

# COMPUESTOS DE NEUTRALIZACIÓN (Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>), ASOCIADOS A LA DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA (WET-ONLY Y DRY ONLY)

(Compounds of neutralization (Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>) associated with the atmospheric deposition (wet-only and dry only))

Aura Leticia Chaves Romero

Escuela Ingeniería de Minas, Uptc-Sogamoso, Grupo de Investigación GEAM,  
aura.chavez@uptc.edu.co

(Recibido Agosto 17 de 2007 y aceptado febrero 19 de 2008)

<p><b>Resumen:</b> Este estudio se realizó en una zona rural (Andorra Teruel) al NE de España, donde se determinó la relación contributiva (marina/continental) de los compuestos de neutralización (Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>) que acompañan la deposición atmosférica seca y húmeda en forma separada.</p> <p>El análisis de los resultados reveló una similitud del ratio Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> entre los eventos húmedos y secos; caso diferente ocurrió con la relación Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> donde la deposición húmeda mostró mayor extracción de cloruros (20%) que la deposición atmosférica seca, debido posiblemente a la solubilidad de sus sales.</p> <p>Se debe resaltar que en nuestro caso, el ácido nítrico fue neutralizado por el NH<sub>3</sub> en la deposición húmeda, y en proporciones ligeramente superiores por carbonato cálcico procedente de las partículas terrígenas. Estas conclusiones son similares a las obtenidas por Pakkanen, (1996) y Harrison y Kito (1990). También se observó el Ca<sup>2+</sup> como el mayor agente de neutralización del ácido nítrico (deposición seca) y que la interacción de Na<sup>+</sup> - HNO<sub>3</sub> no es probable en la deposición húmeda.</p>	<p><b>Abstract:</b> This study was realized in a rural zone (Andorra Teruel) the NE of Spain, where I determine the contributing (marine/continental) relation of the compounds of neutralization (Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>), that accompany the atmospheric deposition dry and humid in separated form.</p> <p>The analysis of the results revealed a similarity of the ratio Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> between the wet and dry events; different case happened with the relation Mg<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup> where the wet deposition showed major extraction of chlorides (20%) that the atmospheric dry deposition, owed possibly to the solubility of his you sales.</p> <p>It is necessary to highlight that in our case, the nitric acid was neutralized by the NH<sub>3</sub> in the wet deposition, and in provide lightly top for calcic carbonate proceeding from the particles terrígenas. These conclusions are similar to the obtained ones for Pakkanen, (1996) and Harrison and Kito (1990). Also it observe the Ca<sup>2+</sup> as the major agent of neutralization of the nitric acid (dry deposition) and that interaction Na<sup>+</sup> - HNO<sub>3</sub> is not probable in the wet deposition.</p>
<p><b>Palabras clave:</b> Deposición atmosférica seca, ratio marino, Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, agentes de neutralización, origen marino.</p>	<p><b>Key words:</b> atmospheric dry deposition, marine ratio, Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, agents of neutralization, marine origin.</p>

## 1. INTRODUCCIÓN

La deposición de compuestos atmosféricos en forma de aerosoles por unidad de superficie, es un proceso por el cual las partículas y gases son extraídos de la atmósfera hacia la superficie terrestre por eventos de precipitación húmeda (Wet-only deposition) o por gravedad a través de la atmósfera libre (Dry-only deposition) en ausencia de precipitación. Estos procesos de extracción están muy condicionados por el origen de las partículas (local/externo), por las características fisicoquímicas, y por los diferentes escenarios de precipitación (velocidad, volumen), (Lin *et al.*, 1991).

Aunque en el NE de España se han desarrollado abundantes estudios sobre deposición atmosférica total (Bulk deposition),

valorando simultáneamente la deposición atmosférica húmeda y seca (Avila and Rodá, 1991; Camarero and Catalá, 1993; Carratalá *et al.*, 1996; Quereda, 1996; Alastuey *et al.*, 1999), hasta ahora se ha tenido en cuenta el estudio de la deposición húmeda y seca (Wet-only and Dry-only) por separado (Chaves, 2001).

El presente estudio se dirigió especialmente a determinar la relación contributiva (marina/continental) de los compuestos de neutralización (Mg<sup>2+</sup> y Ca<sup>2+</sup>), que acompañan la deposición atmosférica seca y húmeda por separado.

