

César Marina Montes □

Caracterización de aerosoles  
atmosféricos en la Antártida  
mediante espectroscopía de  
descomposición inducida por láser  
(LIBS) y otras técnicas analíticas  
complementarias (ICP,  
Raman y SEM-EDS)

Director/es

Anzano Lacarte, Jesús  
Cáceres Gianni, Jorge

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

CARACTERIZACIÓN DE AEROSOLES  
ATMOSFÉRICOS EN LA ANTÁRTIDA MEDIANTE  
ESPECTROSCOPIA DE  
DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER (LIBS)  
Y OTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS  
COMPLEMENTARIAS (ICP,  
RAMAN Y SEMLEDS)

Autor

César Marina Montes □

Director/es

Anzano Lacarte, Jesús  
Cáceres Gianni, Jorge

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**  
**Escuela de Doctorado**

Programa de Doctorado en Ciencia Analítica en Química

2022



Tesis Doctoral

César Marina Montes

# CARACTERIZACIÓN DE AEROSOLES ATMOSFÉRICOS EN LA ANTÁRTIDA MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE DESCOMPOSICIÓN INDUCIDA POR LÁSER (LIBS) Y OTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS COMPLEMENTARIAS (ICP, RAMAN Y SEM-EDS)

Characterization of Atmospheric Aerosols in  
Antarctica by Laser Induced Breakdown  
Spectroscopy (LIBS) and other Complementary  
Analytical Techniques (ICP, Raman and SEM-EDS)

Abril 2022

Tesis Doctoral/PhD Thesis  
César Marina Montes





TESIS DOCTORAL

Caracterización de Aerosoles Atmosféricos en la  
Antártida mediante Espectroscopía de  
Descomposición Inducida por Láser (LIBS) y otras  
Técnicas Analíticas Complementarias (ICP, Raman  
y SEM-EDS)

Characterization of Atmospheric Aerosols in  
Antarctica by Laser Induced Breakdown  
Spectroscopy (LIBS) and other Complementary  
Analytical Techniques (ICP, Raman and SEM-EDS)



Directores:

**Dr. Jesús Manuel Anzano Lacarte**

**Dr. Jorge Omar Cáceres Gianni**

Memoria presentada por

**César Marina Montes**

para optar al grado de Doctor por la Universidad de Zaragoza

Zaragoza, 2022





## INFORME DIRECTORES DE TESIS

D. JESÚS MANUEL ANZANO LACARTE, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y D. JORGE OMAR CÁCERES GIANNI, Profesor Titular del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

### CERTIFICAN

Que D. César Marina Montes, Máster en Ciencia por la Universidad de Copenhague (Dinamarca) y BOKU (Austria), ha realizado bajo nuestra dirección los trabajos correspondientes a su tesis doctoral titulada “Caracterización de aerosoles atmosféricos en la Antártida mediante espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) y otras técnicas analíticas complementarias (ICP, Raman y SEM-EDS)”, cumpliendo con los requisitos exigidos para optar al grado de Doctor en Ciencia Analítica en Química por la Universidad de Zaragoza, por lo que autorizamos su presentación en la modalidad de compendio de publicaciones para que pueda ser juzgada por el Tribunal de tesis correspondiente. A su vez, se autoriza la presentación de esta tesis doctoral con solicitud de Mención Internacional en el Título de Doctor de acuerdo al RD.99/2011.

Para que así conste, lo hacemos firmar como Directores de la tesis en Zaragoza y Madrid, a 18 de abril de 2022.

Fdo: Jesús M. Anzano Lacarte

Fdo: Jorge O. Cáceres Gianni



# Agradecimientos

Llegados a este punto, queda expresar un profundo agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible los estudios antárticos presentados en esta memoria.

En primer lugar, agradecer a mis directores de tesis, Jesús Anzano Lacarte y Jorge Cáceres Gianni, por brindarme la oportunidad única de hacer ciencia en la Antártida. Gracias a su apoyo, dedicación y confianza los estudios presentados y realizados a más de 12000 km de España, con una pandemia de por medio, han sido exitosos. También agradecer la labor de Vicente Pérez Arribas, del Grupo de Química Láser de la Universidad Complutense de Madrid, por su inestimable ayuda y tiempo, especialmente en el empleo de métodos quimiométricos. Gracias también a mis compañeros de laboratorio del Grupo de Química y Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza (Elisa Abás, Abrahan Velásquez y Andrés Cruz) por su ayuda y buenos momentos brindados durante estos tres años.

Especial reconocimiento la labor desarrollada por el profesor Vincent Motto-Ros durante mi estancia en el ILM de Lyon (Francia). Vincent, gracias por compartir tu sabiduría y contagiarme las ganas de explotar las capacidades del LIBS. Ha sido un auténtico placer poder conocerte. Junto a este agradecimiento en territorio francés, cabe añadir a Samuel Moncayo y Florian Trichard. Ambos siempre dispuestos a echar una mano, creando el mejor de los ambientes tanto en la oficina como en el laboratorio. Os deseo lo mejor y el mayor de los éxitos en Ablatom.

Hacer ciencia en la Antártida no es tarea fácil, requiriendo la colaboración de centenares de personas, entre los que cabe destacar la labor de los miembros del Comité Polar Español, la Unidad de Tecnología Marina (CSIC) y el Ejército de Tierra. Especial mención a los miembros de las bases antárticas españolas “Juan Carlos I” en la isla Livingston, y “Gabriel de Castilla” en isla Decepción. Su inestimable ayuda en la instalación de equipos y recogida de muestras será eternamente agradecida. Dar las gracias también por el esfuerzo realizado en temas logísticos a la tripulación de la Armada Española del buque de investigación oceanográfica “Hespérides”, y la tripulación del buque de investigación oceanográfica “Sarmiento de Gamboa”, ambos buques gestionados por el CSIC.

De igual manera, agradecer el apoyo constante de mis padres, hermanos y, por supuesto, de Ana. Gracias a todos vosotros por el apoyo incondicional a lo largo de todas las regiones (Reino Unido, Austria, Dinamarca, Francia y la Antártida) por las que mi trayectoria profesional y académica ha desfilado. En Reino Unido, gracias a la “*EMR family*” por ofrecer más que amistad. En especial a Álvaro, Antonios, Ana, Magda, Jose y Guzman. Y en Dinamarca, agradecimientos especiales al profesor Klaus Steenberg Larsen de la Universidad de Copenhague por impulsar mi carrera científica.

Por último, agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España por el contrato de investigador en formación FPI (PRE2018-085309) concedido para desarrollar esta tesis doctoral. Tesis elaborada en el marco del proyecto nacional de investigación “*Caracterización de aerosoles atmosféricos en la Antártida*” (CTM2017-829329-R), financiado por el mismo Ministerio. Agradecer también la financiación del Gobierno de Aragón (E23\_17D y E49\_20R) y las instituciones involucradas en el desarrollo de la tesis. Especialmente destacar el apoyo recibido por parte de la Universidad de Zaragoza y Universidad Complutense de Madrid.

### Organismos colaboradores



A mi familia.



La presente tesis doctoral ha sido desarrollada en el Laboratorio Láser del Grupo Química y Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, junto con el Grupo Química Láser de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. El Doctorando ha sido receptor de un contrato predoctoral FPI (formación personal investigador) del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España (PRE2018-085309) en el marco del proyecto de investigación titulado “*Caracterización de aerosoles atmosféricos en la Antártida*” (CTM2017-82929-R).

### **Publicaciones en revistas incluidas en la tesis por compendio:**

La tesis doctoral presentada ha sido estructurada siguiendo la normativa para las tesis por compendio de publicaciones de la Universidad de Zaragoza. Los artículos incluidos en la tesis pertenecen a la misma unidad temática y sus factores de impacto están incluidos en el Journal Citation Report (JCR) (Clarivate Analytics, 2020):

[1] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, S.F.-O. de Vallejuelo, J. Aramendia, L. Gómez-Nubla, A. de Diego, J. Manuel Madariaga, J.O. Cáceres, Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 266 (2022) 120452.

[2] C. Marina-Montes, V. Motto-Ros, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, M. Millán-Martínez, J.O. Cáceres, Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters, *Anal. Chim. Acta* 1181 (2021) 338947.

[3] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, J.O. Cáceres, Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region, *Atmosphere* 11(4) (2020).

[4] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, M. Escudero, J. Anzano, J.O. Cáceres, Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region, *Science of The Total Environment* 721 (2020) 137702.

### **Colaboración en publicaciones en revistas no incluidas en la tesis por compendio (Anexo III, IV y V)**

[5] L.R. Pertierra, F. Santos-Martin, K.A. Hughes, C. Avila, J.O. Caceres, D. De Filippo, S. Gonzalez, S.M. Grant, H. Lynch, C. Marina-Montes, A. Quesada, P. Tejedo, T. Tin, J. Benayas, Ecosystem services in Antarctica: Global assessment of the current state, future challenges and managing opportunities, *Ecosystem Services* 49 (2021) 101299.

[6] A. Velásquez-Ferrín, D.V. Babos, C. Marina-Montes, J. Anzano, Rapidly growing trends in laser-induced breakdown spectroscopy for food analysis, *Appl. Spectrosc. Rev.* (2020) 1-21.

[7] J.M. Anzano, A. Cruz-Conesa, R.J. Lasheras, C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, J.O. Cáceres, A.I. Velásquez, V. Palleschi, Multielemental analysis of Antarctic soils using calibration free laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B* 180 (2021) 106191.

### **Congresos internacionales**

- 11th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS2021) (Presencial). 29 de noviembre - 2 de diciembre, 2021. Gijón (España). Póster y presentación oral rápida: "New protocol for Antarctic aerosol analysis by micro-LIBS". Premio mejor poster y mejor presentación oral rápida otorgado por la revista SAB (*Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*).
- 11th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (online). 20-25 septiembre, 2020, Kyoto Terrsa, Kyoto, JapanLIBS 2020. Póster: "Analysis of soils in the Antarctic Region by calibration free-laser induced breakdown spectroscopy".
- 1st International Online Meeting on LIBS. 6-8 Julio, 2020. Presentación oral: "Composition and origin of particulate matter in the Antarctic Region".
- 6th Annual APECS Online Conference. 20 Mayo, 2020. Presentación oral: "Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic Region".

## **Campañas antárticas españolas**

Campaña antártica española 2020/2021.

- Estancia en la Base Antártica Española “Juan Carlos I” (CSIC, Isla Livingston). 1 febrero a 6 de marzo, 2021.

Campaña antártica española 2019/2020.

- Estancia en la Base Antártica Española “Gabriel de Castilla” (ET, Isla Decepción). 5 enero 2020 a 6 marzo 2020.
- Estancia en la Base Antártica Española “Juan Carlos I” (CSIC, Isla Livingston). 21 diciembre 2019 a 5 enero 2020.

## **Estancias de investigación**

- Institut Lumière Matière (Universidad Claude Bernard Lyon 1, Francia), Grupo SpectroBio. 24 mayo a 23 de julio, 2021. Supervisor: Profesor Vincent Motto-Ros.
- Institut Lumière Matière (Universidad Claude Bernard Lyon 1, Francia), Grupo SpectroBio. 30 septiembre a 4 de diciembre, 2020. Supervisor: Profesor Vincent Motto-Ros.

## **Colaboración docente**

- Asignatura: Técnicas instrumentales de análisis químico (Graduado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos): 60 horas (Laboratorio). 5 de abril a 19 de mayo, 2022. Centro: Facultad de Veterinaria (Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza). Profesora responsable: Isabel Sanz Vicente.
- Asignatura: Técnicas instrumentales de análisis químico (Graduado en Ciencia y Tecnología de los Alimentos): 60 horas (Laboratorio). 19 de abril a 18 de mayo, 2021. Centro: Facultad de Veterinaria (Departamento de Química Analítica, Universidad de Zaragoza). Profesora responsable: Isabel Sanz Vicente.



# Índice

Acrónimos .....	I
Resumen .....	III
Abstract .....	VII
<b>Primera parte: Introducción General</b> .....	1
Capítulo I: Aerosoles atmosféricos .....	3
1.1 Aerosoles atmosféricos .....	5
1.1.1 La Antártida y los aerosoles atmosféricos .....	7
1.1.2 Transporte, dispersión y distribución de aerosoles atmosféricos.....	8
1.1.3 Caracterización de aerosoles atmosféricos .....	11
1.2 Presentación trabajos publicados y justificación unidad temática.....	13
1.3 Objetivos de la tesis .....	14
Capítulo II: Análisis mediante LIBS, ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS .....	15
2.1 Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS).....	17
2.1.1 Fundamentos de la técnica LIBS .....	19
2.1.2 Proceso de ablación, formación y emisión del plasma .....	21
2.1.3 Aplicaciones del LIBS y estado del arte actual en aerosoles.....	23
2.2 Análisis mediante LIBS.....	25
2.2.1 Imágenes por medio de LIBS. ....	25
2.2.2 Análisis cualitativo y cuantitativo.....	29
2.3 Análisis mediante ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS.....	35
2.3.1 ICP-OES y ICP-MS .....	35
2.3.2 Raman.....	36
2.3.3 SEM-EDS .....	36
<b>Segunda parte: Experimental</b> .....	39
Capítulo III: Experimental.....	41
3.1 Preparación de los filtros previo al muestreo .....	43
3.2 Muestreo de aerosoles .....	45
3.2.1 Área de trabajo.....	45
3.2.2 Recolección de aerosoles.....	46
3.3 Determinación gravimétrica de la masa de material particulado en los filtros.....	50
3.4 Herramientas matemáticas para el estudio del transporte, dispersión y distribución de aerosoles .....	50
3.4.1 Análisis de masas de aire.....	50
3.4.2 Mapas de contorno polar.....	50

3.5 Instrumentación LIBS.....	51
3.5.1 Láser.....	51
3.5.2 Sistema de recogida de la radiación y sistema de detección.....	52
3.5.3 Sistemas experimentales empleados .....	53
3.6 Instrumentación ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS .....	58
3.6.1 ICP-OES/MS .....	59
3.6.2 Raman.....	60
3.6.3 SEM-EDS .....	60
<b>Tercera parte: Resultados .....</b>	<b>61</b>
Capítulo IV: Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters .....	63
Capítulo V: Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region.....	75
Capítulo VI: Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region.....	85
Capítulo VII: Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy .....	99
<b>Cuarta parte: Discusión y Conclusiones.....</b>	<b>111</b>
Capítulo VIII: Discusión .....	113
Capítulo IX: Conclusiones/Conclusions.....	119
<b>Referencias .....</b>	<b>125</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>143</b>
I. Material suplementario capítulo VI (Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region) .....	145
II. Material suplementario capítulo VII (Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy) .....	149
III. Publicación colaborativa I (Ecosystem Services in Antarctica: Global assessment of the current state, future challenges and managing opportunities).....	157
IV. Publicación colaborativa II (Rapidly growing trends in laser-induced breakdown spectroscopy for food analysis) .....	159
V. Publicación colaborativa III (Multielemental analysis of Antarctic soils using calibration free laser-induced breakdown spectroscopy) .....	161
VI. Tratado Antártico .....	163
VII. Actividades de difusión científica .....	169
<b>Apéndice .....</b>	<b>179</b>
I. Características de las revistas científicas .....	181
II. Contribuciones del Doctorando .....	183

# Acrónimos

<b>AEMET</b>	Agencia Estatal de Meteorología
<b>BAE</b>	Base Antártica Española
<b>CCD</b>	Dispositivo acoplado de carga - <i>Charged-Coupled Device</i>
<b>CF-LIBS</b>	Análisis LIBS por calibración libre - <i>Calibration-Free LIBS</i>
<b>CPE</b>	Comité Polar Español
<b>CSIC</b>	Centro Superior de Investigaciones Científicas
<b>CSIC-UHU</b>	CSIC-Universidad de Huelva
<b>CUD</b>	Centro Universitario de la Defensa
<b>ET</b>	Ejército de Tierra
<b>GDAS</b>	Sistema Global de Asimilación de Datos - <i>Global Data Assimilation System</i>
<b>HYSPLIT</b>	<i>Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory</i>
<b>IBeA</b>	Ikerkuntza eta Berrikuntza Analitikoa - Investigación e Innovación Analítica
<b>IC</b>	Cromatografía iónica – <i>Ion Chromatography</i>
<b>ICCD</b>	Dispositivo acoplado de carga intensificada - <i>Intensified Charged-Coupled Device</i>
<b>ICP-MS</b>	Espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de masas - <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
<b>ICP-OES</b>	Espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de emisión óptica - <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
<b>IDAEA-CSIC</b>	Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua - CSIC
<b>ILM</b>	Instituto de la Luz y la Materia de la Universidad Claude Bernard de Lyon (Francia) - <i>Institute Lumière Matière</i>
<b>IPCC</b>	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático - <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
<b>LA-ICP-MS/OES</b>	Ablación láser acoplada a ICP-MS o ICP-OES – <i>Laser Ablation ICP-MS/OES</i>
<b>LOD</b>	Límite De Detección - <i>Limit of Detection</i>

<b>LIBS</b>	Espectroscopía de descomposición inducida por láser - <i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>
<b>NCP</b>	<i>National Centre for Environmental Prediction</i>
<b>NIST</b>	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
<b>NOAA</b>	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud - <i>World Health Organization</i>
<b>ppb / ppm</b>	Parte por billón / Parte por millón
<b>RAMAN</b>	Espectroscopía Raman - <i>Raman Spectroscopy</i>
<b>QMA</b>	Grupo Química y Medio Ambiente de Universidad de Zaragoza
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido - <i>Scanning Electron Microscopy</i>
<b>SEM-EDS</b>	SEM con detector de energía dispersiva de rayos X <i>Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
<b>UPV/EHU</b>	Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea
<b>UTM</b>	Unidad de Tecnología Marina
<b>XRF</b>	Espectrometría de fluorescencia de rayos X - <i>X-Ray Fluorescence</i>

# Resumen

Los aerosoles atmosféricos, también llamados material particulado (PM), son pequeñas partículas sólidas suspendidas en la atmósfera compuestas por mezclas complejas de diferentes especies químicas, tanto de origen natural como antropogénico. La presencia de aerosoles tiene un fuerte impacto a escala global en el clima (dispersando y absorbiendo radiación solar); y la salud, dependiendo intrínsecamente de las propiedades (composición, morfología, etc.) de las partículas que componen el aerosol atmosférico. Sus efectos en el clima son particularmente relevantes en zonas polares, como la Antártida. Esta zona, especialmente sensible a los cambios de temperatura, se comporta como un termostato global para el resto del planeta Tierra, regulando su temperatura. De este modo, el estudio detallado de la composición de los aerosoles antárticos, así como de sus posibles fuentes, resultan de excepcional importancia puesto que los impactos de los aerosoles dependen de estos aspectos.

Dada la naturaleza compleja de las partículas que forman el aerosol, no existen técnicas analíticas exclusivas que puedan caracterizar completamente todos los aspectos de los aerosoles. Consecuentemente, el empleo de diferentes técnicas se considera esencial para realizar un estudio completo de los aerosoles. Por ello, en esta tesis doctoral se han empleado cuatro técnicas analíticas para su caracterización.

La primera técnica que se propone se corresponde con la espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) y es, dentro de las cuatro técnicas empleadas, la más novedosa en el estudio de la composición del material particulado. Esta técnica posee múltiples ventajas, y es ampliamente utilizada en numerosos campos, incluido el medio ambiente. En LIBS, un pulso láser se focaliza sobre la superficie de la muestra generando un plasma luminoso. La emisión de luz producida por el plasma es recolectada por un espectrómetro y analizada, de tal forma que el espectro generado permite obtener información de la composición de la muestra.

Junto al LIBS, se han empleado otras técnicas analíticas de referencia, más experimentadas y ya establecidas en el campo del análisis de aerosoles: ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS. El ICP, acoplado con espectrometría de masas (ICP-MS) o utilizando detección óptica de fotones emitidos (ICP-OES), es la técnica más empleada en análisis rutinarios de laboratorio de material particulado, mientras que Raman y SEM-

EDS, son técnicas ampliamente empleadas para el estudio de la composición y morfología de las partículas.

El principal objetivo de esta tesis es el empleo de la técnica LIBS, en combinación con las otras técnicas analíticas mencionadas, para el estudio completo de la composición de los aerosoles antárticos. El LIBS, aplicado en muestras de aerosoles, es capaz de producir información de excelente calidad, complementando los análisis desarrollados por las demás técnicas y añadiendo información de especial relevancia en los estudios atmosféricos. El LIBS introduce una nueva perspectiva en la caracterización de aerosoles, particularmente en áreas aisladas, donde no se requieren equipos complejos y son necesarias mediciones en tiempo real. Al mismo tiempo, junto al estudio de la composición química de los aerosoles, se han llevado a cabo estudios de análisis de sus orígenes principales mediante el empleo de modelos matemáticos (HYSPLIT, etc.) y herramientas estadísticas.

El muestreo de aerosoles en filtros de la presente tesis se ha desarrollado en el verano austral durante dos campañas antárticas españolas consecutivas (2019/20 - 2020/21) en las islas antárticas de Decepción y Livingston. Ambas islas de origen volcánico forman parte del Archipiélago de las Shetland del Sur. En las islas Decepción y Livingston, España dispone de las bases “Gabriel de Castilla” (Ejército de Tierra) y “Juan Carlos I” (Consejo Superior de Investigaciones Científica), respectivamente.

La estructura de la tesis doctoral consta de cuatro partes divididas en capítulos:

La primera parte “Introducción General” (capítulos I-II) recoge una exposición general de la temática junto a los métodos de análisis empleados. Ambos permiten centrar el tema principal y conocer las técnicas utilizadas de esta tesis.

- En el capítulo I “Aerosoles atmosféricos” se expone la importancia del estudio de los aerosoles atmosféricos en la Antártida, así como las diferentes técnicas analíticas comúnmente empleadas para su caracterización. El capítulo finaliza exponiendo los objetivos de la tesis doctoral.
- En el capítulo II “Análisis mediante LIBS, ICP-OES/MS, Raman y SEM-EDS” se describen las diferentes técnicas analíticas empleadas en el análisis de aerosoles. El capítulo comienza repasando la historia, fundamentos y aplicaciones del LIBS, junto con el estado actual del arte de la técnica LIBS en aerosoles. Posteriormente, se realiza una descripción profunda del funcionamiento del *LIBS*

*imaging* junto a la generación y tratamiento de las imágenes elementales, para finalizar con los aspectos cualitativos y cuantitativos de la técnica (modelos de calibración y calibración libre).

La segunda parte se corresponde con en el capítulo III “Experimental”. Este capítulo muestra el proceso de preparación, acondicionamiento y pesada de los filtros, así como el trabajo de campo de muestreo de aerosoles en la Antártida (área de trabajo, recolección de aerosoles e instrumentación). Este capítulo incluye también los diferentes sistemas experimentales e instrumentales empleados en el desarrollo de la tesis.

La tercera parte “Resultados” (capítulos IV – VII) corresponde a cuatro publicaciones fruto del desarrollo de esta tesis, donde se presentan los resultados experimentales. Estos capítulos han sido incluidos de manera similar a como han sido publicados en las revistas científicas. De esta forma, cada uno de los capítulos consta de resumen, introducción, metodología, resultados, conclusiones y referencias.

- En el capítulo IV “*Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters*” se exhibe un nuevo método para el análisis de aerosoles antárticos en filtros por medio de micro-LIBS. De una forma simple, rápida y mínimamente destructiva, el nuevo protocolo permite visualizar de manera general la composición elemental del filtro a una alta velocidad y resolución espacial. Esta novedosa metodología también ofrece la posibilidad de localizar partículas contaminantes en los filtros.
- En el capítulo V “*Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region*” se presentan resultados de análisis de filtros antárticos mediante espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de masas (ICP-MS), incluyendo análisis de retrotrayectorias de masas de aire desarrolladas con el modelo matemático HYSPLIT, junto con factores de enriquecimiento y correlaciones de distintos elementos.
- En el capítulo VI “*Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region*” se muestran resultados de análisis de filtros antárticos mediante espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de masas (ICP-MS) y con detección mediante espectrometría de emisión óptica (ICP-OES), junto con herramientas estadísticas,

mapas de contorno polar, etc. con el propósito de identificar las principales fuentes (naturales o antropogénicas) de los aerosoles antárticos.

- El capítulo VII “*Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy*” da a conocer los resultados de análisis de filtros antárticos mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS) con el objetivo de mejorar el conocimiento de las estructuras internas de los estos aerosoles en la región antártica.

La cuarta parte “Discusión y Conclusiones” (capítulos VIII y IX) incluye las discusiones globales de las contribuciones científicas aportadas, así como las conclusiones finales de la tesis.

Para finalizar, se han incluido las referencias, los anexos y el apéndice. Los anexos incluyen el material suplementario de los capítulos VI y VII, las publicaciones científicas adicionales donde se ha colaborado, el Tratado Antártico y las actividades de difusión científica donde se ha participado. El apéndice incluye las características de las revistas científicas donde se han publicado los trabajos que componen esta tesis doctoral y las contribuciones del doctorando.

# Abstract

Atmospheric aerosols, also called particulate matter (PM), are small solid particles suspended in the atmosphere composed of complex mixtures of different chemical species, both of natural and anthropogenic origin. The presence of aerosols has a strong impact on the climate on a global scale (scattering and absorbing solar radiation); and health, depending intrinsically on the properties (composition, morphology, etc.) of the particles that make up the atmospheric aerosol. Its effects on the climate are particularly relevant in polar areas, such as Antarctica. This area is especially sensitive to temperature changes, acting like a global thermostat for the rest of planet Earth, regulating its temperature. In this way, the detailed study of the composition of Antarctic aerosols, as well as their possible sources, are of exceptional importance since the impacts of aerosols depend on these aspects.

Numerous analytical techniques are used for the characterization of aerosols. However, given the complex nature of aerosol-forming particles, there are no unique analytical techniques that can fully characterize all aspects of aerosols. Consequently, the use of different techniques is considered essential to carry out a complete study of aerosols. Therefore, in this doctoral thesis four analytical techniques have been used for aerosol characterization.

The first proposed technique corresponds to laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). This analytical technique is the most innovative in the study of the composition of particulate matter, among the four used techniques. LIBS has multiple advantages, being widely used in many fields, including environmental studies. In LIBS, a laser pulse is focused on the surface of the sample generating a luminous plasma. The emission of light produced by the plasma is collected by a spectrometer and analyzed, in such a way that the generated spectrum allows to obtain information on the composition of the sample.

Along with LIBS, other reference analytical techniques have been implemented. These four are already established in the field of aerosol analysis: ICP-OES, ICP-MS, Raman and SEM-EDS. ICP, coupled with mass spectrometry (ICP-MS) or optical emission spectrometry (ICP-OES), is the most widely used technique in routine

laboratory analysis of particulate matter, while Raman and SEM-EDS are techniques widely used for the study of the composition and morphology of particles.

The main objective of this thesis is the use of LIBS technique, in combination with the other mentioned analytical techniques, for the complete study of the composition of Antarctic aerosols. LIBS, applied to aerosol samples, is capable of producing excellent quality information, complementing the analysis developed by other techniques and adding information of special relevance to atmospheric studies. LIBS introduces a new perspective in aerosol characterization, particularly in isolated areas, where complex equipment is not available and real-time measurements are necessary. At the same time, together with the study of the chemical composition of aerosols, studies of their main sources have been carried out using mathematical models (HYSPLIT, etc.) and statistical tools.

The sampling of aerosols in filters for this thesis has been carried out in the austral summer during two consecutive Spanish Antarctic campaigns (2019/20 - 2020/21). Field research was performed in the Antarctic islands of Deception and Livingston. Both volcanic islands are part of the South Shetland Archipelago. Spain manages the “Gabriel de Castilla” (Spanish Army) and “Juan Carlos I” (Spanish National Research Council) research stations on Deception and Livingston Island, respectively.

The structure of the doctoral thesis consists of four parts divided into chapters:

The first part "General Introduction" (chapters I-II) includes a general presentation of the subject along with the implemented analytical methods. Both aspects allow to focus on the main topic and to know the techniques used in this thesis. The first part ends with a field work and instrumentation description.

- Chapter I “Atmospheric aerosols” explains the importance of the study of atmospheric aerosols in Antarctica, as well as the different analytical techniques commonly used for their characterization. The chapter ends by exposing the objectives of the doctoral thesis.
- Chapter II “Analysis using LIBS, ICP-OES/MS, Raman and SEM-EDS” describes the different analytical techniques used in this doctoral thesis for aerosol analysis, mainly focused on LIBS. The chapter begins by reviewing the history, principles and applications of LIBS, along with the current state of the art of LIBS in aerosols. Subsequently, an in-depth description of the functioning of LIBS

imaging is carried out together with the generation and treatment of elemental images. To conclude this chapter, qualitative and quantitative aspects of the technique (calibration models and calibration free) are described.

The second part corresponds to chapter III “Experimental”. This chapter shows the filter preparation, conditioning and weighing process, as well as the aerosol sampling field work carried out in Antarctica (work area, aerosol collection and instrumentation). This chapter also includes the different instrumentation used in the doctoral thesis.

The third part "Results" (chapters IV - VII) corresponds to four publications resulting from the development of this thesis, where the experimental results are presented. These chapters are introduced in a similar way to how they have been published in scientific journals. In this way, each of the chapters has the following sections: abstract, introduction, methodology, results, conclusions and references.

- Chapter IV “*Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters*” presents a new method for the analysis of Antarctic aerosols in filters by means of micro-LIBS. In a simple, fast and minimally destructive way, the new protocol allows the visualization of the elemental composition of the filter at high speed and spatial resolution. This novel methodology also offers the possibility of locating polluting particles in the filters.
- Chapter V “*Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region*” presents the results of analysis of Antarctic filters by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Additionally, backward air mass trajectory analysis developed with the HYSPLIT mathematical model, together with enrichment factors and correlations of different elements, are presented.
- Chapter VI “*Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region*” shows the results of analysis of Antarctic filters by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Additionally, statistical tools, polar contour maps, etc. were used for the purpose of identifying the main sources (natural or anthropogenic) of Antarctic aerosols.
- Chapter VII “*Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy*” presents the

results of analysis of Antarctic filters using Raman spectroscopy and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The objective of this chapter is improving the knowledge of the internal structures of aerosols in the Antarctic region.

The fourth part "Discussion and Conclusions" (chapters VIII and IX) includes the global discussion of the provided scientific contributions, as well as the final conclusions of the thesis, respectively.

Finally, the references, annexes and an appendix have been included. Annexes include supplementary materials for chapters VI and VII, the additional scientific publications where the PhD student has collaborated, the Antarctic Treaty and some scientific dissemination activities. The appendix includes the characteristics of the scientific journals where the manuscripts have been published and the contribution of the doctoral student to the scientific publications.

Primera parte: Introducción General  
(capítulos I-II)





## Capítulo I: Aerosoles atmosféricos



Este capítulo tiene la finalidad de mostrar, de manera general, la importancia del estudio de los aerosoles atmosféricos en la Antártida, así como sus fuentes potenciales y composición química. Para finalizar el capítulo, se presentan las técnicas analíticas para el estudio de los aerosoles junto con los objetivos de la tesis doctoral.

### 1.1 Aerosoles atmosféricos

La atmósfera terrestre está formada principalmente por gases ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $H_2O$  y  $CO_2$ ). Sin embargo, en su composición también se encuentran suspensiones de partículas sólidas y/o líquidas. Estas partículas, con la excepción del agua pura, son conocidas como aerosoles atmosféricos o bien, material particulado (*Particulate Matter*, PM) [8]. En esta tesis, ambos términos serán utilizados indistintamente para referirse a las partículas sólidas en suspensión.

Los aerosoles atmosféricos juegan un papel fundamental en el medio ambiente. Esta importancia radica principalmente en sus efectos sobre el clima y la salud. Con respecto al primero, y como efecto directo sobre él, los aerosoles son capaces de absorber y dispersar la radiación solar, alterando el balance radiativo del planeta Tierra [9]. Todos los aerosoles atmosféricos tienen la capacidad de dispersar la radiación solar, provocando un efecto de enfriamiento sobre el clima; sin embargo, sólo unos pocos también son capaces de absorber dicha radiación. Éstos, como por ejemplo el negro de carbono (hollín), contribuyen al calentamiento del clima. En la atmósfera se da una mezcla de ambos tipos de aerosoles, de tal forma que su efecto neto sobre el balance radiativo del planeta Tierra depende también, además de su composición, de las características del suelo y las nubes [10]. Como efecto indirecto sobre el clima, los aerosoles intervienen en la formación de las nubes, pudiendo actuar como núcleos de condensación para éstas [11, 12], así como núcleos para la formación de cristales de hielo. Particularmente, la presencia de aerosoles antropogénicos es capaz de modificar las propiedades de las nubes. Sin embargo, y a pesar de que el conocimiento sobre sus propiedades es cada vez mayor, la interacción aerosol-nube (efecto indirecto) está considerada como una de las mayores incertidumbres en la correcta interpretación del cambio en el balance radiativo de la Tierra [9].

Con respecto a la salud, la Organización Mundial de la Salud (OMS) alerta de que el material particulado, junto con el dióxido de nitrógeno y el ozono troposférico, son los contaminantes más perjudiciales para los seres humanos. Numerosos estudios apuntan

a que la exposición a concentraciones altas de partículas  $PM_{2.5}$ , aumentan la mortalidad y reducen la esperanza de vida de las poblaciones expuestas. Dichas partículas pueden penetrar en el sistema respiratorio y cardiovascular, causando numerosos daños en el organismo [13-16]. En consecuencia, y debido a su peligrosidad, la Directiva europea 2008/50/CE, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, junto con la recientemente guía actualizada de la calidad del aire de la OMS [17], establecen valores límite para las partículas  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ . Estas partículas se diferencian en su tamaño, de esta forma, se consideran partículas finas aquellas menores de  $2.5 \mu m$  de diámetro ( $PM_{2.5}$ ), mientras que las partículas gruesas tienen un diámetro comprendido entre  $2.5$  y  $10 \mu m$  ( $PM_{10}$ ). Ambas,  $PM_{2.5}$  y  $PM_{10}$ , representan la mayor parte de la masa del aerosol [8, 18], expresándose como concentración en masa. Por el contrario, las partículas ultrafinas, con diámetros de partícula  $<0.1 \mu m$  y masa insignificante, son las dominantes en número en los aerosoles atmosféricos [18, 19] y son expresadas en concentración numérica [20].

Atendiendo al origen de estas partículas sólidas, se pueden establecer dos posibles fuentes: naturales o antropogénicas. Cabe destacar que los aerosoles antropogénicos suelen tener un tamaño de partícula menor a los aerosoles de origen natural, además de un poder de absorción de radiación mayor [11]. Dentro de las fuentes naturales, destacan las erupciones volcánicas, las emisiones biogénicas, la resuspensión de materiales crustales, y el mar. Con respecto a las fuentes antropogénicas, las más importantes incluyen la combustión de combustibles fósiles, la industria, la minería y la agricultura. Además, de acuerdo a su origen, los aerosoles pueden ser emitidos directamente a la atmósfera (aerosoles primarios) o, por el contrario, formarse mediante reacciones químicas gracias a precursores gaseosos (aerosoles secundarios) [10]. Cabe destacar que tanto el tamaño como la composición de las partículas van a estar fuertemente determinadas por las fuentes de emisión.

La gran variedad de fuentes de emisión y vías de transporte de los aerosoles, así como su origen primario o secundario, hacen que la composición química de éstos sea muy variada. De esta forma, los aerosoles frecuentemente están compuestos por una mezcla de partículas [21]. Los elementos más comunes en la composición de los aerosoles son los siguientes: carbono orgánico y elemental, sulfatos, nitratos, sales marinas, metales pesados y material biológico [10, 22]. La composición de los aerosoles se puede determinar mediante un amplio espectro de técnicas analíticas [23]. En esta tesis, el PM

ha sido recolectado en filtros de fibra de cuarzo, y analizado por las siguientes técnicas analíticas: espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) en el capítulo IV, espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de masas (ICP-MS) y espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) en el capítulo V y VI, y espectroscopía Raman junto a la microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) en el capítulo VII.

### **1.1.1 La Antártida y los aerosoles atmosféricos**

La Antártida es comúnmente conocida por ser un territorio hostil, prístino, remoto e inhabitado, caracterizada por sus temperaturas por debajo de cero durante la mayor parte del año. La riqueza e importancia de este desierto polar radica en que es la mayor reserva de agua dulce del planeta (70%), considerándose una pieza esencial en el sistema climático global [24]. La Antártida actúa como un termostato a escala global, regulando el clima y haciendo posible la vida en la Tierra. A día de hoy, esta región junto con el océano Austral representan uno de los pocos lugares que permanecen en nuestro planeta con condiciones similares a las de la era preindustrial [25]. Tanto es así que, dada la importancia y fragilidad del medio ambiente antártico, en 1959 entró en vigor el Tratado Antártico con el objetivo de la protección de este ecosistema único. Actualmente, este Tratado está firmado por 54 países y designa al continente helado como un territorio destinado a la paz y la ciencia (ver Anexo VI).

A pesar de la protección y del aparente aislamiento del continente antártico con respecto a los demás continentes, los aerosoles son capaces de viajar largas distancias y alcanzar zonas polares [26, 27]. Como se ha comentado anteriormente, el impacto de los aerosoles en el clima es considerado como una de las mayores incertidumbres en el balance radiativo de la Tierra. Esta incertidumbre puede ser aún más importante en las regiones polares, zonas mucho más sensibles a cambios de temperatura y, por ende, al cambio climático [28], ya que los procesos dinámicos pueden ser diferentes con respecto a los valores medio globales [25, 29]. Con base en lo anterior, resulta esencial realizar un estudio completo de la composición de los aerosoles presentes en el aire antártico, para obtener información relevante sobre los potenciales impactos de los aerosoles en el clima de la Antártida y, por consiguiente, en nuestro planeta Tierra [29-31]. Al mismo tiempo, y debido a la baja concentración de aerosoles esperada en la Antártida, esta región es el

laboratorio ideal para estudiar el comportamiento de éstos, así como sus posibles fuentes, ayudando a comprender su transporte atmosférico de largo alcance [32].

Si bien los aerosoles antárticos tienen una gran trascendencia, las investigaciones relacionadas con el estudio de PM en la Antártida no son muy numerosas. La razón principal radica en la lejanía y compleja accesibilidad del continente, así como en las condiciones atmosféricas extremas en muchas de sus regiones, donde generalmente sólo es posible realizar trabajos científicos en el verano austral [31]. Algunos de los estudios más relevantes de PM han sido desarrollados en campañas antárticas en la costa del continente [32-36], en la Península Antártica [37-41] y en buques de investigación oceanográfica en diferentes zonas marítimas cercanas al continente [30, 42]. En general, la mayor parte de las investigaciones coinciden en cuanto a la composición del PM: sales marinas, sulfatos y componentes de la corteza terrestre [27, 30].

### **1.1.2 Transporte, dispersión y distribución de aerosoles atmosféricos**

Como ya se ha apuntado anteriormente, los aerosoles tienen impacto sobre el clima y la salud, pudiendo llegar a transportarse miles de kilómetros desde sus fuentes de origen. Por lo tanto, el estudio de las posibles fuentes de los aerosoles es crucial a la hora de entender mejor tanto los posibles impactos, como la composición de éstos. Tanto es así, que el transporte y dispersión de aerosoles se consideran indispensables en el estudio de la contaminación atmosférica [43-45]. Sin embargo, tanto el transporte como la dispersión y la distribución de los aerosoles en la atmósfera son fenómenos complejos que requieren del uso de modelos matemáticos y gráficos especiales. En esta tesis doctoral se han empleado dos tipos de herramientas a fin de examinar los orígenes potenciales de aerosoles: análisis de masas de aire y mapas de contorno polar.

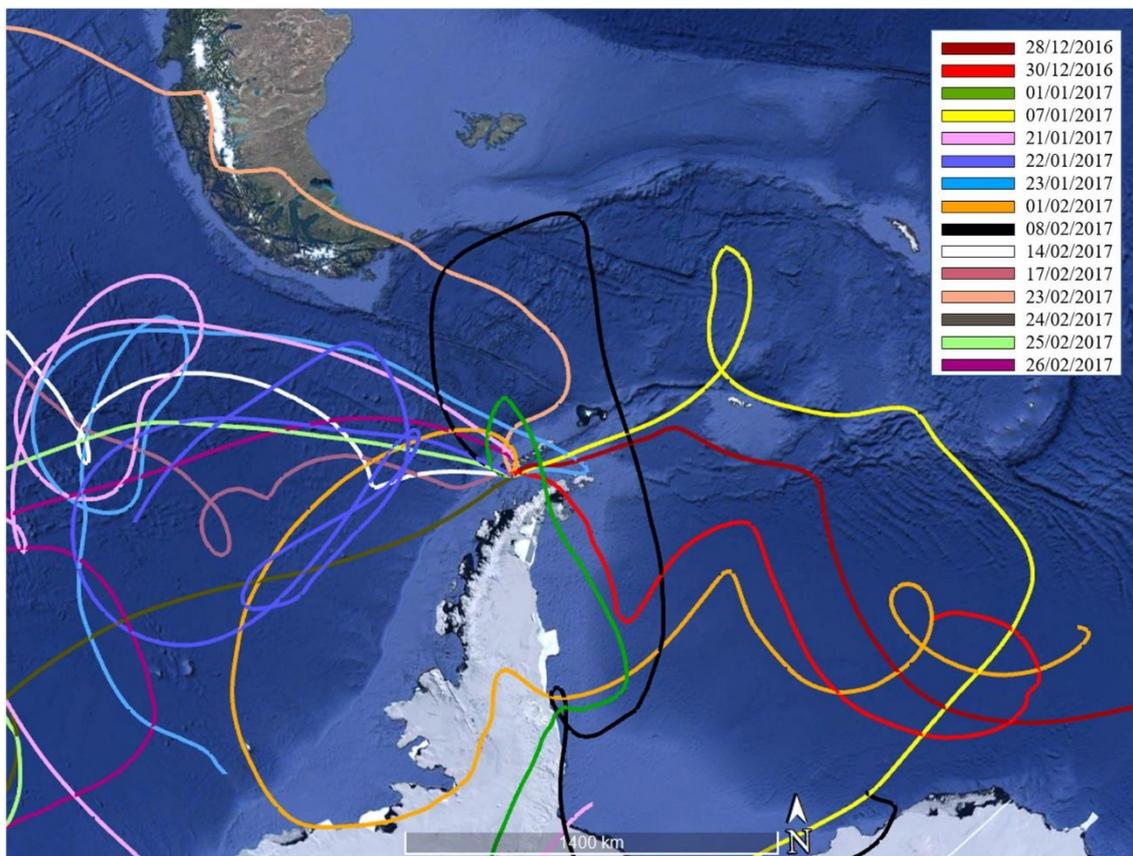
#### ***Análisis de masas de aire***

Los análisis de retrotrayectorias son herramientas versátiles que ayudan a entender el comportamiento de las masas de aire, así como sus patrones generales [46]. De manera general, estos modelos matemáticos pueden ser empleados para determinar tanto el origen natural, como el origen antropogénico de las emisiones de PM. Durante las últimas décadas, los modelos matemáticos numéricos han sido ampliamente desarrollados con gran sofisticación y detalle no sólo para predecir el tiempo, sino también el transporte y dispersión de contaminantes. Cabe destacar una de las primeras implementaciones de estos modelos en la década de 1970, donde se relacionaban episodios de lluvia ácida en

Europa Central con emisiones remotas de dióxido de azufre [47]. Sin embargo, y al igual que los modelos de predicción del tiempo, los modelos de dispersión y transporte de aerosoles no son infalibles, pudiendo producirse imprecisiones [48].

Existen diferentes modelos matemáticos de dispersión y transporte de contaminantes, como son HYSPLIT, FLEXTRA y METREX [49], entre otros. En esta tesis se ha empleado exclusivamente HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) en los capítulos V y VI. El modelo HYSPLIT4 de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) es uno de los modelos de dispersión más empleados en la comunidad científica. Se trata de un modelo online que emplea datos meteorológicos archivados de la NCEP (National Centre for Environmental Prediction) de diferentes bases de datos (GDAS, GFS, etc.) para conseguir trayectorias de masas de aire desde un punto geográfico y altura previamente fijados. Su modelo de funcionamiento es un híbrido entre la metodología Lagrangiana y la Euleriana. La metodología Lagrangiana emplea un marco de referencia móvil para realizar los cálculos de advección y dispersión. Por otro lado, la aproximación Euleriana emplea una cuadrícula tridimensional fija para calcular las concentraciones de contaminantes en el aire [46, 50].

Con el fin de obtener las retrotrayectorias de las masas de aire, tal como se muestra en la Fig. 1.1, el funcionamiento de HYSPLIT es simple e intuitivo. Para este fin, es necesario seleccionar la base de datos meteorológicos adecuada, junto con la localización y fecha exacta del muestreo de aerosoles, así como diferentes parámetros seleccionables (duración trayectorias, altura en niveles, etc.)

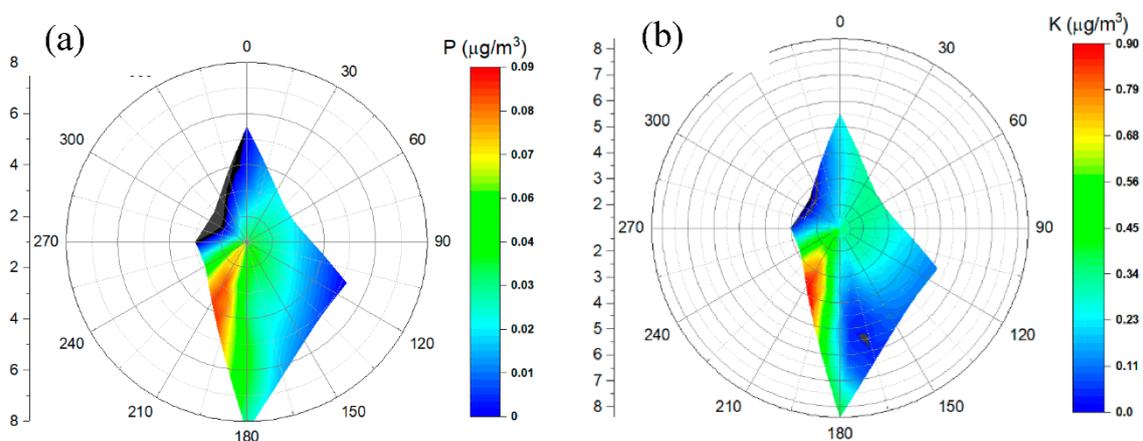


**Figura 1.1:** Retrotrayectorias de masas de aire de 10 días para 15 días de muestreo en la campaña antártica 2016/17 en la Base Antártica Española “Gabriel de Castilla” (isla Decepción) utilizando el conjunto de datos GDAS1 [4].

Si bien existen investigaciones empleando modelos matemáticos, en su mayoría HYSPLIT, para el análisis del transporte y dispersión de aerosoles en la Antártida, su explotación no ha sido excesivamente implementada en esta región polar. Destacan los estudios realizados en diferentes bases de investigación antártica como la de la India “Bharati” [51], la de Estados Unidos “Palmer” [40, 41, 52], la de Brasil “Criósfera I” [29] o la de Japón “Syowa” [53, 54], así como cruceros alrededor de la Península Antártica [55, 56], el continente [57] y expediciones recolectando aerosoles desde Australia hasta el continente [30]. En relación con la isla Decepción, una de las islas del archipiélago de las islas Shetland del Sur donde se han realizado los estudios de esta tesis doctoral, no existían estudios previos utilizando retrotrayectorias, por lo que las investigaciones en los capítulos V y VI suponen una importante novedad.

### Mapas de contorno polar

Los mapas de contorno polar (Fig.1.2) son herramientas más simples que los análisis de masas de aire, y han sido empleados en el capítulo VI. Estos gráficos permiten la visualización de información en coordenadas polares mediante la representación de tres valores de datos (x, y, z) en dos dimensiones. Las variables (x, y) son variables predictoras y la variable z es una variable de respuesta en forma de contorno. En esta tesis doctoral se obtuvieron mapas de contorno polar a partir de datos meteorológicos (dirección y velocidad del viento) de la zona, junto con la concentración de PM de los días de muestreo en isla Decepción. Estos mapas ofrecen un gráfico simple que permite estimar la distribución de los aerosoles al mismo tiempo que sus posibles fuentes locales.



**Figura 1.2:** Mapas de contorno polar en relación con la dirección y velocidad del viento para el (a) fósforo (P) y (b) potasio (K) en la campaña antártica 2016/17 en la Base Antártica Española “Gabriel de Castilla” (isla Decepción) [3].

#### 1.1.3 Caracterización de aerosoles atmosféricos

Antes de centrarse en las técnicas analíticas, resulta importante destacar que normalmente el estudio de aerosoles se realiza por medio de filtros. Es decir, el PM es recolectado en filtros para posteriormente ser analizado. Específicamente, en esta tesis doctoral todos los aerosoles antárticos fueron recolectados en filtros de fibra de cuarzo mediante captadores de alto y bajo volumen, para posteriormente ser analizados por diferentes técnicas analíticas. Asimismo, antes y después del muestreo, cada filtro fue acondicionado y pesado para determinar la masa de PM muestreada. Tanto las diferentes técnicas analíticas empleadas, así como la preparación de las muestras y el trabajo de campo, están detalladas en los capítulos II y III, respectivamente.

Como se ha apuntado anteriormente, un aerosol está formado por partículas individuales, y éstas, a su vez, son combinaciones de distintas especies químicas. Las propiedades (químicas y físicas) de estas partículas se ven modificadas durante su presencia en la atmósfera, ya que sufren un proceso de evolución. Esta gran multitud de propiedades químicas y físicas hace que la caracterización de los aerosoles atmosféricos sea todo un desafío analítico. Sin embargo, tanto el estudio de la composición química como la morfología de las partículas son cruciales para cuantificar sus impactos en el clima, la salud, los ecosistemas, etc. [21, 58].

