



Universidad de Oviedo

Trabajo Fin de Máster

Caracterización geoquímica y fuentes de aerosoles atmosféricos depositados en el PNOMP en el período 2016-2022, con atención en los períodos invernales

Universidad de Oviedo
Máster en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica
Javier Bandrés García
Diciembre de 2023



D. Javier Bandrés García, autor del Trabajo de Fin de Máster titulado “Caracterización geoquímica y fuentes de aerosoles atmosféricos depositados en el PNOMP en el período 2016-2022, con atención en los períodos invernales”, confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario de Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Zaragoza, a 22 de diciembre de 2023

Fdo.: Javier Bandrés García

La Dra. María José Domínguez Cuesta, Catedrática del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo y el Dr. Jorge Pey Betrán, Investigador Científico en el Instituto Pirenaico de Ecología (CSIC) confirman que han tutelado el trabajo titulado “Caracterización geoquímica y fuentes de aerosoles atmosféricos depositados en el PNOMP en el período 2016-2022, con atención en los períodos invernales”, realizado por D. Javier Bandrés García y autorizan su presentación y defensa como Trabajo de Fin de Máster en el Máster Universitario de Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 22 de diciembre de 2023

Fdo.: Dra. María José Domínguez Cuesta y Dr. Jorge Pey Betrán



AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento principalmente a Jorge Pey, no solo por la inestimable ayuda para llevar adelante este trabajo, sino también por la oportunidad única que me ha brindado en el mundo de la ciencia. La confianza y dedicación que ha mostrado hacia mí han sido cruciales, ya que sin ellas, completar este proyecto habría sido una quimera. Ha sido un privilegio trabajar y aprender a su lado y disfrutar de la excepcional calidad humana que atesora.

Gracias a mi tutora María José Domínguez por su implicación con la propuesta del trabajo y su asistencia para guiar esta memoria de forma telemática. Aprecio enormemente su total disponibilidad y el esfuerzo dedicado.

A Chantal por la valiosa ayuda brindada durante el desarrollo de este trabajo y, en general, por animarme en cada propósito de vida que tengo, gracias de corazón.

Agradezco a Silvia Blanco y Luis Pedro Fernández por su trabajo en la coordinación, ayudándome con los trámites y gestiones entre Oviedo y Zaragoza.

Por último, gracias a Nacho López, a mis compañeros, a mi familia y a mis amigos por ser parte esencial de mi día a día.

ÍNDICE

Resumen	4
Abstract	4
1. Introducción	5
1.1. Contexto sobre la importancia de los aerosoles atmosféricos	5
1.2. Contexto de cambio climático en los Pirineos.....	8
2. Objetivos	9
3. Zona de estudio	10
3.1. Contexto geográfico	10
3.2. Contexto geológico.....	13
4. Antecedentes de este trabajo	15
4.1. Diseño experimental	15
5. Metodología	16
5.1. Recolección de muestras	16
5.2. Tratamiento de muestras en el laboratorio y caracterización geoquímica.....	18
5.3. Análisis de datos	20
6. Resultados y Discusión	22
6.1. Flujos de deposición	22
6.2. Análisis de elementos de las fracciones soluble e insoluble	29
6.3. Intrusiones de polvo sahariano	32
6.4. Análisis de contribución de fuentes.....	34
6.4.1. <i>Factor 1: polvo mineral-1</i>	36
6.4.2. <i>Factor 2: fuente industrial</i>	36

6.4.3. <i>Factor 3: aerosol marino envejecido</i>	37
6.4.4. <i>Factor 4: tránsito de vehículos</i>	38
6.4.5. <i>Factor 5: polvo mineral-2</i>	39
6.4.6. <i>Factor 6: carbonatos</i>	40
6.4.7. <i>Factor 7: quema de biomasa y actividades agro-ganaderas</i>	41
6.4.8 <i>Contribuciones globales</i>	42
6.5 Consideraciones finales	47
7. Conclusiones	49
8. Bibliografía	49
ANEXOS	58



Lista de abreviaturas

PNOMP (Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido)

IPE (Instituto Pirenaico de Ecología)

CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas)

IGME (Instituto Geológico y Minero de España)

IGN (Instituto Geográfico Nacional)

IGEAR (Instituto Geográfico de Aragón)

AEMET (Agencia Estatal de Meteorología)

OAPN (Organismo Autónomo de Parques Nacionales)

UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura)

EPA PMF (*Environmental Protection Agency Positive Matrix Factorization*)

US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*)

ICP-AES (Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción)

ICP-MS (Espectrometría de Masas de Plasma Acoplado por Inducción)

DFINS (Deposición Fracción Insoluble)

DFSOL (Deposición Fracción Soluble)

POSHAPI (Polvo sahariano en la Península Ibérica y en las Islas Baleares)

SNOWDUST (Impacto del polvo sahariano en la fusión de nieve en los Pirineos)

m s.n.m. (metros sobre el nivel del mar)

ha (hectáreas)



Lista de principales especies químicas y compuestos del trabajo

Na (Sodio)	As (Arsénico)
K (Potasio)	Sr (Estroncio)
Mg (Magnesio)	Se (Selenio)
Ca (Calcio)	Sb (Antimonio)
Ba (Bario)	S (Azufre)
Ti (Titanio)	Cl (Cloro)
V (Vanadio)	SO ₄ ²⁻ (Anión Sulfato)
Cr (Cromo)	HCO ₃ ⁻ (Anión Bicarbonato)
Mn (Manganeso)	NO ₃ ⁻ (Anión Nitrato)
Fe (Hierro)	NO ₂ ⁻ (Anión Nitrito)
Ni (Níquel)	NH ₄ ⁺ (Cación Amonio)
Cu (Cobre)	EC (<i>Elemental Carbon</i>)
Co (Cobalto)	OC (<i>Organic Carbon</i>)
Ag (Plata)	OM (<i>Organic Matter</i>)
Zn (Zinc)	PM (<i>Particulate matter</i>)
Al (Aluminio)	PMsol (<i>Soluble Particulate matter</i>)
Pb (Plomo)	s (delante de un elemento se refiere a su fracción soluble)
P (Fósforo)	



Resumen

El presente Trabajo de Fin de Máster se enfoca en la caracterización geoquímica de aerosoles atmosféricos depositados en el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido (PNOMP) entre 2016 y 2022 y en la determinación de sus fuentes. Se presta especial atención a los períodos invernales, dada la relevancia en términos de procesos de deposición de ciertos tipos de aerosoles y su potencial impacto en algunos de los procesos que afectan a la criosfera del entorno, como episodios de polvo sahariano que representan el 35% del origen de la proveniencia de las partículas y causaron incrementos bruscos en las tasas de deposición. Utilizando técnicas robustas y consolidadas de muestreo y análisis, como monitorización de la deposición total de aerosoles, espectrometría de masas y el modelo de contribución de fuentes *Positive Matrix Factorization* se identifican variaciones estacionales en la composición de los aerosoles y se rastrea su origen, obteniéndose siete fuentes entre naturales y antropogénicas. Estos hallazgos aportan nueva información sobre el papel que desempeñan los aerosoles en el clima y los ecosistemas.

Abstract

This Master's thesis focuses on the geochemical characterization and determination of the sources of atmospheric aerosols deposited in the Ordesa y Monte Perdido National Park (PNOMP) between 2016 and 2022. This work pays special attention to winter periods, given the relevance in terms of deposition processes of certain types of aerosols and their potential impact on some of the processes affecting the cryosphere of the environment, such as episodes of Saharan dust that represent 35% of the origin of particle provenance and caused sharp increases in deposition rates. Using robust and straightforward sampling and analytical techniques, including bulk aerosol deposition, mass spectrometry and source apportionment by Positive Matrix Factorization, the study identifies seasonal variations in aerosol composition and traces their origin to seven natural and anthropogenic sources. These findings provide new information on the role of aerosols in climate and ecosystems.



1. Introducción

1.1. Contexto sobre la importancia de los aerosoles atmosféricos

La atmósfera juega un papel crucial como vector en el transporte y deposición de compuestos químicos a escala global. Los aerosoles atmosféricos, partículas suspendidas en el aire que varían en tamaño, composición y origen, tienen un papel fundamental en el equilibrio radiativo terrestre y en la dinámica climática. Además de sus reconocidos impactos en la salud humana y en los ecosistemas, estos aerosoles, una vez depositados, pueden modificar propiedades fundamentales de los componentes de la superficie terrestre, incluidos el manto de nieve y las masas de hielo.

En el contexto de la contaminación del aire, un aerosol se refiere a materia particulada fina, de tamaño entre 0,001 hasta 100 μm , lo suficientemente pequeña como para permanecer en suspensión en la atmósfera durante un tiempo.

La mayoría de las partículas atmosféricas son emitidas por fuentes naturales, siendo el polvo mineral el segundo componente más abundante después de los aerosoles marinos (IPCC, 2007). Estos aerosoles de la corteza terrestre se liberan a la atmósfera principalmente desde regiones áridas y semiáridas situadas en zonas subtropicales del hemisferio norte, siendo la zona de Sáhara-Sahel-Chad la mayor fuente emisora de polvo mineral en el norte de África (Prospero *et al.*, 2002; Moreno *et al.*, 2006). La mayoría de las partículas de polvo africano se exportan hacia el oeste sobre el Atlántico, viajando grandes distancias e impactando áreas tan lejanas como el continente americano (Arimoto *et al.*, 1997; Prospero *et al.*, 2002). Además, una cantidad considerable se dirige hacia el norte, afectando la región mediterránea y, en ocasiones, otras áreas de Europa (Klein *et al.*, 2010). Estas áreas fuente de polvo mineral liberan aproximadamente el 60% del polvo total emitido a la atmósfera a escala global (Shao *et al.*, 2011).

Por otro lado, las partículas atmosféricas no se originan únicamente a partir de fuentes naturales, como el polvo sahariano, sino también tienen un origen antropogénico, provenientes de actividades industriales, minerales, agrícolas, o a partir de un variado número de fuentes de combustión, destacando por su importancia y ubicuidad el tráfico rodado. Además, la composición de estos aerosoles es diversa. Así, el polvo sahariano es fundamentalmente de origen mineral, destacando a nivel elemental por su elevado contenido en hierro, calcio, silicio, potasio, magnesio, fósforo, etc. Los aerosoles marinos contienen principalmente cloro y sodio, entre otros elementos inorgánicos, aunque presentan una variedad de formas orgánicas relacionadas con los micro y macro organismos que habitan océanos y mares, además de los productos orgánicos que llegan de zonas continentales. Las partículas que proceden de la industria o el tráfico rodado, también tienen una composición variable, desde la parte orgánica asociada a procesos de combustión y a emisiones liberadas a

través del tubo de escape, hasta la inorgánica que originan dispersión de minerales o metales pesados que se asocian con el desgaste de frenos y neumáticos. Según la naturaleza de las partículas se establecen los siguientes grupos composicionales (Seinfeld & Pandis, 1998): materia mineral, aerosol marino, materia orgánica y carbono elemental, partículas derivadas del azufre y partículas derivadas del nitrógeno.

En regiones montañosas como los Pirineos y más concretamente en el ámbito del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido (PNOMP), la climatología brinda estacionalmente la acogida de mantos de nieve en muchos sectores donde las altitudes oscilan entre los 700 y los 3.355 m s.n.m de la cima de Monte Perdido (Figura 1). Esta capa de nieve se mantiene de forma continua desde finales del otoño hasta la primavera. En estos entornos, la presencia y el espesor del manto de nieve influyen en casi todos los procesos ambientales y en los sectores socioeconómicos (Barnett *et al.*, 2005).

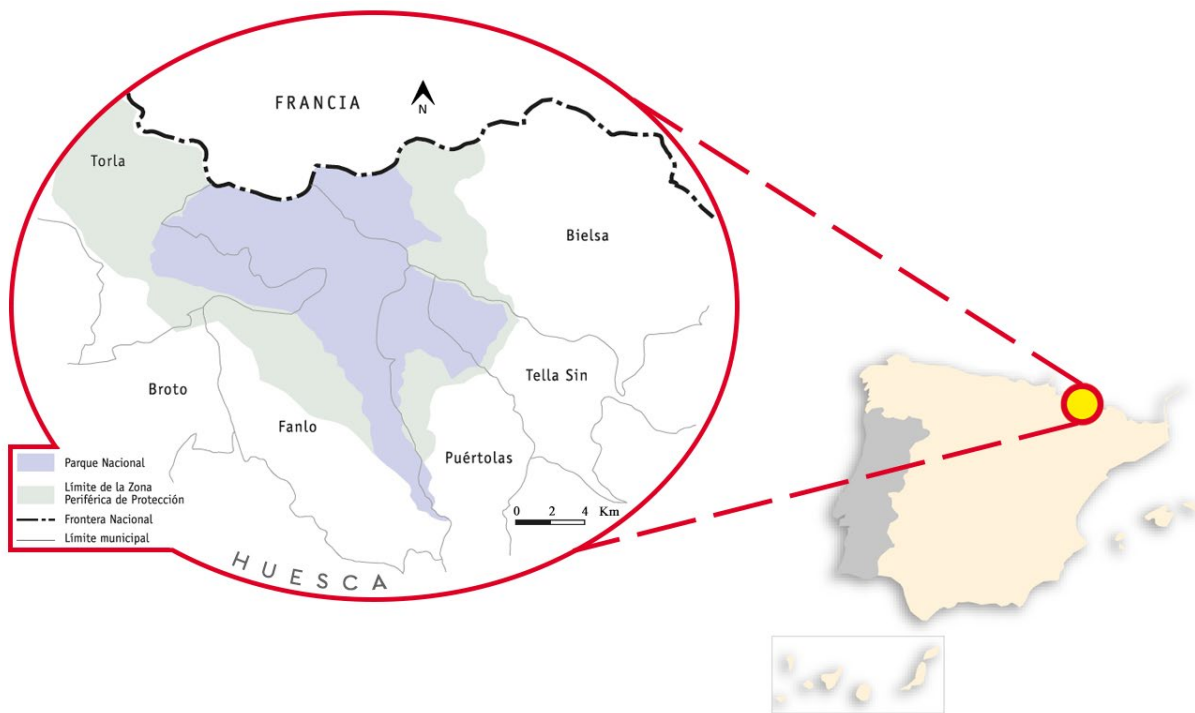


Figura 1. Localización del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. Modificado de la Guía del PNOMP, Organismo Autónomo Parques Nacionales. IGME-OAPN (2013).

Estudios recientes sobre la presencia de impurezas en la nieve de los Pirineos Centrales han arrojado luz sobre la importancia que juegan los aerosoles provenientes del norte de África en relación con la durabilidad del manto de nieve, en particular teniendo en cuenta los episodios de polvo sahariano que se producen durante los periodos de invierno y primavera. Estas partículas, al depositarse en el manto nival, pueden modificar el albedo de la nieve, afectando así el balance energético y acelerando los procesos de fusión. El análisis de los aerosoles transportados y depositados, proporciona una visión detallada de su composición química y mineralógica, lo cual es esencial para entender sus fuentes y potenciales impactos (Pey *et al.*,

2020). Por lo tanto, es crucial para la gestión del territorio comprender los ciclos de acumulación y deshielo de la nieve, especialmente en el contexto del calentamiento global inducido por emisiones antropogénicas (López-Moreno *et al.*, 2020) y qué relación tienen los eventos de polvo sahariano con la disponibilidad de dichos recursos hídricos en forma de reservas nivales. Estos cambios climáticos afectarán la disponibilidad de recursos hídricos y tendrán un impacto directo en sectores como la agricultura, la generación de energía hidroeléctrica y el turismo (García-Ruiz *et al.*, 2011; Morán-Tejeda 2014; López-Moreno *et al.*, 2014). Asimismo, el rápido deshielo y los eventos de lluvia sobre nieve también son responsables de inundaciones en los ríos españoles (Morán-Tejeda *et al.*, 2017; López-Moreno *et al.*, 2021), como las recientes inundaciones del río Ebro en febrero de 2016 o diciembre de 2021, que resultaron en grandes pérdidas económicas.

En este contexto resulta especialmente importante investigar la fenomenología de los diferentes procesos que afectan a la deposición de aerosoles en periodos invernales dada la relevancia que tienen algunos de estos eventos en el balance radiativo a escala regional, en la durabilidad del manto de nieve, y por tanto, en el balance hídrico de la región.

Finalmente, en relación con el estudio de aerosoles atmosféricos y sus impactos en los Pirineos, hay que hacer alusión a dos proyectos de investigación científica liderados desde el Instituto Pirenaico de Ecología (IPE) del Consejo Superior de Investigación Científica (CSIC) y que buscan contribuir a una mejor comprensión de procesos relacionados con el polvo Sahariano en la península ibérica:

- Polvo sahariano en la Península Ibérica y en las Islas Baleares: dinámica actual, reconstrucción durante el Holoceno y perspectivas para las próximas décadas (POSAHPI).
- Impacto del polvo sahariano en la fusión de nieve en los Pirineos: mejorando la gestión de la nieve y del agua en un contexto de cambio climático (SNOWDUST).

El proyecto POSAHPI, financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, se centra en las tendencias del polvo sahariano y monitoriza desde el año 2016 eventos atmosféricos, realizando un seguimiento en el PNOMP y en otros lugares de España, incluyendo varios Parques Nacionales y otros entornos de interés.

El proyecto SNOWDUST está financiado por la Agencia Estatal de Investigación y tiene como objetivo estudiar el efecto de la deposición de polvo sahariano en la fusión de la nieve en los Pirineos, con el propósito de mejorar las predicciones de la duración de la nieve a nivel estacional y la búsqueda de mejores proyecciones futuras sobre las características del manto nivoso para las próximas décadas.

1.2. Contexto de cambio climático en los Pirineos

La disponibilidad actual de información meteorológica instrumental permite una mayor aproximación al conocimiento del clima de los Pirineos y a la evaluación del impacto del cambio climático. No obstante, el estudio es complejo en áreas montañosas, pues la accidentada orografía genera una gran diversidad de ambientes locales, en los que el valor de las variables climáticas es difícil de determinar. A ello se une la falta de datos con series largas y la disminución del número de observatorios con la altitud, siendo muy pocas las estaciones localizadas en cotas elevadas. Por esta razón, la comprensión de lo que ocurre por encima de un determinado umbral resulta muy complicada, pese a la importancia de la información climática en alta montaña tanto desde un punto de vista científico como aplicado, ya que algunas de las actividades humanas y numerosos procesos ecológicos se concentran en estas zonas (OPCC-CTP, 2018). Hay que destacar, no obstante, que conscientes de la importancia que tienen las estaciones meteorológicas de altura y la relevancia que suponen este tipo de variables atmosféricas, la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) ha instalado recientemente varias estaciones meteorológicas automáticas en diversas zonas por encima de los 1.800 m s.n.m., como Astún-La Raca, Torla-El Cebollar o Cerler-Cogulla, todas ellas en el Pirineo aragonés.

Tanto los estudios regionales sobre Andorra, España y Francia, como los generales del conjunto de la cordillera, indican un claro aumento de las temperaturas en cualquier momento del año (Spagnoli *et al.*, 2002; Maris *et al.*, 2009; López Moreno *et al.*, 2010; El-Kenawy *et al.*, 2011; Esteban *et al.*, 2012); además, este ascenso ha sido regular y cada vez más marcado en las últimas tres décadas.

En el Pirineo central español Pérez Zanón *et al.* (2017) han encontrado anomalías regionales de 0,11 °C / década para las temperaturas máximas y de 0,06 °C / década para las mínimas para el periodo 1910-2013, que aumentarían hasta 0,57 y 0,23 °C / década en el periodo 1970-2013, respectivamente. El resultado es idéntico cuando el análisis se realiza para el conjunto de los Pirineos, en las últimas décadas la temperatura ha experimentado un claro aumento.

Los patrones temporales y espaciales de la precipitación muestran una cierta tendencia a la disminución de los totales pluviométricos. Esta tendencia parece que va a continuar en los próximos años según reflejan los modelos de cambio climático. Las predicciones para los Pirineos muestran un acusado descenso de las precipitaciones a lo largo del siglo XXI, con un descenso en la frecuencia de días lluviosos, un aumento de la intensidad de los fenómenos más extremos y un notable aumento en la duración de las rachas secas (Vicente Serrano *et al.*, 2007). No obstante, hay que tener en cuenta que la resolución espacial de los modelos actuales no permite representar toda la diversidad climática que caracteriza a los Pirineos como consecuencia de su diversidad topográfica, sus importantes gradientes altitudinales y su interacción con la circulación atmosférica.

Con respecto a los patrones de circulación atmosférica, el aumento global de las temperaturas puede alterar los flujos de aire atmosférico provocando un mayor transporte de masas de aire desde el Sur. En el caso de los Pirineos, esto significa un incremento en la llegada de masas de aire subtropical, mucho más cálido y generalmente con baja humedad relativa, muchas veces desde el norte de África. Estudios recientes (Salvador *et al.*, 2022) hablan de que la magnitud y la extensión de masas de aire sahariano muy cálidas han aumentado desde la segunda mitad del siglo XX. Esos aumentos se atribuyeron, por una parte, a la progresiva aridificación del norte de África pero, sobre todo, a cambios en la circulación atmosférica, y demuestran el vínculo estrecho entre el aumento de las olas de calor registradas en el sur de Europa en las últimas décadas y una tendencia creciente en frecuencia e intensidad de los eventos de polvo sahariano en esta región, lo que podría ser una consecuencia adicional del cambio climático actual.

En resumen, el cambio global y climático está modificando fundamentalmente las condiciones ambientales en los Pirineos, lo que tiene consecuencias directas e indirectas para la biodiversidad, los recursos hídricos, la calidad del aire y las actividades humanas en la región.

2. Objetivos

Teniendo en cuenta el contexto expuesto, se ha planteado este Trabajo Fin de Máster, cuyos objetivos principales son:

- Desentrañar las fuentes de estos aerosoles, su variabilidad temporal y su impacto en el entorno geológico y ambiental del PNOMP a partir de medidas geoquímicas con especial atención a los periodos invernales.
- Contribuir al conocimiento detallado de los procesos geoquímicos que afectan a uno de los ecosistemas montañosos más emblemáticos de la península ibérica.

Para conseguir este objetivo principal, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar los flujos de deposición de aerosoles y su variabilidad estacional e interanual en el PNOMP.
- Estudiar e interpretar la composición geoquímica de la deposición atmosférica en el PNOMP.
- Identificar fuentes contaminantes y sus contribuciones.

