

COMPOSICIÓN Y TRANSFORMACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA EN UN HISTOSOL DE LA SERRA DO XISTRAL (NORTE DE GALICIA) MEDIANTE CPMAS ¹³C-NMR.

PONTEVEDRA-POMBAL, X.¹; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.¹; GARCÍA-RODEJA, E.¹; BUURMAN, P.² Y VAN LAGEN, B.²

¹Departamento de Edafología e Química Agrícola. Facultade de Bioloxía. Universidade de Santiago de Compostela. Campus Sur s/n. 15706 Santiago de Compostela. Galicia. España. e-mail: edpombal@usc.es

²Lab. Soil Science & Geology. Dept. Environmental Sciences. Wageningen Agricultural Univ. P.O. Box 37, 6700 AA Wageningen. The Netherlands.

Abstract. CPMAS ¹³C-NMR organic matter composition and transformation in an histosol of 'Serra do Xistral' (North of Galicia, Spain): preliminary results. The composition of the organic carbon of a fibric histosol from the north of Galicia was studied using high resolution CPMAS ¹³C-NMR. With increasing depth (age), a continuous decrease in the carbohydrate content and an increase in aliphatic-C was observed. After a slight increase in the upper centimetres of the peat, the aromatic and phenolic-C compounds reach a nearly constant value. A similar behaviour was observed for methoxilic and carboxylic-C. The observed evolution of functional NMR groups, particularly that of hydroxyl and aliphatic-C, shows that after 4000 years a stabilization of organic matter has not yet been reached. From the comparison with data obtained in other peat bogs from different latitudes, a general trend to a similar end point of evolution can be deduced.

Key words: Histosol, peat evolution, organic matter, functional nmr groups, Galicia.

Resumen. Se han utilizado técnicas de CPMAS ¹³C-NMR en estado sólido y espectros de alta definición en el estudio previo de la materia orgánica con distinto grado de descomposición de un histosol fíbriico del norte de Galicia. Los resultados indican un descenso continuado del contenido en carbohidratos y un incremento de la proporción de carbono alifático con el aumento de la profundidad (edad) de la turba. Los compuestos de carbono aromático y fenólico presentan un ligero ascenso en los centímetros superficiales, para posteriormente mantener valores más o menos constantes al igual que el carbono carboxílico y metoxílico. A partir de la comparación con datos obtenidos en otras turberas de diferentes latitudes, se puede deducir una tendencia general de la evolución de la turba hacia un punto final similar.

Palabras clave: Histosol, evolución de la turba, materia orgánica, grupos funcionales de NMR, Galicia.

INTRODUCCIÓN

Cuando las turberas son expuestas a cambios ambientales naturales o artificiales, la composición de la materia orgánica (MO)

resultante refleja las condiciones existentes durante su formación (Tsutsuki y Kondo, 1995). Es decir, los constituyentes de la turba podrían comportarse como marcadores de las señales ambientales.

Sin embargo, como indican Yavitt et al. (1997), para evaluar la evolución de la MO es necesario discriminar los efectos derivados de los condicionantes ambientales de aquellos asociados a la naturaleza de los restos vegetales implicados.

Para ello, previo a cualquier interpretación ambiental debemos conocer los constituyentes de la MO y sus tendencias generales de evolución. En este sentido existen algunos trabajos en los que se identifican los compuestos principales de la turba y su dinámica con el tiempo. Almendros et al. (1982) a través del análisis térmico de turberas mediterráneas españolas indicaron niveles de carbohidratos en turba entre 5,8 y 1,4% y una proporción de ácidos húmicos entre 73,6 y 35,5%. Son niveles extremadamente bajos si se comparan con los establecidos por Bergner et al. (1990), quienes proponen un valor próximo al 21% de carbohidratos para turbas secas. Los trabajos de Göttlich et al. (1993) y Wieder y Starr (1998) indican contenidos medios de bitumen (grasas, ceras y aceites solubles) del 5,2 al 9,5%, de celulosa y hemicelulosa del 54 al 58%, ambos grupos con tendencia a disminuir con la profundidad, y del 30 al 37% de ligninas que aumentan con la humificación. Brown et al. (1989) determinaron contenidos de lignina mucho más bajos en turberas ombrotórficas (0,6 – 2,5%), valores que disminuyen en las capas más profundas.

En cuanto a los compuestos orgánicos minoritarios en la turba, se han identificado aminoácidos (derivados de albúminas y aminoazúcares), hexosas y pentosas, ácidos carbónicos, bicarbónicos e hidroxycarbónicos (Ekmann, 1981), fenoles y ácidos fenolcarbónicos, derivados furanos de pentosas, diversos compuestos heterocíclicos con nitrógeno, hidrógeno o azufre como átomo anular, ceras (compuestos neutros o ligeramente polares, entre ellos n-alcoholes con 10 a 30 átomos de carbono - $C_{22}H_{45}OH$ y $C_{30}H_{61}OH$ -) y resinas fuertemente polares (Luomala y Ketola (1984).

La degradación de los restos vegetales que alcanzan la superficie del suelo es uno de los procesos cruciales en la evolución y en el ciclo global del carbono. Los tejidos vegetales necróticos están compuestos fundamentalmente por celulosa, hemicelulosa, lignina y concentraciones relativamente altas de lípidos, proteínas, taninos y biopolímeros alifáticos. Para identificarlos y cuantificarlos Wershaw et al. (1996) defienden la idoneidad de las técnicas de ^{13}C -NMR, ya que los compuestos presentan bandas de resonancia específicas que pueden ser utilizadas para seguir su evolución.