La composición del PM depositado en filtros se puede determinar por una gran variedad de técnicas analíticas, como la cromatografía iónica (IC) [59-61], la cromatografía gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) [60, 62, 63], la espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) [64-66], espectroscopía Raman [67-69], SEM-EDS [70-72], ICP-MS [41, 44, 73] e ICP-OES [64, 65, 74, 75], entre otras. Sin embargo, estas dos últimas se consideran las técnicas de referencia, ya que son las que comúnmente se emplean en laboratorios especializados en análisis rutinarios de calidad del aire para el estudio de los componentes inorgánicos del PM. El ICP-MS es empleado para la determinación de los elementos minoritarios del PM, mientras que el ICP-OES es empleado para los elementos mayoritarios. Ambas técnicas se caracterizan por un bajo límite de detección (LOD) y amplio rango dinámico lineal. Además, son ampliamente conocidas por su flexibilidad, madurez y alta prestación. Sin embargo, paralelamente cuentan con limitaciones, dentro de las cuales cabe destacar dos:

1. Se requiere un pretratamiento y acondicionamiento de las muestras de PM, previo al análisis de los elementos por medio del instrumento. Dentro de este pretratamiento, destaca la digestión ácida de los filtros. Esta digestión conlleva, además de la destrucción de los filtros, tiempo y coste añadido.
2. El análisis requiere realizarse en el vacío, lo que implica complejidad en su funcionamiento y costes adicionales.

A pesar de estas limitaciones, no cabe duda de que el rendimiento y la precisión de estas técnicas analíticas es incuestionable. Sin embargo, como alternativa y a su vez, complemento a las técnicas ICP para el análisis de PM en filtros, en esta tesis doctoral se propone también el empleo de la técnica LIBS. El LIBS para el análisis de aerosoles ofrece numerosas ventajas frente a las limitaciones descritas anteriormente. Esta técnica

permite el análisis directo de los filtros en tiempo real, evitando la destrucción de la muestra y consiguiendo unos LOD muy satisfactorios para la mayor parte de los elementos de la tabla periódica, como así se demuestra en el capítulo IV.

Asimismo, dada la naturaleza compleja de los aerosoles y la inexistencia de una técnica analítica exclusiva que pueda caracterizar perfectamente todas las propiedades de los aerosoles, el empleo de diferentes técnicas analíticas no sólo es recomendable, sino que se considera esencial en el estudio de los aerosoles [21, 58]. De este modo, y con el objetivo de realizar una completa caracterización, tanto química como morfológica, de los aerosoles antárticos depositados en los filtros, se han utilizado las siguientes técnicas analíticas, conjuntamente con LIBS: ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS.

## **1.2 Presentación trabajos publicados y justificación unidad temática**

El capítulo IV *“Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters”* introduce un nuevo método para la caracterización de aerosoles antárticos en filtros por medio de micro-LIBS. Siguiendo la nueva metodología desarrollada, el nuevo protocolo permite obtener mapas de la distribución de los aerosoles en los filtros a alta velocidad y resolución espacial. Esta metodología novedosa abre perspectivas interesantes al uso del LIBS en el monitoreo ambiental de la calidad del aire no solo en la Antártida, sino también a escala global

En el capítulo V *“Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region”* la caracterización de filtros antárticos se realiza mediante espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de masas (ICP-MS). Los análisis de filtros junto con los análisis de retrotrayectorias de masas de aire y factores de enriquecimiento demuestran la existencia de contaminación antropogénica en la Antártida.

En el capítulo VI *“Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region”* se emplea espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de masas (ICP-MS) y con detección mediante espectrometría de emisión óptica (ICP-OES), para caracterizar aerosoles antárticos depositados en filtros. En esta ocasión, los resultados de los análisis mediante ICP-OES/MS junto con diferentes herramientas matemáticas ayudan a identificar las principales fuentes (naturales o antropogénicas) de los aerosoles antárticos.

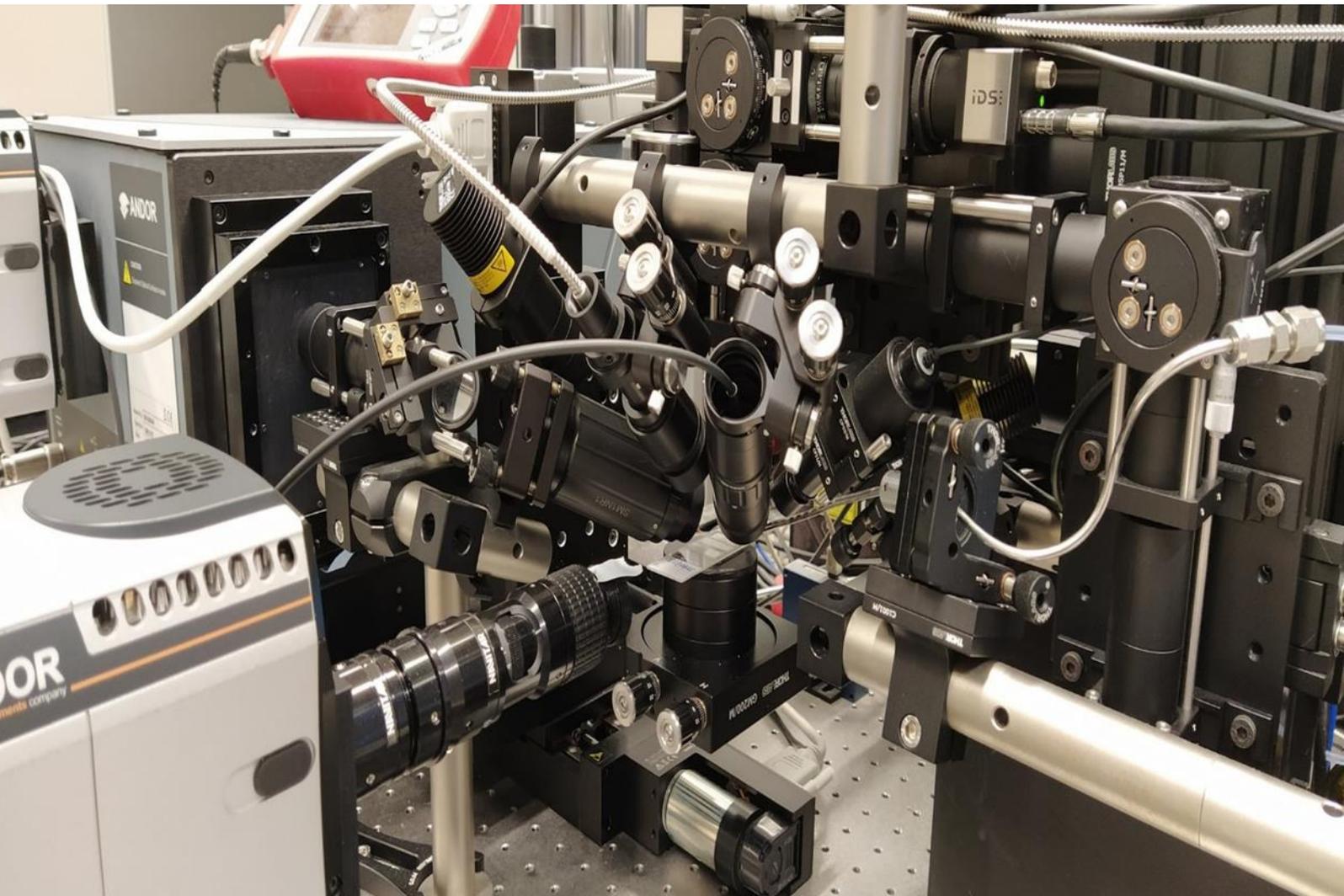
El capítulo VII “*Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy*” muestra resultados de análisis de filtros antárticos mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS). Los resultados ayudan a mejorar el conocimiento de las estructuras internas de los aerosoles en la región antártica, así como confirmar los resultados de los trabajos anteriores, confirmando la presencia de aerosoles y otros componentes con origen antropogénico.

Con base en los trabajos anteriores, resulta evidente la unidad temática de los mismos.

### **1.3 Objetivos de la tesis**

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la aplicación de la técnica analítica espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) para la caracterización de aerosoles, y su aplicación a la composición elemental de los aerosoles antárticos. Para la consecución del objetivo principal se plantean los siguientes objetivos más específicos:

1. Recolección de muestras de aerosoles en filtros en la Antártida durante las campañas antárticas españolas 2019/20 y 2020/21.
2. Desarrollar una metodología LIBS para el análisis de aerosoles.
3. Optimizar las condiciones LIBS para la obtención de información analítica de las muestras de aerosoles, y ampliar el número de elementos cuantificables.
4. Demostrar las posibilidades del LIBS para la caracterización de aerosoles.
5. Completar el estudio de la composición de aerosoles antárticos con técnicas analíticas complementarias: ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS
6. Aplicar modelos de dispersión de contaminantes, así como herramientas estadísticas para identificar las fuentes naturales o antropogénicas de los aerosoles.



## Capítulo II: Análisis mediante LIBS, ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS



Este capítulo comienza exponiendo la historia y los fundamentos de la técnica analítica LIBS. Se continua con un repaso del estudio del plasma junto con las aplicaciones y el estado actual del LIBS en aerosoles. Tras ello, se detalla el procedimiento de análisis de las cuatro técnicas empleadas en esta tesis doctoral: LIBS, ICP (OES o MS), Raman y SEM-EDS, haciendo especial énfasis en la obtención de imágenes elementales, el procesado de los datos y la optimización de parámetros de la primera técnica analítica. Se finaliza con los aspectos analíticos de LIBS para la identificación (análisis cualitativo) y cuantificación (análisis cuantitativo) de elementos.

## **2.1 Espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS)**

La espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) es una técnica analítica de análisis elemental. Sus siglas hacen referencia al nombre de la técnica en inglés, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. El LIBS consiste en la creación de un plasma cuya radiación es recogida y analizada mediante espectroscopía óptica. Dicha radiación ofrece información relevante de las especies presentes en dicho plasma. El plasma se genera mediante la focalización de un rayo láser pulsado de alta energía sobre la superficie del material a analizar. De este modo, se pueden destacar dos componentes esenciales de la técnica LIBS: el plasma y el láser.

En cuanto al plasma, el primer científico en estudiarlo como tal se remonta al año 1752, cuando el estadounidense Benjamin Franklin investigaba las causas de la electricidad de los rayos eléctricos. Posteriormente, varios científicos ingleses continuaron con diferentes estudios sobre el plasma, como es el caso de Michael Faraday en 1820 con sus investigaciones sobre las descargas en arco, William Crookes en 1880 identificando los rayos catódicos, y en 1897 Joseph John Thomson estudiando el comportamiento de dichos rayos. Sin embargo, y pese a las investigaciones previas sobre el plasma, el origen del término *plasma* se remonta a mediados del siglo XIX en el campo de la medicina, cuando el biólogo checo Jan Evangelista Purkinje lo define por primera vez como el fluido que queda en la sangre después de eliminar distintos tipos de células (plaquetas, glóbulos rojos y glóbulos blancos). Es ya en 1922, cuando el físico-químico estadounidense Irving Langmuir empieza a utilizar el mismo término en el campo de la física para definir el medio (gas) ionizado donde los electrones, iones y átomos neutros se encuentran [76].

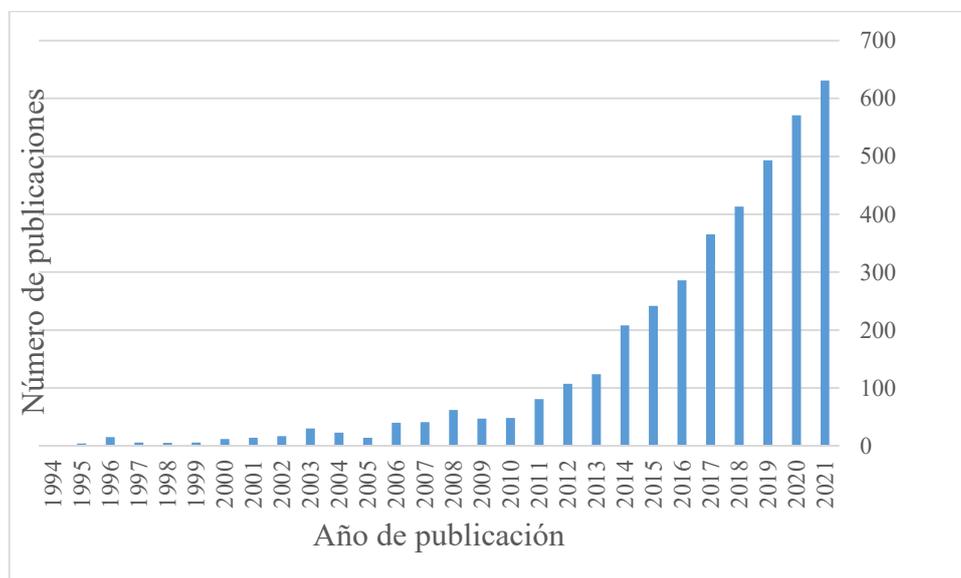
El plasma es considerado el cuarto estado de la materia, y es el más cuantioso en el universo. El plasma forma parte del sol, estrellas, nebulosas, auroras, cometas, etc. [76, 77]. Un plasma es similar al estado gaseoso en cuanto a comportamiento, ya que no tiene un determinado volumen o forma; pero al contrario que los gases comunes, el plasma está compuesto por una mezcla de átomos neutros, electrones e iones.

Para la formación del plasma es necesaria una fuente de ionización, que generalmente es un campo electromagnético. Por medio de éste, el gas se ioniza generando el plasma. En el interior del plasma, los electrones ganan energía, estableciéndose lo que se denomina ionización en cadena. Cuando la energía externa se deja de aportar, el plasma desaparece y en este proceso se emite luz [78]. Esta emisión de luz puede ser analizada por medio de técnicas espectroscópicas, como el LIBS, de tal forma que es posible conocer las especies químicas que forman el plasma.

En lo que se refiere al láser, su invención se remonta al año 1960, cuando Theodore Maiman desarrolla el primer láser pulsado de rubí [79]. Dos años después de su invención, Brech y Cross [80] son los primeros en publicar emisiones de plasma con este tipo de láser, introduciendo el LIBS. Unos años más tarde, en Francia en 1963, los científicos Debras-Guédon y Liodec introducen el concepto de LIBS en Europa, gracias a su publicación sobre el uso analítico de plasmas generados por láseres en la superficie de materiales [81]. En el periodo de 1964 a 1967 se crean los primeros equipos basados en ablación láser en Alemania (Zeiss), Estados Unidos (Jarrel-Ash) y Japón (JEOL Ltd) [82].

Gracias a que los instrumentos LIBS se hicieron más manejables y sus dimensiones disminuyeron, sus aplicaciones se hicieron más frecuentes. En la década de los 80 destacan las publicaciones del Laboratorio Nacional de Los Álamos, donde se introduce por primera vez el término LIBS para estudiar el tiempo de integración [83] y el tiempo de resolución [84]. Posteriormente, este grupo sería pionero en el estudio de aerosoles en el aire [85, 86] y depositado en filtros [87]. Sin embargo, y a pesar del potencial de la técnica, no es hasta la década de los 90 cuando los estudios aplicando la tecnología LIBS comienzan a tener un peso significativo, como así lo demuestra el número de publicaciones LIBS aparecidas desde entonces (Fig. 2.1). Dentro del estudio cuantitativo por medio de LIBS, en 1999 destaca el concepto de calibración libre desarrollado e introducido por el grupo de Vincenzo Palleschi en la Universidad de Pisa [88]. En la actualidad, el LIBS es una técnica ampliamente usada y en crecimiento. Principalmente, debido al relativo abaratamiento de los costes de los equipos (más compactos), la

aparición de los láseres pulsados estables de Nd:YAG y de pulso corto, la mejora de rendimientos de espectrógrafos y las nuevas aplicaciones LIBS [89].



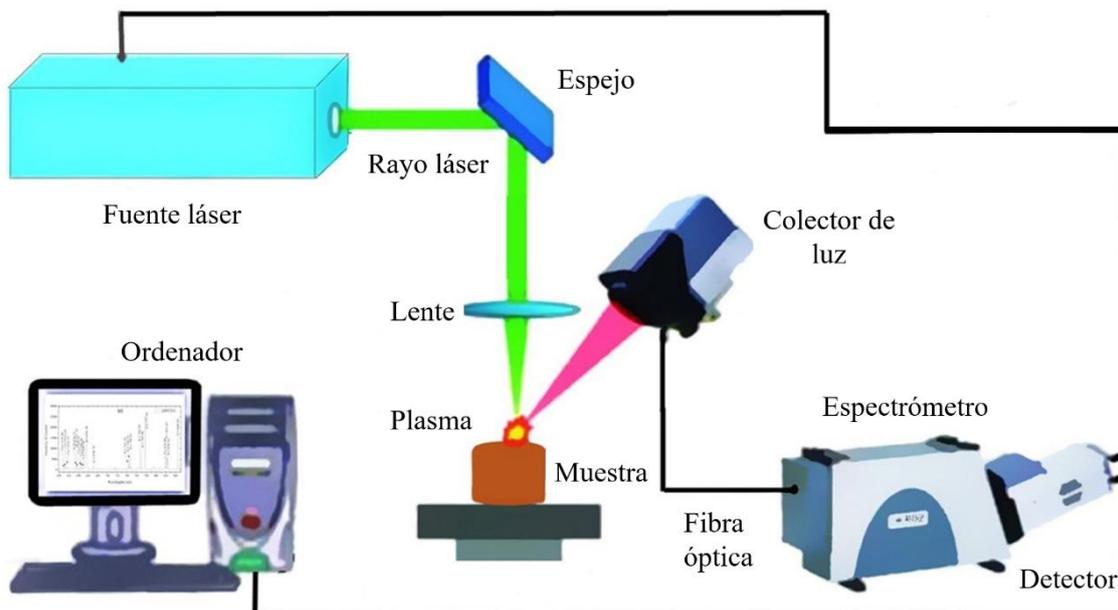
**Figura 2.1:** Número de publicaciones en la base de datos PubMed (1960-2021) que contienen la palabra LIBS.

### 2.1.1 Fundamentos de la técnica LIBS

Como ha sido comentado anteriormente, la espectroscopía de descomposición inducida por láser es una técnica analítica simple y versátil, además de rápida y mínimamente destructiva. El LIBS permite el análisis multielemental (tanto cualitativo como cuantitativo) *in situ* y en tiempo real de diferentes tipos de muestras (sólidas, líquidas y gaseosas).

Gracias a un sistema óptico formado por lentes y espejos, la radiación láser (mJ) es guiada y enfocada sobre la superficie de la muestra ( $\text{GW}/\text{cm}^2$ ), provocándose una interacción entre el haz láser y la muestra. Esta interacción produce la ablación (micro-destrucción) de una pequeña cantidad de material en forma de cráter, que inmediatamente se convierte en un plasma luminoso. El plasma resultante está formado por iones, átomos, electrones libres y moléculas. En el proceso de relajación del plasma, éste pierde energía provocando una emisión de radiación óptica que es recogida mediante una fibra óptica, lente o espejo, y conducida a un espectrómetro (Fig. 2.2). La radiación óptica emitida por el plasma

contiene información inherente de la composición química del plasma, y por tanto de la composición de la muestra objeto a estudio [90].



**Figura 2.2:** Representación esquemática del funcionamiento de un equipo LIBS. Imagen adaptada de [91].

La espectroscopía óptica permite analizar esta radiación emitida por el plasma de una forma cualitativa y cuantitativa [92]. La detección cualitativa es posible porque cada elemento emite radiación a una o más longitudes de onda propias e inconfundibles (líneas características de emisión), de tal forma que las líneas de emisión actúan como huellas espectrales de cada elemento. En lo que respecta a la cuantificación, la superficie de cada una de estas líneas de emisión está relacionada con la abundancia de los elementos presentes en la muestra [93]. De este modo, la intensidad de las líneas espectrales es proporcional a la concentración del elemento [78].

La información se recoge en forma de espectros, donde se pueden encontrar tanto líneas atómicas, como iónicas o moleculares. Finalmente, dado que el plasma se caracteriza por su densidad electrónica y temperatura, estos parámetros pueden ser estimados por medio del estudio del plasma [94, 95]. En función de la densidad electrónica y temperatura del plasma, se establecen diferentes tipos de éste con sus correspondientes aplicaciones tanto industriales (reactores nucleares, propulsión espacial, etc.) como científicas [77]. Por consiguiente, los resultados de nuestros análisis por medio de LIBS van a depender de las características del plasma.

### 2.1.2 Proceso de ablación, formación y emisión del plasma

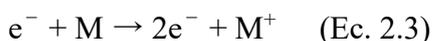
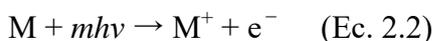
La interacción entre la energía del pulso láser y la muestra hace que los fotones sean absorbidos por los electrones. Pocos femtosegundos después del pulso láser, los electrones vuelven a su estado de equilibrio termodinámico [96], y se produce un enfriamiento de éstos transfiriendo a la red atómica esta energía, y provocando la difusión térmica del material [97]. Pocos picosegundos después del pulso, el material es vaporizado produciéndose la pérdida de material [98]. Este fenómeno se conoce como ablación y genera una emisión óptica y sonora peculiar [99]. La ablación depende tanto de las características de la muestra objeto de estudio, como de las características del láser. De esta forma, el umbral de ablación de un material es descrito como la potencia mínima que necesita el pulso láser por unidad de área para producir su vaporización. El umbral de ablación viene expresado por la siguiente ecuación [82]:

$$I_{\min} = \rho L_v \kappa^{1/2} / \Delta t^{1/2} (\text{W/cm}^2) \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde  $\rho$  es la densidad del material,  $L_v$  es la entalpía de vaporización,  $\kappa$  es la difusión térmica del material, y  $\Delta t$  es la anchura a media altura del pulso láser.

Parte de la radiación del pulso láser se absorbe por el material que es vaporizado, produciéndose por ionización un plasma de alta temperatura. Dependiendo de la duración del pulso láser incidente, el proceso de ablación puede ser descrito por dos mecanismos [100]: ablación por pulsos cortos y ablación por pulsos ultracortos. Los primeros tienen una duración superior a picosegundos y producen efectos térmicos entre el haz láser y la muestra. De esta forma, el material ablacionado también proviene de los alrededores de la zona irradiada. Los segundos tienen una duración inferior a picosegundos, sin llegar a producir efectos térmicos, lo que conlleva un material ablacionado procedente exclusivamente de la zona irradiada [93].

El fenómeno de la ablación comienza con una ionización multifotónica, para continuar con una ionización en cascada. Este proceso puede explicarse con las siguientes ecuaciones [82]:



donde  $M$  es un átomo y  $M^+$  un ion, ambos del material de la muestra, y  $mhv$  es la energía de  $m$  fotones.

Cuando se supera la energía de ionización del material, se forman electrones libres. Las colisiones entre electrones libres y los átomos producen la ionización en cadena, provocando la generación de un plasma. La energía cinética del choque de los átomos se pierde paulatinamente, emitiendo el plasma en este proceso una radiación correspondiente en forma de luz.

La radiación del plasma es breve y transitoria, de unos pocos microsegundos. Tras el pulso láser, la emisión radiante se emite de forma continua con una intensidad que decae rápidamente a medida que se enfría el plasma [82]. Cada especie química emite radiación en un intervalo de tiempo característico. Inmediatamente después del continuo, los iones, átomos y moléculas pueden ser detectados por este orden [97].

Las características del plasma van a provocar que existan distintos fenómenos en los espectros que dificulten el proceso de identificación de las especies químicas. Entre estos fenómenos se pueden señalar cuatro de ellos: el ensanchamiento de las líneas de emisión, la autoabsorción, la saturación y las interferencias espectrales [97].

En cuanto al ensanchamiento de las líneas de emisión, destacan el ensanchamiento o efecto Stark y el efecto Doppler, ligados a la densidad electrónica [101, 102] y temperatura del plasma [103], respectivamente. El primero, está provocado debido a perturbaciones en los niveles de energía de los átomos causados por electrones e iones. El segundo, está provocado por la agitación térmica de los átomos, iones y moléculas, de tal forma que cuando la temperatura del plasma aumenta, se produce un ensanchamiento de las líneas de emisión. En ambos efectos, además del citado ensanchamiento de las líneas de emisión, se produce un desplazamiento de la longitud de onda de la línea de emisión.

En la autoabsorción, como su propio nombre indica, se produce una reabsorción de fotones emitidos en el núcleo del plasma por átomos de la periferia [104]. Este fenómeno está ligado tanto a la densidad electrónica, como a la temperatura del plasma. De este modo, y al igual que los fenómenos de ensanchamientos anteriores, la autoabsorción va a provocar el ensanchamiento propio, unido a una disminución en la intensidad de las líneas de emisión [104-106].

Los espectros de emisión LIBS pueden estar en ciertos momentos saturados. Este fenómeno, si no es tenido en cuenta a tiempo, puede llegar a ocasionar desperfectos en la cámara de la instrumentación LIBS. La saturación se produce debido a la acumulación de cargas en los píxeles de la cámara, provocado por una gran intensidad alcanzada por las líneas de emisión. La saturación puede ser regulada mediante el ajuste de valores del colimador o la ganancia [97].

Finalmente, el último fenómeno a tener en mente en el proceso de identificación de las especies químicas mediante análisis LIBS corresponde a las interferencias espectrales [107, 108]. Estas interferencias son originadas por la superposición de líneas de emisión pertenecientes a diferentes especies químicas emitiendo a longitudes de onda similares. De este modo, para evitar problemas en la identificación de elementos, es importante seleccionar longitudes de onda que no presenten interferencias espectrales.

### **2.1.3 Aplicaciones del LIBS y estado del arte actual en aerosoles**

La técnica LIBS destaca por su versatilidad y simplicidad. El LIBS solamente requiere un pulso láser para producir al mismo tiempo ablación, atomización y excitación, todo ello a temperatura ambiente y en atmósfera no controlada. Además de las anteriores ventajas, también destaca la posibilidad de realizar análisis rápidos en tiempo real y con escasa preparación de la muestra. Todo ello permite que la técnica pueda ser empleada en una gran variedad de campos y aplicaciones, tanto en materiales sólidos, como líquidos y gaseosos. Destaca el uso del LIBS en el campo de la biología [109-111], la geología [112-114], la arqueología [115, 116], el espacio [117, 118], la medicina [119, 120], la industria alimentaria [121, 122], farmacéutica [123, 124], metalúrgica [125, 126] o el monitoreo ambiental [127-131], entre otras.

En la última década, los estudios usando LIBS para el monitoreo ambiental han sido numerosos, especialmente aquellos relacionados con la calidad del agua y suelo, y en menor medida, con el análisis del aire. Normalmente, el monitoreo ambiental se centra en la detección de metales pesados que puedan ser peligrosos para el medio ambiente y para todos sus valores naturales, sociales y culturales. De esta forma, el estudio de diferentes variables ambientales se considera necesario para evaluar el estado actual, así como la tendencia de la calidad del medio ambiente, permitiendo detectar posibles contaminantes en el suelo [132], el agua [133] o el aire [134, 135]. Además, gracias al monitoreo ambiental, es posible realizar análisis ambientales tanto cualitativos como

cuantitativos, y así establecer medidas para limitar, mitigar o impedir el deterioro del medio ambiente [136].

Tal como se relata en este capítulo y en el IV, el estudio de los aerosoles y, por ende, de la calidad del aire, cobra especial importancia dentro del estudio del medio ambiente. El uso del LIBS ofrece ventajas inherentes ya mencionadas, tanto para la caracterización de aerosoles atmosféricos como para su monitorización. Si bien existen investigaciones que han estudiado el uso de LIBS para la caracterización de aerosoles, el estudio de éstos mediante esta técnica, comparado con otras aplicaciones del LIBS, ha sido escasamente explorado.

Pese a que existe algún estudio previo [137], se considera que el grupo pionero en utilizar LIBS para el análisis de aerosoles, concretamente metales pesados, fue el de Radziemski en el Laboratorio Nacional de Los Álamos de la Universidad de California en la década de 1980. En uno de sus primeros trabajos lograron detectar mediante LIBS, entre otros elementos, berilio en el aire, con LOD de  $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . A pesar de que los LOD obtenidos eran mayores que los conseguidos mediante ICP [85], los investigadores ponían de manifiesto el potencial de la técnica para su implementación en el control de la calidad del aire. El mismo grupo y año, esta vez liderado por Cremers, utilizó LIBS para determinar átomos de cloro y flúor, obteniendo, al igual que en el estudio previo, LOD satisfactorios, del orden de 8 ppm para el Cl y 38 ppm para el F. Para ello, utilizaron soluciones acuosas de NaCl y  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  que eran mezcladas con aire puro antes de entrar en una cámara donde se producía el plasma [86]. Ya en el 1988, destaca el estudio cuantitativo desarrollado por Essien, por el cual se generan líneas de calibrado para establecer las concentraciones de Cd, Pb y Zn [138]. Casi diez años más tarde, en 1997, el análisis de partículas individuales es introducido por Hahn [139], proporcionando información relevante sobre la masa de estas partículas individuales, determinada a partir de un espectro LIBS de un único pulso [140]. Es su compañero Carranza, quien en otra publicación sugiere el uso de LIBS para la monitorización de aerosoles [141]. El hecho de que cada espectro pueda ser analizado individualmente, revelando información sobre las partículas individuales, es un atributo importante del LIBS con respecto a técnicas analíticas de análisis continuo, como el ICP [142].

Todas las investigaciones previas tienen en común el análisis directo en tiempo real de los aerosoles en el aire. Sin embargo, existen alternativas como la recolección de los aerosoles en filtros, tal como se ha implementado en esta tesis doctoral y en diferentes

trabajos previos [87, 134, 135, 143-147]. El uso de filtros para recolectar aerosoles ofrece mejoras en los límites de detección de distintas técnicas analíticas. La razón principal es que los aerosoles son concentrados durante un periodo de tiempo en el filtro, normalmente un mínimo de 24 horas. Además, dada la naturaleza no destructiva del LIBS, otra ventaja importante de la recolección en filtros es el posterior empleo del mismo filtro para ser analizado y complementado por diferentes técnicas analíticas. Hasta ahora, una limitación de la recolección de aerosoles en filtros y análisis por LIBS, era la pérdida de información de las partículas individuales [142]. Esta limitación ha sido solventada con el desarrollo del nuevo protocolo para el análisis de filtros por medio de LIBS presentado en el capítulo IV.

Las investigaciones utilizando LIBS para el análisis de aerosoles son optimistas en cuanto al uso de esta técnica en el monitoreo ambiental. Sin embargo, hoy en día, el uso exclusivo del LIBS para el análisis de éstos no está planteado debido a la existencia de limitaciones que deben ser mejoradas. Entre estas limitaciones destaca la ausencia de un método automático para el análisis cuantitativo de los aerosoles [136]. De esta forma, en esta tesis, y con el objetivo de mejorar las deficiencias de la técnica LIBS en el análisis de aerosoles, la caracterización de éstos ha sido complementada por las diferentes técnicas analíticas (ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS), accesibles gracias a las colaboraciones resultantes del proyecto al que esta tesis doctoral está adscrita.

## **2.2 Análisis mediante LIBS**

### **2.2.1 Imágenes por medio de LIBS.**

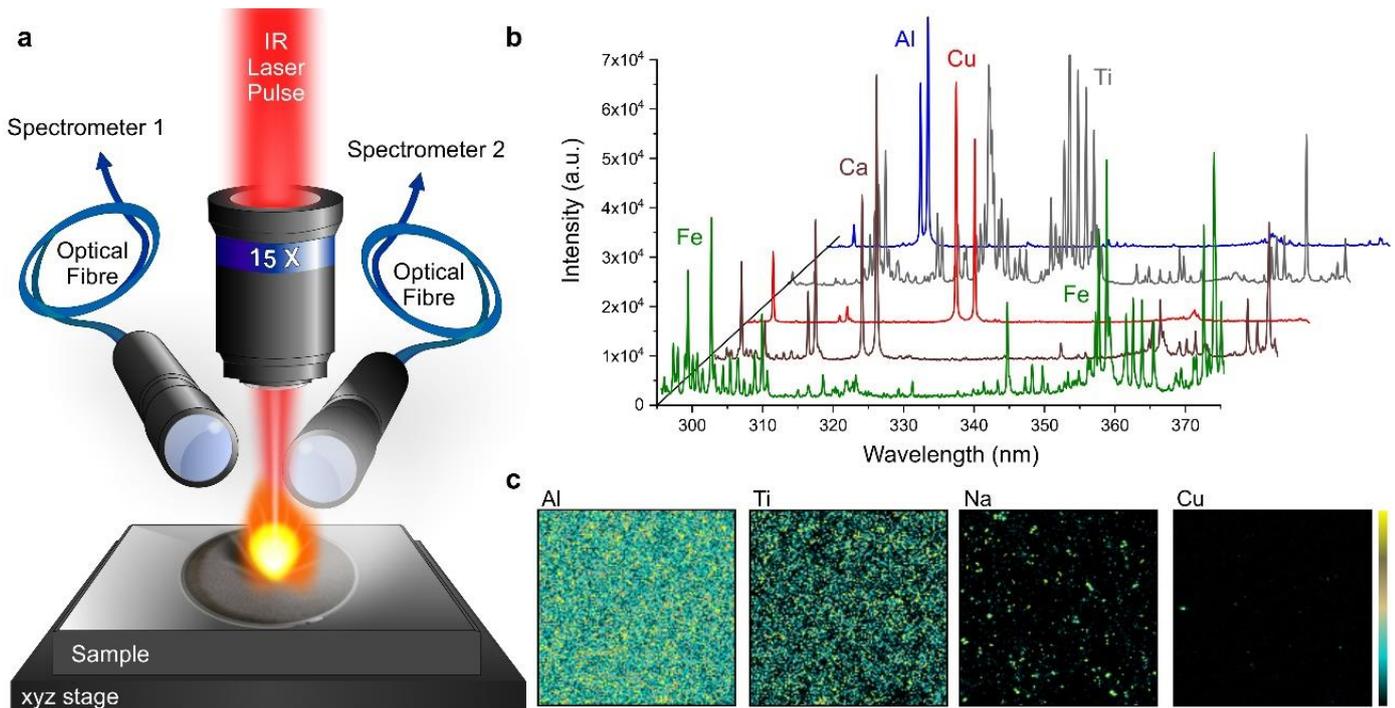
El análisis elemental por medio de imágenes está considerado como una de las aplicaciones más prometedoras del LIBS. El uso de esta técnica, conocido en inglés como *LIBS imaging*, permite la realización de imágenes elementales con el objetivo de analizar la distribución espacial de los elementos presentes en la muestra objeto de estudio. De esta forma, en diferentes posiciones previamente definidas de la superficie de la muestra, el plasma es generado y su señal matemáticamente tratada, obteniéndose mapas de la distribución elemental. Los mapas elementales se generan a través de la extracción, en cada espectro almacenado, de las intensidades de las líneas asociadas a los elementos de interés [148].

Los primeros mapas elementales por medio de LIBS datan de la década de los 90 [149-151]. En los años posteriores, la técnica experimentó un enorme progreso técnico en

múltiples campos, especialmente a partir del 2010 con el desarrollo de nuevos espectrómetros [152-154]. En 2013 y por primera vez, es el equipo del profesor Vincent Motto-Ros quien obtiene imágenes elementales de tejido biológico, concretamente en el estudio del riñón de un ratón [111]. Actualmente, en configuración micro-LIBS, las imágenes elementales ofrecen resoluciones espaciales y sensibilidad del orden de  $\mu\text{m}$  y ppm, respectivamente. El análisis elemental es capaz de producirse a gran velocidad (KHz) sobre superficies que van desde  $\text{mm}^2$  hasta  $\text{cm}^2$ . Como ejemplo, a una velocidad de escaneo de 100 Hz, la técnica es capaz de obtener 3 millones de espectros (píxeles) en 8 horas [153]. En resumen, el micro-LIBS permite realizar en atmósfera ambiente, un análisis rápido, multielemental, con gran sensibilidad y resolución espacial en una gran variedad de muestras, incluidos los filtros de PM, como se demuestra en el capítulo IV.

### ***Generación de imágenes***

Como se indicaba anteriormente, el fundamento del *LIBS imaging* consiste en la formación del plasma en diferentes puntos de la superficie de la muestra siguiendo una secuencia establecida. Este plasma, generado en los diferentes puntos, es recolectado en forma de espectros individuales, para posteriormente ser procesados. El procesado implica la extracción de las señales más relevantes de cada espectro, para la construcción de mapas de distribución de elementos. Cada disparo del láser corresponde a un único punto (píxel) y genera un único espectro de emisión. De esta forma, cada píxel contiene información relevante de la composición elemental de la muestra en ese punto exacto. Normalmente, y así se ha realizado en esta tesis doctoral, la muestra se localiza en una plataforma motorizada que permite el movimiento en XY siguiendo una secuencia establecida. La posición del láser es fija con el pulso sincronizado con la velocidad de la plataforma. La resolución espacial viene dada por la distancia entre dos disparos consecutivos. La Fig. 2.3 muestra la metodología empleada para la obtención de mapas de distribución de elementos mediante LIBS [148].



**Figura 2.3:** Procedimiento para la obtención de imágenes elementales mediante espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS). (A) Diferentes partes de las que consta el instrumento LIBS: objetivo del microscopio utilizado para enfocar el pulso láser, plataforma motorizada que aguanta y mueve la muestra de filtro de PM, y el sistema de recolección de la luz del plasma conectado a un espectrómetro a través de una fibra óptica. (B) Ejemplos de espectros de emisión en el rango espectral entre 295 y 375 nm correspondientes a un único pulso láser, es decir a un único píxel. (C) Imágenes que corresponden a la distribución y abundancia relativa de Al, Ti, Na y Cu en la muestra de filtro, empleando una escala de color falsa para una secuencia determinada (48132 píxeles) a una resolución de  $40\ \mu\text{m}$ .

### Procesado de los datos

Dado que cada espectro asociado a cada píxel contiene información relevante de la composición elemental de la muestra, en la gran mayoría de ocasiones se obtienen millones de espectros a procesar. De este modo, una de las tareas más laboriosas es el tratamiento de los datos obtenidos. Para ello, se debe proceder primero a la identificación de las líneas de interés de los espectros, para la posterior extracción de las señales de cada una de ellas en cada punto de la secuencia [154, 155]. Tanto el procesado de los datos, como el movimiento automático de la muestra siguiendo una secuencia determinada, se realizan mediante el empleo del software LabVIEW. El procesado de datos está ampliamente detallado en el capítulo III, que se corresponde con la metodología de trabajo empleada en esta tesis doctoral.

### *Optimización de parámetros*

La técnica LIBS no ofrece un proceso estandarizado de análisis [156], por lo que para un aprovechamiento máximo es necesario que diferentes parámetros o factores sean optimizados [157]. Estos parámetros van a estar involucrados en el proceso de ablación del láser, es decir, en definitiva, en las características del plasma. Asimismo, los efectos sobre la señal de los distintos parámetros van a depender unos de otros.

De manera general, se establecen dos criterios de rendimiento principales de la técnica LIBS: la sensibilidad y la resolución espacial. La sensibilidad está condicionada por la ablación, así como por la cantidad de material ablacionado y la excitación del pulso láser. En cuanto a la segunda, y como se ha mencionado anteriormente, ésta es la distancia entre dos disparos consecutivos [97, 158]. Para asegurar la repetitividad, no debe existir solapamiento entre los cráteres generados por el pulso láser en la superficie de la muestra. Además, cabe añadir que la superficie debe estar limpia y sin impurezas externas a la muestra, como se detalla más adelante. En lo relativo a la obtención de imágenes por medio de LIBS, como criterios de rendimiento junto a la sensibilidad y la resolución espacial ya mencionados, se añaden dos más: la velocidad y la estabilidad de la señal [97]. Esta última consiste en la uniformidad de la ablación. De este modo, dependiendo fundamentalmente del objetivo de nuestro estudio, así como del tipo de muestra; la optimización del análisis LIBS comprenderá estudiar el equilibrio entre los cuatro criterios mencionados: la sensibilidad, la resolución del análisis, la velocidad y la estabilidad de la señal.

Los criterios anteriores vienen definidos por parámetros experimentales que están involucrados en la formación del plasma [159], afectando todos ellos al rendimiento de la técnica LIBS. Algunos de los principales parámetros experimentales incluyen las características del propio láser (longitud de onda, el ancho de pulso y la energía) [160, 161], el espectrómetro (ancho y resolución espectral), el detector (ganancia, retardo, etc.) [156], y diferentes parámetros de adquisición (enfoque del láser, número de disparos acumulados, etc.) [157, 162]. Además de los anteriores, existen otros parámetros del entorno de análisis igual de importantes, como son la presión ambiental [100], el flujo laminar de Ar, He o ambos; así como la composición/preparación de la muestra.

Con respecto a la composición y preparación de la muestra, la primera es el factor más importante en la formación del plasma. Esto es debido a que la pluma de éste se ve

alterada dependiendo de los elementos presentes en ella. La segunda resulta también esencial, dado que el LIBS es un método de análisis de la superficie de la muestra [82]. De manera general, para llevar a cabo una correcta preparación de la muestra, ya sea en *LIBS imaging* o LIBS tradicional, es importante que la superficie esté acondicionada. Esto conlleva que la superficie sea lo más plana posible. Para ello, si fuese necesario, se deben eliminar las impurezas de la superficie de la muestra. Estas impurezas podrían llegar a alterar la absorción del láser en dicha muestra y, en consecuencia, perturbar el análisis LIBS. Una superficie plana permite controlar perfectamente la ablación láser y evita fluctuaciones en la formación del plasma [97]. La trascendencia de la metodología empleada para la preparación de la muestra, junto con la optimización de distintos parámetros, queda reflejada en el protocolo desarrollado en el capítulo IV.

Con base en lo anterior, uno de los puntos fundamentales para la realización satisfactoria de un análisis LIBS es la selección apropiada de los parámetros instrumentales. El otro punto crucial es la selección correcta de las líneas de emisión. Estas líneas de emisión seleccionadas no deben poseer los fenómenos explicados anteriormente (el ensanchamiento de las líneas de emisión, la autoabsorción, la saturación y las interferencias espectrales).

### **2.2.2 Análisis cualitativo y cuantitativo**

Gracias al estudio espectroscópico de la emisión de luz de los elementos excitados que componen el plasma generado en la muestra, la técnica LIBS puede ser empleada tanto en análisis cualitativos como cuantitativos. Los análisis cualitativos consisten en la identificación de la presencia de uno o varios elementos dados en la muestra, mientras que los análisis cuantitativos consisten en el estudio de la abundancia de uno o varios elementos en la muestra.

#### ***Análisis cualitativo***

El método más habitual para la identificación cualitativa de los elementos que conforman la muestra es el uso de las bases de datos proporcionadas por el *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [163]. En esta base de datos, por medio del uso de las longitudes de onda de las líneas de emisión obtenidas en los espectros, se puede proceder a la correcta identificación elemental de las señales. Estas bases de datos también proporcionan información adicional sobre las líneas de emisión de los espectros atómicos, como son el estado de ionización y la intensidad relativa, entre otros.

En la mayoría de las ocasiones, si la muestra contiene un elemento de interés, los espectros asociados a dicha muestra contendrán no sólo una, sino varias de las líneas de emisión correspondientes a ese elemento en diferentes regiones del espectro. Sin embargo, cabe destacar que, dependiendo de las características del sistema experimental, en particular su sensibilidad y resolución, el límite de detección y las líneas de emisión detectadas entre diferentes sistemas LIBS pueden variar. De esta forma, la ausencia de líneas de emisión de elementos de interés no conlleva con total seguridad la inexistencia de éstos en la muestra estudiada. En un primer caso, el elemento de interés puede estar en concentraciones inferiores al límite de detección (LOD) del instrumento LIBS. De esta forma, dicho equipo LIBS no sería capaz de detectar el elemento en cuestión. En un segundo caso, podrían existir interferencias espectrales del elemento, provocando confusiones en su detección [93].

A la hora de identificar de la forma más correcta las líneas de emisión asociadas a la presencia de determinados elementos, existen puntos importantes a considerar [82]. El conocimiento de la composición de la muestra es uno de ellos, ya que éste ayudará a la interpretación del espectro obtenido. El siguiente es el uso de las intensidades relativas. Las intensidades relativas se pueden obtener de las bases de datos previamente mencionadas, pudiendo ayudar a la identificación correcta de las líneas más características de cada elemento. Otro punto por destacar son los estados de ionización de los elementos. De manera general, en LIBS las líneas de emisión obtenidas corresponderán principalmente a especies neutras y/o en su primera ionización. A pesar de esto, en ocasiones es posible encontrar líneas de emisión correspondientes a especies con estados de ionización mayores a uno [95]. Finalmente, las condiciones experimentales también deben ser tenidas en cuenta. Algunas condiciones experimentales, como pueden ser la presión atmosférica o el flujo laminar empleado, pueden determinar las especies observadas en los espectros.

Por último, para la clasificación y discriminación de diferentes muestras, así como para maximizar la obtención de información cualitativa y relevante de los espectros asociados a dichas muestras, es habitual el uso de modelos quimiométricos. Estos modelos se basan en la aplicación de métodos matemáticos y estadísticos sobre una gran cantidad de datos espectrales con el propósito de afrontar dificultades surgidas en diferentes campos. Mediante el procesado de señales, los modelos quimiométricos permiten, entre otros, el reconocimiento de patrones usando redes neuronales, la reducción de variables y la

optimización de la información obtenida en las muestras [116, 154, 164-166]. Dentro de los métodos quimiométricos, destaca el análisis de componentes principales (PCA) empleado tanto en el capítulo V como en el capítulo VI.

El PCA es un método muy versátil que pertenece a la familia de técnicas conocidas como “*no supervisadas*”. Este método es capaz de proporcionar una visión sencilla de la relación de datos multivariante. El PCA permite, entre otros, obtener las relaciones entre muestras, así como detectar y cuantificar patrones [167].

### ***Análisis cuantitativo***

La mayor parte de las técnicas analíticas, incluido el LIBS, coinciden en uno de sus objetivos fundamentales. Este objetivo compartido es poder ofrecer un análisis cuantitativo de calidad, preciso y exacto de la concentración de las especies que conforman la muestra, la masa absoluta de las especies o la concentración de éstas en la superficie [82]. Los estudios que demuestran los potenciales de la técnica LIBS para el análisis cuantitativo de elementos en diferentes campos, son ya numerosos [6, 168-171]. Sin embargo, y a pesar de sus múltiples ventajas ya mencionadas, de manera general el LIBS aún no se utiliza para el desarrollo de análisis rutinarios cuantitativos en laboratorios. Esto es debido principalmente a que la robustez, reproducibilidad y precisión de la técnica dependen de factores tanto instrumentales, como experimentales. Junto a estos factores, cabe añadir el papel fundamental del análisis de los datos en el proceso de realización del análisis LIBS cuantitativo [156].

Con relación a este último, destaca el popular efecto matriz [82, 172, 173]. Este efecto, común en muchas técnicas analíticas, se evidencia cuando la intensidad de la señal de un elemento no es proporcional a su concentración, alterando las propiedades del plasma.

Para lograr un análisis cuantitativo exitoso por medio de LIBS deben coexistir dos características [82]: La primera consiste en que la composición del plasma debe ser homogénea, de tal forma que la ablación de éste sea estequiométrica. Es decir, la composición del plasma es la misma que la composición de la muestra, manteniendo proporciones similares. Y la segunda hace referencia a las condiciones en las que se encuentra el plasma. Éste debe encontrarse bajo equilibrio termodinámico local (LTE) y, además, ser ópticamente fino. Para lograr un plasma ópticamente fino es necesario que no presente un fenómeno de saturación denominado autoabsorción [104, 174]. Este fenómeno, ya explicado anteriormente, se caracteriza por la reabsorción de fotones emitidos en el núcleo del plasma por átomos de la periferia. Normalmente ocurre en

concentraciones altas de elementos y cuando están involucrados estados bajos de energía [90].

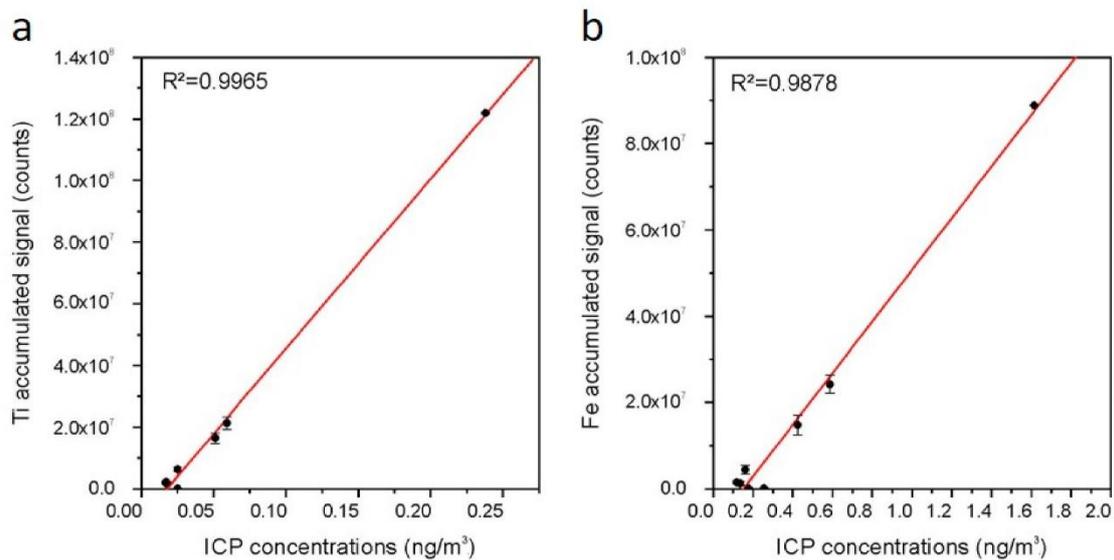
Con base en las características anteriores, en la selección de líneas espectrales para el análisis cuantitativo, se aconseja no utilizar líneas espectrales que involucren el estado fundamental, ni que posean intensidades altas. Finalmente, tampoco es aconsejable que las líneas espectrales seleccionadas tengan coeficientes de emisión espontánea menores de  $2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  [175].

Por otro lado y como se apunta anteriormente, el procesado de los datos resulta de gran importancia para obtener resultados cuantitativos precisos [156]. Sin embargo, existen diferentes estrategias para realizar un análisis cuantitativo, entre las que destacan principalmente dos. La primera estrategia, comúnmente empleada en diferentes técnicas analíticas, consiste en utilizar modelos de calibración. De este modo, se realizan tanto análisis de un conjunto de patrones de concentración conocida, como análisis de la misma muestra por diferentes técnicas analíticas, para posteriormente representar en ambas la señal de la línea de emisión frente a la concentración. La segunda de las estrategias no necesita una calibración previa y es conocida como “*Calibration Free LIBS*” (CF-LIBS). El CF-LIBS es una calibración basada en parámetros físicos del plasma [88, 176].

