



Universidad Nacional del Comahue
Centro Regional Universitario Bariloche

**Fotodegradación de la materia orgánica disuelta de lixiviados
de suelos y agua de arroyo, en las nacientes del Río Manso
Superior (Monte Tronador, Patagonia Argentina)**



Alumna: Karen Silvana Ulloa Guaiquin
Dirección: Dra. Marcela Bastidas Navarro

Tesis para optar al grado de Licenciada en Ciencias Biológicas

Octubre de 2020

Índice

Resumen.....	i
Abstract.....	iii
Introducción	1
Objetivo 1.....	5
Hipótesis 1.....	5
Predicción 1.....	5
Objetivo 2.....	5
Hipótesis 2.....	5
Predicción 2.....	5
Materiales y métodos	6
Área de estudio y muestreo	6
Procedimientos de laboratorio.....	8
<i>Procesamiento de muestras de suelo</i>	8
<i>Preparación de lixiviados de suelo.</i>	10
<i>Procesamiento de muestras de agua de arroyo</i>	10
Experimento de degradación fotoquímica.....	11
Caracterización espectrofotométrica de la MOD	12
Concentración de carbono orgánico disuelto	13
Análisis estadísticos	13
Resultados	15
El suelo.....	15
<i>Contenido de Materia orgánica</i>	15
Los lixiviados.....	16
El arroyo.....	21
Experimento de Fotodegradación	25
<i>Los Lixiviados</i>	25
<i>Agua de arroyo</i>	27
Discusión	30
El suelo y sus lixiviados.....	30
El agua de arroyo	32
Fotodegradación de MOD de lixiviados de suelo y agua de arroyo	32
Conexión entre el suelo y el agua de arroyo	34
Implicancias	35
Conclusiones	36

Bibliografía 37

Agradecimientos 46

Resumen

El cambio climático, incluyendo cambios en la temperatura y régimen de precipitaciones, se espera que tenga severas consecuencias en los ecosistemas acuáticos. Por ejemplo, sucesos erosivos catastróficos causados por eventos meteorológicos extremos pueden generar ingresos masivos de materia orgánica disuelta (MOD) y particulada a los ambientes. Asimismo, dichos eventos pueden generar claros en determinadas áreas de los cuerpos de agua que habitualmente están cubiertas por bosque nativo y no están expuestas a la radiación solar directa. Los arroyos de cabecera son ambientes particularmente interesantes para el estudio de la interacción ecosistema terrestre-acuático, ya que al recibir agua de escorrentía de las laderas circundantes integran la heterogeneidad de los suelos e interconectan el paisaje terrestre con la red fluvial. Las nacientes del Rio Manso Superior (Monte Tronador, Patagonia Argentina), es un área sometida a fuerte erosión fluvial del suelo debido a diferentes procesos, a pequeña (erosión por crecida del arroyo Blanco Superior, BS) y a gran escala (GLOF, *glacial lake outburst flood*, inundación por estallido de lago glacial) espacio-temporal. El objetivo principal de esta tesina fue analizar la calidad de la MOD de lixiviados de suelos y de muestras de agua de arroyo, en tramos de suelo desnudo (debido a eventos erosivos) y en tramos cubiertos con bosque nativo. Asimismo, se analizaron las variaciones en las características ópticas de la MOD de lixiviados de suelo y de agua de arroyo causadas por la fotodegradación. Para ello, se tomaron muestras de agua y de suelo en cuatro tramos de arroyo: dos con presencia de bosque (Bosque GLOF y Bosque BS) y dos con suelo desnudo (Desnudo GLOF y Desnudo BS). Se analizó el contenido de materia orgánica en las muestras de suelo (%), como también las diferentes características ópticas de la MOD de lixiviados de dichas muestras y del agua de arroyo. Se realizaron experimentos de fotodegradación en laboratorio irradiando con luz artificial y se compararon las características ópticas de la MOD antes y después de la irradiación. Las variables analizadas fueron color (a_{440}), aromaticidad (SUVA), lignina ($a_{350}/[\text{COD}]$), y tamaño molecular ($S_{275-295}$, S_R). Los suelos de bosque (Bosque GLOF y Bosque BS) presentaron aproximadamente cuatro veces más porcentaje de materia orgánica que los suelos afectados por eventos erosivos (Desnudo GLOF y Desnudo BS). La MOD de los lixiviados de suelos desnudos mostró aproximadamente el doble de aromaticidad y nueve veces más lignina que los lixiviados de suelos de bosque, sugiriendo un rápido agotamiento de las moléculas lábiles de MOD. Los lixiviados de suelo de bosque mostraron aproximadamente el doble de los valores de $S_{275-295}$, indicando mayor presencia de MOD de bajo tamaño molecular. En cuanto al agua de arroyo, el tramo más bajo en la red fluvial (Bosque GLOF) presentó

mayor color, aromaticidad y contenido de lignina, sugiriendo la integración de las características de la cuenca y la acumulación de compuestos. Los experimentos de fotodegradación mostraron que el porcentaje de cambio en el tamaño molecular promedio (S_R) en lixiviados de suelos de bosque fue cuatro veces mayor que en lixiviados de suelo desnudo, sugiriendo una mayor fotoreactividad. Finalmente, las características ópticas de la MOD en los diferentes tramos del arroyo, no se relacionaron con las características de la MOD lixiviada del suelo circundante (bosque nativo o suelo desnudo), sugiriendo la importancia de procesos de transformación previos a ingresar a los sistemas acuáticos. En un escenario de cambio climático, la MOD alóctona (terrestre) que ingresa a los sistemas acuáticos podría verse fuertemente afectada en su concentración, calidad y biodisponibilidad.

Abstract

Climate change, including changes in temperature and precipitation regimes, is expected to have severe consequences on aquatic ecosystems. For example, catastrophic erosive events caused by extreme weather events can generate a massive inputs of dissolved organic matter (MOD) and particulate matter into environments. Likewise, these events can generate gaps in certain areas of the water bodies that are usually covered by native forest and are not exposed to direct solar radiation. Headwaters are particularly interesting environments for the study of the interaction between terrestrial and aquatic ecosystems, since upon receiving runoff water from the surrounding slopes, they integrate the heterogeneity of the soils and interconnect the terrestrial landscape with the river network. The headwaters of the Upper Manso River (Monte Tronador, Patagonia Argentina), is an area with strong fluvial soil erosion due to different processes, small (erosion due to flooding of the stream Upper Blanco, BS) and large scale (glacial lake outburst flood, GLOF) space-time. The main objective of this study was to analyze the quality of DOM in soil leachate and stream water samples, in reaches of bare soil (affected by erosive events) and in reaches covered with native forest. Also, analyze the variations in the optical characteristics of the DOM of soil leachates and stream water caused by photodegradation. For this purpose, water and soil samples were taken in four stream sections: two with the presence of forest (Bosque GLOF and Bosque BS) and two with bare soil (Desnudo GLOF and Desnudo BS). I analyzed organic matter content in the soil samples (%), and optical characteristics of DOM from soil leachates samples and from stream water. Photodegradation experiments were carried out in the laboratory irradiating with artificial light and the optical characteristics of MOD were compared before and after irradiation. The variables analyzed were color (a_{440}), aromaticity (SUVA), lignin content ($a_{350}/[\text{DOC}]$), and molecular size ($S_{275-295}$, S_R). Forest soils (Bosque GLOF and Bosque BS) presented on average six times more organic matter than soils affected by erosive events (Desnudo GLOF and Desnudo BS). The DOM of the leachates from bare soils showed on average twice the aromaticity and nine times more lignin than the leachates from forest soils, suggesting a rapid depletion of the labile DOM molecules. The forest soil leachates showed on average twice the values of $S_{275-295}$, indicating a greater presence of low molecular size DOM. Regarding stream water, the lowest section in the river network (Bosque GLOF) presented greater color, aromaticity and lignin content, suggesting the integration of basin characteristics and compounds accumulation. Photodegradation experiments show that the percentage change in mean molecular size (S_R) in leachates from forest soils was four times greater than in leachates

from bare soil, suggesting a higher photoreactivity. Finally, the optical characteristics of the DOM in the different stream reaches were not related to the characteristics of the DOM leached from the surrounding soil (native forest or bare soil), suggesting the importance of transformation processes prior to entering aquatic systems. In a climate change scenario, the allochthonous (terrestrial) DOM entering aquatic systems could be affected in its concentration, quality and bioavailability.

Introducción

Se conoce como cambio climático global al escenario que se ha desarrollado durante las últimas seis décadas como resultado del aumento de las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero (Field et al. 2014). Durante este periodo se ha experimentado una tendencia de cambios sistemáticos graduales en las condiciones climáticas promedio, incluido un aumento en la temperatura promedio global, aumento del nivel del mar, sequías e inundaciones más frecuentes, entre otras. (Stocker et al. 2013). Particularmente, en el territorio continental una de las señales más prominentes del cambio climático es el derretimiento de los glaciares (Parry et al. 2007; Sommaruga 2015; Zemp et al. 2009). Como producto de este derretimiento acelerado y continuo, se observan grandes aumentos en el caudal de los arroyos, y también la formación de lagos asociados a los glaciares, denominados lagos proglaciales (Worni et al. 2014). Dichos lagos son inestables y pueden vaciarse a través de peligrosas inundaciones causadas por la ruptura de las morenas que contienen la masa de agua (Worni et al. 2014), en un tipo de evento denominado GLOF (*glacial lake outburst flood*, GLOF, inundación por estallido de lago glacial). Estos eventos incluyen: ruptura de rocas, avalanchas de hielo, movimientos de masas desde las morenas, produciendo olas que sobrepasan el dique de contención y generando inundaciones extremas y flujos de materiales sólidos (Worni et al. 2014) que tienen efecto varios kilómetros aguas abajo. Dichos eventos climáticos catastróficos probablemente impliquen un mayor ingreso de materia orgánica a los ecosistemas acuáticos, lo cual estaría fuertemente relacionado con procesos erosivos del suelo (Chapin III et al. 2009; Huxman et al. 2004).

Durante los eventos meteorológicos, el suelo puede lixiviarse o erosionarse intensamente transfiriéndose carbono orgánico a los ecosistemas acuáticos en formas disueltas y particuladas, respectivamente (Lal 2003). Con respecto al proceso de lixiviación del suelo, se ha subrayado la importancia de las inundaciones repentinas en la exportación de carbono hacia los ecosistemas acuáticos, ya que durante estos eventos los ríos reciben soluciones superficiales enriquecidas en carbono orgánico que resultan de la lixiviación de materia orgánica recién depositada (Lloret et al. 2011). Asimismo, se ha demostrado que, durante inundaciones con niveles bajos de agua, el carbono disuelto se exporta en su mayoría en forma inorgánica, mientras que, durante las inundaciones extremas, el carbono disuelto transportado es principalmente orgánico (Lloret et al. 2013). Por otro lado, respecto al proceso de erosión del suelo, se ha observado que en este proceso se exportan preferentemente los materiales más lábiles de las capas superficiales ricas en carbono (Berhe et al. 2012). De esta manera, la

intensidad y naturaleza de los eventos erosivos que afectan al suelo, se relacionan estrechamente con la calidad de materia orgánica que se libera a los ambientes acuáticos, resultando de vital importancia la interface suelo-ecosistema acuático (Cole et al. 2007).

Los arroyos de cabecera son sistemas dinámicos que interconectan el paisaje terrestre con la red fluvial (Battin et al. 2008; Richardson & Danehy 2007). Debido a que reciben agua de escorrentía de las laderas circundantes, se han propuesto como "espejos del paisaje", integrando la heterogeneidad de la captación de los suelos, la geología y el uso de la tierra en una visión biogeoquímica combinada (Bishop et al. 2008; Wipfli et al. 2007). Comprender la dinámica de MOD en las cabeceras es particularmente importante porque en estas áreas se registra la mayor recepción de materia orgánica de origen terrestre por unidad de área (Ågren et al. 2007). Las principales fuentes de MOD en los arroyos de cabecera son primariamente de fuentes alóctonas (terrestres) (Boyer et al. 1996), tales como la hojarasca y sus lixiviados provenientes de la vegetación ribereña (Abelho 2001; Meyer et al. 1998; Villanueva et al. 2016) o los lixiviados de suelo del área circundante (Jeanneau et al. 2015). Ambos tipos de MOD (originada en tejidos vegetales y en suelo), se encuentran relacionadas ya que tanto la cantidad de hojarasca, como su composición y propiedades son factores esenciales que controlan la formación de la materia orgánica del suelo (Kögel-Knabner 2002; Scholes et al. 1997), pudiendo impactar sobre la concentración y la composición química de la MOD en los ambientes acuáticos (Gabor et al. 2015).

En los ambientes acuáticos, la fracción de la MOD que absorbe la radiación ultravioleta (RUV) y la luz visible se define como materia orgánica disuelta coloreada (MODC). La MODC juega un rol central en muchos procesos biológicos y químicos en los ecosistemas acuáticos (Tranvik 1992). En el caso de los ecosistemas de agua dulce, una gran fracción de la MODC puede originarse a partir de la lignocelulosa de tejidos de soporte vegetal y puede contener grandes cantidades de ácidos húmicos y fúlvicos. La MODC también puede ser producida por degradación de componentes del medio acuático, tales como células microbianas y algas (Carder et al. 1989; McKnight et al. 1994). El origen de la materia orgánica disuelta influirá en su espectro de absorción y en su resistencia a los procesos de degradación fotoquímica y biológica (Del Vecchio & Blough 2004), los cuales alterarán sus propiedades ópticas (Vodacek et al. 1997). La absorción de la MODC disminuye de manera casi exponencial desde el rango de radiaciones UV (RUV) hasta las longitudes de onda visibles, disminuyendo a casi cero entre 650 y 700 nm (Loiselle et al. 2009).

Durante las últimas décadas, se ha utilizado la espectrofotometría y el estudio de los espectros de absorción en las longitudes de onda visibles y UV, para investigar la dinámica espacial y temporal de la MOD en ecosistemas acuáticos. Se han descrito numerosos parámetros correspondientes a la absorción de la MOD a longitudes de onda específicas, brindando una manera simple y rápida de estimar el tamaño molecular, aromaticidad, humificación, grado de aloctonía, etc. (De Haan & De Boer 1987; Fichot & Benner 2012; Pace & Cole 2002; Weishaar et al. 2003). Asimismo, se ha encontrado que cambios en las pendientes de espectros de absorción de la MODC pueden asociarse con diferencias en composición o en las fuentes de la MODC (De Haan & De Boer 1987; Helms et al. 2008; Loiselle et al. 2009). El estudio de Helms et al. (Helms et al. 2008) se focalizó en los valores de absorbancia que cambian de manera importante frente a alteraciones de la materia orgánica disuelta coloreada, particularmente variaciones en el peso molecular; señaló que la relación entre las pendientes espectrales en los rangos 275-295 ($S_{275-295}$, nm^{-1}) y 350-400 ($S_{350-400}$, nm^{-1}), denominada S_R , se correlaciona con el tamaño molecular y puede variar de acuerdo a la fuente de MOD predominante. Asimismo, se ha señalado que la relación espectral S_R constituye una buena herramienta en el estudio de la fotodegradación de la MOD, ya que permite detectar fácilmente cambios en el tamaño molecular debido a la incidencia lumínica (Bowen et al. 2020; Helms et al. 2008).