Los escasos estudios llevados a cabo sobre la materia orgánica de los suelos de Galicia, y muy en particular en los suelos orgánicos, han incidido en el contenido y relación del N y el C (Carballas et al., 1983), en la pérdida por combustión de la materia orgánica (González-Prieto et al., 1999) y, más recientemente en el fraccionamiento químico del C orgánico (Macías et al., 2001).

Con el presente trabajo pretendemos iniciar el estudio de la evolución de la materia orgánica y su implicación en los procesos de formación y evolución de las turberas de Galicia, aplicando técnicas analíticas como la resonancia magnética nuclear en estado sólido (CPMAS ^{13}C -NMR). La comparación de la composición de la MO y su evolución en las turberas de Galicia respecto a las determinadas en otras áreas por los investigadores, nos permitirá establecer las tendencias generales y profundizar en los comportamientos específicos de nuestras turberas relacionándolos con sus particularidades ambientales.

MATERIAL Y MÉTODOS

La turbera analizada, el Tremoal do Penido Vello, se localiza en el norte de Galicia en la Serra do Xistral (Latitud: 43°32'19"N; Longitud: 7°30'45"W), a 20 km de la costa (Fig. 1), desarrollándose sobre una cima de roca granítica a 793 m s.n.m. Se

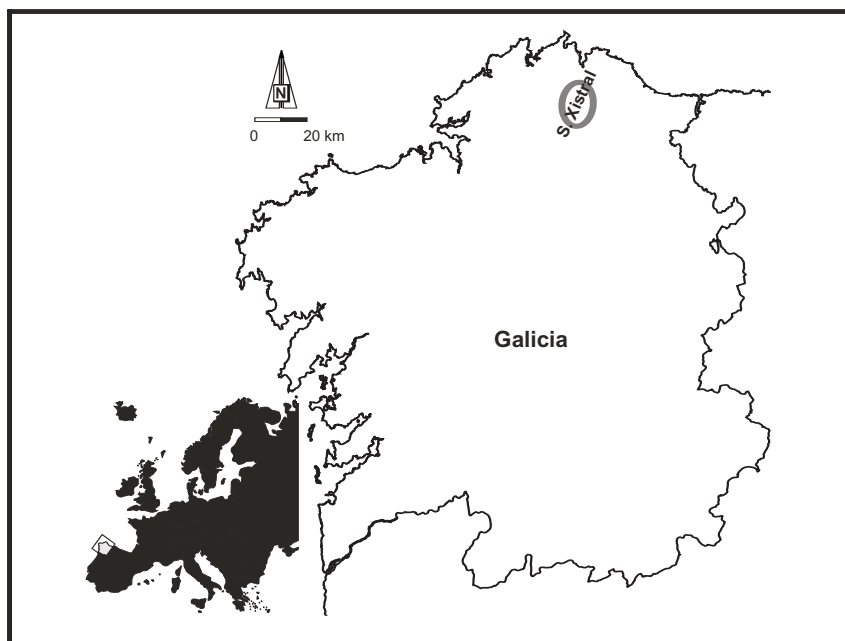


FIGURA 1. Localización del área de estudio.

trata de un área con cumbres que superan escasamente los mil metros, ambientes muy húmedos y frescos, baja estacionalidad pluviométrica, precipitación anual acumulada de 1.590 mm y temperatura media anual de $8,8^{\circ}\text{C}$ (Martínez-Cortizas y Pérez Alberti, 2000).

La vegetación actual dominante está constituida principalmente por musgos del género *Sphagnum*, gramíneas como *Festuca rubra* y matorral de *Ericaceae* (Fraga Vila et al., 2001). Los integrantes mayoritarios identificados en la turba derivan de vegetación de *Sphagna* y *Cyperaceae*.

Para llevar a cabo esta investigación se tomaron muestras de un perfil de un suelo clasificado por Martínez-Cortizas et al. (2000) como Histosol fíbrico (FAO-UNESCO, 1990) o Dysic Typic Haplofibrists (Soil Survey Staff, 1999). La toma de muestras se hizo respetando la coherencia macromorfológica de los cuatro horizontes diferenciados y

dentro de cada uno de ellos en función de su potencia. Así, el horizonte H1 se subdividió en dos (de 0 a 10 cm y de 10 a 24 cm), y el horizonte H2 en tres (de 24 a 70 cm, de 70 a 130 cm y de 130 a 175 cm). La datación ^{14}C de la muestra recogida a 245 cm indica una edad de 4.070 ± 50 años B.P. (GrN-22290) (Martínez Cortizas et al., 1997).

Se determinó el contenido de C, N y S totales sobre muestra seca y finamente molienda. El contenido de C y N total se obtuvo por combustión en un autoanalizador Leco CHN-1000 y el S total en un autoanalizador Leco SC-144DR. La densidad del suelo se calculó según Lynn et al. (1974), y la densidad de partícula se determinó utilizando un picnómetro autoanalizador Accupyc 1330 V1.04. La porosidad total se expresa en porcentaje de muestra total y el porcentaje de cenizas se determinó por incineración en mufla a 450°C durante tres horas (Lynn et al., 1974).