Por medio de este estudio, se pretende contribuir al conocimiento detallado de los procesos geoquímicos que afectan a un entorno alpino representativo de la península.

3. Zona de estudio

Este trabajo se centra en el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido, que se encuentra ubicado en el norte de España, en la comunidad autónoma de Aragón. Este parque abarca una extensión de 15.608 hectáreas (35.000 ha incluyendo zonas periféricas) y forma parte del Pirineo aragonés. Su territorio se caracteriza por una topografía montañosa y abrupta, con altitudes que varían desde los 700 metros en las zonas más bajas hasta los picos que superan los 3.300 metros de altura, destacando el Monte Perdido, con 3.355 m s.n.m., que da nombre al parque. El PNOMP se encuentra en una zona fronteriza con Francia, limitando con el Parque Nacional de los Pirineos franceses.

Fue el segundo Parque Nacional español en declararse en 1918, un mes después de la declaración del primero, la montaña de Covadonga. Luego fue ampliado en 1982, englobando además el Cañón de Añisclo, la Garganta de Escuaín y el Valle de Pineta, adquiriendo su nombre actual, el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. Fue declarado Patrimonio Mundial por la UNESCO en 1997 y anteriormente ya había sido catalogado como Reserva de la Biosfera en 1977 y Zona de Especial Protección para las Aves en 1988.

3.1. Contexto geográfico

Dentro del PNOMP se distinguen cuatro áreas principales: al oeste, el sector de Ordesa, caracterizado por el valle homónimo y surcado de este a oeste, por el río Arazas; al sur, el sector de Añisclo, un cañón que se extiende en dirección norte-sur, formado por la acción erosiva del río Bellós; al este, el sector de Escuaín, atravesado por el barranco de Escuaín; y al noreste, el sector de Pineta, un valle modelado por el río Cinca.

La zona de muestreo (Figura 2) está en el valle de Ordesa, al oeste del territorio del PNOMP y a una altitud de 1.206 m s.n.m., cerca del antiguo parador, un emplazamiento rodeado de un entorno natural extraordinario donde se despliega este trabajo. En general, los espacios protegidos, por el hecho de albergar una gran geo-biodiversidad y asegurar una baja intervención humana, constituyen lugares muy adecuados para el seguimiento de organismos y procesos a escala ecológica, así como para la obtención de series temporales (García *et al.*, 2016).

En cuanto a la climatología general del PNOMP, el área presenta un clima húmedo de montaña con influencia atlántica. Debido a varios factores, como las grandes diferencias altitudinales de los valles profundos con respecto a las cimas, la desigual exposición de las laderas y, en definitiva, la complejidad orográfica de todo el territorio se obtiene una variabilidad climática dentro de la gama de climas de montaña (Rada *et al.*, 2011). Se pueden considerar los datos de la estación meteorológica de Fanlo-Góriz (instalada en 1981 y que se mantiene operativa con registros diarios), situada a 2.200 m s.n.m., siendo este el único punto

de recogida de datos en la zona (Figura 2). De acuerdo con los estudios publicados de (Benito, 2010), la temperatura media entre 1981 y 2001 fue de 4,9°C. Los meses más fríos son enero y febrero, con temperaturas medias de -0,7°C y -0,4°C, respectivamente, mientras que julio y agosto son los más cálidos, con 13°C y 12,9°C. Según Balcells (1992), los datos de precipitaciones muestran un promedio anual superior a los 1.600 mm con variaciones estacionales marcadas, con máximos en primavera y otoño. La región se caracteriza por una desvirtuación de la influencia de las masas de aire procedentes del Atlántico provocada por las elevadas alineaciones montañosas que interceptan su paso obligando a descargar gran parte de sus precipitaciones. Además, los registros de las nevadas más importantes se dan entre noviembre y marzo, extendiéndose hasta mediados de mayo ocasionalmente (Polo, 2015). La altitud de la isoterma de 0°C, que condiciona los fenómenos de innivación y permanencia de la nieve, exhibe una considerable variación anual (octubre, 2.998 m s.n.m.; noviembre, 2.580 m s.n.m.; diciembre, 1.917 m s.n.m.; enero, 1.663 m s.n.m.; febrero, 1.611 m s.n.m.; marzo, 1.850 m s.n.m.; abril, 2.091 m s.n.m.; mayo, 2.569 m s.n.m.), con un valor promedio para la estación de 1.708 m s.n.m. (de la Riva, 2000).

La vegetación presente en la región de estudio es representativa de las montañas pirenaicas. Dado que el área abarca tanto valles profundos como zonas de alta montaña, la vegetación varía considerablemente con la altitud. En los valles, los bosques son predominantes, mientras que en las áreas de montaña más elevadas, los pastizales subalpinos y alpinos, junto con zonas de escasa o nula cobertura vegetal, son más comunes. En el Pirineo aragonés, una gran extensión de terreno, situada entre los 1.600 y 3.354 m s.n.m., está compuesta principalmente pastos de puerto. Dichos pastizales, además de constituir un recurso productivo, representan una importante riqueza ecológica y biológica. Según datos de García-González *et al.* (2008) el 70% de la superficie supraforestal del PNOMP consiste en un ecosistema pastoral, constituido a su vez por un gran número de comunidades vegetales de los pisos alpino y subalpino. Estas comunidades contienen una parte muy importante de la diversidad vegetal, de los hábitats y de los valores paisajísticos del PNOMP.

Los bosques constituyen aproximadamente el 20% del área total del PNOMP. En el piso montano, que se extiende de 800 a 1.700 metros de altitud, se hallan extensos bosques compuestos por hayas, pinos silvestres, quejigos, abetos y en menor medida, sauces, abedules, fresnos y carrascas en las zonas más bajas. Por encima de esta franja, hasta los 2.000 metros, predomina el pino negro. El estrato inferior del bosque, hasta los 1.800 metros, está mayoritariamente cubierto por boj.

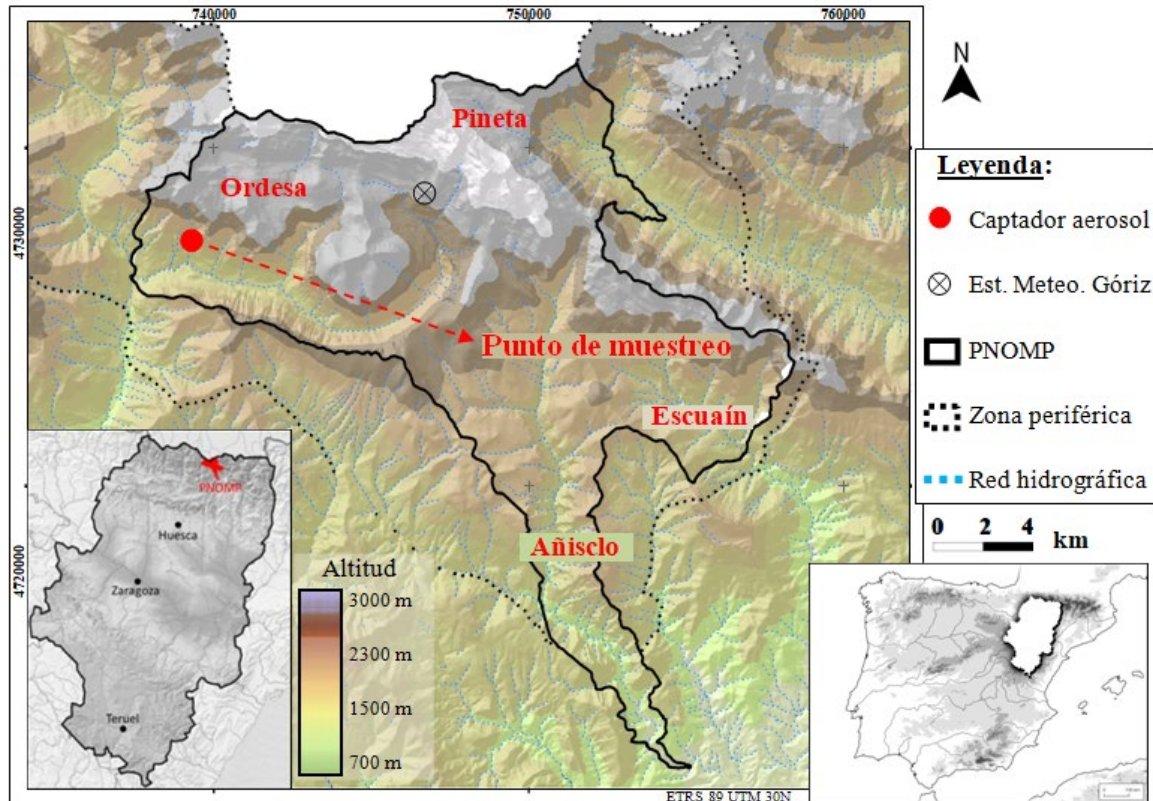


Figura 2. Situación geográfica del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido y la zona de muestreo.
Elaboración propia a partir de datos cartográficos del Instituto Geográfico Nacional (IGN).

Las 15.608 ha del PNOMP se reparten entre los términos municipales de Torla, Fanlo, Puértolas, Tella-Sin y Bielsa.

Al territorio propio del Parque hay que sumar las 19.679 hectáreas de la zona periférica de protección, que está formada por el valle de Bujaruelo, la solana del dalle de Vió, la margen derecha del barranco de Airés en el valle de Puértolas, la parte media del valle de Pineta, y toda la cuenca del río de La Larri hasta los lagos y picos de La Munia (Rada *et al.*, 2011).

Los terrenos colindantes a estos municipios han sido tradicionalmente utilizados para actividades agropecuarias, con las zonas más fértiles de los valles dedicadas al cultivo de cereales para consumo humano, mientras que las praderas y zonas altas se empleaban para la ganadería extensiva (Lasanta, 1989). Por encima de los bosques, se desarrollaron pastos de elevado valor pastoral y de propiedad comunal, fundamentales para la economía pirenaica, centrada durante siglos en la ganadería extensiva de ovino (Puigdefábregas & Balcells, 1970). Además, la explotación forestal era otro uso importante del territorio, necesario para la construcción y como fuente de energía (Puigdefábregas & Fillat, 1986; Lasanta, 1989).

Con el abandono rural y los avances tecnológicos, los usos del territorio han cambiado significativamente. Actualmente, el territorio se caracteriza por más zonas boscosas, cultivos

forrajeros en los valles y pastos de montaña cada vez más reducidos por la invasión de matorrales y bosques secundarios, utilizados para la ganadería extensiva.

3.2. Contexto geológico

El PNOMP, como parque de montaña alpina se caracteriza por una abrupta topografía debido al fuerte desnivel altitudinal existente en los cuatro profundos valles que radian del mayor macizo calizo de Europa (Rodríguez-Fernández & Robador-Moreno, 2014), destacables fenómenos kársticos, uno de los pocos complejos glaciares activos de la península ibérica, lagos de alta montaña y 34 cumbres que superan los 3.000 m de altitud. Se encuentra dentro de la unidad geológica de las Sierras Interiores del Pirineo, rozando en su extremo los materiales del verdadero eje de la cordillera, el Pirineo Axial.

En la zona central de los Pirineos afloran rocas que pueden dividirse en dos clases, el basamento pre-hercínico y la cobertera post-hercínica, caracterizadas por la foliación regional y los cabalgamientos con dirección E-O. Posteriormente, durante la orogenia alpina, esta estructura geológica fue heredada en el proceso de formación de los Pirineos (Parish, 1984; Muñoz *et al.*, 1986).

El PNOMP forma parte de este sistema imbricado de pliegues y cabalgamientos vergentes al sur (Seguret, 1972) y se encuentra inmerso en una región de relevancia geológica, formada principalmente por rocas sedimentarias y metamórficas de origen paleozoico. Las formaciones geológicas (Figura 3) más destacadas en este sector son las calizas del Devónico y las pizarras del Ordovícico. Estas rocas han experimentado procesos de plegamiento y fracturamiento a lo largo de millones de años, dando lugar a las formas de relieve que caracterizan el PNOMP, como profundos valles, agujas rocosas, valles y desfiladeros.

La compleja estructura geológica mencionada, dominada por rocas calizas, ha estado expuesta a ciclos erosivos desde su origen. El fenómeno de la erosión ha sido fundamental en la formación de los paisajes del PNOMP. Los glaciares que cubrieron esta región durante la última glaciación modelaron el terreno, creando valles en forma de U (Ordesa, Añisclo, Escuaín y Pineta) y dejando tras de sí depósitos de morrenas y lagos glaciares, algunos de los cuales aún son visibles en la actualidad (Rada *et al.*, 2011). La erosión y el transporte de materiales, que luego se depositaron en los cauces formados, dieron lugar a formas pesadas y aplanadas, atravesadas por redes de corrientes torrenciales con alta capacidad erosiva, que representan la geomorfología actual.

En todo el PNOMP únicamente hay tres lagos o ibones: el Lago Helado, con unos 4.000 metros cuadrados y localizado a una altitud de 2.980 metros al norte de Monte Perdido; el de Marboré, con unos 90.000 metros cuadrados y a 2.600 metros de altitud; y el del Soum de Ramond, situado en la cara sur de la montaña del mismo nombre.

El caudal de los ríos y barrancos está condicionado por los deshielos que se producen en las cimas y montañas circundantes, presentando un carácter totalmente pirenaico, dado que los máximos caudales de agua anuales coinciden plenamente con los meses de fusión de la nieve en las cabeceras, es decir, con el inicio de la primavera (Rada *et al.*, 2011).

En conjunto, el contexto geológico del PNOMP brinda una base para el estudio de procesos geomorfológicos y la comprensión de la evolución del relieve a lo largo de millones de años, contribuyendo a la singularidad natural que caracteriza a este Parque Nacional. Además, es un espacio excepcional para la investigación bio-geológica, donde los científicos del IPE-CSIC, del propio Parque Nacional y de otros muchos centros de investigación de España y Europa trabajan en diversos temas para poner en valor el inmenso patrimonio natural que contiene.

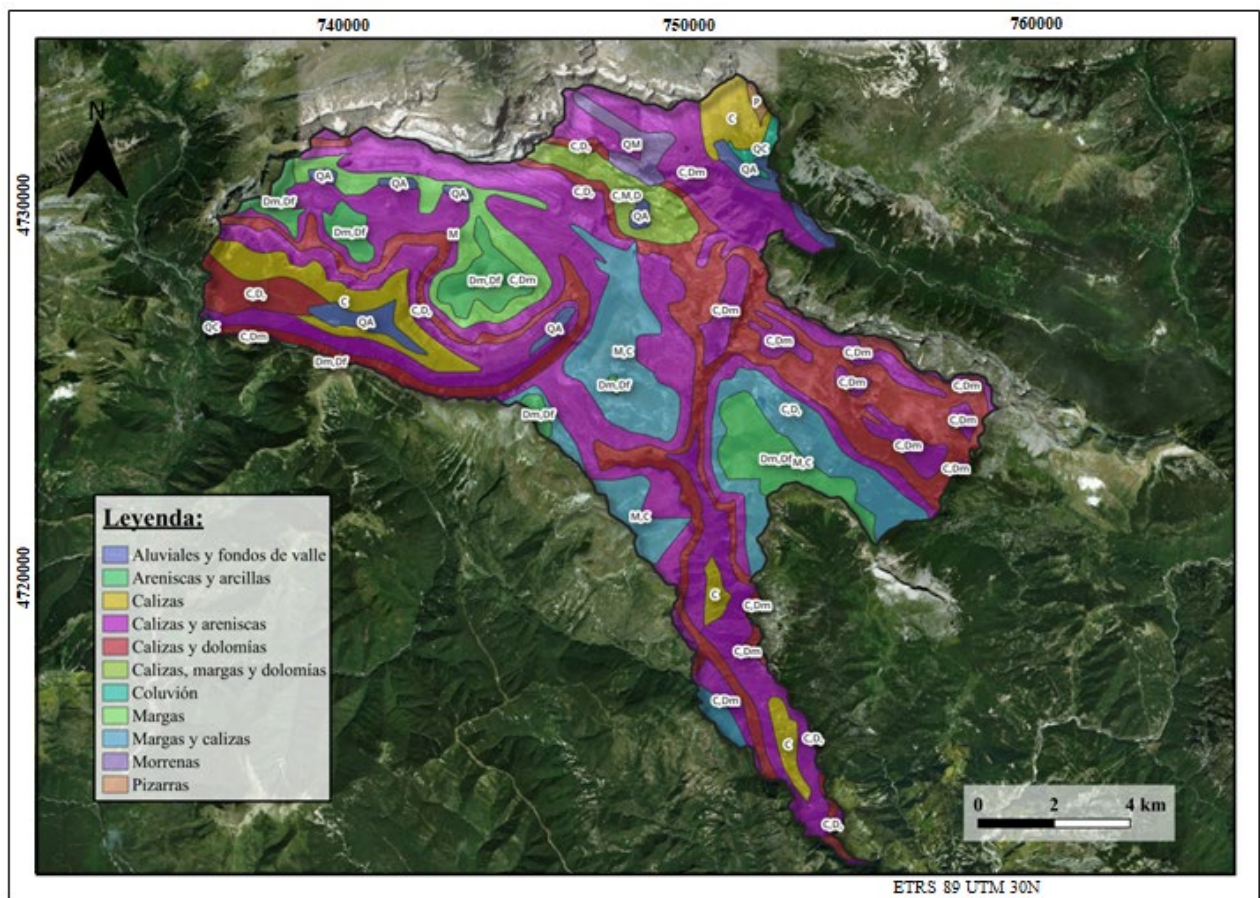


Figura 3. Cartografía geológica del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. Elaboración propia a partir de datos cartográficos del Instituto Geográfico de Aragón (IGEAR).

Relación entre la geografía, la geología y los procesos atmosféricos.

La interacción entre la geología y los procesos de la atmósfera se dan en regiones donde la orografía es compleja y variable, como en el PNOMP. Esta variabilidad topográfica y el relieve puede provocar diferencias significativas en la distribución y cantidad de

precipitaciones (López-Moreno, 2006) y de la influencia de diferentes masas atmosféricas (Creus, 1983; Esteban *et al.*, 2002).

Esta heterogeneidad en las precipitaciones es interesante al considerar el depósito de aerosoles en el área. La mayor parte de la deposición de aerosoles se produce por vía húmeda, y debido a las variaciones en el régimen pluviométrico, impulsadas por la orografía, la deposición de aerosoles se presume no homogénea, lo cual podría ser relevante para determinados eventos de deposición, particularmente los asociados al polvo sahariano.

4. Antecedentes de este trabajo

Para la realización de este Trabajo de Fin de Máster se han utilizado muestras tomadas con anterioridad. Por ello, es esencial diferenciar la fase ya desarrollada previamente por otros investigadores, de la fase en la que el autor de este TFM ha participado activamente, incluyendo trabajo de campo y laboratorio, así como la creación y análisis de bases de datos.

Durante la fase de trabajo de campo, se recolectaron un total de 92 muestras de aerosoles depositados desde junio de 2016 hasta diciembre de 2022 (Anexo 1). La recogida de estas muestras fue llevada a cabo principalmente por el investigador Dr. Jorge Pey (cotutor de este trabajo, quien diseñó y puso en marcha la Red de monitorización con el captador de partículas), con la colaboración ocasional de trabajadores del PNOMP y personal del IPE-CSIC. Este dispositivo ha permitido monitorizar en continuo mensualmente los datos de deposición de aerosoles atmosféricos desde 2016 hasta el momento actual.

En cuanto al análisis de laboratorio, las muestras se han procesado en dos ubicaciones principalmente: el primer año en el Instituto Geológico y Minero de España (IGME) en Tres Cantos, Madrid y posteriormente en el IPE en Zaragoza. El tratamiento de las muestras se realizó principalmente por parte del personal del laboratorio, siguiendo protocolos establecidos e indicaciones específicas del Dr. Jorge Pey.

Mi cooperación con el Dr. Jorge Pey comenzó en 2021, y desde entonces colaboro en el trabajo de campo y de laboratorio. Esto incluye la recolección de muestras en el terreno y su posterior análisis en el laboratorio, participando así en diferentes etapas del proceso de investigación.

4.1. Diseño experimental

En 2016 comenzó la monitorización de aerosoles depositados en el PNOMP, en las proximidades del antiguo parador del PNOMP situado en el valle de Ordesa. Se utilizó un colector de aerosoles para llevar a cabo dicha monitorización que se localiza dentro del recinto que integra la estación meteorológica automática “Torla-Ordesa Parque Nacional” instalada por el Organismo Autónomo de Parques Nacionales (OAPN) en 2016 y que forma

parte de la red de AEMET desde 2020 (Tabla 1). Está a una altitud de 1.206 m s.n.m. en un punto accesible e idóneo para la toma de datos meteorológicos y de otros parámetros atmosféricos. La estación meteorológica se compone de una dotación instrumental con sensor de velocidad y dirección del viento, un sensor de radiación solar global, un sensor combinado de temperatura y humedad relativa, un pluviómetro y un sensor de presión atmosférica.

Tabla 1. Coordenadas geográficas y altitud (s.n.m) de la estación meteorológica.

Estación meteorológica Torla-Ordesa Parque Nacional			
Municipio	Torla-Ordesa (Huesca)	Latitud	42° 39' 19" N
Altitud	1206 m	Longitud	0° 5' 57" O

El periodo de muestreo incluido en el presente trabajo comprendió 6 años (2016–2022), lo que ha permitido realizar un análisis químico plurianual de los aerosoles atmosféricos depositados, así como una observación de la evolución de los episodios de contaminación y de los mayores aportes estacionales de polvo sahariano.

En el análisis de los datos se ha prestado especial énfasis en los meses de invierno con el objetivo de atender a la variabilidad que se produce en esta época y su potencial relación con impactos en la criosfera local.

5. Metodología

La realización de este TFM ha supuesto llevar a cabo las siguientes tareas que a continuación se explicarán en detalle: (1) recogida de muestras, (2) tratamiento de muestras en el laboratorio y caracterización geoquímica y (3) análisis de datos.

A partir del año 2021, que inicié mi periodo de investigación en el IPE he realizado, junto con el Dr. Jorge Pey, la recolección de muestras del captador del PNOMP y he participado en los análisis de laboratorio de varias muestras para adquirir experiencia en el proceso.