#### - **Modelos de calibración**

De manera general, el análisis cuantitativo comienza con una curva de calibrado, como se apunta más adelante. De esta forma, se determina la respuesta de un sistema a una determinada concentración o masa dada de un analito de interés [82]. Mediante el análisis de muestras de concentración conocida (patrones) es posible establecer curvas de calibrado que permiten cuantificar el elemento de interés por medio de LIBS. Este método es conocido como calibración por estándar interno, siendo uno de los métodos de calibrado más empleados, no sólo en LIBS, sino también en otras técnicas analíticas, como por ejemplo el LA-ICP-MS [177, 178]. Para su implementación es necesario realizar el análisis LIBS tanto de las muestras patrón, como de la muestra de interés, en las mismas condiciones. Una vez realizado el análisis se podrán establecer las curvas de calibrado. Éstas contendrán la señal LIBS frente a las diferentes concentraciones del elemento conocido. El desarrollo de esta metodología permite minimizar el efecto matriz en el plasma, así como la influencia de parámetros instrumentales.

En el caso de no poseer muestras de concentración conocida, es posible seguir otro método diferente al anterior para establecer curvas de calibrado, metodología que se aplica a los filtros en el capítulo IV. Dado que el análisis LIBS no es destructivo con las muestras, es posible repetir el análisis por técnicas analíticas diferentes, como es el ICP. De este modo, se consiguen curvas de calibrado LIBS-ICP que permiten cuantificar el elemento de interés. Estas curvas se establecen trazando la señal LIBS acumulada en función de la concentración ICP obtenida en cada muestra seleccionada, tal como se establece en la Fig. 2.4. El resultado final es un modelo de regresión lineal descrito por una ecuación del tipo  $y = ax + b$ , donde el coeficiente de determinación  $R^2$  es usado para estimar la calidad del modelo empleado junto con, en muchas ocasiones, el intervalo de confianza.



**Figura 2.4:** Curvas de calibración LIBS-ICP para el Ti (a) y el Fe (b).

Acorde a la IUPAC [179], el LOD expresado en concentración, es “*el valor más pequeño que puede ser detectado con certeza razonable para un procedimiento analítico dado*”. Gracias al modelo de regresión que se obtiene con las curvas de calibrado, es posible evaluar la sensibilidad del análisis LIBS, es decir el LOD [180, 181]. Para ello es necesario emplear la definición general del LOD [182], que se corresponde con la siguiente expresión:

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde  $\sigma$  representa la desviación estándar del ruido y  $S$ , la sensibilidad. En el estudio realizado con filtros en configuración de un solo disparo, recogido en el capítulo IV, el ruido de un disparo se evaluó en 250 cuentas. La sensibilidad se calculó a partir de la pendiente obtenida, junto con las superficies analizadas por ICP y LIBS.

- **Calibración libre (CF-LIBS)**

Con el objetivo de resolver los problemas generados por los métodos de calibración tradicionales (ausencia de estándares, efecto matriz, autoabsorción, etc.) y hacer más sencillo el estudio cuantitativo de los datos espectrales, en el año 1999 el grupo de Vincenzo Palleschi introduce el CF-LIBS [88] en la ciudad de Pisa (Italia).

El CF-LIBS se fundamenta en el estudio de los parámetros físicos del plasma, como son la temperatura y la densidad electrónica, para lograr cuantificar los elementos presentes en la muestra. Para ello, el plasma tiene que satisfacer las condiciones previamente descritas: ablación estequiométrica, condiciones de LTE y ser ópticamente fino [82]. De este modo, una vez se maneja el método y se han obtenido la densidad electrónica y la temperatura del plasma, el CF-LIBS permite obtener la concentración de un elemento dado [183, 184]. La densidad electrónica se puede obtener mediante el procedimiento de ensanchamiento Stark, utilizando comúnmente la línea del átomo de hidrógeno a 656.28 nm. Por otro lado, la temperatura del plasma se puede determinar mediante la ecuación de Saha-Boltzmann [184].

## 2.3 Análisis mediante ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS

### 2.3.1 ICP-OES y ICP-MS

La espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de emisión óptica (ICP-OES) es una técnica analítica comúnmente empleada en numerosos campos, incluida la caracterización de aerosoles. La técnica se emplea para determinar la composición multielemental de una solución líquida donde se encuentra la muestra, previamente digerida, permitiendo el análisis cuantitativo (ppb) de la mayoría de los elementos que consta la tabla periódica, a excepción de H, C, O, N, F, gases nobles y elementos poco comunes. El proceso de digestión está detallado en el capítulo III, que se corresponde con la metodología de trabajo empleada en esta tesis doctoral. Posterior a la digestión, la solución se aspira a través de un nebulizador que la transforma en un aerosol. El aerosol es inyectado en un plasma de argón ionizado a alta temperatura, donde es vaporizado, atomizado e ionizado. Finalmente, las emisiones de los átomos excitados se analizan mediante espectroscopía óptica, consiguiendo espectros de emisión de los elementos. En el caso de que los elementos de la muestra se encuentren en concentraciones muy bajas ( $\text{ng/m}^3$  o ppt), se utiliza la espectrometría de plasma de acoplamiento inductivo con detección mediante espectrometría de masas (ICP-MS). El ICP-MS es también una técnica ampliamente utilizada [185] y más sensible que el ICP-OES. En el ICP-MS, los átomos son ionizados y separados del plasma según su relación carga/masa. Tanto la separación como la detección de los iones se realiza mediante un espectrómetro de masas [186].

Entre las principales limitaciones de las técnicas anteriores, destacan la destrucción parcial de la muestra, la necesidad de una preparación previa de la muestra, y el tiempo empleado en el análisis. Además, las interferencias espectrales y el efecto matriz han de ser tenidas en cuenta. Este último puede ser compensado mediante el uso de estándares internos [186].

En los análisis ICP-OES e ICP-MS del capítulo IV se emplearon equipos de la marca Agilent. El equipo ICP-OES es el modelo 5110, y el ICP-MS el modelo 7900. En los análisis ICP-OES e ICP-MS del capítulo V y VI, se emplearon equipos de la marca Thermo Fisher Scientific. El modelo iCap 6500 Radial para los análisis ICP-OES, y el X-Series II para los análisis mediante ICP-MS.

### **2.3.2 Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica analítica no destructiva, rápida y que no requiere de preparación de la muestra. La técnica está basada en el análisis de la dispersión inelástica de la luz cuando la muestra es incidida por un haz de luz monocromática (fuente láser). De este modo, la pequeña parte de la luz que es dispersada de forma inelástica proporciona información, en forma de espectro, correspondiente a las vibraciones moleculares, que son características de la muestra estudiada [187]. El Raman permite, junto con muchos otros campos de aplicación, el estudio de los aerosoles en filtros [67, 188], aportando información relativa a la composición química de éstos junto a su estructura molecular. Así, la información que se obtiene del análisis Raman no sólo es complementaria a las demás técnicas descritas anteriormente, sino que proporciona información esencial en cuanto al estudio de las posibles fuentes de los aerosoles.

El instrumento micro-Raman empleado para el análisis por espectroscopía Raman de los filtros antárticos del capítulo VII corresponde al modelo Renishaw acoplado a un microscopio de la marca Leica con objetivos 20 y 50x.

### **2.3.3 SEM-EDS**

La microscopía electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS) es una técnica analítica no destructiva, rápida y sin apenas preparación de la muestra. La técnica permite obtener imágenes microscópicas de la muestra con gran resolución espacial, además de proporcionar información analítica de diferentes zonas de ésta. El SEM-EDS consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre diferentes puntos de la muestra, de tal forma que los rayos X generados, característicos de cada elemento y procedentes de cada punto, son recogidos por un detector EDS acoplado al microscopio. Este detector proporciona información cualitativa y cuantitativa de los elementos que forman la muestra. La preparación de la muestra consiste en un recubrimiento fino de oro o carbón para mejorar sus propiedades conductoras [189]. En el estudio de los aerosoles, la técnica SEM-EDS permite visualizar los aerosoles, además de completar y confirmar los análisis realizados por las técnicas anteriores, especialmente el Raman. Asimismo, el SEM-EDS permite estudiar la morfología del material particulado depositado en los filtros. De esta forma, la combinación de Raman y SEM-EDS que se desarrolla en el capítulo VII, permite unir la información molecular y estructural del Raman con la información morfológica y elemental del SEM-EDS [70].

En los análisis SEM-EDS del capítulo VII fue empleado un microscopio modelo HitachiS-3000 N. Acoplado al microscopio, un detector de energía de rayos X modelo Oxford Instruments INCAx-sight fue utilizado. En el capítulo III referente a la metodología, puede encontrarse información adicional de la instrumentación utilizada, así como del funcionamiento de las técnicas analíticas empleadas.



Segunda parte: Experimental  
(capítulo III)





## Capítulo III: Experimental



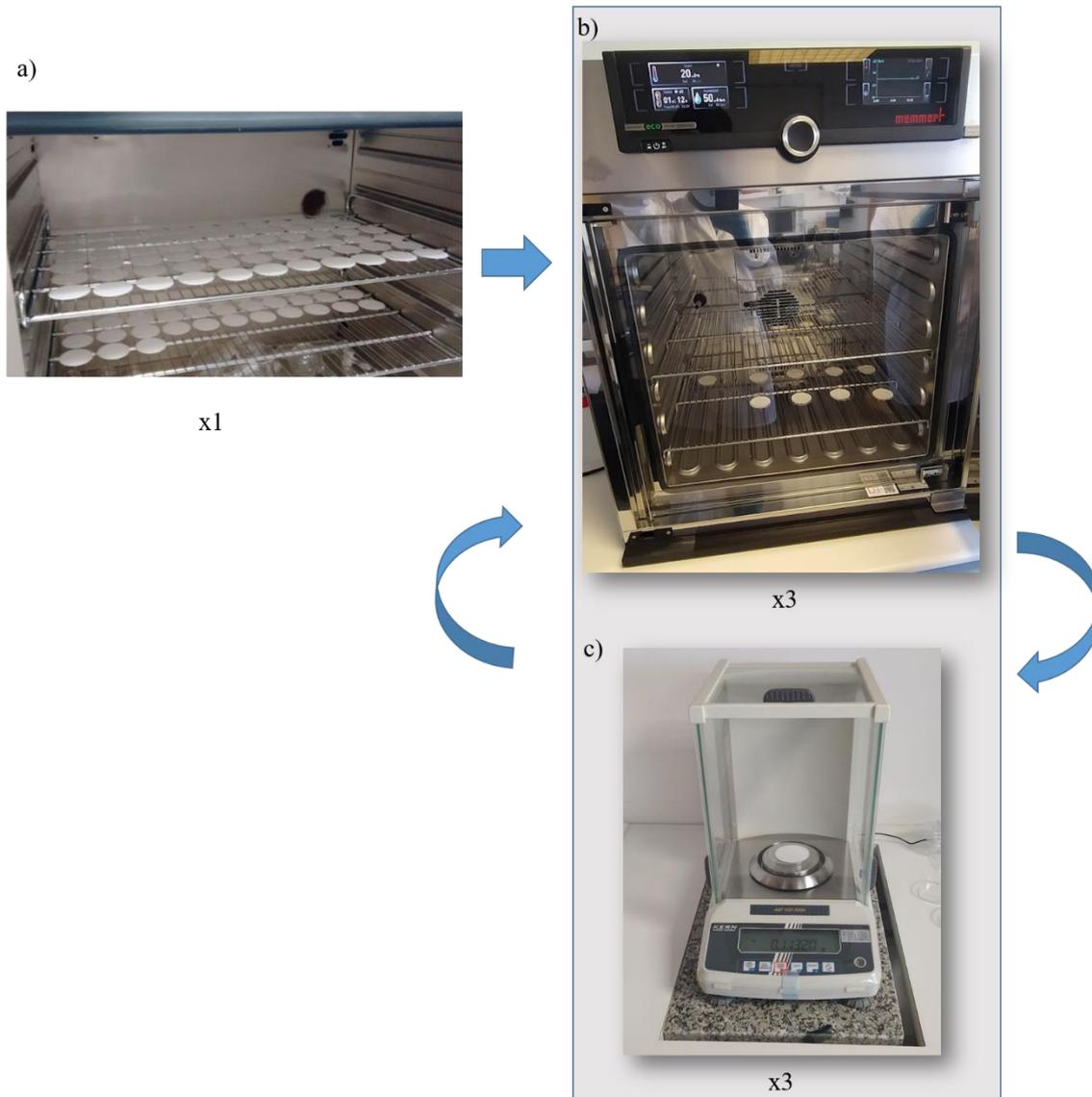
La finalidad de este capítulo es detallar en profundidad el procedimiento empleado en la preparación y pesada de los filtros, el muestreo de aerosoles, así como la instrumentación analítica empleada. La metodología específica de cada trabajo individual que consta esta tesis doctoral, se encuentra a su vez detallada en cada capítulo. Cabe destacar que, tanto en el acondicionamiento y pesada de los filtros, como en el empleo de los equipos captadores utilizados en el muestreo, se ha seguido la Norma Europea vigente: “Aire ambiente. Método de medición gravimétrico normalizado para la determinación de la concentración másica  $PM_{10}$  o  $PM_{2,5}$  de la materia particulada en suspensión” (EN 12341) [190].

### 3.1 Preparación de los filtros previo al muestreo

Los filtros empleados para el muestreo de aerosoles son filtros de fibra de cuarzo, modelo Tissuquartz de la marca Pallflex, con una capacidad de retención de aerosoles del 99.9 %. Dependiendo del tipo de captador utilizado, de bajo o alto volumen, se emplearon filtros de 47 o de 150 mm de diámetro, respectivamente.

Previamente a la toma de la muestra, los filtros fueron acondicionados y pesados, tal como se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.1. En primer lugar, con el fin de estabilizar su peso y eliminar los compuestos orgánicos que pueden estar presentes en el filtro, todos los filtros fueron térmicamente tratados en una estufa a 200 °C durante 24 horas (Fig. 3.1a). En segundo lugar, tras el paso por la estufa, los filtros fueron almacenados en una cámara de clima constante (Memmert HPP260), bajo condiciones de humedad (50%) y temperatura (20 °C) fijas durante 24 horas (Fig. 3.1b). En tercer lugar, cada filtro fue pesado en una microbalanza analítica de precisión (Kern ABT 100-5NM) sobre una mesa antivibratoria (Fig. 3.1c), donde se apuntó el valor de la pesada después de su estabilización. Posteriormente, los filtros se volvieron a almacenar en la cámara climática, bajo las condiciones establecidas, durante 24 horas adicionales incluyendo la repetición de la pesada transcurridas las horas. Después de la segunda pesada, los filtros fueron almacenados otras 24 horas en la cámara climática realizando una última tercera pesada. Finalmente, los filtros de 150 mm fueron etiquetados y almacenados en papel de aluminio dentro de bolsas zip, mientras que los filtros de 47 mm fueron etiquetados y almacenados en placas Petri de 50 mm de diámetro selladas con cinta Parafilm<sup>®</sup>. Con los valores de las tres pesadas de cada filtro, se obtuvo la media seleccionando aquellos dos valores más similares.

Merece una mención especial el procedimiento empleado para evitar la contaminación externa de los filtros, así todos los filtros fueron manipulados con guantes de nitrilo, bata de laboratorio y utensilios previamente limpiados. Además, para evaluar la posible contaminación de los filtros durante su manipulación, transporte y/o almacenaje, 10 filtros blancos para cada localización y por cada campaña antártica fueron recolectados. Estos filtros fueron tratados, pesados y almacenados de manera similar a los demás filtros, exceptuando su uso en los captadores.

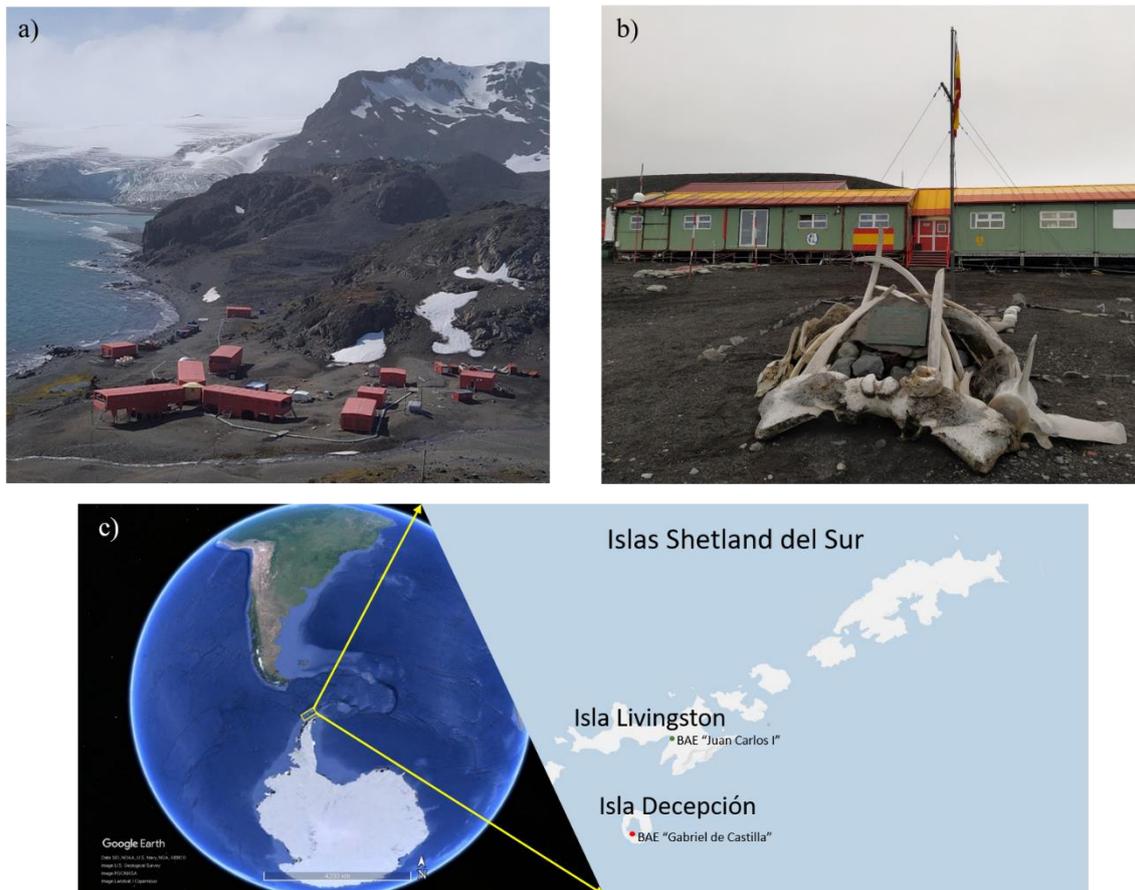


**Figura 3.1:** Representación esquemática del procedimiento de acondicionamiento y pesada de los filtros previo al muestreo. a) Acondicionamiento de filtros en estufa (200 °C durante 24 horas). b) Acondicionamiento de filtros en cámara climática (50% humedad, 20 °C durante 24 horas). c) Pesada de filtros en microbalanza.

## 3.2 Muestreo de aerosoles

### 3.2.1 Área de trabajo

Con el objetivo de dar apoyo científico en la Antártida, España dispone de dos bases de investigación polar, exclusivamente abiertas en el verano austral (diciembre a marzo) (Fig. 3.2). Dichas Bases Antárticas Españolas (BAE) reciben el nombre de “Juan Carlos I”, situada en la isla Livingston y gestionada por el Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) (Fig. 3.2a); y “Gabriel de Castilla”, situada en la isla Decepción y gestionada por el Ejército de Tierra (ET) (Fig. 3.2b). Ambas islas de origen volcánico forman parte del archipiélago de las Shetland del Sur y están situadas aproximadamente a 120 km al norte de la península antártica (Fig. 3.2c). El muestreo de aerosoles desarrollado en esta tesis tuvo lugar durante dos campañas antárticas consecutivas (2019/20 y 2020/21) en ambas islas. Las localizaciones de análisis eran accesibles a pie desde las distintas bases, pero a su vez alejadas de éstas para evitar, en lo posible, fuentes locales de aerosoles. Específicamente, la campaña 2019/20 transcurrió desde el 21 de diciembre de 2019 hasta el 11 de marzo de 2020, mientras que la campaña 2020/21, fue de menor duración debido a la pandemia causada por el COVID-19, y transcurrió desde el 1 de febrero de 2021 hasta el 6 de marzo de 2021. Además, cabe destacar que gracias a la ayuda de la Unidad de Tecnología Marina (UTM), el Ejército de Tierra (ET) y el Centro Universitario de la Defensa (CUD), se disponían de muestras de aerosoles antárticos de campañas polares previas (2016/17 y 2018/19) recolectadas en isla Decepción. Gracias a la disposición de estas muestras fue posible realizar un análisis paralelo de filtros de PM de diferentes campañas antárticas.



**Figura 3.2.** a) BAE “Juan Carlos I” (Isla Livingston). b) BAE “Gabriel de Castilla” (Isla Decepción). c) Localización geográfica del área de estudio en la Antártida, así como localización exacta de las distintas BAEs “Juan Carlos I” y “Gabriel de Castilla” representadas con un círculo verde y rojo, respectivamente. La figura c ha sido obtenida de Google Earth Pro.

### 3.2.2 Recolección de aerosoles

Antes del comienzo del muestreo de aerosoles en la Antártida, se estudiaron los lugares óptimos para la localización de los instrumentos de captación de aire. Los lugares seleccionados en cada una de las islas debían reunir tres requisitos:

1. Lejanía de potenciales fuentes de emisión: La captación de aire no debía estar cercana a fuentes de emisión, ya fueran bases de investigación o vehículos.
2. Accesibilidad logística: Debido al peso considerable del captador de alto volumen con ubicación en la isla Livingston, la localización debía ser accesible con moto de nieve para su traslado e instalación. Con respecto al captador de bajo volumen de la isla Decepción, éste era más ligero por lo que su peso no condicionaba su localización.

3. Accesibilidad a pie desde las BAEs correspondientes: Se estableció que las distancias a pie debían de ser inferiores a la hora de duración. La razón principal residía en que el traslado al lugar de muestreo, para la comprobación del correcto funcionamiento de los equipos, así como para la recogida de los filtros de aerosoles, se debía realizar diariamente. A esto cabe añadir las condiciones ambientales rápidamente cambiantes, características de las regiones polares.

Finalmente, siguiendo estas tres condiciones, así como los protocolos establecidos por el Comité Polar Español (CPE) junto con las sugerencias de los técnicos de montaña de las BAEs (UTM y ET), los lugares seleccionados para la instalación de los captadores fueron los siguientes: el Monte Sofía, situado a 275 m de altitud en la isla Livingston, y el Vértice Baliza, situado a 60 m de altitud en la isla Decepción. Hay que mencionar que, debido a las dificultades técnicas y logísticas de la campaña 2020/21, el captador de alto volumen en la isla Livingston se ubicó en una localización alternativa a la original, próxima al Monte Sofía.

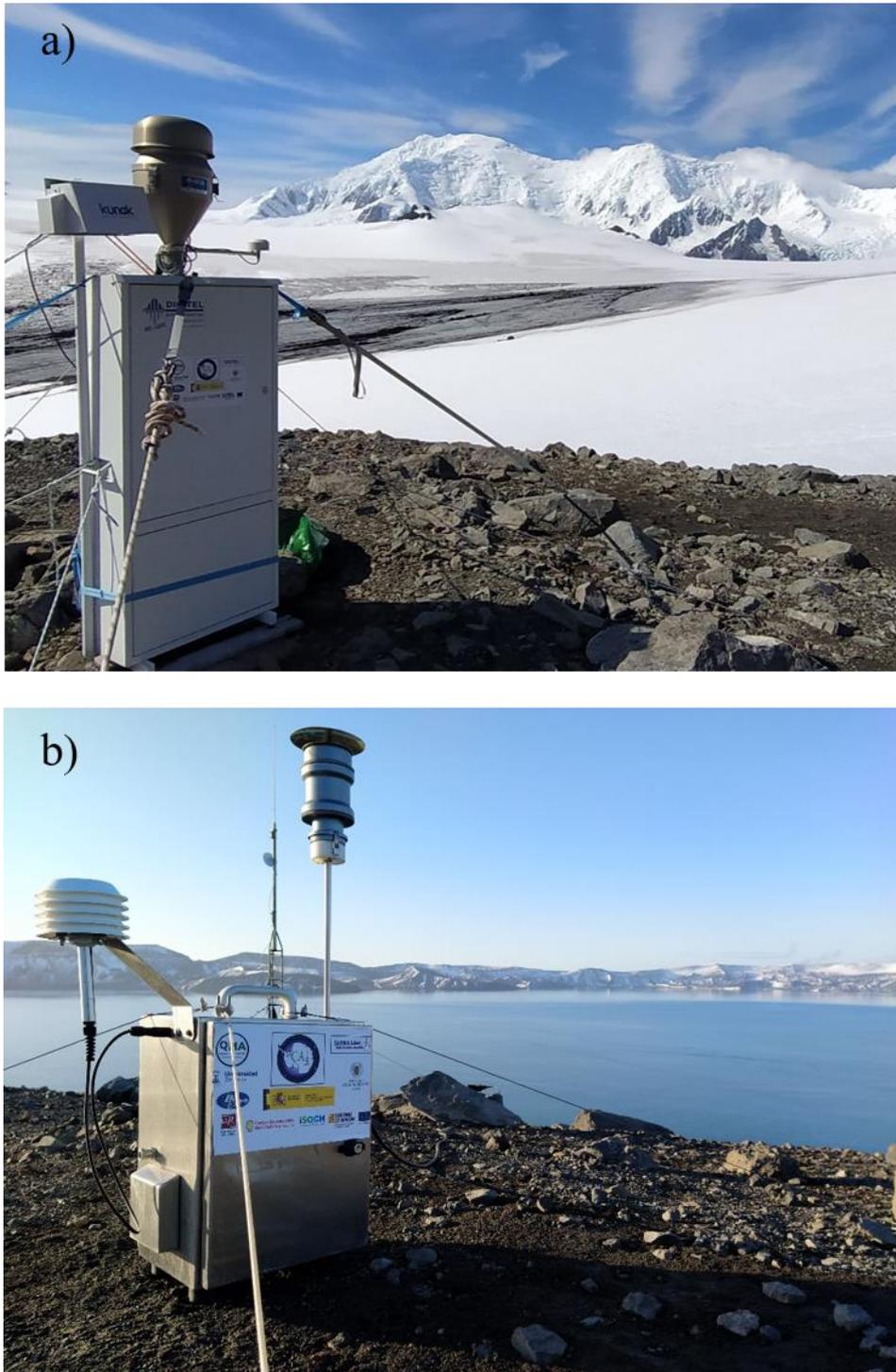
Como ya se ha comentado brevemente, la recolección de aerosoles en territorio antártico se realizó mediante el uso de instrumentos de captación de aire, uno de alto y otro de bajo volumen (Fig. 3.3). Ambos captadores constan de un cabezal PM10, el cual permite la entrada de aire cargado de material particulado por medio de una bomba de vacío. El aire, con un caudal establecido, pasa a través del cabezal y mediante unas toberas, es conducido e impactado en una superficie previamente cubierta con vaselina. De esta forma, las partículas más grandes quedan adheridas a la superficie lubricada, y el aire, junto con el material particulado menor de 10 micras, pasa a través de los filtros donde los aerosoles quedan retenidos. Para facilitar su manejo, los filtros se encuentran montados en porta-filtros.

De manera general, en la isla Livingston durante las campañas 2019/20 y 2020/21, las muestras de aerosoles fueron recogidas por medio de un captador de alto volumen automático (Digitel DHA-80) a un caudal de 30.3 m<sup>3</sup>/h, instalado en el Monte Sofía (campaña 2019/20) o cercano a éste (campaña 2020/21) (Fig. 3.3a). A pesar de que la normativa europea establece un periodo de muestreo de 24 horas, dada la baja masa de material particulado obtenida durante este periodo de tiempo, cada muestra de aerosoles fue recogida durante 72 horas en filtros de 150 mm de diámetro.

En la isla Decepción, durante las campañas 2019/20 y 2020/21, las muestras de aerosoles fueron recogidas por medio de un captador de bajo volumen manual (Derenda LVS 3.1)

a un caudal de 2.3 m<sup>3</sup>/h, instalado en el Vértice Baliza (Fig. 3.3b). Cada muestra de aerosoles fue recogida durante 24 horas en filtros de 47 mm de diámetro. Asimismo, en la campaña 2016/17 y 2018/19 los aerosoles fueron también depositados durante 24 horas en filtros de 47 mm de diámetro (Munktell) por medio de este captador. Cabe destacar que tanto el captador de bajo como el de alto volumen están equipados con un sensor de temperatura y humedad.

Una vez terminado el muestreo, y ya en el laboratorio de las BAEs, los filtros fueron extraídos de sus correspondientes porta-filtros y correctamente almacenados (papel de aluminio dentro de bolsas zip para los filtros de 150 mm, y placas Petri de 50 mm de diámetro selladas con cinta Parafilm<sup>®</sup> para los filtros de 47 mm). A la vuelta de las campañas, tanto en España como en Francia, los filtros fueron pesados y analizados por las diferentes técnicas analíticas detalladas en profundidad más adelante (capítulos IV, V, VI y VII).



**Figura 3.3.** a) Captador de alto volumen instalado en el Monte Sofía (isla Livingston). b) Captador de bajo volumen instalado en el “Vértice Baliza” (isla Decepción).

### **3.3 Determinación gravimétrica de la masa de material particulado en los filtros**

Con el objetivo de cuantificar la cantidad de partículas presente en cada filtro, se llevó a cabo el análisis gravimétrico. Para ello, después del muestreo en la Antártida, los filtros se dispusieron en una cámara climática durante 24 horas bajo condiciones de humedad (50%) y temperatura (20 °C) estables. Posteriormente, éstos fueron pesados dos veces en la misma balanza usada previo a su uso, espaciando las pesadas durante 24 horas. La diferencia entre el peso del filtro sin uso y muestreado indica el peso del material particulado depositado en el filtro. Para calcular la concentración en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de cada filtro, se siguió la ecuación 3.1.

$$C = [(P_2 - P_1) / V] * 10^6 \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde C es la concentración de material particulado en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $P_1$  representa el peso del filtro sin usar en g,  $P_2$  es el peso del filtro muestreado en g, y V es el volumen de aire muestreado expresado en  $\text{m}^3$ .

### **3.4 Herramientas matemáticas para el estudio del transporte, dispersión y distribución de aerosoles**

#### **3.4.1 Análisis de masas de aire**

Para cada día de muestreo de la campaña antártica 2016/17, se obtuvieron diez días de retrotrayectorias con el modelo NOAA HYSPLIT4 para un destino final situado a 600 m sobre el nivel del mar. Esta altura fue seleccionada en base al punto más alto de isla Decepción (Monte Pond), que consta de 542 m. Los datos meteorológicos empleados del NCEP fueron GDAS (Global Data Assimilation System) 1 grado, en el capítulo V y VI; y GDAS 0.5 grados en el capítulo V. Los datos meteorológicos fueron seleccionados según su resolución y ajuste al área de estudio en la región antártica.

#### **3.4.2 Mapas de contorno polar**

Los mapas de contorno polar fueron elaborados con OriginPro 2017, 64-bit (OriginLab Corporation, Northampton, Massachusetts, EE. UU.) con el objetivo de estimar las fuentes locales de PM en isla Decepción. Para elaborar estos mapas se emplearon datos meteorológicos (velocidad y dirección del viento) junto a la concentración obtenida mediante análisis de filtros por ICP-OES de ciertos elementos mayoritarios. Los datos meteorológicos fueron obtenidos vía web y adquiridos por la estación meteorológica que dispone AEMET (Agencia Estatal de Meteorología) en las

cercanías de la BAE “Gabriel de Castilla”. La velocidad del viento está representada en el eje x, la dirección del viento en el eje y, y la concentración de los elementos presentes en los filtros en el eje z.

### 3.5 Instrumentación LIBS

Aun existiendo una amplia gama de configuraciones experimentales en LIBS (láseres, espectrómetros, detectores, etc.) [191], la simplicidad de esta técnica es destacable. Su simplicidad no sólo reside en su funcionamiento, como en el capítulo II se ha puesto de manifiesto, sino también en los instrumentos necesarios para su desarrollo. La instrumentación principal LIBS consta de lo siguiente: un láser, un sistema de recogida de la radiación y un sistema de detección.

#### 3.5.1 Láser

En la actualidad, existen una gran variedad de láseres disponibles, como son los láseres de diodo, CO<sub>2</sub>, KrF, Microchip, etc. [82]. Sin embargo, principalmente debido a su precio y gran rendimiento, los láseres comúnmente utilizados en LIBS son los láseres de estado sólido y pulsados de Nd:YAG. Este tipo de láser consta de un cristal de Nd:YAG, normalmente trabajando en su longitud de onda fundamental a 1064 nm, con duraciones del pulso del orden de nanosegundos (ns) y frecuencias en el rango de 10-100 Hz [97]. El láser de Nd:YAG ofrece la posibilidad adicional de trabajar con su segundo (532nm) y tercer armónico (355nm) [148, 192, 193].

Una vez el rayo láser es generado, el haz correspondiente es guiado mediante espejos y lentes, atravesando finalmente un diafragma, previo al impacto en la superficie de la muestra donde se crea el plasma [97]. Para el enfoque del haz láser sobre la superficie de la muestra, existen dos posibilidades de configuración. La configuración macro-LIBS, que es la convencional, y la micro-LIBS ( $\mu$ -LIBS). La más común es la primera, donde se utiliza una lente que hace que la energía del haz sobre la muestra sea alta (60-150 mJ) comparada con la segunda (<1 mJ), donde se utiliza el objetivo de un microscopio. Además, cabe señalar que en la configuración convencional el tamaño del cráter generado en la muestra es generalmente mayor que en la configuración “micro” ( $\sim 30 \mu\text{m}$  vs  $\sim 3 \mu\text{m}$ ), así como el tamaño del plasma ( $> \text{mm}$  vs  $\sim 200 \mu\text{m}$ ) y la masa ablacionada de la muestra ( $\sim \mu\text{g}$  vs  $< \text{ng}$ ) [148]. En este caso, para el trabajo con los filtros antárticos desarrollado en el capítulo IV, se ha utilizado la segunda. Gracias a la configuración  $\mu$ -

LIBS, se permite ablacionar cantidades muy bajas de muestra, consiguiéndose una resolución espacial exitosa (40  $\mu\text{m}$ ).

### 3.5.2 Sistema de recogida de la radiación y sistema de detección

La luz del plasma generado cuando el haz del láser impacta contra la superficie de la muestra es recolectada para posteriormente ser recogida por el sistema de detección. Para la recolección de esta radiación pueden ser empleados, o bien una fibra óptica, o una lente. En el capítulo IV ambas posibilidades han sido empleadas.

El sistema de detección está formado por espectrómetros y cámaras. Estas últimas también reciben el nombre de detectores. Dependiendo de la configuración elegida en el sistema de detección, el rendimiento del análisis LIBS (resolución, sensibilidad, velocidad, etc.) puede verse alterado [148].

Los espectrómetros tienen la finalidad de separar en frecuencias la radiación electromagnética generada por el plasma en función de su longitud de onda. Así, según la utilidad y aplicaciones que se quieran dar al análisis LIBS, existen diferentes tipos de espectrómetros disponibles. El tipo de espectrómetro Echelle [143, 194-196] se caracteriza por su versatilidad, permitiendo la detección en un gran rango espectral (180-1000 nm) y obteniendo la máxima información cuando la composición de la muestra se ignora. Sin embargo, la posibilidad de obtener un rango espectral tan amplio implica que su sensibilidad y velocidad de adquisición sean menores que en otros espectrómetros. Uno de los espectrómetros más ampliamente utilizado, de acuerdo con la literatura, es el Czerny-Turner [197-201]. Este tipo de espectrómetro ofrece buena sensibilidad y velocidad a cambio de una reducción en el rango espectral, que puede ser modificada dependiendo de los elementos de interés, junto con la resolución. Finalmente, además de estos dos tipos de espectrómetros anteriores, existen en el mercado espectrómetros adicionales, como pueden ser los Czerny-Turner compactos [121, 202] y los Paschen-Runge [126, 203], entre otros.

Con respecto a las cámaras o detectores, su función no es otra que medir la intensidad de la señal a cada longitud de onda. Éstas están acopladas a las salidas de los espectrómetros de tal forma que, dependiendo del tipo de espectrómetro y número de elementos a estudiar, se seleccionará un tipo u otro [82]. Las cámaras pueden ser de diferentes tipos, destacando las *Charge Coupled Devices* (CCD) y *Intensified Charge Coupled Device* (ICCD) para los experimentos de mapeo con LIBS [148].

Dado que la configuración instrumental determina también las características de emisión del plasma, y con ello las especies químicas que serán detectadas, es importante destacar los dos parámetros de detección más importantes que pueden ser manualmente modificados en el sistema de detección: *delay* y *gate*. El primero hace referencia al tiempo transcurrido entre el pulso láser y el registro de la señal, mientras que el segundo corresponde al tiempo de duración de la detección.

### 3.5.3 Sistemas experimentales empleados

Los sistemas experimentales LIBS empleados durante el desarrollo de esta tesis han sido principalmente dos. Por una parte, se ha trabajado con el sistema LIBS del laboratorio del Grupo Química y Medio Ambiente (QMA) del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza en España, y por otra, se ha trabajado con el sistema LIBS del laboratorio del Prof. Vincent Motto-Ros del Institute Lumière Matière (ILM) de la Universidad Claude Bernard de Lyon (Francia). Si bien es cierto, y dado que la tesis está realizada por compendio de publicaciones, es el segundo sistema LIBS el que se emplea en el capítulo IV y el que se ha detallado más en profundidad.

#### *Sistema experimental QMA*

Este sistema experimental corresponde a la configuración macro-LIBS y se muestra en su conjunto en la Fig. 3.4a. De manera general, este sistema experimental está formado por un láser, una cámara de muestras, una fibra óptica, un espectrómetro, un detector y un ordenador.

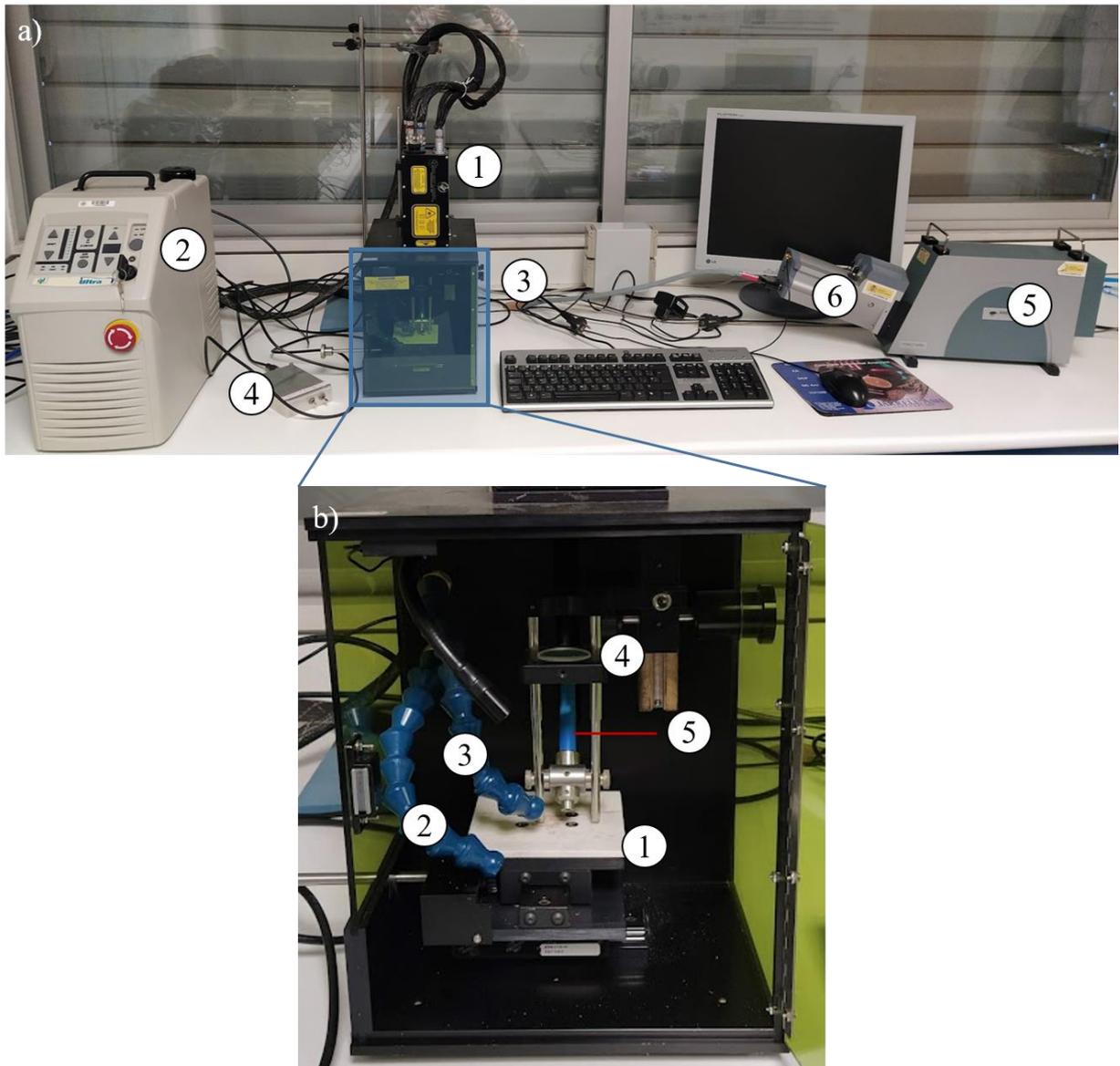
El láser pulsado utilizado es de Nd:YAG con Q-Switch, modelo Ultra (Quantel), operando a 1064 nm, con una duración de pulso de 7.7 ns y un diámetro de haz de 2.6 mm.

El láser está ensamblado en una cámara de muestras modelo LIBS-SC (Ocean Optics) que permite el análisis LIBS de una forma segura con un rango de energías, controladas mediante un panel de mando, comprendidas entre 8 y 50 mJ. Además, cuenta con un *trigger* (gatillo) externo que permite realizar el disparo del láser manualmente. El panel de mando se encuentra sobre el sistema de bombeo del propio láser. Como muestra la Fig. 3.4b, la cámara dispone de un sistema de posicionamiento de la muestra compuesto por una plataforma que permite el movimiento manual de ésta en los ejes x-y. En el caso de ser necesario, la cámara posee tanto un conducto de inducción de gas inerte (normalmente argón), como una boquilla de succión por donde eliminar las partículas

procedentes de la interacción del haz láser con la muestra. Finalmente, la cámara dispone de una lente de focalización de 25 mm de diámetro y 10 mm de grosor, así como un orificio donde se ubica la fibra óptica unida a un colimador modelo 74-UV de 5 mm de diámetro (Ocean Insight). Previo al análisis, y con el fin de una correcta recolección del plasma gracias a la mejora de la posición de la fibra óptica, se emplea un láser de diodos modelo ME-OPT-0009 (Andor) unido a un extremo de la fibra óptica.

La luz emitida por el plasma es recogida por la fibra óptica, de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro y 2 m de longitud (QP50-2-UV-BX, Ocean Insight), conectada a un espectrómetro tipo Echelle, modelo Mechelle ME5000 (Andor). El espectrómetro consta de 195 mm de longitud focal, con apertura  $f/7$  y rango espectral de trabajo 200-975 nm. Este espectrómetro posee acoplada una cámara ICCD modelo iStar DH734 (Andor) con 18 mm de diámetro de intensificador, 1024x1024 píxeles y 13.6x13.6  $\mu\text{m}^2/\text{píxel}$ . El equipo necesita de una calibración diaria previa al análisis LIBS mediante una lámpara de Hg:Ar modelo HG-1 (Ocean Optics) con rango de líneas Hg:Ar 253-922 nm.

Finalmente, todo el proceso de detección, así como el registro y representación de espectros, es controlado por un ordenador mediante el software Andor Solis, que permite seleccionar diferentes parámetros instrumentales que pueden ser optimizados, como son la ganancia, el tiempo de retardo, etc.



**Figura 3.4.** a) Sistema experimental LIBS grupo QMA (Universidad de Zaragoza): 1-Láser Nd:YAG, 2-Sistema de bombeo, 3-Cámara de muestras, 4-Trigger externo, 5-Espectrómetro Echelle, 6-Cámara ICCD. b) Detalles interior cámara de muestras del sistema experimental LIBS: 1-Plataforma para el posicionamiento de muestras, 2-Conducto gas inerte, 3-Conducto succión, 4-Lente de focalización, 5-Fibra óptica unida a colimador.

### **Sistema experimental ILM y tratamiento de datos**

Este sistema experimental corresponde a la configuración micro-LIBS en modo *imaging* y se muestra en su conjunto en la Fig. 3.5. De manera general, el sistema experimental consta de un láser, un portamuestras, el sistema de recolección, el sistema de detección y varios ordenadores. Todo el proceso de adquisición, además de control de diferentes parámetros, está liderado por el software Gen III desarrollado por Vincent Motto-Ros en el ILM en lenguaje LabVIEW. Este software permite la realización del

análisis LIBS de una forma totalmente automática una vez que los parámetros necesarios y la secuencia de adquisición están establecidos.

El láser pulsado utilizado es de Nd:YAG, modelo Centurion GRM (Quantel), operando a 1064 nm, a una frecuencia de repetición de 100 Hz, con una duración de pulso de 8 ns y un diámetro de haz de 8  $\mu\text{m}$ .

Este sistema experimental está equipado con un portamuestras que consta de una plataforma circular de 5 cm de diámetro. La plataforma dispone de 3 motores que permiten su movimiento, ya sea por medio de un mando o por el software Gen III, en las tres direcciones (XYZ) a una velocidad de 3 mm/s. En la función totalmente autónoma por medio de Gen III, el análisis LIBS de la muestra se realiza gracias al movimiento de la plataforma en relación con el haz láser que permanece fijo. Previo al análisis LIBS, es posible seleccionar el área de análisis deseado en la muestra a través de una fotografía que se toma gracias a una cámara integrada en el sistema.

El haz láser siempre está localizado gracias a un puntero de luz sobre la superficie de la muestra. Este haz, antes de ser enfocado por medio de un objetivo de microscopio de 15 aumentos modelo LMM-15X-P01 (Thorlabs), es ampliado por dos lentes y reflejado por un espejo dieléctrico. Esta configuración  $\mu$ -LIBS permite obtener una resolución espacial extraordinaria del orden de 10  $\mu\text{m}$ . La energía de un pulso del láser es del orden de mJ y es controlada, junto con muchos otros parámetros como el flujo de argón, también mediante el software Gen III.

La luz emitida por el plasma es transportada de dos formas totalmente independientes. La primera es recogida por medio de una lente de cuarzo, transportada por medio de una fibra óptica (100  $\mu\text{m}$  de diámetro), posicionada en un ángulo de 45° respecto a la superficie de la muestra y conectada a un espectrómetro tipo Czerny-Turner modelo Shamrock 500 (Andor). Este espectrómetro tiene una distancia focal de 500 nm, una resolución de longitud de onda de 0.04 nm y tres redes (600, 1200 y 2400 líneas/mm). La segunda forma de recolección de la luz del plasma también emplea una lente de cuarzo. Sin embargo, en este caso no se usa una fibra óptica para transportar la luz, sino directamente un espejo, focalizándose mediante otra lente a la entrada del espectrómetro tipo Czerny-Turner modelo Shamrock 303 (Andor). Este espectrómetro tiene una distancia focal de 303 nm, una resolución de longitud de onda de 0.1 nm y tres redes

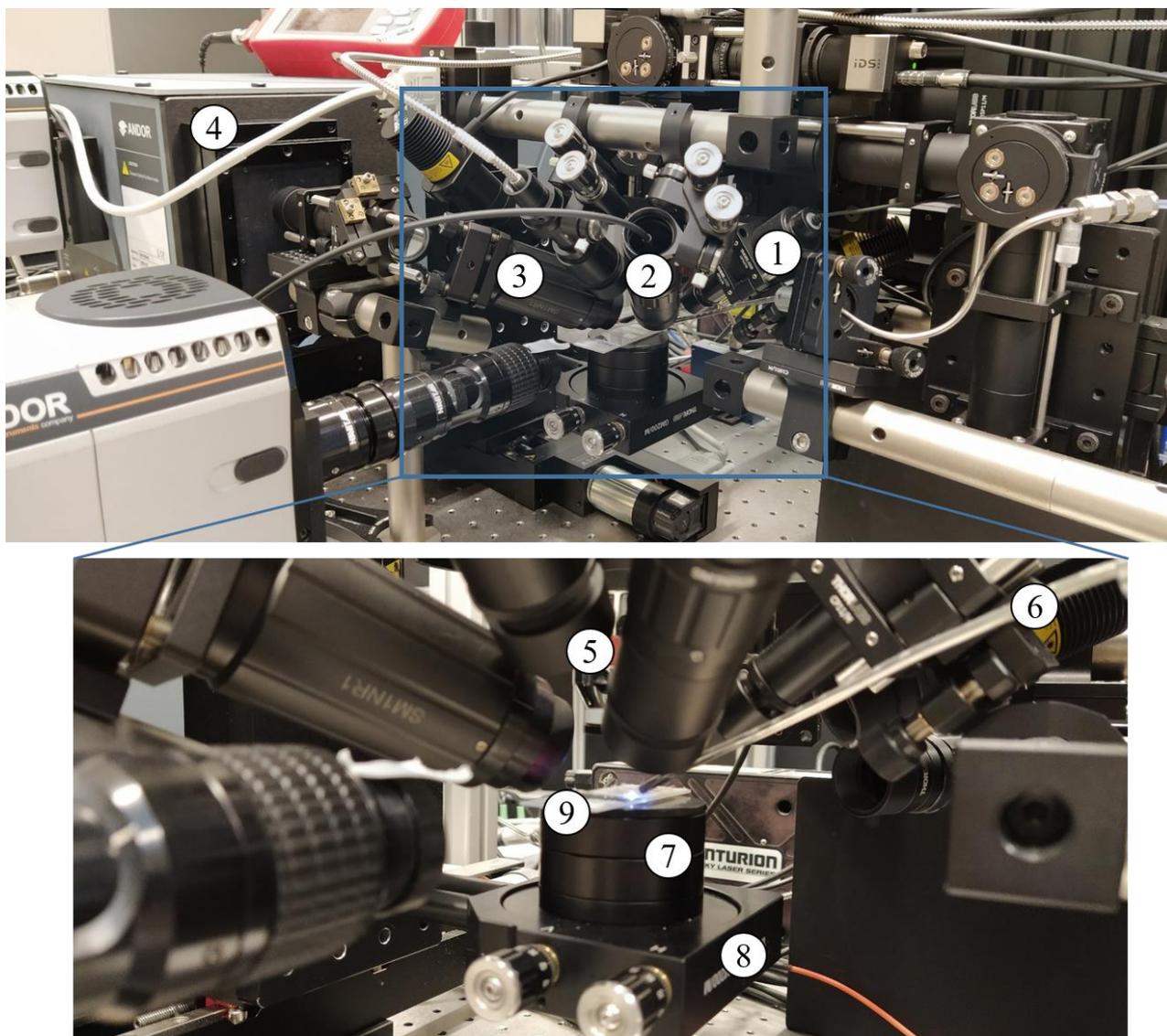
(1200, 1800 y 2400 líneas/mm). Ambos espectrómetros tienen acoplada una cámara ICCD modelo iStar (Andor), sincronizada con el Q-switch del láser.