Para estimar el grado de evolución de la materia orgánica se emplearon distintas metodologías clásicas como la relación C/N, el índice de pirofosfato de sodio (IP; Lynn et al., 1974) o el método de von Post (VP; von Post, 1937; Soil Survey Staff, 1990). También se midieron los valores de pH en CaCl_2 0,015 M siguiendo el método propuesto por Lynn et al. (1974) y utilizado en la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1990) para identificar las clases de reacción en los Histosoles. Para extraer los cationes básicos de intercambio (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) así como los cationes acídicos (Fe^{+2} , Mn^{+2}) se empleó el método de NH_4Cl 1M propuesto por Peech et al., (1947). Esta determinación se acompañó con la extracción de Al^{+3} y H^+ en una disolución de KCl 1M (Lin y Coleman, 1967).

Los espectros de resonancia magnética nuclear del ^{13}C en estado sólido se obtuvieron en el NMR Centre de la Universidad de Wageningen siguiendo el procedimiento descrito por van Lagen y de Jager (2000). Las determinaciones fueron efectuadas con un espectrómetro Bruker AMX 300 en una frecuencia ^1H de 300 MHz, sobre cápsulas de doble capa de zirconio de 7 mm de diámetro y tapas Kel F. Las muestras se mantuvieron girando a 5 kHz. Las condiciones Hartmann-Hahn fueron establecidas empleando glicina como estándar de control. La polarización cruzada se obtuvo usando intervalos de tiempos de contacto de 0,1 a 7 ms. Durante la adquisición, los protones fueron desacoplados, y fue utilizado un tiempo de reciclado de 1 s para obtener un espectro completamente relajado (“*fully relaxed spectra*”). El número de barridos fue de entre 500 y 4.000, y en la transformación de Fourier se aplicó una función exponencial constituida por una línea base de 50 Hz. Cada medición se inicia con al menos 2.500 barridos “ficticios” (“*dummy scans*”) que no se utilizan para la cuantificación final de la distribución de C. Luego

comienza la prueba “real” con 4 a 6 tiempos de contacto a partir de 2 ms. Fründ y Lüdemann (1989) han indicado que, bajo condiciones experimentales, la señal del área relativa de los espectros de resonancia está cuantitativamente relacionada con la concentración de C. Sin embargo, esta correlación es más difícil de establecer cuando la relación señal – ruido se hace más baja en las áreas y picos de menor tamaño, lo que exigirá en el futuro una mejora en los cálculos de deconvoluciones.

Los espectros de resonancia fueron subdivididos e integrados, apoyándonos en los resultados de Preston et al. (1989) y Beyer et al. (1997) y en la buena definición de los picos obtenidos, en los siguientes rangos para las especies de C de la MOS: 0-46 ppm (alifáticos, **AL**); 46-60 ppm (metoxilos, **ME**); 60-95 ppm (hidroxilos, **HI**); 95-110 ppm (acetales, **AC**); 110-140 ppm (aromáticos, **AR**); 140-160 (fenoles, **FE**); 160-250 (carboxilos, **CA**).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades físico-químicas del histosol.

A modo de contextualización, describimos someramente las características físico-químicas generales del suelo (Tabla 1), puesto que la discusión en detalle aparece reflejada en trabajos anteriores (Martínez-Cortizas et al., 1997; Pontevedra-Pombal et al., 2001).

La densidad del suelo y de partícula oscilan entre 0,11-0,21 y 1,42-1,46 Mg m^{-3} respectivamente, si bien en las muestras superficiales son ligeramente mayores (0,24 y 1,52 Mg m^{-3}) y se asocian a posibles procesos de edafización y compactación (*moulding*) propios de los horizontes superficiales, y a un incremento del contenido en cenizas (1,9-5,9%) de ciertas muestras, causado por la incorporación de arenas muy finas. La porosidad total es muy alta, propia de materiales fibricos, oscilando entre un 85 y un 92%. En

TABLA 1. Valores para algunas propiedades físicas y químicas de la turbera del Tremoal do Penido Vello (PVO). pH en CaCl_2 ; CIC_e : capacidad de intercambio catiónico efectiva en $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$; Ds: densidad del suelo y Dp: densidad de partícula en Mg m^{-3} ; Po: porosidad total (%); Cez: cenizas (%); carbono (C), nitrógeno (N) y azufre total (S) en porcentaje; C:N: relaciones carbono/nitrógeno; IP: índice de pirofosfato; VP: escala de Von Post.

Horizonte	Profundidad	pH $_{\text{CaCl}_2}$	CIC_e	Ds	Dp	Po	Cez
H1	0-24	2.69	16,1	0.214	1.448	85.2	5.9
H2	24-175	2.84	10,8	0.122	1.431	91.5	2.1
H3	175-230	3.06	10,9	0.110	1.425	92.3	1.9
H4	230-245	3.20	10,2	0.146	1.461	90.0	4.6
Horizonte	C	N	S	C:N	IP	VP	
H1	45.1	1.90	0.716	25.0	5	H3-H4	
H2	51.3	1.47	0.656	36.6	5	H4	
H3	55.1	1.32	0.634	42.0	4	H5	
H4	56.3	1.62	0.670	35.3	4	H6-H7	