Finalmente, los resultados obtenidos de los análisis de las muestras me han permitido crear y estudiar bases de datos, elaborar diseños y gráficos, y correr los datos en un programa informático que caracteriza la composición química de los aerosoles atmosféricos y cuantifica sus fuentes más probables. La interpretación de los resultados del modelo ha sido realizada por mí, culminando así la labor de investigación de este trabajo.

5.1. Recolección de muestras

Desde junio de 2016 hasta diciembre de 2022 se obtuvieron un total de 92 muestras (Anexo 1) de aerosoles depositados. El emplazamiento está asociado a la estación meteorológica

automática “Torla-Ordesa Parque Nacional” (Figura 4A) con el fin de asegurar el acceso a las muestras y poder relacionar los resultados con los de calidad del aire de la red de vigilancia meteorológica.

Para llevar a cabo el registro se utilizan unos dispositivos de recolección de muestras (Figura 4B). Estos dispositivos son colectores de depósito atmosférico que incluyen un contenedor opaco de polietileno, asegurado y anclado para evitar su derribo por efecto del viento, en el que se coloca un recipiente de 10 litros. Este recipiente está conectado a un embudo de 34 cm de diámetro (a partir de la muestra 43 se cambió por uno de 26 cm, como medida de mantenimiento y logística) a través de un tubo de silicona. El diseño permite que el embudo se sitúe al menos a 1 metro sobre el nivel del suelo para reducir la influencia de la resuspensión local de partículas.



Figura 4. A) Panorámica del emplazamiento donde se sitúa la estación meteorológica “Torla-Ordesa Parque Nacional” y el colector de deposición. B) Dispositivo de recolección de depósito atmosférico, en el que se ve el contenedor opaco, conectado al embudo de la parte superior y el recipiente de 10 litros.

La toma de muestras (Anexo 1) se llevó a cabo cada quince días durante el primer año de mediciones (muestras de la 1 a la 28). A partir del segundo año (muestras de la 29 a la 92) se modificó la frecuencia de muestreo a treinta días (mensual). El protocolo incluyó la limpieza del embudo con 250 ml de agua bidestilada, el reemplazo del bidón de 10 litros por otro limpio, y la sustitución de elementos como tubos y embudos por otros nuevos cuando fuera necesario, además de anotar la documentación de la fecha, hora y otras observaciones relevantes.

Una vez recolectadas las muestras se almacenaron en cámara fría a 4°C hasta su tratamiento en laboratorio que, generalmente, se produjo en los días posteriores a su recolección.

5.2. Tratamiento de muestras en el laboratorio y caracterización geoquímica

En el laboratorio, las muestras contenidas en los bidones, se procesaron para conocer la concentración de las fracciones soluble e insoluble de la deposición atmosférica. Para ello, se acondicionaron y pesaron filtros (Figura 5A) de fibra de cuarzo precalentados de 47 milímetros (PALL tissuquartz 2.500 QAT-UP) debidamente referenciados, y se continuó con un proceso de filtración en rampa conectada a una bomba de vacío. Cada muestra se filtró de manera individual. Se aseguró que cada muestra se filtrara en su totalidad. Como resultado de este tratamiento, se obtuvo una alícuota de 250 ml y dos o más filtros, que se acondicionaron en un desecador a temperatura ambiente (entre 20-28°C) y humedad entre 20-30%. Por tanto, se obtuvieron dos fracciones, una fracción sólida, que es insoluble en agua y una fracción líquida en la que están contenidas las especies solubles.

Es importante tener en cuenta que, de las 92 muestras recolectadas y analizadas, las muestras de la 1 a la 72 han sido completamente analizadas. Sin embargo, para las muestras de la 73 a la 92, aún faltan los resultados de carbono orgánico (OC, *organic carbon*) y hollín (EC, *elemental carbon*), los cuales están pendientes de procesamiento en el laboratorio al momento de la redacción de este trabajo.

Para calcular la concentración de la fracción insoluble depositada por unidad de superficie (flujo de deposición insoluble, DFINS), se dividió la masa de sólido retenido en los filtros por la superficie del embudo de muestreo, y los resultados se expresan en miligramos o gramos por metro cuadrado. En el análisis químico de esta parte, que se realizó sobre la mitad de uno de los filtros, se emplean dos técnicas robustas: la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) y la espectrometría de masas de plasma acoplado por inducción (ICP-MS). La ICP-AES se utiliza para determinar elementos mayoritarios como Al, Fe, K, Ca, Na, Mg, S, P, Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, Pb, Ti, V y Zn. Por otro lado, la ICP-MS se utiliza para determinar aquellos elementos minoritarios y traza, incluyendo Be, V, Cr, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Cd, Sn, Ba, tierras raras, Pb, Bi, Th y U, entre otros. Además, en esta fracción insoluble se determinó la concentración de OC y EC a partir de una subsección de uno de los filtros.

Adicionalmente, se cuantificó el volumen de agua recolectado (la fracción líquida) y se almacenó una alícuota de 250 ml de cada muestra, que se volvió a conservar a 4 °C hasta su análisis, que incluye aniones (HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^-) y cationes (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) más abundantes. Después de eso, teniendo en cuenta el volumen acumulado, la superficie recogida y la concentración de especies inorgánicas solubles, se calcularon los flujos de deposición de especies inorgánicas solubles (DFSOL), que se expresaron en miligramos o gramos por metro cuadrado.

En un inicio, las instalaciones del IGME en Tres Cantos (Madrid) fueron el lugar donde se llevaron a cabo estos análisis. Más tarde se realizaron en los laboratorios del IPE-CSIC, habiendo realizado previamente al cambio de laboratorio una intercomparación de resultados en varias muestras aleatorias del PNOMP y de otras ubicaciones, con un resultado prácticamente equivalente para todos los aniones y cationes.

En el laboratorio del IGME, para la determinación de todos los aniones, excepto el bicarbonato (HCO_3^-), se utilizó la Cromatografía Iónica (881 Compact IC Pro-Anion, Metrohm) (Figura 5C). En cuanto a los cationes y el bicarbonato, se empleó un Analizador de Flujo Continuo (AMS Alliance Futura 3, Alliance Instruments) (Figura 5B). En los laboratorios del IPE-CSIC se emplea únicamente la Cromatografía Iónica.



Figura 5. A) Filtros correspondientes a distintas muestras de Ordesa. B) Analizador de Flujo Continuo AMS Alliance Futura 3, Alliance Instruments del IGME. C) Cromatógrafo Iónico 881 Compact IC Pro-Anion, Metrohm del IGME.

Con la información sobre DFSOL se obtiene que el "grupo del aerosol marino" comprende la totalidad de Na^+ y Cl^- , así como la fracción marina de Mg^{2+} y SO_4^{2-} , teniendo en cuenta las proporciones molares típicas observadas en las aguas marinas (según Millero *et al.*, 2008). El "grupo mineral" incluye la cantidad completa de Ca^{2+} , K^+ , además del contenido restante de Mg^{2+} . El "sulfato no marino" toma en cuenta todo el sulfato restante después de eliminar su fracción marina. El "grupo de especies de nitrógeno" abarca todo el NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ . El PO_4^{3-} también se considera, y finalmente el carbono inorgánico soluble, que se basa en la cantidad de HCO_3^- . La suma de todos estos grupos constituye el mencionado flujo de depósito de solubles (DFSOL).

Finalmente, la cuantificación y el estudio de unos 30 elementos solubles e insolubles, entre mayoritarios y traza, permitirá realizar una caracterización geoquímica precisa en el contexto

del PNOMP y conocer la influencia de fuentes de contaminación atmosférica, como la contribución del polvo sahariano principalmente y otras fuentes más particulares, como el tráfico rodado y el aerosol marino. Los datos resultantes se expresan en $\mu\text{g}/\text{m}^2$ o mg/m^2 .

5.3. Análisis de datos

Se ha construido una base de datos en Microsoft Office Excel con los resultados obtenidos de los análisis del laboratorio sobre el contenido las 92 muestras de aerosoles recolectadas tanto de la fracción soluble, por un lado, como de la fracción insoluble, por otro.

El trabajo con las bases de datos ha consistido en:

- 1) Verificar la validez de los valores de los elementos químicos resultantes del análisis para detectar errores y/ desviaciones y corregirlos.
- 2) Diseñar gráficos y tablas que faciliten su representación. Para ello, se ha decidido establecer una serie temporal comprendida entre 2016 y 2022 para representar anualmente y estacionalmente los datos. La segmentación en periodos semestrales agrupa los periodos denominados "cálido" y "frío". El periodo cálido incluye los meses de mayo a octubre, mientras que el periodo frío abarca desde noviembre hasta abril. Los detalles específicos de cada etapa se encuentran en el Anexo 1.

Las gráficas que se explican en el apartado 6.1, 6.2 y 6.4.8 siguen esta metodología.

Interpretación EPA PMF

El análisis de contribución de fuentes contaminantes se ha llevado a cabo mediante el uso del modelo EPA PMF (*Environmental Protection Agency Positive Matrix Factorization*) de la US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*), herramienta utilizada en la investigación y la gestión ambiental para identificar y cuantificar las fuentes de contaminantes atmosféricos. Es una metodología sólida que incorpora tanto análisis químicos, como modelado estadístico avanzado para ofrecer un panorama completo de la caracterización geoquímica y las fuentes de aerosoles atmosféricos en el PNOMP.

Es un modelo receptor multivariante que ha sido descrito en detalle por Paatero (1997) e implementado en el programa EPA PMF 5.0. Este programa está siendo ampliamente utilizado para analizar las fuentes de partículas en suspensión en el aire (Hien *et al.*, 2004, Kim *et al.*, 2003, Mazzei *et al.*, 2008).

El primer paso consiste en la recopilación de datos de calidad del aire, que abarcan una variedad de mediciones de las concentraciones de partículas atmosféricas, tomadas en el PNOMP. Los datos analíticos obtenidos han sido compilados en una base de datos en Microsoft Office Excel (igual que la base de datos de los resultados del laboratorio pero

exclusiva para usar en el modelo PMF), para luego, ser sometidas a un preprocesamiento riguroso que asegure su validez y fiabilidad. Se consideró la información de las muestras recogidas y analizadas hasta la 72 (05/04/2021), debido a la falta de resultados de OC y EC, pendientes de procesar en el momento de elaborar este trabajo. A continuación, se identifican valores de concentración por debajo del límite de detección de la técnica y se corrigen, en estos casos de análisis estadísticos, se utiliza un valor equivalente a la mitad del límite de detección. Después se crean matrices de datos que incluyen las concentraciones de cada elemento o compuesto analizado en las muestras, junto con sus incertidumbres asociadas.

Se designan dos bases de datos: fracciones soluble e insoluble de la deposición y matriz de incertidumbres de ambas:

1. **Base de datos de las fracciones soluble e insoluble de deposición:** Esta base de datos incluye información sobre las fechas correspondientes a cada periodo de muestreo y el total de la masa depositada de cada especie química (aniones, cationes, metales) por periodo. Con el objetivo de ampliar la base de datos y proporcionar al modelo valores más robustos para obtener resultados más precisos y confiables se unificaron las dos fracciones de deposición (la soluble y la insoluble en una única base de datos) a la hora de ejecutar el software.
2. **Matriz de incertidumbres analíticas:** Esta matriz complementa la base de datos anterior y se ha elaborado teniendo en cuenta los límites de detección de los equipos empleados en los análisis geoquímicos.

Utilizando los datos organizados por el modelo PMF a través del método de mínimos cuadrados, se procede a calcular la relevancia de cada variable en función de su incertidumbre. Este proceso permite identificar aquellas especies químicas que presentan un alto porcentaje de valores por debajo del límite de detección analítico, y con un valor del ratio señal/ruido reducido. Este parámetro estima si la variabilidad en la deposición experimental de cada especie química es estadísticamente real o está sujeta al “ruido” de la serie temporal y, por consiguiente, la incertidumbre asociada es muy elevada y es preciso descartar dicha variable (Amato *et al.*, 2009). A partir de los resultados obtenidos con este criterio, se clasificaron las especies químicas en distintos tipos: fuertes (señal/ruido ≥ 2), débiles ($2 < \text{señal/ruido} \leq 0,5$) y no consideradas (señal/ruido $< 0,5$).

Con estos pasos completados, se pasa al modelado PMF. El número de factores (o fuentes) a resolver en el PMF se establece con base en la información preliminar y en la variabilidad de los datos. El resultado son siete factores que representan fuentes distintas de contaminación atmosférica. La identificación de las fuentes de las partículas es posible mediante la interpretación de las asociaciones entre trazadores químicos de origen conocido de cada grupo o factor (Querol *et al.*, 2012).

Finalmente, la interpretación de estos factores se lleva a cabo mediante el estudio de su composición y posteriormente, se calculan las contribuciones de cada fuente medidas en miligramos por metro cuadrado.

En resumen, la inclusión del modelado PMF en la metodología permite no solo caracterizar la composición química de los aerosoles atmosféricos, sino también identificar sus fuentes más probables.

Con este modelo en particular y en general con la metodología aplicada, se busca ofrecer una comprensión detallada de la naturaleza y el origen de los aerosoles atmosféricos en el PNOMP, y se discutirá su impacto potencial en la criosfera y los ecosistemas. Estos hallazgos podrán contribuir significativamente al desarrollo de estrategias de gestión ambiental y a la modelización climática regional y global.

6. Resultados y Discusión

En este apartado se presentan los resultados obtenidos, organizados en cuatro categorías: (1) los flujos de deposición, (2) el análisis de elementos de las fracciones soluble e insoluble, (3) las intrusiones de polvo sahariano y (4) la identificación de los factores o fuentes de contaminación.

Como se ha explicado en la metodología, de las 92 muestras totales obtenidas entre 2016 y 2022 (Anexo 1) se utilizaron los datos obtenidos de la muestra número 1 hasta la muestra número 72 en la primera parte del apartado 6.1 y en el apartado 6.4. Esta limitación se debe a la falta de resultados por parte del laboratorio al momento de elaborar este trabajo. Esta especificación se indica de nuevo en los apartados correspondientes.

6.1. Flujos de deposición

Las muestras de deposición atmosférica recogidas en su fase acuosa y después filtradas, resultan en dos componentes distintos: la fase sólida, que queda retenida en el filtro y representa la fracción insoluble de la muestra, y la fase acuosa, que contiene la fracción soluble.

Durante casi seis años, los datos de mediciones obtenidos del captador de partículas atmosféricas del antiguo parador del PNOMP proporcionan una visión clara de los flujos con mayor y menor aporte de aerosoles atmosféricos. El PNOMP se destaca por registrar concentraciones similares de material soluble e insoluble depositado por unidad de superficie (Figura 6).

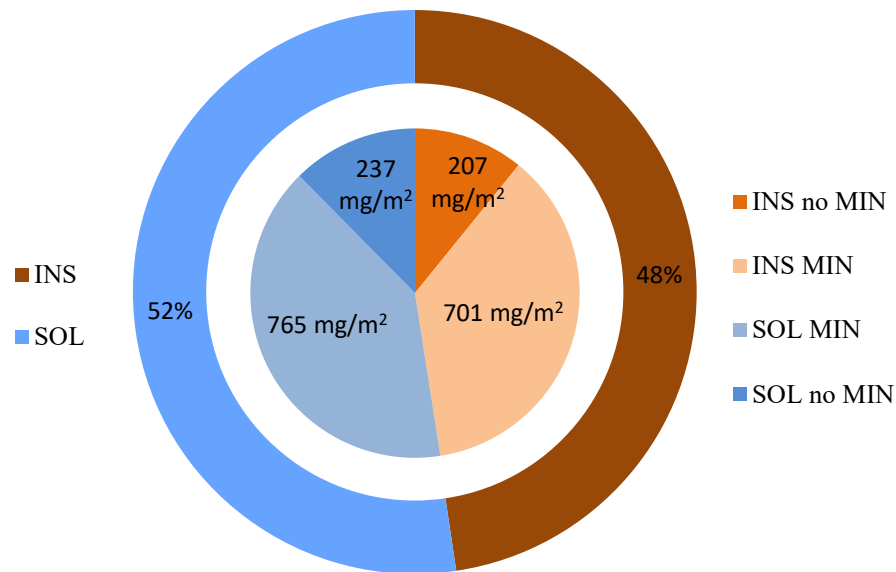


Figura 6. Concentración media (en %) por muestra (mensual) de la fracción insoluble (INS) frente a la soluble (SOL) en la corona exterior y el promedio de la parte mineral (MIN) diferenciada de la parte no mineral (no MIN) en la corona interior (en mg/m²).

La Figura 6 recoge los datos desde la muestra 1 hasta la 72 (07/06/2016 - 05/04/2021), faltando el registro del último año porque se está a la espera de recibir las cifras correspondientes del laboratorio. En dicho gráfico se facilita la visualización de la concentración promedio mensual de las fracciones soluble e insoluble depositadas como un registro del flujo de aerosoles atmosféricos. Dentro de cada fracción, se ha diferenciado la parte mineral o “grupo mineral”, compuesta por Ca, K, Mg, Al₂O₃, CO₃²⁻, Fe, SiO₂ y elementos traza, de la parte no mineral, que incluye la materia orgánica (OM) y el carbono elemental (EC). Se aprecia que, en ambas fracciones, la parte mineral es predominante en el depósito, siendo en promedio, la materia mineral de la parte soluble 765 mg/m² y la materia mineral de la fracción insoluble 701 mg/m².

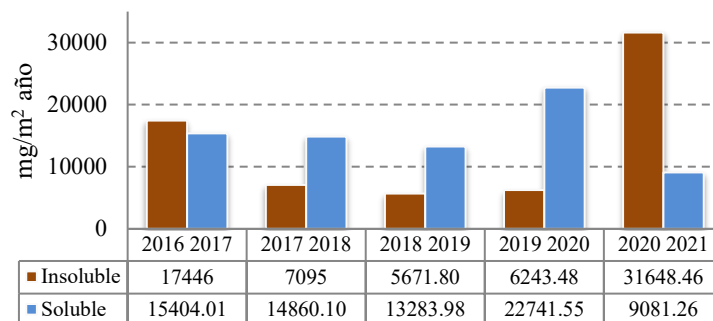
El PNOMP muestra en promedio una concentración ligeramente mayor de partículas solubles depositadas (1766 mg/m²) frente a la de partículas insolubles (1607 mg/m²).

Para ver como varía este depósito estacionalmente a lo largo del año, la serie temporal comprendida entre 2016 y 2022 se ha segmentado en los periodos semestrales cálido y frío, como se ha descrito en la metodología. Los detalles específicos de cada etapa se encuentran en el Anexo 1. La serie temporal presentada se extiende hasta 2021, finalizando en la muestra número 72 (05/04/2021). La razón de no incluir datos de 2022 en este apartado viene dada porque el laboratorio aún no ha proporcionado los resultados de los análisis de dos especies químicas (EC y OC) de las muestras a partir de la 72. Dado que la inclusión de estos datos incompletos en el gráfico podría llevar a interpretaciones erróneas o inexactas, se ha decidido

omitir el último año en esta visualización para garantizar la precisión y fiabilidad de la información presentada.

La Figura 7 muestra que, desde la estación fría de 2016-2017, en el PNOMP se ha observado una tendencia uniforme en la deposición de aerosoles, donde la fracción soluble supera a la insoluble, excepto durante los inviernos de 2016-2017 y 2020-2021 que se observan dos eventos de mayor concentración de partículas atmosféricas depositadas que están registradas en mayor medida por la fracción insoluble.

Deposición anual mg/m^2 año



Deposición estacional mg/m^2

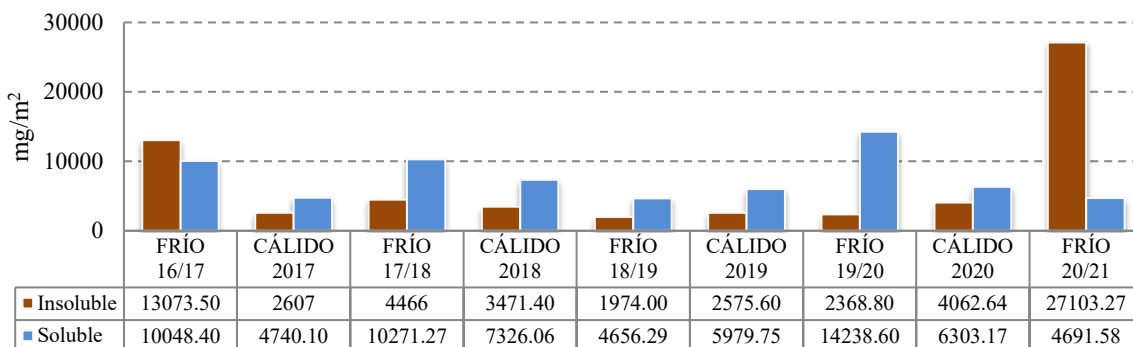


Figura 7. Concentración de material total depositado por unidad de superficie anualmente (arriba) y estacionalmente (abajo).

Análisis de especies químicas

Para entender el flujo y la dispersión de contaminantes atmosféricos, así como los posibles efectos en el medio debido a su deposición, es necesario cuantificar la masa de las especies químicas a lo largo de una serie temporal de varios años. Con ello se obtienen datos esenciales acerca de las fuentes de origen.

A continuación, se muestran los resultados de la determinación de la concentración por unidad de superficie de los elementos que han llegado a depositarse en el entorno del PNOMP en distintos periodos entre el 2016 y el 2022. Para las siguientes representaciones se han tenido en cuenta la totalidad de las muestras, 92. En primer lugar, se analiza la fracción soluble, que es la predominante en el cómputo global de aerosoles depositados y más adelante se enfrentará a la fracción insoluble. Con el fin de comprender los datos resultantes de estos análisis, se han elaborado los siguientes gráficos examinando varias especies químicas: los sulfatos (SO_4^{2-}), los nitratos (NO_3^-), el grupo “aerosol marino” (sodio, Na y cloro, Cl) y el potasio (K), por ser los más relevantes. Como metales se van a estudiar el antimonio (Sb), el plomo (Pb) y el zinc (Zn).

La especie química del sulfato, según se observa en la Figura 8, muestra una tendencia creciente desde el 2016 hasta el 2019 y un cierto descenso en los últimos años. El pico máximo de depósito anual de esta especie se registró en el periodo 2018-2019 (1274 mg/m^2), y desde entonces muestra una disminución hasta caer en el lapso de 2021-2022 al mínimo anual (575 mg/m^2). El mínimo estacional se observó durante la estación fría de 2020 (148 mg/m^2), probablemente relacionado con el confinamiento de la crisis de la pandemia de COVID-19. En cuanto a la comparativa del promedio entre la estación fría y cálida, señalado con el recuadro azul, se aprecia que el promedio de depósito de sulfato es algo mayor durante la estación fría (516 mg/m^2) frente a la cálida (434 mg/m^2).