Al igual que en el sistema experimental anterior, todo el proceso de detección, registro y representación de espectros es controlado en tiempo real por un ordenador mediante el software Andor Solis. En este sistema experimental, cada espectrómetro junto a su ICCD es controlado individualmente por un ordenador. El software permite seleccionar la red que se desea emplear, así como los rangos espectrales que interesen en cada espectrómetro según los elementos de interés de nuestra muestra. En lo referente a la cámara, el software permite seleccionar diferentes parámetros como son la ganancia, el tiempo de retardo y el tiempo de medida, para la correcta detección de la señal. Cabe destacar también que todos los análisis LIBS fueron realizados a temperatura y presión ambiental.

En lo referente al procesado de los datos, es necesario recalcar que en cada pulso láser se obtiene un espectro, pudiendo llegar a tener al final del análisis LIBS y siempre dependiendo del tamaño de la muestra, miles o incluso millones de espectros. Dado que procesar cada espectro de manera individual sería muy tedioso, además de requerir numerosas horas de trabajo, el profesor Vincent Motto-Ros ha desarrollado en lenguaje LabVIEW un software denominado “LasMap”, utilizado ampliamente en numerosos estudios previos del grupo [114, 155, 158]. En un tiempo breve, este software es capaz de procesar cada uno de los espectros mediante una sola adquisición, de tal forma que permite extraer las intensidades más relevantes de los espectros para finalmente construir las imágenes elementales deseadas. Las imágenes resultantes son imágenes de intensidad de emisión atómica, proporcionando una información cualitativa muy útil de los elementos presentes en la muestra.

Para crear estos mapas de elementos, primero es necesario hacer una calibración de los espectros e identificar las líneas de emisión de los espectros utilizando la base de datos del NIST incluida en el propio software. El siguiente paso es seleccionar las líneas de referencia libres de interferencia de los elementos de interés, que serán utilizadas para la elaboración de las imágenes. Finalmente, el propio software extraerá, en cada uno de los espectros mediante el empleo de diferentes algoritmos, la intensidad neta de las líneas de referencia seleccionadas y creará las imágenes elementales asociadas a cada elemento. Como ejemplo, las imágenes elementales pueden ser construidas en menos de 7 minutos para un conjunto de datos de espectros de 3 megapíxeles [114]. El número de imágenes

finales obtenidas dependerá del número de líneas de referencia que se hayan elegido. El propio software también permite la selección de las escalas de colores de estas imágenes. Finalmente, las imágenes pueden ser procesadas para continuar su estudio mediante el uso del software ImageJ (NIH, Bethesda, MD, [www.nih.gov](http://www.nih.gov)).



**Figura 3.5.** Sistema experimental micro-LIBS ILM (Universidad Claude Bernard de Lyon): 1- Puntero de luz, 2-Sistema de recolección de la luz del plasma conectado a un espectrómetro Shamrock 500 (Andor), 3-Sistema de recolección de la luz del plasma del espectrómetro Shamrock 303 (Andor), 4-Espectrómetro Shamrock 303 junto con cámara ICCD iStar (Andor), 5-Objetivo de microscopio LMM-15X-P01 (Thorlabs),6-Conducto de gas inerte, 7-Portamuestras, 8-Plataforma motorizada, 9-Muestra de filtro sobre portaobjetos de vidrio.

### 3.6 Instrumentación ICP-OES, ICP-MS, Raman y SEM-EDS

Tanto los análisis por ICP, como los análisis mediante Raman y SEM-EDS fueron realizados por instituciones colaboradoras con nuestro Grupo de Investigación

(Universidad de Huelva y Universidad del País Vasco), así como el Centro de apoyo a la Investigación (Universidad de Zaragoza y Universidad Complutense de Madrid) y laboratorios de referencia externos (IDAEA-CSIC). De este modo, la instrumentación empleada en estos análisis no ha sido profundamente detallada en comparación con la instrumentación LIBS.

### 3.6.1 ICP-OES/MS

Con el objetivo de determinar las concentraciones de PM presentes en los filtros, éstos fueron analizados mediante ICP-OES para la determinación de los elementos mayoritarios, e ICP-MS para la determinación de los elementos traza. Para el análisis de los filtros fue necesario la digestión de una fracción de éstos (generalmente la mitad) en medio ácido de calidad Suprapur (2.5 ml HNO<sub>3</sub>: 5 ml HF: 2.5 ml HClO<sub>4</sub>). El proceso de digestión empleado es una modificación del original [204] ampliamente utilizado en la literatura [74, 205-207], desarrollado por Xavier Querol. El proceso consta de los siguientes pasos:

1. Una porción del filtro se introduce en un reactor de digestión de teflón de 60 ml a 75 psi añadiendo 5 ml de HF y 2.5 ml de HNO<sub>3</sub>. El reactor se cierra y se calienta a 90 °C en una estufa de laboratorio hasta el día siguiente.
2. Al día siguiente el reactor se saca de la estufa y se deja enfriar a temperatura ambiente. Una vez frío, el reactor se abre, se añaden 2.5 ml de HClO<sub>4</sub> y se coloca sobre una placa calefactora a 200 °C hasta su evaporación completa.
3. Una vez se produce la evaporación y se obtiene el residuo seco, se vuelve a añadir 1 ml de HNO<sub>3</sub> y se mantiene en la placa calefactora hasta su evaporación completa.
4. Una vez se ha formado la perla, se añaden 2.5 ml de HNO<sub>3</sub> obteniéndose una muestra líquida. Esta muestra líquida se vierte en un matraz, al que se le añade agua MiliQ hasta enrasar a 50 ml, obteniéndose una solución final de 5% en HNO<sub>3</sub>.

Con el objetivo de garantizar tanto la calidad como el control de los resultados obtenidos, se analizaron filtros blancos y el NIST-1663b (material de referencia certificados de ceniza volante). Se utilizaron disoluciones patrones a partir de disoluciones comerciales (Agilent) multielementales (0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10 ppb y un blanco de HNO<sub>3</sub> 5%) para realizar la calibración externa del ICP-MS. <sup>103</sup>Rh fue empleado como patrón interno. Finalmente, para realizar la calibración del ICP-OES se utilizaron disoluciones patrones

a partir de disoluciones comerciales (Agilent) monoelementales (0.05, 0.5, 1, 2, 5, 10, 25 ppm y un blanco de HNO<sub>3</sub> 5%).

Los análisis ICP-OES/MS de la campaña 2019/20 (capítulo IV) fueron realizados por el Grupo de Investigación “Contaminación Atmosférica” de la Universidad de Huelva liderado por Jesús de la Rosa (CSIC-UHU). En cuanto a los instrumentos ICP-OES e ICP-MS empleados en Huelva, ambos equipos son de la marca Agilent. El equipo ICP-OES es el modelo 5110 y el ICP-MS el 7900. Los análisis ICP-OES/MS de la campaña 2016/17 (capítulo V y VI) fueron realizados en el Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC). En el IDAEA, los instrumentos ICP-OES e ICP-MS corresponden a la marca Thermo Fisher Scientific, empleando los modelos iCap 6500 Radial y el X-Series II, respectivamente.

### **3.6.2 Raman**

La espectroscopía Raman fue utilizada para estudiar la composición química de las partículas individuales de los filtros y, así establecer sus posibles fuentes potenciales. Además, también se analizaron suelos por esta técnica. Para analizar estas partículas individuales junto con los suelos, se utilizó un espectrómetro micro-Raman de alta resolución modelo Renishaw InVia acoplado a un microscopio (Leica). Los objetivos utilizados para las mediciones fueron 20 × y 50 ×.

Los análisis Raman (capítulo VII) fueron realizados por el Grupo de Investigación “IBea” del Departamento de Química Analítica de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) liderado por Juan Manuel Madariaga.

### **3.6.3 SEM-EDS**

El microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva fue empleado para estudiar la estructura interna, así como técnica complementaria al Raman y confirmar la composición química del PM depositado en los filtros. El análisis SEM-EDS fue desarrollado utilizando un microscopio modelo HitachiS-3000 N, acoplado a un detector de energía de rayos X modelo Oxford Instruments INCAx-sight. El microscopio electrónico permite obtener imágenes de la morfología de las partículas de PM a alta resolución espacial, de hasta 1 μm. El voltaje de aceleración se estableció en 20 kV.

Los análisis SEM-EDS (capítulo VII) fueron desarrollados en el Centro de Apoyo a la Investigación de la Universidad Complutense de Madrid.

Tercera parte: Resultados  
(capítulos IV-VII)





Capítulo IV: Aerosol analysis by micro  
laser-induced breakdown spectroscopy: A  
new protocol for particulate matter  
characterization in filters





## Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters

César Marina-Montes <sup>a</sup>, Vincent Motto-Ros <sup>b</sup>, Luis Vicente Pérez-Arribas <sup>c</sup>, Jesús Anzano <sup>a</sup>, María Millán-Martínez <sup>d</sup>, Jorge O. Cáceres <sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Laser Lab, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009, Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Institut Lumière Matière, UMR5306 Université de Lyon 1 – CNRS, Université de Lyon, Villeurbanne, cedex, 69622, France

<sup>c</sup> Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid. Plaza de Ciencias 1, 28040, Madrid, Spain

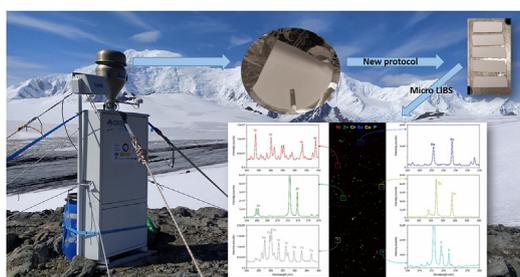
<sup>d</sup> Associate Unit CSIC-University of Huelva "Atmospheric Pollution", Center for Research in Sustainable Chemistry-CIQSO, Campus El Carmen s/n, 21071, Huelva, Spain



### HIGHLIGHTS

- Aerosols collected in filters in Antarctica were studied by micro LIBS.
- Different PM characterization protocols were compared.
- An innovative and fast method for PM characterization in filters is presented.
- A global visualization of the elemental PM composition is achieved.
- The new protocol offers a new insight on PM characterization in isolated areas.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 May 2021

Received in revised form

1 August 2021

Accepted 11 August 2021

Available online 12 August 2021

#### Keywords:

Laser-induced breakdown spectroscopy

Filter characterization

Atmospheric aerosols

Micro LIBS imaging

Antarctica

### ABSTRACT

Atmospheric aerosols (particulate matter – PM) affect the air quality and climate, even in remote areas, such as the Antarctic Region. Current techniques for continuous PM monitoring are usually complex, costly, time consuming and do not provide real-time measurements. In this work, based on micro laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), an innovative method with an optical design and multi-elemental scanning imaging, is presented to characterize PM collected in filters from Antarctica. After following a simple protocol and under atmospheric pressure, the new approach allows to obtain a global visualization of the elemental PM composition of the filters with a minimum sample destruction and preparation. For the first time, we were able to map the localization of pollutants in filters at high spatial resolution and speed. This recent method offers a new insight on the characterization of PM, particularly in isolated areas, where no complex equipment and real time measurements are demanded.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

\* Corresponding author.

E-mail address: [jcaceres@uclm.es](mailto:jcaceres@uclm.es) (J.O. Cáceres).

## 1. Introduction

Aerosol particulate matter (PM) is a key component in the atmosphere. These particles have sizes ranging from nanometres to micrometres and act as climate drivers, influencing the earth's radiative budget [1–4] as well as the cloud structure [5,6] and formation [7]. Depending on the meteorological conditions, aerosols are able to travel thousands of kilometres [8], reaching remote and isolated places, such as Antarctica [9,10]. Their typical lifetime in the troposphere range from hours to weeks [11], having an effect on air quality [12,13] and consequently, on human health [14–17] and the environment [18,19]. These human and environmental effects mainly depends on the particle chemical composition and size distribution. Ambient air aerosol particles are formed by a complex mixture of single particles internally composed of various elements [20], with different composition, physical properties and size depending on their natural (sea salt, volcanoes, crustal dust, etc.) or anthropogenic (fossil fuel combustion, agriculture, etc.) sources. Among others, chemical components include trace metals, sea salts and crustal elements. Thus, since there is a wide range of aerosol composition and size, knowledge of aerosol content is necessary when studying their potential sources and impacts on the environment [21–23], as well as to mitigate these impacts [4].

The analysis of PM filter samples is commonly used worldwide in environmental aerosol monitoring. The European Standard (EN12341:2015) gives requirements for the collection of suspended PM on filters as well as limit concentrations in ambient air for PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. Traditional analytical techniques for the determination of the elemental aerosol filter composition include X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) [24], Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) [25] and/or Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) [23]. Despite the fact these techniques offer high performances, they generally require complex instruments and have limitations for doing daily routine laboratory measurements and provide global analysis.

Although being an analytical challenge due to its wide variation in aerosol particles [26], the full visualization of PM internal composition is demanded to better comprehend PM potential sources and interactions. This is particularly the case of our Antarctic PM filters, with an expected low PM concentrations compared to urban areas. Hence, chemical characterization of single particles through imaging methods represent a highly valuable approach to globally visualize the single internal PM composition. In this work, an elemental imaging technique for characterizing PM<sub>10</sub> collected on quartz fiber filters, based on micro laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been developed. This technique, with ppm-level detection and a resolution of up to 10 µm, is suitable with common microscopy instruments for imaging and determining elemental distributions in PM filter samples. LIBS is a functional technique used for multiple applications [27–29] and ideal when field work is needed [30]. By applying LIBS to PM filter samples, over the study area, the individual optical responses from the inorganic elements contained in the filters are obtained creating an elemental map formed by pixels within a reasonable time period. One of the main LIBS advantages include the high working speed compared to other techniques. LIBS applications to aerosol analysis have been reported previously [26,31–33], however, to the best of our knowledge, we were the first to demonstrate LIBS scanning microanalysis potential use for characterizing ambient air aerosol particles deposited on filters.

In this study, we present the feasibility of employing micro LIBS imaging for the characterization of PM<sub>10</sub> on filters. The only requirement for the elemental imaging of the filters is a flat and uniform surface, which is obtained following the new protocol we describe. This method gives the possibility of an automated, fast

and multi-elemental analysis of aerosol filter samples working in ambient atmosphere and with minimum destruction of the samples. For conducting this feasibility, PM filters collected in Antarctica were studied. It is important to point out that this isolated collection site requires high sensitivity since the expected PM elemental concentrations are very low. Our results provide advanced insights into the employment of LIBS imaging in environmental monitoring of suspended PM in ambient air.

## 2. Methods

### 2.1. Sample collection

Ambient air aerosol particles were collected in the 2018/2019 and 2019/2020 Spanish Antarctic campaigns at the surroundings of the Spanish Antarctic Research stations “Gabriel de Castilla” on Deception Island (62°58′09″S, 60°42′33″W) and “Juan Carlos I” on Livingston Island (Queen Sofía Mount - 275 m high: 62°40′8.5″S, 60°22′50.1″W). Both islands are located approximately 120 km north of the Antarctic Peninsula and are part of the volcanic South Shetland Archipelago.

A total of 10 and 28 samples were collected in the austral summer (from December to March) of 2018–2019 & 2019–2020, respectively. Each sample was collected during 72 h period. PM samples were collected in circular quartz microfiber filter papers of 150 mm diameter (Pallflex) through a Digitel DHA-80 high-volume sampler (30.6 m<sup>3</sup>/h). In order to avoid external particle contamination, filters were meticulously manipulated using tweezers and nitrile gloves. Additionally, filters were stored before and after PM sampling in aluminium foil. Once in the lab, mass concentration of each sample was obtained by gravimetry following the standard gravimetric measurement method (EN12341:2015) [37]. All of the samples were analysed by micro LIBS, while some samples (2019–2020 campaign) were analysed by both, LIBS & ICP OES-MS. Importantly, although a large number of samples were collected and analysed, just a few of them were required and presented on this study to develop the new protocol.

### 2.2. ICP OES-MS

After obtaining PM<sub>10</sub> mass concentration, nine filters were treated following a procedure specifically described elsewhere [38]. A 3/16 fraction (~33.12 cm<sup>2</sup>) of each filter was acid digested (2.5 mL HNO<sub>3</sub>; 5 mL HF; 2.5 mL HClO<sub>4</sub>) for the analysis of major and trace elements by ICP-OES (Agilent model 5110) and ICP-MS (Agilent model 7900), respectively. For quality assurance and control, analysis of blank filters and the NIST-1663b (fly ash, Reference Standard Material) were implemented. External calibration was performed in ICP-MS by using cocktail solutions (0.25, 0.5, 1, 2, 5 and 10 ppb as well as a HNO<sub>3</sub> 5% blank). <sup>103</sup>Rh was used as internal standard with the objective of minimizing the possible fluctuations of the plasma. External calibration was performed in ICP-OES using elemental standards solutions (0.05, 0.5, 1, 2, 5, 10, and 25 ppm and a HNO<sub>3</sub> 5% blank). The limits of detection (LoD) obtained for most of the elements were in the range from 0.01 to 11 ng/m<sup>3</sup> for ICP-MS, and 1.5 ng/m<sup>3</sup> to 1.85 µg/m<sup>3</sup> for ICP-OES.

### 2.3. Experimental setup and data acquisition

The micro LIBS instrumental setup has been previously described in detail elsewhere [34–36,39]. Briefly explained, a Q-switched Nd:YAG laser (Centurion GRM, Quantel) working at 1064 nm, with a pulse duration of 8 ns, 8 µm beam diameter and a repetition rate of 100 Hz, was used for plasma creation. The laser pulse was vertically focused onto the PM filter by a 15x

magnification objective (LMM-15X-P01, Thorlabs). The spot size was fixed and the typical crater size was in the range of 6–7  $\mu\text{m}$ . The instrument was equipped with a motorized translation 3-axis (XYZ) stage, allowing the sample during the analysis to automatically travel to up a 50 mm distance. Plasma light was collected by two independent systems. The first system was composed by a Czerny-Turner spectrometer (Shamrock 303, Andor Technology), allowing the direct injection of the plasma light for an optimal sensitivity in the 200 nm range. The second system was an optical system composed by a quartz lens and fiber bundle connected to a Czerny-Turner spectrometer (Shamrock 500, Andor Technology). Both spectrometers were assembled with intensified charge-coupled device (ICCD) cameras (iStar, Andor Technology) set to 1200 l/mm (Shamrock 303i) and 600 l/mm (Shamrock 500i) gratings. Both cameras were synchronized with the Q-switch of the laser, using a delay of 1  $\mu\text{s}$  and a gate of 5  $\mu\text{s}$ . The width of the entrance slit of the spectrometers Shamrock 303i and Shamrock 500i was set to 50  $\mu\text{m}$  and 35  $\mu\text{m}$ , respectively. Particularly in our study, the spectrometer 303 was configured in the spectral range 180–253 nm to detect, among others, C, P, Zn, Si; while the spectrometer 500 was configured in the spectral range 290–379 nm to detect some other elements of interest, such as, Si, Fe, Al, Ca, Ti and Na. Laser output energy was set to 1.5 mJ. The measurements were conducted with an argon flow of 0.8 l/min flowing the plasma region. Homemade software elaborated in LabVIEW environment governed the full process and allowed to automatically obtain, at particular lateral resolution, scanned sequences of the PM filter samples. For most of the experiments presented below, a 300x100 (15 mm  $\times$  5 mm) sequence was implemented, covering a surface of 75 mm<sup>2</sup>. The global time (sample preparation + LIBS experiment) for the analysis of a single filter was 10 min, while the duration of each LIBS experiment (a full map of ~30,000 spectra) was approximately 5 min.

#### 2.4. LIBS processing

The intensity of each measurement site and of each species of interest was extracted by an advanced spectrum treatment [40,41]. Firstly, an emission line was chosen for each element of interest. The selection of the emission lines was based on two aspects: (1) Only the strongest line of each element in the probed range was selected, and (2) The selected line should be free from interferences from other elements. Secondly, the algorithm specified a baseline fit through the use of a polynomial function and subtracted it from the emission signal. Thirdly, a 2D matrix, displayed as an image using a false-color scale, was presented for each species. This matrix contains on each cell (i.e. pixel) the intensity signal from a point on the surface for the given element. And finally, the images associated to each species were processed using ImageJ software (NIH, Bethesda, MD, [www.nih.gov](http://www.nih.gov)).

Two values were then extracted from each elemental image; the average and accumulated signal associated to each element. First to obtain the accumulated signal, all the intensities of a given line were sum if higher than 3 times the background noise (measured on single shot spectra). Then to obtain the average signal, those accumulated intensities were divided by the number of pixels constituting the sequence.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Validation of sample preparation protocol

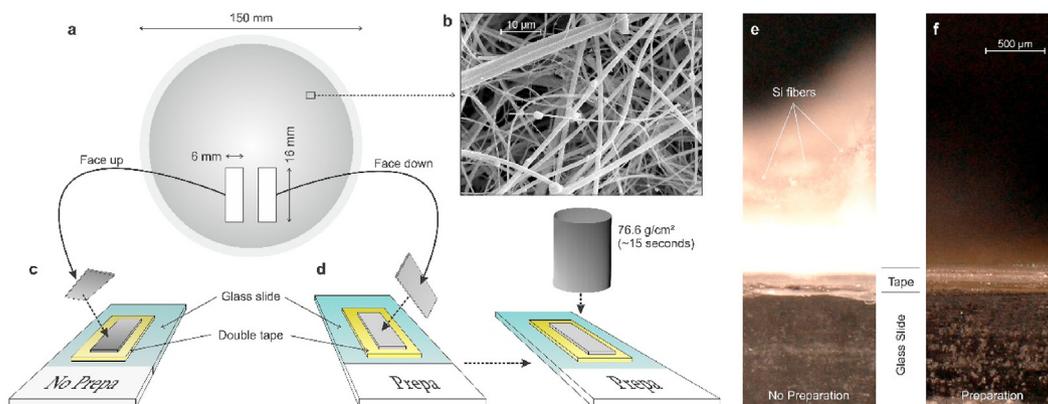
It is important to emphasize that to collect PM particles, air monitoring filters are made on the top side of quartz microfibers, while the bottom side is made of two layers of quartz paper. In this

way, during the PM collection through the samplers, the microfibers are face up in order to allow PM particles to be deposited in the filters.

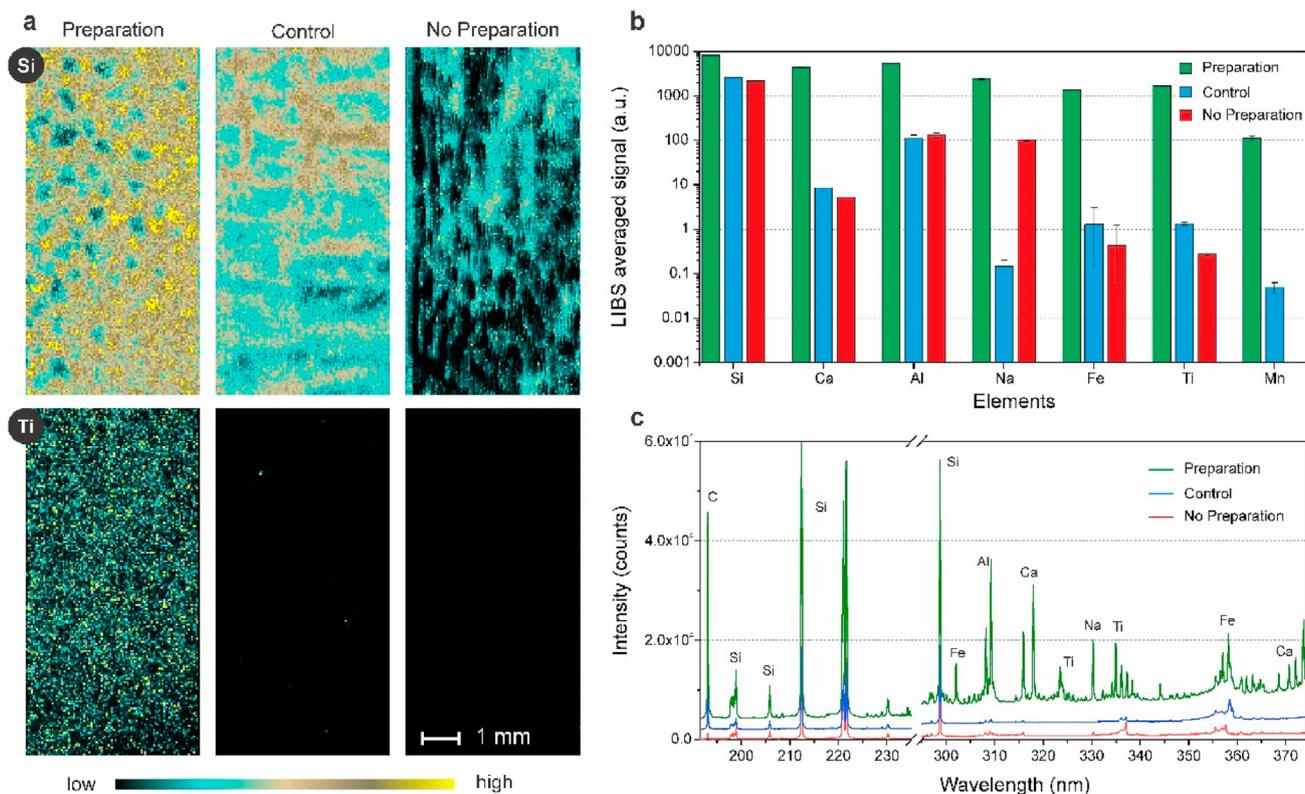
Since filter papers are made of quartz microfibers, one challenging task in LIBS PM filter microanalysis is achieving an optimal spectral signal, distinct to Si, of the different single particles contained in the filters. To date, previous LIBS PM filter analysis were implemented directly over the filter surface, without following any sample preparation methodology [33,42,43]. Therefore, to determine the best sample preparation which maximizes the PM elemental signal in a micro LIBS imaging configuration, two different protocols were compared, a traditional one (no-preparation) and a developed one (preparation). Fig. 1 shows a schematic representation of the single steps of each protocol. The two protocols are described as follows: Firstly, on both cases, double sided tape was placed in a microscope glass slide. Secondly, a small piece (about 16 mm  $\times$  6 mm) of the same PM filter (Fig. 1a) was cut. The quartz microfiber surface composition of the filter is shown in Fig. 1b. Thirdly, the filter piece was adhered facing up (Fig. 1c; no-preparation sample) or facing down (Fig. 1d; preparation sample) to the double side tape. Fourthly, in the interest to better adhere the PM to the tape, a force was applied through a weight over the preparation sample (76.6 g/cm<sup>2</sup>) for a brief period of time (~15 s). Since this force was practiced over the quartz paper side, no contact contamination to the PM particles was possible. And finally, the quartz paper layers of the preparation sample were removed using tweezers. It is important to point out that in the no-preparation protocol, the filter surface is not flat because of the disposition of the quartz fibers (Fig. 1e), which makes difficult to control the mastering of the laser ablation. Thus, it is not possible to control perfectly the focus position of the laser beam. On the contrary, since the surface is flat in the preparation protocol (Fig. 1f), the mastering of the laser ablation is perfectly controlled.

In order to validate the proposed preparation protocol, LIBS microanalysis was performed on both samples, as well as on a prepared control one. Control samples were handled and stored in the same way as the PM measurement filters. Fig. 2 shows the imaging results obtained in the different cases. Fig. 2a illustrates the elemental images obtained for Si (288.14 nm) and Ti (334.94 nm) corresponding to the three different scenarios (no-preparation, preparation and preparation control sample). These elemental images were obtained with a lateral resolution of 50  $\mu\text{m}$ . Because filters are made of quartz, the Si signal is distributed in all of the samples. However, Si signal is more intense on the preparation and control samples compared to the no-preparation sample. Additionally, despite the fact that Si is a constituent of the filter material, Si particles are detected in the preparation protocol as can be seen by the different intensity levels. In the case of Ti, which is a constitutive element of crustal soils, its signal was homogeneously distributed in the preparation sample. Nevertheless, there is no Ti signal in the no-preparation and control samples, except some impurities (Fig. 2a).

Fig. 2b shows the average LIBS signal associated to some representative elements in the three scenarios. As it can be seen, the average signal difference between the scenarios is clearly notable for the majority of the elements such as Ca (317.93 nm), Fe (302.30 nm), Ti (334.94 nm) and Mn (294.92 nm), being this of at least several orders of magnitude. However, this difference is markedly lower for Si and slightly lower for Al (309.27 nm) and Na (330.23 nm). Concerning these differences, Si content in the blank filter is explained again by the composition of the filter itself, while Al content by the use of aluminium foil. This kind of foil is commonly used for transporting filters and avoiding particle contamination from external sources. Furthermore, the strong Na signal associated to the no preparation scenario may be explained by the low excitation level of



**Fig. 1.** (a), Schematic representation of the cutting process of a small section of a PM filter sample. (b), Scanning electron microscopy (SEM) image of stack Antarctic PM on a quartz microfiber filter. (c), Face up PM filter adhesion following the no-preparation protocol. (d), Face down PM filter adhesion and force application following the preparation protocol. (e), Microscope image of a no-prepared filter sample after micro-LIBS analysis. (f), Microscope image of a prepared filter sample after micro-LIBS analysis.



**Fig. 2.** (a), Distribution imaging of Si and Ti in a PM filter sample (preparation/no preparation) and in a prepared control sample. The images were obtained using a pulse energy of 3 mJ, a 50- $\mu$ m resolution and represent 30,000 pixels. (b), Average LIBS signal associated to some representative elements for the three different scenarios (preparation/control/no preparation). (c), Average LIBS spectrum corresponding to the three scenarios in two spectral ranges 180–253 nm and 290–379 nm.

this element. Therefore, Na emission is barely affected by the ablation efficiency. Finally, since there are almost two orders of magnitude between the preparation and no-preparation protocol for Na and Al, it is possible to take them into account in the analyses. On the contrary, it is impossible to consider Si particles.

As seen in Fig. 2c and based on the elemental lines obtained with the two spectrometers, some previous elements were identified on the preparation protocol. Some of these elements, such as Fe (302.30 nm), Ca (317.93 & 373.69 nm) and Ti (323.45 & 334.94 nm), are not detected in the non-preparation scenario. Additionally, the signal intensities of Al (309.27 nm) and Na

(330.23 nm) associated to the non-preparation sample are very low compared to the preparation protocol. Since C (193.09 nm) is a constituent of the material of the filters, its signal appears on all the scenarios. Furthermore, micro LIBS analysis over just the double tape (with no filter adhered) revealed no additional elements except carbon. Overall, these results clearly show the importance of the preparation protocol, allowing to detect elemental signals ignored by the no-preparation protocol. It should be noted that any element present naturally in the filter material or in the double tape should not be taken into consideration for the analyses as it is the case for C and Si.

### 3.2. Lateral resolution

Although the use of the preparation protocol shows considerable advances in the signal detection compared with the no preparation methodology; a good balance between the spatial resolution and the signal intensity is necessary. It should be emphasized that laser ablation is a violent process due to it is accompanied by different mechanisms, such as shock wave formation and thermal diffusion through the sample. In the case of fragile material, these effects might cause much more sample deterioration than caused by the ablation itself. In the present case, (particles distributed on filter), using a high lateral resolution (distance between two consecutive laser shots) may lead to a loss of information (under sampling). For example, a particle might be between two ablation site and therefore not taken into account in the signal. In the other case, a too low lateral resolution may be critical since the shock wave and/or thermal diffusion may have pushed or destroyed the neighbouring ablation sites creating artefact in the analysis and bias in the extracted signal (we can call it by analogy over sampling). This will be especially critical if the particles are not adhering well to the filter fibers. Therefore, considering all of these concerns associated to the laser ablation process, there is an optimal step size value to find. Our idea was to start to high resolution (100  $\mu\text{m}$ ) and check eventual signal deterioration when reducing the step size.

To this aim we employed different measurement resolutions; 100, 75, 60, 50, 40, 25 and 10  $\mu\text{m}$ , in different sections of the same 150 mm filter. The experimental results are shown in Fig. 3. At first glance, the distribution imaging of Si (288.14 nm) and Ti (334.94 nm) associated to the studied resolutions is given in Fig. 3a. It can be observed that for these two elements, the optimal step size is located between 40 and 60  $\mu\text{m}$ . Fig. 3b exhibits how Ti (334.94 nm), Al (309.27 nm), Na (330.23 nm) and Si (298.76 nm) signals increased with increasing the resolution until reaching a maximum signal close to the 40  $\mu\text{m}$  resolution value. Both, an excessively low and high resolution were unable to provide enough signal. An intermediate resolution was considered to be the best operating resolution for the LIBS microanalysis. Thereupon, a 40  $\mu\text{m}$  resolution was chosen for posterior analysis.

### 3.3. Representativeness

In order to test the representativeness of a single PM filter sample piece, LIBS imaging was applied to 3 longitudinal sections of

the same 150 mm diameter PM filter sample. Three different LIBS images were obtained from this sample. All of the analysis were performed on the longitudinal axis of the filters (Fig. 4a) with a resolution of 40  $\mu\text{m}$ . Each analysis covered a surface of 75.6 mm<sup>2</sup> (15  $\times$  5.04 mm) and a total number of pixels of 48,132. For the three analyses, Al (309.27 nm), Ti (334.94 nm), Na (330.23 nm) and Cu (327.39 nm) spatial distribution images are shown in Fig. 4b. Note that for better clarity only the central regions of the images are shown in Fig. 4b. The mean elemental signals for each three different spatial distribution images are represented in the graph of Fig. 4c. According to the graph, Al, Ti and Na are present in rather high content in all of the analysis, while Cu is present in a very low content. Additionally, this graph shows that Al, Ti and Na images are representative of all the filters, whereas Cu image is not. Therefore, it should be concluded that the distribution of representative elements in the filter, such as Al, Ti and Na, is homogeneous. This means that a unique longitudinal section of the filter is sufficient in order to know the global representative elemental PM composition of it. However, although LIBS is able to detect single isolated particles, such as Cu particles, it should be taken into account that, due to the reduced number of particles, the distribution of minority elements observed in such LIBS image may be not representative of all the filter.

### 3.4. Calibration curves for ICP and LIBS

With the objective of validating through ICP some elements present in the filter, calibration curves were implemented. Nine p.m. filter samples were analysed by both, ICP (OES & MS) and LIBS. The micro LIBS analysis were conducted as described above (section of 75.6 mm<sup>2</sup> with a resolution of 40  $\mu\text{m}$ ) while the ICP analysis were conducted after dissolving the 3/16 surface of the filter (equivalent to  $\sim$ 3312 mm<sup>2</sup>). Calibration curves were then established using the accumulated LIBS signal and the retrieved ICP concentrations of each selected PM filters. As an example, it can be seen in Fig. 5 the calibration curves for Ti (a) and Fe (b). These LIBS-ICP calibration curves shows a good linearity with a coefficient of determination of 0.996 and 0.988 for Ti and Fe, respectively. Thus, LIBS signal is proportional to the ICP mass concentration. This behaviour implies the possibility to develop quantitative measurements of representative elements with LIBS through ICP calibration.

From these calibration curves, it is also possible to evaluate the limit of detections of LIBS analysis, obtained in a single shot configuration. The calibration curves shown in Fig. 5 correspond to

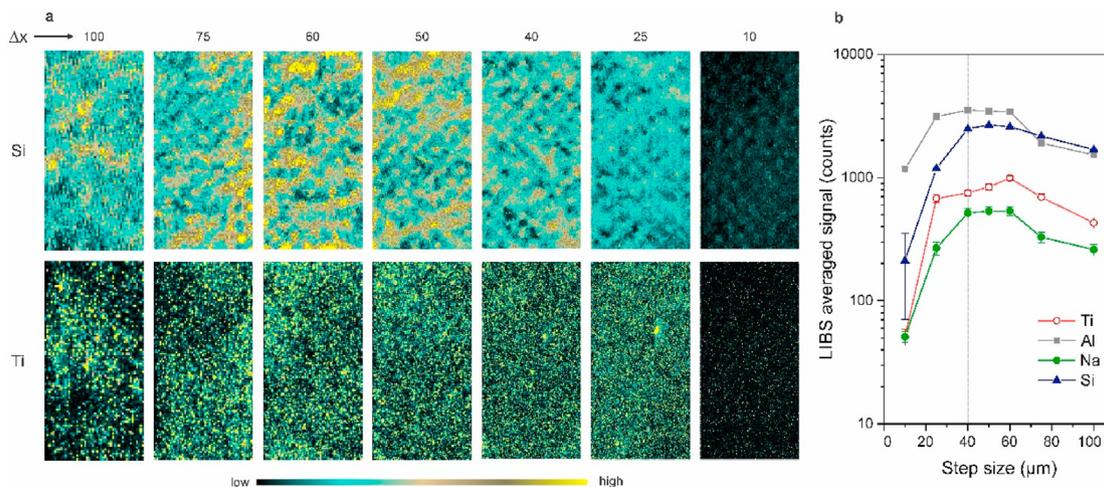
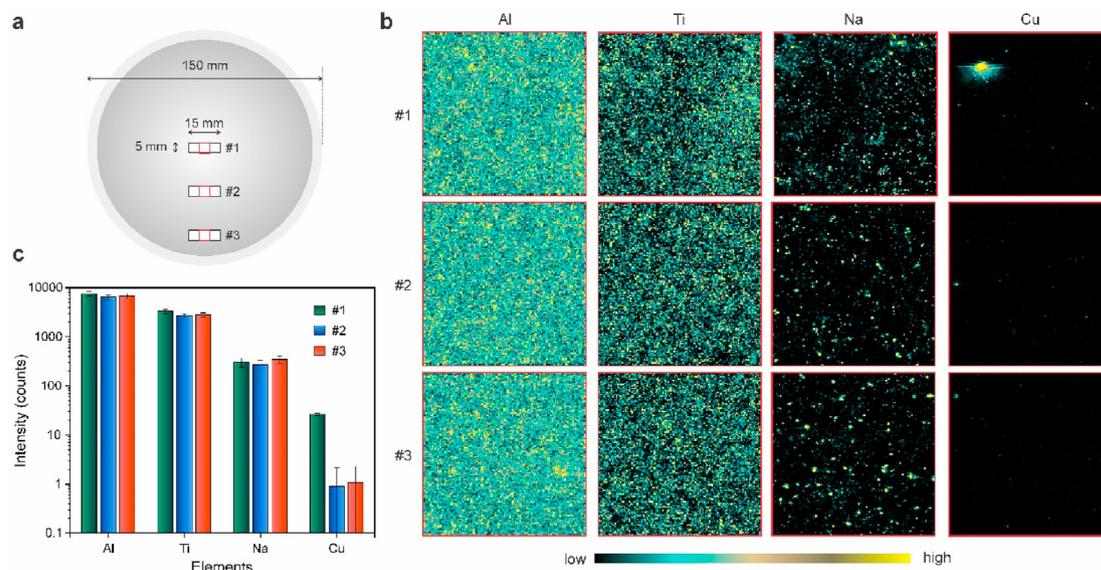
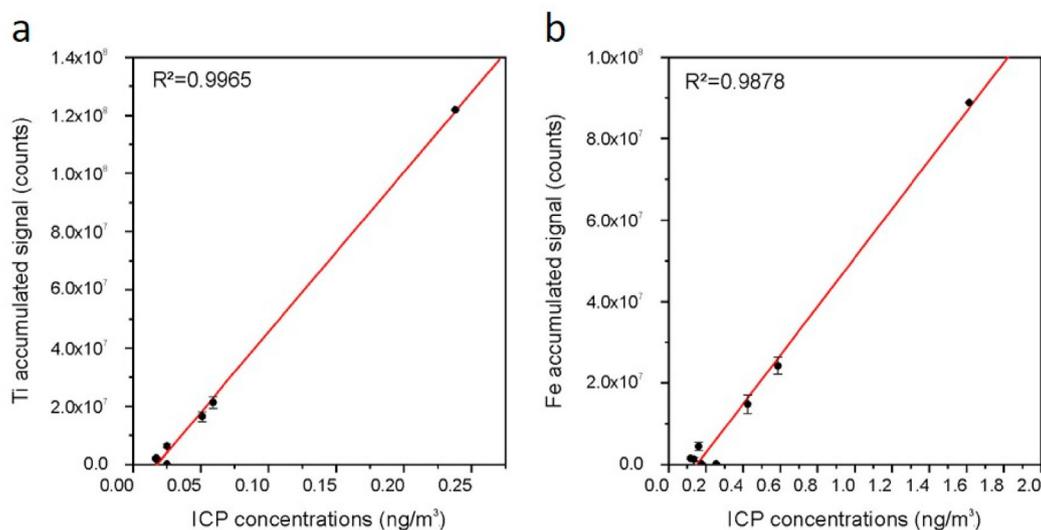


Fig. 3. Resolution of LIBS microanalysis. (a), Elemental images of Si and Ti in the same PM filter sample, ranging from 100 (8,200 pixels) to 10 (751,000 pixels)  $\mu\text{m}$  resolution. (b), Mean Si and Ti LIBS signal as a function of the resolution ( $\mu\text{m}$ ).



**Fig. 4.** (a), Three different sections of the same 150 mm PM filter that were analysed. The total length and width of each section is similar and corresponds to 15 and 5.05 mm, respectively. The surface is 75.6 mm<sup>2</sup>. (b), Spatial distribution images of Al, Ti, Na and Cu over 3 different sections of the filter at 40  $\mu$ m resolution. Only the central regions are shown (red square in a). (c), Mean Al, Ti, Na and Cu LIBS signal for each different regions of the PM filter. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



**Fig. 5.** LIBS-ICP calibration curves for (a) Ti and (b) Fe.

the accumulated signal of Ti and Fe on the LIBS and ICP analysed filter surfaces. The slope allows to determine, together with ICP and LIBS surfaces, the sensitivity  $S$ . The background noise of LIBS single shot measurements was evaluated to 250 counts. Using the general definition of the LoD:

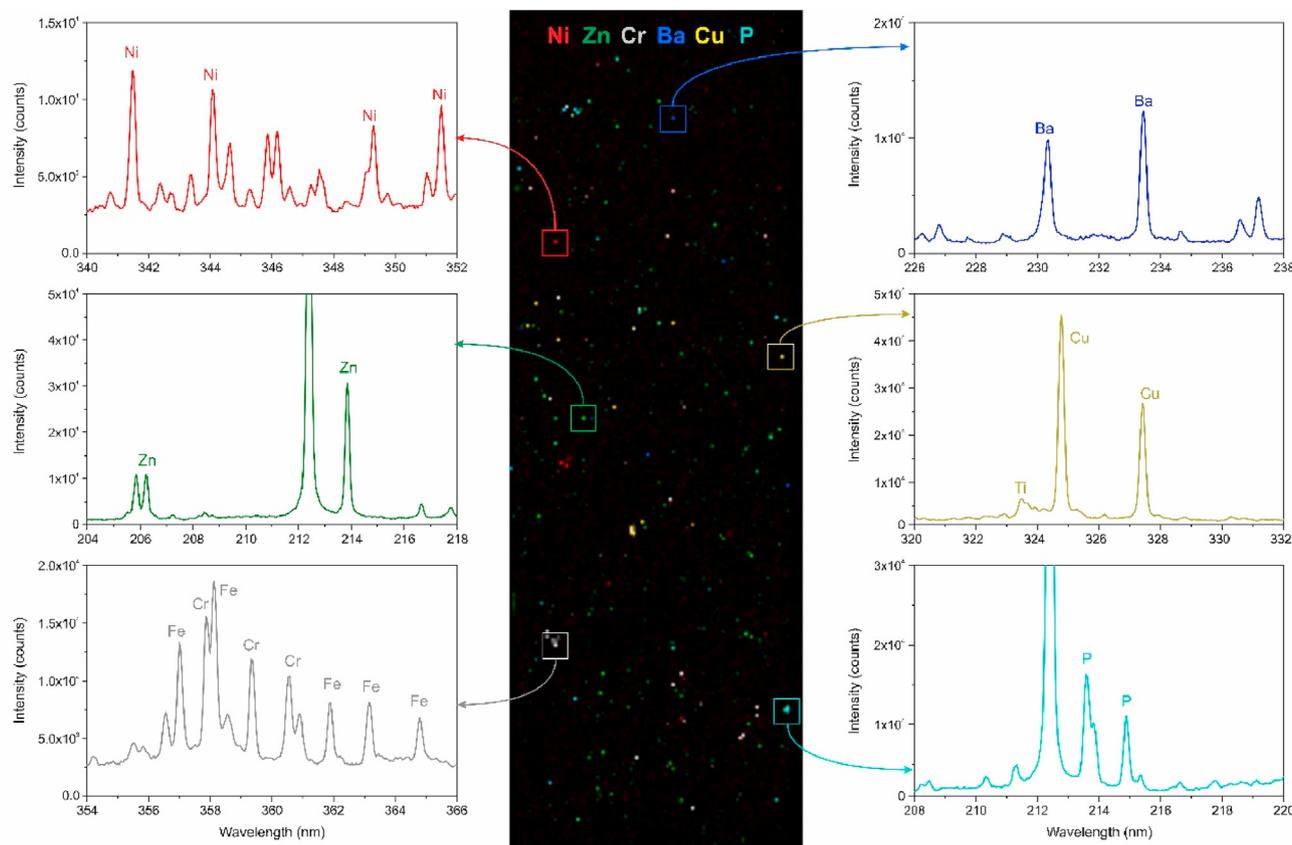
$$LoD = \frac{3\sigma}{S} \quad (1)$$

where  $\sigma$  represents the standard deviation of the background noise and  $S$  the sensitivity, the obtained LoD values of LIBS analysis associated to Ti and Fe were  $3.11 \text{ E}^{-08}$  and  $2.86 \text{ E}^{-07} \text{ ng/m}^3$ , respectively. These LoD values of LIBS are lower than those obtained for the same elements using ICP-OES ( $5.25 \text{ ng/m}^3$  for Ti and  $0.06 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  for Fe). It is important to point out that for PM filter

characterization, the LoD value is generally introduced as a function of the air volume that pass through the filter. These obtained low LoD values open the possibility to study much lower accumulation time for filters, instead of the normal 24 h' accumulation period.

### 3.5. Exotic elements

In addition to rather common elements such as Al, Ti, Na, Fe, etc. many other elements, defined as exotic, were detected. Fig. 6 represents a multicolour scale image of some exotic elements found in an individual PM filter sample. The spectra shown correspond to single shot spectra. As it can be seen on the figure, some elements are present, such as Ni, Zn, Cr, Ba, Cu and P, in six pixels of the image. These elements are probably associated to single particles and their quantification is not possible for two main reasons: (1)



**Fig. 6.** Multicolour spatial distribution image of some elements (Ni, Zn, Cr, Ba, Cu and P) in a PM filter sample. Each spectra accounts to a single shot.

These elements are not detected with enough accuracy by ICP analysis, and/or (2) LIBS is not representative enough of the ICP due to the low number of particles and loss of representability (both analyses cannot be compared). However, it exists the possibility to observe P-based particles and address the composition of metallic particles. This is the case of Cr, which is probably related to a Fe alloy. The possibility of detect single particles by micro-LIBS imaging offers an extraordinary potential to study an extensive range of atmospheric processes, since multiple impacts of aerosols on climate are determined by the properties of the individual particles [44–46]. Additionally, the space-resolved capability offers the possibility to study the behaviour as well as the correlation between elements (composition of the particles) and between particles if they agglomerate (micro-nanoparticles at the size of the laser spot or larger than the LIBS resolution).

### 3.6. Discussion

Results presented on the previous sections indicate that both LIBS and ICP-MS are powerful complementary techniques, particularly when validating LIBS results. Although ICP is the reference method, both techniques offer multiple advantages on the PM characterization of filters. Since the size of the particles is unknown, the limit of detection of LIBS is difficult to obtain. Nevertheless, based on our study, it should be mentioned that LIBS detection capability is great as well as its sensitivity. As an example, LIBS may be able to detect unique particles with a mass in the range of  $10 \times 10^{-15}$  g (10 ppm of 1 ng, the latter is the typical mass ablated) while ICP may not. On the other hand, ICP may be able to detect a large number of smaller particles, while LIBS may not. This fact points out the importance of LIBS technique, adding additional information to

the traditional ICP results. Furthermore, LIBS technique gives the possibility of obtaining information from a small surface with almost no sample destruction, allowing to get a rapid visualization of the filter composition. Additional PM characterization techniques such as ICP, SEM or Raman will be employed on the PM filters aiming to full understand the composition of Antarctic aerosols.

The combination of micro LIBS and ICP opens the possibility to use filter with strong accumulation of particles for establishing our own calibration filters. Additionally, an extra option for elaborating these calibration curves on the near future would be the development of an instrument which would work with known amount of particles. In this study, we have not processed multi-face particles. Consequently, multivariate methods should be applied to evaluate and characterize the composition of the particles. Finally, the very fast analysis time and the quasi real time allowed by micro LIBS opens interesting perspectives for future air pollution monitoring systems.

### 4. Conclusion

For the first time we have successfully demonstrated scanning microanalysis of PM filter samples using LIBS. Our team has developed an innovative, fast, multi-elemental method complementary to ICP capable to image PM in small section of filters at very low LoD. The final obtained analytical performance of micro LIBS analysis on filters is high in terms of sensitivity (ppm-level), lateral resolution ( $40 \mu\text{m}$ ) and operating speed (100 Hz). This performance is similar to other LIBS imaging studies developed by our research group [34–36]. Firstly, the use of a preparation protocol allowed to obtain the maximum number of elemental signals

compared to the non-preparation procedure. Secondly, 40  $\mu\text{m}$  was selected as the best operating resolution for PM filters after using a resolution ranging from 10 to 100  $\mu\text{m}$ . Thirdly, the spatial distribution of PM was studied in three different sections of the same filter in order to know its representativeness. Since the elemental distribution of some representative elements resulted to be homogeneous in all of the sections with no significant signal differences, the analysis of just one section of the filter was necessary for obtaining a global PM composition of representative elements. Fourthly, Ti and Fe LIBS signals were validated through LIBS-ICP calibration curves. And finally, single shot spectra analysis of individual particles revealed some exotic elements, such as Ni, Zn, Cr, Ba, Cu and P.