**Área de estudio.** El área de estudio se localiza en una zona rural al NE de España, en un radio de 68.2 km, influenciada por una gran fuente de emisión (Central Térmica Teruel, CTT), de propiedad de ENDESA (Empresa Nacional de Energía

Eléctrica S.A.). La CTT se encuentra en las inmediaciones de la ciudad de Andorra y al SE de la provincia de Teruel (España), al SE de la margen de la cuenca del Ebro y en cercanías de la Cordillera Ibérica, con una altitud de 605 msnm, longitud de 00°, 22', 46" W y latitud de 40°, 59', 54" N (ver figura 1). La CTT genera 1050 MW con emisión de 200.000 t/año de SO<sub>2</sub> gaseoso y 1100 t/año de material particulado primario con Ø < 20 µm (Querol et al., 1996). El muestreo se realizó durante tres años (enero/1996 a diciembre/1998).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

El muestreo se llevó a cabo en cinco estaciones de control de calidad de aire, localizadas en áreas rurales a diferentes distancias de la Central Térmica Teruel (CTT), (ver figura 1), Cerollera (Cer), Carrascals (CC), Torre Miró (TM), Albalate (Alb) y La Sénia (Sén). Se tomaron 330 muestras de deposición húmeda y 376 muestras de deposición seca durante tres años.

*Metodología de muestreo y analítica.* La recolección de muestras se hizo sistemáticamente cada 15 días en las cinco estaciones de control. Se midió el volumen total de la precipitación del período muestreado y se registró su volumen. Se midieron dos alícuotas, una se acidificó (HNO<sub>3</sub>) para determinar cationes y se dejó otra muestra para aniones y amonio. Una vez terminada la operación, el colector se dejó preparado para el muestreo del siguiente evento. Para extraer la deposición seca del otro colector, se realizaron varios lavados con agua destilada hasta obtener un total de 250 ml de solución y se tomaron dos muestras como en el caso anterior. A las muestras se les midió pH, conductividad iónica y se almacenaron a 4 °C, hasta posterior análisis. Previo a la analítica, las muestras se pasaron por filtros de celulosa de 0.45 mm (Millipore). La analítica se realizó por espectrometría atómica de emisión con fuente de plasma y acople inductivo (ICP-AES) para los elementos mayores y trazas; por colorimetría con inyección de flujo continuo (FIA) para el NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y electroforesis capilar (CEF) para NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Cl<sup>-</sup>.



Figura 1. Localización de la CTT y de las estaciones de muestreo de Albalate, Cebollera, Carrascals, Torre Miro y La Senia.

Colectores Graseby de GMW (ver figura 2). Los colectores están provistos de dos recipientes de 40 cm de alto y 29.14 cm de diámetro, colocados sobre una superficie a 80 cm del suelo para prevenir incrementos de peso por re-suspensión. El muestreador está provisto de un sensor de lluvia y una cubierta móvil. En períodos de sequía el recipiente donde se recoge la deposición húmeda (Wet-only) está cerrado, de manera que las partículas son captadas en el colector de deposición seca (dry-only). Al iniciarse la precipitación, el detector de lluvia desplaza la cubierta sobre el colector de deposición seca y la lluvia es captada en el colector de deposición húmeda. Diez minutos después de que finalice la precipitación, la cubierta se desplaza de nuevo sobre el colector de deposición húmeda.

Los datos del muestreo se sometieron a un análisis de calidad. El volumen de las muestras descartadas de acuerdo con los criterios de calidad de análisis y de muestreo fue inferior al 16%. Los datos presentados en la tabla 1, corresponden a los datos aceptados.



Figura 2. Colector Graseby de GMW empleado para muestrear la deposición seca y húmeda por separado.

Tabla 1. Volumen de precipitación (l.m<sup>-2</sup>) muestreado (V1) y aceptado (V2) en cada estación de muestreo. Número de muestras de deposición atmosférica húmeda recogidas en Alb, Cer, TM, CC y Sén en el período 1996 - 1998.