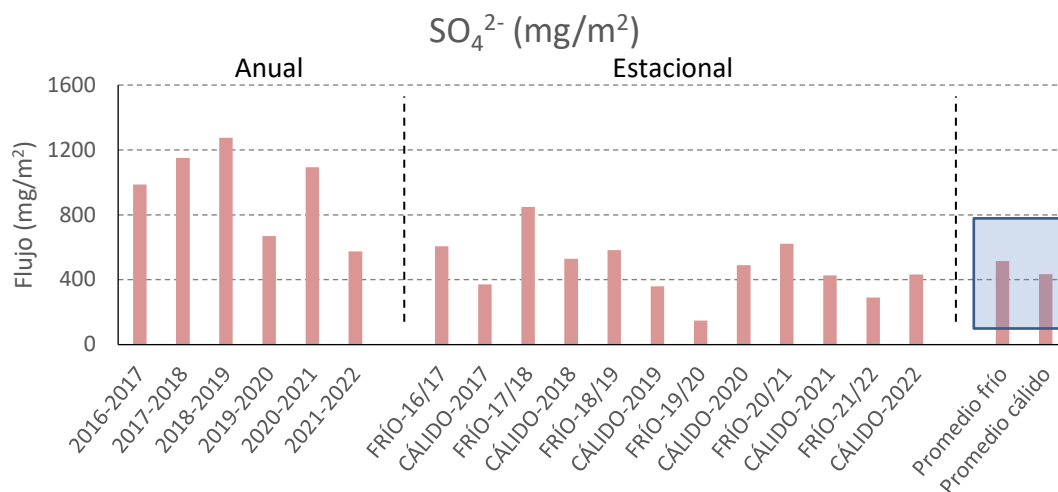


Figura 8. Concentración del sulfato depositado en mg/m^2 anualmente y estacionalmente. El recuadro azul señala la diferencia de concentraciones promedio entre la estaciones fría y cálida.

La presencia de sulfatos, está vinculada a procesos industriales y se detecta en el PNOMP, a pesar de estar alejado de estas fuentes. La tendencia menguante observada a partir de 2020 podría estar relacionada con el cierre de centrales térmicas de carbón como la de Andorra en Teruel en junio de 2020 o la reducción de actividad en aquellas que no han llegado a cerrar.

La concentración de nitratos, como se puede apreciar en la Figura 9, exhibe una tendencia similar a la del sulfato, ya que la formación de NH_4NO_3 se encuentra estrechamente relacionada con la presencia de sulfatos en la atmósfera, pues el NH_4 tiende a formar partícula con el SO_4^{2-} y HSO_4 antes que con el ión NO_3^- (Seinfeld & Pandis, 1998; IPCC, 2007).

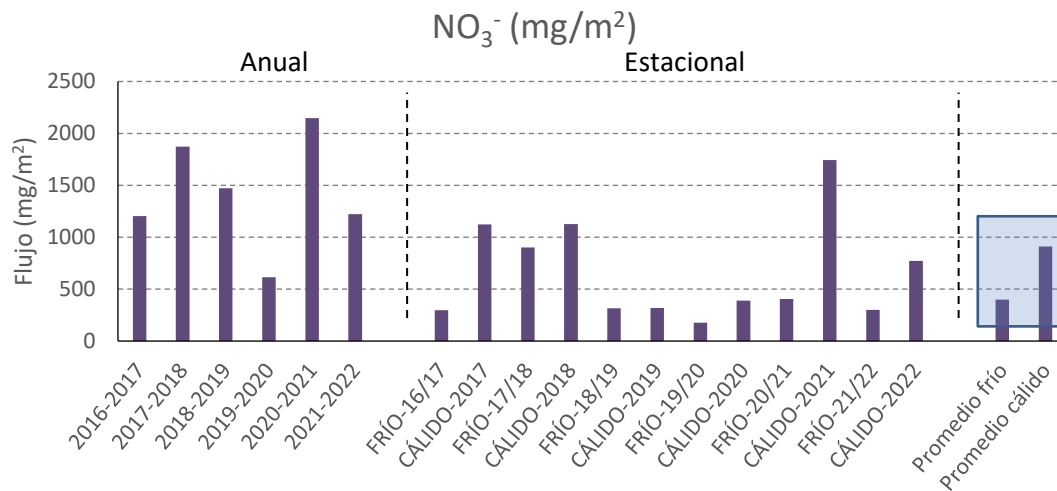


Figura 9. Concentración del nitrato depositado en mg/m^2 anualmente y estacionalmente. El recuadro azul señala la diferencia de concentraciones promedio entre la estaciones fría y cálida.

El máximo de concentración de material de la fracción soluble depositado se alcanzó en el periodo 2020-2021 ($2148 \text{ mg}/\text{m}^2$), coincidiendo con la estación cálida, y desde ese momento se registran valores menores. El mínimo se registró en la estación fría de 2020 ($179 \text{ mg}/\text{m}^2$) igual que en el caso del sulfato. Por el contrario, el promedio de depósito de nitratos, destacado en el recuadro azul, es superior durante la estación cálida ($912 \text{ mg}/\text{m}^2$) en comparación con la estación fría ($400 \text{ mg}/\text{m}^2$).

Los principal componentes del agua de mar son el Na y el Cl. Ambos componentes evolucionan de forma paralela (Figura 10) desde el 2016 hasta el 2020, aumentando los dos años siguientes el registro de Cl^- sobre Na^+ . La explicación para esta tendencia pueden ser los aportes de HCl provenientes de la industria química del cloro desde Sabiñánigo (Huesca, Aragón) que, tras la pandemia, con la fabricación de productos desinfectantes y de limpieza han acrecentado esa diferencia.

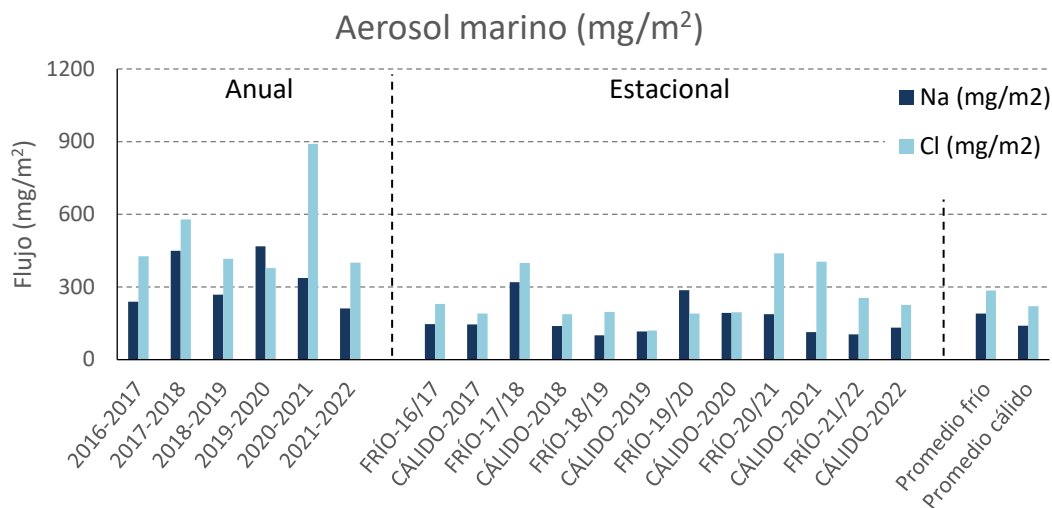


Figura 10. Concentración del aerosol marino depositado en mg/m^2 anualmente y estacionalmente.

Se selecciona el Na^+ como indicador del aerosol marino ya que, aunque el Na^+ puede tener un origen mineral que se encuentra en la parte insoluble, generalmente el Na^+ soluble es de origen marino, especialmente cuando se está cerca de la fuente. Aunque el PNOMP no se sitúa cerca de la costa, se detectan en la zona depósitos procedentes del grupo marino debido a la circulación atmosférica atlántica, más presente en la península durante el invierno.

Asimismo, en invierno el Na^+ se encuentra en la atmósfera mayoritariamente en forma de NaCl y en verano, como NaNO_3 . Ello se debe a que en invierno el NH_4NO_3 es estable en fase particulada (Warneck, 1988; Adams *et al.*, 1999; Mészáros, 1999) y, por tanto, al no generarse HNO_3 , no existe la posibilidad de formación de NaNO_3 .

El potasio es un elemento químico que se asocia principalmente con la parte mineral, aunque la fracción soluble se asocia comúnmente con la quema de residuos o biomasa (Nava *et al.*, 2015). En la fracción soluble del potasio (Figura 11) las concentraciones de depósito son menores comparadas con las anteriores especies químicas. En la gráfica se observan unos datos de depósito homogéneos con un pico máximo en el periodo del 2020-2021 ($374 \text{ mg}/\text{m}^2$), que corresponde estacionalmente con el material depositado durante la estación cálida del 2021 ($253 \text{ mg}/\text{m}^2$, señalado en azul), posiblemente asociado con quema de biomasa o incendios regionales, como el de Sádaba (Zaragoza, Aragón) en julio del 2020. El promedio de la concentración de potasio depositado es superior durante la estación cálida en comparación con la estación fría ($73 \text{ mg}/\text{m}^2$ frente a $139 \text{ mg}/\text{m}^2$).

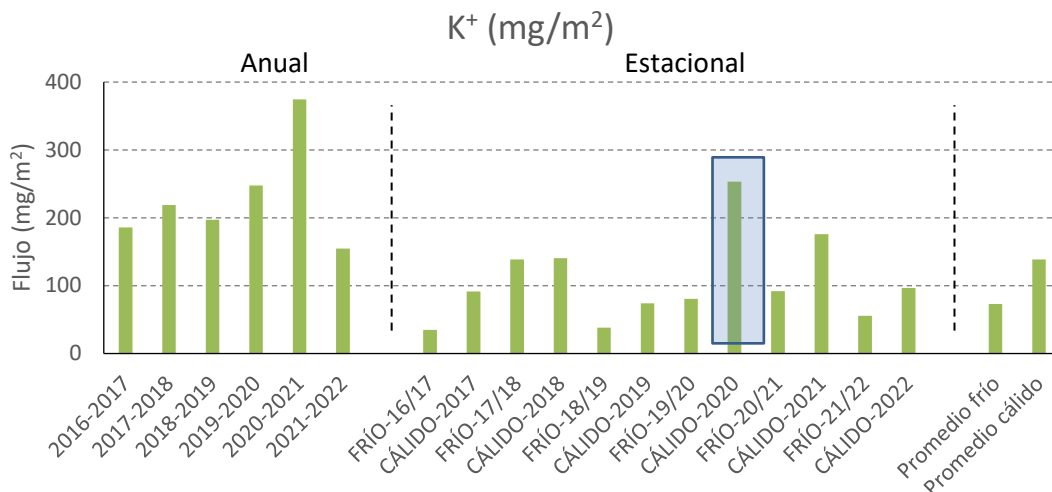


Figura 11. Concentración del potasio depositado en mg/m^2 anualmente y estacionalmente. El recuadro azul señala un máximo estacional de potasio depositado en la estación calida del año 2020.

Por lo que respecta a metales pesados, los elementos del plomo y el antimonio, se presentan en concentraciones de depósito muy bajas en comparación con otras especies químicas. En la Figura 12 se presenta la tendencia del antimonio expresada en $\mu\text{g/m}^2$. Se puede observar que exhibe una bajada en los últimos años, mientras que el plomo presenta más heterogeneidad en las concentraciones de depósito. El máximo del plomo se alcanzó en el periodo 2019-2020 ($109\mu\text{g/m}^2$), seguido de una disminución progresiva. Metales pesados, como el Pb y el Sb, no son abundantes en los registros de depósito de aerosoles del PNOMP como cabía esperar, aunque en algunos momentos se registran en cantidades significativas.

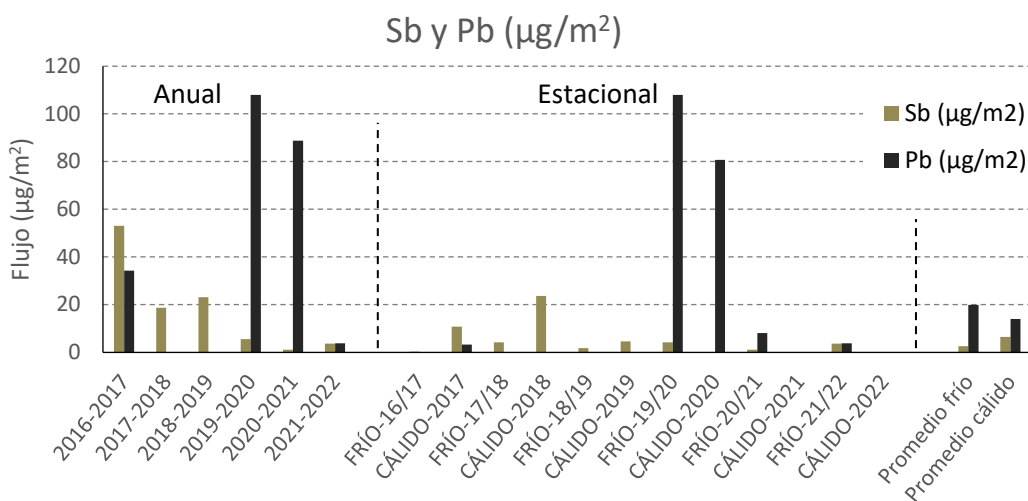


Figura 12. Concentración del plomo y antimonio depositados en $\mu\text{g/m}^2$ anualmente y estacionalmente.

Otro metal como el Zinc (Figura 13), que presenta concentraciones uno o dos órdenes de magnitud superiores que los elementos anteriores, muestra picos de concentración altos en el periodo 2018-2020, superando los 60mg/m^2 .

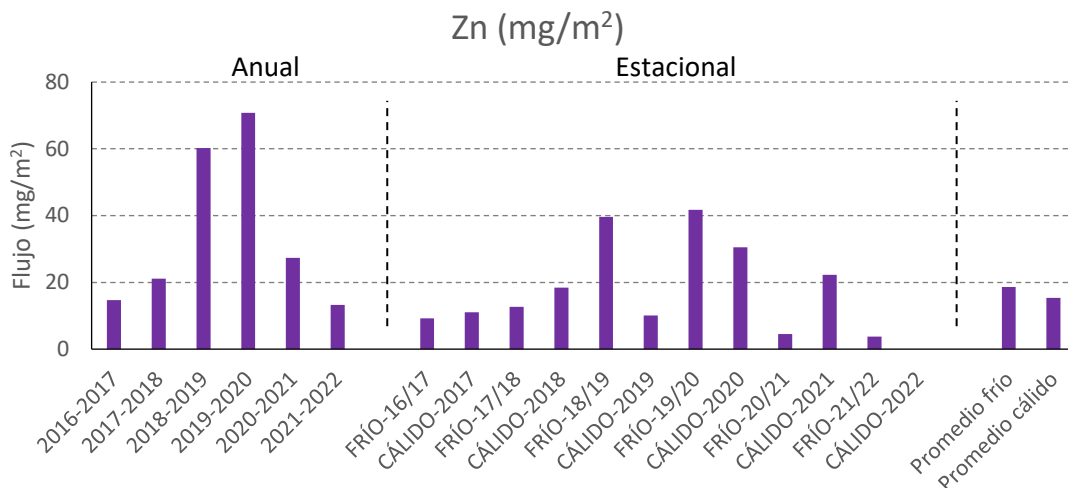


Figura 13. Concentración del zinc depositado en mg/m^2 anualmente y estacionalmente.

Estos metales pesados pueden ser emitidos por una amplia variedad de fuentes antrópicas, como los procesos metalúrgicos, el tráfico rodado o la incineración de residuos, entre las más importantes. Sin embargo, no se descarta que estos elementos se asocien especialmente con emisiones desde centrales térmicas de carbón, lo que justificaría su claro descenso a partir de 2020, momento del cierre de muchas de ellas. Así pues, queda registrado en los datos de aerosoles atmosféricos del PNOMP que llega un flujo de depósito continuo estacionalmente de este elemento.

6.2. Análisis de elementos de las fracciones soluble e insoluble

La base de datos sobre elementos químicos obtenidos de las muestras, ha permitido realizar el gráfico de la Figura 13, cuyo propósito es visualizar de una forma clara sobre la tabla periódica de elementos las fracciones soluble e insoluble de 20 elementos químicos de las 92 muestras para compararlas en tanto por ciento (en el Anexo 2 están, además, las concentraciones en μg). Dichos elementos químicos de la tabla periódica son Na y K del grupo I metales alcalinos, Mg, Ca, y Ba del grupo II alcalinotérreos, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni y Cu, de la primera serie de transición del grupo de los metales de transición, Ag de la segunda serie de transición, Zn del grupo XII de los metales de transición, Al metal del grupo XIII, Pb metal del grupo XIV, P, As y Sb del grupo XV y S del grupo XVI.

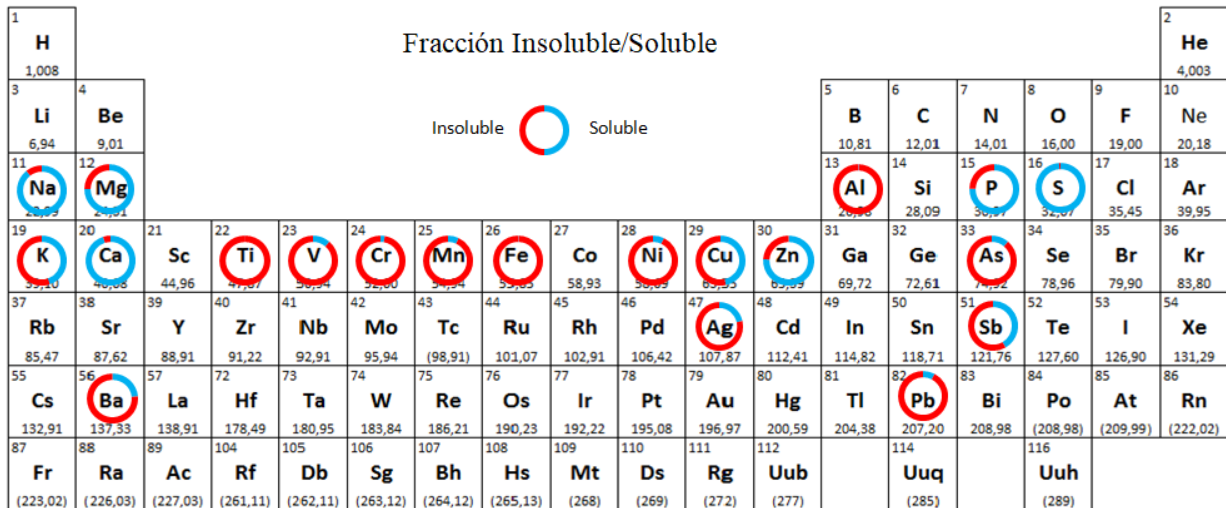


Figura 13. Los círculos representan el total del depósito de cada elemento enfrentando la parte soluble y la insoluble.

Se destacan el Ca (95%), Na, (89%), Mg (75%), P (75%) y Zn (76%) como elementos que su fracción soluble es mayoritaria, así como el S (99%), por lo que el depósito de estos elementos viene condicionado por su solubilidad en el agua. Por el contrario, el Ti (99,9%), V (89%), Cr (97%), Mn (93%), Fe (99,7%), Ni (93%), Ag (79%), Al (99,5%), As (89%), Pb (92%) y Ba (76%) son elementos en los que se acentúa el mayor porcentaje de la fracción insoluble, como también en el Sb (58%), Cu (53%) y K (55%) aunque más equitativo, por lo que rondan el 50% de fracción soluble/insoluble.

En el entorno del PNOMP, donde predomina la deposición por vía húmeda en la estación fría, resulta valioso conocer la comparación entre la fracción soluble 52% frente a la insoluble 48% (Figura 6) y, a su vez, que elementos químicos están más controlados por una u otra fracción en su deposición (Figura 13).

Con respecto a la fracción insoluble, que además está dominada por la materia mineral (Ca, K, Mg, Al_2O_3 , CO_3^{2-} , Fe, SiO_2), los minerales del hierro cobran importancia si su depósito en la superficie se produce en temporada fría y cubren el manto de nieve que suele ser asiduo en las altitudes de la zona de estudio. En los dos gráficos de la Figura 14, que comparan las fracciones soluble e insoluble estacionalmente del hierro, se aprecia una notable diferencia en la magnitud de la deposición del elemento. La fracción insoluble presenta una cantidad significativamente mayor, como se evidencia en el eje vertical (resaltado por el cuadro azul) que indica los microgramos por metro cuadrado. Se observan máximos para ambas fracciones en los periodos fríos de 2016-2017 (2505 $\mu g/m^2$ fracción soluble y 597532 $\mu g/m^2$ fracción insoluble) y 2017-2018, (4368 $\mu g/m^2$ y 548249 $\mu g/m^2$), mientras que el pico máximo de la estación fría del 2020-2021 solo se registra en el depósito de la fracción insoluble (1112345 $\mu g/m^2$). La explicación de este hecho viene dada por una intrusión de masas de aire de polvo sahariano desde el norte de África, donde la deposición masiva de las partículas del polvo está dominada por el grupo mineral, en el que está incluido el hierro, entre otros elementos.

Además, como se ha visto anteriormente en la Figura 13, la fracción insoluble de este elemento representa un 99,7% de la deposición total. Las altas tasas de depósito se atribuyen a escasos episodios de intrusión de polvo sahariano de corta duración e intensos y relacionados con la cantidad de precipitación. Es importante destacar también que, en ambos casos, la deposición es mayor durante la estación fría, de acuerdo con eventos de polvo sahariano ya que durante el viaje de las masas de aire ricas en polvo en suspensión hacia el norte van ocurriendo fenómenos de deposición de la materia mineral en la superficie, tanto por vía seca como húmeda (Querol *et al.*, 2013).

En el siguiente apartado se aborda el contenido sobre las intrusiones de polvo sahariano en profundidad.