ningún caso, se han detectado cantidades relevantes de materiales paramagnéticos que pudieran afectar a la definición de los espectros de resonancia. El C total alcanza valores muy elevados (45-56 %), con un incremento en profundidad asociado a los procesos de descomposición, como ya han destacado en turberas de otras áreas geográficas Beyer et al. (1997). El grado de descomposición de la materia orgánica, atendiendo a los índices clásicos, es escaso o moderado, si bien se pueden distinguir materiales fibrícos (Oi) en los primeros 170 cm y hémicos (Oe) a partir de aquí, con un IP de 5 a 4, y valores en la escala de VP de H3 a H4 y de H5 a H7 respectivamente. La reacción del suelo en agua es ácida (pH 4,60-3,58), pero la reacción potencial valorada en extractos de cloruro cálcico es muy ácida (pH 3,20-2,69). La capacidad de intercambio catiónico efectiva oscila entre moderada y baja (16,1-10,2 $\text{cmol}_{c(+)} \text{kg}^{-1}$), y el complejo de intercambio catiónico está dominado por cationes básicos, principalmente Mg. Las propiedades físico-

químicas descritas para PVO son similares a las señaladas para las turberas ombrotroficas del norte de Europa (Wojtun, 1994), diferenciándose claramente de las turberas minerotroficas de las montañas de Galicia (Pontevedra-Pombal et al., 1996; Martínez-Cortizas et al., 2000).

Composición de la turba: análisis de los espectros de CPMAS ^{13}C -NMR.

La mayoría de los espectros de CPMAS ^{13}C -NMR de las muestras analizadas (Fig. 2) presentaron picos de resonancia nítidos en torno a 32–33 ppm de distancia química asignables a carbonos alifáticos (unidades alquil- CH_2) incluyendo ácidos grasos de cadena larga (Preston et al. 1994), ceras y resinas. Se observa un desdoblamiento del espectro a 55 ppm causado por carbonos metoxílicos y una amplia banda asociada a estructuras de carbohidratos (regiones hidroxílicas y acetálicas) con un pico a 74 ppm (unidades de piranosas y furanosas desde celulosas, manosas, galactosas, arabinosas o

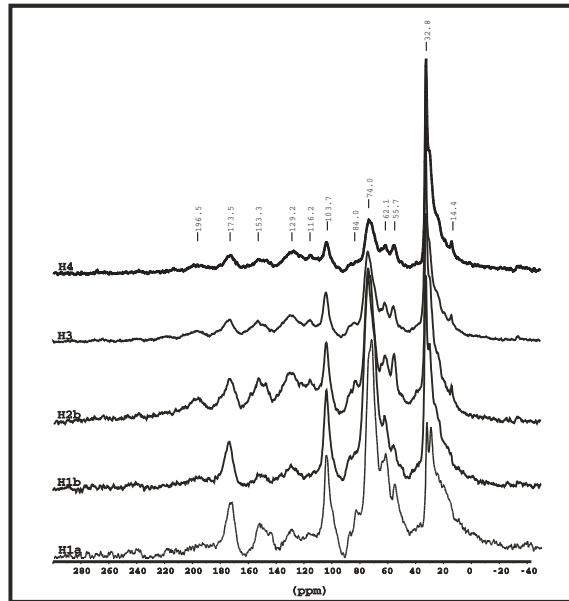


FIGURA 2. Algunos espectros de ^{13}C CPMAS NMR de los subhorizontes del Histosol Fábriico del Tremoal de Penido Vello, mostrando las distancias químicas y los picos de resonancia de las distintas regiones bioquímicas (a, b, c hacen referencia a los subhorizontes).

xilanasas) y otro pico a 104 ppm (carbonos anoméricos de unidades de glucosa) que marca la aportación de los grupos acetal (C-1). Los componentes aromáticos “sensu stricto” tienen un pico próximo a 130 ppm mientras que los grupos fenólicos (aromáticos O y N sustituidos) lo tienen a 153 ppm. La región carboxílica desarrolla una banda ancha (amidas, ésteres, COO^- , COOH) con un pico máximo a 173 ppm y, finalmente un pico ancho y débil a 196 ppm propio de carbonos quetónicos (Preston et al., 1987) o de manera más general con grupos carbonílicos (Freitas et al., 1999).

Si bien, como mencionan Preston et al. (1987) es infrecuente la buena definición de los carbonos CH_2 de los carbohidratos (C-6) en la turba, en nuestros espectros ha sido posible definirlo en todos los casos en torno a 62 ppm, correspondiendo según Nordén et al.

(1992) a grupos hidroximetileno de piranosas. De la misma manera, existe un pequeño pico entre 14 y 15 ppm, que Kolodziejewski et al. (1982) atribuyen a la resonancia de carbonos metilo de las sustituciones acetilo de algunas hemicelulosas. Otro pico u hombro de resonancia poco frecuente que ha sido detectado se sitúa a 84 ppm y corresponde a carbonos hidratados del C-4, es decir unidades monoméricas y poliméricas de hemicelulosa y celulosa amorfa (Nordén et al., 1992)

Aunque la interpretación de los espectros de resonancia en términos cuantitativos ha de realizarse con prudencia, investigaciones realizadas por Pfeffer et al. (1984) o van Lagen y de Jager (2000) concluyen que estos espectros reflejan con elevada resolución la proporción de los distintos tipos de carbonos que componen la MO si ésta carece de altos contenidos de materiales paramagnéticos y se ajustan bien los tiempos de contacto.

En el conjunto del suelo la variación de la evolución de los carbonos ME, AC, CA y FE fue poco destacable en comparación con los carbonos aromáticos y especialmente con los alifáticos e hidroxílicos. La composición media de los espectros de resonancia

magnética del perfil (Fig. 3) está dominada por los constituyentes alifáticos (31%) e hidroxílicos (28%), con cantidades decrecientes de aromáticos (11%), acetálicos (9%), carboxílicos (9%), fenólicos (6%) y metóxicos (6%).

