser) Rouy & Camus	1	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Alchemilla catalaunica</i> Rothm.	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Androsace ciliata</i> DC.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1
<i>Androsace villosa</i> L.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Androsace vitaliana</i> (L.) Lapeyr. subsp. <i>vitaliana</i>	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Antennaria dioica</i> (L.) Gaertn.	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Anthyllis</i> gr. <i>vulneraria</i> L.	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Arenaria moehringioides</i> J. Murr	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Arenaria purpurascens</i> Ramond ex DC.	0	1	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<i>Aster alpinus</i> L.	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Borderea pyrenaica</i> Bub. & Bordère ex Mieg.	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Botrychium lunaria</i> (L.) Sw.	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Bupleurum ranunculoides</i> L.	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Calluna vulgaris</i> (L.) Hull	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Campanula cochlearifolia</i> Lam.	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Campanula scheuchzeri</i> Vill.	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Carduus carlinifolius</i> Lam. subsp. <i>carlinifolius</i>	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Carduus carlinoides</i> Gouan	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Carex caryophyllaea</i> Latourr.	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Carex ornithopoda</i> Willd.	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Carex parviflora</i> Host	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Carex rupestris</i> All.	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Cerastium alpinum</i> L.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Cerastium arvense</i> L.	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Crepis pygmaea</i> L.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Dianthus benearnensis</i> Loret	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Erigeron cf. alpinus</i> L.	1	0	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Eryngium bourgatii</i> Gouan	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Euphrasia alpina</i> Lam. subsp. <i>alpina</i>	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Euphrasia salisburgensis</i> Funck	0	0	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Festuca alpina</i> subsp. <i>riverae</i> Chas, Kerguelen & Plonka	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Festuca eskia</i> Ramond ex DC.	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Festuca gautieri</i> subsp. <i>scoparia</i> (A. Kerner & Hack.) Kerguelen	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<i>Festuca glacialis</i> (Mieg. Ex Hack.) K. Richt.	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<i>Festuca pyrenaica</i> Reut.	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Festuca gr. rubra</i> L.	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Galium marchandii</i> Roem. & Schult.	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Galium pyrenaicum</i> Gouan	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Gentiana nivalis</i> L.	0	0	0	0	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<i>Gentiana verna</i> L.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Gentianella campestris</i> (L.) Börner	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Geranium cinereum</i> Cav.	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>Helictotrichon setidense</i> (Clarion ex DC.) Holub	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<i>Hippocrepis comosa</i> L.	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