Sitio	Precipitación		Nº muestras anuales			Total
	V1	V2	1996	1997	1998	N
Alb	671	657	28	35	27	90
Cer	1007	894	36	32	30	98
TM	1340	1127	22	20	14	56
CC	912	846	20	15	6	41
Sén	1170	1104	20	13	12	45
Total	5100	4628	126	115	89	330

### 3. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

Comúnmente la composición química de la precipitación está determinada por diferentes fuentes de origen: a) antropogénica ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $H^+$ ), b) marina ( $Na^+$ ,  $Cl^-$  y  $Mg^{2+}$ ) y c) terrígena o crustal ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , y  $K^+$ ) (Moldan, 1980; Gorham et al., 1984; Colin et al., 1987; Avila, 1988; Carratalá 1993; Casimiro et al., 1996). La fuente antropogénica corresponde a los compuestos emitidos por las actividades del hombre, sean éstas de tipo agrícola (que producen emisiones de  $NH_3$  gaseoso que se transforma en  $NH_4^+$ ) o de origen industrial (emisiones de  $SO_2$  y  $NO_x$  que por procesos de oxidación dan lugar a los iones  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$ ). El  $Na^+$ ,  $Cl^-$  y  $Mg^{2+}$  son compuestos de origen marino y se incorporan a la lluvia cuando las masas de aire tienen trayectorias sobre el mar. Los compuestos de origen crustal, son en su mayor parte partículas de suelo con altos contenidos en  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $K^+$  principalmente. El área del presente estudio está muy influenciada por la cuenca árida del Ebro.

El análisis de componentes principales, permitió equiparar a los compuestos de procedencia marina, como el factor de mayor influencia dentro del área de estudio. Un segundo factor de influencia fue el antropogénico de origen agrícola, generalmente atribuido a las actividades agropecuarias y al empleo intensivo de fertilizantes naturales (Bridgman, 1992; Al-Momani et al., 1995). En tercer lugar, se encontraron las especies ácidas ( $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$ ) de origen fósil y aunque en otras zonas son responsables de la lluvia ácida (Likens y Bormann 1974, Gorham et al., 1984, Bridgman, H. A.), en la zona de estudio ésta ha sido prácticamente inexistente debido al posible efecto de los agentes de neutralización de origen crustal ( $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ ) y agro-pecuario ( $NH_4^+$ ).

Con el propósito de estudiar la posible asociación entre los aportes marino y continental a la deposición húmeda y seca (wet and dry deposition only) de los agentes de neutralización, se determinó que el  $Ca^{2+}$  y el  $Mg^{2+}$  están muy correlacionados entre sí ( $r=0.74$ ), a pesar que el  $Ca^{2+}$  tiene un origen exclusivamente continental y que el  $Mg^{2+}$  posee un doble origen, uno crustal y el otro marino. Se hace necesario obtener una apreciación cuantitativa entre los aportes marinos y crustales de  $Mg^{2+}$ , para determinar la cantidad que acompaña al  $Ca^{2+}$  como contribución terrígena.

La relación ponderada (según el volumen)  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  para la deposición húmeda fue de 0.117 mientras que para la deposición seca (sin ponderación) fue de 0.086, estos valores muestran una diferencia aproximada de 30% de mayor enriquecimiento en calcio para la deposición seca. Los valores de igual forma, son altamente inferiores con respecto a la relación de los aportes del agua marina [ $(Mg^{2+}/Ca^{2+})_{MAR} = 5.15$ ] (Avila, 1998), corroborando la existencia de un elevado enriquecimiento de  $Ca^{2+}$  de origen continental y en especial en Alb donde la influencia de partículas ricas en  $Ca^{2+}$  es muy alta (cuenca del Ebro). Debido a que el  $Ca^{2+}$  es principalmente de origen continental, para encontrar la relación del  $Mg^{2+}$  crustal que lo acompaña, se utilizaron las siguientes relaciones:

$$[Mg^{2+}]_{TOTAL} = [Mg^{2+}]_{CRUSTAL} + [Mg^{2+}]_{MAR}$$

$$[Mg^{2+}]_{TOTAL} = [Mg^{2+}]_{CRUSTAL} + Na^+ * \left[ \frac{Mg^{2+}}{Na^+} \right]_{MAR}$$

Una vez calculado el  $Mg^{2+}$  crustal para la posición húmeda (ver figura 2) y seca (ver figura 3), se determinó gráficamente su relación con el  $Ca^{2+}$  y el  $Cl^-$  en cada una de las estaciones muestreadas (Alb, Cer, TM, CC y Sén). Con el modelo lineal ajustado se estableció la pendiente característica de cada estación de monitoreo (ver tabla 2), definiendo la posible relación de acompañamiento entre el  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}/Cl^-$  para los eventos húmedos y secos.