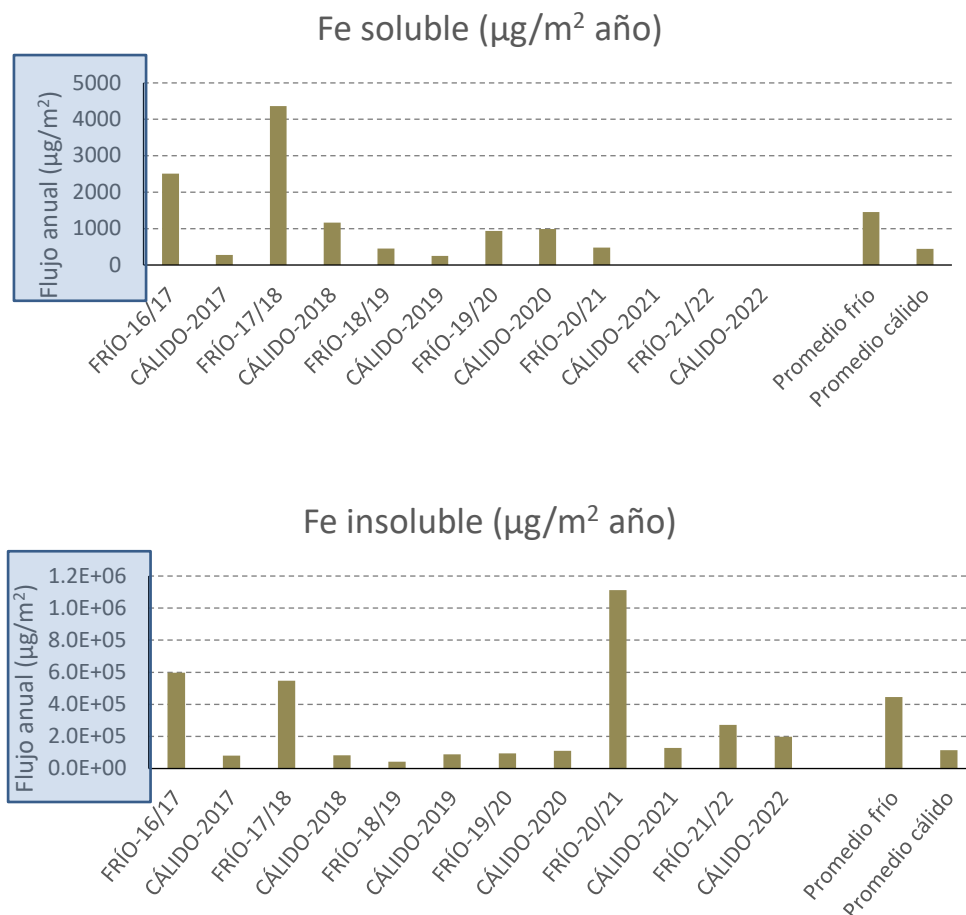


Figura 14. Concentración del hierro depositado en $\mu\text{g}/\text{m}^2$ anualmente y estacionalmente. Arriba la fracción soluble de la especie química y abajo la parte insoluble. Se resalta el eje vertical para comparar el orden de magnitud de la concentración.

En resumen, se debe resaltar la importancia de elementos del grupo mineral, remarcando el hierro, porque su depósito en la zona estudiada de los Pirineos está controlado casi totalmente por la fracción insoluble con la llegada de masas de aire con polvo sahariano y eso conlleva,

en temporada fría, a la reducción del albedo de la superficie del manto de nieve, ya que la oscurece provocando una mayor captación de la radiación solar.

6.3. Intrusiones de polvo sahariano

La cordillera de los Pirineos es la barrera natural entre Francia y España, que se extiende a lo largo de 430 km desde su lado occidental hasta el oriental, con cerca de 130 cumbres montañosas de más de 3.000 m s.n.m. situadas principalmente en su parte central. Las masas de aire de polvo africano alcanzan esta barrera alrededor del 15% de los días anuales (Pey *et al.*, 2013), si bien se observa una clara tendencia al aumento de estos eventos en las últimas décadas (Salvador *et al.*, 2022).

Las intrusiones de masas de aire sahariano se deben a procesos de advección desde el norte de África (Querol *et al.*, 2013), cuya influencia disminuye hacia el norte peninsular (Querol *et al.*, 2012). Generalmente, la mayoría de estos episodios de transporte de polvo se producen en verano, aunque los eventos más intensos, aunque breves, tienden a ocurrir en otoño y al comienzo de la primavera. El origen de estos eventos de transporte de polvo se debe a la generación de fuertes vientos en superficie y procesos de convección a gran escala en las regiones fuente, lo que resulta en la elevación de partículas de polvo mineral a alturas de hasta 5 km en la atmósfera. Este fenómeno ocurre siguiendo un patrón anticiclónico sobre el noroeste de África, según Pey *et al.*, (2013). A medida que estas masas de aire cargadas de polvo se desplazan hacia el norte, se produce la deposición de material mineral en la superficie, tanto por vía seca como húmeda (Querol *et al.*, 2013).

En la Figura 15A se observan las características de depósito de un episodio severo de transporte de polvo africano que ocurrió en febrero del 2021 (como se percibía en las Figuras 7 y 14). En los mapas se muestran las concentraciones en mg/m^2 de material depositado mediante deposición seca y húmeda durante 30 horas entre los días 20 y 21 de febrero. Los datos que se recopilaron y estudiaron del captador del PNOMP sobre este evento corresponden a la muestra 71 y en el gráfico circular están representados. La concentración total registrada de partículas depositadas fue de $24774,9 \text{ mg}/\text{m}^2$. Se compara el porcentaje de la fracción soluble frente a la fracción insoluble apreciándose el predominio de la insoluble (87%) y dentro de esta, a su vez, de la materia mineral con un valor de $20991 \text{ mg}/\text{m}^2$. Son más de 20 gramos de material por metro cuadrado dominado por la fracción insoluble del grupo mineral, que sobre la superficie de la nieve en una extensa área, representa un valor cuantitativo y cualitativo significativo para poder modificar el albedo de la nieve y acelerar los procesos de fusión. En la Figura 15B se representa el porcentaje de la fracción soluble frente a la fracción insoluble y la materia mineral correspondiente a los eventos de noviembre de 2016 y de abril de 2018 observándose una tendencia similar al episodio de febrero de 2021.

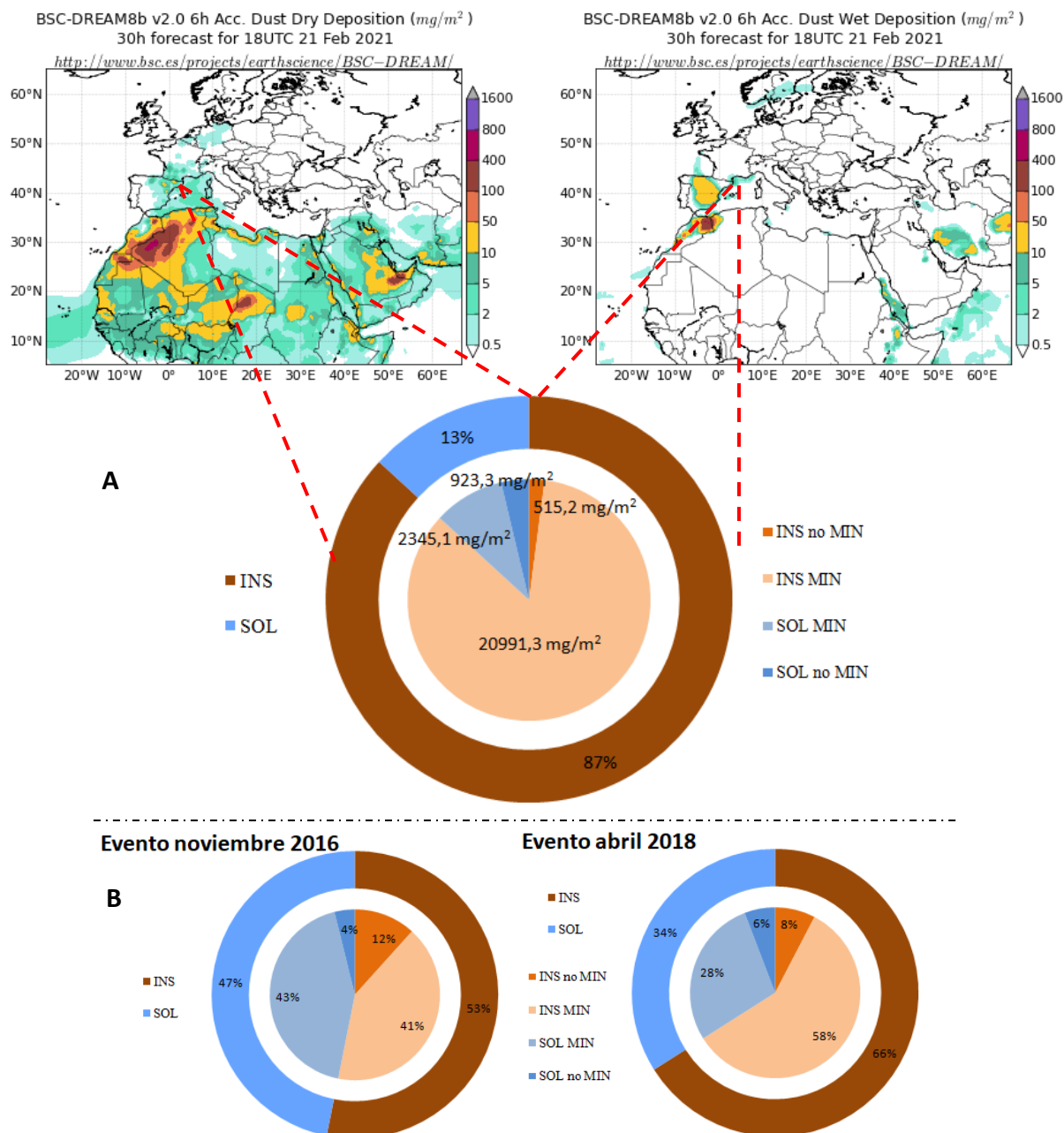


Figura 15. A) Para el 21/02/2021: arriba a la izquierda, deposición seca (mg/m^2) y a la derecha, deposición húmeda (mg/m^2). Fuente: Barcelona Supercomputing Center; abajo, datos de la muestra 71 que corresponde al mes de febrero de 2021: concentración media de la fracción insoluble frente a la soluble (en %) en la corona exterior y la parte mineral diferenciada de la parte no mineral en la corona interior (en mg/m^2). B) Para los eventos de noviembre de 2016 (muestra 18) y de abril de 2018 (muestra 39), concentración media de la fracción insoluble frente a la soluble en la corona exterior y la parte mineral diferenciada de la parte no mineral en la corona interior (en %).

La deposición de polvo sahariano en el Pirineo central se intensifica con respecto a otras zonas debido al efecto Foehn que ejerce la cordillera frente a los vientos del Sur (Pey *et al.*, 2020). Otros eventos severos de los que se tiene constancia y registro por los datos de las muestras recopiladas del captador de partículas ocurrieron en noviembre de 2016, febrero de 2017, abril de 2018 y marzo del 2022. En la Tabla 2 se registran las concentraciones de varios elementos del grupo mineral (Al, Ca, Fe, K y Mg) trazadores del polvo sahariano para estos

eventos, cuyos valores son muy superiores al promedio total de todas las muestras para esos elementos.

Tabla 2. Concentración de varios elementos de la fracción insoluble para cuatro eventos de polvo sahariano y el promedio total de las 92 muestras.

Evento	Muestra	$\mu\text{g}/\text{m}^2$				
		Al	Ca	Fe	K	Mg
nov-16	ORD 13	662412	101847	351520	176012	150374
feb-17	ORD 18	409200	68829	212850	96171	94474
abr-18	ORD 39	830803	80245	498639	274936	180886
mar-22	ORD 84	315037	27699	165103	94268	65336
Promedio 92 muestras		71492	13258	38492	19030	14672

Las diferentes formas de precipitación (lluvia, granizo, nieve, niebla) llevan intrínsecas una carga variable de aerosoles y gases que, al volver a la superficie terrestre, son integrados en ésta. A medida que las impurezas son más frecuentes, los valores de albedo originales descienden (Qu *et al.*, 2014), y la radiación que captan estas superficies se incrementa. El polvo mineral juega un papel determinante en este sentido.

Por todo ello, el polvo sahariano es un componente dominante en la deposición de partículas atmosféricas en el área del PNOMP sobre todo por medio de la fracción insoluble en cuanto a impacto radiativo en la superficie, mientras que los elementos que controlan la fracción soluble no alcanzan tal nivel de transcendencia.

6.4. Análisis de contribución de fuentes

Durante el análisis de la contribución de fuentes de contaminación utilizando el modelo PMF de la US-EPA, se consideró la masa de cationes y aniones de la fracción insoluble y la fracción soluble, junto con los límites de detección de dicha masa y la incertidumbre asociada a su detección. Basándose en estas incertidumbres, se ha evaluado la relevancia de las distintas especies químicas, documentadas en la Tabla 3 con el software EPA PMF 5.0.

Tabla 3. Especies químicas fuertes, débiles y no considerables en el análisis de contribución de fuentes contaminantes.

Especies		
Fuertes	Débiles	No considerables
OC	P	PM
EC	V	Be
Al	Cr	Mo
Ca	Co	Ag
Fe	Ni	Cd
K	Cu	Tl
Mg	Zn	Th
Na	As	U
Ti	Se	Pmsol
Mn	Sb	sMg
Sr	Ba	NO2
sNa	Pb	PO4
sK	NH4	sAg
sCa	sAl	sCr
sCl	sAs	sNi
SO4	sMn	sPb
HCO3	sSb	sTl
NO3	sV	
sBa	sZn	
sCu		
sFe		

Con la implementación del modelo PMF se evaluaron las soluciones considerando de cuatro a siete factores. Para ello, se ajusta la rotación de factores según sea necesario para llegar a soluciones que sean físicamente interpretables, concluyendo como solución óptima la existencia de siete factores o fuentes de aerosoles.

- Factor 1: polvo mineral-1.
- Factor2: fuente industrial.
- Factor3: aerosol marino envejecido.
- Factor4: tránsito de vehículos.
- Factor 5: polvo mineral-2.
- Factor 6: carbonatos.
- Factor7: quema de biomasa y actividades agro-ganaderas.

A continuación, se presentan los perfiles químicos correspondientes a cada factor. Las barras azules representan el perfil químico del factor (en $\mu\text{g/g}$), mientras que los cuadrados rojos indican el porcentaje que cada factor explica sobre el total de la especie química, siendo así indicativo de los marcadores químicos que caracterizan cada perfil. Las especies químicas que son menos prominentes, debido a su limitada detección en los análisis geoquímicos, se distinguen mediante recuadros azules.

6.4.1. Factor 1: polvo mineral-1

En este primer factor la predominancia de la mayoría de elementos de la fracción insoluble indica una fuente de polvo mineral (sahariano). Además, los elementos típicos de la corteza terrestre, como se muestra en la Figura 16, representan los aportes de un origen natural: el manganeso (explicado en un 71% en este factor), el aluminio, (Al), y el hierro soluble (sFe) señalan a este factor como una fuente de material mineral. El aluminio, en particular, es un indicador común de episodios de intrusión de polvo africano, al igual que el potasio (K) (Querol *et al.*, 2013).

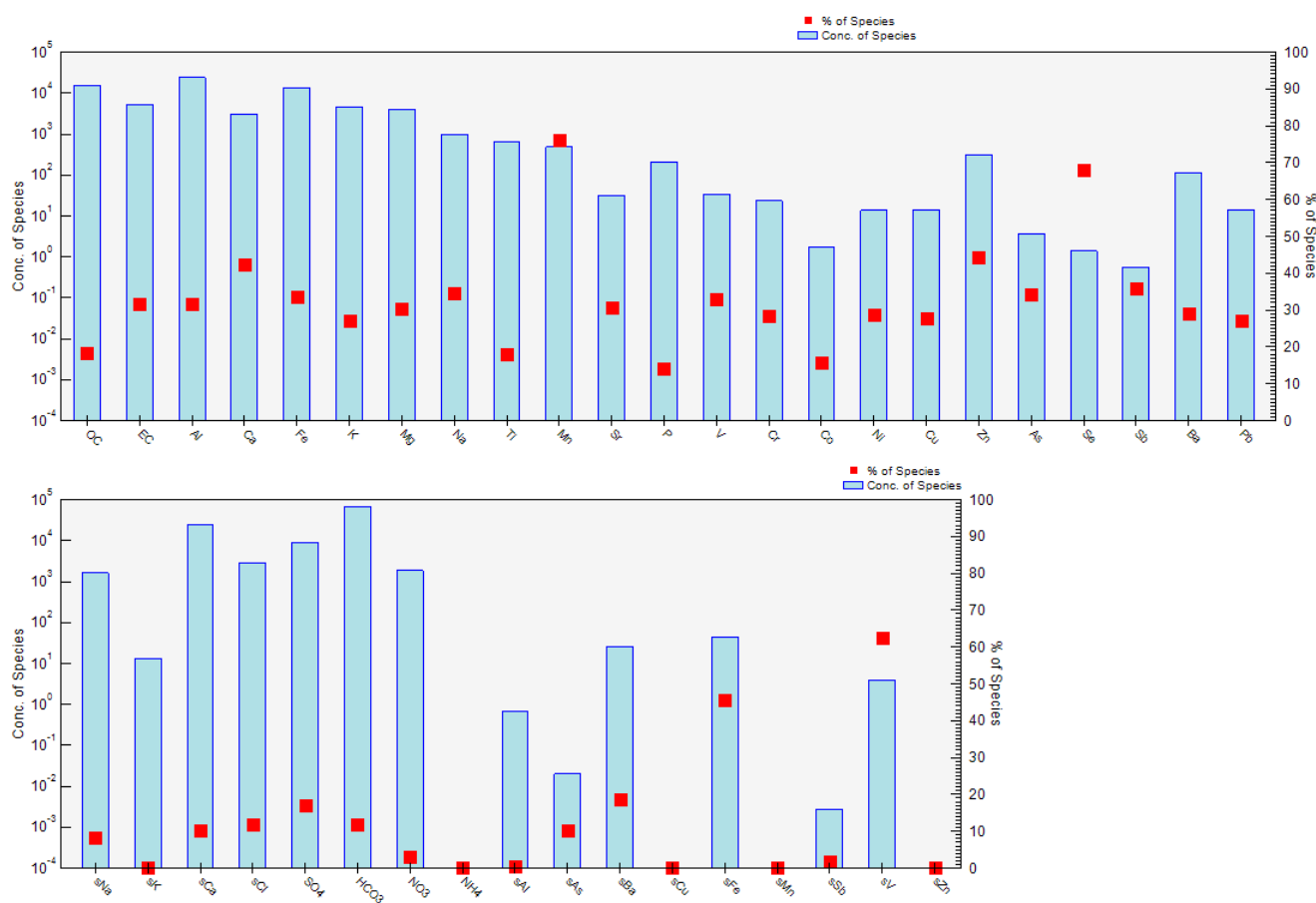


Figura 16. Perfil químico (en µg/g) del factor mineral-1 (barras azules) y % de cada una de las especies químicas que explica este factor (cuadrados rojos).

6.4.2. Factor 2: fuente industrial

En la Figura 17 se muestran los marcadores químicos clave para reconocer la actividad industrial: son el manganeso (sMn) y el zinc (sZn), que se son representativos de plantas de fundiciones de metales. También se identifican como resultado de emisiones industriales el plomo (Pb), el cobre (sCu), el cloruro (sCl), compuestos secundarios como el sulfato (SO₄²⁻) y el amonio (NH₄⁺), así como el aluminio soluble (sAl), según Parra, (2013); Viana, (2003); Querol *et al.*, (2013).

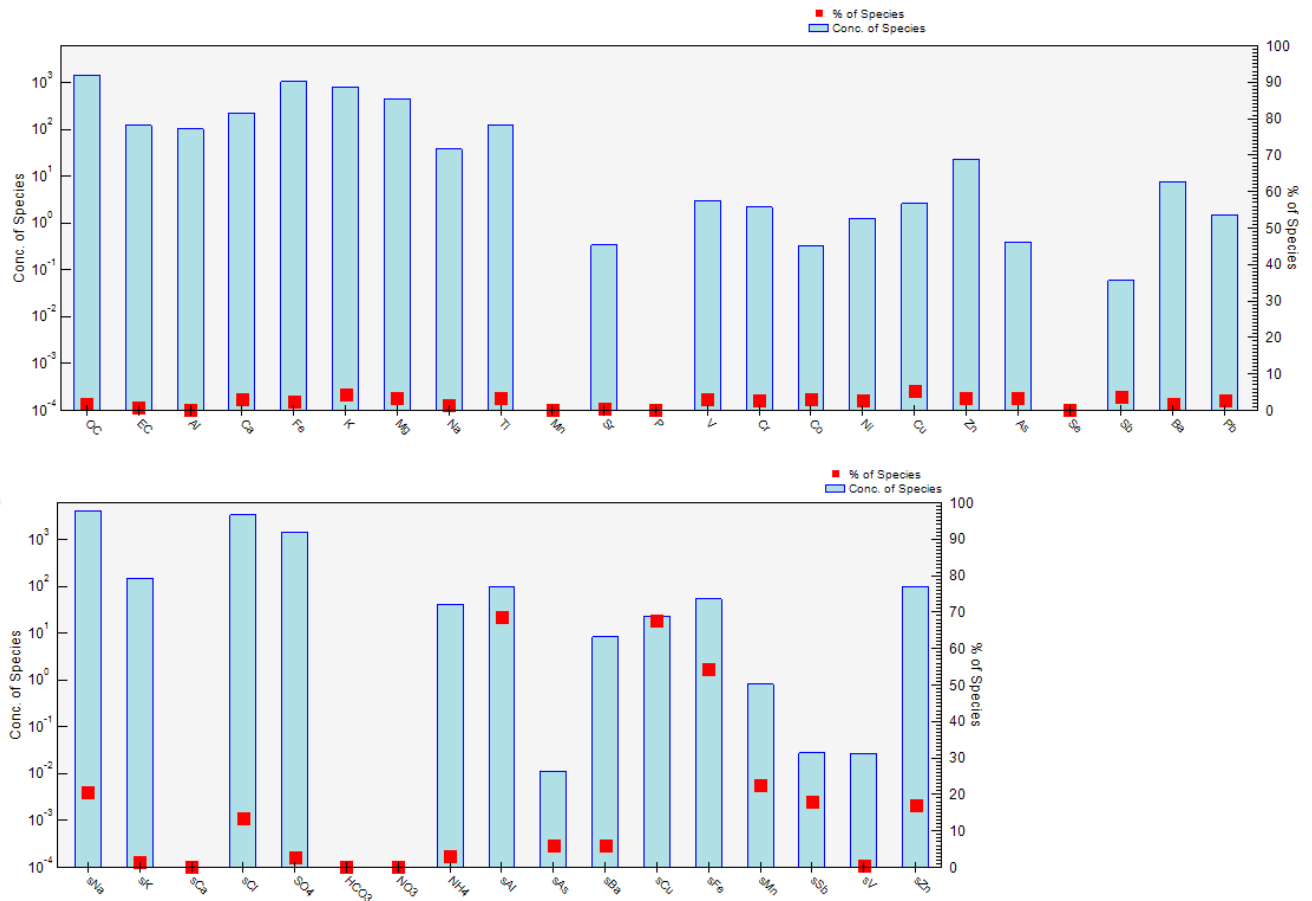


Figura 17. Perfil químico (en $\mu\text{g/g}$) del factor mineral-1 (barras azules) y % de cada una de las especies químicas que explica este factor (cuadrados rojos).