LIBS elemental microanalysis of PM has a considerable potential for characterization of aerosol on filters. The technique gives the possibility of automated analysis of aerosols in quasi-real-time without any further treatment. Furthermore, it allows to localize trace elements as well as their distribution over the Antarctic studied area.

### CRedit authorship contribution statement

**César Marina-Montes:** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Vincent Motto-Ros:** Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Luis Vicente Pérez-Arribas:** Writing – original draft, Writing – review & editing. **Jesús Anzano:** Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **María Millán-Martínez:** Resources. **Jorge O. Cáceres:** Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the following institutions for facilities and material resources: University of Zaragoza (Spain), Complutense University of Madrid (Spain) and Institut Lumière Matière (University of Lyon 1 – CNRS, France). The contribution from Jesús de la Rosa from the Associate Unit “Atmospheric Pollution” (CSIC-University of Huelva, Spain) is also appreciated. This project forms part of the Spanish Ministry of Science research program (CTM2017-82929-R & PID2020-112570RB-C21) in collaboration with the Government of Aragon proposal E23\_17D and E49\_20R. CMM's work was funded through a predoctoral contract (FPI) granted by the Spanish Government. Financial support from the European Social Fund & University of Zaragoza is acknowledged. The authors thank the ET at the Gabriel de Castilla Spanish Antarctic research station and Javier del Valle Melendo (CUD-University of Zaragoza) for help with the installation of equipment and sample collection during the Antarctic campaign 2018/2019. The UTM and Juan Carlos I Spanish Antarctic research station staff are acknowledged for their enormous support during the Antarctic campaign 2019/2020 (specially Hilo Moreno and Joan Riba).

### References

[1] I.E. Nielsen, H. Skov, A. Massling, A.C. Eriksson, M. Dall'Osto, H. Junninen,

- N. Sarnela, R. Lange, S. Collier, Q. Zhang, C.D. Cappa, J.K. Nøjgaard, Biogenic and anthropogenic sources of aerosols at the high Arctic site villum research station, *Atmos. Chem. Phys.* 19 (2019) 10239–10256.
- [2] IPCC, *Climate Change 2013: the Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [3] J. Fan, D. Rosenfeld, Y. Zhang, S.E. Giangrande, Z. Li, L.A.T. Machado, S.T. Martin, Y. Yang, J. Wang, P. Artaxo, H.M.J. Barbosa, R.C. Braga, J.M. Comstock, Z. Feng, W. Gao, H.B. Gomes, F. Mei, C. Pöhlker, M.L. Pöhlker, U. Pöschl, R.A.F. de Souza, Substantial convection and precipitation enhancements by ultrafine aerosol particles, *Science* 359 (2018) 411.
- [4] M. Descheemaeker, M. Plu, V. Maréchal, M. Claeys, F. Olivier, Y. Aoun, P. Blanc, L. Wald, J. Guth, B. Sič, J. Vidot, A. Piacentini, B. Josse, Monitoring aerosols over Europe: an assessment of the potential benefit of assimilating the VIS04 measurements from the future MTG/FCI geostationary imager, *Atmos. Meas. Tech.* 12 (2019) 1251–1275.
- [5] S. Twomey, The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds, *J. Atmos. Sci.* 34 (1977) 1149–1152.
- [6] H. Zheng, S. Kong, F. Wu, Y. Cheng, Z. Niu, S. Zheng, G. Yang, L. Yao, Q. Yan, J. Wu, M. Zheng, N. Chen, K. Xu, Y. Yan, D. Liu, D. Zhao, T. Zhao, Y. Bai, S. Li, S. Qi, Intra-regional transport of black carbon between the south edge of the North China Plain and central China during winter haze episodes, *Atmos. Chem. Phys.* 19 (2019) 4499–4516.
- [7] A.S. Ackerman, O.B. Toon, D.E. Stevens, A.J. Heymsfield, V. Ramanathan, E.J. Welton, Reduction of tropical cloudiness by soot, *Science* 288 (2000) 1042.
- [8] M. Radojevic, V.N. Bashkin, *Practical Environmental Analysis*, RSC, Cambridge, 2006.
- [9] Q.-H. Hu, Z.-Q. Xie, X.-M. Wang, H. Kang, P. Zhang, Levoglucosan indicates high levels of biomass burning aerosols over oceans from the Arctic to Antarctica, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3119.
- [10] F. Eisele, D.D. Davis, D. Helmig, S.J. Oltmans, W. Neff, G. Huey, D. Tanner, G. Chen, J. Crawford, R. Arimoto, M. Buhr, L. Mauldin, M. Hutterli, J. Dibb, D. Blake, S.B. Brooks, B. Johnson, J.M. Roberts, Y. Wang, D. Tan, F. Flocke, Antarctic tropospheric chemistry investigation (ANTCI) 2003 overview, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 2749–2761.
- [11] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2006.
- [12] F. Dominici, M. Greenstone, C.R. Sunstein, Particulate matter matters, *Science* 344 (2014) 257.
- [13] S. Fuzzi, U. Baltensperger, K. Carslaw, S. Decesari, H. Denier van der Gon, M.C. Facchini, D. Fowler, I. Koren, B. Langford, U. Lohmann, E. Nemitz, S. Pandis, I. Riipinen, Y. Rudich, M. Schaap, J.G. Slowik, D.V. Spracklen, E. Vignati, M. Wild, M. Williams, S. Gilardoni, Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.* 15 (2015) 8217–8299.
- [14] M. Adam, T. Schikowski, A.E. Carsin, Y. Cai, B. Jacquemin, M. Sanchez, A. Vierkötter, A. Marcon, D. Keidel, D. Sugiri, Z. Al Kanani, R. Nadif, V. Siroux, R. Hardy, D. Kuh, T. Rochat, P.-O. Bridevaux, M. Eeftens, M.-Y. Tsai, S. Villani, H.C. Phuleria, M. Birk, J. Cyrys, M. Cirach, A. de Nazelle, M.J. Nieuwenhuijsen, B. Forsberg, K. de Hoogh, C. Declercq, R. Bono, P. Piccioni, U. Quass, J. Heinrich, D. Jarvis, I. Pin, R. Beelen, G. Hoek, B. Brunekreef, C. Schindler, J. Sunyer, U. Krämer, F. Kauffmann, A.L. Hansell, N. Künzli, N. Probst-Hensch, Adult lung function and long-term air pollution exposure. ESCAPE: a multicentre cohort study and meta-analysis, *Eur. Respir. J.* 45 (2015) 38–50.
- [15] C.A. Pope, D.G. Renlund, A.G. Kfoury, H.T. May, B.D. Horne, Relation of heart failure hospitalization to exposure to fine particulate air pollution, *Am. J. Cardiol.* 102 (2008) 1230–1234.
- [16] B.A. Franklin, R. Brook, C. Arden Pope, Air pollution and cardiovascular disease, *Curr. Probl. Cardiol.* 40 (2015) 207–238.
- [17] WHO, *Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide: Report on a WHO Working Group*, 2003. Bonn, Germany 13–15 January.
- [18] I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos, E. Bezirtzoglou, Environmental and health impacts of air pollution: a review, *Front. Publ. Health* 8 (2020) 14, 14.
- [19] D.A. Grantz, J.H.B. Garner, D.W. Johnson, Ecological effects of particulate matter, *Environ. Int.* 29 (2003) 213–239.
- [20] S. Sobanska, G. Falgout, J. Rimetz-Planchon, E. Perdrix, C. Brémard, J. Barbillat, Resolving the internal structure of individual atmospheric aerosol particle by the combination of Atomic Force Microscopy, ESEM–EDX, Raman and ToF–SIMS imaging, *Microchem. J.* 114 (2014) 89–98.
- [21] J.O. Cáceres, D. Sanz-Mangas, S. Manzoor, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, Quantification of particulate matter, tracking the origin and relationship between elements for the environmental monitoring of the Antarctic region, *Sci. Total Environ.* 665 (2019) 125–132.
- [22] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, M. Escudero, J. Anzano, J.O. Cáceres, Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region, *Sci. Total Environ.* 721 (2020) 137702.
- [23] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, J.O. Cáceres, Local and remote sources of airborne suspended particulate matter in the Antarctic region, *Atmosphere* (2020) 11.
- [24] L. Borgese, F. Bilo, A. Zacco, S. Federici, A.W. Mutahi, E. Bontempi, K. Trzepla, N. Hyslop, S. Yarkin, P. Wobrauschek, J. Probst, D. Ingerle, L.E. Depero, The assessment of a method for measurements and lead quantification in air

- particulate matter using total reflection X-ray fluorescence spectrometers, *Spectrochim. Acta B Atom Spectrosc.* 167 (2020) 105840.
- [25] V.L. Mateus, I.L.G. Monteiro, R.C.C. Rocha, T.D. Saint'Pierre, A. Gioda, Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta B Atom Spectrosc.* 86 (2013) 131–136.
- [26] D. Diaz, D.W. Hahn, U. Panne, Chapter 22 - LIBS for aerosol analysis, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, second ed., Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 499–535.
- [27] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, in: *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, 1 ed., Cambridge University Press, New York - USA, 2006.
- [28] A.K. Rai, J.K. Pati, A.K. Rai, Chapter 16 - LIBS study of geological samples coupled with chemometric methods, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, second ed., Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 369–384.
- [29] V. Motto-Ros, S. Moncayo, C. Fabre, B. Busser, Chapter 14 - LIBS imaging applications, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, second ed., Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 329–346.
- [30] R.C. Wiens, X. Wan, J. Lasue, S. Maurice, Chapter 20 - laser-induced breakdown spectroscopy in planetary science, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, second ed., Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 441–471.
- [31] M.Z. Martin, M.-D. Cheng, R.C. Martin, Aerosol measurement by laser-induced plasma technique: a review, *Aerosol. Sci. Technol.* 31 (1999) 409–421.
- [32] B.W. Smith, D.W. Hahn, E. Gibb, I. Gornushkin, J.D. Winefordner, Laser induced plasma spectroscopy for the characterization of aerosols and particulates, *KONA Powder Particle J.* 19 (2001) 25–33.
- [33] R.-J. Lasheras, D. Paules, M. Escudero, J. Anzano, S. Legnaioli, S. Pagnotta, V. Palleschi, Quantitative analysis of major components of mineral particulate matter by calibration free laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B Atom Spectrosc.* 171 (2020) 105918.
- [34] J.O. Cáceres, F. Pelascini, V. Motto-Ros, S. Moncayo, F. Trichard, G. Panczer, A. Marín-Roldán, J.A. Cruz, I. Coronado, J. Martín-Chivelet, Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies, *Sci. Rep.* 7 (2017) 5080.
- [35] C. Fabre, D. Devismes, S. Moncayo, F. Pelascini, F. Trichard, A. Lecomte, B. Bousquet, J. Cauzid, V. Motto-Ros, Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 33 (2018) 1345–1353.
- [36] L. Jolivet, V. Motto-Ros, L. Sorbier, T. Sozinho, C.P. Lienemann, Quantitative imaging of carbon in heterogeneous refining catalysts, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 35 (2020) 896–903.
- [37] U.-E. 12341, Standard Gravimetric Measurement Method for Determination of the PM10 or PM2.5 Mass Concentration of Suspended Particulate Matter, 2015.
- [38] X. Querol, A. Alastuey, S. Rodriguez, F. Plana, C.R. Ruiz, N. Cots, G. Massagué, O. Puig, PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 6407–6419.
- [39] Y. Gimenez, B. Busser, F. Trichard, A. Kulesza, J.M. Laurent, V. Zaun, F. Lux, J.M. Benoit, G. Panczer, P. Dugourd, O. Tillement, F. Pelascini, L. Sancey, V. Motto-Ros, 3D imaging of nanoparticle distribution in biological tissue by laser-induced breakdown spectroscopy, *Sci. Rep.* 6 (2016) 29936.
- [40] S. Moncayo, L. Duponchel, N. Mousavipak, G. Panczer, F. Trichard, B. Bousquet, F. Pelascini, V. Motto-Ros, Exploration of megapixel hyperspectral LIBS images using principal component analysis, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 33 (2018) 210–220.
- [41] V. Motto-Ros, S. Moncayo, F. Trichard, F. Pelascini, Investigation of signal extraction in the frame of laser induced breakdown spectroscopy imaging, *Spectrochim. Acta B Atom Spectrosc.* 155 (2019) 127–133.
- [42] U. Panne, R.E. Neuhauser, M. Theisen, H. Fink, R. Niessner, Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy, *Spectrochim. Acta B Atom Spectrosc.* 56 (2001) 839–850.
- [43] C.B. Stipe, A.L. Miller, J. Brown, E. Guevara, E. Cauda, Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for measurement of silica on filter samples of coal dust, *Appl. Spectrosc.* 66 (2012) 1286–1293.
- [44] L. Fierce, N. Riemer, T.C. Bond, Explaining variance in black carbon's aging timescale, *Atmos. Chem. Phys.* 15 (2015) 3173–3191.
- [45] M.Z. Jacobson, Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols, *Nature* 409 (2001) 695–697.
- [46] O.S. Ryder, A.P. Ault, J.F. Cahill, T.L. Guasco, T.P. Riedel, L.A. Cuadra-Rodriguez, C.J. Gaston, E. Fitzgerald, C. Lee, K.A. Prather, T.H. Bertram, On the role of particle inorganic mixing state in the reactive uptake of N2O5 to ambient aerosol particles, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 1618–1627.





Capítulo V: Heavy metal transport and  
evolution of atmospheric aerosols in the  
Antarctic region





# Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region



C. Marina-Montes<sup>b</sup>, L.V. Pérez-Arribas<sup>a</sup>, M. Escudero<sup>c</sup>, J. Anzano<sup>b</sup>, J.O. Cáceres<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, Plaza de Ciencias 1, 28040 Madrid, Spain

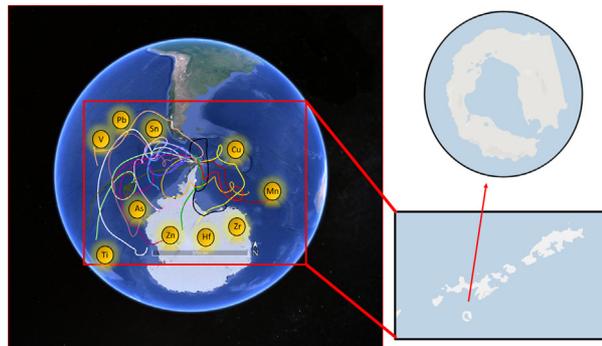
<sup>b</sup> Laser Lab, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

<sup>c</sup> Chemistry & Environment Group, Centro Universitario de Defensa, Academia General Militar, ctra. Huesca, s/n, 50091 Zaragoza, Spain

## HIGHLIGHTS

- Atmospheric aerosols PM<sub>10</sub> in Antarctic region were analysed by ICP-MS.
- Particulate matter (PM<sub>10</sub>) was captured through a low volume sampler in filters.
- PCA Analysis was used to determine the correlations between the elements.
- Enrichment factors of Hf, Zr, V, As, Mn, Cu, Sn, Zn and Pb were calculated.
- Air mass backward trajectories were used to track back the source of contaminants.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 12 December 2019

Received in revised form 1 March 2020

Accepted 2 March 2020

Available online 3 March 2020

Editor: Jianmin Chen

### Keywords:

Antarctic region  
Deception Island  
Atmospheric aerosols  
Particulate matter  
Enrichment factors  
Backward trajectories

## ABSTRACT

Suspended particulate matter (SPM) measurements and backward air mass trajectory analysis using the HYSPLIT model were performed to better understand the main sources and transport pathways of heavy metals in atmospheric aerosols reaching the Antarctic region. Field campaigns were carried out during the austral summer 2016–2017 at the “Gabriel de Castilla” Spanish Antarctic Research Station, located on Deception Island. Aerosols were deposited in an air filter through a low-volume sampler and chemically analysed using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). The study of air masses and high enrichment factor values of several elements (Hf, Zr, As, Cu, Sn, Zn, Pb) together with their correlations (Hf/Zr, V/As, Ti/Mn and Cu/Sn) suggests a potentially significant role of three main sources in this area: remote maritime traffic, local petrol combustion (generators and/or tourist cruises), and remote/local crust. Additionally, the investigation of atmospheric flow patterns through backward trajectory analysis revealed that Hf/Zr correlation was related to a remote crustal origin, V/As to anthropogenic local pollution, Ti/Mn to terrestrial inputs on the island and Cu/Sn to remote anthropogenic sources. Overall, the present study demonstrates the existence of anthropogenic pollution at this remote site from distant as well as local sources following the Antarctic circumpolar wind pattern.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

There is overwhelming evidence that Antarctica is a region remarkably exposed and susceptible to climate change and that it plays a

\* Corresponding author.  
E-mail address: [jcaceres@ucm.es](mailto:jcaceres@ucm.es) (J.O. Cáceres).

crucial role in the global climate system (Turner et al., 2014). This continent is one of the cleanest, most virgin and unexplored areas worldwide since temperatures are regularly below zero during the greater part of the year. However, although this geographical region is physically isolated by the Southern Ocean from nearby continental regions, Antarctica's environment and ecosystem are negatively affected by surrounding anthropogenic sources, both at local and remote scale. On a remote scale, Patagonia, South Africa and Australia are the main contributors (Barbaro et al., 2017; Planchon et al., 2002; Truzzi et al., 2017). On a local scale, pollutants originate from many research bases within this icy continent and its offshore islands (Mishra et al., 2004). Besides, a growing number of tourists visit the Antarctic region every year (Chu et al., 2019; Eckhardt et al., 2013). Whalers Bay, situated in the caldera of Deception Island, is the second most-visited site in this continent with >20,000 visitors during the 2016–2017 austral summer season (IAATO, 2017).

Aerosols are important climate drivers which influence the radiation balance of the Earth (Nielsen et al., 2019) and the characteristics of clouds (Twomey, 1977). However, their sources and interactions are complex to identify and remain unclear (IPCC, 2013). The transport together with the evolution of atmospheric aerosols play a major role in comprehending the implications of aerosols for the earth's climate. The study of atmospheric aerosols can make a substantial contribution towards understanding the impact on the environment of their contamination (Cáceres et al., 2019). Thus, it is essential to determine both the natural (sea salt, mineral dust, biogenic emissions, volcanoes, etc.) and the anthropogenic sources (fossil fuel combustion, mining, smelting, construction, agriculture, etc.) of Antarctic aerosols.

Atmospheric aerosols can be transported thousands of kilometres, depending on the wind and meteorological conditions (Radojevic and Bashkin, 2006; Reeve, 2002) affecting particulate matter (PM) circulation. This is extremely important in the Antarctic region since this area is considered a trap for PM transported from other locations (Bargagli, 2016). Aerosols can be found in the troposphere, and are capable to transform their size distribution and composition as they evolve (DIN-EN-12341, 2014; Mahowald et al., 2014). Consequently, these particles can disturb remote places such as the South Pole (Hu et al., 2013).

Back trajectory analysis is a very simple and powerful tool for investigating atmospheric flow patterns which can provide useful information for determining the origin of air masses (Stein et al., 2015) by estimating the pathways of air particles arriving at the location of interest. The trajectories obtained by this method are generally precise, although there may be position inaccuracies of up to 20% of the travel distance (Hondula et al., 2010). Air mass back trajectories can be used to determine origin-receptor connections and the chronology of both local and long-distance transport. Additionally, the effect of this transport on the air mass composition can be examined. The composition of back trajectories associated with long-distance transport is generally influenced by a combination of physical and chemical processes (e.g. deposition and advection), while short-distance composition is mainly influenced by emission source zones (Fleming et al., 2012). By using air mass back trajectories, it is possible to track the origin of pollution emissions as well as to study seasonal and long-distance contaminant trends. As much as 30% of chemical variability in the troposphere can be associated with transport (Moody et al., 1989).

Another important tool is the relationship between different analytical data, where modelling of elemental correlation is generally implemented. These models permit temporal and spatial variations in complex areas to be reproduced (Cristofanelli et al., 2018; Mihalikova and Kirkwood, 2013). For instance, the work of Pérez-Arribas (Pérez-Arribas et al., 2017) used multivariate analysis to study an enormous amount of air quality data. This type of data processing is broadly implemented to identify correlations of elements and determine their origin.

Several research studies have been undertaken to characterize the chemical composition of PM in Antarctica (Baroni et al., 2011; Legrand et al., 2017; Mishra et al., 2004; Osipov et al., 2019; Weller et al., 2011;

Xu et al., 2019). However, little scientific data has been published relating to the use of air mass back trajectories to study atmospheric patterns in the Antarctic, despite the importance of the emission source in the composition of the troposphere. The aim of this study is to gain better insight into the potential sources and distribution cycles of pollutants in the protected Antarctic region, specifically on Deception Island, by using air mass backward trajectories developed by the HYSPLIT model together with multivariate analysis of the elemental composition obtained from PM data.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Site description

The particulate matter samples were collected from December 2016 to February 2017 at the Spanish Antarctic Research station "Gabriel de Castilla" facility on Deception Island (62°58'09"S, 60°42'33"W). As shown in Fig. 1, this stratovolcano island is one of the 11 major islands, which make up the volcanic South Shetland Islands (120 km north of the Antarctic Peninsula).

The meteorological conditions during the austral summer 2016–2017 field campaign were recorded as follows: relative humidity of 64–97%, temperature of –1 to 8 °C and wind speed 3.59 m/s. Approximately, 60% of the island is covered by snow. Nowadays, Argentina (Deception base) and Spain (Gabriel de Castilla base) operate research stations on the island during the austral summer, both located on the south-western shore of Port Foster.

### 2.2. Sampling technique, gravimetric and chemical analysis

A total of 37 samples were collected in the summer of 2016–2017 (from Dec. to Feb.). Each sample was collected during 24 h period. A Derenda LVS 3.1 low volume sampler (2.3 m<sup>3</sup>/h) equipped with a European Union reference PM10 inlet was used for sampling atmospheric particulate matter. PM10 was collected in circular quartz micro-fiber filter papers of 47 mm diameter (Munktel). After determining PM10, the European Norm (DIN-EN-12341, 2014) was followed to obtain the mass concentration by gravimetry. The gravimetric results showed that in 22 samples, the amount of mass was below the detection limit; consequently, these samples were discarded and the remaining ones were analysed. Moreover, soil samples were collected over the area of interest for chemical analysis.

After the gravimetric analysis, Hf, Zr, V, As, Ti, Mn, Cu, Sn, Zn and Pb were characterized chemically using the procedure proposed by (Querol et al., 1996). In order to dissolve non-interesting compounds, half of the filter samples were cut and treated with acid solutions (2.5 mL HNO<sub>3</sub> 65%, 5 mL HF 40%, 2.5 mL HClO<sub>4</sub> 60%).

Quantitative elemental analysis of Hf, Zr, V, As, Ti, Mn, Cu, Sn, Zn and Pb was determined using an ICP-MS model X-Series II (Brand: Thermo Fisher scientific) equipped with a quadrupole analyser. An external calibration was completed employing blank filters and certified standards of fly ash International Reference Material NBS1633b from the National Institute of Standards and Technology (NIST) very much alike in content to the particulate materials were examined following the same mechanism for quality assurance and control. These standards contain the complete extent of conventional concentrations making up the calibration lines (0.5–100 ng/mL). 10 ng/mL of In was used as an internal standard for making the internal correction. 0.2 ng/mL was set as the quantification limit (LOQ) of ICP-MS.

### 2.3. Data processing

In this study, Statgraphics Centurion 18, version 18.1.06 of 64-bits (Statpoint Technologies, Warrenton, Virginia) was implemented for carrying out Correlation Analysis and Principal Component Analysis (PCA). The Correlation Analysis provides information about the

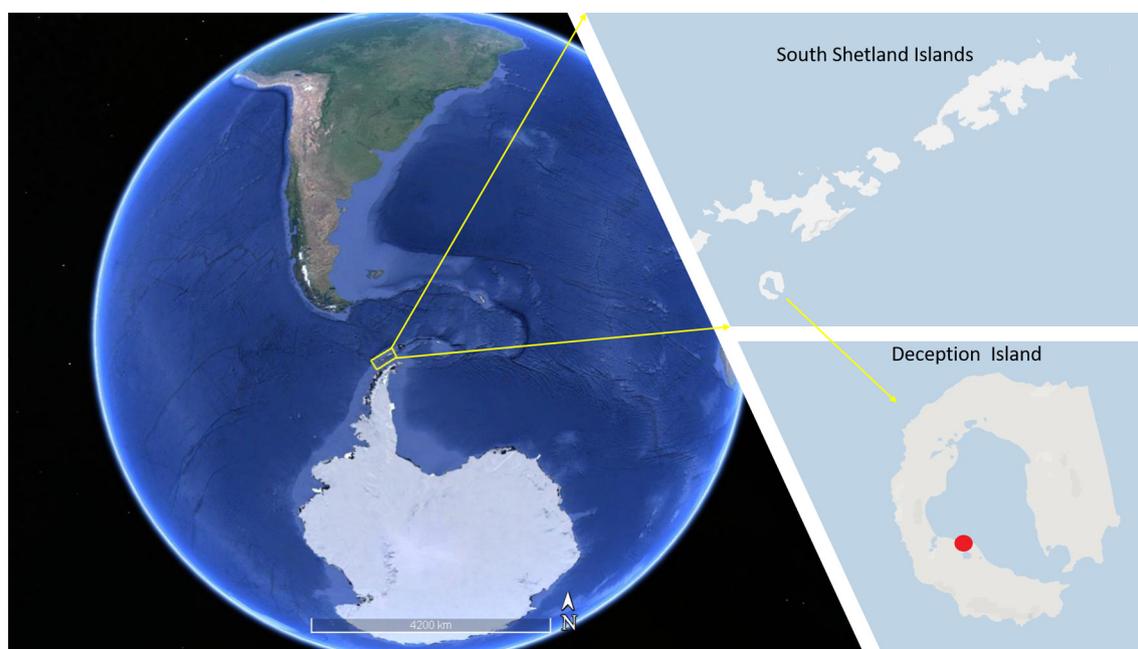


Fig. 1. Map of Deception Island with the exact location of Gabriel de Castilla Spanish Antarctic Research Station. The red circle shows the position of the base.

relationship among elements that constitute the air PM by means of a statistical model. The investigations carried out by Zhu (Zhu et al., 2017) used multidimensional analysis to determine the origin of chemical constituents through establishing correlations between the elements in aerosols. Principal Component Analysis (PCA) is an element position simplification tool which allows a set of correlated values to be converted into a reduced coordinate system (Pérez-Arribas et al., 2017). Besides, the enrichment factor was used to study the influence of anthropogenic or natural activities on the calculated elemental concentration.

#### 2.4. Air-mass back trajectories

Ten days of backward trajectories were calculated for an endpoint 600 m above ground level (AGL) to identify potential natural and anthropogenic sources at the sampling site. This altitude was selected since the mountainous island shape is circular and the highest elevation (Mount Pond) is 542 m. In this study, backward trajectories were calculated with different input datasets. However, it is known that differences exist between trajectories obtained with different models (Cabello et al., 2008) and different vertical transport methods (Harris et al., 2005). The trajectories were computed with the NOAA HYSPLIT4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model (Rolph et al., 2017; Stein et al., 2015). Both GDAS 0.5 and 1 degree (Global Data Assimilation System) meteorological data from the National Weather Service's National Centre for Environmental Prediction (NCEP) were selected as the best fitting trajectory models over those that did not cover the study area and have lower-resolution.

Numerous previous investigations have developed backward air trajectories using GDAS datasets in locations other than Antarctica (Hong et al., 2019; Jorba et al., 2004; Moore et al., 2012; Su et al., 2015). In this study, GDAS1 and GDAS0P5 were implemented incorporating the same data. The main difference between these datasets is that GDAS0P5 does not include vertical velocity. Moreover, the discrepancies between different models are greater when air mass passes through areas with complicated topography (Su et al., 2015), such as South America. Although the GDAS0P5 dataset is considered to reproduce more reliable air mass backward trajectories and to have better horizontal and vertical resolution than GDAS1, the discussion is based on

GDAS1 since the generated backward trajectories were more reasonable and realistic when investigating PM contributions from different sources in the Antarctic region.

### 3. Results and discussion

The chemical analysis of the collected PM<sub>10</sub> shows the presence, at trace levels (ng/m<sup>3</sup>), of the following elements with minimum and maximum values (0.05 to 0.63), (1.88 to 13.82), (0.08 to 2.31), (0.15 to 0.93), (1.46 to 17.97), (0.04 to 2.27), (0.0006 to 2.1), (0.004 to 0.21), (0.04 to 1.04) and (from 0.04 to 0.49) for Hf, Zr, V, As, Ti, Mn, Cu, Sn, Zn and Pb, respectively (Table 1).

#### 3.1. Multivariate analysis

To examine the mechanisms governing the evolution of aerosol constituents at our Antarctic location, statistical analysis was completed on the Aerosol's elemental composition. After running Principal Component Analysis (PCA), strong relationships between the elements were detected (Fig. 2). It can be observed that there is a high vector relationship corresponding to Hf and Zr. This implies an analogue origin. Similarly, this phenomenon is repeated in the following elemental relationships: V and As, and the group formed by Ti, Mn and Pb. These correlations were validated by means of the Pearson correlation coefficient. Additionally, Fig. 2 exhibits purely independent sources for Hf, Zr, Ti, Mn and Pb in contrast to V and As. The correlation coefficient obtained for Zr and Hf was  $R = 0.9870$ , which corroborates the previous affirmation regarding a shared origin. This is a common correlation since both elements have similar chemical properties. These compounds are typical terrestrial elements present in dust, originating principally from the crust due to the erosive action of wind. Additionally, the ratio of Zr/Hf is around 18.5, far from the 36.3 value found in the soil analysis at Deception Island (mean values 172.5 mg/kg for Zr and 4.75 mg/kg for Hf). This would imply that the presence in the air of these elements does not have its origin in the erosion of the island but comes from more remote places (Revel-Rolland et al., 2006).

The correlation between V and As ( $R = 0.9288$ ) is also very significant. Their presence in air is usually associated with the combustion of heavy fuels. The ratio of V/As was 2.6, considerably lower than the

**Table 1**

Elemental concentration values (ng/m<sup>3</sup>) obtained from inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) analysis. The red-colored values are the ones with the highest concentration while the dark-orange, orange, yellow, green and dark-green ones correspond progressively to lower concentration values.

Date	Ti	V	Mn	Cu	Zn	As	Sr	Zr	Sn	Hf	Pb
28/12/16	9.06	0.39	0.68	n.d.	0.04	0.19	0.45	5.72	n.d.	0.28	n.d.
30/12/16	4.96	0.08	0.37	0.43	n.d.	0.15	0.45	2.57	n.d.	0.07	0.07
01/01/17	17.97	0.79	2.27	0.30	1.17	0.26	2.04	6.32	0.01	0.30	0.49
07/01/17	1.87	1.13	n.d.	0.18	0.46	0.48	0.07	n.d.	n.d.	n.d.	0.08
21/01/17	10.21	0.70	0.68	1.06	4.17	0.55	2.00	8.52	0.18	0.45	n.d.
22/01/17	7.62	0.20	0.66	0.24	1.72	0.24	1.50	4.77	0.04	0.23	0.16
23/01/17	11.16	0.50	1.24	0.91	8.51	0.22	1.16	4.54	0.02	0.22	0.24
01/02/17	11.18	2.31	0.97	0.18	4.81	0.93	1.76	1.88	0.06	0.05	0.13
08/02/17	8.83	0.94	2.19	0.44	8.60	0.38	0.47	4.27	0.10	0.20	0.22
14/02/17	1.46	1.08	0.04	n.d.	4.09	0.53	1.55	5.24	0.00	0.24	0.06
17/02/17	4.38	0.33	0.52	0.39	3.50	0.19	0.76	4.91	0.01	0.21	0.28
23/02/17	5.84	0.90	0.47	0.07	5.14	0.40	1.87	6.44	n.d.	0.30	0.04
24/02/17	12.95	1.24	1.77	0.28	3.80	0.45	4.16	10.98	0.01	0.55	0.15
25/02/17	4.98	0.86	0.59	0.00	4.02	0.43	1.35	13.82	0.01	0.63	0.14
26/02/17	13.43	1.51	2.27	2.10	14.04	0.58	1.75	10.00	0.21	0.55	0.46

19.7 value observed in the soil analysis (mean values 249.74 mg/kg for V and 12.65 mg/kg for As). This implies an external source of these elements in the air on the island, meaning that these elements have not been released naturally to the atmosphere by local volcanic emissions and/or erosion on the island.

The main source of Ti and Mn is mineral crust, and a high correlation between their concentrations was found ( $R = 0.8246$ ). This indicates a possible local terrestrial origin of these elements, although they are frequently found in numerous mineral alloys. The ratio of Ti/Mn was discovered to be around 4.7, in the same order as the 8.89 value observed in the soil analysis at Deception Island (mean values 10,118.75 mg/kg for Ti and 1137.9 mg/kg for Mn). These similar values attest to the natural origin of these elements. A significant correlation was also found between Cu and Sn ( $R = 0.8190$ ). Both elements are commonly found in bronze alloys, suggesting an anthropogenic source. The ratio of Cu/Sn in the aerosols is around 6.75, far from the value of 35 found in the soil analysis at Deception Island (mean values 48.72 mg/kg for Sn and 1.44 mg/kg for Cu).

The correlation between Pb and Ti ( $R = 0.7404$ ), and Pb and Mn ( $R = 0.7603$ ) are significant ( $p$ -value < .05). Pb is released to the atmosphere by terrigenous (natural component of the earth's crust) and anthropogenic (fossil fuel combustion, industrial processes, etc) sources. Furthermore, Pb remains in the environment for long periods making source apportionment of Pb-containing particles. In addition, Pb particles are likely attributed to local tourist cruises and/or generators from local and adjacent research stations. However, the ratios of Ti/Pb and Mn/Pb were discovered to be 23.3 and 4.17, respectively, very different from the values of 3477 and 391 observed in the soil analysis at

Deception Island (mean values 10,118.75 mg/kg for Ti, 1137.9 mg/kg for Mn and 2.91 mg/kg for Pb). These values corroborate the fact that Pb originates mainly from distant anthropogenic sources.

**3.2. Enrichment factor**

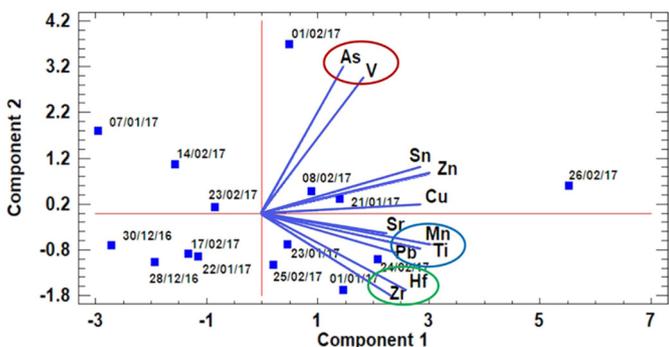
To investigate the impact of natural and anthropogenic sources on the study area, the crustal enrichment factor (EFc) was calculated for each metal according to the equation:

$$EF_c = \frac{(X/Ref) \text{ aerosol sample}}{(X/Ref) \text{ crustal mean}} \quad (1)$$

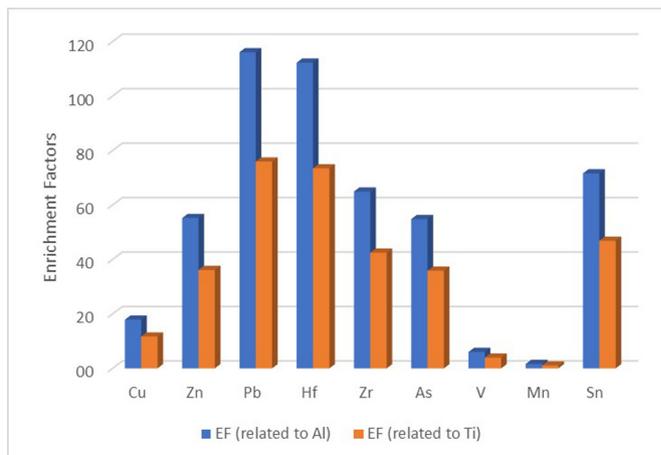
where X is the concentration of the element under study and Ref is the concentration in the continental crust used as reference (Winchester et al., 1981). Al and Ti were used as references for crustal sources. Following Bazzano's investigation (Bazzano et al., 2015), calculated EF values below 5 are explained as having a crustal origin, whereas values higher than 10 correspond to Supplementary sources.

Fig. 3 shows mean EF values. Among all the measured metals, Pb has the highest EF, followed by Hf, Sn, Zr, As, Zn, Cu, V and Mn. The entire EF values except for Mn and V were higher than 10 (severe enrichment).

According to the results, Mn (1.6 referred to aluminium) may be attributable to terrestrial local inputs and V (6.0 referred to aluminium) can be associated with the combustion of heavy fuels, whereas the



**Fig. 2.** Biplot with loadings and scores from statistical analysis of the samples by PCA of As, V, Sn, Zn, Cu, Mn, Ti, Pb, Hf, Zr.



**Fig. 3.** Shows mean EF values at the Gabriel de Castilla Spanish Antarctic research base.

remaining elements with markedly high EF values (e.g. Pb) indicate that the collected PM<sub>10</sub> was influenced by remote crustal or human-derived activities, such as local emissions (fuel burning, waste incineration, tourist cruise visits), and/or distant anthropogenic sources where the PM was transported and stored in the upper atmosphere. Although these results are similar to those reported in some previous studies, the Pb and Cu values differ from those obtained at other Antarctic research stations (Mishra et al., 2004; Annibaldi et al., 2007) and the Terra Nova Bay Station (Bazzano et al., 2015; Toscano et al., 2005).

### 3.3. Air-mass back trajectories

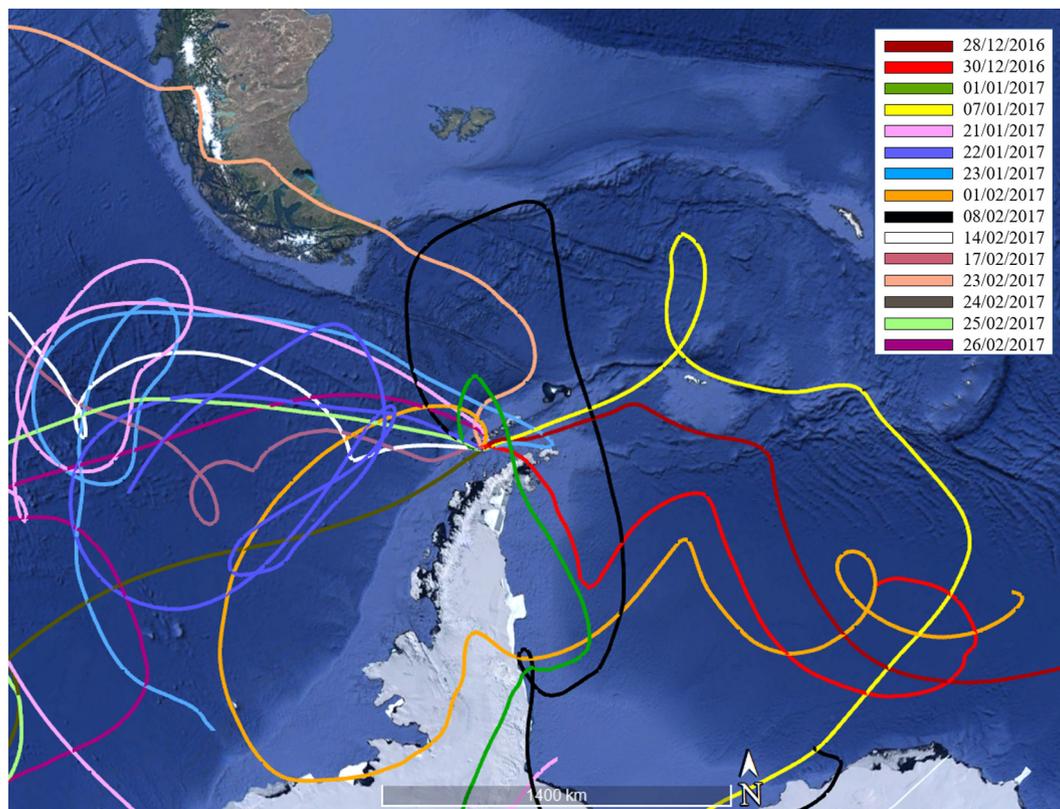
Fig. 4 shows 10-day total air mass backward trajectories calculated for an endpoint 600 m above ground level (AGL) using the GDAS1 dataset. The results of the back trajectory analysis indicate the dominance of prevailing east-west components across the Southern Ocean at latitudes near 60°S. This circulation corresponds to the Antarctic circumpolar winds producing the Antarctic Circumpolar Current (ACC). Additionally, at higher latitudes in the Atlantic sector of the Southern Ocean and following the Weddell Gyre, this area is controlled by easterly winds. Consequently, it is expected that the aerosol trace composition is influenced by the different wind patterns.

Air mass back trajectory analysis of the days with the highest recorded values of Hf and Zr (Fig. 4, 25/02/2017) shows eastward trajectories across the Southern Ocean. This confirms both elements have their source in the upper atmosphere since their trajectories originate in the South Atlantic Ocean and follow the Circumpolar wind pattern, far away from terrestrial areas.

On the other hand, air mass back trajectory analysis of the days with the lowest recorded values of these elements (Fig. 4, 30/12/2016) indicates winds with their origin in icy areas near the Antarctic continent, on the Weddell Sea. This corroborates our previous affirmation

suggesting a non-local crustal provenance. Both V and As elements are commonly linked to fossil fuel combustion. However, the highest levels of these elements (Fig. 4, 01/02/2017) do not occur when the air mass back trajectories cross South Patagonia or Cape Horn, high maritime traffic areas. Therefore, it may be concluded that the origin of these pollutants is local. Possible sources of these aerosols are, among others, diesel generators used on Deception Island or its surroundings, since several research stations are located on the adjacent islands and the Antarctic Peninsula. Another potential local source is tourist cruises, which have increased notably on the island in recent years (IAATO, 2017). On the other hand, air mass back trajectory analysis associated with the days with the lowest recorded values of V and As (Fig. 4, 28/12/2016) shows winds with their origin at the Weddell Sea, an area with much less human presence and maritime traffic.

The maximum values found for Ti, Mn and Pb correspond to samples obtained on 01/01/17. According to the backward trajectories (Fig. 4) the origin of the wind is from icy zones on the Weddell Sea, distant from ice-free terrestrial areas. As previously mentioned, this implies a local crustal origin of Ti and Mn on Deception Island itself; and a local anthropogenic source of Pb from the combustion of fossil fuels on the base/adjacent research station and/or local tourist cruises. Additionally, since the EF for Pb is extremely high, it may be reasonable to take into account transport from the upper atmosphere from remote places, such as Patagonia, although the trajectory on that day did not cross South America. At the same time, the lowest levels correspond to samples taken on 07/01/17, when the wind originated on the South Atlantic Ocean far away from terrestrial places. Similarly, the highest recorded value day for Cu and Sn (21/01/2017) corresponds to eastward trajectories across high maritime traffic zones in South America (Patagonia) and Drake's passage. On the other hand, the lowest recorded value days (28/12/2016) show winds with their origin at the Weddell Sea. Therefore, it could be concluded that Sn and Cu are linked to maritime traffic.



**Fig. 4.** Total 10-day air mass backward trajectories for the 15 studied sampling days at Gabriel de Castilla Station using GDAS1 dataset. The days 01/01/2017 (—); 21/01/2017 (—); 01/02/2017 (—); and 25/02/2017 (—) correspond to the days with the greatest concentrations of Ti, Mn and Pb; Sn and Cu; V and As; and Zr and Hf, respectively.

In spite of the similar trajectory pattern, some differences exist between the GDASOP5 and GDAS1 datasets (Figs. 4 and 5). For instance, the PM10 pattern in GDAS1 on 23/02/2017 (Fig. 4) points to the Patagonia region as a contributory source of pollution. This seems reasonable since >300,000 people live in this area with low average temperatures. This significantly differs from the PM10 trajectory pattern in GDAS OP5 for the same day (Fig. 5), which indicates icy areas near the Antarctic peninsula as a potential pollution source.

The above suggests that backward trajectories are likely to be more reliable in reproducing PM sources when using the GDAS1 dataset. This is consistent with the investigation carried out by L. Su in southern China (Su et al., 2015), who pointed out that the vertical velocity is absent in GDAS OP5 and has to be calculated from horizontal divergence, producing high uncertainties when the topography is complicated.

Generally, the study using both datasets revealed that air masses were transported through the Southern and Pacific Oceans following the Antarctic Circumpolar Pattern, while for a few cases air masses were originated at the Weddell and Bellingshausen Seas, close to the Antarctic Peninsula.

Finally, the concentration levels of the elements studied in the air are independent of the meteorological conditions (rain or snow precipitation), since it has been observed that the maximum levels found for some of the elements on certain precipitation days are not found for other elements on the same day (Table 1). This shows the influence of the transport of these elements caused by the movement of circumpolar wind air masses, given that the transport of these materials follows the wind patterns.

#### 4. Conclusions

The different sources of minority metals associated with the PM collected during the austral summer 2016–2017 at the Spanish Antarctic Research Station Gabriel de Castilla on Deception Island have been identified. The results presented in this study take account of an

approximately 2.5 month-term and are based on the characteristics of the site. To the best of our knowledge, these are the first air mass back trajectories used for determining the potential origin of the pollutants at the Gabriel de Castilla station.

Correlation analysis showed the potential provenance of the contaminants. As/V and Cu/Sn correlations indicated the influence of anthropogenic activity, whereas Ti/Mn and Hf/Zr correlations demonstrated the influence of local and remote crustal sources, respectively.

Air mass back trajectories revealed that both crustal and anthropogenic inputs occurred following different pathways and were influenced by the Antarctic Circumpolar pattern. The highest Cu and Sn (mainly associated with anthropogenic emissions) concentrations correspond with pathways crossing South America and Drake's passage (high maritime traffic zones), while As and V are generally emitted in the combustion of fossil fuels, produced mainly from the Gabriel de Castilla base, adjacent research stations and tourist cruises. The remaining elements had a natural origin, mainly the resuspension of remote (Hf, Zr) and local soils (Ti, Mn). This was confirmed by the loading analysis that showed distant vector relationships between natural and anthropogenic sources. Additionally, high enrichment factors for Hf, Zr, As, Cu, Sn, Zn and Pb were found. This corroborates anthropogenic pollution from local (As, V, Pb) and remote (Cu, Sn, Pb) sources; and natural inputs from distant (Hf, Zr) and local (Ti/Mn) sources. As previously mentioned, the Pb high enrichment factor is associated with the transport from the upper atmosphere, with its origin, according to the backward trajectories, in the Patagonia region and distant places.

This work demonstrates that the GDAS1 dataset is more reliable than GDASOP5 for use in the region of study since Patagonia has a complicated topography. Furthermore, there is no relation between the concentrations of elements found in PM and the precipitation (rain and snow).

The results obtained in this study reveal the importance of a better understanding of the potential sources of PM and their temporal distribution patterns in the Antarctic area. It is well known that atmospheric aerosols play a major role in climate and ecosystems, thus continuous

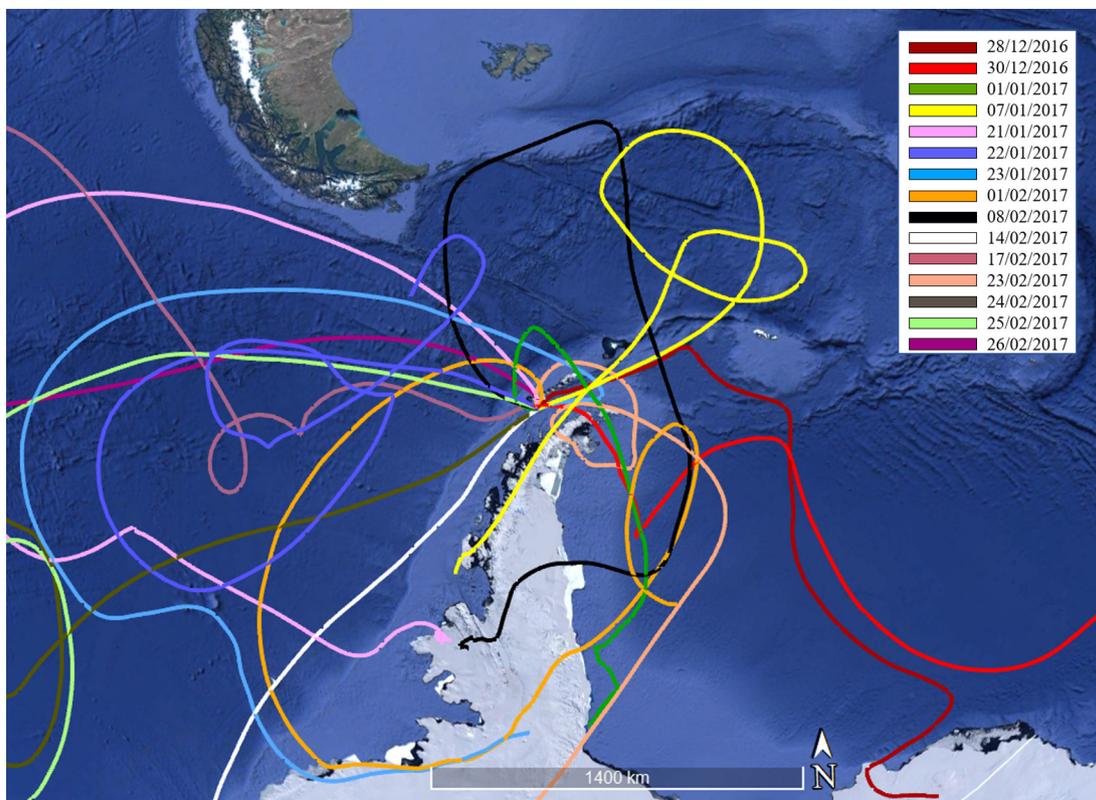


Fig. 5. Total 10-day air mass backward trajectories for the 15 studied sampling days at Gabriel de Castilla Station using GDASOP5.

monitoring in the Antarctic region is highly relevant. Supplementary field measurements will be carried out on Deception Island as well as at other research stations.