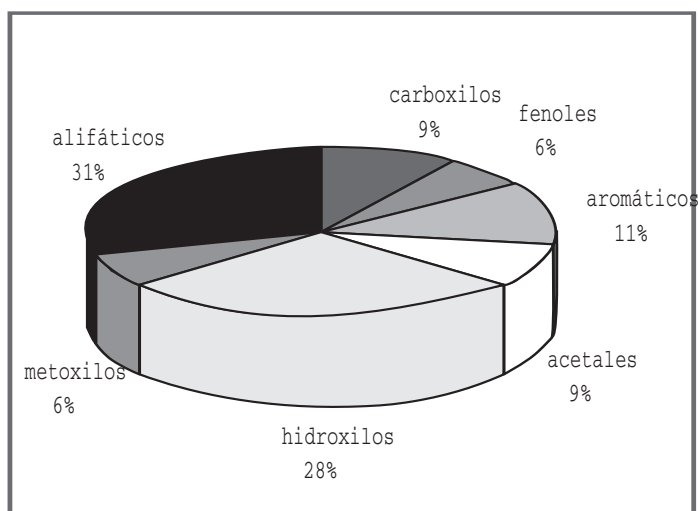


FIGURA 3. Proporciones medias de las regiones bioquímicas identificadas por ¹³C CPMAS NMR en la turba del Tremoal de Penido Vello.

Sin embargo, cuando se establecen los contenidos medios para los siete subhorizontes definidos en el histosol (Tabla 2, Fig. 4), se aprecian varias tendencias en las relaciones de

dominancia del tipo: HI>AL>AC>CA>AR>ME>FE en el horizonte H1; HI-AL>AR>CA>AC>ME, FE en H2 con un ligero dominio de carbono alifático sobre el hidroxílico

TABLA 2. Composición en porcentaje de grupos funcionales de ¹³C-NMR de la materia orgánica de los horizontes y subhorizontes del histosol fábriico en el Tremoal do Penido Vello. (Horz., horizonte; Prof., profundidad en centímetros. Grupos funcionales en %).

Horz.	Prof.	Alifáticos	Metoxilos	Carbohidratos			Aromáticos	Fenoles	Carboxilos
				Hidroxilos	Acetal	Total			
H1	0-10	26,16	6,16	35,81	9,99	45,80	8,37	4,64	8,87
	10-24	29,11	5,87	34,26	9,50	43,76	8,15	4,50	8,61
H2	24-70	27,80	6,52	29,28	8,57	37,85	11,76	6,19	9,88
	70-130	29,21	6,63	26,82	8,40	35,21	12,48	6,73	9,73
	130-175	30,14	6,56	27,14	8,67	35,81	12,24	6,44	8,81
H3	175-230	33,18	6,45	23,50	8,10	31,60	12,88	6,59	9,30
H4	230-245	37,42	5,94	20,76	7,09	27,85	13,44	6,44	8,91

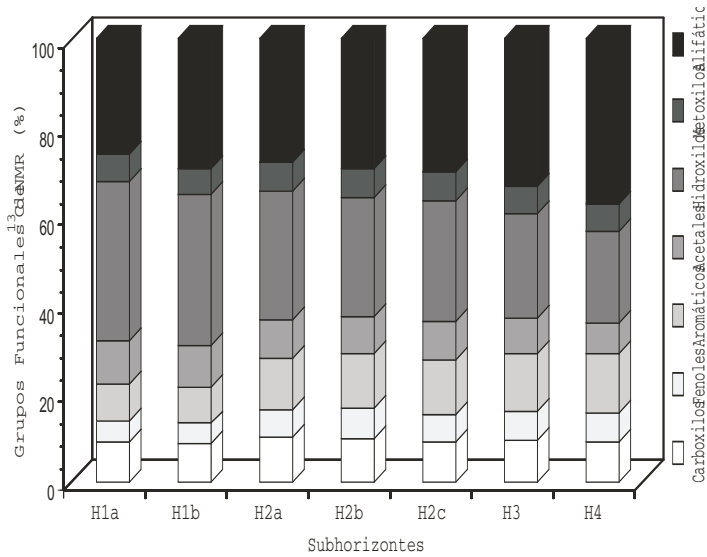


FIGURA 4. Proporciones medias de las regiones bioquímicas identificadas por ^{13}C CPMAS NMR en los subhorizontes determinados en el Histosol Fibrico del Tremoal de Penido Vello (a, b, c hacen referencia a los subhorizontes).

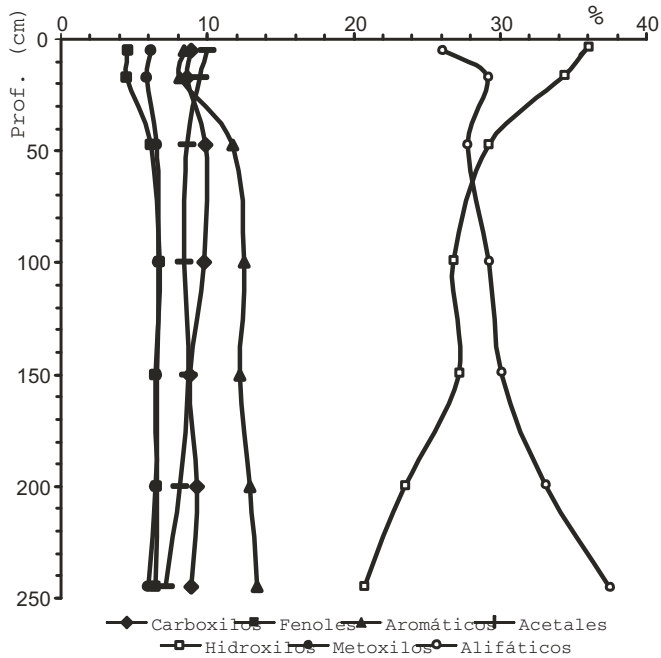


FIGURA 5. Variación de las tendencias en profundidad (edad) de los grupos funcionales del carbono orgánico ^{13}C CPMAS NMR en la turba del Tremoal de Penido Vello.