La fotodegradación o degradación fotoquímica de la MODC, consiste en la pérdida de color del agua causada por la absorción de la radiación solar (Morris & Hargreaves 1997; Osburn et al. 2001; Zagarese et al. 2001). Las radiaciones solares [Radiación fotosintéticamente activa (PAR, *photosynthetically active radiation*) + RUV] pueden transformar MODC de alto peso molecular (p. ej. ácidos húmicos) en pequeños productos lábiles, que son luego removidos del volumen de MOD por volatilización de C gaseoso o por rápido consumo microbiano (Lindell et al. 2000; Moran & Zepp 1997). Asimismo, la radiación solar incidente puede alterar la composición química de la MOD, por ejemplo, de moléculas de bajo peso molecular, produciendo diferentes compuestos, en ocasiones más complejos (Cory et al. 2007; Gonsior et al. 2009; Ward & Cory 2016). Por lo tanto, la composición química de la MOD, su edad, origen e historia de fotodegradación previa son factores de importancia en el análisis de las variaciones fotoquímicas, tornándose difícil la identificación de patrones claros y definitivos en el estudio del efecto de las radiaciones en los ambientes. Particularmente, en los arroyos con alta transparencia, como lo son los arroyos de cabecera, la penetración de la RUV a través de la

columna de agua parece ser controlada principalmente por las características ópticas de la MODC (Frost et al. 2005).

Las nacientes del Río Manso Superior (Monte Tronador, Patagonia Argentina), constituyen un interesante escenario donde evaluar el efecto de eventos erosivos catastróficos en los suelos y en la concentración y la composición de la MOD lixiviada de los mismos. En esta área se registran, en primer lugar, eventos erosivos frecuentes en los arroyos que se forman a partir del glaciar y que transportan aguas abajo el resultado del derretimiento. Este es el caso del Arroyo Blanco Superior que suele presentar importantes y repentinos cambios en el caudal, saliendo ampliamente de su lecho y provocando inundaciones y erosión en su área circundante (Martyniuk *observación personal*). En segundo lugar, existe una extensa área aguas abajo, que sufrió las consecuencias de un GLOF ocurrido en 2009. La causa de dicho evento fue el estallido de la morena frontal que contenía el lago proglacial Ventisquero Negro (41°12'S, 71°49'O; 1000 m s.n.m.), debido a un aumento en el nivel del lago causado por fuertes precipitaciones y por el bloqueo con hielo de la salida del lago. Este evento movilizó una gran masa de escombros que arrasó gran parte del valle por donde fluyen los Arroyos Blanco, Negro y Río Manso y bosque nativo aguas abajo, dejando una amplia área de suelo desnudo (Bastidas Navarro et al. 2018). Considerando que estos eventos suelen suceder en áreas remotas, imposibilitando el estudio de sus efectos inmediatos en las áreas afectadas, resulta interesante el análisis de estos eventos en los ecosistemas acuáticos y terrestres del área mencionada, que si bien se encuentra dentro de un área protegida (Parque Nacional Nahuel Huapi), es de fácil acceso. Asimismo, considerando que esta área se encuentra sujeta a cambios de paisaje repentinos debido a cambios climáticos extremos, implicando la formación de claros en tramos determinados del arroyo, resulta interesante analizar la degradación fotoquímica de la MOD.

A continuación, se enumeran los objetivos, hipótesis y predicciones de este estudio

Objetivo 1

Comparar la calidad de la materia orgánica disuelta de lixiviados de suelos y de muestras de agua de arroyo, en tramos de suelo desnudo (debido a eventos catastróficos) y en tramos cubiertos con bosque nativo.

Hipótesis 1

La calidad de la materia orgánica lixiviada de suelos se ve afectada por la presencia o ausencia de bosque nativo. De la misma manera, la MOD de los diferentes tramos de arroyo (área circundante con suelo desnudo o suelo con bosque) se verá influenciada por la presencia de bosque nativo en el área circundante.

Predicción 1

Los lixiviados de suelo con bosque presentarán MOD con mayor color, grado de aromaticidad y proporción de ácidos húmicos que la lixiviada de suelo desnudo. El mismo patrón se observará en el agua de arroyo del tramo circundado por bosque.

Objetivo 2

Analizar las variaciones en las características ópticas de la MOD de lixiviados de suelo y agua de arroyo causadas por la irradiación lumínica (RUV+PAR) artificial.

Hipótesis 2

La exposición a RUV genera cambios en el tamaño molecular promedio de la materia orgánica tanto de los lixiviados de suelo como del agua de arroyo, variando la magnitud del efecto de acuerdo a las diferencias en la calidad de la MODC.

Predicción 2

El tamaño molecular promedio de la MOD se verá disminuido transcurrido el período de irradiación experimental (fotodegradación), observándose un efecto mayor en los lixiviados de suelo que en el agua de arroyo.

Materiales y métodos

Área de estudio y muestreo

El Monte Tronador (3475 m s.n.m.) se encuentra ubicado en la zona sur del Parque Nacional Nahuel Huapi, Patagonia Argentina, en el límite con Chile. Del lado argentino se encuentran los glaciares Manso, Castaño Overo, Alerce, Frías y el Ventisquero Negro (Ruiz et al. 2017). Desde allí, comienzan las nacientes del Río Manso Superior que luego de recorrer 15 km y recibir varios afluentes desemboca en el Lago Mascardi. Estas nacientes están rodeadas de bosque andino patagónico, dominado por árboles perennifolios de la especie *Nothofagus dombeyi*. Esta área también está sometida a la erosión fluvial del suelo, a través de diferentes procesos: la zona aguas abajo del lago proglacial Ventisquero Negro (Arroyo Negro-Río Manso), fue escenario de un GLOF en el 2009, mientras que el cauce del Arroyo Blanco que nace en el glaciar Castaño Overo (Garganta del Diablo) es frecuentemente erosionado por las crecidas repentinas y catastróficas generadas por el derretimiento del glaciar, y el aumento de precipitaciones (nieve y lluvia) (Fig. 1).

Se seleccionaron 4 lugares para el muestreo en la zona de las nacientes del Río Manso, las cuales se ubicaron a lo largo del Arroyo Blanco y del Río Manso (Fig. 1). Diferenciamos cuatro lugares de muestreo, dos con presencia de bosque y dos con suelo desnudo (Bosque y Desnudo, respectivamente), con una distancia de aproximadamente 5 km entre las nacientes y el sitio de muestreo más alejado. El par de sitios Bosque GLOF y Desnudo GLOF, ubicados agua abajo, se eligieron para analizar sitios con efecto del GLOF en el suelo (Fig. 1). Para analizar sitios con el efecto de las eventuales crecidas del Arroyo Blanco Superior (BS) ubicado aguas arriba, se eligieron los sitios Bosque BS y Desnudo BS (Fig. 1). Los sitios ubicados en el área GLOF se encontraban separados por 2 km, mientras que los sitios ubicados en Blanco Superior (BS) se encontraban separados por 1,3 km. El muestreo se llevó a cabo el día 15 de febrero de 2018. En cada sitio, se tomaron cuatro muestras de suelo, correspondientes a los primeros 5 cm de profundidad (Gabor et al. 2015). Las muestras se almacenaron en bolsas estériles y fueron transportadas al laboratorio en oscuridad en condiciones controladas de temperatura. Además, en cada uno de los cuatro sitios se tomaron tres bidones con un volumen de 5 L de agua de arroyo, en contenedores previamente lavados con HCl 0,1 M. Las muestras de agua fueron tomadas en el tramo del arroyo inmediatamente próximo a dónde fueron tomadas las muestras de suelo (Fig. 2). Dichas muestras fueron transportadas en oscuridad y en condiciones de temperatura controladas al laboratorio.

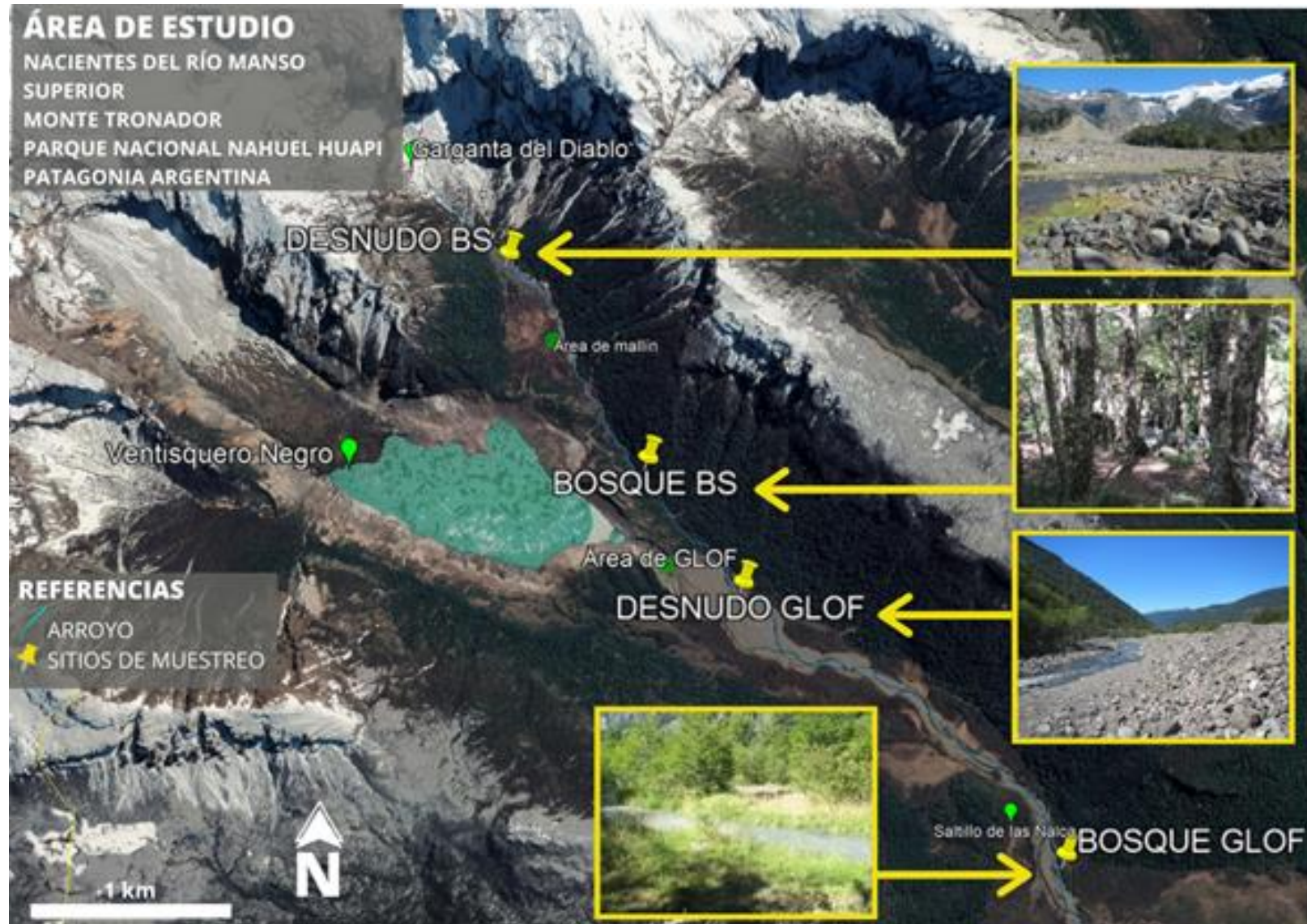


Figura 1. Mapa del área de estudio (Monte Tronador, Patagonia Argentina), con los sitios de muestreo y referencias. Sitios Desnudo BS (Blanco Superior), Bosque BS (Blanco Superior), Desnudo GLOF (*Glacial Lake Outburst Flood*), Bosque GLOF (*Glacial Lake Outburst Flood*).

Procedimientos de laboratorio

Procesamiento de muestras de suelo

Para determinar el contenido de agua de cada muestra de suelo, se colocaron las muestras en cuencos de aluminio en estufa a 60 °C hasta estabilización del peso, por lo menos durante una semana. La determinación del contenido de materia orgánica del suelo, se obtuvo por diferencia con el peso seco libre de cenizas. Luego se tomaron submuestras de cada muestra, fueron pesadas en balanza analítica (~0,01 g de suelo) y mufladas durante 1 h a 450 °C. Posteriormente, una vez descendida la temperatura a 100°C, se volvieron a pesar las submuestras para obtener el peso seco libre de cenizas y por diferencia de peso se obtuvo el contenido de materia orgánica (Fig. 2), según método LOI (*Weight loss of ignition*, pérdida de peso por ignición) modificado de Schulte & Hopkins (1996). Cabe señalar que las temperaturas utilizadas en el presente estudio para el secado y la incineración del suelo no son las que se utilizan habitualmente como protocolo estandarizado; sin embargo, incluso actualmente hay discusión acerca de cuáles son las temperaturas adecuadas para las diferentes etapas de procesamiento, variando de acuerdo a los diferentes laboratorios y tipos de ambientes a estudiar (Dabadie et al. 2018). La temperatura de ignición debe ser lo suficientemente alta para eliminar la totalidad de C orgánico y a su vez lo suficientemente baja para minimizar la pérdida de otros componentes del suelo tales como los carbonatos (Schulte & Hopkins 1996). Se estima que temperaturas menores a 500 °C pueden evitar dichas pérdidas sin necesidad de un pre-tratamiento de las muestras (Ben-Dor & Banin 1989). Un estudio realizado en suelos del área del presente estudio registró en muestras de suelos un pH de entre 4,8 y 5,4 (Duo Saito et al. 2018), por lo que podría considerarse que la concentración de carbonatos en los suelos estudiados es despreciable y la metodología utilizada no estaría sobreestimando el contenido de materia orgánica.



Figura 2. Procedimiento del muestreo, procesamiento de las muestras, experimento y análisis de laboratorio.

Preparación de lixiviados de suelo.

Los lixiviados de suelo se obtuvieron siguiendo la metodología de Gabor et al. (2015), a partir de suelo sin tamizar, para evitar el efecto del secado de la materia orgánica. Las muestras de suelo fueron homogeneizadas en sus bolsas, y se removieron con pinzas estériles rocas y secciones grandes de plantas. Treinta gramos de suelo seco se colocaron en 150 mL de agua MilliQ, y se agitó la mezcla en agitador orbital (Fig. 3) durante una hora a 200 rpm, en oscuridad a 20°C. Luego se centrifugó durante 15 min y se filtró el sobrenadante a través de filtros de fibra de vidrio GF/F (Osmonics) muflados de 0,7 μm de tamaño de poro (Gabor et al. 2015) (Fig. 2). Con el lixiviado obtenido se realizó la caracterización óptica de la MOD correspondiente a cada tipo de suelo. El lixiviado obtenido se utilizó además para realizar los experimentos de degradación fotoquímica de la MOD (Fig. 2). Todos los pesos de suelos fueron corregidos por humedad, según el valor obtenido en la sección Procesamiento de muestras de suelo. El contenido de humedad para Bosque GLOF, Desnudo GLOF, Bosque BS y Desnudo BS fueron de $1,73 \pm 0,40$ g, $0,82 \pm 0,16$ g, $2,86 \pm 1,74$ g, y $0,66 \pm 0,29$ g, respectivamente.



Figura 3. Preparación de lixiviados de suelos utilizando agitador orbital.