### CRedIt authorship contribution statement

**C. Marina-Montes:** Writing - original draft. **L.V. Pérez-Arribas:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis. **M. Escudero:** Writing - original draft. **J. Anzano:** Project administration, Funding acquisition, Supervision. **J.O. Cáceres:** Writing - original draft, Project administration, Funding acquisition, Supervision.

### Declaration of competing interest

The authors declare no conflict of interest.

### Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Complutense University of Madrid for facilities and material resources and the Air Resources Laboratory (ARL) for provision of the HYSPLIT trajectory model on the READY website. This project forms part of the Ministry of Science, Innovation and Universities proposal #CTM2017-82929R in collaboration with the Government of Aragon proposal E23\_17D. Financial support from European Social Fund & University of Zaragoza is acknowledged. The authors thank the military staff at the Gabriel de Castilla Spanish research base for help with the installation of equipment and sample collection. The ICP-MS data were obtained from the Institute of Environmental Assessment and Water Research, IDÆA. Trajectory figures have been taken from Google Earth Pro.

### References

- Anibaldi, A., Truzzi, C., Illuminati, S., Bassotti, E., Scarponi, G., 2007. Determination of water-soluble and insoluble (dilute-HCl-extractable) fractions of Cd, Pb and Cu in Antarctic aerosol by square wave anodic stripping voltammetry: distribution and summer seasonal evolution at Terra Nova Bay (Victoria Land). *Anal. Bioanal. Chem.* 387, 977–998.
- Barbaro, E., Padoan, S., Kirchgeorg, T., Zangrando, R., Toscano, G., Barbante, C., et al., 2017. Particle size distribution of inorganic and organic ions in coastal and inland Antarctic aerosol. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 24, 2724–2733.
- Bargagli, R., 2016. Atmospheric chemistry of mercury in Antarctica and the role of cryptogams to assess deposition patterns in coastal ice-free areas. *Chemosphere* 163, 202–208.
- Baroni, M., Bard, E., Petit, J.-R., Magand, O., Bourlès, D., 2011. Volcanic and solar activity, and atmospheric circulation influences on cosmogenic  $^{10}\text{Be}$  fallout at Vostok and Concordia (Antarctica) over the last 60 years. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7132–7145.
- Bazzano, A., Soggia, F., Grotti, M., 2015. Source identification of atmospheric particle-bound metals at Terra Nova Bay, Antarctica. 12.
- Cabello, M., Orza, J.A.G., Galiano, V., Ruiz, G., 2008. Influence of meteorological input data on backtrajectory cluster analysis – a seven-year study for southeastern Spain. *Adv. Sci. Res.* 2, 65–70.
- Cáceres, J.O., Sanz-Mangas, D., Manzoor, S., Pérez-Arribas, L.V., Anzano, J., 2019. Quantification of particulate matter, tracking the origin and relationship between elements for the environmental monitoring of the Antarctic region. *Sci. Total Environ.* 665, 125–132.
- Chu, Z., Yang, Z., Wang, Y., Sun, L., Yang, W., Yang, L., et al., 2019. Assessment of heavy metal contamination from penguins and anthropogenic activities on Fildes Peninsula and Ardley Island, Antarctic. *Sci. Total Environ.* 646, 951–957.
- Cristofanelli, P., Putero, D., Bonasoni, P., Busetto, M., Calzolari, F., Camporeale, G., et al., 2018. Analysis of multi-year near-surface ozone observations at the WMO/GAW “Concordia” station (75°06'S, 123°20'E, 3280 m a.s.l. – Antarctica). *Atmos. Environ.* 177, 54–63.
- DIN-EN-12341, 2014. In: Standard, E. (Ed.), *Ambient Air - Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM10 or PM2.5N Mass Concentration of Suspended Particulate Matter*. DIN EN 12341, p. 57.
- Eckhardt, S., Hermansen, O., Grythe, H., Fiebig, M., Stebel, K., Cassiani, M., et al., 2013. The influence of cruise ship emissions on air pollution in Svalbard – a harbinger of a more polluted Arctic? *Atmos. Chem. Phys.* 13, 8401–8409.
- Fleming, Z.L., Monks, P.S., Manning, A.J., 2012. Review: untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmos. Res.* 104–105, 1–39.
- Harris, J.M., Draxler, R.R., Oltmans, S.J., 2005. Trajectory model sensitivity to differences in input data and vertical transport method. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110.
- Hondula, D.M., Sitka, L., Davis, R.E., Knight, D.B., Gawtry, S.D., Deaton, M.L., et al., 2010. A back-trajectory and air mass climatology for the Northern Shenandoah Valley, USA. *Int. J. Climatol.* 30, 569–581.
- Hong, S.-b., Yoon, Y.J., Becagli, S., Gim, Y., Chambers, S.D., Park, K.-T., et al., 2019. Seasonality of aerosol chemical composition at King Sejong Station (Antarctic Peninsula) in 2013. *Atmos. Environ.* 117185.
- Hu, Q.-H., Xie, Z.-Q., Wang, X.-M., Kang, H., Zhang, P., 2013. Levoglucosan indicates high levels of biomass burning aerosols over oceans from the Arctic to Antarctic. *Sci. Rep.* 3, 3119.
- IAATO, 2017. Report on IAATO Operator Use of Antarctic Peninsula Landing Sites and ATCM Visitor Site Guidelines, 2016–17 Season. IP 164.
- IPCC, 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jorba, O., Pérez, C., Rocaendbosch, F., Baldasano, J., 2004. Cluster analysis of 4-day back trajectories arriving in the Barcelona Area, Spain, from 1997 to 2002. *J. Appl. Meteorol.* 43, 887–901.
- Legrand, M., Preunkert, S., Weller, R., Zipf, L., Elsässer, C., Merchel, S., et al., 2017. Year-round record of bulk and size-segregated aerosol composition in central Antarctica (Concordia site) – part 2: biogenic sulfur (sulfate and methanesulfonate) aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 17, 14055–14073.
- Mahowald, N., Albani, S., Kok, J.F., Engelstaeder, S., Scanza, R., Ward, D.S., et al., 2014. The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Res.* 15, 53–71.
- Mihalikova, M., Kirkwood, S., 2013. Tropopause fold occurrence rates over the Antarctic station Troll (72° S, 2.5° E). *Ann. Geophys.* 31, 591–598.
- Mishra, V.K., Kim, K.-H., Hong, S., Lee, K., 2004. Aerosol composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic peninsula. *Atmos. Environ.* 38, 4069–4084.
- Moody, J., Galusky, J., Galloway, J., 1989. The use of atmospheric transport pattern recognition techniques in understanding variation in precipitation chemistry. *Atmospheric Deposition (Proceedings of the Baltimore Symposium, May 1989)*. IAHS Publ. No. 179.
- Moore, B.J., Neiman, P.J., Ralph, F.M., Barthold, F.E., 2012. Physical processes associated with heavy flooding rainfall in Nashville, Tennessee, and vicinity during 1–2 may 2010: the role of an atmospheric river and mesoscale convective systems. *Mon. Weather Rev.* 140, 358–378.
- Nielsen, I.E., Skov, H., Massling, A., Eriksson, A.C., Dall'Osto, M., Junninen, H., et al., 2019. Biogenic and anthropogenic sources of aerosols at the High Arctic site Villum Research Station. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 10239–10256.
- Osipov, E.Y., Osipova, O.P., Khodzher, T.V., 2019. Recent variability of atmospheric circulation patterns inferred from East Antarctica glaciochemical records. *Geochemistry* 125554.
- Pérez-Arribas, L.V., León-González, M.E., Rosales-Conrado, N., 2017. Learning principal component analysis by using data from air quality networks. *J. Chem. Educ.* 94, 458–464.
- Planchon, F.A.M., Boutron, C.F., Barbante, C., Cozzi, G., Gaspari, V., Wolff, E.W., et al., 2002. Changes in heavy metals in Antarctic snow from Coats Land since the mid-19th to the late-20th century. *Earth Planet. Sci. Lett.* 200, 207–222.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., Plana, F., 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmos. Environ.* 30, 3557–3572.
- Radojevic, M., Bashkin, V. N., 2006. *Practical Environmental Analysis*. RSC, Cambridge.
- Reeve, R.N., 2002. *Introduction to Environmental Analysis*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Revel-Rolland, M., De Deckker, P., Delmonte, B., Hesse, P.P., Magee, J.W., Basile-Doelsch, I., et al., 2006. Eastern Australia: a possible source of dust in East Antarctica interglacial ice. *Earth Planet. Sci. Lett.* 249, 1–13.
- Rolph, G., Stein, A., Stunder, B., 2017. Real-time environmental applications and display sSystem: READY. *Environ. Model Softw.* 95, 210–228.
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., . NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. available at [https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php).
- Su, L., Yuan, Z., Fung, J.C.H., Lau, A.K.H., 2015. A comparison of HYSPLIT backward trajectories generated from two GDAS datasets. *Sci. Total Environ.* 506–507, 527–537.
- Toscano, G., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Turetta, C., Cescon, P., 2005. Trace metals in aerosol at Terra Nova Bay, Antarctica. *J. Environ. Monit.* 7, 1275–1280.
- Truzzi, C., Annibaldi, A., Illuminati, S., Mantini, C., Scarponi, G., 2017. Chemical fractionation by sequential extraction of Cd, Pb, and Cu in Antarctic atmospheric particulate for the characterization of aerosol composition, sources, and summer evolution at Terra Nova Bay, Victoria Land. *Air Quality, Atmosphere & Health* 10, 783–798.
- Turner, J., Barrand, N.E., Bracegirdle, T.J., Convey, P., Hodgson, D.A., Jarvis, M., et al., 2014. Antarctic climate change and the environment: an update. *Polar Record* 50, 237–259.
- Twomey, S., 1977. The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *J. Atmos. Sci.* 34, 1149–1152.
- Weller, R., Wagenbach, D., Legrand, M., Elsässer, C., Tian-Kunze, X., König-Langlo, G., 2011. Continuous 25-yr aerosol records at coastal Antarctica – I: inter-annual variability of ionic compounds and links to climate indices. *Tellus B: Inter and Physical Meteorology* 63, 901–919.
- Winchester, J.W., Weixiu, L., Lixin, R., Mingxing, W., Maenhaut, W., 1981. Fine and coarse aerosol composition from a rural area in north China. *Atmospheric Environment* (1967) 15, 933–937.
- Xu, G., Chen, L., Zhang, M., Zhang, Y., Wang, J., Lin, Q., 2019. Year-round records of bulk aerosol composition over the Zhongshan Station, coastal East Antarctica. *Air Quality, Atmosphere & Health* 12, 271–288.
- Zhu, G., Guo, Q., Xiao, H., Chen, T., Yang, J., 2017. Multivariate statistical and lead isotopic analyses approach to identify heavy metal sources in topsoil from the industrial zone of Beijing Capital Iron and Steel Factory. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 14877–14888.





## Capítulo VI: Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region



Article

# Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region

César Marina-Montes <sup>1</sup>, Luis Vicente Pérez-Arribas <sup>2</sup>, Jesús Anzano <sup>1</sup> and Jorge O. Cáceres <sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Laser Lab, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain; cesarmarinamontes@unizar.es (C.M.-M.); janzano@unizar.es (J.A.)

<sup>2</sup> Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, Plaza de Ciencias 1, 28040 Madrid, Spain; lvperez@ucm.es

\* Correspondence: jcaceres@ucm.es

Received: 29 March 2020; Accepted: 8 April 2020; Published: 10 April 2020



**Abstract:** Quantification of suspended particulate matter (SPM) measurements—together with statistical tools, polar contour maps and backward air mass trajectory analyses—were implemented to better understand the main local and remote sources of contamination in this pristine region. Field campaigns were carried out during the austral summer of 2016–2017 at the “Gabriel de Castilla” Spanish Antarctic Research Station, located on Deception Island (South Shetland Islands, Antarctic). Aerosols were deposited in an air filter through a low-volume sampler and chemically analysed using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES). Elements such as Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Cu, Pb, Sr, Ti, Zn, Hf, Zr, V, As, Ti, Mn, Sn and Cr were identified. The statistical tools together with their correlations (Sr/Na, Al/Ti, Al/Mn, Al/Sr, Al/Pb, K/P) suggest a potentially significant role of terrestrial inputs for Al, Ti, Mn, Sr and Pb; marine environments for Sr and Na; and biological inputs for K and P. Polar contour graphical maps allowed reproducing wind maps, revealing the biological local distribution of K and P (penguin colony). Additionally, backward trajectory analysis confirmed previous affirmations and atmospheric air masses following the Antarctic circumpolar pattern.

**Keywords:** Antarctic region; Deception Island; atmospheric aerosols; particulate matter; statistical tools; backward trajectories; polar contour maps

## 1. Introduction

The Antarctic region is considered to be one of the most virgin, isolated and remote areas globally. The Antarctic is a polar desert and acts as a global thermostat, controlling the global climate system. Nevertheless, although this area is well distanced from continental regions, anthropogenic aerosol pollution from remote and local sources negatively affects the Antarctic environment [1]. Besides, a growing number of tourists visit Antarctica every year. Port Foster, situated in the caldera of Deception Island, is the second most-visited site in this continent, with more than 20,000 visitors in the 2016–2017 austral summer season [2].

Atmospheric aerosols act as climate drivers, since they are involved in the radiation balance of the Earth [3] and the formation of clouds [4]. However, aerosol studies regarding their origin and interactions are still limited and unclear [5]. Aerosols are produced by natural sources (sea, earth erosion, biogenic emissions, volcanoes, etc.) and anthropogenic sources (fossil fuel combustion, mining, agriculture, etc.), negatively affecting the Antarctic’s air quality and ecosystems. Thus, it is important to study them and their impacts on the environment [6].

Atmospheric aerosols have a typical lifetime of one day to two weeks in the troposphere [5]. They transform their size and distribution as they evolve [7], affecting remote places such as the Antarctic [8]. Particulate Matter (PM) transport depends on the wind and meteorological conditions [9,10]. This is important, since the Antarctic region is known for being a trap for aerosols from other places [11].

Air mass back trajectories are precise tools used for investigating the source of the pollutants [12] by estimating the flow patterns of air arriving at the sample collection point. Back trajectory analyses allow for the tracking of the source of aerosols emissions. Long-distance back trajectories are influenced by physical and chemical processes (e.g., deposition and advection), while short-distance trajectories are influenced by emission source zones [13]. However, position inaccuracies of up to 20% of the travel distance can exist [14]. As much as 30% of chemical variability in the troposphere can be associated with transport [15].

Through multivariate analysis, Pérez-Arribas [16] studied a large set of air quality data, aiming to identify elemental correlations and their shared origin. Modelling relationships are important tools to study the relationships between different analytical data, allowing the reproduction of temporal and spatial variations [17,18].

Chemical PM composition has been previously studied in the Antarctic [19]. Nevertheless, despite the importance of PM origin, limited publications using air mass back trajectories exist regarding the Antarctic region [20–22].

The aim of this study is to gain better insight into the potential natural or anthropogenic sources of the measured particulate matter composition and concentration, through air mass back trajectories and polar contour maps. Furthermore, a combination of statistical and graphical approaches is proposed to establish the relationship between the elements and their concentration, in order to reveal the influence of marine environments, human-made activities and penguin colonies on the Antarctic region.

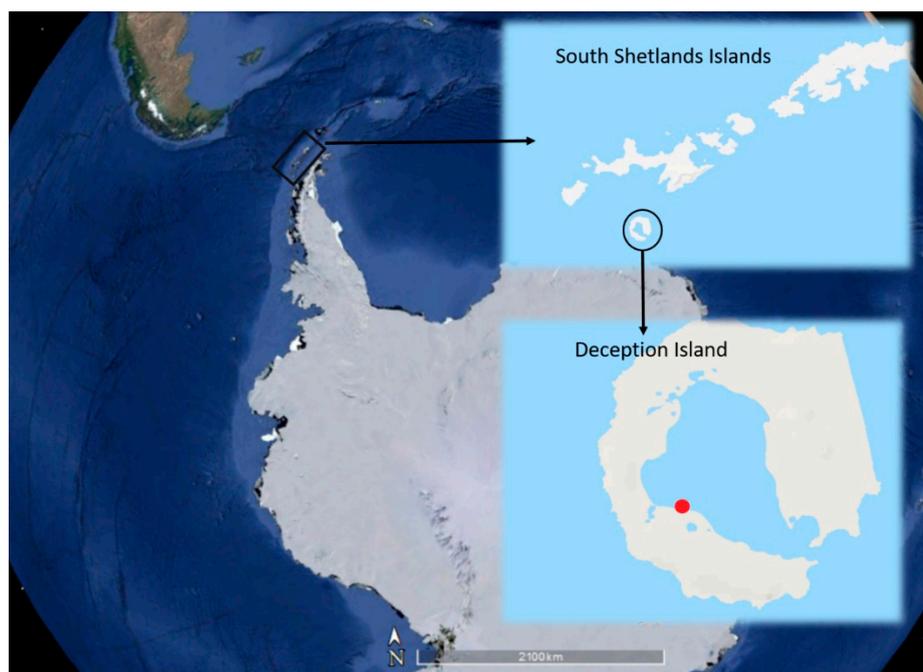
## 2. Materials and Methods

### 2.1. Site Description and Sampling

The site description, sampling procedure, and methodology used in the present work, along with the most significant experimental conditions, have been previously described elsewhere [6]. Thus, only the more relevant information to this study is presented here. Atmospheric aerosol particles were collected during the austral summer (from December 2016 to February 2017) at Deception Island (Figure 1), at the Spanish Antarctic Research base “Gabriel de Castilla” (62°58′09″ S, 60°42′33″ W). A total of 37 samples were collected in circular quartz filter paper of 47 mm diameter (Munktell) by a Derenda LVS 3.1 low volume sampler (2.3 m<sup>3</sup>/h), and after 24 h, were placed by hand into sterile Petri dishes using sterile tweezers and nitrile gloves. Mass concentration was obtained by gravimetry following the European Norm [23]. Additionally, soil samples were taken from the area of interest. After the gravimetric analysis, Hf, Zr, V, As, Ti, Mn, Cu, Sn, Zn and Pb were determined using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) and Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES), as previously described in another publication [6].

### 2.2. Data Processing

Correlation analysis is a statistical method used to provide information about the relationship between elements that form the air PM by means of a mathematical model. Zhu [24] studied the sources of chemical constituents using multidimensional analysis. The study established correlations between the elements in aerosols. Additionally, a principal component analysis (PCA) was used as an element position simplification tool. Pérez-Arribas [16] adopted PCA to allow a group of correlated data to be transformed into a reduced coordinate system. In this study, Statgraphics Centurion 18, version 18.1.06 of 64-bits (Statpoint Technologies, Warrenton, VA, USA) was used for executing the correlation analysis and the principal component analysis (PCA).



**Figure 1.** Map of Deception Island with the location of Gabriel de Castilla Spanish Antarctic Research Station. The red circle point indicates the position of the research base.

### 2.3. Polar Contour Maps

OriginPro 2017, 64-bit (OriginLab Corporation, Northampton, MA, EEUU) was used for studying data relationships through Polar contour maps. These were used as an effective tool for local data visualization. The use of wind direction and speed provided an easy and useful plot of air-pollutants sources. The wind speed is displayed on the x-axis, wind direction on the y-axis of the angle (the radius in degrees), and concentration on the z-axis.

### 2.4. Air-Mass Back Trajectories

Aiming to distinguish potential remote natural and anthropogenic sources at the sampling location, ten days of air-mass backward trajectories were implemented for an endpoint 600 m above ground level (AGL). This height was selected since the mountainous island has a circular form, and the highest altitude (Mount Pond) is 542 m. In this study, diverse models were used to calculate backward trajectories. Nevertheless, Cabello and Harris [25] pointed out that there are discrepancies between trajectories obtained with different models and different vertical transport methods. The trajectories were calculated with the NOAA HYSPLIT4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model [12,26]. GDAS 1 degree (Global Data Assimilation System) meteorological data from the National Weather Service's National Centre for Environmental Prediction (NCEP) were chosen as the best appropriate trajectory model over those that did not cover the investigated region and had lower-resolution. GDAS has been widely used to perform backward air trajectories in locations other than the Antarctic region [27–30].

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Statistical Description of the Data Normality Tests

Particulate matter results show an average of  $10 \pm 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . This value is similar to those found in low population density areas and places such as the Southern Ocean ( $13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; [31]). However, this result differs from other values found on the Antarctic coast with an average of  $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  or  $3.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [32,33]). The statistical analysis result of total particulate matter (PM10) is shown in Table 1.

The results show a great variability between the sampling days, ranging from 2.9 to 28.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  with a variation coefficient of 76.4%. The variability is explained by the singular shape of Deception Island (mountainous horseshoe). This peculiar shape keeps aerosols in the air for an extended period of time.

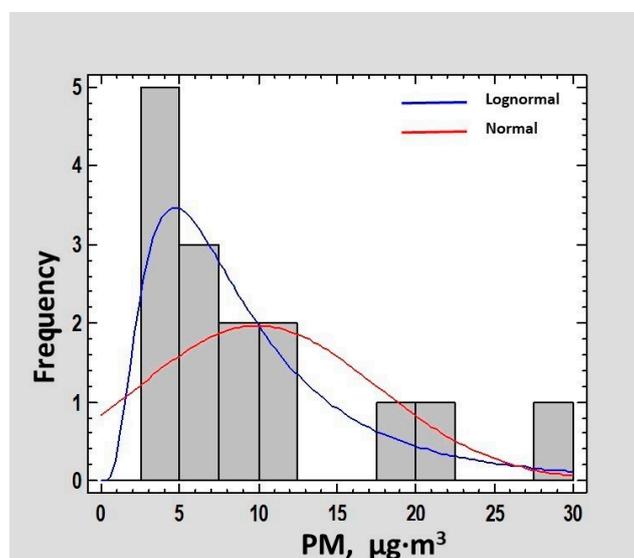
**Table 1.** Particulate matter (PM) statistical summary together with central tendency, variability, and distribution form.

<b>Total Particulate Matter (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	
<b>Date</b>	<b>PM10 (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>
28 December 2016	6.1
30 December 2016	28.2
01 January 2017	21.7
07 January 2017	8.1
21 January 2017	12.2
22 January 2017	2.9
23 January 2017	9.4
01 February 2017	4.3
08 February 2017	3.8
14 February 2017	2.9
17 February 2017	4.7
23 February 2017	12.1
24 February 2017	19.5
25 February 2017	7.4
26 February 2017	6.0
<b>PM10 Statistical Overview</b>	
Number of samples	15
Average	9.95
Standard deviation	7.60
Coefficient of variation	76.4%
Minimum	2.9
Maximum	28.2
Range	25.3
Standard Skewness	2.1299
Standard Kurtosis	0.8392

Both standard skewness and standard kurtosis can be used to determine if the sample has a normal (Gaussian) or different statistical distribution. In general, statistical values outside the range of  $-2$  to  $+2$  indicate significant deviations from normality, which would tend to invalidate many of the statistical procedures that are usually applied to these data.

It can be seen in Table 1 and Figure 2 that the distribution of PM10 data indicates a certain asymmetry, although not well above the critical value of two. Positive asymmetry is usually an indication of a logarithmic-normal or lognormal type of distribution of data. To verify this possibility, the Kolmogorov–Smirnov test was carried out, with the  $P$ -value estimated for a possible lognormal distribution of 0.9983 and 0.6100 estimated for the normal one. Seeing as the two probability values calculated are above the level of usual significance ( $\alpha = 0.05$ ), both statistical distributions are statistically valid. However, as can be seen in Figure 2, the lognormal distribution is better suited to the PM10 data

obtained. Figure 2 shows a representation of the distribution of number of days (frequency) and PM concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).



**Figure 2.** Histogram of normal and lognormal statistical distribution for the total particulate material obtained during the 2016–2017 field campaign. Frequency indicates the number of days.

Once the general PM statistical behaviour was studied, the same procedure was applied to the different pollutants found in PM10. Specific elements found in the aerosol also showed great variability between different sampling days. However, this variability was not homogeneous for all of them, as shown in Table S1 (Supplementary Materials).

Most of the elements have variation coefficients between 100% and 50%, similar to the PM10 variation coefficient of 76.4%. However, some elements show variation coefficients which are very different and higher than this value. Airborne PM is often affected by different climatic conditions (wind direction, speed, humidity, precipitation, etc.). This implies that, generally, the behaviour of PM composition follows the same trends, but this does not occur for some elements such as; P, K and Sn, with coefficient of variation (C.V.) of 249%, 169.9% and 124.5%, respectively; and for Cu and Fe, with C.V. of 112% and 102%, respectively. This means that these elements may be related to emission sources relatively close to the collection place and possibly very localized, probably due to very intense emission sources. Generally, this situation occurs when the distribution changes from normal or Gaussian statistical behavior, to strong positive asymmetry (lognormal distribution). In the case of K and P, its Kolmogorov–Smirnov test is shown in Table 2 compared to their Gaussian distribution.

**Table 2.** *P*-values obtained for P, K and Cu in PM10 after Kolmogorov–Smirnov test.

	Lognormal	Normal
Phosphorus	0.806278	0.0123709
Potassium	0.735451	0.0267816
Copper	0.288687	0.315736

In both cases, the *P*-value for a normal distribution is  $<0.05$ , indicating that the contents of K and P in the particulate material are not distributed over the sampling days according to a Gaussian model, and that the lognormal distribution model is much more suitable to describe the behaviour of these major elements. Regarding the trace elements found in the Antarctic aerosol, Cu shows marked positive asymmetry, although in this case, its distribution over the days of sampling can be

explained both by a normal model and by a lognormal model, since the fit tests show  $P$ -value  $> 0.05$  on both models.

### 3.2. Correlation Analysis

Aiming to explore the chemical/environmental associations among the elements found in the PM10, correlation analysis has been carried out. A statistically significant correlation between elements indicates a common origin of both, so if the source of one of them is identified, it can be presumed that the other comes from the same source of emission. Statistically significant correlations were found between the major constituents in the PM10 [6] and in the case of the elements present at trace levels, 6 significant correlations were found between them [21]. However, it is unknown if some trace elements are correlated to any of the major components. Table S2 (Supplementary Materials) shows the analysis of correlations corresponding to the elements found in the aerosol during the campaign. Those elements that show significant correlation ( $P$ -value  $< 0.05$ ) are shown in shaded cells.

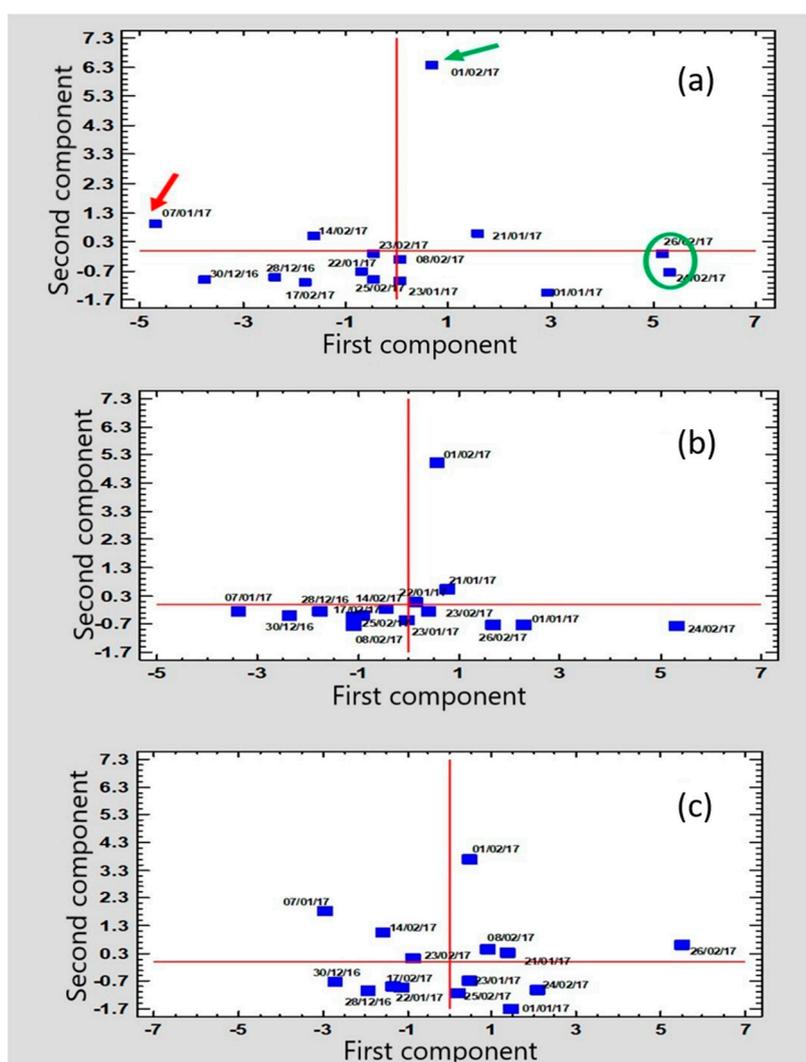
As Table S2 (Supplementary Materials) shows, there is a very significant correlation between Sr and Na (Pearson = 0.9873 and  $P$ -value  $< 0.0001$ ). Since the main source of Na in the particulate material is marine aerosol, this implies that Sr also has a marine origin. The remaining trace elements do not show a significant correlation with Na, so the marine origin of these elements is discarded. Moreover, Al is a characteristic element of the earth's crust. Al and Ti have a very significant, high correlation (Pearson 0.9430;  $P$ -value  $< 0.0001$ ). Therefore, Ti has a crustal origin as well. Along with its marine origin, Sr has a correlation with Al (Pearson 0.5979;  $P$ -value = 0.0240). This indicates that some Sr has a terrestrial input. Other trace elements present in the aerosol with possible terrestrial origin are Mn (Pearson 0.8635;  $P$ -value = 0.001) and Pb (Pearson 0.7557;  $P$ -value 0.0028).

### 3.3. Multivariate Analysis

Previous correlation analysis has described that there are significant correlations ( $P$ -value  $< 0.05$ ) among some of the elements found in the PM10. Subsequently, PCA has been carried out, aiming to check if these relationships occur globally. Figure 3 shows the scatter diagrams corresponding to the sampling days. Figure 3a presents the scatter plot when all elements found have been computed as variables; in Figure 3b, the dispersion diagram corresponds to the majority of the elements and Figure 3c corresponds to the components that are at trace levels. Given that the elements were found in different concentration levels, the PCA has been carried out after scaling the data by standard deviation (autoscaling). The green circle indicates that there are two values (samples) close to each other, and therefore there is some similarity between them. However, at the same time, these values are different from the rest. The green and red arrows indicate the same, values that are out of the guideline or general behavior.

As can be seen in Figure 3, the distribution of the scores are quite similar. Most of the points are located at the bottom of the diagram and close to the origin of coordinates. This means that the different pollutants maintain a similar pattern. However, there are exceptions. Figure 3a shows that the sample taken on 1 February 2017 is separated from the rest of the points. This indicates that there is a different pattern compared to the rest of the samples. Similarly, this occurs in Figure 3b,c.

The different patterns show the occurrence of K and P (major elements); and V and as (trace elements). These elements are significantly correlated with each other (see correlation Table S2 in Supplementary Materials). The maximum values of these elements were measured on 1 February 2017, while the rest of the elements gave values close to or below the average. On the other hand, these elements do not show a significant correlation with either Na or Al, so their marine or crustal origin is discarded.



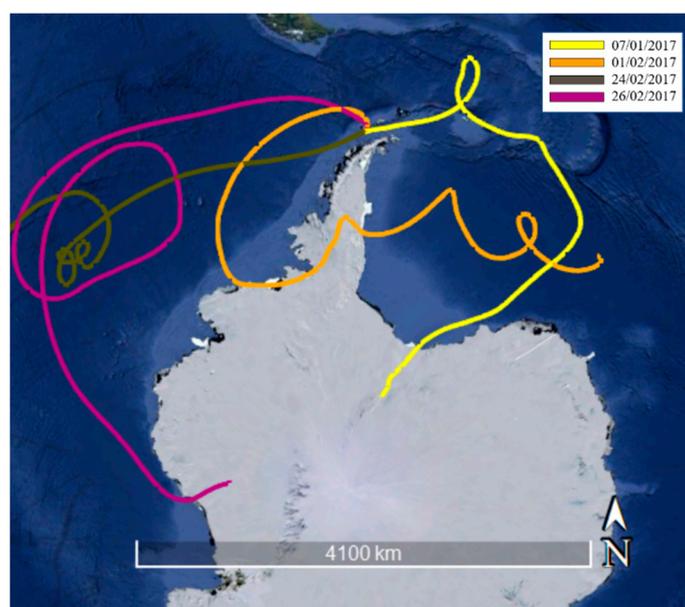
**Figure 3.** Scatterplot with scores from statistical analysis of the different sampling days by principal component analysis (PCA). (a) represents the whole data set computed as variables. (b) represents the data of the majority elements. (c) represents the data of the trace elements. The green circle, and red and green arrows indicate values that are out of the general behavior.

It can be observed in Figure 3a that for two days (24 February 2017 and 26 February 2017) the elemental composition differs, in relative terms, from the rest of the days. Even though these days appeared close on the distribution diagram, they have different characteristics. One of them corresponds to the presence of majority elements and the other to trace elements. The highest concentration levels were recorded on 24 February 2017 (Figure 3b). The majority elements concentration was recorded to be above the average, except for K and P, on 26 February 2017 (Figure 3c). On this day, a similar situation happened with minority elements, with the exception of V and as (Table S1, Supplementary Materials).

Finally, the point associated to PM collected on 07 January 2017 also deviates from the general pattern. However, this point should be considered anomalous or unrepresentative, since on that day, Fe, Mn, Zn, Sn and Hf were not detected. Furthermore, the rest of the elemental concentration was minimum or largely below the average. Some of these facts could be explained based on the air mass backward trajectories associated with the days prior to the sampling or the sampling meteorological conditions (Figure 4). Generally, air mass backward trajectory analysis showed that PM<sub>10</sub> moved

following the Antarctic Circumpolar Pattern through the Southern and Pacific Oceans, while for some of the cases air masses originated close to the Antarctic Peninsula at the Weddell and Bellingshausen Seas.

- Air mass backward trajectories associated to 01 February 2017 (Figure 4) show previous winds to this day with origin on the Weddell Sea, passing through the Antarctic continent and the Bellingshausen Sea. These areas are mostly covered by ice and snow. This explains the low concentration levels of crustal or marine elements.
- Backward trajectories associated to 24 February 2017 and 26 February 2017 (Figure 4) show previous days were similar, although on the 26th wind travelled through areas farther north than on the 24th. In both cases, the wind route passed mainly through ice-free areas, so these days prevail the presence of Na and the elements correlated with it, such as Mg. In addition, on 26 February 2017 there was moderate rainfall and high relative humidity, which favoured the deposition of the aerosol.
- On 07 January 2017 (Figure 4), very low levels of all the elements were detected. This cannot be explained either by the air mass backward trajectories or by the sampling weather conditions. Therefore, it should be considered to be anomalous.



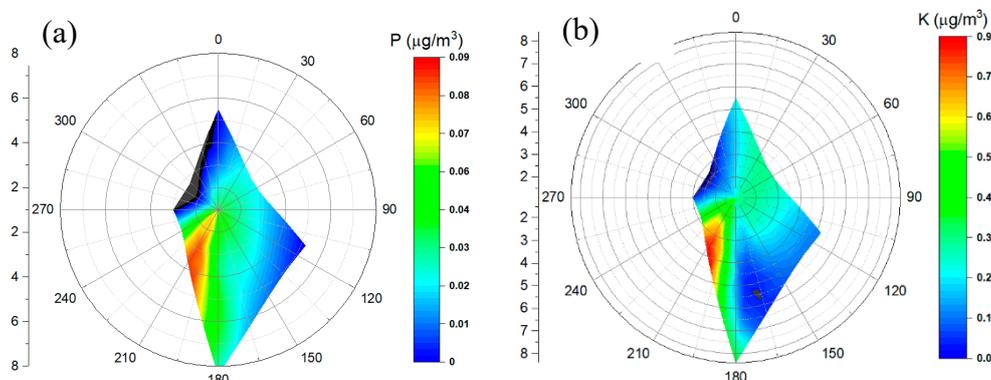
**Figure 4.** Total 10-day air mass backward trajectories at Gabriel de Castilla Station using GDAS1 (Global data assimilation system) dataset.

### 3.4. Polar Contour Maps

In the statistical study of the pollutant's distribution, it was found that K and P did not show Gaussian distribution. However, their distribution was a positive asymmetric lognormal type. This type of distribution is relatively frequent in the environmental analysis, mainly when there are high intensity emission sources, relatively close to the sampling site. These sources are usually located somewhere very localized.

Since the transport of pollutants in the air is carried out by the wind, polar contour maps were used to relate the concentration of these pollutants in the air with wind direction and speed. On the other hand, according to the correlation study mentioned above, K and P have an important and significant correlation between them (Pearson 0.9821;  $P$ -value  $< 0.0001$ ). Alternatively, they do not present a significant correlation with either Na or Al. This indicates that both elements have the same non-crustal, marine origin.

If we look at the polar contour maps associated to these two elements (Figure 5), the emission focus of both maps is in the 210° direction (south-west of the sampling site). This implies a natural and biological origin of these elements, since the Punta de la Descubierta penguin colony is located in that direction. This colony is one of the largest penguin colonies in Deception Island, so the presence of these elements in the PM is related to the excrement (guano) in the area.



**Figure 5.** (a) Polar contour maps in relation to wind direction and speed for phosphorus (P) and (b) potassium (K) at the Gabriel de Castilla Spanish Research Station (Deception Island).

#### 4. Conclusions

By using statistical methods combined with polar contour Maps and air mass back trajectories, the different sources of PM collected during the austral summer campaign in 2016–2017 (2.5-month term) at the Spanish Antarctic Research Base “Gabriel de Castilla” located on Deception Island have been determined.

Correlation analysis between major and minor elements showed the potential source of the airborne PM. Sr/Na correlation indicated the influence of marine aerosols, whereas Al/Ti correlation revealed the influence of local crustal sources. Al/Mn, Al/Sr and Al/Pb correlations indicated terrestrial sources. Furthermore, K/P correlation was revealed to have non-crustal/marine origins, since no correlation with Na or Al was found. Multivariate analysis proved the importance of establishing guidelines in the behaviour of PM<sub>10</sub> and its composition throughout the sampling period. Score distribution showed a similar pattern for most of the elements, except for K and P. The origin of the K/P correlation was validated by PCA and polar contour maps to be biological (penguin scats from the penguin colony).

Air mass back trajectories were used to confirm the elemental source. These trajectories revealed that both crustal and marine inputs occurred following different pathways and were influenced by the Antarctic Circumpolar pattern.

This work revealed the importance of an improved understanding of the potential origin and behaviour of PM in the Antarctic, through the use of statistical tools, air mass back trajectories and polar contour maps. Consistent aerosol tracking in the Antarctic region is crucial, since atmospheric aerosols play a significant role in the Earth’s climate and ecosystems. Further work will be undertaken on Deception Island as well as at other Antarctic stations.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <http://www.mdpi.com/2073-4433/11/4/373/s1>. Table S1: Statistical summary of major (a;  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and minor elements (b;  $\text{ng}/\text{m}^3$ ). Those elements that show significant deviation from the Gaussian model (statistical values outside the range  $-2$  to  $+2$ ) are in red., Table S2: Statistics of correlations between different elements. For each element the first, second and third row correspond to Pearson correlation coefficient, sample size and P-Value, respectively. Those elements that show significant correlation ( $P$ -value  $< 0.05$ ) are shown in shaded cells.

**Author Contributions:** C.M.-M.: Writing-original draft. L.V.P.-A.: Conceptualization, Methodology, Formal analysis. J.A.: Project administration, Funding acquisition, Supervision. J.O.C.: Writing - original draft, Project administration, Funding acquisition, Supervision. C.M.-M., L.V.P.-A., J.A. and J.O.C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This project forms part of the Ministry of Science, Innovation and Universities (Spain) proposal #CTM2017-82929R in collaboration with the Government of Aragon proposal E49\_20R. Financial support from European Social Fund and University of Zaragoza is acknowledged.

**Acknowledgments:** The authors gratefully acknowledge the Complutense University of Madrid for facilities and material resources and the Air Resources Laboratory (ARL) for provision of the HYSPLIT trajectory model on the READY website. The authors thank the military staff at the Gabriel de Castilla Spanish research base for help with the installation of equipment and sample collection. The ICP-MS and ICP-AES data were obtained from the Institute of Environmental Assessment and Water Research, IDÆA. Trajectory figures have been taken from Google Earth Pro.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Turner, J.; Barrand, N.E.; Bracegirdle, T.J.; Convey, P.; Hodgson, D.A.; Jarvis, M.; Jenkins, A.; Marshall, G.; Meredith, M.P.; Roscoe, H.; et al. Antarctic climate change and the environment: An update. *Polar Rec.* **2014**, *50*, 237–259. [CrossRef]
2. IAATO. *Report on IaatO Operator Use of Antarctic Peninsula Landing Sites and Atcm Visitor Site Guidelines, 2016-17 Season. Ip 164*; International Association of Antarctica Tour Operators (IAATO): South Kingston, RI, USA, 2017; Available online: <https://iaato.org/es/past-iaato-information-papers> (accessed on 28 April 2017).
3. Nielsen, I.E.; Skov, H.; Massling, A.; Eriksson, A.C.; Dall'Osto, M.; Junninen, H.; Sarnela, N.; Lange, R.; Collier, S.; Zhang, Q.; et al. Biogenic and anthropogenic sources of aerosols at the High Arctic site Villum Research Station. *Atmos. Chem. Phys.* **2019**, *19*, 10239–10256. [CrossRef]
4. Tomasi, C.; Lanconelli, C.; Mazzola, M.; Lupi, A. Aerosol and Climate Change: Direct and Indirect Aerosol Effects on Climate. In *Atmospheric Aerosols*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2016; pp. 437–551.
5. IPCC. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: Cambridge, UK; New York, NY, USA, 2013.
6. Cáceres, J.O.; Sanz-Mangas, D.; Manzoor, S.; Pérez-Arribas, L.V.; Anzano, J. Quantification of particulate matter, tracking the origin and relationship between elements for the environmental monitoring of the Antarctic region. *Sci. Total Environ.* **2019**, *665*, 125–132. [CrossRef] [PubMed]
7. Mahowald, N.; Albani, S.; Kok, J.F.; Engelstaeder, S.; Scanza, R.; Ward, D.S.; Flanner, M.G. The size distribution of desert dust aerosols and its impact on the Earth system. *Aeolian Res.* **2014**, *15*, 53–71. [CrossRef]
8. Hu, Q.-H.; Xie, Z.-Q.; Wang, X.-M.; Kang, H.; Zhang, P. Levoglucosan indicates high levels of biomass burning aerosols over oceans from the Arctic to Antarctic. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 3119. [CrossRef]
9. Radojevic, M.; Bashkin, V.N. *Practical Environmental Analysis*; RSC: Cambridge, UK, 2006.
10. Reeve, R.N. *Introduction to Environmental Analysis*; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2002.
11. Bargagli, R. Atmospheric chemistry of mercury in Antarctica and the role of cryptogams to assess deposition patterns in coastal ice-free areas. *Chemosphere* **2016**, *163*, 202–208. [CrossRef]
12. Stein, A.F.; Draxler, R.R.; Rolph, G.D.; Stunder, B.J.B.; Cohen, M.D.; Ngan, F. NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bullet. Am. Meteorol. Soc.* **2015**, *96*, 2059–2077. [CrossRef]
13. Fleming, Z.L.; Monks, P.S.; Manning, A.J. Review: Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmos. Res.* **2012**, *104*, 1–39. [CrossRef]
14. Hondula, D.M.; Sitka, L.; Davis, R.E.; Knight, D.B.; Gawtry, S.D.; Deaton, M.L.; Lee, T.R.; Normile, C.P.; Stenger, P.J. A back-trajectory and air mass climatology for the Northern Shenandoah Valley, USA. *Int. J. Climatol.* **2010**, *30*, 569–581. [CrossRef]
15. Moody, J.; Galusky, J.; Galloway, J. The use of atmospheric transport pattern recognition techniques in understanding variation in precipitation chemistry. In *Atmospheric Deposition (Proceedings of the Baltimore Symposium, May 1989)*; IAHS Publ. No. 179; IAHS: Wallingford, UK, 1989.
16. Pérez-Arribas, L.V.; León-González, M.E.; Rosales-Conrado, N. Learning Principal Component Analysis by Using Data from Air Quality Networks. *J. Chem. Educ.* **2017**, *94*, 458–464. [CrossRef]

17. Cristofanelli, P.; Putero, D.; Bonasoni, P.; Busetto, M.; Calzolari, F.; Camporeale, G.; Grigioni, P.; Lupi, A.; Petkov, B.; Traversi, R.; et al. Analysis of multi-year near-surface ozone observations at the WMO/GAW “Concordia” station (75°06’S, 123°20’E, 3280 m a.s.l. – Antarctica). *Atmos. Environ.* **2018**, *177*, 54–63. [[CrossRef](#)]
18. Mihalikova, M.; Kirkwood, S. Tropopause fold occurrence rates over the Antarctic station Troll (72° S, 2.5° E). *Ann. Geophys.* **2013**, *31*, 591–598. [[CrossRef](#)]
19. Osipov, E.Y.; Osipova, O.P.; Khodzher, T.V. Recent variability of atmospheric circulation patterns inferred from East Antarctica glaciochemical records. *Geochemistry* **2019**, 125554. [[CrossRef](#)]
20. Mishra, V.K.; Kim, K.-H.; Hong, S.; Lee, K. Aerosol composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic peninsula. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 4069–4084. [[CrossRef](#)]
21. Marina-Montes, C.; Pérez-Arribas, L.V.; Escudero, M.; Anzano, J.; Cáceres, J.O. Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region. *Sci. Total Environ.* **2020**, *721*, 137702. [[CrossRef](#)]
22. Szumińska, D.; Czapiewski, S.; Szopińska, M.; Polkowska, Ż. Analysis of air mass back trajectories with present and historical volcanic activity and anthropogenic compounds to infer pollution sources in the South Shetland Islands (Antarctica). *Bull. Geogr. Phys. Geogr. Ser.* **2018**, *15*, 111–137.
23. European Committee for Standardization (CEN). *UNE EN 12341:2015. Ambient Air. Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM10 and PM2.5 Mass Concentration of Suspended Particulate Matter*; European Committee for Standardization: Brussel, Belgium, 2015.
24. Zhu, G.; Guo, Q.; Xiao, H.; Chen, T.; Yang, J. Multivariate statistical and lead isotopic analyses approach to identify heavy metal sources in topsoil from the industrial zone of Beijing Capital Iron and Steel Factory. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 14877–14888. [[CrossRef](#)]
25. Cabello, M.; Orza, J.A.G.; Galiano, V.; Ruiz, G. Influence of meteorological input data on backtrajectory cluster analysis – a seven-year study for southeastern Spain. *Adv. Sci. Res.* **2008**, *2*, 65–70. [[CrossRef](#)]
26. Rolph, G.; Stein, A.; Stunder, B. Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. *Environ. Model. Softw.* **2017**, *95*, 210–228. [[CrossRef](#)]
27. Jorba, O.; Pérez, C.; Rocadenbosch, F.; Baldasano, J. Cluster Analysis of 4-Day Back Trajectories Arriving in the Barcelona Area, Spain, from 1997 to 2002. *J. Appl. Meteorol.* **2004**, *43*, 887–901. [[CrossRef](#)]
28. Moore, B.J.; Neiman, P.J.; Ralph, F.M.; Barthold, F.E. Physical Processes Associated with Heavy Flooding Rainfall in Nashville, Tennessee, and Vicinity during 1–2 May 2010: The Role of an Atmospheric River and Mesoscale Convective Systems. *Mon. Weather Rev.* **2012**, *140*, 358–378. [[CrossRef](#)]
29. Su, L.; Yuan, Z.; Fung, J.C.H.; Lau, A.K.H. A comparison of HYSPLIT backward trajectories generated from two GDAS datasets. *Sci. Total Environ.* **2015**, *506–507*, 527–537. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Hong, S.-b.; Yoon, Y.J.; Becagli, S.; Gim, Y.; Chambers, S.D.; Park, K.-I.; Park, S.-J.; Traversi, R.; Severi, M.; Vitale, V.; et al. Seasonality of aerosol chemical composition at King Sejong Station (Antarctic Peninsula) in 2013. *Atmos. Environ.* **2019**, 117185. [[CrossRef](#)]
31. Budhavant, K.; Safai, P.D.; Rao, P.S.P. Sources and elemental composition of summer aerosols in the Larsemann Hills (Antarctica). *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 2041–2050. [[CrossRef](#)]
32. Budhavant, K.B.; Rao, P.S.P.; Safai, P.D. Size distribution and chemical composition of summer aerosols over Southern Ocean and the Antarctic region. *J. Atmos. Chem.* **2017**, *74*, 491–503. [[CrossRef](#)]
33. Mazzera, D.; Lowenthal, D.; Chow, J.; Watson, J.; Grubišić, V. PM10 measurements at McMurdo Station, Antarctica. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 1891–1902. [[CrossRef](#)]







Capítulo VII: Characterization of  
atmospheric aerosols in the Antarctic region  
using Raman Spectroscopy and Scanning  
Electron Microscopy





Contents lists available at ScienceDirect

# Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/saa](http://www.elsevier.com/locate/saa)

## Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy



César Marina-Montes<sup>a</sup>, Luis V. Pérez-Arribas<sup>b</sup>, Jesús Anzano<sup>a</sup>, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo<sup>c</sup>, Julene Aramendia<sup>c</sup>, Leticia Gómez-Nubla<sup>c</sup>, Alberto de Diego<sup>c</sup>, Juan Manuel Madariaga<sup>c</sup>, Jorge O. Cáceres<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Laser Lab, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

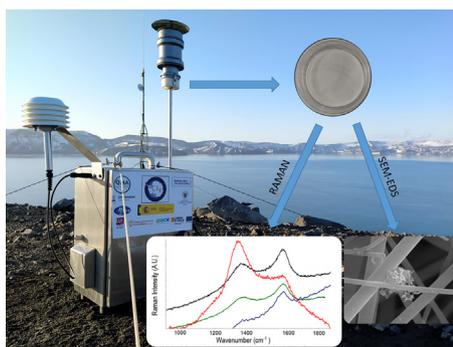
<sup>b</sup>Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, Plaza de Ciencias 1, 28040 Madrid, Spain

<sup>c</sup>Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country UPV/EHU, Leioa, Spain

### HIGHLIGHTS

- Antarctic particulate matter was captured in filters using a low volume sampler.
- An analytical methodology based on Raman spectroscopy and SEM-EDS was implemented.
- Air pollutants were found, including black carbon, polystyrene and fertilizer.
- First detection of microplastics in air from Antarctica.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 17 June 2021

Received in revised form 16 September 2021

Accepted 26 September 2021

Available online 29 September 2021

#### Keywords:

Antarctica

Atmospheric aerosols

Raman spectroscopy

Scanning electron microscopy Energy-

Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS)

Microplastics

### ABSTRACT

The non-destructive spectroscopic characterization of airborne particulate matter (PM) was performed to gain better knowledge of the internal structures of atmospheric aerosols at the particle level in the Antarctic region, along with their potential sources. PM and soil samples were collected during the 2016–2017 austral summer season at the surroundings of the Spanish Antarctic Research Station “Gabriel de Castilla” (Deception Island, South Shetland Islands). PM was deposited in a low-volume sampler air filter. Raman spectroscopy (RS) and Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) were used to determine the elemental and molecular composition of the individual aerosol and soil particles. Filter spectra measured by these techniques revealed long-range atmospheric transport of organic compounds (polystyrene and bacteria), local single and cluster particles made of different kinds of black carbon (BC), exotic minerals (polyhalite, arcanite, niter, ammonium nitrate, syngenite and nitrogen, phosphorus, and potassium (NPK) fertilizer), and natural PM (sea salts, silicates, iron oxides, etc.). In addition to the filter samples, forsterite and plagioclase were discovered in the soil samples together with magnetite. This is the first report of the presence of a microplastic fiber in the Antarctic air. This fact, together with the presence of other pollutants, reflects that even pristine and remote regions are influenced by anthropogenic activities.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

\* Corresponding author.