6.4.3. Factor 3: aerosol marino envejecido

Los principales componentes del aerosol marino, son el Na y el Cl. El componente marino es un factor con menos relevancia en el PNOMP debido a la lejanía del sitio de monitoreo a la costa, pero que aparece en la fracción soluble mediante el sodio y el cloruro.

Se elige como trazador del aerosol marino el Na^+ porque, aunque la fracción insoluble puede tener origen mineral, el Na^+ soluble suele ser marino. Además, parte de los sulfatos (SO_4^{2-}) se deben a la influencia marina (Querol *et al.*, 2013; Parra, 2013).

Los principales iones en las muestras de aerosol marino, según se indica en la Figura 18 son cloruro (sCl), sodio (sNa) y sulfato (SO_4^{2-}). Se encuentra también presente el grupo de los nitratos (NO_3^{2-}), lo que indica una mezcla de contaminantes asociada al aerosol marino.

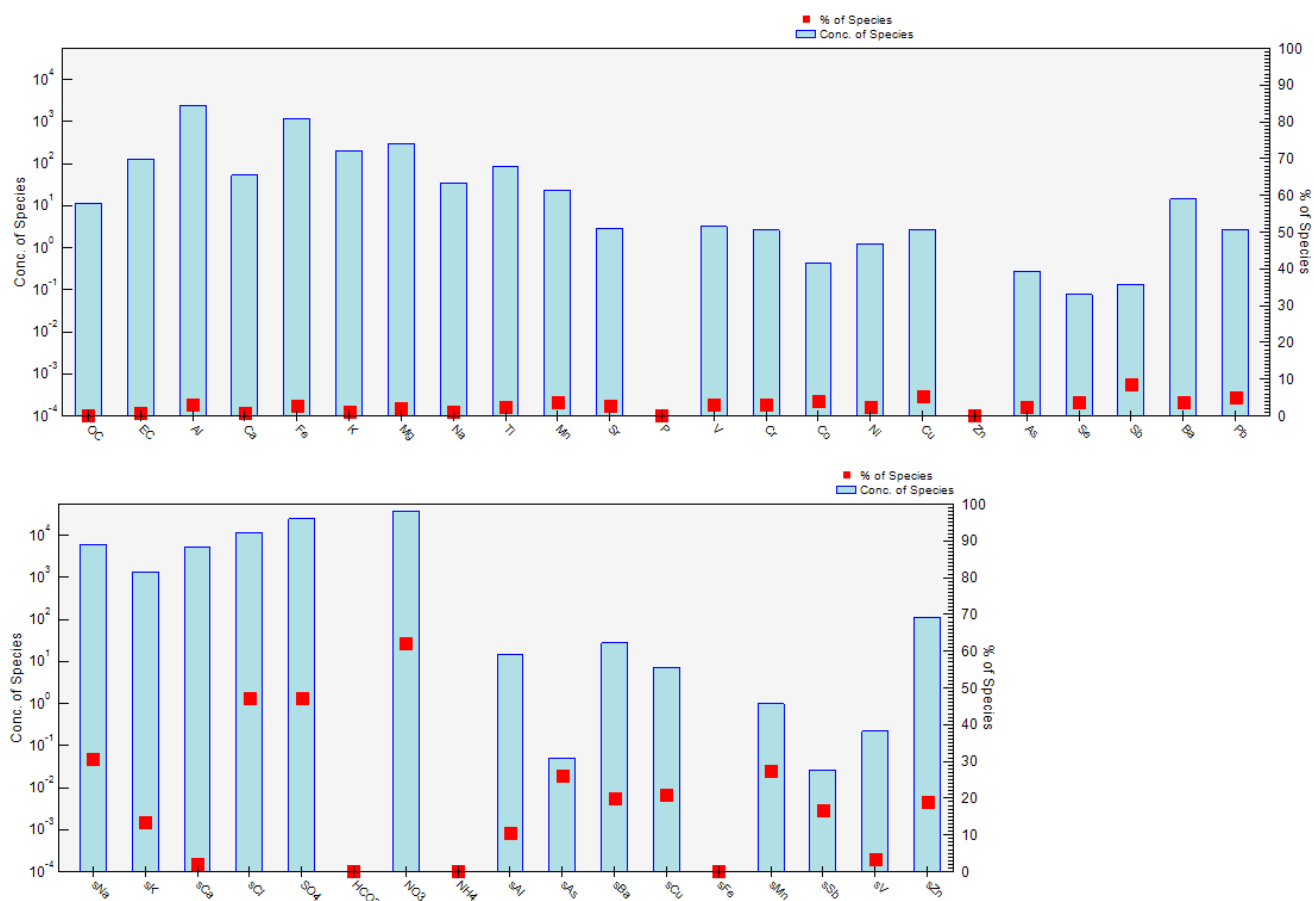


Figura 18. Perfil químico (en $\mu\text{g/g}$) del factor mineral-1 (barras azules) y % de cada una de las especies químicas que explica este factor (cuadrados rojos).

6.4.4. Factor 4: tránsito de vehículos

En este factor, destacan elementos de la fracción soluble, como el cobre (sCu), el manganeso (Mn), los nitratos (NO_3^{2-}) y el antimonio (sSb), como se muestra en la Figura 19. Estos, junto con el arsénico (sAs), aunque en menor medida, están comúnmente asociados con actividades relacionadas con el tráfico vehicular. Tanto el antimonio como el cobre son trazadores de las emisiones provenientes del desgaste mecánico de los frenos, mientras que el bario (sBa) se asocia con los neumáticos. De hecho, elementos como Sb, Cu, Ba y Mn son componentes clave de las pastillas de freno de los vehículos (Amato *et al.*, 2009). Los compuestos orgánicos secundarios como el amonio (NH_4^+), a pesar de ser trazadores principalmente de actividades industriales o agrícolas y ganaderas, también representan el tráfico (Viana, 2003)

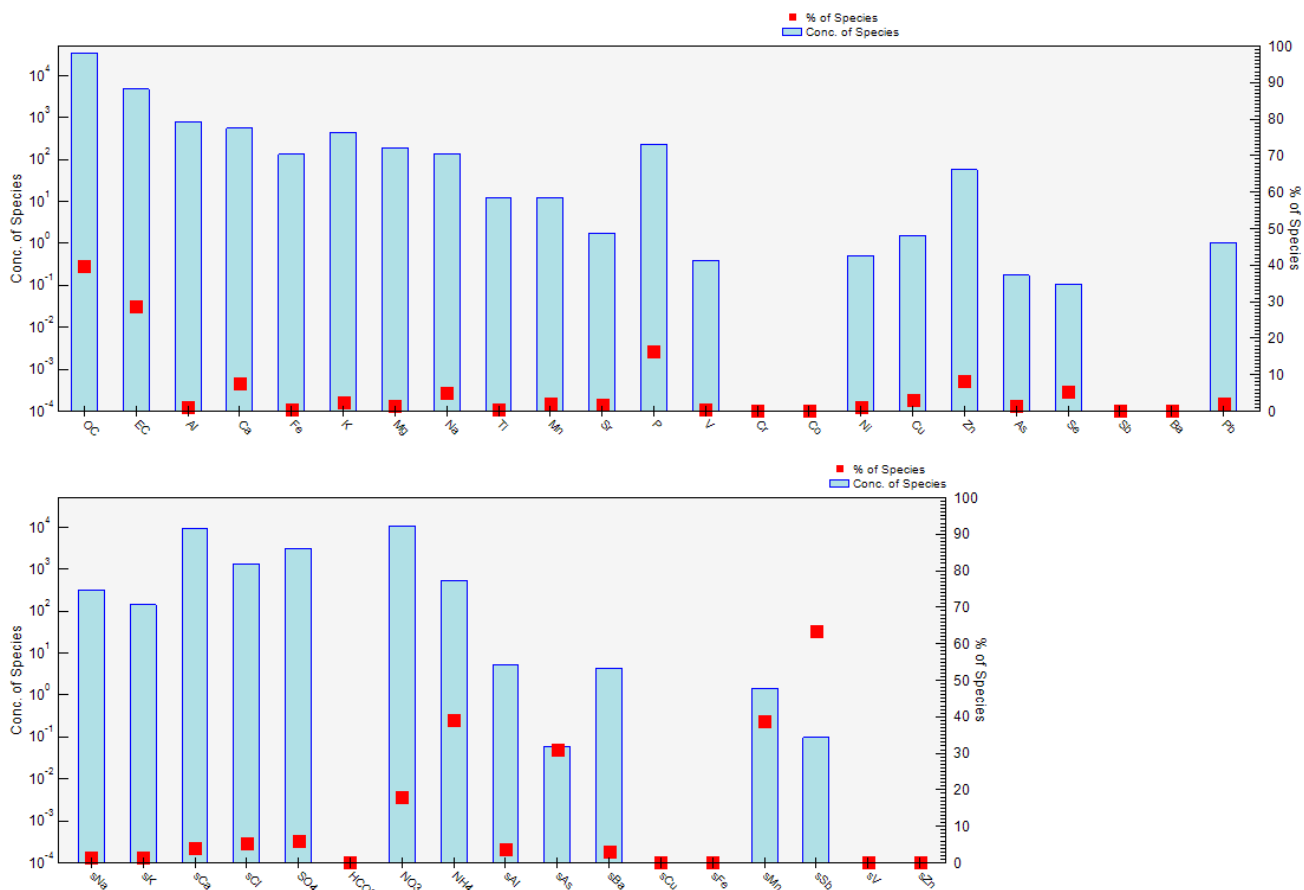


Figura 19. Perfil químico (en $\mu\text{g/g}$) del factor mineral-1 (barras azules) y % de cada una de las especies químicas que explica este factor (cuadrados rojos).

6.4.5. Factor 5: polvo mineral-2

Los elementos trazadores de los aportes de partículas del norte de África son elevados en este factor, así como la abundancia de la mayoría de elementos de la fracción insoluble, lo que indica otra fuente de polvo sahariano.

Es otro factor distinto de partículas del Sáhara, con valores de contribución de alguna especie superiores al anterior, como los del aluminio, hierro, titanio o potasio entre otros. La influencia del polvo mineral es elevada el área de estudio y un factor importante debido a su depósito, ya que condiciona los valores del albedo del manto de nieve en la superficie. Destacan en la Figura 20 los elementos que representan el material particulado cristal (Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K). También es parcialmente de origen litológico el vanadio (V) y el bario (Ba). El V sustituye muchas veces al aluminio en la estructura de los silicatos. El Ba se asocia a barita, un mineral que igualmente viene con el polvo del Sáhara. Se trata pues, de otro factor de polvo mineral proveniente del norte de África que, a priori, se parece al anterior, pero es una fuente diferente.

En el análisis de las muestras correspondientes a los episodios africanos, se ha detectado el incremento de otros componentes químicos, en concreto sulfato y nitrato, como ya había sido puesto de manifiesto por autores previos (Alastuey et al., 2005; Castillo, 2006). Este fenómeno puede ser explicado debido a la interacción entre las masas de aire de origen africano con otras masas de aire ricas en óxidos de nitrógeno y azufre. Estos enriquecimientos pueden producirse desde las áreas fuente del polvo sahariano, donde existen emisiones antrópicas de gran magnitud (refinerías, complejos industriales), pero también durante todo el trayecto hasta su deposición en el PNOMP. Por tanto no puede determinarse el origen con precisión.

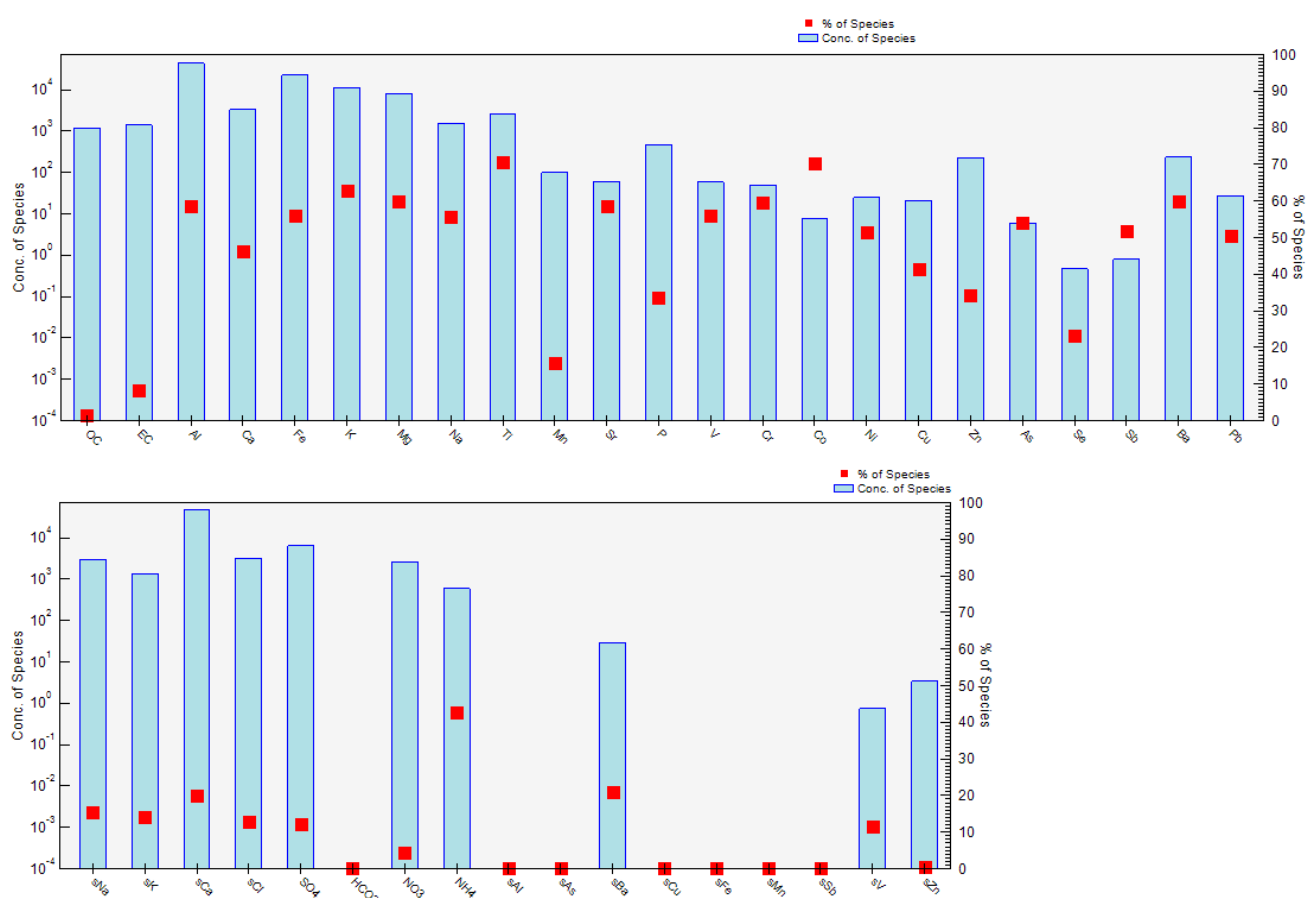


Figura 20. Perfil químico (en $\mu\text{g/g}$) del factor mineral-1 (barras azules) y % de cada una de las especies químicas que explica este factor (cuadrados rojos).

6.4.6. Factor 6: carbonatos

Una cantidad significativa de carbono se encuentra en la fracción inorgánica, integrando la estructura de carbonatos como la calcita, la dolomita y la magnesita. En la Figura 21 se observan los máximos en el calcio (Ca) y en el bicarbonato (HCO_3^-).

Ello puede deberse a la litología de la zona, en la que predominan los materiales carbonatados, aunque su origen preferente debe asociarse con el polvo sahariano, en cuya

composición los carbonatos suelen representar hasta un 30-35% de la masa (Moreno *et al.*, 2006; Scheuvens *et al.*, 2013) dependiendo de las áreas fuente de origen. Hay que resaltar que todas las muestras recuperadas han sido en forma de alícuota, y las partículas de carbonato han sufrido procesos de disolución parcial o total durante el periodo de muestreo y durante el almacenaje en frío. Por tanto, este factor representa, más que una fuente de aerosoles *per se*, un artefacto de muestreo.

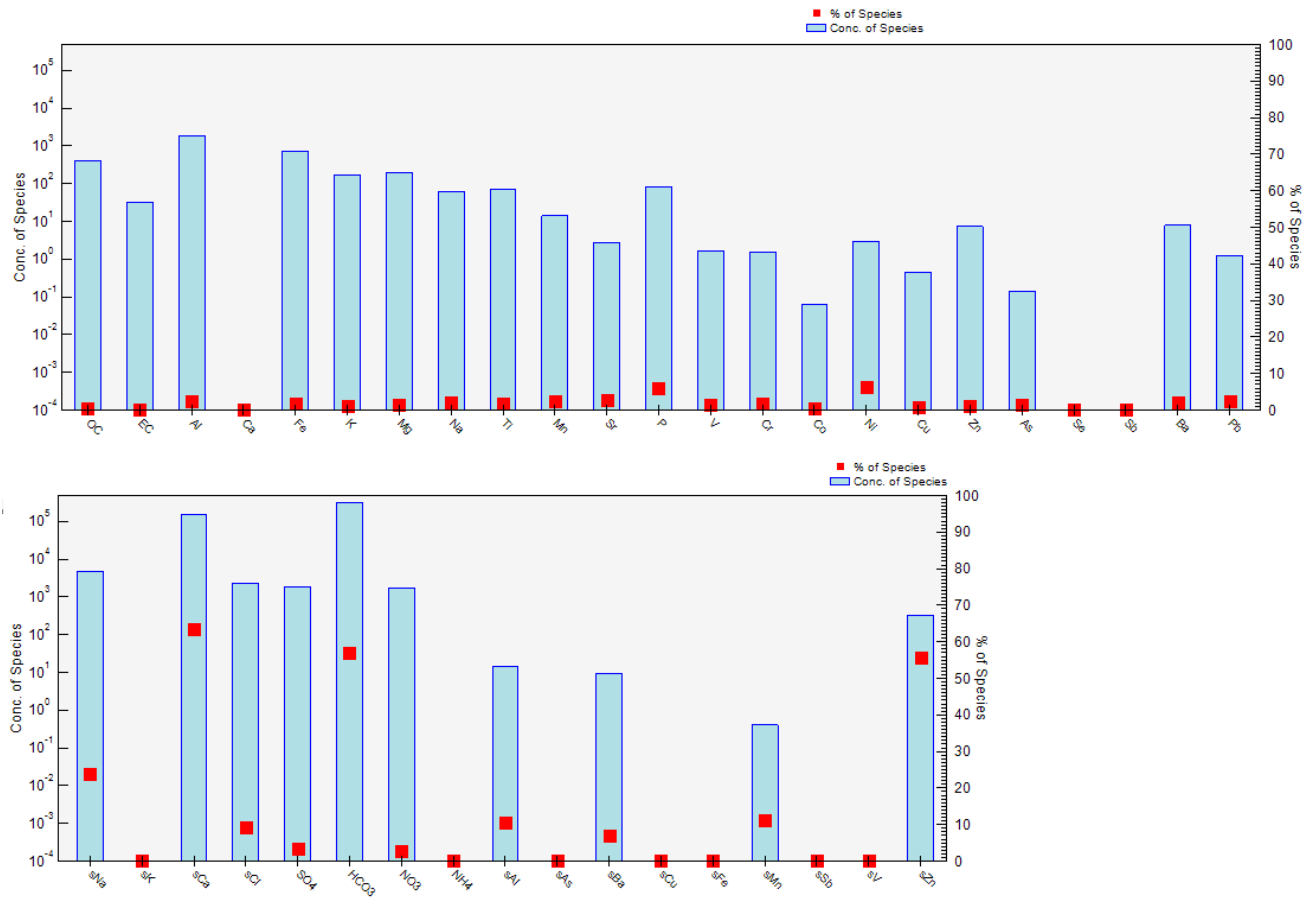


Figura 21. Perfil químico (en $\mu\text{g/g}$) del factor mineral-1 (barras azules) y % de cada una de las especies químicas que explica este factor (cuadrados rojos).

6.4.7. Factor 7: quema de biomasa y actividades agro-ganaderas

El potasio, como elemento químico, se asocia principalmente con el factor cristal según los análisis de contribución de fuentes, ya que es un componente de minerales como el feldespato potásico y arcillas como la illita o la esmectita, entre otros. Sin embargo, este elemento también es un indicador eficaz de otras fuentes de emisión, como la combustión de biomasa (Huang *et al.*, 1994; Janssen *et al.*, 1997; Ojanen *et al.*, 1998; Chan *et al.*, 1999), emisiones industriales (Minguillón *et al.*, 2007), incineración de residuos (Ojanen *et al.*, 1998).

El K^+ soluble se asocia comúnmente con la quema de residuos y biomasa o la combustión de madera (Nava *et al.*, 2015; Alastuey *et al.*, 2016). Por una parte, este factor ha sido clasificado

como quema de biomasa y el potasio soluble (Figura 22) así lo representa (sK: 70%). El pico de deposición de esta fuente tiene lugar durante la temporada cálida (Figura 11). Esto está en consonancia con que I) el pico de combustión de biomasa se alcanza en verano debido a intensos incendios forestales (Bossioli *et al.*, 2016) y que II) la época en la que se permiten las quemas agrícolas en Aragón es entre octubre y marzo. Durante las quemas agrícolas, es habitual que trazadores como el OC y el EC sean identificados en los datos.