Procesamiento de muestras de agua de arroyo

Una vez en el laboratorio, las muestras de agua correspondientes a los diferentes tramos de arroyo muestreados fueron filtradas a través de filtro de 0,7 μm de fibra de vidrio GF/F

(Osmonics) muflados. Una parte del volumen se utilizó para la caracterización espectrofotométrica de la MOD, y otra parte del volumen se destinó a la realización de los experimentos de fotodegradación (Fig. 2).

Experimento de degradación fotoquímica.

Los experimentos de degradación fotoquímica se llevaron a cabo con el agua de arroyo, y con los lixiviados de suelo, filtrados por filtros de 0,7 μm GF/F (Osmonics) muflados. Las muestras fueron incubadas bajo el tratamiento LUZ (PAR + RUV) y OSCURIDAD (controles). Se utilizó como fuente de luz dos lámparas fluorescentes UVA 340 (UVA 340 lámpara de Q-Panel Lab Products, con máxima emisión a 340 nm), dos lámparas fluorescentes de luz diurna (Phillips TLT 40 W) y dos lámparas fluorescentes de luz negra (Q-Panel Lab Products). El espectro UV de la luz de las lámparas UVA340 se asemeja al espectro solar entre 280 nm y 350 nm (Shick et al. 1999). La luz negra se incluyó para salvar la brecha entre el máximo de emisión de las lámparas UVA340 (λ_{max} :340 nm) y las lámparas fluorescentes de luz diurna, las cuales emiten la fracción fotosintéticamente activa (400-700 nm) (Fig. 4). Las muestras fueron irradiadas en tubos de 16 mL de cuarzo con sus correspondientes controles oscuros (tubos cubiertos de aluminio). Se utilizaron tubos de cuarzo para el tratamiento luz ya que este material permite el paso de las radiaciones UV. El experimento de fotodegradación duró 4 h, de acuerdo a la metodología ya descrita en trabajos previos (Bastidas Navarro et al. 2009; Clark et al. 2016; Wolinski et al. 2016) en casos de irradiancia artificial en laboratorio; de esta manera la MOD recibió $35 \text{ mW cm}^{-2} \text{ nm}^{-1}$ de 340 nm, un nivel de irradiación que es equivalente a la luz del sol que llega a la superficie de los cuerpos de agua durante el verano (Modenutti et al. 2005). La dosis total de 340 nm fue de $5040 \text{ J m}^2 \text{ s}^{-1}$. Se realizó la caracterización óptica de la MOD, al inicio y al final de la incubación, analizando diferentes parámetros espectrofotométricos. La fotodegradación se analizó como variaciones en los parámetros ópticos indicativos de tamaño molecular, particularmente S_R (ver más abajo).

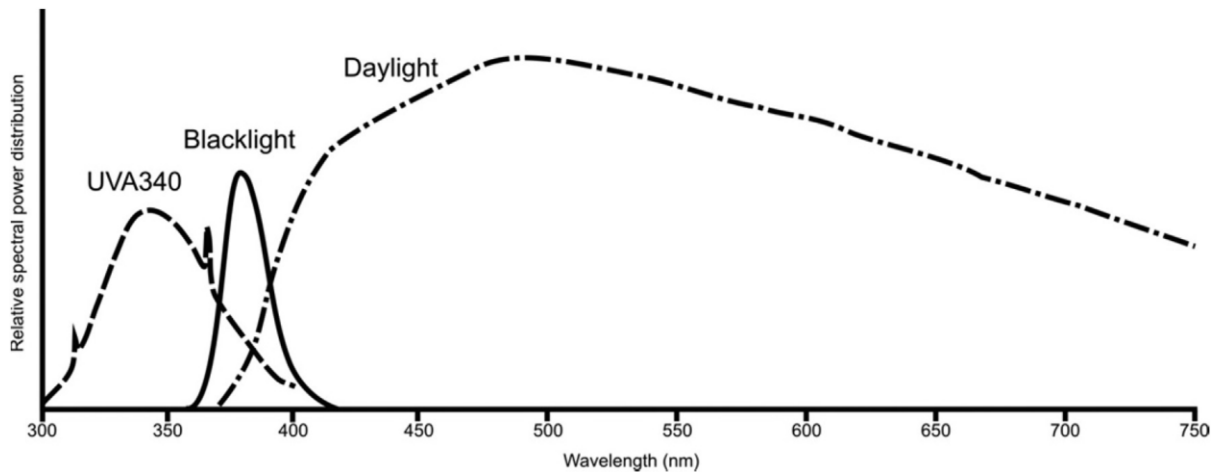


Figura 4. Espectros lumínicos de las lámparas utilizadas como fuente luz en el experimento de fotodegradación [extraído de Wolinski et al. (2016)].

Caracterización espectrofotométrica de la MOD

Se realizaron escaneos espectrofotométricos (250 nm- 790 nm) del agua de arroyo y de los lixiviados de suelo, previamente filtrados a través de filtros GF/F muflados. Se procedió de la misma manera con las muestras correspondientes al experimento de fotólisis, transcurrido el período de irradiación. Los escaneos se realizaron en celdas de cuarzo de 10 cm de paso óptico utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV2450, utilizando como blancos agua MilliQ. Este instrumento permite comparar al mismo tiempo la muestra con el blanco de manera que los valores corresponden a la muestra con el blanco ya descontado. Se construyeron las curvas de absorbancia de la MOD convirtiendo las unidades de absorbancia a coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción fue obtenido de acuerdo a la fórmula de Kirk (1980) a través de la siguiente fórmula:

$$a_d = 2,303A / l$$

donde a_d es el coeficiente de absorción (m^{-1}), A corresponde a la absorbancia y l es la longitud de paso óptico en metros.

Se estimó el color del agua considerando la absorbancia a 440 nm (a_{440}) (Pace & Cole 2002). Se calcularon los coeficientes de absorción a_{254} y a_{350} normalizados por la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) ($a_{254}:[COD]$ o SUVA y $a_{350}:[COD]$), los cuales son indicadores de la aromaticidad de la MOD (Weishaar et al. 2003) y del contenido de lignina (COD de origen terrestre) (Fichot & Benner 2012), respectivamente.

Se graficó el espectro de absorbancia de cada escaneo como $\ln(a_d)$ vs Longitud de onda y se determinó la pendiente espectral para una banda de longitud de onda corta, desde 275 a 295 nm, y para una de onda relativamente más larga, desde 350–400 nm. Las dos pendientes calculadas se denominan $S_{275-295}$ y $S_{350-400}$, respectivamente, y la relación entre ambas es S_R ($S_{275-295} : S_{350-400}$). Esta relación se focaliza en los valores de absorbancia que cambian de manera importante frente a alteraciones de la materia orgánica disuelta coloreada, particularmente variaciones en el peso molecular (Helms et al. 2008). La pendiente $S_{275-295}$ se ha observado que se relaciona con el peso molecular de la MOD coloreada y con el origen de la misma (Helms et al. 2008): MOD de alto peso molecular presenta bajos valores de $S_{275-295}$ y se la asocia con un origen terrestre, mientras que valores mayores se relacionan con un descenso del peso molecular y, por lo tanto, se utiliza también como una aproximación a la degradación fotoquímica (Fichot & Benner 2012; Helms et al. 2008; Stedmon et al. 2011). De la misma manera S_R , al incluir $S_{275-295}$ en su cálculo, se correlaciona inversamente con la masa molecular y varía con la fuente de MOD predominante (Helms et al. 2008; Rose et al. 2015).

Concentración de carbono orgánico disuelto

Se determinó la concentración de carbono orgánico disuelto (COD) para las muestras de agua de arroyo y lixiviados de suelo, previamente filtradas con filtros de 0,7 μm GF/F (Osmonics) muflados. La concentración de COD se determinó con un analizador de combustión de alta temperatura Shimadzu (TOC-VCSH). Este equipo es usado para el análisis del contenido de carbono (orgánico e inorgánico). El método que utiliza para el análisis es el de combustión oxidativa, el cual es un método extensamente usado y recomendado por los estándares analíticos internacionales. La muestra se combustiona a altas temperaturas, para formar dióxido de carbono. El gas portador conteniendo el dióxido de carbono y otros productos de combustión son enfriados y deshidratados antes de llegar a la celda del detector de NDIR (infrarrojo no dispersivo). El área del pico es proporcional a la concentración de carbono total (TC) o de carbono inorgánico (IC).

Análisis estadísticos

Los resultados de los coeficientes de absorbancia a_{440} , SUVA, $a_{350}/[\text{COD}]$, $S_{275-295}$, $S_{350-400}$ y S_R calculados para las diferentes muestras de lixiviados de suelo y agua de arroyo fueron sometidos a un análisis de varianza de una vía (ANOVA de una vía). Los resultados de a_{440} ,

$S_{275-295}$, $S_{350-400}$ y S_R del experimento de fotodegradación fueron analizados con un análisis de varianza de dos vías (ANOVA de dos vías), para los factores sitio (Desnudo GLOF, Bosque GLOF, Desnudo BS y Bosque BS) y tratamiento (LUZ y OSCURIDAD). Cuando se encontraron diferencias significativas ($P < 0,05$), se llevó a cabo un test *a posteriori* con el Test de Tukey. En todos los casos, la normalidad y la homocedasticidad fueron verificados previamente a los ANOVA. Los análisis estadísticos fueron realizados con SigmaPlot 12.5.

Resultados

El suelo

Contenido de Materia orgánica

La determinación del porcentaje de materia orgánica presente en los diferentes suelos mostró diferencias (ANOVA $P < 0,001$). El suelo extraído en Bosque BS fue el que presentó los mayores valores de porcentaje MO (Fig. 5). Con respecto a Bosque GLOF, Bosque BS presentó 4 veces más contenido de MO. Los suelos desnudos mostraron similar porcentaje de MO (Fig. 5).

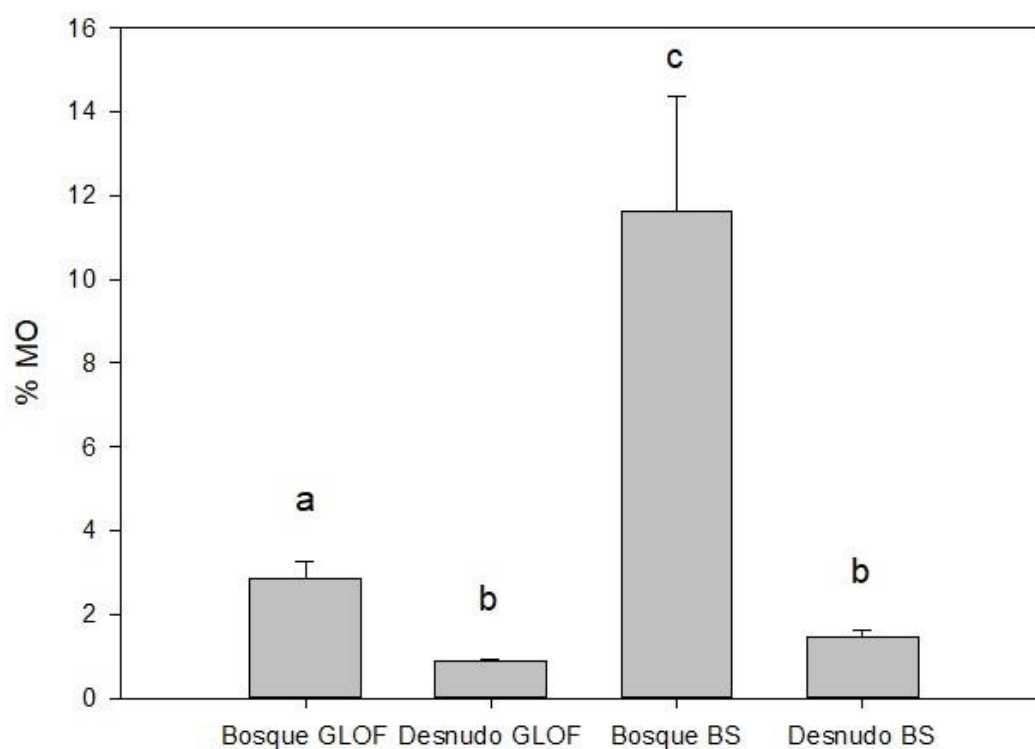


Figura 5. Porcentaje (%) de materia orgánica de los suelos de cada sitio muestreado. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

Los lixiviados

Los valores de concentración de COD registrados mostraron diferencias significativas entre los lixiviados de los suelos muestreados ($P < 0,001$). Se observó mayor concentración de COD en los lixiviados de los suelos de bosque, siendo el doble en Bosque BS (Bosque GLOF: $65,6 \pm 1,3 \mu\text{g C g}^{-1}$, Bosque BS: $119,6 \pm 2,1 \mu\text{g C g}^{-1}$). Las concentraciones registradas en los lixiviados de suelo desnudo fueron similares (Desnudo GLOF: $6,61 \pm 1,2 \mu\text{g C g}^{-1}$, Desnudo BS: $5,82 \pm 2,1 \mu\text{g C g}^{-1}$).

Debido a problemas en la medición de los espectros de absorbancia, se debieron descartar los escaneos obtenidos para una réplica de Desnudo GLOF, y una réplica de Desnudo BS. Los espectros de absorbancia de la materia orgánica disuelta de los lixiviados de los diferentes suelos mostraron máximos de absorbancia en los rangos de UV-B (Fig. 6). Sin embargo, pudieron observarse diferencias en la intensidad de los valores máximos de las diferentes muestras (Fig. 6). Se pudo observar que el sitio Bosque BS presenta un valor mayor de absorbancia a 250 nm que los demás sitios, y que los sitios de suelo desnudo (Desnudo GLOF y Desnudo BS) se encuentran más cercanos entre sí, que los sitios de bosque (Bosque GLOF y Bosque BS). Con respecto al color del agua (coeficiente de absorción a_{440}) de las diferentes muestras de lixiviados de suelo, no se observaron diferencias significativas (ANOVA $P = 0,359$) (Fig. 7).

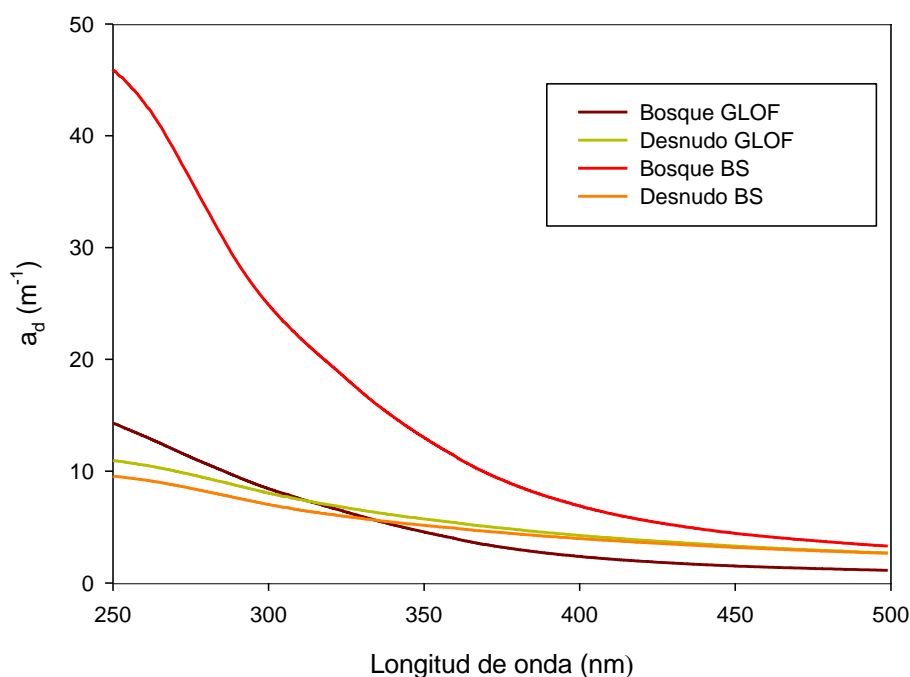


Figura 6. Espectros de absorbancia de los lixiviados de suelo de cada sitio. La curva correspondiente a cada sitio es el promedio de 4 réplicas.