E-mail address: [jcaceres@ucm.es](mailto:jcaceres@ucm.es) (J.O. Cáceres).

## 1. Introduction

Aerosol particulate matter (PM) is a fundamental component in the atmosphere. These particles play a crucial role in the environment and health [1–3]. Firstly, aerosol particles are considered as climate drivers since they are involved in the radiative balance of the Earth, affecting the Earth's energy budget [4]. Secondly, a strong correlation exists between hazardous heavy metals present in PM, i.e. Pb, Cd, Zn, etc., and human health-related impacts [5–6].

Atmospheric aerosols are able to travel thousands of kilometres in a limited period of time and have a typical duration of one year in the stratosphere, and one day to two weeks in the troposphere [7]. Thus, the Antarctic region, which acts as a global thermostat being one of the major pristine and isolated environments on Earth, can negatively be affected by anthropogenic PM pollution from distant as well as local sources [8]. The composition of atmospheric PM can differ widely, depending on their natural (sea, earth erosion, biogenic emissions, volcanoes, etc.) and/or anthropogenic (fossil fuel combustion, mining, agriculture, etc.) sources [9]. Among local anthropogenic sources, research stations and cruise tourism in the study area are particularly important [10]. Although aerosols have been abundantly studied in Antarctica [11–14], their variable composition is still widely unknown [7]. Thus, it is essential to investigate their chemical composition, as well as their potential sources and impacts on the Antarctic environment [15–16].

Both environmental and health effects of PM are linked to their elemental composition and their size distribution. However, these properties are not sufficient to estimate accurately their environmental consequences, since single particles are internally made up of various species. Consequently, PM chemical characterization of individual particles is needed [17–20]. Chemical characterization of individual particles through Raman spectroscopy is a powerful technique for improving the characterization of aerosols.

Raman spectroscopy (RS) is a simple rapid method which does not require sample treatment. It has been extensively used to characterize the chemical composition of airborne PM [19,21–23]. Furthermore, Raman spectra can be used to identify the potential sources of such PM, since, for instance, distinct kinds of carbonaceous particles are produced in the combustion of different fossil fuels, such as diesel, gasoline, coal or biomass burning [24–25].

In this study, RS was used to determine particle specific composition as an indicator of potential sources of Antarctic aerosol samples. As a complementary technique, and in the interest of confirming the internal structure and chemical composition of PM, analysis by scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) were also implemented. Since RS is intended to characterize covalent compounds (carbonates, sulphates, nitrates, oxides, etc.), SEM-EDS is an appropriate complement to identify the remaining ionic particles, such as NaCl, as well as to confirm Raman analyses. The combination of these three robust techniques (RS & SEM-EDS) is perfectly adapted for identifying the chemical and structural composition of aerosol samples [26–28].

This paper focuses on the investigation by RS and SEM-EDS of the chemical composition of individual aerosol and soil particles collected during the austral summer season in the Antarctic region. This information is of great significance for studying the environmental impact of anthropogenic aerosols on the icy continent, as well as for anticipating their influence on climate change.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Site description and sampling

Samples of atmospheric aerosols were collected from December 2016 to February 2017 on Deception Island. This island has one of

Antarctic's safest harbours and is the caldera of an active volcano. It is part of the volcanic South Shetland Islands archipelago, located north of Antarctic Peninsula (Fig. 1). The Spanish Antarctic Research station “Gabriel de Castilla” (62°58'37.1"S, 60°40'32.5"W) is situated in this island together with the only other research station “Decepción” (62°58'35.7"S, 60°42'00.27"W) which belongs to Argentina. Each PM<sub>10</sub> sample was collected during 24 h in circular quartz microfiber filters of 47 mm diameter (Munktell) using a low volume sampler (Derenda LVS 3.1; 2.3 m<sup>3</sup>/h). The sampler was located (62°58'41.2"S, 60°40'39"W) about 200 and 1000 m away of the Spanish and Argentinian research stations, respectively. After the 24 h period, to avoid external contamination, the samples were meticulously stored with laboratory film in petri dishes using nitrile gloves and sterilised tweezers, and immediately transported to the research station. In total, 37 PM filter samples were collected. 5 and 3 filters were studied through RS and SEM-EDS, respectively. The European Norm was used to determine the mass concentration of each filter by gravimetry [29]. Additionally, random soil samples were collected from the soil surface (5 cm depth maximum) close to the PM sampling point, using nitrile gloves and a clean little shovel. Directly after that, soil samples were stored in polyethylene bags. In both techniques analyses (RS & SEM-EDS), no special preparation procedure was followed. These soil samples were taken in order to characterize their geochemical fingerprint to obtain spectroscopic references (mineral composition) and thus identify natural sources for the particles detected in the aerosols.

### 2.2. Experimental setup

RS measurements were carried out by means of a Raman InVia spectrometer (Renishaw) provided by StreamLine image tools. Spectra acquisition was done using Leica 50 × N Plan (0.75 aperture) and 20 × N Plan EPI (0.40 aperture) magnification long-range objectives. The microscope with a camera coupled used a Prior scientific motorized stage (XYZ) controlled by a joystick that facilitates focusing on and searching for points of interest. Besides,



Fig. 1. Map of Deception Island with the exact location of the Gabriel de Castilla Spanish Antarctic Research Station. The yellow house shows the position of the station. Image taken from Google Earth Pro.

the device is equipped with a class 1 enclosure for avoiding artificial or sunlight effects. In addition, the instrument is installed on an antivibratory table.

In this study, RS analysis was carried out using three excitation lasers, 532 nm, 633 nm and 785 nm. The laser power was adjusted by means of density filters to below 150  $\mu\text{W}$  to avoid thermal decompositions of the sample. Analyses were always performed using from 0.0001% to 10% of the power laser. Raman spectra of the cleaned filters (circular quartz microfiber filters, Munktell) were taken using all the excitation lasers in order to obtain blanks of the analytical procedure.

The calibration of the equipment was performed twice per day with a silicon slice, using its characteristic bands ( $520.5\text{ cm}^{-1}$ ). The quality of measurements was assessed by an internal calibration using the same silicon chip. Moreover, the laser beam was centred twice per day to assure an appropriate analysis. The mean spectral resolution was around  $1\text{ cm}^{-1}$ , and the spectra were obtained in a range of  $100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  or up to  $3000\text{ cm}^{-1}$ . All the point-by-point measurements were collected using the following acquisition parameters: point analysis with a laser power of less than 10% exposure time between 2 and 10 s and between 1 and 30 accumulations. In order to improve the quality of the spectra, the measurements were set up modifying these parameters within this range.

Omnic 7.2 (Thermo Fisher-Nicolet, Madison, USA) and Wire 4.2 (Renishaw, UK) software were used for data analysis. Interpretation of the results was done by comparison of the collected Raman spectra with those of pure standard compounds from our own databases [30], the bibliography and from the RRUFF database [31].

The Raman images were collected on spots of approximately  $500\times 500$  microns. This allows performing fast 2D Raman images of the filter samples. In order to take the Raman images, the region of interest has to be defined and then an X step is performed. In this case, steps between 10 and  $20\text{ }\mu\text{m}$  were used, always employing a  $20\times$  objective for the images. The methodology applied was to define as many seconds and accumulations as possible to ensure the best signal-to-noise ratio to obtain each Raman map time less than 12 h. Therefore, the acquisition conditions varied from map to map depending on the region size and the material Raman response. The most commonly applied conditions were 5–15 s and 1–5 accumulations. Once the Raman image was acquired, some automatic treatments were applied to the dataset using a systematic procedure in order to guarantee the repeatability of the experimental results. First of all, the baseline automatic correction was performed to smooth the fluorescence background in the whole spectra set. Then, cosmic ray removal was carried out using the Nearest Neighbour option which works comparing the spectrum with the nearest ones and determining correlation coefficients for each spectrum with all its spatial neighbours in order to select the most similar neighbour spectrum. In this way, as the cosmic rays are random through the comparison they would be not taken into account.

SEM filter analyses were carried out using a microscope (model HitachiS-3000 N). EDS analyses were performed with an attached EDS analyser (Oxford Instruments INCAx-sight). This SEM instrument offers the possibility to image morphological surface features of PM at high spatial resolution, down to  $1\text{ }\mu\text{m}$ , with a large depth-of-field. The accelerating voltage was preset at 20 kV. The connected EDS provided elemental composition of the sample, which was limited to  $Z > 10$ .

Since this multianalytical methodology requires a reduced number of collected particles, it provides useful information about the elemental composition, size and shape of PM. Therefore, the combined technique is effective when differentiating particles originating from different sources.

### 2.3. Statistical analysis

PLS-Toolbox v.7.0.2 (Eigenvector Research, USA) implemented in MATLAB 2010 software (The Mathworks, MA, USA) was used on the selected Raman spectra for performing the statistical analyses such as principal component analysis (PCA).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Raman spectra of blank filters

The composition of the clean (blanks) filters is sensitive to RS. For that reason, the Raman spectra of the filters was first measured in order to have a blank for reference. Furthermore, two blank filters were analysed by Raman. A blank spectrum is shown in Fig. 2b, where broad bands around  $480$ ,  $610$ ,  $800$ ,  $980$  and  $1890\text{ cm}^{-1}$  are clearly observed due to the silicic nature of the fibers composing the filter. This spectrum was always identical in both blank filters.

### 3.2. Raman spectra of a microplastic in an aerosol sample

The view of the various particles through the microscope of the Raman spectrometer evidenced diverse sizes, from a couple of microns to more than  $30\text{ }\mu\text{m}$ . This observation is important because in some cases the particle size was lower than the diameter of the laser spot (typically  $2.5\text{--}0.8\text{ }\mu\text{m}$  when using a  $50\times$  or  $20\times$  objective, depending on the laser wavelength) used to obtain the Raman spectra. For such cases, the spectrum of the particle was obtained together with part of the background spectrum of the filter itself. This situation is shown in Fig. 2c, where the two main bands of polystyrene (at  $1001$  and  $1602\text{ cm}^{-1}$ ) are clearly seen together with the Raman background coming from the signals provided by the filter. In all cases, the particles of this plastic were lower in size (less than  $5\text{ }\mu\text{m}$ ) than the spot size of the laser and similar spectra to that shown in Fig. 2c were obtained, indicating a significant presence of microplastic particles in the filtered aerosols.

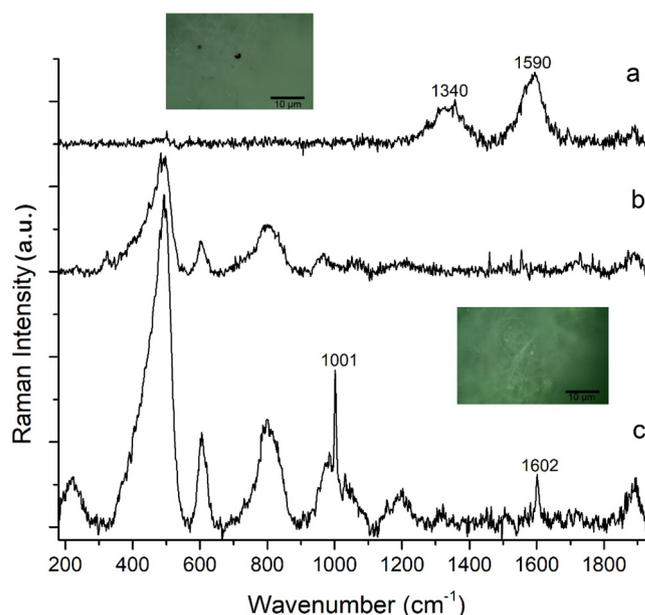


Fig. 2. Raman spectra performed on the filters a) carbon particle signal, b) filter signal and c) filter signal with a polystyrene particle signal. Spectra have been shifted for better clarity.

It is important to note that meticulous and strict measures were taken to ensure the absence of external contamination during sampling and manipulation. Additionally, strong measures and efforts are taken by Antarctic research stations to avoid possible local sources of contamination. This, together with the detection of this plastic fiber in only one of the filters (none of them blanks, neither by SEM) on a single filter region, reveals its likely anthropogenic origin from long-range atmospheric transportation. The transport of this material over long distances reaching remote regions has been previously reported [32–33], including its presence on relatively close Antarctic fresh water [34] and marine ecosystems [35–36]. Earlier investigation developed by Marina-Montes et al. [8] through the use of air-mass backward trajectories computed with the NOAA HYSPLIT 4 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model, pointed out the presence of anthropogenic pollutants over Deception Island transported from the Patagonia region through the Antarctic Circumpolar wind pattern. To the best of our knowledge, for the first time, the presence of a microplastic in the Antarctic air has been reported.

### 3.3. Raman spectra of black carbon in aerosol samples.

Other particles were larger than the diameter of the laser spot and the focusing with the microscope could be centred on the particle without obtaining the Raman background signals from the filters. This is the case shown in Fig. 2a, where only the Raman spectrum of carbon is shown with its D and G bands. The presence of carbon particles was observed in all of the filters and in significant amounts relative to other white particles. Moreover, the Raman response of these carbon particles was different, indicating that several carbon particles (particles from different sources) were trapped by the filters. This experimental evidence led us to study in-depth the nature of such particles.

Aerosol black carbon (BC) is usually associated to anthropogenic activities such as fossil fuel and biomass combustion. The BC consists of elemental carbon and some hydrogen and oxygen. It includes different components such as soot particles, graphitic carbon and/or organic carbon coming from partially combusted biomass. Nowadays, it is considered the second most important pollutant affecting climate change.

Different aerosol BC particles were analysed and the 1050–1850  $\text{cm}^{-1}$  range of wavenumbers of their Raman spectra were mathematically treated, using a Raman two-band fitting procedure, to determinate the different types of BC present on the filters. Fig. 3A shows four of these different Raman profiles obtained from several analysed particles. As previously described in other publications [24–25,37], there are two broad overlapping bands at  $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ . The first band corresponds to the so-called G band, while the second band corresponds to the so-called D band or defect peak. Both bands have different forms and maximum values in their wavenumbers depending on the nature of carbon.

The Raman spectra in the above-mentioned range of four selected BC particles (named A, D, F and J in Fig. 3A) taken from the filter samples are those that exhibit greatly varying relative intensities and widths. The ratio of the D to G peaks gives the relative amount of edge to volume of the crystals [24]. The G peak is the  $E_{2g}$  mode of bulk crystalline graphite. In contrast, the D peak appears when the graphite breaks down near the crystal edges. Both peaks indicate that BC particles are formed by amorphous carbon, which is a combination of crystalline graphite and a non-graphite element. The shapes and intensities of both bands are also functions of the morphology and sample composition. The spectra of F, D and J present different shape, and the high signal intensities between the two main peaks of the observed spectra have been assigned to the G band. This band is associated with the ordered

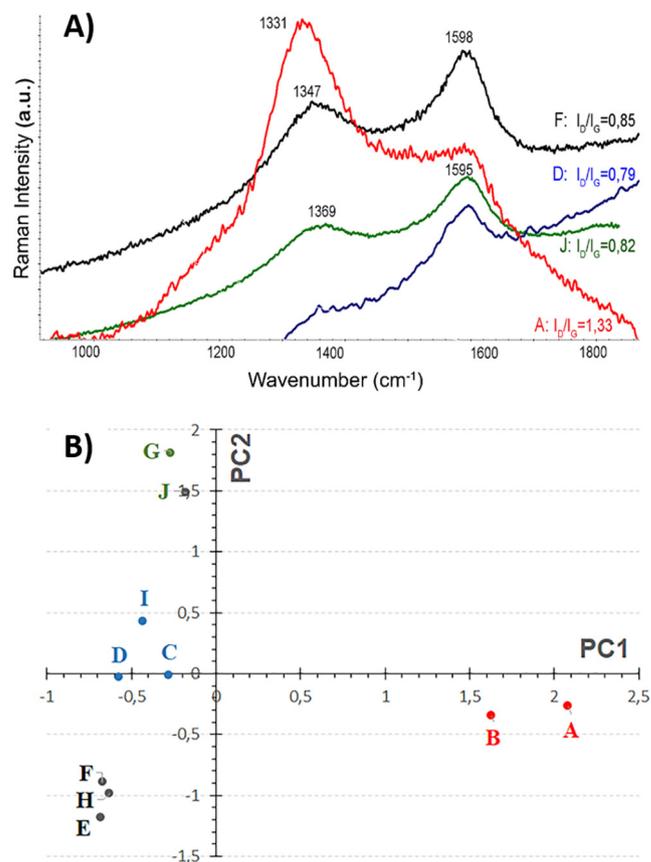


Fig. 3. A) Two-peak fitting results from Raman spectra of four BC particles (code spectra: A, D, F and J) from different Antarctic aerosol samples. B) Scores from statistical analysis from Raman spectra (Code spectra: A, B, C, D, E, F, G, H, I and J) of BC particles from PCA of two PCs.

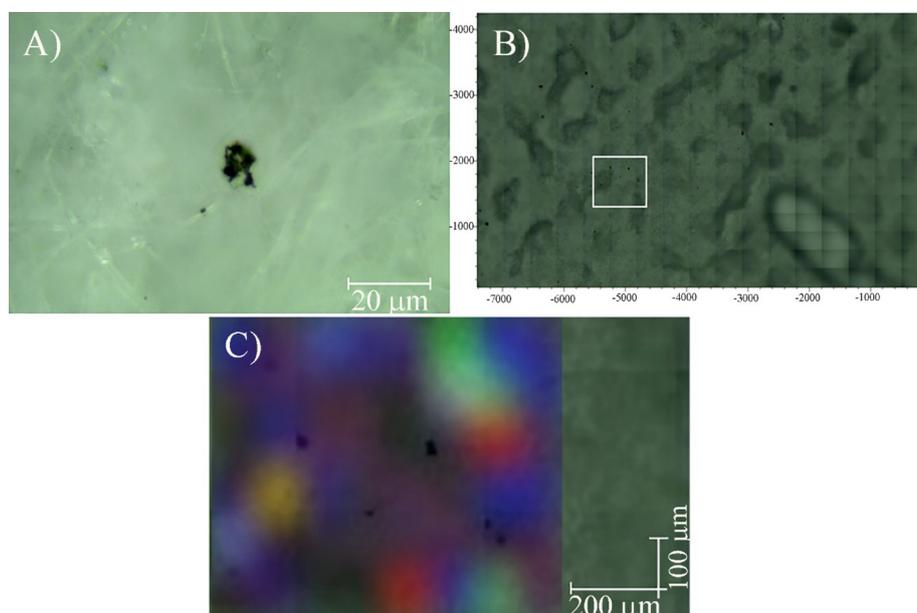
graphitic carbon content of various compounds, such as soot, and organic molecules such as humic acids, graphite, etc.

$I_D/I_G$  was estimated as an indicator of the degree of BC disorder [25,38]. The intensity ratios of the D band to the G band for the A spectrum (main Raman band at  $1331 \text{ cm}^{-1}$ ) was higher (1.33) than the D, F and J spectra (0.79–0.85 and main Raman band at  $1598 \text{ cm}^{-1}$ ). A previous study found similar values for the spectra parameter  $I_D/I_G$ , as in our D, F and J spectra, for the Raman features of carbon particles coming from biomass burning and diesel emissions [25]. In contrast, other researchers found higher  $I_D/I_G$  values for soot samples (higher or similar to those determined for sample A in this work) [38–39].

These  $I_D/I_G$  values enabled us to create Raman images from selected areas in the filters with significant abundances of BC particles. As an example, Fig. 4 shows such a Raman spectroscopy image, where the different colours (plotted as a function of the  $I_D/I_G$  values, red being the highest  $I_D/I_G$  ratios and blue the lowest) clearly show the rounded shape of the particles and how there is no zonification among them. In contrast, the different BC particles seem to be randomly trapped in the filters. However, it is still difficult to identify the different sources of the BC in this case.

Taking into account the D and G bands of the A, D, F and J spectra (see Fig. 3A), it is clear that there are different disorder levels in the analyzed BC. This indicates the existence of different kinds and sources of BC particles in the Antarctic PM sample.

In order to obtain more information about these different types of BC present in the filter samples, a chemometric analysis of the data was performed by Principal Component Analysis (PCA). PCA, as a non-supervised technique, is the most commonly used tech-



**Fig. 4.** A) Optical microscopic observation of a BC particle on one of the filters; B) microscopic image ( $\times 20$ ) of the area analysed, and C) Raman imaging analysis (laser at 532 nm) of a filter showing the distribution of BC in an area of  $800 \times 500$  microns.

nique to reduce the dimension of large datasets. Mathematically, PCA uses a covariance matrix, constructed according to the dispersion of the measured variables, to calculate the so-called “eigenvalues” and “eigenvectors”. Mutually orthogonal Principal Components (PCs) are calculated by the linear combination of the original variables.

Ten spectra with only the characteristic carbon Raman bands and without the Raman background of the filter or fluorescence were selected. The selected Raman spectra were not pre-processed. The PCA was carried out using the spectral region corresponding to  $1197\text{--}1663\text{ cm}^{-1}$ .

As the results did not significantly change when a fourth PC (only an extra 2.5% of explained variance) was considered, the model with the three first PCs (49%, 29%, and 16% of explained variance, respectively) was finally selected to describe the whole set of the Raman spectral variability in the carbon region. The scatter plot obtained is shown in Fig. 3B. This shows the representation of the scores in the space formed by two of the most important PCs. In this PCA plot, the distribution of the scores reveals the existence of at least four different behaviours of Raman spectra, which implies four different BC particles. The first one includes the A and B spectra (red ones; PC1 positive value and PC2 nearly neutral), a second one for E, F and H (black ones; negative PC1 and PC2 values), a third one for C, D and I (blue ones; negative PC1 and nearly neutral PC2) and a fourth one for G and J (green ones; negative PC1 and positive PC2 values). PC1 seems to be related to the Raman intensity of the D band of BC, and PC2 to the shape and intensity of the G peaks.

Although long-range transport of BC in Antarctica cannot be discarded as previous investigations have reported [40–42], local sources likely explain the great amount of these particles found in all of the samples [43–45]. It is known that the Antarctic Peninsula and surrounding islands have a high concentration of research stations. This fact, together with the popularity of the study area as attractive Antarctic cruise destination, makes the island very influenced by local anthropogenic sources of pollution. For instance, Whalers Bay, located in the caldera of Deception Island, was the second most-visited place in the Antarctic Peninsula with more than 20,000 visitors during the 2016–2017 austral summer season [46]. However, as pointed out by Cáceres et al. [15] on his study

over the same area, some other potential natural local sources of BC exist on Deception Island, such as the chinstrap penguin colonies.

Thus, taking into account that there are four different BC particles and four different potential local sources (tourist cruises, diesel generators and organic waste incineration from research stations, and penguin colonies), those particles with negative PC1 values should correspond to hydrocarbon emissions (tourist cruises, diesel generators) and penguin colonies, while the remaining BC particles correspond to organic waste incineration, characterised by Raman spectra like that named A and B.

### 3.4. Raman spectra of non-black carbon aerosol samples

#### 3.4.1. Fe oxides

The search for non-BC particles in the filters revealed a great variety of sizes and shapes, alone or close to BC particles. Fig. S1 (Supplementary Materials) shows a Raman spectrum where three minerals are simultaneously present, hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and carbon in a particle of a diameter greater than  $30\ \mu\text{m}$  that inhibits the appearance of the Raman background of the filter materials. The major source of Fe oxide particles in the study site is volcanic soil. Fe oxides can correspond to primary magnetite from the magmatic rocks of Deception island (magnetite) or secondary goethite in the soils created during the aerobic weathering of these rocks (hematite).

#### 3.4.2. Syngenite, gypsum, basanite and magnesiocopiapite

Another white particle with a not rounded form, but mostly as a cluster of several grains, shown a very complex Raman spectrum as shown in Fig. S2. To decipher the minerals, present in the spectrum, the main signals around  $1000\text{ cm}^{-1}$  were decomposed in individual bands. This mathematical treatment led to the conclusion that syngenite ( $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Raman bands at 601, 633, 661, 982 and  $1004\text{ cm}^{-1}$ ) was present [47], together with gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , main Raman band at  $1008\text{ cm}^{-1}$ ) probably mixed with basanite ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , main Raman band at  $1017\text{ cm}^{-1}$ ) [48]. Moreover, the band at  $1050\text{ cm}^{-1}$  shows a FWHM =  $25\text{ cm}^{-1}$ , that belongs to nitrocalcite ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [49]. The origin of

these minerals can be attributed to the hydrothermal and volcanic activity of the island.

Another commonly detected Raman spectrum is that shown in Fig. S3. Again, to solve the complex features, the broad bands were mathematically treated to decompose in individual bands. The main Raman signal is made up of three bands that correspond to magnesio-cocapite ( $\text{MgFe}_3^+(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , main Raman bands at  $1002$  and  $1025 \text{ cm}^{-1}$ ) and gypsum + bassanite due to the signal at  $1011 \text{ cm}^{-1}$ . The most important secondary broad band was also decomposed, observing several bands that indicate the presence of magnesiocopiapite and a mixture of gypsum and basanite [48,50].

### 3.4.3. Complex mineral

A complex Raman spectrum obtained on a white particle is shown in Fig. 5. To decipher the minerals, present in the spectrum, the main signals were decomposed in individual bands. It contains a mixture of Fe-polyhalite ( $\text{K}_2\text{FeCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Raman bands at  $437$ ,  $474$ ,  $635$ ,  $659$ ,  $982$  and  $1010 \text{ cm}^{-1}$ ), the potassium sulphate arcanite ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; Raman bands at  $454$ ,  $612$ ,  $983 \text{ cm}^{-1}$ ) and niter ( $\text{KNO}_3$ ) with a Raman band at  $1049 \text{ cm}^{-1}$  with a FWHM =  $10 \text{ cm}^{-1}$  [51]. The bands at  $233$ ,  $318$ ,  $349$ ,  $558$  and  $788$  are close to secondary bands of complex phosphate compounds, its main Raman band overlapped by the feature at  $982 \text{ cm}^{-1}$ . The sulphate bands were the most intense, followed by the nitrate band.

Apart from the above-mentioned compounds, the complicated mixture of bands suggests that the presence of methanesulfonate (MSA) also has to be considered. Na methanesulfonate shows Raman bands at  $354$ ,  $560$ ,  $781$ ,  $986$ ,  $1052$ , among others [52].

The repeated identification of the three bands at  $983$ ,  $1004$ – $1010$  and  $1050$  always together in the particles led to the conclusion that they have the same origin. Fertilizers display these three bands, attributed to potassium nitrate, urea, and potassium sulphate. The relative intensity of the three bands is different for each fertilizer, depending on the manufacture process and of the labelled NPK composition (% of nitrogen, phosphorous, sulphur, and potassium) [53]. However, several studies of Antarctic and Arctic particles using Raman spectroscopy have shown similar

spectra with bands at  $\sim 985$ ,  $1008$ – $1010$  and  $1050 \text{ cm}^{-1}$  [22,54]. Unfortunately, there is no agreement about the actual composition or the source of the detected compounds. Some references relate the presence of sulphates and nitrates to high phytoplankton activity, mainly in summer [22,55]. Others [54], in contrast, point to the reaction between sea spray aerosol and acid gases ( $\text{HNO}_3$  and  $\text{HSO}_4$ ) as the trigger for the formation of these salts. Additionally, these compounds may have their natural origin in the volcanism of the island. Besides, the erosion of sulphate-rich soils should also be considered [56].

### 3.4.4. Bacteria

Fig. 6 shows a singular Raman spectrum with intense generic bands with contributions from proteins (amino acids) and lipids, such as  $622$  (Phenylalanine),  $643$  (Tyrosine),  $759$  (tryptophan),  $830$  (Tyrosine),  $853$  (Tyrosine),  $1003$  (Phenylalanine),  $1127$  (C-N, C-C stretching in proteins),  $1200$ – $1300 \text{ cm}^{-1}$  (Amida III),  $1447$  ( $\text{CH}_2$  deformation for lipids) and  $1669$  (Amide I)  $\text{cm}^{-1}$ . These were identified in the Raman spectra suggesting the presence of a possible bacteria, as described in the literature [57–58]. Raman spectra of bacterial species can be arduous to distinguish. Comparison of the spectrum of Fig. 6 with the bacteria spectra obtained by Ho et al. showed a correlation [58]. However, it did not allow the bacterial identification of the Antarctic filter sample. Since the bacteria was just identified in one filter and the complete characterization of this bacteria requires sequencing, its potential source cannot be estimated. These airborne microorganisms may be transported thousands of kilometres by atmospheric winds [59–61], being marine and terrestrial environments the most common sources. Thus, the long-range atmospheric transportation of bacteria seems to be an explanation of its presence.

### 3.5. Raman spectra of soil samples

Raman analyses were also performed on the Antarctic soil samples, aiming to detect some of the minerals found in the particles trapped in the filters. By this means, mainly silicates were found.

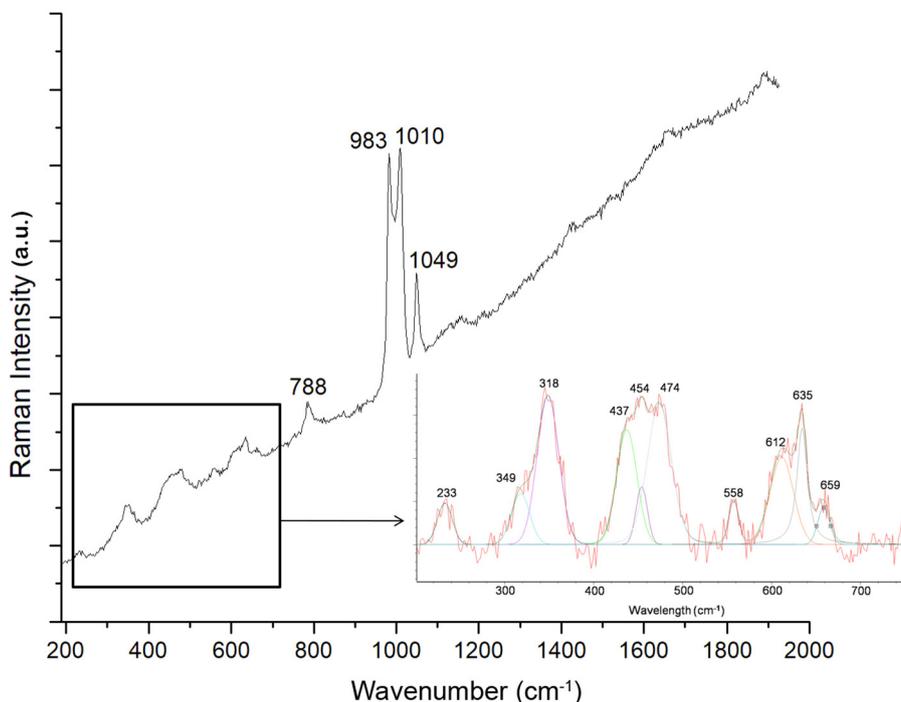


Fig. 5. Raman spectrum of a white particle containing Iron-Polyhalite, arcanite and niter from an Antarctic aerosol sample.

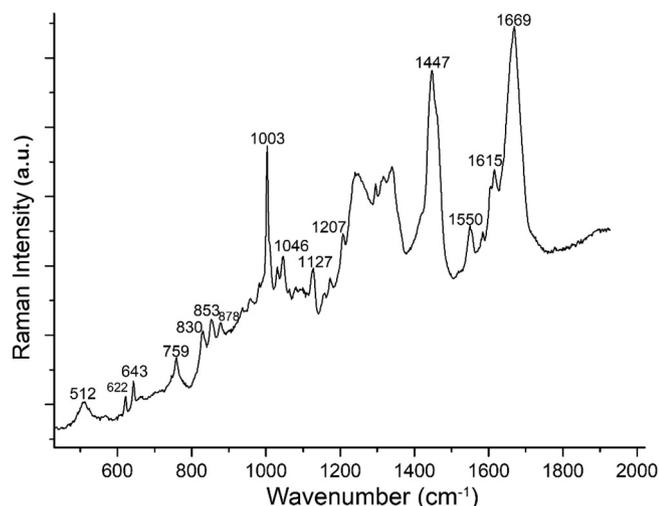


Fig. 6. Raman spectrum of a possible biological (bacteria) particle from Antarctic filter sample.

For instance, the olivine mineral forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) was identified through its main Raman peaks at  $\sim 820$  and  $\sim 854$   $cm^{-1}$  (Fig. 7). Additionally, plagioclase ( $(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$ ) was also detected due to its main Raman bands at 475, 510 and 999  $cm^{-1}$ . Finally, the iron oxide magnetite ( $Fe_3O_4$ ) was detected in the soil by means of its main Raman band at 669  $cm^{-1}$ . From these mineral phases, only magnetite was detected in the filters, but the silicate minerals cannot be discarded because the siliceous nature of the filters can inhibit critical Raman signals of silicates that could eventually be trapped.

### 3.6. SEM-EDS analyses of filter samples

The results obtained by SEM-EDS analyses show the presence of particles with different elemental compositions. A general morphological overview of the shapes of the particles found in the filters is presented in Fig. S4A in the Supplementary Materials. Different particles with variable compositions were detected. The

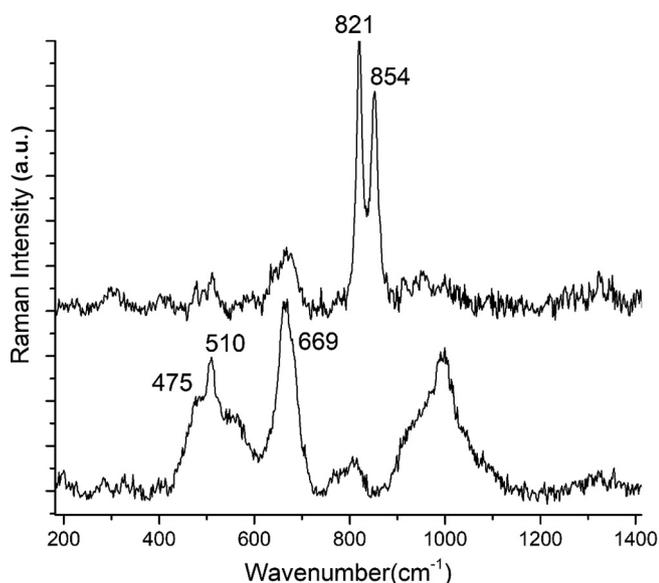


Fig. 7. Raman spectra of an olivine mineral with the typical double bands at 821 and 854  $cm^{-1}$ , and of a plagioclase together with magnetite (band at 669  $cm^{-1}$ ).

EDS analyses of these strains provided the elemental composition in percentage weight of each element for four of these particles (Table S1).

According to the % values presented in Table S1, a tentative mineral composition was proposed and compared with the Raman observations previously described. On the basis of the chemical composition and shape of PM obtained through these analyses, the particles were divided into two groups: anthropogenic and natural.

#### 3.6.1. Anthropogenic.

As previously stated BC particles have their origin in local emissions, particularly in the incomplete combustion of diesel and biomass burning. The shape of these particles depends on different aspects, such as the burning conditions and fuel type. As observed by SEM (Fig. S4B, these soots are made up of multiple small spheres of carbon. The major contribution was from elements such as C, Si and O, whereas Na, Cl and Mg were also present in very small concentrations (Table S1B). The contribution of Si and O corresponds to the quartz fiber filters; therefore, the most significant element is C.

#### 3.6.2. Natural.

In the study, natural sources of PM include sea salt and crustal dust. These particles were mostly composed of sodium chloride, quartz and iron oxides.

**3.6.2.1. Sodium Chloride.** The elements detected, such as Na and Cl, are related to the presence of sea salts. Sodium chloride particles and their characteristic tablet-like shape, are shown in Fig. S4C Supplementary materials. They account for most of the particles collected on the filters. These particles were not detected by RS because this technique is not sensitive to ionic bonds.

**3.6.2.2. Quartz (Silicate minerals).** Si and O were detected in the clusters. As shown in Table S1D, the proportion of Si and O does not correspond to the  $SiO_2$  from the quartz fiber filters; this suggests the presence of silicates (Fig. S4D in the air of the island. These particles have their origin in the resuspension of the volcanic basalt soil on the island. As shown in Table S1D, they are basically Si and O, with traces of Na and Cl. As stated before, these particles are hard to detect clearly due to the interference of the filters, but their presence has been confirmed.

**3.6.2.3. Fe Oxides.** Fig. S4E shows a Fe Oxide particle. These particles were rich in Fe and O with traces of elements such as Na, Mg, Si, Cl, Cu, and Ca (Table S1E). Additionally, important amounts of C, Al and Ti were found. As previously mentioned, the origin of the particles is the volcanic soil on Deception Island. RS has detected both iron oxides, hematite and magnetite, in agreement with the SEM-EDS results.

## 4. Conclusions

Raman analysis demonstrated the presence of microplastic fibers (polystyrene), along with other anthropogenic (black carbon), biological (bacteria) and mineral (polyhalite, arcanite, niter, ammonium nitrate, syngenite and NPK fertilizer) aerosols in filter samples from Deception Island. To the best of our knowledge, these are the first aerosol measurements of microplastic particles in the Antarctic atmosphere. Furthermore, the potential source of these aerosols was studied, revealing four different local anthropogenic sources for black carbon particles, together to a likely long-range atmosphere transportation for microplastic and bacteria particles. Besides, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-

ray spectrometry analysis of filter samples confirmed the existence and the composition of these local black carbon aerosols, as well as the presence of some others with a natural origin (sea salts, silicates and iron oxides). Finally, Raman analysis of soil samples was also implemented to confirm the local source of mineral aerosols (iron oxides, etc.).

Air pollution caused by the presence of anthropogenic particles (microplastics, BC and fertilizers) can cause serious environmental problems for the Antarctic ecosystems and climate. For instance, the presence of fertilizer particles together with the increasing trend of higher temperatures in the Antarctic Region will allow alien species to more successfully invade the Antarctic ecosystems. This disturbance, in addition to affecting the native Antarctic flora, will undoubtedly also affect the fauna. This investigation demonstrates that environmental pollution is a fact in the Antarctic region. Thus, successful characterization and regular monitoring of single particles is crucial for a better understanding of their potential environmental impacts on the Antarctic region.

### CRediT authorship contribution statement

**César Marina-Montes:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Luis V. Pérez-Arribas:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Jesús Anzano:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Project administration, Funding acquisition, Supervision. **Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo:** Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Julene Aramendia:** Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Leticia Gómez-Nubla:** Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Alberto de Diego:** Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Juan Manuel Madariaga:** Methodology, Formal analysis, Writing – original draft. **Jorge O. Cáceres:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Writing – original draft, Writing – review & editing, Project administration, Funding acquisition, Supervision.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the following Spanish universities for facilities and material resources: University of Zaragoza, Complutense University of Madrid and University of the Basque Country. This project forms part of the Spanish Ministry of Science research program (CTM2017-82929-R) in collaboration with the Government of Aragon proposal E23\_17D and E49\_20R. CMM's work was funded through a predoctoral contract (FPI) granted by the Spanish Government. Financial support from the European Social Fund & University of Zaragoza is acknowledged. The authors thank the military staff at the Gabriel de Castilla Spanish Antarctic research station for help with the installation of equipment and sample collection. Fig. 1 has been taken from Google Earth Pro.

### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120452>.

### References

- [1] J.T. Bates, T. Fang, V. Verma, L. Zeng, R.J. Weber, P.E. Tolbert, J.Y. Abrams, S.E. Sarnat, M. Klein, J.A. Mulholland, A.G. Russell, Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: methods and relationships with composition, sources, and health effects, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 4003–4019.
- [2] S. Fuzzi, U. Baltensperger, K. Carslaw, S. Decesari, H. Denier van der Gon, M.C. Facchini, D. Fowler, I. Koren, B. Langford, U. Lohmann, E. Nemitz, S. Pandis, I. Riipinen, Y. Rudich, M. Schaap, J.G. Slowik, D.V. Spracklen, E. Vignati, M. Wild, M. Williams, S. Gilardoni, Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.* 15 (14) (2015) 8217–8299.
- [3] U. Pöschl, Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (46) (2005) 7520–7540.
- [4] I.E. Nielsen, H. Skov, A. Massling, A.C. Eriksson, M. Dall'Osto, H. Junninen, N. Sarnela, R. Lange, S. Collier, Q. Zhang, C.D. Cappa, J.K. Nøjgaard, Biogenic and anthropogenic sources of aerosols at the High Arctic site Villum Research Station, *Atmos. Chem. Phys.* 19 (2019) 10239–10256.
- [5] J. Csavina, J. Field, M.P. Taylor, S. Gao, A. Landázuri, E.A. Betterton, A.E. Sáez, A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations, *Sci. Total Environ.* 433 (2012) 58–73.
- [6] A. Nel, Air pollution-related illness: effects of particles, *Science* 308 (2005) 804.
- [7] IPCC, Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [8] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, M. Escudero, J. Anzano, J.O. Cáceres, Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region, *Sci. Total Environ.* 721 (2020) 137702.
- [9] M. Hallquist, J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, A.H. Goldstein, J.F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M.E. Jenkin, J.L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T.F. Mentel, A. Monod, A.S.H. Prévôt, J.H. Seinfeld, J.D. Surratt, R. Szmigielski, J. Wildt, The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.* 9 (14) (2009) 5155–5236.
- [10] D. Cajiao, B. Albertos, P. Tejedo, L. Muñoz-Puelles, R. Garilleti, F. Lara, L.G. Sancho, D.G. Tirira, D. Simón-Baile, G.K. Reck, C. Olave, J. Benayas, Assessing the conservation values and tourism threats in Barrientos Island, Antarctic Peninsula, *J. Environ. Manage.* 266 (2020) 110593.
- [11] E.Y. Osipov, O.P. Osipova, T.V. Khodzher, Recent variability of atmospheric circulation patterns inferred from East Antarctica glaciochemical records, *Geochemistry* 80 (3) (2020) 125554, <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2019.125554>.
- [12] M. Legrand, S. Preunkert, R. Weller, L. Zipf, C. Elsässer, S. Merchel, G. Rugel, D. Wagenbach, Year-round record of bulk and size-segregated aerosol composition in central Antarctica (Concordia site) – Part 2: Biogenic sulfur (sulfate and methanesulfonate) aerosol, *Atmos. Chem. Phys.* 17 (2017) 14055–14073.
- [13] G. Xu, L. Chen, M. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, Q. Lin, Year-round records of bulk aerosol composition over the Zhongshan Station, Coastal East Antarctica, *Air Qual. Atmos. Health* 12 (2019) 271–288.
- [14] S. Decesari, M. Paglione, M. Rinaldi, M. Dall'Osto, R. Simó, N. Zanca, F. Volpi, M. C. Facchini, T. Hoffmann, S. Götz, C.J. Kampf, C. O'Dowd, D. Ceburnis, J. Ovadnevaite, E. Tagliavini, Shipborne measurements of Antarctic submicron organic aerosols: an NMR perspective linking multiple sources and bioregions, *Atmos. Chem. Phys.* 20 (2020) 4193–4207.
- [15] J.O. Cáceres, D. Sanz-Mangas, S. Manzoor, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, Quantification of particulate matter, tracking the origin and relationship between elements for the environmental monitoring of the Antarctic region, *Sci. Total Environ.* 665 (2019) 125–132.
- [16] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, J.O. Cáceres, Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region, *Atmosphere* 11 (4) (2020) 373, <https://doi.org/10.3390/atmos11040373>.
- [17] S. Sobanska, G. Falgayrac, J. Rimetz-Planchon, E. Perdrix, C. Brémard, J. Barbillat, Resolving the internal structure of individual atmospheric aerosol particle by the combination of Atomic Force Microscopy, ESEM–EDX, Raman and ToF–SIMS imaging, *Microchem. J.* 114 (2014) 89–98.
- [18] Q.i. Zhang, J.L. Jimenez, M.R. Canagaratna, I.M. Ulbrich, N.L. Ng, D.R. Worsnop, Y. Sun, Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Anal. Bioanal. Chem.* 401 (10) (2011) 3045–3067.
- [19] H. Cheng, X. Dong, Y. Yang, Y. Feng, T. Wang, M.A. Tahir, L. Zhang, H. Fu, Au nanoring arrays as surface enhanced Raman spectroscopy substrate for chemical component study of individual atmospheric aerosol particle, *J. Environ. Sci.* 100 (2021) 11–17.
- [20] C. Marina-Montes, V. Motto-Ros, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, M. Millán-Martínez, J.O. Cáceres, Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters, *Anal. Chim. Acta* 1181 (2021) 338947.
- [21] R.L. Craig, L. Nandy, J.L. Axson, C.S. Dutcher, A.P. Ault, Spectroscopic determination of aerosol pH from acid-base equilibria in inorganic, organic, and mixed systems, *J. Phys. Chem. A* 121 (2017) 5690–5699.
- [22] H.J. Eom, D. Gupta, H.R. Cho, H.J. Hwang, S.D. Hur, Y. Gim, C.U. Ro, Single-particle investigation of summertime and wintertime Antarctic sea spray

- aerosols using low-Z particle EPMA, Raman microspectrometry, and ATR-FTIR imaging techniques, *Atmos. Chem. Phys.* 16 (2016) 13823–13836.
- [23] D. Gupta, H.J. Eom, H.R. Cho, C.U. Ro, Hygroscopic behavior of NaCl–MgCl<sub>2</sub> mixture particles as nascent sea-spray aerosol surrogates and observation of efflorescence during humidification, *Atmos. Chem. Phys.* 15 (2015) 11273–11290.
- [24] S.K. Sze, N. Siddique, J.J. Sloan, R. Escribano, Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 561–568.
- [25] Y. Feng, L. Liu, Y. Yang, Y. Deng, K. Li, H. Cheng, X. Dong, W. Li, L. Zhang, The application of Raman spectroscopy combined with multivariable analysis on source apportionment of atmospheric black carbon aerosols, *Sci. Total Environ.* 685 (2019) 189–196.
- [26] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, J.R. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, in: D.E. Newbury, Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., ... Michael, J. R. (Ed.), Springer US, 2003.
- [27] J. Toporski, T. Dieing, O. Hollricher, Confocal Raman Microscopy. Springer Series in Surface Sciences, in, Springer International Publishing, 2018.
- [28] C. Cardell, I. Guerra, An overview of emerging hyphenated SEM-EDX and Raman spectroscopy systems: Applications in life, environmental and materials sciences, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 77 (2016) 156–166.
- [29] DIN-EN-12341, Ambient air - Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<(Index)>10N or PM<(Index)>2.5N mass concentration of suspended particulate matter., in: In:Standard, E. (Ed.), DIN EN 12341, 2014, pp. 57.
- [30] K. Castro, M. Pérez-Alonso, M.D. Rodríguez-Laso, L.A. Fernández, J.M. Madariaga, On-line FT-Raman and dispersive Raman spectra database of artists' materials (e-VISART database), *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 248–258.
- [31] B. Lafuente, R.T. Downs, H. Yang, N. Stone, The power of databases: The RRUFF project, in: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, 2016, pp. 1–29.
- [32] M. González-Pleiter, D. Velázquez, C. Edo, O. Carretero, J. Gago, A. Barón-Sola, L. E. Hernández, I. Yousef, A. Quesada, F. Leganés, R. Rosal, F. Fernández-Piñas, Fibers spreading worldwide: Microplastics and other anthropogenic litter in an Arctic freshwater lake, *Sci. Total Environ.* 722 (2020) 137904.
- [33] S. Allen, D. Allen, V.R. Phoenix, G. Le Roux, P. Durántez Jiménez, A. Simonneau, S. Binet, D. Galop, Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment, *Nat. Geosci.* 12 (2019) 339–344.
- [34] M. González-Pleiter, C. Edo, D. Velázquez, M.C. Casero-Chamorro, F. Leganés, A. Quesada, F. Fernández-Piñas, R. Rosal, First detection of microplastics in the freshwater of an Antarctic Specially Protected Area, *Mar. Pollut. Bull.* 161 (2020) 111811.
- [35] A. Cincinelli, C. Scopetani, D. Chelazzi, E. Lombardini, T. Martellini, A. Katsoyiannis, M.C. Fossi, S. Corsolini, Microplastic in the surface waters of the Ross Sea (Antarctica): Occurrence, distribution and characterization by FTIR, *Chemosphere* 175 (2017) 391–400.
- [36] A.A. Sfriso, Y. Tomio, B. Rosso, A. Gambaro, A. Sfriso, F. Corami, E. Rastelli, C. Corinaldesi, M. Mistri, C. Munari, Microplastic accumulation in benthic invertebrates in Terra Nova Bay (Ross Sea, Antarctica), *Environ. Int.* 137 (2020) 105587.
- [37] L. Bokobza, J.-L. Bruneel, M. Couzi, Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites, *C*, 1 (2015).
- [38] A. Soewono, S. Rogak, Morphology and Raman Spectra of Engine-Emitted Particulates, *Aerosol Sci. Technol.* 45 (2011) 1206–1216.
- [39] A. Ferrugiari, M. Tommasini, G. Zerbi, Raman spectroscopy of carbonaceous particles of environmental interest, *J. Raman Spectrosc.* 46 (2015) 1215–1224.
- [40] E.B. Pereira, H. Evangelista, K.C.D. Pereira, I.F.A. Cavalcanti, A.W. Setzer, Apportionment of black carbon in the South Shetland Islands, Antarctic Peninsula, *J. Geophys. Res.: Atmos.* 111 (D3) (2006), <https://doi.org/10.1029/2005JD006086>.
- [41] A.L. Khan, A.G. Klein, J.M. Katich, P. Xian, Local emissions and regional wildfires influence refractory black carbon observations near Palmer Station, Antarctica, *Front. Earth Sci.* 7 (2019) 49.
- [42] E. Pino-Cortés, L.A. Díaz-Robles, F. Cubillos, F. Cereceda-Balic, R. Santander, J.S. Fu, S. Carrasco, J. Acosta, The black carbon dispersion in the Southern Hemisphere and its transport and fate to Antarctica, an Anthropocene evidence for climate change policies, *Sci. Total Environ.* 778 (2021) 146242.
- [43] W.B. Lyons, C.A. Nezat, K.A. Welch, S.T. Kottmeier, P.T. Doran, Fossil Fuel Burning in Taylor Valley, Southern Victoria Land, Antarctica: Estimating the Role of Scientific Activities on Carbon and Nitrogen Reservoirs and Fluxes, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1659–1662.
- [44] K.A. Casey, S.D. Kaspari, S.M. Skiles, K. Kreutz, M.J. Handley, The spectral and chemical measurement of pollutants on snow near South Pole, Antarctica, *J. Geophys. Res.: Atmos.* 122 (2017) 6592–6610.
- [45] S.G. Warren, A.D. Clarke, Soot in the atmosphere and snow surface of Antarctica, *J. Geophys. Res.: Atmos.* 95 (D2) (1990) 1811, <https://doi.org/10.1029/JD095iD02p01811>.
- [46] IAATO, Report on IAATO Operator Use of Antarctic Peninsula Landing Sites and ATCM Visitor Site Guidelines, 2016–17 Season. IP 164., in, 2017.
- [47] G. García-Florentino, L. Gomez-Nubla, J. Huidobro, I. Torre-Fdez, P. Ruíz-Galende, J. Aramendia, E.M. Hausrath, K. Castro, G. Arana, J.M. Madariaga, Interrelationships in the Gypsum–Syngeinite–Görgeyite System and Their Possible Formation on Mars, *Astrobiology* 21 (3) (2021) 332–344.
- [48] N. Prieto-Taboada, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M.Á. Olazabal, J.M. Madariaga, Raman Spectra of the Different Phases in the CaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O System, *Anal. Chem.* 86 (2014) 10131–10137.
- [49] N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, M. Veneranda, I. Marcaida, H. Morillas, M. Maguregui, K. Castro, E. De Carolis, M. Osanna, J.M. Madariaga, Study of the soluble salts formation in a recently restored house of Pompeii by in-situ Raman spectroscopy, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1613.
- [50] R.L. Frost, A Raman spectroscopic study of copiapites Fe<sub>2</sub>+Fe<sub>3</sub>+(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> · 20H<sub>2</sub>O: environmental implications, *J. Raman Spectrosc.* 42 (5) (2011) 1130–1134.
- [51] G. Wollmann, D. Freyer, W. Voigt, Polyhalite and its analogous triple salts, *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly* 139 (2008) 739–745.
- [52] S.F. Parker, L. Zhong, Vibrational spectroscopy of metal methanesulfonates: M = Na, Cs, Cu, Ag, Cd, *Royal Soc. Open Sci.* 5 (4) (2018) 171574, <https://doi.org/10.1098/rsos.171574>.
- [53] F. Zapata, F. Ortega-Ojeda, C. García-Ruiz, M. González-Herráez, Selective Monitoring of Oxyanion Mixtures by a Flow System with Raman Detection, *Sensors* 18 (2018) 2196.
- [54] J. Eichler, C. Weikusat, A. Wegner, B. Twarloh, M. Behrens, H. Fischer, M. Hörhold, D. Jansen, S. Kipfstuhl, U. Ruth, F. Wilhelm, I. Weikusat, Impurity Analysis and Microstructure Along the Climatic Transition From MIS 6 Into 5e in the EDM1 Ice Core Using Cryo-Raman Microscopy, *Front. Earth Sci.* 7 (2019), <https://doi.org/10.3389/feart.2019.0002010.3389/feart.2019.00020.s001>.
- [55] M. Zhang, L. Chen, G. Xu, Q. Lin, M. Liang, Linking Phytoplankton Activity in Polynyas and Sulfur Aerosols over Zhongshan Station, East Antarctica, *J. Atmos. Sci.* 72 (2015) 4629–4642.
- [56] H. Bao, D.A. Campbell, J.G. Bockheim, M.H. Thiemens, Origins of sulphate in Antarctic dry-valley soils as deduced from anomalous 17O compositions, *Nature* 407 (6803) (2000) 499–502.
- [57] S. Kumar, R. Gopinathan, G.K. Chandra, S. Umaphathy, D.K. Saini, Rapid detection of bacterial infection and viability assessment with high specificity and sensitivity using Raman microspectroscopy, *Anal Bioanal Chem* 412 (11) (2020) 2505–2516.
- [58] C.-S. Ho, N. Jean, C.A. Hogan, L. Blackmon, S.S. Jeffrey, M. Holodny, N. Banaei, A. A.E. Saleh, S. Ermon, J. Dionne, Rapid identification of pathogenic bacteria using Raman spectroscopy and deep learning, *Nat. Commun.* 10 (2019) 4927.
- [59] S.D.J. Archer, K.C. Lee, T. Caruso, T. Maki, C.K. Lee, S.C. Cary, D.A. Cowan, F.T. Maestre, S.B. Pointing, Airborne microbial transport limitation to isolated Antarctic soil habitats, *Nature, Microbiology* 4 (6) (2019) 925–932.
- [60] E. Mayol, J.M. Arrieta, M.A. Jiménez, A. Martínez-Asensio, N. Garcías-Bonet, J. Dachs, B. González-Gaya, S.-J. Royer, V.M. Benítez-Barrios, E. Fraile-Nuez, C.M. Duarte, Long-range transport of airborne microbes over the global tropical and subtropical ocean, *Nat. Commun.* 8 (2017) 201.
- [61] E. Mayol, M.A. Jiménez, G.J. Herndl, C.M. Duarte, J.M. Arrieta, Resolving the abundance and air-sea fluxes of airborne microorganisms in the North Atlantic Ocean, *Front. Microbiol.* 5 (2014) 557.