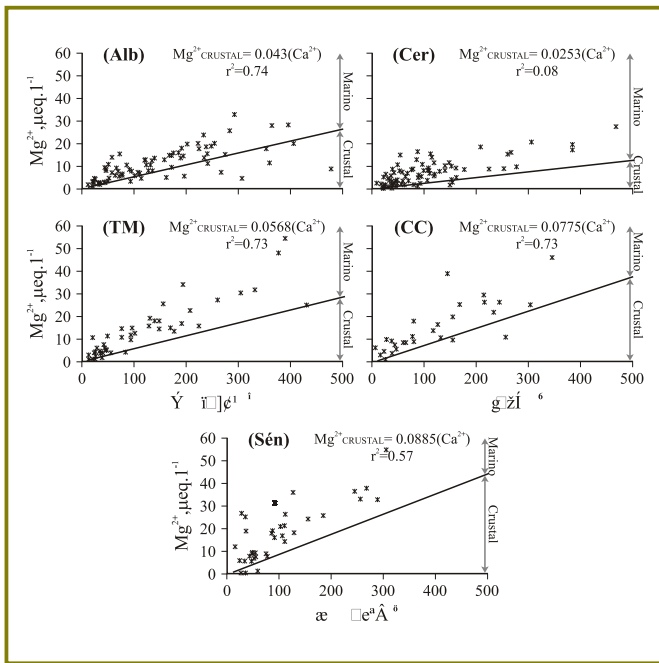
**Tabla 2.** Relación de acompañamiento del  $Mg^{2+}$  con respecto al  $Ca^{2+}$  y  $Cl^-$ , en eventos húmedos y secos.

	$Mg^{2+}/Ca^{2+}$		$Mg^{2+}/Cl^-$	
	Húmeda	Seca	Húmeda	Seca
Alb	0.043	0.044	0.146	0.178
Cer	0.0253	0.0268	0.142	0.166
TM	0.0568	0.0591	0.158	0.238
CC	0.0775	0.0482	0.207	0.266
Sén	0.0885	0.0994	0.195	0.234

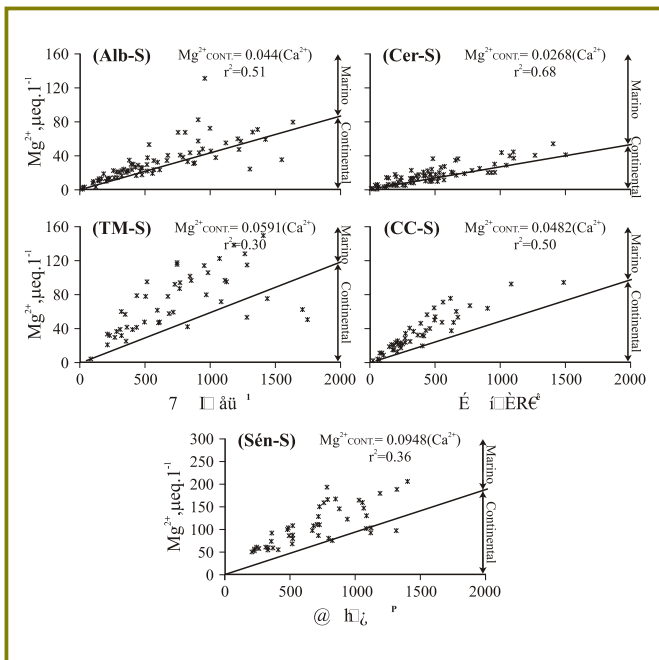
Se pudo deducir que la relación  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  es muy similar para eventos húmedos y secos, mientras que en la relación  $Mg^{2+}/Cl^-$  la deposición húmeda extrae de la atmósfera un 20% más de cloruros que la deposición atmosférica seca, posiblemente debido a la solubilidad de sus sales.