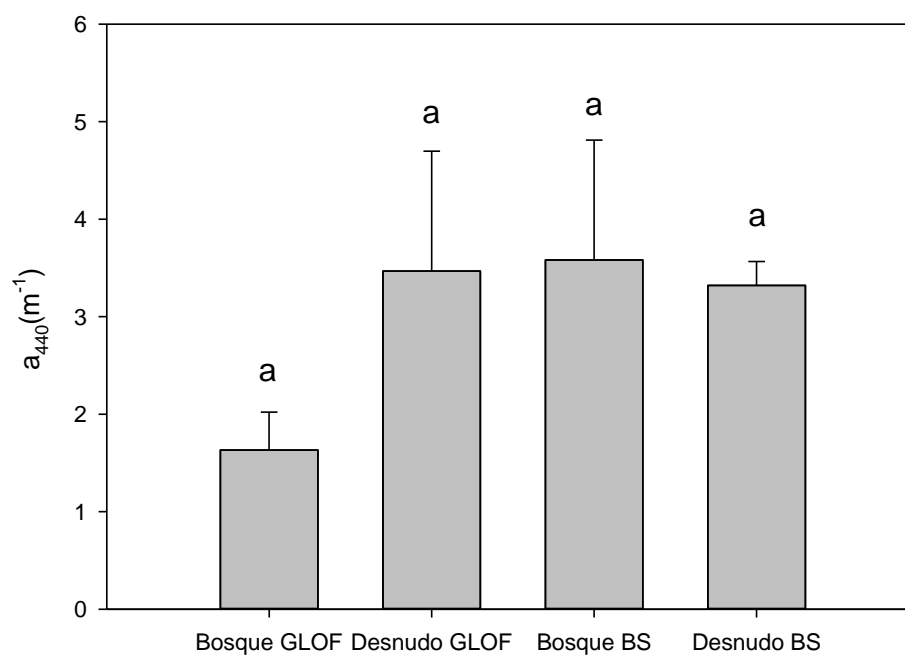


Figura 7. Valores de a_{440} de los lixiviados de suelos de los diferentes sitios muestreados. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

Los valores de aromaticidad, estimados a través del cálculo de SUVA mostraron diferencias significativas entre los suelos de los diferentes sitios (ANOVA $P < 0,001$). Los suelos de sitios bajo bosque (Bosque GLOF y BS) mostraron menor aromaticidad que los sitios con suelo desnudo (Fig. 8).

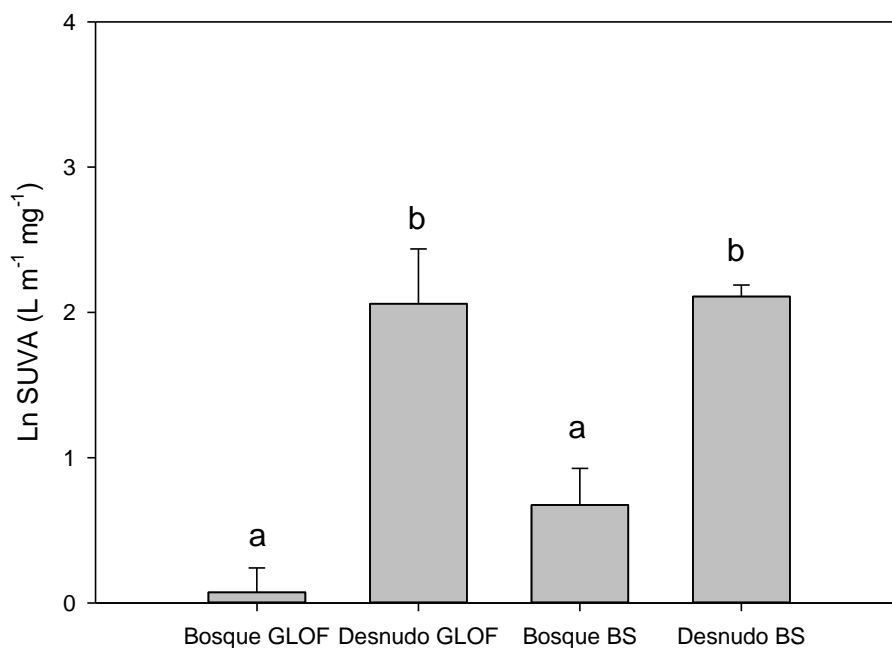


Figura 8. Valores de aromaticidad de la materia orgánica disuelta (SUVA) de lixiviados de suelo de los diferentes sitios muestreados. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

El contenido de lignina (MOD de origen terrestre), estimado a través del coeficiente $a_{350}/[\text{COD}]$ mostró una diferencia significativa entre los sitios (ANOVA $P < 0.001$). Se pudo observar que el suelo desnudo (Desnudo GLOF y Desnudo BS) presentó alrededor de 4 veces mayor contenido de lignina que el suelo de bosque (Bosque GLOF y Bosque BS) (Fig. 9). Estos resultados indican una correspondencia con los valores de aromaticidad (Fig. 8).

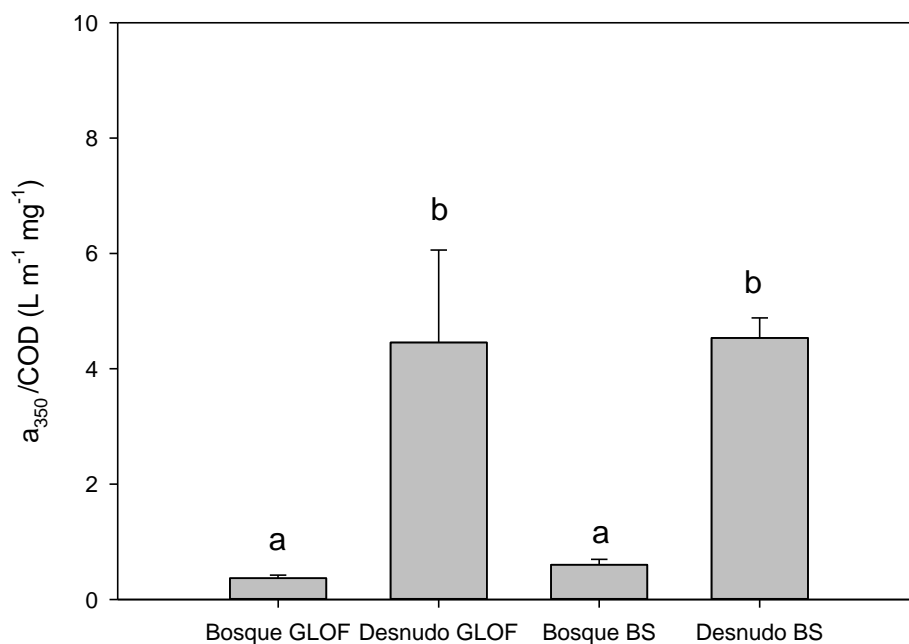


Figura 9. Contenido de lignina estimado a través de $a_{350}/[COD]$ de lixiviados de suelos de los diferentes sitios muestreados. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

El tamaño molecular promedio de la MOD de los lixiviados, estimado a través de las pendientes $S_{275-295}$ y $S_{350-400}$ y su relación S_R , varió entre los diferentes sitios muestreados (Tabla 1, Fig. 10). Los valores de $S_{275-295}$ fueron mayores en los sitios Bosque GLOF y BS, lo cual indica que presentan mayor cantidad de moléculas pequeñas que los sitios Desnudo GLOF y BS (ANOVA $P = 0,001$). De la misma manera, los valores de $S_{350-400}$ fueron mayores en Bosque GLOF y BS (Tabla 1) (ANOVA $P < 0,001$).

Tabla 1. Valores de $S_{275-295}$ y $S_{350-400}$ de los lixiviados de suelos de los diferentes sitios muestreados. Se presenta la media \pm la desviación estándar. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

Sitio	$S_{275-295}$ (nm^{-1})	$S_{350-400}$ (nm^{-1})
BosqueGLOF	0,011 \pm 0,001 (a)	0,014 \pm 0,003 (a)
Desnudo GLOF	0,007 \pm 0,001 (b)	0,006 \pm 0,001 (b)
BosqueBS	0,015 \pm 0,004 (a)	0,012 \pm 0,003 (a)
Desnudo BS	0,007 \pm 0,001 (b)	0,005 \pm 0,001 (b)

Los valores de S_R de los lixiviados fueron diferentes entre los suelos muestreados (ANOVA $P = 0,002$). Los valores para suelo desnudo (Desnudo GLOF y BS) fueron mayores que para suelo con bosque, indicando diferencias en la calidad de la MOD y que la proporción de moléculas pequeñas fue mayor (Figura 10).

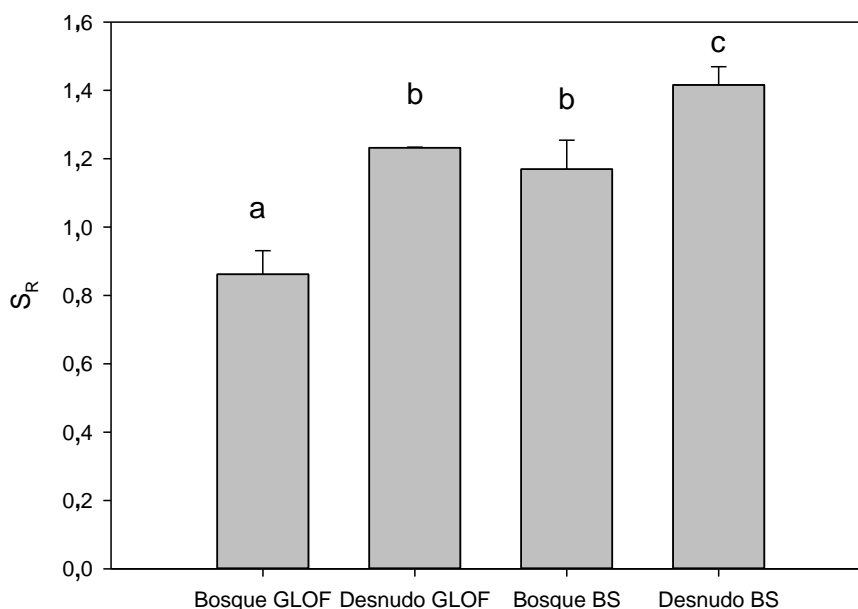


Figura 10. Valores de S_R de la materia orgánica disuelta ($S_{275-295} / S_{350-400}$) de los lixiviados de suelos de los diferentes sitios muestreados. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

El arroyo

Las concentraciones de COD registradas no mostraron diferencias entre los diferentes tramos del arroyo (ANOVA $P = 0,536$). Las concentraciones registradas para Bosque GLOF, Desnudo GLOF, Bosque BS y Desnudo BS fueron $0,31 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, $0,38 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, $0,40 \pm 0,12 \text{ mg L}^{-1}$, y $0,29 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

Los espectros de absorbancia de la MOD de las muestras de agua de arroyo correspondientes a cada sitio muestreado mostraron un patrón similar, con máximos de absorbancia en los rangos de UV-B (Fig. 11). Sin embargo, puede notarse que los valores máximos (250 nm) de dichas curvas presentan diferencias entre sí. El agua de arroyo del Bosque GLOF presentó el mayor valor máximo (250 nm) (Fig. 11).

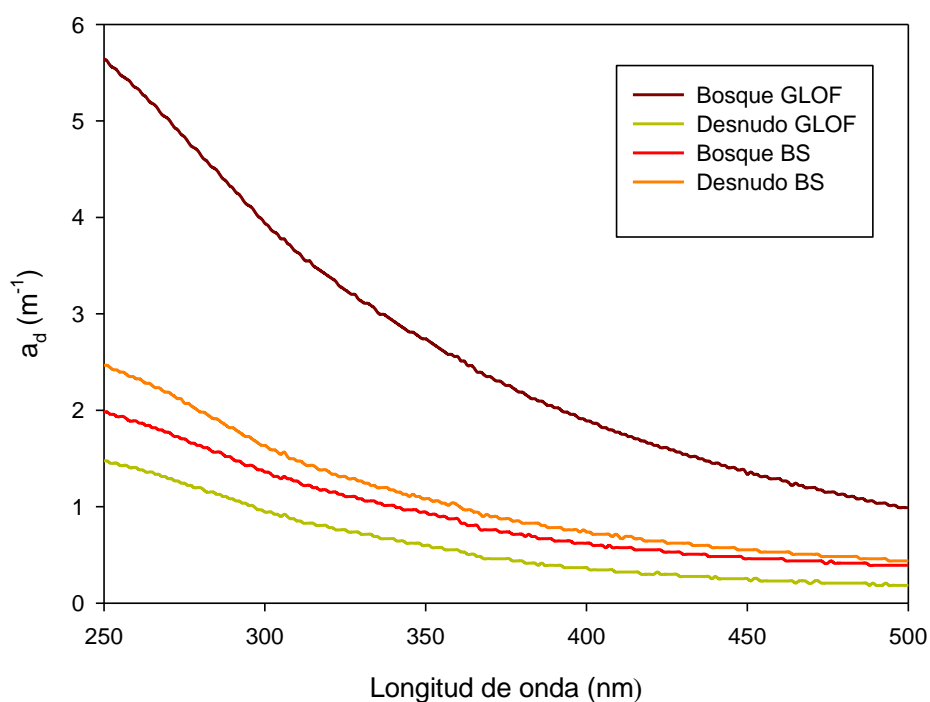


Figura 11. Espectros de absorbancia del agua de arroyo de cada sitio muestreado. La curva correspondiente a cada sitio es el promedio de 3 réplicas.

Los valores de color (a_{440}), la aromaticidad (SUVA) y lignina ($a_{350}/[\text{COD}]$) mostraron diferencias significativas entre los diferentes sitios muestreados (ANOVA $P < 0,001$, para los 3 indicadores). Los valores de dichos parámetros fueron al menos el doble mayores en el agua de arroyo del Bosque GLOF (Fig. 12, 13, 14).