en el subhorizonte más profundo y AL>HI>AR>CA>AC>FE>ME en H3 y H4.

Respecto a la tendencia de los grupos funcionales en el perfil, se observa que desde el horizonte H1 superficial hasta el H4 profundo hay un enriquecimiento relativo del carbono alifático (Fig. 5), también constatado para histosoles de la zona templada por Wachendorf et al. (1996), un detrimento de los componentes hidroxílicos derivado de la transformación de los carbohidratos y un ligero aumento del carbono aromático y fenólico en los centímetros superficiales del perfil. Los grupos carboxílicos y metoxílicos apenas muestran cambios reseñables dentro de la evolución de la turba.

Transformación de la turba.

Los resultados tienen ciertas coincidencias y diferencias con lo observado en otros suelos orgánicos. Así, Hammond et al. (1985) en turberas canadienses, Fox et al. (1994) para Histic Folisols del norte de Canadá y Beyer et al. (1995) en histosoles antárticos, indican un aumento de los grupos alifáticos y un descenso de los hidroxílicos con la profundidad. Sin embargo, en nuestros suelos no observamos un enriquecimiento de materiales carboxílicos. Los contenidos de carbono alifático en los horizontes superficiales (28%) están más próximos a los de histosoles antárticos (Beyer et al., 1995) que a los indicados por Wachendorf et al. (1996) en histosoles de zonas climáticas templadas (<20%).

En este sentido, los Humic Mesisol estudiados por Preston et al. (1987) en Canadá, presentan en los horizontes superficiales mayor proporción de carbohidratos (cercano al 60%) mientras que el Tremoal do Penido Vello no supera el 45%, siendo similar el contenido en profundidad, con valores del 27-30%. Este hecho puede deberse a que las actuales condiciones climáticas de Canadá permiten la conservación superficial de los carbohidratos durante más tiempo que en

Galicia, pero la edad (profundidad) fuerza el sistema biodegradativo hacia un punto convergente.

La tendencia de incremento de la aromaticidad en la parte superficial de la turba concuerda con los resultados de Preston et al. (1987), y con el aumento de residuos aromáticos recalcitrantes determinado por Brown et al. (1989) en turberas ombrotróficas. Algunos autores explican este hecho, frecuente en muchas turberas, como el efecto de compuestos derivados de aminoácidos aromáticos tipo histidina o tipo tirosina (Breitmaier y Voelter, 1990), si bien también podría derivarse de su síntesis a partir de estructuras ketónicas (Ziechmann, 1980), o de la producción microbiana.

Por lo tanto, la característica más obvia que refleja los datos de resonancia de este histosol, es que los carbohidratos (74 y 104 ppm) son inicialmente mayoritarios en la composición de la MO, pero su dinámica durante la evolución de ésta es a descender, como revela la variación en profundidad de los C-hidroxil y C-acetal, asociado casi sincrónicamente a la acumulación y preservación selectiva de materiales alifáticos recalcitrantes (32 ppm), propuesto ya para suelos orgánicos árticos y antárticos por Schnitzer et al. (1990) y Beyer et al. (1995).

En sintonía con nuestros resultados, Amelung et al. (1997) comprobaron que junto con el descenso de los polisacáridos existe un ascenso del contenido en alifáticos causado por la preservación selectiva dependiente de la temperatura de ciertos restos vegetales, además de una mayor incorporación de sustancias desde vegetación adaptada a climas cálidos. Estos resultados retoman las propuestas de Karunen y Ekman (1982) que observaron que con la edad de la turba se producía un incremento de lípidos polimerizados constituyentes de la suberina y cutina de las plantas, más resistentes a la descomposición.

CONCLUSIONES

La turba está compuesta por varias fracciones orgánicas, donde los carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) son rápidamente metabolizados durante el período inicial de transformación. Este proceso junto con la anaerobiosis provocará la producción y concentración de complejos alifáticos y aromáticos recalcitrantes. Sobre este proceso autigénico se imprime el efecto de las condiciones ambientales internas y externas.

Ahora bien, como han demostrado Martínez-Cortizas et al. (1999) esta turbera, ha pervivido (4.000 B.P.) a lo largo de eventos climáticos suficientemente intensos y diferenciados como para haber sufrido modificaciones significativas en las comunidades vegetales y cambios más o menos acentuados en las tasas de productividad y descomposición de la materia orgánica. Esto ha de provocar necesariamente el acoplamiento de la composición y de las transformaciones de la MOS a la evolución de las condiciones ambientales.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por The European Community activity Large-Scale Facility Wageningen NMR Centre (ERBFMGECT950066) a través del proyecto *Comparison of NMR and pyrolysis-GC/MS data of peat samples – relation to climate*.