En las figuras 3 y 4 (deposición húmeda y seca respectivamente), se muestra: 1) la nube de puntos de  $Ca^{2+}$  con respecto al  $Mg^{2+}$  total en todas las localidades y 2) la relación  $(Mg^{2+}/Ca^{2+})_{CRUSTAL}$  específica para cada localidad (línea continua). Se observó que la mayor parte de puntos de la nube se encuentran en el lado superior con respecto a la línea. La distancia vertical de cada punto a la línea continua, representan la concentración de  $Mg^{2+}$  proporcionada por las fuentes marinas, mientras que la distancia de la línea continua al eje horizontal corresponde al aporte crustal de  $Mg^{2+}$  que acompaña al  $Ca^{2+}$ .

Se observa que la distancia de las estaciones al Mar Mediterráneo es proporcional a la contribución crustal. Alb, la estación más alejada del Mediterráneo, tiene la mayor ocurrencia de eventos con aportes de  $Mg^{2+}$  de origen crustal (figura 3, puntos localizados en la parte inferior de la línea continua) mientras que en La Sén, la más próxima al Mar Mediterráneo, su aporte crustal es mínimo, pero se observa alta influencia mediterránea.



**Figura 3.** Relación entre las concentraciones de  $Mg^{2+}$  total y  $Ca^{2+}$  (nube de puntos). La línea continua representa la regresión lineal entre las concentraciones de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  cristal en la deposición húmeda.



**Figura 4.** Relación entre las concentraciones de  $Mg^{2+}$  total y  $Ca^{2+}$  (nube de puntos). La línea continua representa la regresión lineal entre las concentraciones de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  cristal en la deposición seca.

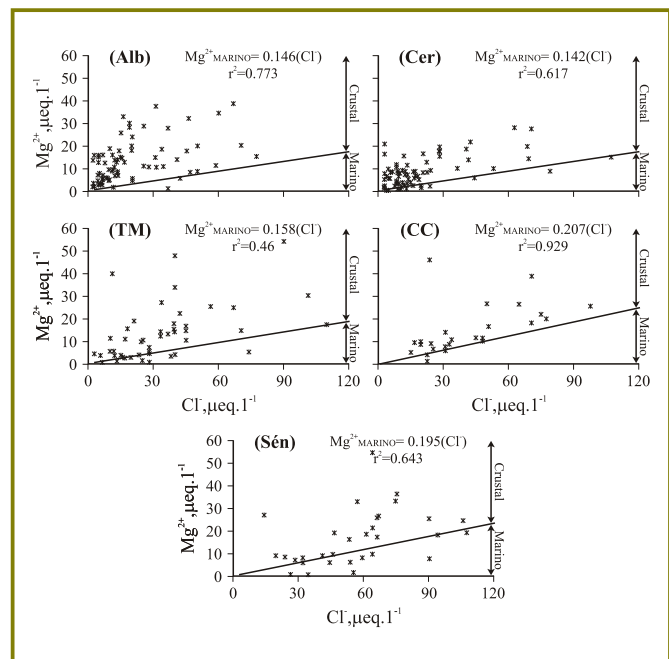
Empleando la relación  $Mg^{2+}/Cl^-$  en la deposición seca, se encontró el cociente 0.616 para el área de estudio. En los estados, húmedo y seco, el cociente es altamente superior al

agua marina [ $(Mg^{2+}/Cl^-)_{mar} = 0.20$ ], indicando que existe un elevado enriquecimiento de  $Mg^{2+}$  originado por las fuentes de origen continental donde la influencia de  $Mg^{2+}$  es muy alta. Estos cocientes son más elevados que los descritos para la deposición húmeda, debido a que la deposición seca presenta mayores aportes de origen cristal. Dado que tanto el  $Cl^-$  como el  $Mg^{2+}$  tienen parcialmente un origen marino, se tomó el  $Na^+$  como referencia para encontrar las relaciones del  $Cl^-$  y  $Mg^{2+}$  marino a partir de la relación mostrada en la siguiente ecuación:

$$[Cl^-]_{TOTAL} = [Cl^-]_{ANTROPOG} + Na^+ \left[ \frac{Cl^-}{Na^+} \right]_{MARINO}$$