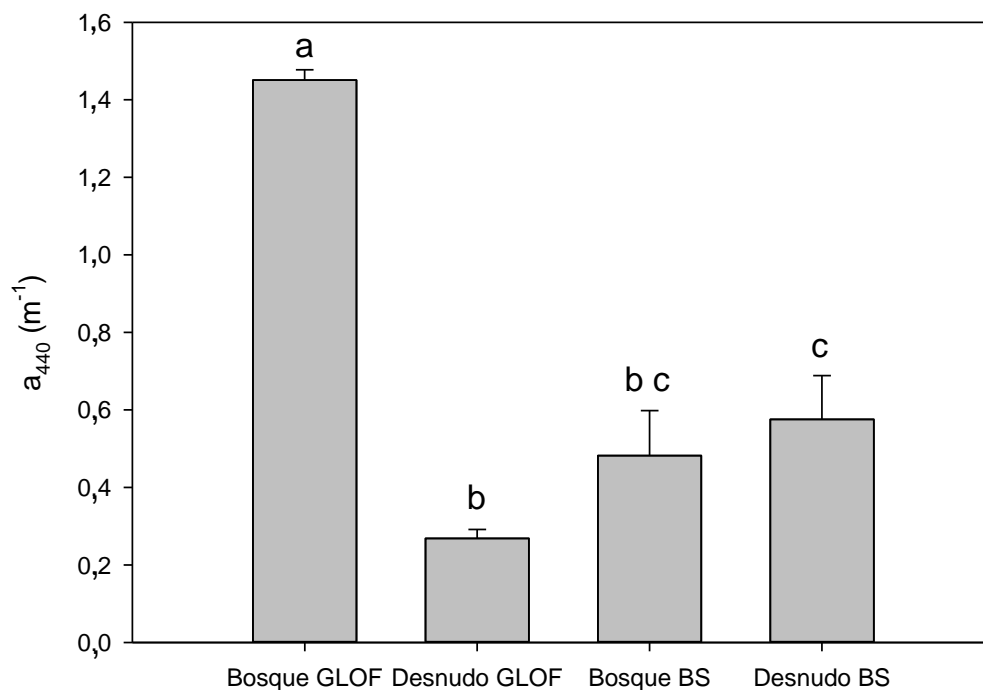


Figura 12. Color del agua de arroyo, calculado como a_{440} , de los diferentes sitios muestreados. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

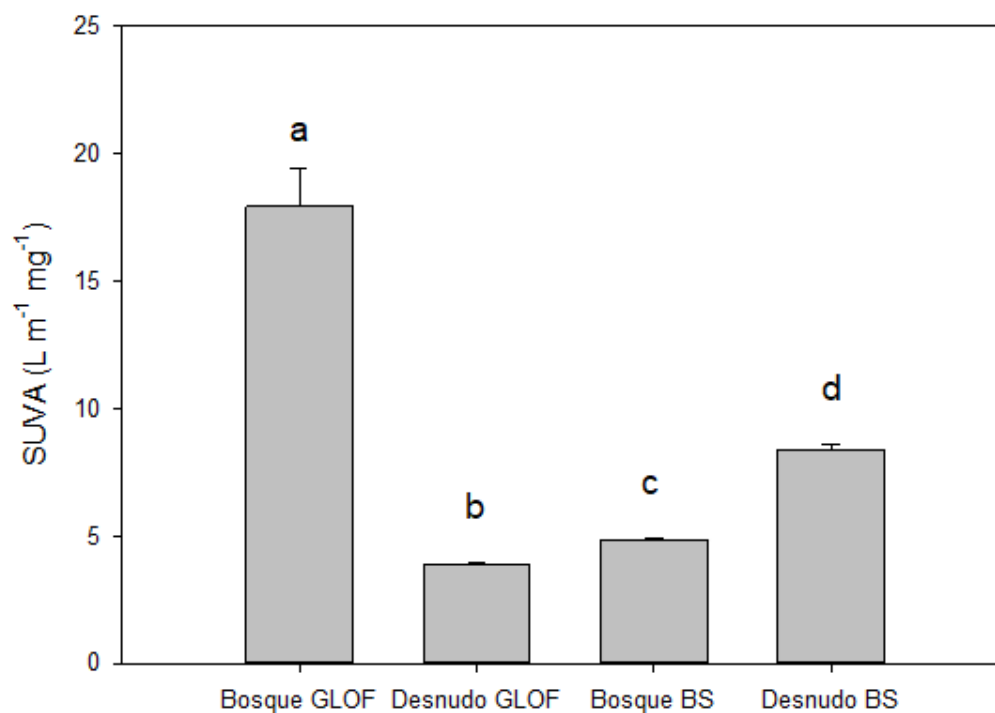


Figura 13. Valores de aromaticidad de la materia orgánica disuelta (SUVA) del agua de arroyo de los diferentes sitios muestreados. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

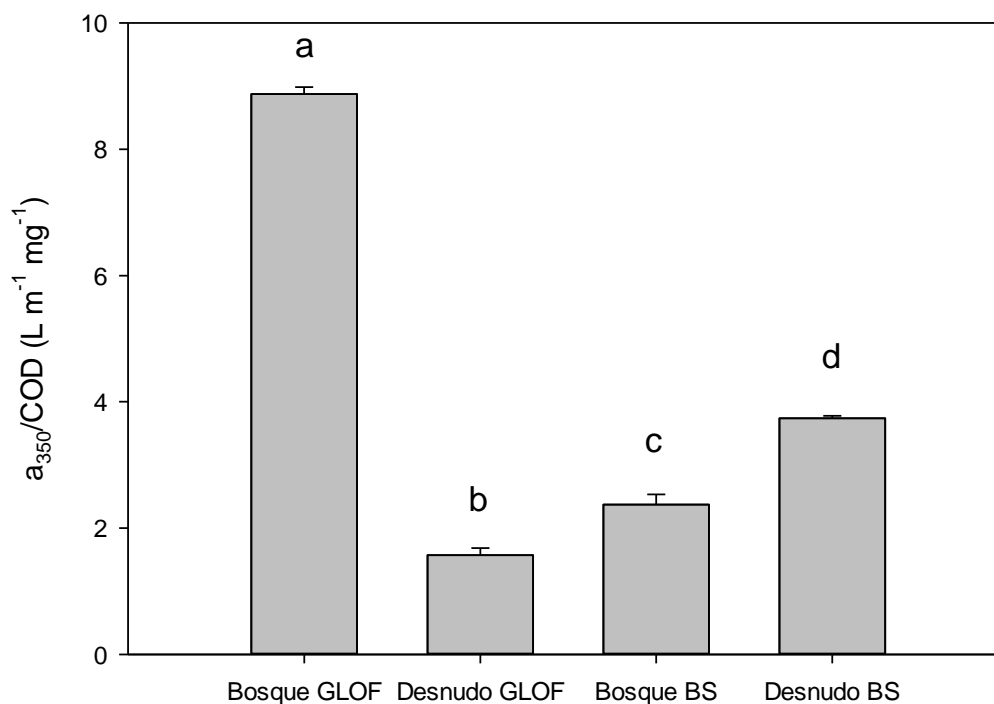


Figura 14. Contenido de lignina estimado a través de $a_{350}/[COD]$ de la materia orgánica disuelta del agua de arroyo de los diferentes sitios muestreados. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

Los indicadores de tamaño molecular ($S_{275-295}$, $S_{350-400}$, S_R) mostraron diferencias significativas entre los sitios (ANOVA $P = 0,043$, $P = 0,013$, $P < 0,001$, respectivamente). Los indicadores calculados no mostraron un patrón claro entre sitios de bosque y suelo desnudo (Tabla 2, Fig. 15).

Tabla 2. . Valores de $S_{275-295}$ y $S_{350-400}$ del agua de arroyo de los diferentes sitios muestreados. Se presenta la media \pm la desviación estándar. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

Sitio	$S_{275-295}$ (nm ⁻¹)	$S_{350-400}$ (nm ⁻¹)
Bosque GLOF	0,00790 \pm 0,00020 (a)	0,00736 \pm 0,00036 (a)
Desnudo GLOF	0,00971 \pm 0,00036 (b)	0,01036 \pm 0,00035 (b)
Bosque BS	0,00866 \pm 0,00095 (ab)	0,00854 \pm 0,00040 (ab)
Desnudo BS	0,00954 \pm 0,00095 (ab)	0,00784 \pm 0,00075 (b)

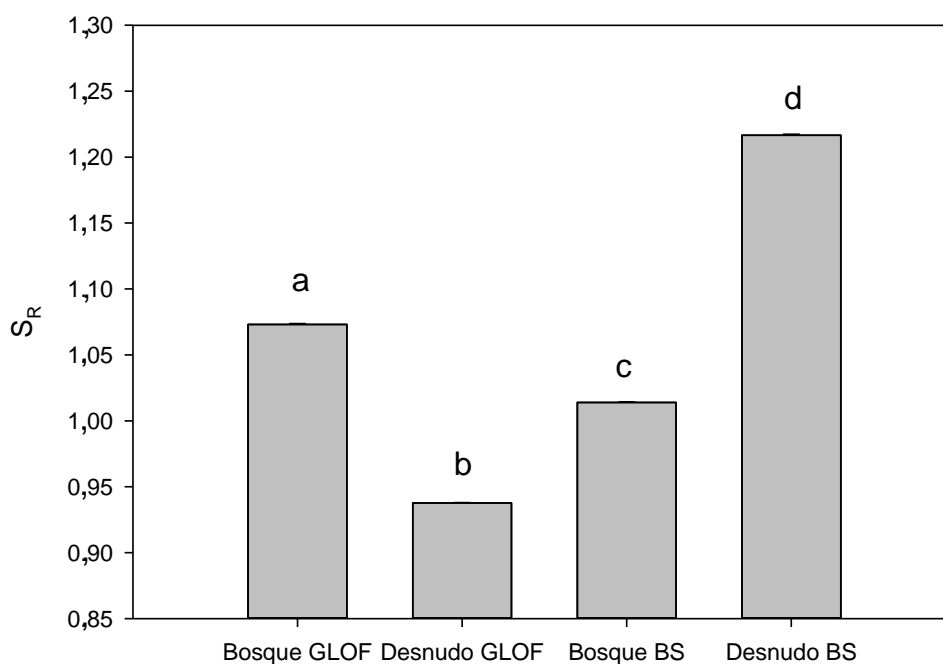


Figura 15. Valores de S_R de la materia orgánica disuelta ($S_{275-295} / S_{350-400}$) del agua de arroyo de los diferentes sitios muestreados. Cada barra representa el valor promedio \pm desviación standard. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

Experimento de Fotodegradación

Los Lixiviados

En el experimento de fotodegradación de lixiviados, no se observaron diferencias significativas en el color (a_{440}) entre los tratamientos (LUZ y OSCURIDAD), mientras que sí se observaron diferencias significativas entre los sitios muestreados (Tabla 3). De la misma manera, los valores de las pendientes $S_{275-295}$ y $S_{350-400}$, no mostraron diferencias entre los tratamientos (Tabla 3). Sin embargo, los resultados fueron significativamente diferentes para el factor sitio (Tabla 3). Los valores promedio de $S_{275-295}$ y $S_{350-400}$, fueron mayores en los sitios de bosque que en los de suelo desnudo (Tabla 4).

Tabla 3. Resultados de ANOVAs de dos vías para las variables a_{440} , $S_{275-295}$, $S_{350-400}$ y S_R para el experimento de fotodegradación con los lixiviados de los diferentes sitios muestreados. Los valores de P significativos ($P < 0,05$) se muestran en negrita.

Variables	Factor	F	P
$a_{440}(m^{-1})$	Sitio	4,653	0,011
	Tratamiento	0,0109	0,918
	Interacción	0,0185	0,996
$S_{275-295} (nm^{-1})$	Sitio	26,510	<0,001
	Tratamiento	1,662	0,210
	Interacción	0,296	0,828
$S_{350-400}(nm^{-1})$	Sitio	35,592	<0,001
	Tratamiento	0,645	0,430
	Interacción	0,335	0,800
S_R	Sitio	33,349	<0,001
	Tratamiento	15,065	<0,001
	Interacción	1,340	0,286

Tabla 4. Parámetros espectrofotométricos del experimento de fotodegradación de lixiviados de suelos para cada sitio y tratamiento. Se presenta la media \pm la desviación estándar. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

SITIO	TRATAMIENTO	$a_{440} (m^{-1})$	$S_{275-295} (nm^{-1})$	$S_{350-400} (nm^{-1})$
Bosque GLOF	LUZ	3,50 \pm 1,35	0,013 \pm 0,001	0,012 \pm 0,001
	OSCURIDAD	3,32 \pm 1,63	0,012 \pm 0,001	0,014 \pm 0,003
Desnudo GLOF	LUZ	17,64 \pm 12,92	0,007 \pm 0,001	0,006 \pm 0,001
	OSCURIDAD	17,89 \pm 13,62	0,007 \pm 0,001	0,006 \pm 0,001
Bosque BS	LUZ	9,00 \pm 3,51	0,016 \pm 0,004	0,012 \pm 0,003
	OSCURIDAD	10,41 \pm 2,34	0,011 \pm 0,008	0,009 \pm 0,007
Desnudo BS	LUZ	10,13 \pm 6,85	0,009 \pm 0,001	0,006 \pm 0,001
	OSCURIDAD	9,82 \pm 5,98	0,008 \pm 0,001	0,006 \pm 0,001

Los valores de la relación S_R ($S_{275-295} / S_{350-400}$) mostraron diferencias entre los sitios y entre tratamientos (Tabla 3). En todos los sitios, el valor promedio de S_R fue mayor en el tratamiento LUZ que en OSCURIDAD (Fig. 16), indicando una disminución en el tamaño molecular promedio. Los valores registrados al iniciar la irradiación (t_0) y en OSCURIDAD finalizada la irradiación, fueron similares. En cuanto al porcentaje de aumento de S_R del

tratamiento LUZ con respecto a OSCURIDAD, los sitios con suelo desnudo tienen un porcentaje de cambio menor que los sitios con suelo de bosque (Fig. 16).

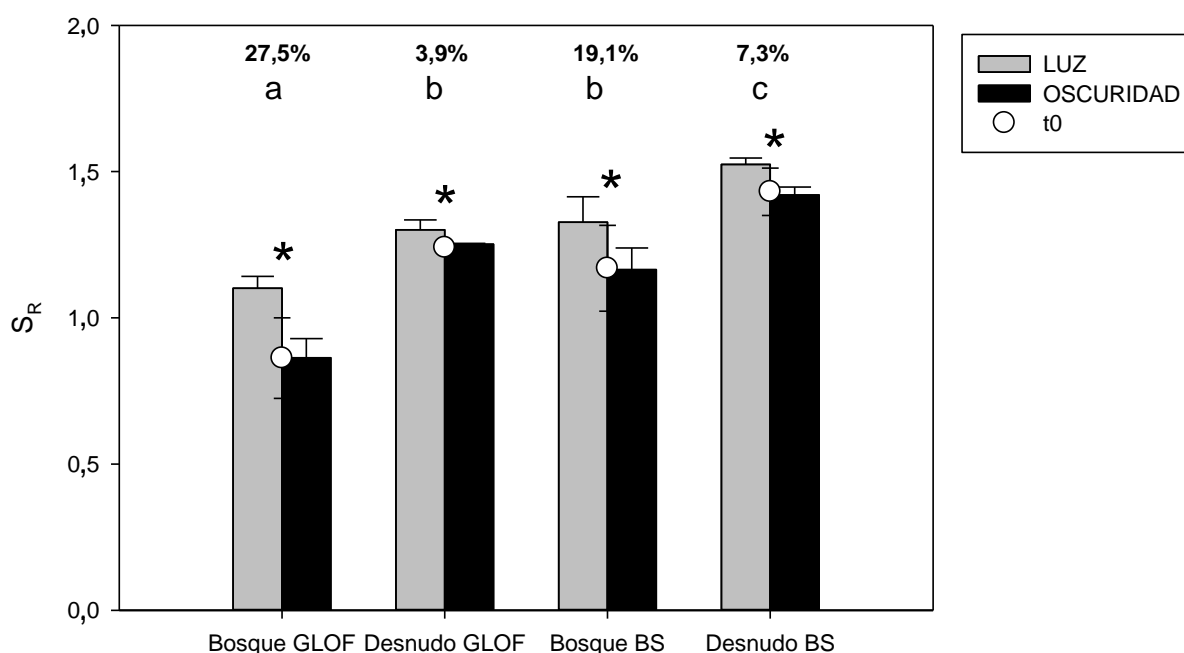


Figura 16. Valores de S_R calculados para los lixiviados de suelo, de cada sitio y tratamiento, transcurrido el período de irradiación. Los valores de S_R al comienzo del experimento (t_0) se muestran como círculos blancos. Se especifica además el porcentaje de aumento de S_R del tratamiento LUZ con respecto a OSCURIDAD. Las letras indican las diferencias significativas entre sitios. Los asteriscos (*) indican diferencias significativas entre los tratamientos dentro de cada sitio.