Por otra parte, el amonio (NH_4^+) es un compuesto distintivo en el noreste de la península, originado por las emisiones de amoníaco (NH_3) ligadas a la agricultura, pero sobre todo a la ganadería intensiva de porcino y vacuno. Los fosfatos, asociados a P de la fracción insoluble podrían provenir tanto de actividades agrícolas, como de la quema de biomasa (Querol *et al.*, 2012). El cobre (Cu) está relacionado con el uso de fertilizantes y pesticidas.

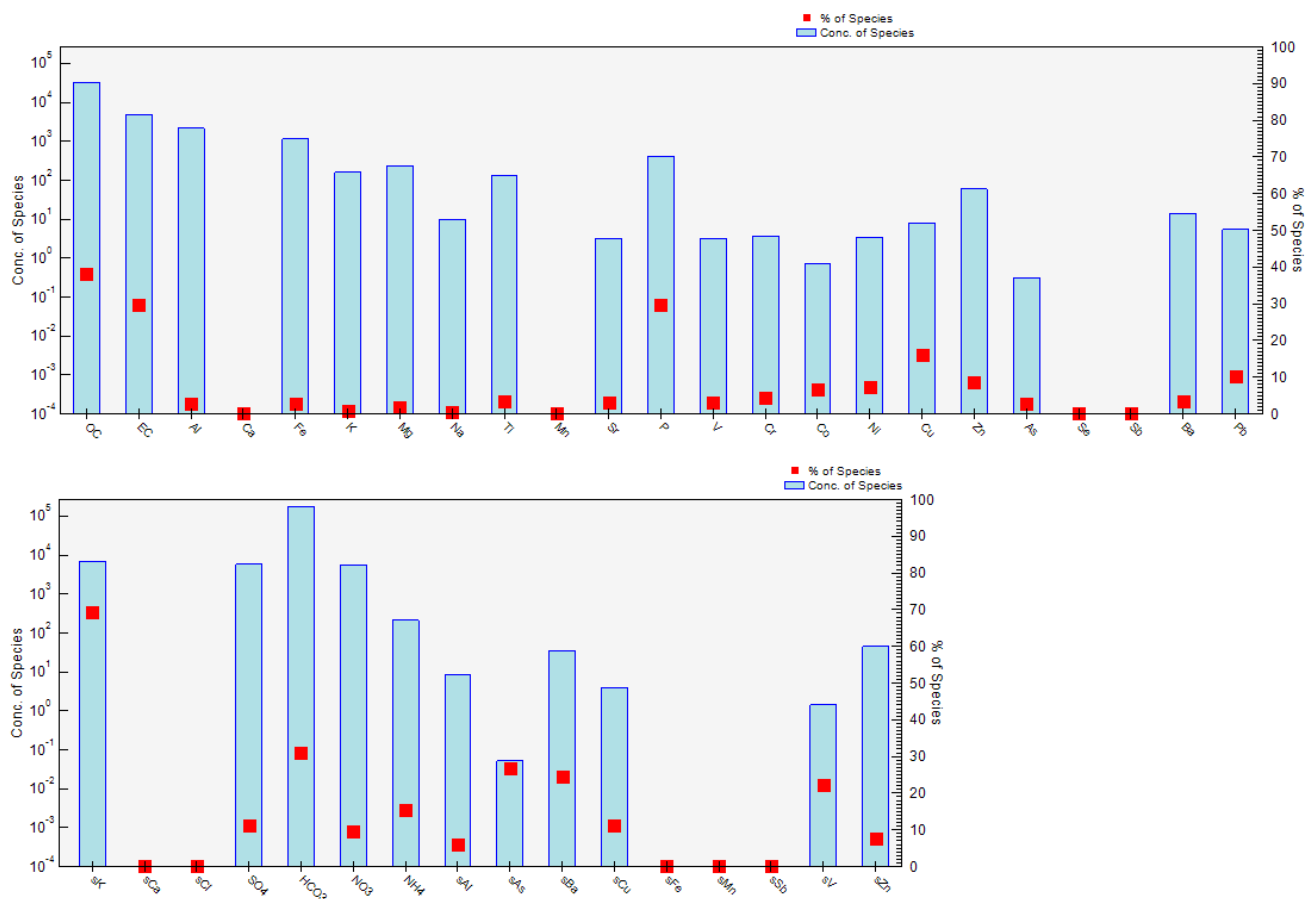


Figura 22. Perfil químico (en $\mu\text{g/g}$) del factor mineral-1 (barras azules) y % de cada una de las especies químicas que explica este factor (cuadrados rojos).

6.4.8 Contribuciones globales

Una vez extraídos e identificados los factores es preciso conocer cuantitativamente la contribución de cada factor. La contribución de cada fuente a la composición del material particulado general de las 72 muestras (2016-2021) se muestra en la Figura 23, donde se

observa en valores promedio el predominio (19% y 16%) de la influencia del polvo mineral-1 y 2, ambos asociados a fuentes diferentes de polvo sahariano, seguido de la influencia industrial, la quema de biomasa + actividades agro-ganaderas y el tráfico rodado (16%, 15% y 15%, respectivamente). Las fuentes de aerosoles menos influyentes en general son el aerosol marino envejecido y los carbonatos (13% y 6%, respectivamente).

Contribución de cada factor mg/m² y %

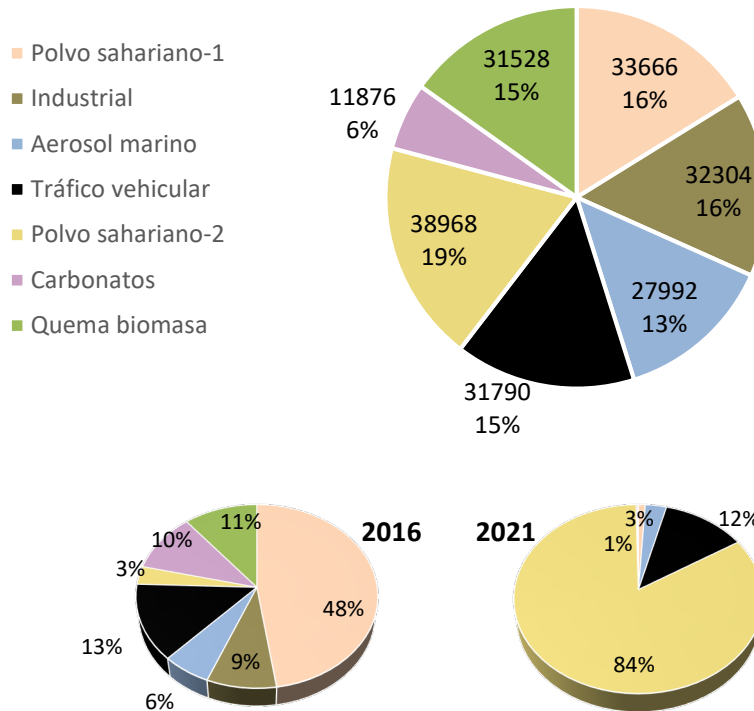


Figura 23. Contribución de cada factor al material particulado total estudiado en mg/m² y porcentaje. Arriba: periodo de 2016 a 2021 muestras 1-72. Abajo: contribuciones anuales para los años 2016 y 2021 coincidiendo con temporadas de alta actividad de polvo sahariano.

Los años 2016 y 2021 (Figura 23) están representados mayoritariamente por aportes de polvo mineral proveniente del Sáhara. A pesar de ello, son dos fuentes diferentes que presentan variaciones en su composición química, y por tanto, en los aportes de material particulado depositado.

Para visualizar anualmente la contribución de cada factor se ha representado en la Figura 24 el periodo de la serie temporal 2016-2021. Se observa como la primera fuente de polvo sahariano mineral contribuye en los eventos de noviembre de 2016, febrero de 2017 y abril de 2018. Por otra parte, la fuente de polvo sahariano-2 contribuye notoriamente al episodio de febrero de 2021.

Contribución anual de cada factor

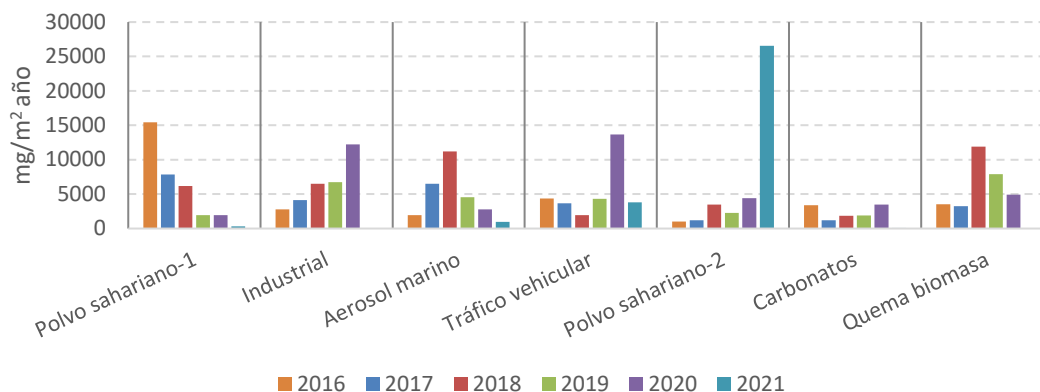


Figura 24. Contribución por año de cada factor.

Factores antrópicos como la actividad industrial y el tráfico rodado presentan valores de contribución elevados en el año 2020, mientras que la quema de residuos, madera o biomasa + actividades agro-ganaderas tiene valores altos en 2018, 2019 y 2020 alcanzando el máximo en el 2018.

En la Figura 25 se puede ver la evolución de las contribuciones desglosadas en meses agrupando la estación fría (en sombreado azul) y la cálida.

El aerosol del polvo africano presenta una clara tendencia a maximizar su llegada y depósito en los meses de la estación fría. Se observan de manera clara los picos del polvo sahariano-1 (14.428 mg/m^2 , 7.243 mg/m^2 y 5.085 mg/m^2) que recogen la contribución de material particulado aportado a los eventos de noviembre de 2016, febrero de 2017 y abril de 2018, respectivamente. Por otra parte, la fuente de polvo sahariano-2 presenta un máximo de 24.943 mg/m^2 que representa la contribución de material en episodio de febrero de 2021. Estos datos concuerdan con lo explicado anteriormente en el apartado 5.3 sobre las intrusiones de polvo sahariano, donde se obtenía el valor de más de 20 g/m^2 para este último evento de febrero.

Las aportaciones del aerosol de origen marino se mantienen a lo largo del año, por un lado, la mayor frecuencia e intensidad de las corrientes de aire de origen atlántico durante el periodo frío contribuyen a una producción incrementada de aerosoles marinos. Por otro lado, es importante considerar que, en el periodo cálido, no llega la influencia marina atlántica hasta Ordesa, y se impone un régimen de vientos más local-regional (brisas). Esto se refleja en una reducción de los niveles de aerosol marino.

Los carbonatos no presentan ningún patrón estacional definido y se intuye una contribución relativamente constante a lo largo del periodo de estudio.



Dentro de las acciones antrópicas, las emisiones de la fuente industrial presentan una tendencia a registrarse en el periodo frío, observándose un máximo de 5.190 mg/m^2 en febrero de 2020. El tráfico rodado no presenta una tendencia clara estacional aunque su pico máximo de 4.717 mg/m^2 coincide temporalmente con el pico de la fuente industrial. La biomasa + actividades agro-ganaderas presenta mínimos en los meses de invierno meteorológico y picos aislados más elevados el resto de la temporada, que se pueden corresponder a incendios los que se registran en verano, además de una mayor dispersión de las emisiones agro-ganaderas que se producen en el Noreste de Iberia y que en verano pueden alcanzar mejor la zona del PNOMP.



Figura 25. Contribución por fechas mensuales de cada factor. El sombreado azul indica los periodos fríos.

6.5 Consideraciones finales

En este estudio, se ha realizado una caracterización de los aportes atmosféricos que se depositan en la zona del PNOMP durante el periodo comprendido entre 2016 y 2022. Para ello, se han analizado las muestras de deposición de partículas teniendo en cuenta la carga de material depositado y su composición química y mineralógica.

Uno de los hechos comprobados en este trabajo es el impacto de los aerosoles del polvo sahariano en un entorno como el de los Pirineos y más concretamente en la geografía del PNOMP. La cordillera, con alturas superiores a 3.000 m s.n.m. en muchos casos, actúa como barrera natural que favorece la limpieza atmosférica de contaminantes, incluyendo el polvo sahariano en su vertiente sur y fuentes contaminantes en la norte, a través del efecto Foehn (Pey *et al.*, 2020). Generalmente, el polvo sahariano permanece en el aire durante unos días antes de ser reemplazado por una nueva masa de aire que limpia la atmósfera. Si coincide la presencia de polvo sahariano con la llegada de lluvias provoca la deposición masiva de partículas cubriendo la superficie y oscureciéndola de forma llamativa especialmente en el Pirineo durante la época fría. Por ejemplo, en el evento de febrero de 2021, como se ha explicado anteriormente, la concentración total registrada de partículas depositadas fue de 24774,9 mg/m², de la cual un 87% corresponde a la fracción insoluble, casi 21 g/m² de material, valores que son inalcanzables para otras fuentes. Estas altas tasas de depósito se relacionan con escasos episodios de corta duración e intensos y condicionados por la cantidad de precipitación. Por ello, al igual que los otros eventos masivos (noviembre de 2016, febrero de 2017, abril de 2018 y marzo del 2022) de los que se tiene registro en los análisis de la colección de muestras, son acontecimientos breves que ocurren generalmente durante el periodo frío, cuando las precipitaciones son más abundantes.

Además de los eventos relacionados con el polvo del norte de África, se han estudiado diferentes especies químicas analizadas, enfrentando la fracción insoluble a la fracción soluble. El PNOMP muestra en promedio una concentración mayor de partículas solubles depositadas (52%, 1766 mg/m²) frente a la de partículas insolubles (48%, 1607 mg/m²) entre 2016 y 2021.

En lo que respecta a la fracción insoluble, compuesta principalmente por la materia mineral (Ca, K, Mg, Al₂O₃, CO₃²⁻, Fe, SiO₂), es crucial destacar el papel del hierro. En la región del Pirineo estudiada, el depósito de hierro está controlado casi totalmente por la fracción insoluble, debido a la llegada de masas de aire cargadas con polvo sahariano. Este hecho, especialmente en temporadas frías, lleva a una disminución del albedo en la superficie de la nieve, oscureciéndola y, por ende, incrementando la absorción de radiación solar afectando así el balance energético y acelerando los procesos de fusión.

En cuanto a la fracción soluble, se han analizado varias especies químicas asociadas normalmente a contaminantes por fuentes antrópicas, como los sulfatos que durante el periodo 2018-2019 presentan un máximo de concentración (1274 mg/m^2), el plomo que alcanzó el pico de $109 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ en 2019-2020 y el antimonio de $53 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ en el 2016-2017. También especies asociadas a fuentes naturales como el aerosol marino que, aunque de reducido registro, presenta una concentración promedio cercana a los 200 mg/m^2 .

Así pues, la importancia de la fracción insoluble es mayor por el impacto dominante de los depósitos de polvo sahariano que afectan al albedo, mientras que otros elementos que controlan la fracción soluble no presentan, a priori, tanto impacto.

Con el análisis de contribución de fuentes se han estimado siete factores de contaminación atmosférica reconocibles en el PNOMP. Durante la implementación del modelo EPA PMF se realizaron análisis exhaustivos para afinar los resultados obtenidos. Inicialmente, se examinaron de forma independiente las matrices correspondientes a las fracciones solubles e insolubles. Además, se evaluaron soluciones que variaban de 4 a 8 factores, encontrando que la configuración de siete factores ofrecía la mejor convergencia, especialmente cuando se integraban ambas fracciones. Esta integración de las matrices solubles e insolubles demostró ser la estrategia más efectiva, resultando en una mejora notable de los factores derivados. Esta optimización se atribuye a la diversidad y amplitud de las muestras y elementos incluidos en el modelo. En los resultados se observa el predominio de la influencia del polvo mineral ($19\% + 16\%$), seguido de la influencia industrial, la quema de biomasa y el tráfico rodado (16% , 15% y 15% respectivamente). En general, las fuentes contaminantes menos influyentes son el aerosol marino y los carbonatos (13% y 6% , respectivamente).

Finalmente, el modelo EPA PMF es capaz de identificar y reconocer dos fuentes diferenciadas de polvo sahariano, cada una con su propia variación composicional, pero con muchas similitudes que, a su vez, se consideran provenientes de fuentes diferentes. Este hallazgo es particularmente intrigante, ya que amplía las posibilidades de investigación en el estudio de cómo los eventos de polvo sahariano afectan al albedo de la nieve en temporadas frías, dependiendo de su origen específico. Este enfoque será el eje central de las futuras investigaciones que se desarrollarán a lo largo de los próximos cuatro años como parte de mi tesis doctoral. Este trabajo no solo contribuirá a una mejor comprensión de los impactos climáticos de los aerosoles, sino que también abrirá nuevas vías para explorar las interacciones entre los fenómenos atmosféricos, el balance hídrico de la región y los ecosistemas de montaña en los Pirineos.

7. Conclusiones

El presente estudio muestra de forma detallada un análisis geoquímico de aerosoles y la interpretación de su variabilidad a lo largo de la serie temporal 2016-2022. A partir del cual se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Hay una lluvia constante de partículas atmosféricas sobre el PNOMP, que muestra, en promedio, una concentración ligeramente mayor de partículas solubles depositadas (52%) frente a la de partículas insolubles (48%).
- El PNOMP recibe aerosoles naturales y también antrópicos. La contribución total de fuentes de origen antrópico a los niveles de material particulado oscila alrededor del 46%, lo que sugiere una importancia significativa en la zona de estudio a tener en cuenta.
- Las intrusiones de polvo mineral de origen norteafricano, afectan al noreste peninsular de manera significativa en los periodos invernales llegando a aportar más de 20 g/m² de material atmosférico depositado en eventos aislados.
- Se observan diferencias entre los dos factores de polvo sahariano, cada una con su propia composición mineralógica y variaciones características, y con un origen diferente.
- Durante los episodios de polvo africano estudiados, la concentración de la fracción insoluble de material depositado es superior al 50% y el grupo mineral registra aportaciones aún mayores (en torno al 87% en el evento de febrero de 2021).
- El polvo sahariano podría tener una contribución más notable a la fusión prematura de la nieve, en comparación con otras fuentes de aerosoles, aunque aún no se han determinado umbrales cuantitativos.

8. Bibliografía

- Adams, P. J., Seinfeld, J. H., & Koch, D. (1999). Global concentrations of tropospheric sulfate, nitrate, and ammonium aerosol simulated in a general circulation model. *Journal of Geophysical Research*, 104(D11), 13791-13823. <https://doi.org/10.1029/1999jd900083>
- Alastuey, A., Querol, X., Aas, W., Lucarelli, F., Pérez, N., Moreno, T., Cavalli, F., Areskoug, H., Balan, V., Catrambone, M., Čeburnis, D., Cerro, J. C., Conil, S., Gevorgyan, L. y otros autores. (2016). Geochemistry of PM₁₀ over Europe during the EMEP intensive measurement periods in summer 2012 and winter 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(10), 6107-6129. <https://doi.org/10.5194/acp-2016-42>
- Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Escudero, M., Ávila, A., Cuevas, E., García, C., Romero, P., Expósito, F. J., García, O., Díaz, J. P., Van Dingenen, R., & Putaud, J. P.

- (2005). Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust episode (July 2002). *Atmospheric Environment*, 39(26), 4715-4728. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.04.018>
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Pérez, N., & Hopke, P. K. (2009). Quantifying road dust resuspension in urban environment by multilinear engine: A comparison with PMF₂. *Atmospheric Environment*, 43(17), 2770-2780. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039>
- Arimoto, R., Ray, B. J., Lewis, N. F., Tomza, U., & Duce, R. A. (1997). Mass-particle size distributions of atmospheric dust and the dry deposition of dust to the remote ocean. *Journal of Geophysical Research*, 102(D13), 15867-15874. <https://doi.org/10.1029/97jd00796>
- Balcells, E., & Gil-Pelegrín, E. (1992). Consideraciones fenológicas de las biocenosis de altitud en el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido, acompañadas y apoyadas mediante estudio preliminar de los datos meteorológicos obtenidos, desde 1981 a 1989, en el Observatorio de Góriz. *Lucas Mallada: revista de ciencias*, 4, 71-160. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/2299459.pdf>
- Barnett, T. P., Adam, J. C., & Lettenmaier, D. P. (2005). Potential impacts of a warming climate on water availability in snow-dominated regions. *Nature*, 438(7066), 303-309. <https://doi.org/10.1038/nature04141>
- Benito, J. L. (2010). La vegetación del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido (Pirineo Aragonés). Segunda edición corregida.
- Bossioli, E., Tombrou, M., Kalogiros, J., Allan, J. D., Bacak, A., Bezantakos, S., Biskos, G., Coe, H., Jones, B., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., & Percival, C. J. (2016). Atmospheric composition in the Eastern Mediterranean: Influence of biomass burning during summertime using the WRF-CHEM model. *Atmospheric Environment*, 132, 317-331. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.011>
- Chan, Y., Simpson, R., McTainsh, G. H., Vowles, P., Cohen, D. D., & Bailey, G. (1999). Source Apportionment of visibility degradation problems in Brisbane (Australia) using the multiple linear regression techniques. *Atmospheric Environment*, 33(19), 3237-3250. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(99\)00091-6](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(99)00091-6)
- Castillo S., (2006). Impacto de las intrusiones de masas de aire africanas en los niveles de partículas en suspensión en la Península Ibérica y Canarias. (Tesis doctoral). Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, España.