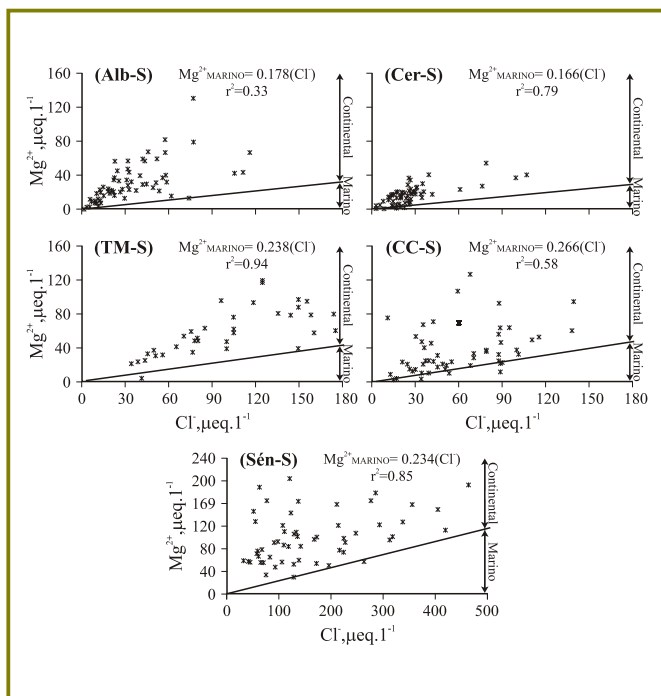
$$[Mg^{2+}]_{TOTAL} = [Mg^{2+}]_{CRUSTAL} + Na^+ \left[ \frac{Mg^{2+}}{Na^+} \right]_{MARINO}$$

Una vez calculado el  $Mg^{2+}$  y el  $Cl^-$  marino, se determinó gráficamente la relación para las observaciones en las estaciones de muestreo (ver figura 5).



**Figura 5.** Nube de puntos de  $Cl^-$  total con respecto al  $Mg^{2+}$  total en todas las localidades. La línea continua representa la regresión lineal para concentraciones de  $Mg^{2+}$  y  $Cl^-$  marinos (deposición húmeda).

El modelo lineal determinó una pendiente característica para cada estación (ver tabla 2) definiendo la relación de acompañamiento entre el  $Mg^{2+}$  y el  $Cl^-$  en las lluvias de origen marino. Las pendientes de las estaciones más próximas al Mar Mediterráneo tienen un valor superior a la relación del agua de mar [ $(Mg^{2+}/Cl^-)_{MARINO} = 0.20$ ].



**Figura 6.** Relación entre las concentraciones de  $Mg^{2+}$  total y  $Cl^-$  marino en deposición seca. Obsérvese que la línea  $(Mg^{2+}/Cl^-)_{MARINO}$  es específica para cada localidad.

En la figura 6, se muestra: 1) la nube de puntos de  $Cl^-$  total con respecto al  $Mg^{2+}$  total en todas las localidades y 2) la línea  $(Mg^{2+}/Cl^-)_{MARINO}$  específica para cada localidad.

Estudios han mostrado que la deposición húmeda se incrementa progresivamente con la proximidad al Mar Mediterráneo donde las descargas se incrementan. Esto determina que la distribución espacial de la precipitación es un factor relevante (Chaves, 2001). La deposición atmosférica húmeda fue de 35% en la zona Norte y 65% en la zona Sur; mientras que la variación de la deposición seca fue de 42% de deposición para la zona Norte y 58% para la zona Sur. Por consiguiente, la deposición atmosférica dominante de los compuestos iónicos se realizó por vía húmeda con excepción del  $Ca^{+2}$  que fue el único ión que dominó en los procesos secos (el  $Mg^{2+}$  no presentó diferencias en las tasas de deposición por zonas). En la deposición húmeda el  $SO_4^{2-}$  fue el mayoritario (29%) y en la deposición seca el  $Ca^{+2}$  (32%). Esto dio como resultado una deposición total con los mayores aportes en  $SO_4^{2-}$  (27%),  $Ca^{+2}$  (24%) y  $NO_3^-$  (17%).

#### 4. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta el comportamiento de la concentración de los iones mayoritarios dentro del área de estudio en la deposición húmeda y seca se ha podido deducir:

Pese a los potencialmente altos niveles de  $SO_4^{2-}$  encontrados en el área de estudio, se midieron valores neutros de pH. La deposición atmosférica de  $H^+$  fue producida principalmente a

través de los eventos de lluvia (96%). Aunque algunas localidades de muestreo (ZS) se vieron más influenciadas por la deposición de  $H^+$ , no se presentó ningún episodio típico de "lluvia ácida". Comparado con el resto de Europa la deposición de  $H^+$  fue relativamente baja, debido a la posible neutralización por parte de los cationes básicos y del  $NH_4^+$  dominante en la zona.