Agua de arroyo

En el experimento de fotodegradación de agua de arroyo, no se observaron diferencias ni en el color (a_{440}) ni en $S_{350-400}$ entre los tratamientos (LUZ y OSCURIDAD), mientras que sí se observaron diferencias entre los sitios muestreados (Tabla 5). Con respecto a los valores de $S_{275-295}$, se observaron diferencias entre los tratamientos (LUZ y OSCURIDAD), como así también entre los sitios (Tabla 5); se observaron mayores valores en el tratamiento de LUZ que en OSCURIDAD (Tabla 6).

Tabla 5. Resultados de ANOVAs de dos vías para las variables a_{440} , $S_{275-295}$, $S_{350-400}$ y S_R para el experimento de fotodegradación con las muestras del agua de arroyo. Los valores de P significativos se muestran en negrita.

Variables	Factor	F	P
a_{440} (m^{-1})	Sitio	2135,273	<0,001
	Tratamiento	1,588	0,220
	Interacción	1,532	0,232
$S_{275-295}$ (nm^{-1})	Sitio	42,600	<0,001
	Tratamiento	34,868	<0,001
	Interacción	2,103	0,126
$S_{350-400}$ (nm^{-1})	Sitio	183,167	<0,001
	Tratamiento	1,797	0,193
	Interacción	1,123	0,359
S_R	Sitio	17,502	<0,001
	Tratamiento	15,651	<0,001
	Interacción	1,211	0,327

Tabla 6. Parámetros espectrofotométricos del experimento de degradación fotoquímica de agua de arroyo para cada sitio y tratamiento. Se presenta la media \pm la desviación estándar. Las letras indican diferencias significativas entre los sitios ($P < 0,05$) analizadas con Test *a posteriori* de Tukey.

SITIO	TRATAMIENTO	a_{440} (m^{-1})	$S_{275-295}$ (nm^{-1})	$S_{350-400}$ (nm^{-1})
Bosque GLOF	LUZ	3,86 \pm 0,09	0,008 \pm 0,000	0,006 \pm 0,000
	OSCURIDAD	3,96 \pm 0,15	0,007 \pm 0,000	0,006 \pm 0,000
Desnudo GLOF	LUZ	0,50 \pm 0,04	0,013 \pm 0,001	0,012 \pm 0,001
	OSCURIDAD	0,55 \pm 0,05	0,011 \pm 0,000	0,012 \pm 0,001
Bosque BS	LUZ	0,67 \pm 0,08	0,013 \pm 0,000	0,011 \pm 0,001
	OSCURIDAD	0,76 \pm 0,08	0,010 \pm 0,000	0,010 \pm 0,001
Desnudo BS	LUZ	1,14 \pm 0,15	0,013 \pm 0,002	0,008 \pm 0,000
	OSCURIDAD	1,06 \pm 0,07	0,011 \pm 0,000	0,009 \pm 0,000

Los valores de S_R fueron diferentes entre los tratamientos (LUZ y OSCURIDAD) y los (Tabla 5). La relación S_R fue siempre menor en OSCURIDAD y similar al valor en t0, excepto en Bosque GLOF (Tabla 6, Fig. 17). Los sitios Bosque GLOF y Desnudo BS presentan los mayores valores de S_R , mientras que Desnudo GLOF y Bosque BS se mantienen similares y menores (Fig.17). El porcentaje de aumento de S_R del tratamiento LUZ en relación a

OSCURIDAD para el agua de arroyo, a diferencia de los lixiviados de suelo, no presentó un patrón claro entre sitios de bosque y suelo desnudo (Figura 17).

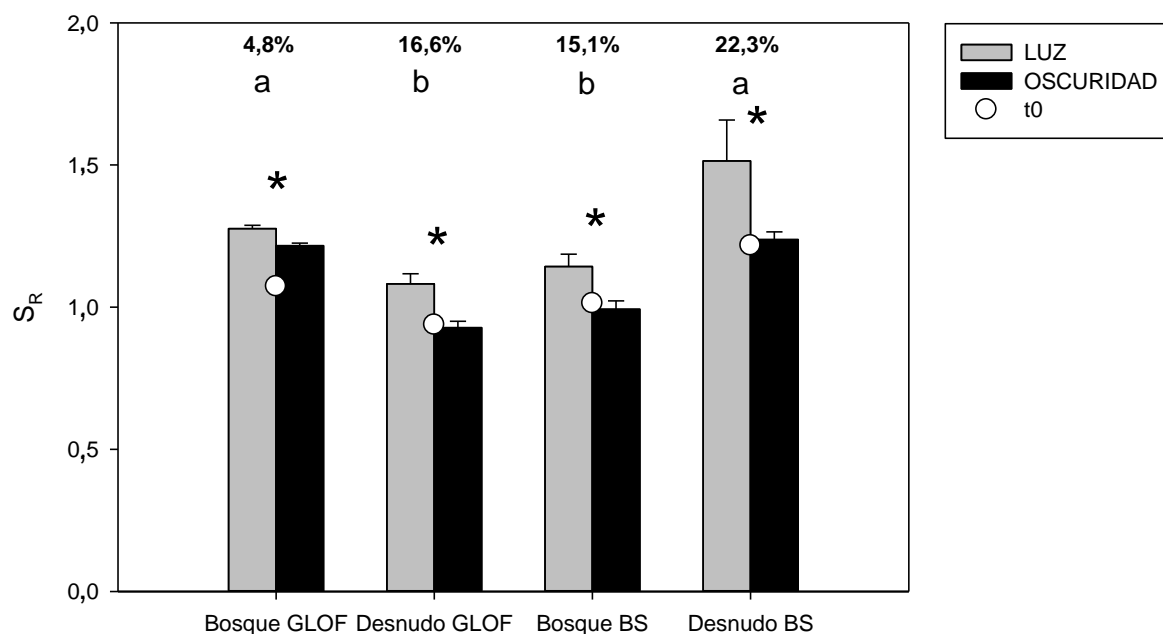


Figura 17. Valores de S_R calculados para el agua de arroyo, de cada sitio y tratamiento, trascurrido el período de irradiación. Se muestran también los valores de S_R al comienzo del experimento (t_0) (círculos blancos). Se especifica además el porcentaje de aumento de S_R del tratamiento LUZ con respecto a OSCURIDAD. Las letras indican las diferencias significativas entre sitios. Los asteriscos (*) indican diferencias significativas entre los tratamientos dentro de cada sitio.

Discusión

En este estudio se observó que la calidad de la materia orgánica lixiviada de suelos se vio afectada por la presencia de bosque o ausencia de bosque nativo; sin embargo, en el sentido opuesto a lo esperado, ya que los mayores valores de aromaticidad y contenido de lignina se registraron en el suelo desnudo. Por otro lado, el agua de arroyo no mostró relación con la presencia de bosque en su ribera, observándose mayor grado de aromaticidad y contenido de lignina en el sitio de muestreo ubicado a menor altura (BOSQUE GLOF). De esta manera, se rechaza la hipótesis inicial planteada. Respecto a los experimentos de fotodegradación de la MOD de los lixiviados de suelo y el agua de arroyo, para ambos tipos de muestras y en todos los sitios se registró un aumento en el parámetro S_R en el tratamiento LUZ, confirmándose una disminución en el tamaño molecular transcurrida la irradiación. Considerando que el lixiviado de suelo presenta mayor contenido de ácidos húmicos (MOD de alto peso molecular), respecto al agua de arroyo, se esperaba un efecto mayor de la fotodegradación en los lixiviados de suelo, sin embargo, no se observaron diferencias importantes.

El suelo y sus lixiviados

En los ecosistemas terrestres, el principal aporte de materia orgánica al suelo proviene de la hojarasca, y la cantidad y calidad de los mismos varía principalmente por las especies de plantas presentes (Joly et al. 2016). En el presente estudio se observó que el porcentaje de materia orgánica del suelo es mayor en los sitios con presencia de bosque nativo que en los sitios de suelo desnudo. Asimismo, se observaron diferencias significativas entre los dos suelos de bosque (Bosque GLOF y BS). Si bien toda el área de muestreo se encuentra dominada por el mismo bosque nativo mixto de *Nothofagus dombeyi*, el bosque que se encuentra aguas abajo (Bosque GLOF) es notablemente más joven y con árboles de menor tamaño que los presentes en el bosque aguas arriba (Bosque BS) (Fig.1). Esta diferencia podría ser la causa por la cual los suelos presentan diferencias en su contenido de MOD.

Las curvas espectrofotométricas de la MOD de los lixiviados reflejaron las diferencias presentes en los suelos. Los parámetros ópticos utilizados para estimar el contenido de lignina y aromaticidad ($a_{350}/[\text{COD}]$ y SUVA, respectivamente), arrojaron resultados no esperados, ya que se esperaba obtener mayores valores en los suelos con presencia de bosque. Sin embargo, ambos parámetros mostraron mayor cantidad absoluta en el suelo desnudo. En relación con esto, investigaciones anteriores han indicado que tanto la actividad microbiana, como las

características inorgánicas del suelo pueden afectar la liberación y la calidad de MOD presente (Cincotta et al. 2019; Joly et al. 2016). Esto podría indicar que, en el suelo de bosque, donde hay mayor actividad de degradación (por hongos y bacterias), haya mayor contenido de moléculas no refractarias como resultado de la transformación de las moléculas. Por otro lado, en un bosque las precipitaciones que corren a través de toda la estructura de la vegetación (hojas, tallos, troncos, etc.) proveen, eventualmente, a los suelos una significativa cantidad de C y nutrientes (Van Stan & Stubbins 2018). El suministro de nutrientes resulta de vital importancia en la actividad microbiana, estimulando la degradación de MOD y así afectando sus características moleculares. De esta manera, el hecho de encontrar mayor contenido absoluto de MOD aromática y de lignina en los lixiviados de suelos desnudos, podría estar estrechamente asociado al rápido agotamiento de las moléculas lábiles de MOD, consumidas por los organismos degradadores en este suelo (Donnelly et al. 1990; Waldrop et al. 2004). En estos ambientes (los suelos desnudos), se ha demostrado que la actividad microbiana puede mantenerse muy baja, tanto por la falta de suministro de MOD como de nutrientes (Ciccazzo et al. 2016).

Las variaciones en el espectro de absorbancia de la materia orgánica disuelta y, por lo tanto, en sus pendientes espectrales, se deben a cambios en el tamaño molecular de la MOD (Helms et al. 2008). En el presente estudio, el parámetro estimador de moléculas pequeñas ($S_{275-295}$) de MOD mostró valores más altos en el lixiviado de suelo de bosque. Contrariamente a lo esperado, la relación S_R (cuyo numerador es $S_{275-295}$), la cual se ha correlacionado (de la misma manera que $S_{275-295}$) con la masa molecular promedio y que puede variar con la fuente de MOD predominante (Helms et al. 2008; Rose et al. 2015), mostró valores menores en el lixiviado de suelo de bosque. Este resultado sugiere un mayor tamaño molecular promedio de la MOD en el suelo de bosque, lo cual sería en cierta medida contrario a lo expuesto previamente (resultados de aromaticidad, contenido de lignina, y $S_{275-295}$). Es necesario recordar que en los ambientes naturales son numerosos los procesos que pueden participar en la transformación de la MOD (cambios en autoctonía/ aloctonía, fotodegradación, degradación microbiana, etc.), modificando el tamaño molecular y por lo tanto el S_R . De esta manera, en este estudio, donde se comparan lixiviados de suelos, los valores de S_R parecen estar reflejando el resultado de múltiples procesos. Estudios previos ya han planteado la dificultad de separar el efecto de múltiples factores, tales como diferencias en las fuentes de MOD y en el procesos de fotólisis, sobre los valores de S_R (Rose et al. 2015). Asimismo, señala que, si la fotodegradación fuera el único factor que estuviera afectando a la MOD, un aumento en S_R

estaría relacionado directamente con una disminución en el tamaño molecular por degradación fotoquímica (Rose et al. 2015).

El agua de arroyo

En el presente estudio se plantea que la cantidad y calidad de la MOD de los diferentes tramos de arroyo (área circundante con suelo desnudo o suelo con bosque) se verá influenciada por la presencia de bosque nativo en el área circundante. Sin embargo, los resultados no muestran suficiente evidencia para soportar esta hipótesis. Las curvas espectrofotométricas de la MOD en las muestras de agua de arroyo mostraron diferencias entre sí, pero también con los lixiviados de suelos de cada sitio. Cabe destacar que el agua de arroyo del sitio Bosque GLOF fue el que presentó los mayores valores de color (a_{440}), de aromaticidad (SUVA), y de contenido de lignina ($a_{350}/[\text{COD}]$). Este sitio es el que se encuentra más abajo, entre los sitios muestreados, en la red fluvial, sugiriendo que las características de la MOD en el agua no reflejan necesariamente lo que ocurre en la ribera. Esto puede asociarse a que, a lo largo de un arroyo, la materia orgánica que se transporta va cambiando, ya sea porque es degradada o porque van ingresando nuevas fuentes, y va integrando las características de la cuenca mediante este desplazamiento unidireccional (Tank et al. 2010). En un arroyo también de bajo orden de Estados Unidos se demostró que la MOD lábil constituye una fuente de energía importante a escala de tramo cerca de su punto de entrada al arroyo, mientras que la MOD menos lábil se exporta a tramos aguas abajo (Wiegner et al. 2005). Así, la MOD que no es utilizada aguas arriba proporciona un enlace energético entre tramos, siendo utilizada aguas abajo, como se propuso originalmente en el concepto del río continuo (Vannote et al. 1980). De esta manera, en el sitio Bosque GLOF se observa MOD resultado de la transformación y acumulación de compuestos, por ejemplo, aromáticos y más coloreados, en concordancia con Wiegner et al. (2005).