- Creus, J. (1983). El clima del alto Aragón occidental. Monografías del Instituto de Estudios Pirenaicos. Jaca, España. 109. 421 pp.
- De La Riva, J. R. (2000). Caracterización climática del Alto Valle de Tena. *Boletín glaciológico aragonés*, 1, 81-109. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1975384>
- Esteban, P., Prohom, M., & Aguilar, E. (2012). Tendencias recientes e índices de cambio climático de la temperatura y la precipitación en Andorra, Pirineos (1935-2008). *Pirineos*, 167(0), 87-106. <https://doi.org/10.3989/pirineos.2012.167005>
- Esteban, P., Soler, X. D., Prohom, M., & Planchon, O. (2002). La distribución de la precipitación a través del índice NAO. El efecto del relieve a escala local : El Pirineo Oriental. *HAL (Le Centre pour la Communication Scientifique Directe)*. <https://hal.science/hal-00319257>
- García, M. B., López Alados, C., Antor, R., Benito Alonso, J. L., Camarero, J. J., Carmena, F., Errea, P., Fillat, F., García-González, R., García-Ruiz, J. M., Gartzia, M., Gómez García, D., Gómez, I., González-Sampériz, P., Gutiérrez, E. y otros autores. (2016). Integrando escalas y métodos LTER para comprender la dinámica global de un espacio protegido de montaña: el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. *Ecosistemas*, 25(1), 19-30. <https://doi.org/10.7818/ECOS.2016.25-1.04>
- García-González, R., Alados, C. L., Bueno, C. G., Fillat, F., Gartzia, M., García, D. G., Komac, B., De Villedary Y Mariñas, A. M. N., & Saint-Jean, N. (2008). Valoración ecológica y productiva de los pastos supraforestales en el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. http://digital.csic.es/bitstream/10261/36595/1/106_VEP_PNOMP.pdf
- García-Ruiz, J. M., López-Moreno, J. I., Vicente-Serrano, S. M., Lasanta, T., & Beguería, S. (2011). Mediterranean water resources in a global change scenario. *Earth-Science Reviews*, 105(3-4), 121-139. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.01.006>
- Hien, P., Bac, V. T., & Thinh, N. T. H. (2004). PMF receptor modelling of fine and coarse PM10 in air masses governing monsoon conditions in Hanoi, northern Vietnam. *Atmospheric Environment*, 38(2), 189-201. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.064>
- Huang, X., Ölmez, I., Aras, N. K., & Gordon, G. E. (1994). Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*, 28(8), 1385-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90201-1)



- IPCC, 2007: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. Contribución de los Grupos de trabajo I, II y III al Cuarto Informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Equipo de redacción principal: Pachauri, R.K. y Reisinger, A. (directores de la publicación)]. IPCC, Ginebra, Suiza, 104 pp.
- IGME-OAPN. (2013). Guía geológica del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. Guías Geológicas de Parques Nacionales. Instituto Geológico y Minero de España-Organismo Autónomo de Parques Nacionales. Editorial Everest. Madrid, España. 214 pp.
- Janssen, N., Van Mansom, D. F., Van Der Jagt, K., Harssema, H., & Hoek, G. (1997). Mass concentration and elemental composition of airborne particulate matter at street and background locations. *Atmospheric Environment*, 31(8), 1185-1193. [https://doi.org/10.1016/s1352-2310\(96\)00291-9](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(96)00291-9)
- Kenawy, A. E., López-Moreno, J. I., & Vicente-Serrano, S. M. (2011). Recent trends in daily temperature extremes over northeastern Spain (1960-2006). *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 11(9), 2583-2603. <https://doi.org/10.5194/nhess-11-2583-2011>
- Kim, E., Larson, T. V., Hopke, P. K., Slaughter, C., Sheppard, L., & Claiborn, C. (2003). Source Identification of PM_{2.5} in an arid northwest U.S. city by positive matrix factorization. *Atmospheric Research*, 66(4), 291-305. [https://doi.org/10.1016/s0169-8095\(03\)00025-5](https://doi.org/10.1016/s0169-8095(03)00025-5)
- Klein, H., Ničković, S., Haunold, W., Bundke, U., Nillius, B., Ebert, M., Weinbruch, S., Schuetz, L., Levin, Z., Barrie, L. A., & Bingemer, H. (2010). Saharan dust and ice nuclei over Central Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(21), 10211-10221. <https://doi.org/10.5194/acp-10-10211-2010>
- Lasanta, T. (1989). Evolución reciente de la agricultura de montaña: El Pirineo aragonés. *Geoforma ediciones*. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/libro?codigo=158849>
- López-Moreno, J. I. (2006). Cambio ambiental y gestión de los embalses en el Pirineo Central Español. Consejo de Protección de la Naturaleza de Aragón. Zaragoza, España. 208 pp.
- López-Moreno, J. I., Pomeroy, J. W., Morán-Tejeda, E., Revuelto, J., Navarro-Serrano, F., Vidaller, I., & Alonso-González, E. (2021). Changes in the frequency of global high mountain rain-on-snow events due to climate warming. *Environmental Research Letters*, 16(9), 094021. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac0dde>



- López-Moreno, J. I., Soubeyroux, J. M., Gascoin, S., Alonso-González, E., Durán-Gómez, N., Lafaysse, M., Vernay, M., Carmagnola, C. M., & Morin, S. (2020). Long-term trends (1958-2017) in snow cover duration and depth in the Pyrenees. *International Journal of Climatology*, 40(14), 6122-6136. <https://doi.org/10.1002/joc.6571>
- López-Moreno, J. I., Vicente-Serrano, S. M., Angulo-Martínez, M., Beguería, S., & Kenawy, A. E. (2010). Trends in daily precipitation on the northeastern Iberian peninsula, 1955-2006. *International Journal of Climatology*, 30(7), 1026-1041. <https://doi.org/10.1002/joc.1945>
- López-Moreno, J. I., Zabalza, J., Vicente-Serrano, S. M., Revuelto, J., Gilaberte, M., Azorín-Molina, C., Morán-Tejeda, E., Ruiz, J. M. G., & Tague, C. (2014). Impact of climate and land use change on water availability and reservoir management: Scenarios in the Upper Aragón River, Spanish Pyrenees. *Science of The Total Environment*, 493, 1222-1231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.031>
- Maris, M.N., Giraud, G., Durand, Y., Navarre, J., & Mérindol, L. (2009). Results of 50 Years of Climate Reanalysis in the French Pyrenees (1958-2008) Using the Safran and Crocus Models. *Davos: International Snow Science Workshop, Proceedings*.
- Mazzei, F., D'Alessandro, A., Lucarelli, F., Nava, S., Prati, P., Valli, G., & Vecchi, R. (2008). Characterization of particulate matter sources in an urban environment. *Science of The Total Environment*, 401(1-3), 81-89. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.008>
- Mészáros, E. (1999). Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. Editorial Akadémiai Kiado. Budapest, Hungría. 308 pp.
- Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., & McDougall, T.J. (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research*. 55, 50-72. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>
- Minguillón, M. C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., & Miró, J. V. (2007). PM sources in a highly industrialised area in the process of implementing PM abatement Technology. Quantification and evolution. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(10), 1071. <https://doi.org/10.1039/b705474b>
- Morán-Tejeda, E., López-Moreno, J. I., & Sanmiguel-Valladolid, A. (2017). Changes in climate, snow and water resources in the Spanish Pyrenees: Observations and projections in a warming climate. *Advances in global change research* 305-323. https://doi.org/10.1007/978-3-319-55982-7_13



- Morán-Tejeda, E., Lorenzo-Lacruz, J., López-Moreno, J. I., Rahman, K., & Beniston, M. (2014). Streamflow timing of mountain rivers in Spain: recent changes and future projections. *Journal of Hydrology*, 517, 1114-1127. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.06.053>
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., & Gibbons, W. (2006). Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–Sahel Dust corridor. *Chemosphere*, 65(2), 261-270. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.052>
- Muñoz, J. A., Martínez, A. G., & Vergés, J. (1986). Thrust sequences in the eastern Spanish Pyrenees. *Journal of Structural Geology*, 8(3-4), 399-405. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(86\)90058-1](https://doi.org/10.1016/0191-8141(86)90058-1)
- Nava, S., Lucarelli, F., Amato, F., Becagli, S., Calzolari, G., Chiari, M., Giannoni, M., Traversi, R., & Udisti, R. (2015). Biomass burning contributions estimated by synergistic coupling of daily and hourly aerosol composition records. *Science of The Total Environment*, 511, 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.034>
- Ojanen, C., Pakkanen, T., & Aurela, M. (1998). Size distribution, chemical composition and sources of inhalable particles in the Helsinki area. Final report; Hengitettaevien hiukkasten kokojakauma, koostumus ja laehteet paaekaupunkiseudulla. Loppuraportti.
- OPCC-CTP (2018). El cambio climático en los Pirineos: impactos, vulnerabilidades y adaptación. Bases de conocimiento para la futura estrategia de adaptación al cambio climático en los Pirineos. Recuperado de: <https://www.opcc-ctp.org/sites/default/files/documentacion/opcc-informe-es-print.pdf>
- Paatero, P. (1997). A weighted non-negative least squares algorithm for three-way 'PARAFAC' factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 38(2), 223-242. [https://doi.org/10.1016/s0169-7439\(97\)00031-2](https://doi.org/10.1016/s0169-7439(97)00031-2)
- Parish, M. (1984). A structural interpretation of a section of the Gavarnie Nappe and its implications for Pyrenean geology. *Journal of Structural Geology*, 6(3), 247-255. [https://doi.org/10.1016/0191-8141\(84\)90049-x](https://doi.org/10.1016/0191-8141(84)90049-x)
- Parra, S. M. (2013). Determinación del origen y mecanismo de contaminación por metales y metaloides en los suelos del Valle de Puchuncaví (Chile). (Tesis doctoral). Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Valparaíso, Chile.



- Pérez-Zañón, N., Sigró, J., & Ashcroft, L. (2017). Temperature and Precipitation Regional Climate Series over the Central Pyrenees during 1910-2013. *International Journal of Climatology*, 37(4), 1922-1937. <https://doi.org/10.1002/joc.4823>
- Pey, J., Larrasoaña, J. C., Pérez, N., Cerro, J. C., Castillo, S., Tobar, M. L., De Vergara, A., Vázquez, I., Reyes, J., Mata, P., Mochales, T., Orellana, J., & Causapé, J. (2020). Phenomenology and geographical gradients of atmospheric deposition in southwestern Europe: results from a multi-site monitoring network. *Science of The Total Environment*, 744, 140745. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140745>
- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Forastiére, F., & Stafoggia, M. (2013). African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001-2011: PM 10 concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(3), 1395-1410. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1395-2013>
- Polo, E. (2015). Uso y manejo de nuevas tecnologías y herramientas SIG a partir de datos hidrogeológicos en el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. Master's Thesis. Department of Geography and Regional Planning. University of Zaragoza.
- Prospero, J. M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S. E., & Gill, T. E. (2002). Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the NIMBUS 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Reviews of Geophysics*, 40(1). <https://doi.org/10.1029/2000rg000095>
- Puigdefábregas, J., & Balcells, E. (1970). Relaciones entre la organización social y la explotación del territorio en el Valle de El Roncal (Navarra oriental). *Pirineos*, 98(0), 53-89. https://digital.csic.es/bitstream/10261/93870/1/Pirineos%2098%20-%20Puigdefabregas_valle_Roncal.pdf
- Puigdefábregas, J., & Fillat, F. (1986). Ecological adaptation of traditional land uses in the Spanish Pyrenees. *Mountain Research and Development*, 6(1), 63. <https://doi.org/10.2307/3673341>
- Qu, B., Ming, J., Kang, S., Zhang, G., Li, Y., Li, C., Zhao, S., Ji, Z., & Cao, J. (2014). The decreasing albedo of the Zhadang glacier on western Nyainqentanglha and the role of light-absorbing impurities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(20), 11117-11128. <https://doi.org/10.5194/acp-14-11117-2014>
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., & Moreno, T. (coords.). (2013). Niveles de PM10 y PM2.5 en España: Aragón, Asturias, Castilla La Mancha, y Madrid. Madrid: Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC), CIEMAT, Instituto de



- Salud Carlos III, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, S.D.G. de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. Recuperado de: https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Informe+niveles+y+quimica_entregado2013-1-_tcm30-187876.pdf
- Querol, X., Viana, M., Moreno, T., & Alastuey, A. (eds.). (2012). Bases científico-técnicas para un Plan Nacional de Mejora de la Calidad del Aire. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Madrid, España. <https://www.torrossa.com/en/resources/an/2502009>
- Rada, B., Marquina, L., & Viñuales, E. (2011). Guía de visita del Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. Madrid: Organismo Autónomo Parques Nacionales. Recuperado de: https://www.miteco.gob.es/content/dam/miteco/es/parques-nacionales-oapn/red-parques-nacionales/parques-nacionales/guia-ordesa_tcm30-66634.pdf
- Rodríguez-Fernández, R., & Robador-Moreno, A. (2014). Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido. Guía Geológica. Colección Guías Geológicas de Parques Nacionales. Editorial Everest. Madrid, España. 215 pp.
- Salvador, P., Pey, J., Pérez, N., Querol, X., & Artíñano, B. (2022). Increasing atmospheric dust transport towards the Western Mediterranean over 1948–2020. *npj Climate and Atmospheric Science*, 5(1), 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41612-022-00256-4>
- Scheuven, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M., & Weinbruch, S. (2013). Bulk composition of northern African dust and its source sediments - A compilation. *Earth-Science Reviews*, 116, 170-194. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.08.005>
- Seguret, M. (1972). Étude tectonique des nappes et séries décollées de la partie centrale du versant sud des Pyrénées. Editorial Laboratoire de géologie structurale-USTL. Montpellier, Francia. 155 pp.
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change. *Physics Today*, 51(10), 88-90. <https://doi.org/10.1063/1.882420>
- Shao, Y., Wyrwoll, K., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., McTainsh, G. H., Mikami, M., Tanaka, T. Y., Wang, X., & Yoon, S. (2011). Dust cycle: an emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Research*, 2(4), 181-204. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2011.02.001>



- Spagnoli, B., Planton, S., Déqué, M., Mestre, O., & Moisselin, J. (2002). Detecting climate change at a regional scale: the case of France. *Geophysical Research Letters*, 29(10). <https://doi.org/10.1029/2001gl014619>
- U.S. Environmental Protection Agency. (2014). EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. National Exposure Research Laboratory, Research Triangle Park, NC.
- Viana, M. (2003). Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. (Tesis doctoral). Universidad de Barcelona. Barcelona, España.
- Vicente-Serrano, S. M., López-Moreno, J. I., & Beguería, S. (2007). La precipitación en el Pirineo español: diversidad espacial en las tendencias y escenarios futuros. *Pirineos*, 162(0), 43-69. <https://doi.org/10.3989/pirineos.2007.v162.12>
- Warneck, P. (1988). Volatile hydrocarbons and halocarbons. *Chemistry of the natural atmosphere*, 223-267.



ANEXOS

Anexo 1. Periodos de muestreo.

Estación	Ref.	Fecha colocación	Fecha recogida	Vol. (ml)
CÁLIDA	ORD-1	07/06/2016	21/06/2016	1250
	ORD-2	21/06/2016	04/07/2016	1250
	ORD-3	04/07/2016	18/07/2016	1250
	ORD-4	18/07/2016	03/08/2016	1800
	ORD-5	03/08/2016	17/08/2016	3300
	ORD-6	17/08/2016	30/08/2016	500
	ORD-7	30/08/2016	13/09/2016	1550
	ORD-8	13/09/2016	27/09/2016	4900
	ORD-9	27/09/2016	11/10/2016	550
	ORD-10	11/10/2016	25/10/2016	10200
	ORD-11	25/10/2016	08/11/2016	11000
	ORD-12	08/11/2016	22/11/2016	1650
FRÍA	ORD-13	22/11/2016	05/12/2016	11500
	ORD-14	05/12/2016	19/12/2016	500
	ORD-15	19/12/2016	04/01/2017	500
	ORD-16			
	ORD-17	04/01/2017	31/01/2017	4800
	ORD-18	31/01/2017	14/02/2017	11500
	ORD-19	14/02/2017	28/02/2017	500
	ORD-20	28/02/2017	13/03/2017	4650
	ORD-21	13/03/2017	28/03/2017	4150
	ORD-22	28/03/2017	11/04/2017	1300
	ORD-23	11/04/2017	26/04/2017	1700
	ORD-24	26/04/2017	09/05/2017	3475
CÁLIDA	ORD-25	09/05/2017	22/05/2017	8350
	ORD-26	22/05/2017	06/06/2017	5050
	ORD-27	06/06/2017	20/06/2017	1500
	ORD-28	20/06/2017	04/07/2017	3850
	ORD-29	04/07/2017	27/07/2017	7700
	ORD-30	27/07/2017	29/08/2017	6500
	ORD-31	29/08/2017	28/09/2017	4700
	ORD-32	28/09/2017	31/10/2017	7650
	ORD-33	31/10/2017	03/12/2017	3150
FRÍA	ORD-34	03/12/2017	14/12/2017	9600
	ORD-35	14/12/2017	09/01/2018	9350
	ORD-36	09/01/2018	01/02/2018	3850
	ORD-37	01/02/2018	27/02/2018	2225
	ORD-38	27/02/2018	03/04/2018	29700
	ORD-39	03/04/2018	05/05/2018	24100
	ORD-40	05/05/2018	06/06/2018	10500
CÁLIDA	ORD-41	06/06/2018	28/06/2018	5600
	ORD-42	28/06/2018	01/08/2018	1950
	ORD-43	01/08/2018	31/08/2018	7500
	ORD-44	31/08/2018	30/09/2018	4300
	ORD-45	30/09/2018	03/11/2018	10200
	ORD-46	03/11/2018	01/12/2018	7250
FRÍA	ORD-47	01/12/2018	11/02/2019	7550
	ORD-48	11/02/2019	10/03/2019	1380
	ORD-49	10/03/2019	15/04/2019	2800
CÁLIDA	ORD-50	15/04/2019	04/05/2019	8200
	ORD-51	04/05/2019	07/06/2019	5950
	ORD-52	07/06/2019	08/07/2019	3550
	ORD-53	08/07/2019	02/08/2019	3250
	ORD-54	02/08/2019	06/09/2019	3800
	ORD-55	06/09/2019	05/10/2019	1350
	ORD-56	05/10/2019	30/10/2019	9750
	ORD-57	30/10/2019	29/11/2019	14200
FRÍA	ORD-58	29/11/2019	07/01/2020	16900
	ORD-59	07/01/2020	04/02/2020	6200
	ORD-60	04/02/2020	04/03/2020	4770
CÁLIDA	ORD-61	04/03/2020	29/04/2020	4550
	ORD-62	29/04/2020	01/06/2020	8730
	ORD-63	01/06/2020	30/06/2020	8200
	ORD-64	30/06/2020	30/07/2020	6519
	ORD-65	30/07/2020	02/09/2020	3230
	ORD-66	02/09/2020	30/09/2020	10985
	ORD-67	30/09/2020	28/10/2020	9000
	ORD-68	28/10/2020	20/11/2020	4375
FRÍA	ORD-69	20/11/2020	04/01/2021	5190
	ORD-70	04/01/2021	01/02/2021	7502
	ORD-71	01/02/2021	01/03/2021	4391
	ORD-72	01/03/2021	05/04/2021	900
	ORD-73	05/04/2021	03/05/2021	8520
CÁLIDA	ORD-74	03/05/2021	01/06/2021	2300
	ORD-75	01/06/2021	02/07/2021	5050
	ORD-76	02/07/2021	03/08/2021	1650
	ORD-77	03/08/2021	06/09/2021	4520
	ORD-78	06/09/2021	04/10/2021	6970
	ORD-79	04/10/2021	02/11/2021	4980
FRÍA	ORD-80	02/11/2021	03/12/2021	3110
	ORD-81	03/12/2021	03/01/2022	7710
	ORD-82	03/01/2022	11/02/2022	2250
	ORD-83	11/02/2022	05/03/2022	1750
	ORD-84	05/03/2022	30/03/2022	4600
	ORD-85	30/03/2022	05/05/2022	3770
	ORD-86	05/05/2022	03/06/2022	783
CÁLIDA	ORD-87	03/06/2022	11/07/2022	7340
	ORD-88	11/07/2022	01/08/2022	2480
	ORD-89	01/08/2022	31/08/2022	8700
	ORD-90	31/08/2022	30/09/2022	4200
	ORD-91	30/09/2022	28/10/2022	6650
	ORD-92	28/10/2022	05/12/2022	8180

Anexo 2. Concentraciones en μg y % de elementos y sus fracciones soluble e insoluble.

92 muestras		μg	Relación (%)	
			Soluble	Insoluble
S	Total	66701,0	99,0	1,0
	Soluble	66064,1		
	Insoluble	636,9		
Ca	Total	272962,8	95,1	4,9
	Soluble	259704,8		
	Insoluble	13258,0		
K	Total	34469,8	44,8	55,2
	Soluble	15439,4		
	Insoluble	19030,4		
Na	Total	25315,4	89,4	10,6
	Soluble	22625,9		
	Insoluble	2689,5		
P	Total	7064,1	75,3	24,7
	Soluble	5321,5		
	Insoluble	1742,6		
Zn	Total	2969,2	75,9	24,1
	Soluble	2255,1		
	Insoluble	714,1		
Fe	Total	38621,8	0,3	99,7
	Soluble	129,5		
	Insoluble	38492,3		
Mg	Total	59246,0	75,2	24,8
	Soluble	44573,7		
	Insoluble	14672,3		
Al	Total	71831,5	0,5	99,5
	Soluble	339,5		
	Insoluble	71492,0		
Ba	Total	581,6	23,6	76,4
	Soluble	137,3		
	Insoluble	444,3		
Cu	Total	95,3	46,7	53,3
	Soluble	44,5		
	Insoluble	50,9		
Mn	Total	702,2	7,0	93,0
	Soluble	48,8		
	Insoluble	653,4		
As	Total	11,6	11,2	88,8
	Soluble	1,3		
	Insoluble	10,3		



Pb	Total	53,5	7,6	92,4
	Soluble	4,1		
	Insoluble	49,4		
Sb	Total	3,1	41,7	58,3
	Soluble	1,3		
	Insoluble	1,8		
V	Total	115,0	11,3	88,7
	Soluble	13,0		
	Insoluble	101,9		
Cr	Total	84,9	2,7	97,3
	Soluble	2,3		
	Insoluble	82,6		
Ni	Total	52,2	7,2	92,8
	Soluble	3,7		
	Insoluble	48,4		
Ti	Total	3575,0	0,1	99,9
	Soluble	2,0		
	Insoluble	3573,0		
Ag	Total	3,2	21,4	78,6
	Soluble	0,7		
	Insoluble	2,5		