Los niveles de deposición, se caracterizaron por mostrar una fuerte alcalinidad debida a los  $HCO_3^-$  originados por la elevada deposición de  $CaCO_3$ . Esto es corroborado por los relativamente altos niveles de deposición de  $Ca^{2+}$ , producidos especialmente a través de los flujos de deposición seca. Por consiguiente la alcalinidad deducida muestra una alta correlación con la concentración de  $Ca^{2+}$  que ha sido atribuida a la disolución de material particulado atmosférico. Se destaca en la deposición total de  $Ca^{+2}$ , la gran influencia de la deposición seca, con valores superiores para las estaciones próximas a la cuenca del Ebro. También se determinó el grado de acompañamiento entre las especies ácidas y alcalinas.

En áreas costeras, la neutralización en aerosoles de especies nitrogenadas ácidas se atribuye normalmente a la interacción con aerosoles marinos, debido a la reacción de  $NaCl$  con ácido nítrico y  $NO_x$  dando lugar a la formación de  $NaNO_3(s)$  y  $HCl(g)$  (Harrison et al., 1994; el Wakamatsu et al., 1996). Esta reacción induce la volatilización de  $HCl$  y por consiguiente eleva el ratio  $Na^+/Cl^-$  con respecto al de los aerosoles marinos originales. En nuestro caso, el ácido nítrico es neutralizado por el  $NH_3$  en la deposición húmeda, y en proporciones ligeramente superiores por carbonato cálcico procedente de las partículas terrígenas. Estas conclusiones son similares a las obtenidas por Pakkanen, (1996) y Harrison y Kito (1990). En la deposición seca, el  $Ca^{2+}$  es el mayor agente de neutralización del ácido nítrico, aunque no puede excluirse una interacción menor entre  $HNO_3$  y  $NaCl$  dado el ligero exceso de  $Na^+/Cl^-$  respecto al ratio marino (0.862 según Drever, 1982), obtenido especialmente en la deposición seca. Sin embargo, este exceso también puede ser explicado por un aporte parcial de  $Na^+$  por partículas terrígenas. La interacción de  $Na^+ - HNO_3$  no es probable en la deposición húmeda dado el equilibrio entre  $Na^+/Cl^-$  y la similitud de éste con el ratio marino, sin embargo si es posible alguna interacción en la deposición seca.

La composición química de los eventos de deposición atmosférica (húmedos y secos) en el área de estudio, está dominada por altas concentraciones de:  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NH_4^+$ . El balance químico de los iones mayores demostraron que los agentes principales de neutralización en la deposición atmosférica ácida, fueron carbonato de calcio y amoníaco. El grado de participación de éstos en la neutralización de las especies ácidas ( $H_2SO_4$  y  $HNO_3$ ) es diferente en la deposición atmosférica húmeda y seca. El  $Ca^{2+}$  fue mayor agente de neutralización del  $SO_4^{2-}$  en la deposición atmosférica seca (78%) que en la húmeda (69%). El  $NH_4^+$  por el contrario neutralizó menos  $SO_4^{2-}$  en la deposición seca (11%) y una cantidad relativamente mayor en la deposición húmeda (15%). De acuerdo al grado de neutralización  $Ca^{2+} - SO_4^{2-}$  la especie

mayoritaria en la deposición húmeda y seca fue el  $\text{CaSO}_4$  y en la neutralización  $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-}$  predominaron las moléculas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

En cuanto a la especie ácida  $\text{NO}_3^-$ , el  $\text{Ca}^{2+}$  fue el mayor agente de neutralización en la deposición atmosférica seca (88%) especialmente en la ZS y el  $\text{NH}_4^+$  prácticamente no contribuyó en la neutralización del  $\text{SO}_4^{2-}$  en la deposición seca. Las correlaciones entre  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  mostradas en la ZN hacen suponer que en esta zona el  $\text{NH}_4^+$  neutralizó una cantidad muy baja de  $\text{NO}_3^-$  (<<12%). En la deposición húmeda el  $\text{Ca}^{2+}$  fue mayor agente neutralizador que el  $\text{NH}_4^+$  (49 y 38% respectivamente). De acuerdo al grado de neutralización entre  $\text{Ca}^{2+} - \text{NO}_3^-$  la especie dominante en la deposición húmeda y seca corresponde al  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y en la neutralización  $\text{NH}_4^+ \text{NO}_3^-$  prevalecieron las moléculas de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Cabe destacar que entre las partículas de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  dominaron las partículas sulfatadas.