REFERENCIAS:

Almendros, G., Polo, A., Vizcayno, C. (1982): Application of thermal analysis to the study of several spanish peats. *J. Thermal Analysis* 24, 175-182.

Amelung, W., Flach, K. W., Zech, W. (1997): Climatic effects on soil organic matter composition in the Great Plains. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61, 115-123.

Bergner, K., Bohlin, E., Albano, Å. (1990): Vad innehåller torv?. *A compilation of*

botanical physical and chemical data of peat. Center for Peat Research. Technical Report. Umeå, Suecia.

Beyer, L., Blume, H. P., Sorge, C., Schulten, H. R., Erlenkeuser, H., Schneider, D. (1997): Humus composition and transformations in a pergelic cryohemist of coastal antarctica. *Arctic and Alpine Research* 29, 358-365.

Beyer, L., Sorge, C., Blume, H. P., Schulten, H. R. (1995): Soil organic matter composition and transformation in gelic histosols of coastal continental antarctica. *Soil Biol. Biochem.* 27, 1279-1288.

Breitmaier, E. y Voelter, W. (1990): *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Verlag-Chemie, Weinheim. Germany. 515 p.

Brown, A., Mathur, S. P., Kushner, D. J. (1989): An ombrotrophic bog as a methane reservoir. *Global Biogeochemical Cycles* 3, 205-213.

Carballas, M., Carballas, T., Cabaneiro, A., Villar, M. C., Leirós, M. C., Guitián-Ojea, F. (1983): Suelos AC sobre granitos de Galicia (NO de España) con especial referencia al ranker atlántico. III. Fracción orgánica. *Anal. Edafol. y Agrobiol.* 42, 1781-1814.

Castillo, F. (2001): El clima de las áreas de turbera de Galicia. In: Turberas de Montaña de Galicia, A. Martínez Cortizas, E. García-Rodeja Gayoso, (eds.), Colección Técnica de Medio Ambiente, Xunta de Galicia, Compostela, Galicia. 65-78.

Ekman, E. (1981): Fractionation and characterization of extracts of peats and peat-forming plants. Technical Research Centre of Finland, Publ. 2, Espoo, Finland, 28 p.

FAO-UNESCO. (1990): *Soil Map of the World. Revised legend*. FAO, Rome.

Fox, C. A., Preston, C. M., Fyfe, C. A. (1994): Micromorphological and ¹³C NMR characterization of a Humic, Lignic, and Histic Folisol from British Columbia. *Can. J. Soil Sci.* 74, 1-15.

- Fraga Vila, I., Sahuquillo Balbuena, E. García Tasende, M. (2001): Vegetación característica de las turberas de Galicia. In: Turberas de Montaña de Galicia, A. Martínez Cortizas, E. García-Rodeja Gayoso, (eds), Colección Técnica de Medio Ambiente, Xunta de Galicia, Compostela, Galicia. 79-97.
- Freitas, J. C. C., Bonagamba, T. J., Emmerich, F. G. (1999): ¹³C high-resolution solid-state NMR study of peat carbonization. *Energy y Fuels* 13, 53-59.
- Fründ, R. y Lüdemann, H. D. (1989): The quantitative analysis of solution and CPMAS ¹³C-NMR spectra of humic materials. *The Science of the Total Environment* 81/82, 157-168.
- González-Prieto, S. J., Cabaneiro, A., Castro, A., Villar, M. C., Martín, A., Carballas, T. (1999): Obtainment of a carbon-13, nitrogen-15-labelled burnt soil. *Biol. Fertil. Soils* 29, 434-436.
- Göttlich, KH., Richard, K-H., Kuntze, H., Eggelsmann, R., Günther, J., Eichelsdorfer, D., Briemle, G. (1993): In: Mires: process, exploitation and conservation. A.L. Heathwaite y Kh. Göttlich, (eds.), John Wiley y Sons Ltd., Chichester, England, 325-415.
- Hammond, T. E., Cory, D. G., Ritchey, W. M., Morita, H. (1985): High resolution solid state ¹³C n.m.r. of canadian peats. *Fuel* 64, 1687-1695.
- Karunen, P. y Ekman, R. (1982): Age-dependent content of polymerized lipids in Sphagnum fuscum mosses. *Physiologia Plantarum* 54, 162-166.
- Kolodziejski, W., Frye, J. S., Maciel, G. E. (1982): Carbon-13 nuclear magnetic spectrometry with cross polarization and magic-angle spinning for analysis of lodgepole pine wood. *Anal. Chem.* 54, 1419-1424.
- Lin, C. y Coleman, N. T. (1967): The measurement of exchangeable aluminium in soils and clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 24, 444-446.
- Luomala, E. y Ketola, M. (1984): Vertical distribution of peat sterols in a field of a productive peatland in western Finland. *Proc. 7th Inter. Peat Congr.* 4, 307-316. Dublin, Eire.
- Lynn, W. C., Mckinzie, W. E., Grossman, R. B. (1974): Field laboratory tests for characterization of Histosols. In: Histosols: their characteristics, classification, and use, A. R. Aandahl, S. W. Buol, D. E. Hill, H. H. Bailey (eds.), Soil Sci. Soc. Am., Inc, Madison, Wisconsin, 11-20.
- Macías, F., Calvo, R., Arce, F., Bulnes, C., López, R. (2001): Los suelos como sumidero de carbono: materia orgánica de los suelos de Galicia. In: Resúmenes del 22º Reunión Nacional de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo, Santiago de Compostela, Galicia, 118-121.
- Martínez Cortizas, A. y Pérez Alberti, A. (2000): *Atlas Climático de Galicia*. Consellería de Medio Ambiente, Xunta de Galicia. 210 p.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., García-Rodeja, E., Nóvoa-Muñoz, J. C., Shotyk, W. (1999): Mercury in a Spanish peat bog: archive of climate change and atmospheric metal deposition. *Science* 284, 939-942.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., Nóvoa-Muñoz, J. C., García-Rodeja, E. (1997): Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (Northwestern Spain). *Water Air and Soil Pollution* 100, 387-403.
- Martínez Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., Nóvoa-Muñoz, J. C., García-Rodeja, E. (2000): Turberas de montaña del Noroeste de la Península Ibérica. *Edafología* 7, 1-29.
- Nordén, B., Bohlin, E., Nilsson, M., Albano, Å., Röckner, C. (1992): Characterization of particle size fractions of peat. An integrated biological, chemical, and spec-