Fotodegradación de MOD de lixiviados de suelo y agua de arroyo

Si bien son escasos los estudios de fotodegradación de lixiviados de suelo, Hansen et al. (2016) señaló que suele ser poco significativo el efecto de la degradación fotoquímica en MOD de dicha fuente, en comparación con lixiviados de plantas y algas. Esto puede deberse a que la MOD de suelo ya ha pasado un tiempo de residencia prolongado en el entorno donde ha estado expuesto al procesamiento microbiano (Hansen et al. 2016). Sin embargo, en el presente estudio los experimentos de fotodegradación de la MOD, tanto de lixiviados de suelos, como

de agua de arroyo revelaron variaciones significativas en sus espectros de absorbancia y características ópticas, transcurridas las 4 h de exposición a la fuente artificial de PAR-RUV. Las principales diferencias entre los dos tratamientos (LUZ y OSCURIDAD) en lixiviados y agua de arroyo, se observaron en los resultados del cambio del tamaño molecular promedio (S_R), que mostraron una clara disminución del tamaño molecular con el tratamiento de luz RUV-PAR, lo que se atribuye a la ruptura de enlaces químicos de moléculas de mayor tamaño como ácidos húmicos (Hansen et al. 2016). Se pudo observar que el porcentaje de esta disminución del tamaño molecular (aumento de S_R en LUZ con respecto a OSCURIDAD) es mayor para el lixiviado de suelo de bosque nativo, lo que nos podría estar indicando una mayor labilidad de dichas moléculas. En este caso, la alta actividad microbiana de suelos de bosque podría jugar un rol importante, modificando las características de la MOD que se libera en los lixiviados y su tendencia a la fotólisis. La radiación UV puede incrementar la disponibilidad de COD para las bacterias heterotróficas debido a la ruptura de las moléculas refractarias produciendo compuestos de menor peso molecular (Bertilsson & Tranvik 2000; Moran & Zepp 1997), por lo que la biodisponibilidad de la MOD de los suelos de bosque podría ser mayor que la de suelos desnudos para los ecosistemas acuáticos, una vez que estos lixiviados llegan a los arroyos. De esta manera, los resultados obtenidos sugieren que los eventos erosivos, tanto como lo puede ser un GLOF o las crecidas repentinas de un cauce, al favorecer la formación de áreas de suelo desnudo, podrían disminuir la calidad y biodisponibilidad de la MOD que se libera a los arroyos.

Los resultados del experimento de fotodegradación de agua de arroyo mostraron fotodegradación significativa para todos los tramos muestreados. Contrariamente, experimentos realizados en un arroyo de bajo orden de la región mostraron que tanto lixiviados de suelo como agua del arroyo se mantuvieron sin cambios transcurrida la irradiación (García et al. 2018). En un estudio similar realizado en arroyos de Estados Unidos, se observó que las tasas de alteración fotoquímica de la MOD dependen de si ésta es lábil, semi-lábil o refractaria, señalando que sólo cuando la MOD es semi-lábil/refractaria, se registran tasa de fotodegradación importantes (Bowen et al. 2020). Estos resultados sugieren que la MOD presente en los tramos muestreados podría tratarse de moléculas semi-lábiles a refractarias, y que la radiación solar podría estar jugando un papel fundamental en el destino de la MOD de mayor peso molecular en este arroyo.

Conexión entre el suelo y el agua de arroyo

La cantidad y calidad de la MOD lixiviada de derivados de hojarasca es especie-específica, por lo que la mezcla de diferentes especies vegetales afecta claramente los microorganismos del suelo y el procesamiento microbiano (Joly et al. 2016). De esta manera, la actividad bacteriana y el procesamiento de la materia orgánica, parecen jugar un rol fundamental en la transformación de la MOD, desde que es generada hasta que llega a los arroyos. Además de la biodegradación, la adsorción se ha visto implicada en cambios en la calidad del COD a medida que se mueve hacia los sistemas acuáticos (Leenheer 1980; McDowell & Likens 1988). Se ha visto que la capacidad de adsorción de un suelo se encuentra relacionada con su contenido de óxidos de Fe y Al (Moore 1989; Moore & Jackson 1989) y su contenido de arcillas (Nelson et al. 1992; Nelson et al. 1990). En este sentido, los glaciares del cerro Tronador han retrocedido en los últimos 30 años (Masiokas et al. 2008), provocando una mayor entrada de arcilla glacial durante los meses más cálidos del año (Iriando 1974) producto de la erosión glacial de la roca madre. Los arroyos que drenan estos glaciares transportan y depositan a lo largo de su recorrido su carga de arcilla en las riberas y los suelos inundados. De esta manera, la transformación y/o retención de la MOD entre el arroyo y el lixiviado del suelo de bosque, podrían atribuirse también al proceso de adsorción.

El fuerte vínculo entre el ambiente terrestre y los arroyos de cabecera, afecta particularmente la concentración y la calidad del COD, las cuales fluctúan a lo largo del año de manera estacional. Un estudio reciente proporciona evidencia de que eventos de alto flujo, como tormentas de lluvia, causan un aumento en el ingreso de MOD y bacterias desde de suelo circundante (Caillon & Schelker 2020). En este sentido, se ha observado en lagos de la zona andino-patagónica, que durante estaciones secas, la MOD de los cuerpos de agua se ve afectada principalmente por diversos procesos de transformación interna, tales como degradación biológica y fotoquímica (Queimaliños et al. 2019). Por otro lado, en una cuenca cercana a la zona de estudio, Garcia et al. (2015) mostró que los valores de S_R en el agua de arroyo son menores durante eventos de precipitación (mayor proporción de moléculas de grandes), los cual concuerdan con los valores bajos de S_R obtenidos de los lixiviados de suelo de bosque nativo en este estudio. De esta manera, considerando que el presente estudio fue realizado en verano (estación con bajas precipitaciones), es esperable que los arroyos hayan permanecido durante un período prolongado en ausencia de ingreso de MOD desde el medio terrestre, y particularmente del suelo, explicando el desajuste observado entre el lixiviado de suelo y el agua de arroyo. Asimismo, es necesario notar que, en esta cuenca, los arroyos de cabecera se encuentran a relativamente baja altura (~ 1000 m s.n.m.), con un dominio de un bosque

perennifolio de *Nothofagus dombeyi*. Resultaría interesante analizar si se observan estos mismos patrones en arroyos de cabecera con presencia de bosque caducifolio de *Nothofagus pumilio*, donde el ingreso de materia vegetal alóctona a los ambientes acuáticos, particularmente durante el otoño, es mucho mayor.

Implicancias

Las previsiones indican que es muy probable que la combinación del aumento de las tasas de derretimiento de los glaciares, el retroceso acelerado de los glaciares, y el aumento de túneles subglaciales, debido a mayores descargas, contribuya a una mayor frecuencia de GLOFs en diferentes áreas del globo (Evans & Clague 1994; Richardson & Reynolds 2000). De hecho, se han registrado numerosos casos de GLOFs durante los últimos 20 años en los Andes Patagónicos (Dussailant et al. 2010; Harrison et al. 2006; Wilson et al. 2019), sin embargo, la mayor parte de los estudios se centran en el análisis geológico del evento y su riesgo humano. Los estudios relativos a las consecuencias sobre los ecosistemas acuáticos o terrestres y sobre los organismos que los habitan, son muy escasos a inexistentes, por lo que esta tesina constituye un aporte al conocimiento en esta área. Esta tesina muestra que un aumento de la erosión de los ecosistemas terrestres por eventos climáticos catastróficos extremos podría implicar la pérdida de materia orgánica en los suelos, resultando en la formación de suelos desnudos y pobres en materia orgánica. Se demostró que los cambios en la cantidad, calidad y biodisponibilidad de la materia orgánica disuelta que lixiviarán dichos suelos, sería totalmente diferente al suelo precedente, teniendo consecuencias en los sistemas acuáticos y modificando la dinámica del ciclo del C en estos ecosistemas. De esta manera, resulta vital una mirada integradora al momento de estudiar el efecto del cambio climático en los ambientes acuáticos, prestando particular atención a los suelos y los procesos que en ellos ocurren, sin ignorar los eventos erosivos de origen antrópico, como el uso y la transformación del suelo.

Conclusiones

- El suelo de bosque nativo (Bosque GLOF y BS) presentó mayor porcentaje de materia orgánica que el suelo desnudo afectado por eventos erosivos (Desnudo GLOF y BS).
- Los lixiviados de suelos desnudos mostraron mayor contenido absoluto de MOD aromática y de lignina que los suelos de bosque, sugiriendo un rápido agotamiento de las moléculas lábiles de MOD.
- Los lixiviados de suelo de bosque mostraron mayores valores $S_{275-295}$, indicando mayor presencia de MOD de bajo tamaño molecular.
- El tramo de arroyo con mayor color, aromaticidad y contenido de lignina, fue el tramo más bajo en la red (Bosque GLOF), observándose la integración de las características de la cuenca y la acumulación de compuestos, por ejemplo, aromáticos y más coloreados.
- Se observó fotodegradación de la MOD tanto en el agua de arroyo como en los lixiviados de suelo. En los lixiviados de suelo, el mayor porcentaje de cambio en el tamaño molecular promedio (S_R) se observó en el suelo de bosque, sugiriendo una mayor fotoreactividad.
- Las características ópticas de la MOD en los diferentes tramos del arroyo, no se relacionaron con las características de la MOD lixiviada del suelo del sitio circundante inmediato (bosque nativo o suelo desnudo), sugiriendo la transformación de la MOD por degradación microbiana o la adsorción a partículas tales como arcillas.
- Considerando las previsiones futuras respecto al cambio climático, esta tesina muestra que un aumento de la erosión de los ecosistemas terrestres por eventos climáticos catastróficos extremos podría implicar la pérdida de materia orgánica en los suelos, resultando en la formación de suelos desnudos y pobres en materia orgánica. La MOD que lixiviarán dichos suelos presentará características muy diferentes a los suelos precedentes, menor contenido de carbono y mayor aromaticidad.

Bibliografia

- Abelho, M., 2001. From litterfall to breakdown in streams: a review. *The Scientific World Journal* 1:656-680.
- Ågren, A., I. Buffam, M. Jansson & H. Laudon, 2007. Importance of seasonality and small streams for the landscape regulation of dissolved organic carbon export. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 112(G3).
- Bastidas Navarro, M., E. Balseiro & B. Modenutti, 2009. Effect of UVR on lake water and macrophyte leachates in shallow Andean-Patagonian lakes: Bacterial response to changes in optical features. *Photochemistry and Photobiology* 85(1):332-340.
- Bastidas Navarro, M., N. Martyniuk, E. Balseiro & B. Modenutti, 2018. Effect of glacial lake outburst floods on the light climate in an Andean Patagonian lake: implications for planktonic phototrophs. *Hydrobiologia* 816(1):39-48.
- Battin, T. J., L. A. Kaplan, S. Findlay, C. S. Hopkinson, E. Marti, A. I. Packman, J. D. Newbold & F. Sabater, 2008. Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nature Geoscience* 1(2):95-100.
- Ben-Dor, E. & A. Banin, 1989. Determination of organic matter content in arid-zone soils using a simple “loss-on-ignition” method. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 20(15-16):1675-1695.
- Berhe, A. A., J. W. Harden, M. S. Torn, M. Kleber, S. D. Burton & J. Harte, 2012. Persistence of soil organic matter in eroding versus depositional landform positions. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 117(G2).
- Bertilsson, S. & L. J. Tranvik, 2000. Photochemical transformation of dissolved organic matter in lakes. *Limnology and Oceanography* 45(4):753-762.
- Bishop, K., I. Buffam, M. Erlandsson, J. Folster, H. Laudon, J. Seibert & J. Temnerud, 2008. *Aqua Incognita: the unknown headwaters*. *Hydrological Processes* 22(8):1239.
- Bowen, J. C., L. A. Kaplan & R. M. Cory, 2020. Photodegradation disproportionately impacts biodegradation of semi-labile DOM in streams. *Limnology and Oceanography* 65(1):13-26.
- Boyer, E. W., G. M. Hornberger, K. E. Bencala & D. McKnight, 1996. Overview of a simple model describing variation of dissolved organic carbon in an upland catchment. *Ecological Modelling* 86(2-3):183-188.
- Caillon, F. & J. Schelker, 2020. Dynamic transfer of soil bacteria and dissolved organic carbon into small streams during hydrological events. *Aquatic Sciences* 82(2):1-11.

-
- Carder, K. L., R. G. Steward, G. R. Harvey & P. B. Ortner, 1989. Marine humic and fulvic acids: Their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. *Limnology and Oceanography* 34(1):68-81.
- Chapin III, S. F., J. McFarland, D. A. McGuire, E. S. Euskirchen, R. W. Ruess & K. Kielland, 2009. The changing global carbon cycle: linking plant–soil carbon dynamics to global consequences. *Journal of Ecology* 97(5):840-850 doi:10.1111/j.1365-2745.2009.01529.x.
- Ciccazzo, S., A. Esposito, L. Borruso & L. Brusetti, 2016. Microbial communities and primary succession in high altitude mountain environments. *Annals of Microbiology* 66(1):43-60.
- Cincotta, M., J. N. Perdrial, A. Shavitz, A. Libenson, M. Landsman-Gerjoi, N. Perdrial, J. Armfield, T. Adler & J. Shanley, 2019. Soil aggregates as a source of dissolved organic carbon to streams: an experimental study on the effect of solution chemistry on water extractable carbon. *Frontiers in Environmental Science* 7:172.
- Clark, C. D., W. J. De Bruyn & P. D. Aiona, 2016. Temporal variation in optical properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in Southern California coastal waters with nearshore kelp and seagrass. *Limnology and Oceanography* 61(1):32-46 doi:10.1002/lno.10198.
- Cole, J. J., Y. T. Prairie, N. F. Caraco, W. H. McDowell, L. J. Tranvik, R. G. Striegl, C. M. Duarte, P. Kortelainen, J. A. Downing & J. J. Middelburg, 2007. Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems* 10(1):172-185.
- Cory, R. M., D. M. McKnight, Y. P. Chin, P. Miller & C. L. Jaros, 2007. Chemical characteristics of fulvic acids from Arctic surface waters: Microbial contributions and photochemical transformations. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 112(G4).
- Dabadie, M., C. Pérez, M. Arturi, J. Goya & M. Sandoval, 2018. Calibración del método de pérdida de peso por ignición para la estimación del carbono orgánico en Inceptisoles del NE de Entre Ríos. *Revista de la Facultad de Agronomía* 117(1):157-162.
- De Haan, H. & T. De Boer, 1987. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake Tjeukemeer. *Water research* 21(6):731-734.
- Del Vecchio, R. & N. V. Blough, 2004. On the origin of the optical properties of humic substances. *Environmental Science and Technology* 38(14):3885-3891.