En la existencia de una variación espacial y temporal de los resultados por vía húmeda y seca, se debe tener en cuenta, que aunque se determinó una variación en la deposición seca, superior a la húmeda, la comparación es relativa debido al volumen de disolución en la deposición seca. La deposición húmeda por zonas de estudio, no presentó variación espacial de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  como en el resto de compuestos iónicos. Por el contrario, en la deposición seca la variación se presentó en todos los iones.

## 5. REFERENCIAS

- Alastuey A., Querol, X., Chaves, A., Ruiz C.R., Carratalá, A. and López-Soler, A. (1999). Bulk deposition in a rural area located around a large coal fired power station, Northeast Spain. *Environ. Pollut.* 106, 359-367.
- Armes D. L., Roberts L. E. and Webb A. H. (1987). An automatic rain gauge for continuous, real time determination of rainwater chemistry. *Atmos. Environ.* 21, 1947-1955.
- Avila A. and Rodà F. (1991). Red rains as major contribution of nutrients and alkalinity to terrestrial ecosystems at Montseny (NE Spain). *Orsis*, 6, 215-229.
- Baker M.B., Caniparoli, D. and Harrison, H. (1981). An analysis of the first year of MAP3S rain chemistry measurements. *Atmos. Environ.* 15, 43-55.
- Camarero L. and Catalán J. (1993). Chemistry of bulk precipitation in the central and eastern Pyrenees, Northeast Spain. *Atmospheric Environment*, 27A, 83-94.
- Carratalá A., Bellot J., Gómez A. and Millán M. (1996). African dust influence on rainwater on the eastern coast of Spain. In *The Impact of Desert Dust across the Mediterranean* (edited by Guerzoni S. and Chester R.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- Colin J. L., Jaffrezou J. L., Pinart J. y Roulette-Cadene S. (1987). Sequential sampling of snow in a rural area. Experimentation and identification of the acidifying agents. *Atmospheric*
- Charlson R.J., Vong R.J. and Hegg D.A. (1983). The sources of sulphate in precipitation, 2. Sensitivities to chemical variables. *J. Geophys. Res.* 88, 1374.
- Chaves A. (2001). Deposition atmosférica alrededor de la central térmica Teruel (NE España). Tesis Doctoral. Barcelona, España: CSIC, p 367.
- Dawson G. A. (1987). Ionic composition of rain during sixteen convective showers. *Atmospheric Environment* 19, 1991-1999.
- Hansen K., Draaijers G.P.J., Ivens W.P.M.F., Gundersen P. And van Leeuwen N.F.M. 1994. Concentration variations in rain and canopy through-fall collected sequentially during individual rain events. *Atmos. Environ.* 28, 20, 3195-3205.
- Kins L. (1982). Temporal variation of chemical composition of rainwater during individual precipitation events. In *Deposition of Atmospheric Pollutants* (edited by Georgii H. W. y Pankrath J.), pp. 87-96. Reidel, Dordrecht.
- Liljestrand H. M. (1992). Fractionation of atmospheric acid and base compounds Within storm events by precipitation scavenging processes. *Envir. Pollut.* 75, 157-161
- Lim B., Jickells T. D. and Davies T. D. (1991). Sequential sampling of particles major ions and total trace metals in wet deposition. *Atmospheric Environment* 25A, 745-762.
- Naik M. S., Khemani L. T., Momin G. A., Rao P. S. P., Pillai A. G. y Safai P. D. (1994) Variation in the ionic composition in convective showers in Pune, India. *Tellus* 46B, 68-75.
- Quereda J., Olcina J. And Montón E. (1996). Red dust rain within the Spanish Mediterranean Area. *Climatic Change*, 32, 215-228.
- Slinn W.G.N. (1974). Proposed terminology for precipitation scavenging. In *Precipitation Scavenging* (eds. R.G. Semonin and R.W. Beadle), ERDA Symp. Ser. 813-818, CONF-741003, U.S. Dept. Of Commerce, Springfield, Virginia.