- troscopic approach. *Soil Science* 153, 382-396.
- Peech, M., Alexander, L. T., Dean, L., Reed, J. F. (1947): *Methods of soil analysis for soil fertility investigations*. U.S. Dep. Agric. Cir., 757, 25 p.
- Pfeffer, P. E., Gerasimowicz, W. V., Piotrowski, E. G. (1984): Effect of paramagnetic iron on quantitation in carbon-13 cross polarization magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectrometry of heterogeneous environmental matrices. *Anal. Chem.* 56, 734-741.
- Pontevedra Pombal, X., Martínez Cortizas, A., García-Rodeja, E. (1996): Caracterización físico-química de suelos orgánicos en la Serra dos Ancares (NW de la Península Ibérica): origen y evolución. In: Avances en la Reconstrucción Paleambiental de las Áreas de Montaña Lucenses, A. Pérez Alberti y A. Martínez Cortizas (eds), Diputación Provincial de Lugo. Galicia, 91-119.
- Pontevedra Pombal, X., Nóvoa-Muñoz, J. C., García-Rodeja, E., Martínez Cortizas, A. (2001): Composición y propiedades de las turberas de Galicia. In: Turberas de Montaña de Galicia, A. Martínez Cortizas y E. García-Rodeja Gayoso (eds), Colección Técnica de Medio Ambiente, Xunta de Galicia, Santiago de Compostela, Galicia, 129-139.
- Preston, C. M., Axelson, D. E., Lévesque, M., Mathur, S. P., Diné, H., Dudley, R. L. (1989): Carbon-13 NMR and chemical characterization of particle-size separates of peats differing in degree of decomposition. *Org. Geochem.* 14, 393-403.
- Preston, C. M., Shipitalo, S. E., Dudley, R. L., Fyfe, C. A., Mathur, S. P., Levesque. (1987): Comparison of ¹³C CPMAS NMR and chemical techniques for measuring the degree of decomposition in virgin and cultivated peat profiles. *Can. J. Soil Sci.* 67, 187-198.
- Preston, C. M., Hempfling, R., Schulten, H. R., Schnitzer, M., Trofymow, J. A., Axelson, D. E. (1994): Characterization of organic matter in a forest soil of coastal British Columbia by NMR and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Plant y Soil* 158, 69-82.
- Schnitzer, M., Tarnocai, C., Schuppli, P., Schulten, H. R. (1990): Nature of the organic matter in tertiary paleosols in the canadian arctic. *Soil Science* 149, 257-267.
- Soil Survey Staff. (1990): *Keys to Soil Taxonomy*, 4^a ed. SMSS Technical Monograph n° 6, Virginia.
- Soil Survey Staff. (1999). Soil taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. Soil Survey Staff, National Resources Conservation Services U. S. Dept. Agriculture, Agriculture Handbook, n° 436. Washington, U.S.A.
- Tsutsuki, K. y Kondo, R. (1995): Lignin-derived phenolic compounds in different types of peat profiles in Hokkaido, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.* 41, 515-527.
- Van Lagen, B. y de Jager, P. A. (2000): Improvement of quantification of ¹³C CP-MAS NMR by pre-spinning in variable contact time experiments. *J. Environmental Quality* (in press).
- Von Post, L. (1937): The geographical survey of Irish bogs. *Irish Nat. J.* 6, 21-227.
- Wachendorf, C., Beyer, L., Blume, H. P. (1996): Structures and functions of peat ecosystems with different use in northern Germany. IV. Chemical composition of litter and peat of histosols. *Proc. 10th Inten. Peat Congr.* 1, 196, Bremen, Germany.
- Wershaw, R. L., Leenheer, J. A., Kennedy, K. R., Noyes, T. I. (1996): *Soil Science* 161, 667-679.
- Wieder, R. K. y Starr, S. T. (1998): Quantitative determination of organic fractions in highly organic, sphagnum

- peat soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 29, 847-857.
- Wojtun, B. (1984): Element contents of Sphagnum mosses of peat bogs of Lower Silesia. *The Bryologist* 97, 289-295.
- Yavitt, J. B., Williams, C. J., Wieder, R. K. (1997): Production of methane and carbon dioxide in peatland ecosystems across North America: Effects of temperature, aeration and organic chemistry of peat. *Geomicrobiol. J.* 14, 299-316.
- Ziechmann, W. (1980): *Huminstoffe*. Verlag-Chemie, Weinheim. Germany. 408 p.