-
- Donnelly, P. K., J. A. Entry, D. L. Crawford & K. Cromack, 1990. Cellulose and lignin degradation in forest soils: response to moisture, temperature, and acidity. *Microbial Ecology* 20(1):289-295.
- Duo Saito, R. A., L. Connell, R. Rodriguez, R. Redman, D. Libkind & V. de Garcia, 2018. Metabarcoding analysis of the fungal biodiversity associated with Castaño Overa glacier–Mount Tronador, Patagonia, Argentina. *Fungal Ecology* 36:8-16.
- Dussaillant, A., G. Benito, W. Buytaert, P. Carling, C. Meier & F. Espinoza, 2010. Repeated glacial-lake outburst floods in Patagonia: an increasing hazard? *Natural Hazards* 54(2):469-481.
- Evans, S. G. & J. J. Clague, 1994. Recent climatic change and catastrophic geomorphic processes in mountain environments *Geomorphology and Natural Hazards*. Elsevier, 107-128.
- Fichot, C. G. & R. Benner, 2012. The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter (S_{275–295}) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins. *Limnology and Oceanography* 57(5):1453-1466.
- Field, C. B., V. R. Barros, D. Dokken, K. Mach, M. Mastrandrea, T. Bilir, M. Chatterjee, K. Ebi, Y. Estrada & R. Genova, 2014. IPCC 2014: Summary for policymakers in *Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Contrib Work Gr II to Fifth Assess Rep Intergov Panel Clim Chang*:1-32.
- Frost, P. C., J. H. Larson, L. E. Kinsman, G. A. Lamberti & S. D. Bridgham, 2005. Attenuation of ultraviolet radiation in streams of northern Michigan. *Journal of the North American Benthological Society* 24(2):246-255.
- Gabor, R. S., M. A. Burns, R. H. Lee, J. B. Elg, C. J. Kemper, H. R. Barnard & D. M. McKnight, 2015. Influence of leaching solution and catchment location on the fluorescence of water-soluble organic matter. *Environmental Science and Technology* 49(7):4425-4432.
- Garcia, R. D., M. d. C. Diéguez, M. Gereá, P. E. Garcia & M. Reissig, 2018. Characterisation and reactivity continuum of dissolved organic matter in forested headwater catchments of Andean Patagonia. *Freshwater Biology* 63(9):1049-1062 doi:10.1111/fwb.13114.
- Garcia, R. D., M. Reissig, C. P. Queimaliños, P. E. Garcia & M. C. Dieguez, 2015. Climate-driven terrestrial inputs in ultraoligotrophic mountain streams of Andean Patagonia

- revealed through chromophoric and fluorescent dissolved organic matter. *Science of the Total Environment* 521:280-292.
- Gonsior, M., B. M. Peake, W. T. Cooper, D. Podgorski, J. D'Andrilli & W. J. Cooper, 2009. Photochemically induced changes in dissolved organic matter identified by ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 43(3):698-703.
- Hansen, A. M., T. E. Kraus, B. A. Pellerin, J. A. Fleck, B. D. Downing & B. A. Bergamaschi, 2016. Optical properties of dissolved organic matter (DOM): Effects of biological and photolytic degradation. *Limnology and Oceanography* 61(3):1015-1032.
- Harrison, S., N. Glasser, V. Winchester, E. Haresign, C. Warren & K. Jansson, 2006. A glacial lake outburst flood associated with recent mountain glacier retreat, Patagonian Andes. *The Holocene* 16(4):611-620.
- Helms, J. R., A. Stubbins, J. D. Ritchie, E. C. Minor, D. J. Kieber & K. Mopper, 2008. Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 53(3):955-969.
- Huxman, T. E., K. A. Snyder, D. Tissue, A. J. Leffler, K. Ogle, W. T. Pockman, D. R. Sandquist, D. L. Potts & S. Schwinning, 2004. Precipitation pulses and carbon fluxes in semiarid and arid ecosystems. *Oecologia* 141(2):254-268.
- Iriondo, M. H., 1974. Modelo de sedimentación en el Lago Mascardi, Provincia de Río Negro. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* 29:349-358.
- Jeanneau, L., M. Denis, A.-C. Pierson-Wickmann, G. Gruau, T. Lambert & P. Petitjean, 2015. Sources of dissolved organic matter during storm and inter-storm conditions in a lowland headwater catchment: constraints from high-frequency molecular data. *Biogeosciences* 12(14):4333-4343 doi:10.5194/bg-12-4333-2015.
- Joly, F.-X., N. Fromin, O. Kiikkilä & S. Hättenschwiler, 2016. Diversity of leaf litter leachates from temperate forest trees and its consequences for soil microbial activity. *Biogeochemistry* 129(3):373-388 doi:10.1007/s10533-016-0239-z.
- Kirk, J. T. O., 1980. Spectral Absorption properties of natural waters: contribution of the soluble and particulate fractions to light absorption in some inland waters of south-eastern Australia. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research* 31:287-296.
- Kögel-Knabner, I., 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry* 34(2):139-162.

-
- Lal, R., 2003. Soil erosion and the global carbon budget. *Environment international* 29(4):437-450.
- Leenheer, J. A., 1980. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon River Basin. *Acta Amazonica* 10(3):513-526.
- Lindell, M. J., H. W. Granéli & S. Bertilsson, 2000. Seasonal photoreactivity of dissolved organic matter from lakes with contrasting humic content. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 57(5):875-885.
- Lloret, E., C. Dessert, J. Gaillardet, P. Albéric, O. Crispi, C. Chaduteau & M. Benedetti, 2011. Comparison of dissolved inorganic and organic carbon yields and fluxes in the watersheds of tropical volcanic islands, examples from Guadeloupe (French West Indies). *Chemical Geology* 280(1-2):65-78.
- Lloret, E., C. Dessert, L. Pastor, E. Lajeunesse, O. Crispi, J. Gaillardet & M. Benedetti, 2013. Dynamic of particulate and dissolved organic carbon in small volcanic mountainous tropical watersheds. *Chemical Geology* 351:229-244.
- Loiselle, S. A., L. Bracchini, A. M. Dattilo, M. Ricci, A. Tognazzi, A. Cózar & C. Rossi, 2009. The optical characterization of chromophoric dissolved organic matter using wavelength distribution of absorption spectral slopes. *Limnology and Oceanography* 54(2):590-597.
- Masiokas, M. H., R. Villalba, B. H. Luckman, M. E. Lascano, S. Delgado & P. Stepanek, 2008. 20th-century glacier recession and regional hydroclimatic changes in northwestern Patagonia. *Global and Planetary Change* 60(1-2):85-100.
- McDowell, W. H. & G. E. Likens, 1988. Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley. *Ecological Monographs* 58(3):177-195.
- McKnight, D. M., E. D. Andrews, S. A. Spaulding & G. R. Aiken, 1994. Aquatic fulvic acids in algal-rich Antarctic ponds. *Limnology and Oceanography* 39(8):1972-1979.
- Meyer, J. L., J. B. Wallace & S. L. Eggert, 1998. Leaf litter as a source of dissolved organic carbon in streams. *Ecosystems* 1(3):240-249.
- Modenutti, B. E., E. G. Balseiro, C. Callieri, R. Bertoni & C. P. Queimalinos, 2005. Effect of UV-B and different PAR intensities on the primary production of the mixotrophic planktonic ciliate *Stentor araucanus*. *Limnology and Oceanography* 50(3):864-871.
- Moore, T., 1989. Dynamics of dissolved organic carbon in forested and disturbed catchments, Westland, New Zealand: 1. Maimai. *Water Resources Research* 25(6):1321-1330.

-
- Moore, T. & R. Jackson, 1989. Dynamics of dissolved organic carbon in forested and disturbed catchments, Westland, New Zealand: 2. Larry River. *Water Resources Research* 25(6):1331-1339.
- Moran, M. A. & R. G. Zepp, 1997. Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 42(6):1307-1316.
- Morris, D. P. & B. R. Hargreaves, 1997. The role of photochemical degradation of dissolved organic carbon in regulating the UV transparency of three lakes on the Pocono Plateau. *Limnology and Oceanography* 42(2):239-249.
- Nelson, P., J. Baldock & J. Oades, 1992. Concentration and composition of dissolved organic carbon in streams in relation to catchment soil properties. *Biogeochemistry* 19(1):27-50.
- Nelson, P., E. Cotsaris, J. Oades & D. Bursill, 1990. Influence of soil clay content on dissolved organic matter in stream waters. *Marine and Freshwater Research* 41(6):761-774.
- Osburn, C. L., D. P. Morris, K. A. Thorn & R. E. Moeller, 2001. Chemical and optical changes in freshwater dissolved organic matter exposed to solar radiation. *Biogeochemistry* 54(3):251-278.
- Pace, M. L. & J. J. Cole, 2002. Synchronous variation of dissolved organic carbon and color in lakes. *Limnology and Oceanography* 47(2):333-342.
- Parry, M. L., O. F. Canziani, J. P. Palutikof, P. J. Van Der Linden & C. E. Hanson, 2007. IPCC, 2007: climate change 2007: impacts, adaptation and vulnerability. Contribution of working group II to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Queimaliños, C., M. Reissig, G. L. Pérez, C. S. Cárdenas, M. Gereá, P. E. García, D. García & M. C. Diéguez, 2019. Linking landscape heterogeneity with lake dissolved organic matter properties assessed through absorbance and fluorescence spectroscopy: Spatial and seasonal patterns in temperate lakes of Southern Andes (Patagonia, Argentina). *Science of the Total Environment* 686:223-235.
- Richardson, J. S. & R. J. Danahy, 2007. A synthesis of the ecology of headwater streams and their riparian zones in temperate forests. *Forest Science* 53(2):131-147.
- Richardson, S. D. & J. M. Reynolds, 2000. Degradation of ice-cored moraine dams: implications for hazard development. *IAHS PUBLICATION*:187-198.
- Rose, K. C., C. E. Williamson, C. E. Kissman & J. E. Saros, 2015. Does allochthony in lakes change across an elevation gradient? *Ecology* 96(12):3281-3291.

-
- Ruiz, L. E., É. Lévillé Bourret, M. Viale, P. M. Pitte & M. H. Masiokas, 2017. Recent geodetic mass balance of Monte Tronador glaciers, northern Patagonian Andes. *The Cryosphere* 11:619 - 634.
- Scholes, M., R. Martin, R. Scholes, D. Parsons & E. Winstead, 1997. NO and N₂O emissions from savanna soils following the first simulated rains of the season. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 48(1-2):115-122.
- Schulte, E. & B. Hopkins, 1996. Estimation of soil organic matter by weight loss-on-ignition. *Soil Organic Matter: Analysis and Interpretation* 46:21-31.
- Shick, J., S. Romaine-Lioud, S. Romaine-Lioud, C. Ferrier-Pagès & J.-P. Gattuso, 1999. Ultraviolet-B radiation stimulates shikimate pathway-dependent accumulation of mycosporine-like amino acids in the coral *Stylophora pistillata* despite decreases in its population of symbiotic dinoflagellates. *Limnology and Oceanography* 44(7):1667-1682.
- Sommaruga, R., 2015. When glaciers and ice sheets melt: consequences for planktonic organisms. *Journal of Plankton Research* 37(3):509-518.
- Stedmon, C., R. Amon, A. Rinehart & S. Walker, 2011. The supply and characteristics of colored dissolved organic matter (CDOM) in the Arctic Ocean: Pan Arctic trends and differences. *Marine Chemistry* 124(1-4):108-118.
- Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex & P. M. Midgley, 2013. *Climate change 2013: The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change* 1535.
- Tank, J. L., E. J. Rosi-Marshall, N. A. Griffiths, S. A. Entekin & M. L. Stephen, 2010. A review of allochthonous organic matter dynamics and metabolism in streams. *Journal of the North American Benthological Society* 29(1):118-146.
- Tranvik, L. J., 1992. Allochthonous dissolved organic matter as an energy source for pelagic bacteria and the concept of the microbial loop *Dissolved organic matter in lacustrine ecosystems*. Springer, 107-114.
- Van Stan, J. T. & A. Stubbins, 2018. Tree-DOM: Dissolved organic matter in throughfall and stemflow. *Limnology and Oceanography Letters* 3(3):199-214.
- Vannote, R. L., G. W. Minshall, K. W. Cummins, J. R. Sedell & C. E. Cushing, 1980. The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 37(1):130-137.

-
- Villanueva, V. D., M. B. Navarro & R. Albariño, 2016. Seasonal patterns of organic matter stoichiometry along a mountain catchment. *Hydrobiologia* 771(1):227-238.
- Vodacek, A., N. V. Blough, M. D. DeGrandpre, M. D. DeGrandpre & R. K. Nelson, 1997. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: Terrestrial inputs and photooxidation. *Limnology and Oceanography* 42(4):674-686.
- Waldrop, M. P., D. R. Zak, R. L. Sinsabaugh, M. Gallo & C. Lauber, 2004. Nitrogen deposition modifies soil carbon storage through changes in microbial enzymatic activity. *Ecological Applications* 14(4):1172-1177.
- Ward, C. P. & R. M. Cory, 2016. Complete and partial photo-oxidation of dissolved organic matter draining permafrost soils. *Environmental Science and Technology* 50(7):3545-3553.
- Weishaar, J. L., G. R. Aiken, B. A. Bergamaschi, M. S. Fram, R. Fujii & K. Mopper, 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science and Technology* 37(20):4702-4708.
- Wiegner, T. N., L. A. Kaplan, J. D. Newbold & P. H. Ostrom, 2005. Contribution of dissolved organic C to stream metabolism: a mesocosm study using ¹³C-enriched tree-tissue leachate. *Journal of the North American Benthological Society* 24(1):48-67.
- Wilson, R., S. Harrison, J. Reynolds, A. Hubbard, N. F. Glasser, O. Wünderlich, P. I. Anaconda, L. Mao & S. Shannon, 2019. The 2015 Chileno Valley glacial lake outburst flood, Patagonia. *Geomorphology* 332:51-65.
- Wipfli, M. S., J. S. Richardson & R. J. Naiman, 2007. Ecological linkages between headwaters and downstream ecosystems: Transport of organic matter, invertebrates, and wood down headwater channels 1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association* 43(1):72-85.
- Wolinski, L., B. Modenutti, M. S. Souza & E. Balseiro, 2016. Interactive effects of temperature, ultraviolet radiation and food quality on zooplankton alkaline phosphatase activity. *Environmental Pollution* 213:135-142.
- Worni, R., C. Huggel, J. J. Clague, Y. Schaub & M. Stoffel, 2014. Coupling glacial lake impact, dam breach, and flood processes: A modeling perspective. *Geomorphology* 224:161-176.
- Zagarese, H., M. Diaz, F. Pedrozo, M. Ferraro, W. Cravero & B. Tartarotti, 2001. Photodegradation of natural organic matter exposed to fluctuating levels of solar radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 61(1-2):35-45.

Zemp, M., M. Hoelzle & W. Haeberli, 2009. Six decades of glacier mass-balance observations: a review of the worldwide monitoring network. *Annals of Glaciology* 50(50):101-111.

Agradecimientos

A mi directora Marcela por estar a disposición cada vez que la necesité, por brindarme su apoyo y consejo, por su ayuda y guía en cada una de las etapas de este trabajo. Gracias por compartir todas tus experiencias y conocimientos libremente.

A todo el grupo del laboratorio de Limnología por su cálido recibimiento y su disposición para compartir sus experiencias y conocimientos.

A la Universidad Nacional del Comahue y al Centro Regional Universitario Bariloche por poder cursar la carrera de forma libre y gratuita, por la calidad de docentes que me formaron como profesional.

A mis padres, que siempre me apoyaron y animaron durante todos estos años de carrera y a mi hermano que además me guio por el camino de esta Casa de Altos Estudios. A mi prima Vero que me aconsejó cuando lo necesitaba.

A mi pareja Agustín, por siempre confiar en mis capacidades y apoyarme en todo momento.

A mi amiga Belén que me acompañó en este camino final de la carrera con toda la paciencia y el cariño.

A todos mis compañeros, que me ayudaron a avanzar en la carrera, a no bajar los brazos y a formarme también, como persona crítica y comprometida con la sociedad y el CRUB.

A los jurados, Claudia Queimaliños, Patricia Satti y Noelia Barrios, por el tiempo dedicado a la evaluación de esta tesina y su contribución a la mejora de la misma.

Esta tesina fue realizada en el marco de los proyectos PICT 2015-0418, PICT 2015-2138, PICT 2017-1940 y UNComahue B193.