Cuarta parte: Discusión y Conclusiones  
(capítulos VIII y IX)





## Capítulo VIII: Discusión



Los aerosoles atmosféricos son pequeñas partículas en suspensión emitidas tanto por fuentes antropogénicas como naturales. La multitud de fuentes de emisión de estos aerosoles hace que su composición química y física sea variada, lo que hace que presenten diferente capacidad de absorber o emitir la radiación solar. Consecuentemente, el balance radiativo del planeta Tierra, la formación de nubes y la calidad del aire se ven alterados. Tanto es así, que la contribución de los aerosoles al balance radiativo de nuestro planeta, definida por su composición química y fuentes, está incluida como una de las mayores incertidumbres en los informes del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC) [9].

El estudio de la composición y las fuentes de aerosoles es especialmente importante en la Antártida, región extremadamente sensible al cambio climático y esencial para el resto del planeta Tierra, regulando su temperatura y permitiendo la vida [29, 30]. Por otra parte, el continente helado es un lugar idóneo para estudiar la composición y transporte de largo alcance de aerosoles, ya que las fuentes antropogénicas directas de particulado atmosférico son limitadas [32], lo que propicia de manera general, bajas concentraciones de éstos.

Con base en los párrafos anteriores, y dado que los aerosoles tienen impacto a escala global, dependiendo éstos intrínsecamente de las propiedades de los aerosoles (composición, morfología, etc.), resulta esencial conocer en profundidad la composición fisicoquímica y fuentes de origen de los aerosoles antárticos. Por consiguiente, los resultados de estos estudios contribuyen de manera significativa a disminuir la incertidumbre de la influencia de los aerosoles en el balance radiativo del planeta. Para realizar un estudio completo de la composición de los aerosoles atmosféricos, así como de sus posibles fuentes, en esta tesis doctoral se han considerado tres puntos fundamentales: 1. El desarrollo de nuevas metodologías que exploten la información contenida en los filtros (publicación I, capítulo IV). 2. El empleo de diferentes técnicas analíticas de referencia, ya sean de manera individual (publicación II y III, capítulo V y VI) o en combinación con otras (publicación IV, capítulo VII). 3. El empleo de diferentes herramientas de análisis para el estudio del transporte, dispersión y distribución de aerosoles (publicación II y III, capítulo V y VI). Todas las consideraciones anteriores han sido alcanzadas gracias a un exhaustivo trabajo de campo, abarcando, entre otras tareas, el muestreo de aerosoles en filtros en las islas antárticas de Decepción y Livingston.

En los últimos años, se han impulsado el desarrollo de nuevos instrumentos analíticos y metodologías para el estudio de los aerosoles, como la metodología que se expone en la publicación I (capítulo IV). Esto es debido a que, pese a la magnitud del impacto de los aerosoles, estudiar su composición elemental, conjuntamente con su morfología y propiedades resulta un desafío analítico [208, 209]. Como se mencionaba, en la publicación I se plantea un nuevo método mínimamente destructivo y de especial interés para el estudio de los aerosoles depositados en filtros. Esta nueva metodología está basada en micro-LIBS. Para el análisis de aerosoles y de manera general, se emplea un protocolo consistente en el uso de cinta adhesiva de doble cara sobre un portaobjetos, donde una sección de filtro es adherida y posteriormente analizada. El nuevo protocolo ofrece la posibilidad de obtener una visualización global de manera rápida de la composición de los aerosoles en una pequeña sección del filtro, con alta sensibilidad (ppm), resolución lateral (40  $\mu\text{m}$ ) y velocidad de trabajo (100 Hz). Este nuevo método, además de abrir perspectivas interesantes para el uso del micro-LIBS en sistemas de monitorización de calidad del aire, añade información adicional a los análisis mediante ICP, considerada como la técnica analítica de referencia en la caracterización de aerosoles e implementada en las publicaciones II (capítulo V) y III (capítulo VI).

Como se comenta, los aerosoles en filtros fueron analizados mediante ICP-MS en la publicación II (capítulo V). Los resultados de este análisis junto con el estudio de correlaciones, estadístico, y por primera vez en isla Decepción, de masas de aire, permitieron identificar las fuentes específicas de estos aerosoles. A modo de ejemplo, para distintos elementos se encontraron fuentes de contaminación antropogénica de origen local (As, V, Pb) y remota (Cu, Sn, Pb), así como aportes naturales de origen local (Ti, Mn) y remoto (Hf, Zr). En este estudio cabe destacar también el empleo de dos bases de datos meteorológicas distintas para el análisis de masas de aire: GDAS1 y GDAS0P5, demostrándose ser más fidedigna en la región Antártica la primera de ellas.

En la publicación III (capítulo VI), y a raíz de los resultados de la publicación II, se continua con el uso de modelos matemáticos y estadísticos para el estudio de las fuentes de las masas de aire en isla Decepción, a lo que se une el empleo de mapas de contorno polar para investigar las fuentes locales de aerosoles. Los filtros fueron analizados mediante ICP-OES/MS. En esta ocasión, los resultados obtenidos sugieren una contribución significativa de origen terrestre para el Al, Ti, Mn, Sr y Pb, marino para el Sr y Na, y biológico para el K y P. Estos dos últimos elementos proceden de fuentes

locales, particularmente de la colonia de pingüinos de Punta Descubierta situada en la propia isla Decepción.

Para continuar profundizando en el estudio de la composición de aerosoles de las anteriores publicaciones, en la publicación IV (capítulo VII) se implementaron las técnicas analíticas Raman junto con SEM-EDS en los filtros antárticos. Los resultados del análisis Raman demostraron la presencia de aerosoles con origen antropogénico local y remoto, destacando entre ellos el negro de carbono y las fibras de poliestireno, respectivamente. En cuanto al negro de carbono (hollín), el análisis de componentes principales confirmó sus cuatro fuentes distintas de origen local. Junto a los aerosoles anteriormente citados, otras partículas de origen biológico remoto (bacterias) y mineral (polihalita, arcanita, nitrato de amonio, singenita, etc.) fueron detectadas. Finalmente, el análisis SEM-EDS confirmó los resultados obtenidos mediante Raman, así como la presencia de algún otro mineral de origen natural (sales marinas, silicatos, etc.), tanto en los filtros como en los suelos de isla Decepción.





## Capítulo IX: Conclusiones/Conclusions



De acuerdo con los objetivos inicialmente planteados, los resultados obtenidos y las conclusiones individuales presentadas en las cuatro publicaciones que componen esta tesis doctoral, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

1. Una nueva metodología, basada en espectroscopía de descomposición inducida por láser y complementaria al ICP, ha sido desarrollada e implementada para el análisis de aerosoles recolectados en filtros de la Antártida. Tras una mínima preparación de la muestra y a presión ambiente, el nuevo enfoque permite la obtención de imágenes multielementales por medio del escaneo de una pequeña sección de los filtros, obteniéndose una visualización global de la composición de los aerosoles antárticos recolectados. El nuevo protocolo permite, por primera vez, obtener mapas de distribución de los contaminantes presentes en los filtros con gran sensibilidad, resolución lateral y velocidad de trabajo. Además, la gran resolución espacial obtenida ofrece la posibilidad de estudiar el comportamiento, así como la correlación entre elementos y entre partículas cuando se aglomeran. Gracias al potencial y grandes posibilidades que ofrece la nueva metodología, se abren nuevos campos para el uso de la espectroscopía de descomposición inducida por láser en la caracterización de aerosoles. Su empleo puede llegar a ser particularmente importante en zonas remotas como la Antártida, donde se requieren medidas en tiempo real, automatizadas y con instrumentos sin complejidad.
2. Dada la naturaleza compleja de los aerosoles y la inexistencia de instrumentos exclusivos para la caracterización de éstos, diferentes técnicas analíticas complementarias al LIBS (ICP-OES/MS, Raman y SEM-EDS) han sido empleadas en el análisis de los filtros antárticos. El conjunto de técnicas ha permitido un estudio exhaustivo y completo de la composición y morfología de los aerosoles atmosféricos.
3. Modelos matemáticos de análisis de masas de aire junto con herramientas estadísticas han sido implementados permitiendo identificar las principales fuentes de origen de los aerosoles atmosféricos en el territorio antártico.
4. Los resultados analíticos obtenidos manifiestan la existencia de partículas formadas por distintas especies químicas, tales como Ni, Zn, Cr, Ba, Pb, Cu, As, V, Ti, Mn, Al, Fe, K y P, así como silicatos, óxidos de hierro y sales marinas, entre otras. Además, cabe destacar la existencia de aerosoles formados por negro

de carbono (hollín), bacterias, fertilizantes y fibras de poliestireno. Por otro lado, los resultados de los análisis de masas de aire junto con métodos quimiométricos muestran que la mayor parte de los aerosoles atmosféricos recolectados en los filtros tienen un origen natural (marino y de la corteza terrestre). Sin embargo, los resultados revelan también fuentes antropogénicas de origen local (bases de investigación y turismo) y de largo alcance para los aerosoles.

5. Los estudios presentados demuestran la existencia de contaminación ambiental en la Antártida, a pesar de su aparente aislamiento y condición prístina. La presencia de aerosoles antropogénicos en su atmósfera puede causar problemas ambientales trascendentales en el continente antártico, entre los que cabe destacar dos. El primero consiste en el impacto de los aerosoles en el clima de la Antártida, lo que puede consecuentemente afectar el clima global del planeta Tierra. El segundo comprende el impacto de los aerosoles en los frágiles ecosistemas antárticos compuestos por la flora y fauna, pudiendo ocasionar pérdida de biodiversidad y la introducción de especies invasoras.

De manera general, esta tesis demuestra la capacidad de la técnica analítica LIBS para su empleo en futuros sistemas de monitoreo de la calidad del aire tanto en la Antártida, como a escala global. La razón principal radica en la gran sensibilidad, rapidez y tiempo casi real que ofrece el análisis de filtros mediante LIBS. Independientemente de los avances significativos obtenidos, se considera esencial continuar explotando las posibilidades que nos ofrece la técnica, especialmente en el empleo de métodos quimiométricos sobre las imágenes elementales obtenidas de los filtros antárticos. Al mismo tiempo, esta tesis pone de manifiesto la necesidad del empleo de diferentes técnicas analíticas para profundizar en el conocimiento sobre la compleja composición y morfología de los aerosoles antárticos. Finalmente, comprobada la existencia de aerosoles antropogénicos en la Antártida, es imprescindible mantener el monitoreo regular del material particulado con el objetivo de proteger este continente, así como de ampliar la comprensión referente a los posibles efectos ambientales de los aerosoles tanto en el clima, como en los ecosistemas antárticos.

# Conclusions

In accordance with the initially stated objectives, the obtained results and the individual conclusions presented in the four publications that compose this doctoral thesis, the following general conclusions can be drawn:

1. A new methodology, based on laser-induced breakdown spectroscopy and complementary to ICP, has been developed and implemented for the analysis of aerosols collected in filters from Antarctica. After a minimum sample preparation and at ambient pressure, the new approach allows multi-elemental imaging by scanning a small section of the filters, providing a global visualization of the Antarctic aerosol composition. For the first time, the new protocol allows to obtain distribution maps of the localization of pollutants in filters at high sensitivity, lateral resolution and working speed. In addition, the great spatial resolution offers the possibility to study the behavior, as well as the correlation between elements and between particles when they agglomerate. Thanks to the potential offered by the new methodology, new fields are opened for the use of laser-induced plasma spectroscopy in the characterization of aerosols collected in filters. LIBS can become particularly important in remote areas such as Antarctica, where real-time, automated measurements with no complex instruments are required.
2. Given the complex nature of aerosols and the lack of exclusive instruments for their characterization, different analytical techniques complementary to LIBS (ICP-OES/MS, Raman and SEM-EDS) have been used in the analysis of Antarctic filters. The set of techniques has allowed an exhaustive and complete study of the composition and morphology of atmospheric aerosols.
3. Mathematical models of air mass analysis together with statistical tools have been implemented allowing the identification of the main sources of atmospheric aerosols in the Antarctic region.
4. The obtained analytical results show the existence of particles formed by different chemical species, such as Ni, Zn, Cr, Ba, Pb, Cu, As, V, Ti, Mn, Al, Fe, K and P, as well as silicates, iron oxides and sea salts, among others. In addition, it is worth noting the existence of aerosols formed by black carbon, bacteria, fertilizers and polystyrene fibers. On the other hand, the results of air mass trajectory analysis

together with chemometric methods show that most of the atmospheric aerosols collected in the filters have a natural origin (marine and from the earth's crust). However, the results also reveal anthropogenic sources of local origin (research bases and tourism) and long range transport for aerosols.

5. The four different studies demonstrate the existence of environmental contamination in Antarctica, despite its apparent isolation and pristine condition. The presence of anthropogenic aerosols in its atmosphere can cause transcendental environmental problems in the Antarctic continent, among which two stand out. The first consists of the impact of aerosols on the climate of Antarctica, which can consequently affect the global climate of planet Earth. The second includes the impact of aerosols on the fragile Antarctic ecosystems made up of flora and fauna, which can cause loss of biodiversity and the introduction of invasive species.

In general, this doctoral thesis demonstrates the ability of the LIBS analytical technique to be used in future air quality monitoring systems both in Antarctica and on a global scale. The main reason lies in the high sensitivity, speed and near real time offered by LIBS filter analysis. Regardless of the significant advances obtained, it is considered essential to continue exploiting the possibilities offered by the technique, especially in the use of chemometric methods on elemental images obtained from Antarctic filters. At the same time, this thesis highlights the need to use different analytical techniques to deepen our understanding of the complex composition and morphology of Antarctic aerosols. Finally, having verified the existence of anthropogenic aerosols in Antarctica, it is considered essential to continue with the regular monitoring of particulate matter in order to protect this continent, as well as to broaden understanding regarding the possible environmental effects of aerosols on both climate and in Antarctic ecosystems.

## Referencias



- [1] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, S.F.-O. de Vallejuelo, J. Aramendia, L. Gómez-Nubla, A. de Diego, J. Manuel Madariaga, J.O. Cáceres, Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 266 (2022) 120452.
- [2] C. Marina-Montes, V. Motto-Ros, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, M. Millán-Martínez, J.O. Cáceres, Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters, *Anal. Chim. Acta*, 1181 (2021) 338947.
- [3] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, J.O. Cáceres, Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region, *Atmosphere*, 11 (2020).
- [4] C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, M. Escudero, J. Anzano, J.O. Cáceres, Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region, *Science of The Total Environment*, 721 (2020) 137702.
- [5] L.R. Pertierra, F. Santos-Martin, K.A. Hughes, C. Avila, J.O. Cáceres, D. De Filippo, S. Gonzalez, S.M. Grant, H. Lynch, C. Marina-Montes, A. Quesada, P. Tejedo, T. Tin, J. Benayas, Ecosystem services in Antarctica: Global assessment of the current state, future challenges and managing opportunities, *Ecosystem Services*, 49 (2021) 101299.
- [6] A. Velásquez-Ferrín, D.V. Babos, C. Marina-Montes, J. Anzano, Rapidly growing trends in laser-induced breakdown spectroscopy for food analysis, *Appl. Spectrosc. Rev.*, (2020) 1-21.
- [7] J.M. Anzano, A. Cruz-Conesa, R.J. Lasheras, C. Marina-Montes, L.V. Pérez-Arribas, J.O. Cáceres, A.I. Velásquez, V. Palleschi, Multielemental analysis of Antarctic soils using calibration free laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 180 (2021) 106191.
- [8] J.I. Steinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, *Environment: Science and Policy for Sustainable Development*, 40 (1998) 26-26.
- [9] IPCC, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.
- [10] G. Myhre, C. Myhre, B. Samset, T. Storelvmo, Aerosols and their relation to global climate and climate sensitivity, *Nature Education Knowledge*, 4 (2013) 7.
- [11] O. Boucher, D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton, G. Feingold, P. Forster, V.-M. Kerminen, Y. Kondo, H. Liao, U. Lohmann, P. Rasch, S.K. Satheesh, S. Sherwood, B. Stevens, X.Y. Zhang, *Clouds and Aerosols*, in: T.F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P.M. Midgley (Eds.) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013, pp. 571–658.

- [12] S. Twomey, The Influence of Pollution on the Shortwave Albedo of Clouds, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 34 (1977) 1149-1152.
- [13] C.I. Davidson, R.F. Phalen, P.A. Solomon, Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review, *Aerosol Science and Technology*, 39 (2005) 737-749.
- [14] M. Shiraiwa, K. Ueda, A. Pozzer, G. Lammel, C.J. Kampf, A. Fushimi, S. Enami, A.M. Arangio, J. Fröhlich-Nowoisky, Y. Fujitani, A. Furuyama, P.S.J. Lakey, J. Lelieveld, K. Lucas, Y. Morino, U. Pöschl, S. Takahama, A. Takami, H. Tong, B. Weber, A. Yoshino, K. Sato, Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales, *Environmental Science & Technology*, 51 (2017) 13545-13567.
- [15] M. Bentayeb, V. Wagner, M. Stempfelet, M. Zins, M. Goldberg, M. Pascal, S. Larrieu, P. Beaudeau, S. Cassadou, D. Eilstein, L. Filleul, A. Le Tertre, S. Medina, L. Pascal, H. Prouvost, P. Quénel, A. Zeghnoun, A. Lefranc, Association between long-term exposure to air pollution and mortality in France: A 25-year follow-up study, *Environment International*, 85 (2015) 5-14.
- [16] A.J. Cohen, M. Brauer, R. Burnett, H.R. Anderson, J. Frostad, K. Estep, K. Balakrishnan, B. Brunekreef, L. Dandona, R. Dandona, V. Feigin, G. Freedman, B. Hubbell, A. Jobling, H. Kan, L. Knibbs, Y. Liu, R. Martin, L. Morawska, C.A. Pope, H. Shin, K. Straif, G. Shaddick, M. Thomas, R. van Dingenen, A. van Donkelaar, T. Vos, C.J.L. Murray, M.H. Forouzanfar, Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015, *The Lancet*, 389 (2017) 1907-1918.
- [17] O. World Health, WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide, World Health Organization, Geneva, 2021.
- [18] U. Pöschl, Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 7520-7540.
- [19] H.-S. Kwon, M.H. Ryu, C. Carlsten, Ultrafine particles: unique physicochemical properties relevant to health and disease, *Experimental & Molecular Medicine*, 52 (2020) 318-328.
- [20] J. Hofman, J. Staelens, R. Cordell, C. Stroobants, N. Zikova, S.M.L. Hama, K.P. Wyche, G.P.A. Kos, S. Van Der Zee, K.L. Smallbone, E.P. Weijers, P.S. Monks, E. Roekens, Ultrafine particles in four European urban environments: Results from a new continuous long-term monitoring network, *Atmospheric Environment*, 136 (2016) 68-81.
- [21] N. Riemer, A.P. Ault, M. West, R.L. Craig, J.H. Curtis, Aerosol Mixing State: Measurements, Modeling, and Impacts, *Reviews of Geophysics*, 57 (2019) 187-249.
- [22] J.E. Petit, O. Favez, J. Sciare, V. Crenn, R. Sarda-Estève, N. Bonnaire, G. Močnik, J.C. Dupont, M. Haeffelin, E. Leoz-Garziandia, Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15 (2015) 2985-3005.
- [23] D.E. Heard, Field Measurements of Atmospheric Composition, *Analytical Techniques for Atmospheric Measurement* 2006, pp. 1-71.
- [24] J. Turner, N.E. Barrand, T.J. Bracegirdle, P. Convey, D.A. Hodgson, M. Jarvis, A. Jenkins, G. Marshall, M.P. Meredith, H. Roscoe, J. Shanklin, J. French, H. Goosse, M.

- Guglielmin, J. Gutt, S. Jacobs, M.C. Kennicutt, V. Masson-Delmotte, P. Mayewski, F. Navarro, S. Robinson, T. Scambos, M. Sparrow, C. Summerhayes, K. Speer, A. Klepikov, Antarctic climate change and the environment: an update, *Polar Record*, 50 (2014) 237-259.
- [25] T. Lachlan-Cope, D.C.S. Beddows, N. Brough, A.E. Jones, R.M. Harrison, A. Lupi, Y.J. Yoon, A. Virkkula, M. Dall'Osto, On the annual variability of Antarctic aerosol size distributions at Halley Research Station, *Atmos. Chem. Phys.*, 20 (2020) 4461-4476.
- [26] J.E. Bullard, M. Baddock, T. Bradwell, J. Crusius, E. Darlington, D. Gaiero, S. Gassó, G. Gisladottir, R. Hodgkins, R. McCulloch, C. McKenna-Neuman, T. Mockford, H. Stewart, T. Thorsteinsson, High-latitude dust in the Earth system, *Reviews of Geophysics*, 54 (2016) 447-485.
- [27] J. Kavan, P. Dagsson-Waldhauserova, J.B. Renard, K. Láska, K. Ambrožová, Aerosol Concentrations in Relationship to Local Atmospheric Conditions on James Ross Island, Antarctica, *Frontiers in Earth Science*, 6 (2018).
- [28] J.L. Chen, C.R. Wilson, D. Blankenship, B.D. Tapley, Accelerated Antarctic ice loss from satellite gravity measurements, *Nature Geoscience*, 2 (2009) 859-862.
- [29] S.J. Gonçalves, J. Weis, S. China, H. Evangelista, T.H. Harder, S. Müller, M. Sampaio, A. Laskin, M.K. Gilles, R.H.M. Godoi, Photochemical reactions on aerosols at West Antarctica: A molecular case-study of nitrate formation among sea salt aerosols, *Science of The Total Environment*, 758 (2021) 143586.
- [30] J.B. Simmons, R.S. Humphries, S.R. Wilson, S.D. Chambers, A.G. Williams, A.D. Griffiths, I.M. McRobert, J.P. Ward, M.D. Keywood, S. Gribben, Summer aerosol measurements over the East Antarctic seasonal ice zone, *Atmos. Chem. Phys.*, 21 (2021) 9497-9513.
- [31] M.R. Giordano, L.E. Kalnajs, A. Avery, J.D. Goetz, S.M. Davis, P.F. DeCarlo, A missing source of aerosols in Antarctica – beyond long-range transport, phytoplankton, and photochemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, 17 (2017) 1-20.
- [32] K. Budhavant, P.D. Safai, P.S.P. Rao, Sources and elemental composition of summer aerosols in the Larsemann Hills (Antarctica), *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (2015) 2041-2050.
- [33] D. Mazzer, D. Lowenthal, J. Chow, J. Watson, V. Grubišić, PM10 measurements at McMurdo Station, Antarctica, *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 1891-1902.
- [34] C. Truzzi, A. Annibaldi, S. Illuminati, C. Mantini, G. Scarponi, Chemical fractionation by sequential extraction of Cd, Pb, and Cu in Antarctic atmospheric particulate for the characterization of aerosol composition, sources, and summer evolution at Terra Nova Bay, Victoria Land, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 10 (2017) 783-798.
- [35] G. Xu, L. Chen, M. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, Q. Lin, Year-round records of bulk aerosol composition over the Zhongshan Station, Coastal East Antarctica, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 12 (2019) 271-288.
- [36] F. Vagnoni, S. Illuminati, A. Annibaldi, F. Memmola, G. Giglione, A.M. Falgiani, F. Girolametti, M. Fanelli, G. Scarponi, C. Truzzi, Seasonal Evolution of the Chemical Composition of Atmospheric Aerosol in Terra Nova Bay (Antarctica), *Atmosphere*, 12 (2021) 1030.

- [37] V.K. Mishra, K.-H. Kim, S. Hong, K. Lee, Aerosol composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic peninsula, *Atmospheric Environment*, 38 (2004) 4069-4084.
- [38] E. Barbaro, S. Padoan, T. Kirchgeorg, R. Zangrando, G. Toscano, C. Barbante, A. Gambaro, Particle size distribution of inorganic and organic ions in coastal and inland Antarctic aerosol, *Environmental science and pollution research international*, 24 (2017) 2724-2733.
- [39] E. Asmi, K. Neitola, K. Teinilä, E. Rodriguez, A. Virkkula, J. Backman, M. Bloss, J. Jokela, H. Lihavainen, G. de Leeuw, J. Paatero, V. Aaltonen, M. Mei, G. Gambarte, G. Copes, M. Albertini, G.P. Fogwill, J. Ferrara, M.E. Barlasina, R. Sánchez, Primary sources control the variability of aerosol optical properties in the Antarctic Peninsula, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 70 (2018) 1-16.
- [40] Y. Gao, S. Yu, R.M. Sherrell, S. Fan, K. Bu, J.R. Anderson, Particle-Size Distributions and Solubility of Aerosol Iron Over the Antarctic Peninsula During Austral Summer, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 125 (2020) e2019JD032082.
- [41] S. Fan, Y. Gao, R.M. Sherrell, S. Yu, K. Bu, Concentrations, particle-size distributions, and dry deposition fluxes of aerosol trace elements over the Antarctic Peninsula in austral summer, *Atmos. Chem. Phys.*, 21 (2021) 2105-2124.
- [42] C.D. O'Dowd, J.A. Lowe, M.H. Smith, B. Davison, C.N. Hewitt, R.M. Harrison, Biogenic sulphur emissions and inferred non-sea-salt-sulphate cloud condensation nuclei in and around Antarctica, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 102 (1997) 12839-12854.
- [43] P. Kopka, A. Wawrzynczak, Framework for stochastic identification of atmospheric contamination source in an urban area, *Atmospheric Environment*, 195 (2018) 63-77.
- [44] X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. de la Rosa, A. Sánchez de la Campa, B. Artíñano, P. Salvador, S. García Dos Santos, R. Fernández-Patier, S. Moreno-Grau, L. Negral, M.C. Minguillón, E. Monfort, J.I. Gil, A. Inza, L.A. Ortega, J.M. Santamaría, J. Zabalza, Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, *Atmospheric Environment*, 41 (2007) 7219-7231.
- [45] J. Pey, N. Pérez, X. Querol, A. Alastuey, M. Cusack, C. Reche, Intense winter atmospheric pollution episodes affecting the Western Mediterranean, *Science of The Total Environment*, 408 (2010) 1951-1959.
- [46] A.F. Stein, R.R. Draxler, G.D. Rolph, B.J.B. Stunder, M.D. Cohen, F. Ngan, NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. available at: [https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php), *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96 (2015) 2059-2077.
- [47] P. Grennfelt, A. Engleryd, M. Forsius, Ø. Hov, H. Rodhe, E. Cowling, Acid rain and air pollution: 50 years of progress in environmental science and policy, *Ambio*, 49 (2020) 849-864.
- [48] D.M. Hondula, L. Sitka, R.E. Davis, D.B. Knight, S.D. Gawtry, M.L. Deaton, T.R. Lee, C.P. Normile, P.J. Stenger, A back-trajectory and air mass climatology for the Northern Shenandoah Valley, USA, *International Journal of Climatology*, 30 (2010) 569-581.

- [49] I.A. Pérez, F. Artuso, M. Mahmud, U. Kulshrestha, M.L. Sánchez, M.Á. García, Applications of Air Mass Trajectories, *Advances in Meteorology*, 2015 (2015) 284213.
- [50] G. Rolph, A. Stein, B. Stunder, Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY, *Environmental Modelling & Software*, 95 (2017) 210-228.
- [51] S.K.R. Boreddy, P. Hegde, A.R. Aswini, I.A. Girach, N. Koushik, K. Nalini, Impact of ice-free oases on particulate matter over the East Antarctic: Inferences from the carbonaceous, water-soluble species and trace metals, *Polar Science*, 24 (2020) 100520.
- [52] J. Deng, Y. Gao, J. Zhu, L. Li, S. Yu, K. Kawamura, P. Fu, Molecular markers for fungal spores and biogenic SOA over the Antarctic Peninsula: Field measurements and modeling results, *Science of The Total Environment*, 762 (2021) 143089.
- [53] K. Hara, K. Sudo, T. Ohnishi, K. Osada, M. Yabuki, M. Shiobara, T. Yamanouchi, Seasonal features and origins of carbonaceous aerosols at Syowa Station, coastal Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 19 (2019) 7817-7837.
- [54] K. Hara, C. Nishita-Hara, K. Osada, M. Yabuki, T. Yamanouchi, Characterization of aerosol number size distributions and their effect on cloud properties at Syowa Station, Antarctica, *Atmos. Chem. Phys.*, 21 (2021) 12155-12172.
- [55] S. Decesari, M. Paglione, M. Rinaldi, M. Dall'Osto, R. Simó, N. Zanca, F. Volpi, M.C. Facchini, T. Hoffmann, S. Götz, C.J. Kampf, C. O'Dowd, D. Ceburnis, J. Ovadnevaite, E. Tagliavini, Shipborne measurements of Antarctic submicron organic aerosols: an NMR perspective linking multiple sources and bioregions, *Atmos. Chem. Phys.*, 20 (2020) 4193-4207.
- [56] M.S.M. Nadzir, M. Cain, A.D. Robinson, C. Bolas, N.R.P. Harris, I. Parnikoza, E. Salimun, E.M. Mustafa, K.M. Alhasa, M.H.M. Zainuddin, O.C. Ghee, K. Morris, M.F. Khan, M.T. Latif, B.M. Wallis, W. Cheah, S.K. Zainudin, N. Yusop, M.R. Ahmad, W.M.R.W. Hussin, S.M. Salleh, H.H.A. Hamid, G.T. Lai, R. Uning, M.A.A. Bakar, N.M. Ariff, Z. Tuah, M.I.A. Wahab, S.Y. Foong, A.A. Samah, S.N. Chenoli, W.L. Wan Johari, C.R.C.M. Zain, N.A. Rahman, T.N. Rosenstiel, A.H. Yusoff, A.A. Sabuti, S.A. Alias, A.Y.M. Noor, Isoprene hotspots at the Western Coast of Antarctic Peninsula during MASEC'16, *Polar Science*, 20 (2019) 63-74.
- [57] J. Schmale, A. Baccharini, I. Thurnherr, S. Henning, A. Efraim, L. Regayre, C. Bolas, M. Hartmann, A. Welti, K. Lehtipalo, F. Aemisegger, C. Tatzelt, S. Landwehr, R.L. Modini, F. Tummon, J.S. Johnson, N. Harris, M. Schnaiter, A. Toffoli, M. Derkani, N. Bukowiecki, F. Stratmann, J. Dommen, U. Baltensperger, H. Wernli, D. Rosenfeld, M. Gysel-Beer, K.S. Carslaw, Overview of the Antarctic Circumnavigation Expedition: Study of Preindustrial-like Aerosols and Their Climate Effects (ACE-SPACE), *Bulletin of the American Meteorological Society*, 100 (2019) 2260-2283.
- [58] A. Laskin, M.K. Gilles, D.A. Knopf, B. Wang, S. China, Progress in the Analysis of Complex Atmospheric Particles, *Annual Review of Analytical Chemistry*, 9 (2016) 117-143.
- [59] I. Fattori, S. Becagli, S. Bellandi, E. Castellano, M. Innocenti, A. Mannini, M. Severi, V. Vitale, R. Udisti, Chemical composition and physical features of summer aerosol at Terra Nova Bay and Dome C, Antarctica, *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (2005) 1265-1274.

- [60] R.J. Huang, W.B. Li, Y.R. Wang, Q.Y. Wang, W.T. Jia, K.F. Ho, J.J. Cao, G.H. Wang, X. Chen, I. Ei Haddad, Z.X. Zhuang, X.R. Wang, A.S.H. Prévôt, C.D. O'Dowd, T. Hoffmann, Determination of alkylamines in atmospheric aerosol particles: a comparison of gas chromatography–mass spectrometry and ion chromatography approaches, *Atmos. Meas. Tech.*, 7 (2014) 2027-2035.
- [61] M.E. Erupe, A. Liberman-Martin, P.J. Silva, Q.G. Malloy, N. Yonis, D.R. Cocker, 3rd, K.L. Purvis-Roberts, Determination of methylamines and trimethylamine-N-oxide in particulate matter by non-suppressed ion chromatography, *J Chromatogr A*, 1217 (2010) 2070-2073.
- [62] D. Kim, S. Kim, U.H. Yim, S.Y. Ha, J.G. An, A. Loh, S. Kim, Determination of anthropogenic organics in dichloromethane extracts of aerosol particulate matter collected from four different locations in China and Republic of Korea by GC–MS and FTICR–MS, *Science of The Total Environment*, 805 (2022) 150230.
- [63] S. Lara, F. Villanueva, P. Martín, S. Salgado, A. Moreno, P. Sánchez-Verdú, Investigation of PAHs, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in PM10 urban aerosols. A comprehensive data analysis, *Chemosphere*, 294 (2022) 133745.
- [64] M. Furger, M.C. Minguillón, V. Yadav, J.G. Slowik, C. Hüglin, R. Fröhlich, K. Petterson, U. Baltensperger, A.S.H. Prévôt, Elemental composition of ambient aerosols measured with high temporal resolution using an online XRF spectrometer, *Atmos. Meas. Tech.*, 10 (2017) 2061-2076.
- [65] M. Zhi, K. Zhang, X. Zhang, H. Herrmann, J. Gao, K.W. Fomba, W. Tang, Y. Luo, H. Li, F. Meng, A statistic comparison of multi-element analysis of low atmospheric fine particles (PM2.5) using different spectroscopy techniques, *Journal of Environmental Sciences*, (2022).
- [66] A. Watanabe, M. Kajino, K. Ninomiya, Y. Nagahashi, A. Shinohara, Eight-year variations in atmospheric radiocesium in Fukushima city, *Atmos. Chem. Phys.*, 22 (2022) 675-692.
- [67] H. Cheng, X. Dong, Y. Yang, Y. Feng, T. Wang, M.A. Tahir, L. Zhang, H. Fu, Au nanoring arrays as surface enhanced Raman spectroscopy substrate for chemical component study of individual atmospheric aerosol particle, *Journal of Environmental Sciences*, 100 (2021) 11-17.
- [68] S. Bocchicchio, M. Commodo, L.A. Sgro, M. Chiari, A. D'Anna, P. Minutolo, Thermo-optical-transmission OC/EC and Raman spectroscopy analyses of flame-generated carbonaceous nanoparticles, *Fuel*, 310 (2022) 122308.
- [69] S.K. Sze, N. Siddique, J.J. Sloan, R. Escribano, Raman spectroscopic characterization of carbonaceous aerosols, *Atmospheric Environment*, 35 (2001) 561-568.
- [70] C. Cardell, I. Guerra, An overview of emerging hyphenated SEM-EDX and Raman spectroscopy systems: Applications in life, environmental and materials sciences, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 77 (2016) 156-166.
- [71] R. Ramirez-Leal, M. Valle-Martinez, M. Cruz-Campas, Chemical and Morphological Study of PM10 Analysed by SEM-EDS, *Open Journal of Air Pollution*, Vol.03No.04 (2014) 9.

- [72] N. Kato, M. Yamada, J. Ojima, M. Takaya, Analytical method using SEM-EDS for metal elements present in particulate matter generated from stainless steel flux-cored arc welding process, *Journal of Hazardous Materials*, 424 (2022) 127412.
- [73] Y. Pan, Y. Wang, Y. Sun, S. Tian, M. Cheng, Size-resolved aerosol trace elements at a rural mountainous site in Northern China: Importance of regional transport, *Science of The Total Environment*, 461-462 (2013) 761-771.
- [74] M. Millán-Martínez, D. Sánchez-Rodas, A.M. Sánchez de la Campa, J. de la Rosa, Contribution of anthropogenic and natural sources in PM10 during North African dust events in Southern Europe, *Environmental Pollution*, 290 (2021) 118065.
- [75] X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, E. Mantilla, F. Plana, Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station, *Atmospheric Environment*, 30 (1996) 3557-3572.
- [76] R. Fitzpatrick, *Plasma Physics: An Introduction*, CRC Press, Boca Raton, 2014.
- [77] P.M. Bellan, *Fundamentals of Plasma Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [78] S.N. Thakur, J.P. Singh, Chapter 1 - Fundamentals of LIBS and recent developments, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 3-22.
- [79] T.H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, 187 (1960) 493-494.
- [80] F. Brech, L. Cross, Optical microemission stimulated by a ruby maser, *Appl. Spectrosc.*, 16 (1962) 59.
- [81] J. Debras-Guédon, N. Liodec, De l'utilisation du faisceau issu d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite par rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci*, 257 (1963) 3336-3339.
- [82] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, 2nd Ed ed., Wiley-Blackwell, Oxford - UK, 2013.
- [83] T.R. Loree, L.J. Radziemski, Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-integrated applications, *Plasma Chem Plasma Process*, 1 (1981) 271-279.
- [84] L.J. Radziemski, T.R. Loree, Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-resolved spectrochemical applications, *Plasma Chem Plasma Process*, 1 (1981) 281-293.
- [85] L.J. Radziemski, T.R. Loree, D.A. Cremers, N.M. Hoffman, Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1246-1252.
- [86] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1252-1256.
- [87] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Direct Detection of Beryllium on Filters Using the Laser Spark, *Appl. Spectrosc.*, 39 (1985) 57-63.
- [88] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 53 (1999) 960-964.
- [89] S.S. Harilal, P.K. Diwakar, G. Miloshevsky, Chapter 6 - Ultrafast and filament-LIBS, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 139-166.

- [90] A.W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*, 1 ed., Cambridge University Press, New York - USA, 2006.
- [91] K.-Q. Yu, Y.-R. Zhao, F. Liu, Y. He, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Coupled with Multivariate Chemometrics for Variety Discrimination of Soil*, *Scientific Reports*, 6 (2016) 27574.
- [92] R.E. Russo, X.L. Mao, J. Yoo, J.J. Gonzalez, Chapter 3 - Laser ablation, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 41-70.
- [93] S. Moncayo, *Desarrollo y aplicación de métodos quimiométricos para el estudio de muestras mediante espectroscopia de ablación láser (LIBS)*, Tesis doctoral, (2016).
- [94] C.A. Henry, P.K. Diwakar, D.W. Hahn, Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement, *Spectrochim. Acta B*, 62 (2007) 1390-1398.
- [95] J.J. Camacho, L. Díaz, J.P. Cid, J.M.L. Poyato, Time-resolved spectroscopic diagnostic of the CO<sub>2</sub> plasma induced by a high-power CO<sub>2</sub> pulsed laser, *Spectrochim. Acta B*, 66 (2011) 698-705.
- [96] M. von Allmen, A. Blatter, Absorption of Laser Light, in: M. von Allmen, A. Blatter (Eds.) *Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1995, pp. 5-40.
- [97] L. Jolivet, *Apport de la spectroscopie de plasma induit par laser pour la modélisation des procédés de raffinage*, Thèse de doctorat, (2020).
- [98] C. Momma, B.N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, B. Wellegehausen, Short-pulse laser ablation of solid targets, *Optics Communications*, 129 (1996) 134-142.
- [99] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Chichester - UK ed., John Wiley & Sons 2006.
- [100] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, R. Gaudiuso, S. Amoroso, O. De Pascale, Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas, *Spectrochim. Acta B*, 78 (2012) 1-19.
- [101] D.A. Harmin, Theory of the Stark effect, *Physical Review A*, 26 (1982) 2656-2681.
- [102] H.R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, Academic Press, New York, 1974.
- [103] S.G. Rautian, I.I. Sobel'man, THE EFFECT OF COLLISIONS ON THE DOPPLER BROADENING OF SPECTRAL LINES, *Soviet Physics Uspekhi*, 9 (1967) 701-716.
- [104] A.M. El Sherbini, T.M. El Sherbini, H. Hegazy, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, L. Pardini, A. Salvetti, E. Tognoni, Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements, *Spectrochim. Acta B*, 60 (2005) 1573-1579.
- [105] D. Bulajic, M. Corsi, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 57 (2002) 339-353.

- [106] H.-Y. Moon, K.K. Herrera, N. Omenetto, B.W. Smith, J.D. Winefordner, On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 64 (2009) 702-713.
- [107] J. El Haddad, L. Canioni, B. Bousquet, Good practices in LIBS analysis: Review and advices, *Spectrochim. Acta B*, 101 (2014) 171-182.
- [108] W. Hübert, G. Ankerhold, Elemental misinterpretation in automated analysis of LIBS spectra, *Anal Bioanal Chem*, 400 (2011) 3273-3278.
- [109] B. Busser, S. Moncayo, J.-L. Coll, L. Sancey, V. Motto-Ros, Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: A new and promising approach for biological and medical applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 358 (2018) 70-79.
- [110] N. Killiny, E. Etxeberria, A.P. Flores, P.G. Blanco, T.F. Reyes, L.P. Cabrera, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a novel technique for detecting bacterial infection in insects, *Scientific Reports*, 9 (2019) 2449.
- [111] V. Motto-Ros, L. Sancey, X.C. Wang, Q.L. Ma, F. Lux, X.S. Bai, G. Panczer, O. Tillement, J. Yu, Mapping nanoparticles injected into a biological tissue using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 87 (2013) 168-174.
- [112] N.J. McMillan, S. Rees, K. Kochelek, C. McManus, Geological Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38 (2014) 329-343.
- [113] G. David, P.Y. Meslin, E. Dehouck, O. Gasnault, A. Cousin, O. Forni, G. Berger, J. Lasue, P. Pinet, R.C. Wiens, S. Maurice, J.F. Fronton, W. Rapin, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) characterization of granular soils: Implications for ChemCam analyses at Gale crater, Mars, *Icarus*, 365 (2021) 114481.
- [114] J.O. Cáceres, F. Pelascini, V. Motto-Ros, S. Moncayo, F. Trichard, G. Panczer, A. Marín-Roldán, J.A. Cruz, I. Coronado, J. Martín-Chivelet, Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies, *Scientific reports*, 7 (2017) 5080-5080.
- [115] F. Ruan, T. Zhang, H. Li, Laser-induced breakdown spectroscopy in archeological science: a review of its application and future perspectives, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 54 (2019) 573-601.
- [116] S. Moncayo, S. Manzoor, T. Ugidos, F. Navarro-Villoslada, J.O. Caceres, Discrimination of human bodies from bones and teeth remains by Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Neural Networks, *Spectrochim. Acta B*, 101 (2014) 21-25.
- [117] P.J. Gasda, T.E. Acosta-Maeda, P.G. Lucey, A.K. Misra, S.K. Sharma, G.J. Taylor, Next Generation Laser-Based Standoff Spectroscopy Techniques for Mars Exploration, *Appl. Spectrosc.*, 69 (2015) 173-192.
- [118] S. Maurice, S.M. Clegg, R.C. Wiens, O. Gasnault, W. Rapin, O. Forni, A. Cousin, V. Sautter, N. Mangold, L. Le Deit, M. Nachon, R.B. Anderson, N.L. Lanza, C. Fabre, V. Payré, J. Lasue, P.Y. Meslin, R.J. Lèveillé, B.L. Barraclough, P. Beck, S.C. Bender, G. Berger, J.C. Bridges, N.T. Bridges, G. Dromart, M.D. Dyar, R. Francis, J. Frydenvang, B. Gondet, B.L. Ehlmann, K.E. Herkenhoff, J.R. Johnson, Y. Langevin, M.B. Madsen, N. Melikechi, J.L. Lacour, S. Le Mouélic, E. Lewin, H.E. Newsom, A.M. Ollila, P. Pinet, S. Schröder, J.B. Sirven, R.L. Tokar, M.J. Toplis, C. d'Uston, D.T. Vaniman, A.R.

Vasavada, ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, Mars, *J. Anal. At. Spectrom.*, 31 (2016) 863-889.

[119] S.J. Rehse, H. Salimnia, A.W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications, *Journal of Medical Engineering & Technology*, 36 (2012) 77-89.

[120] S.J. Rehse, Q.I. Mohaidat, S. Palchaudhuri, Towards the clinical application of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid pathogen diagnosis: the effect of mixed cultures and sample dilution on bacterial identification, *Appl. Opt.*, 49 (2010) C27-C35.

[121] S. Moncayo, J.D. Rosales, R. Izquierdo-Hornillos, J. Anzano, J.O. Caceres, Classification of red wine based on its protected designation of origin (PDO) using Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Talanta*, 158 (2016) 185-191.

[122] J.O. Caceres, S. Moncayo, J.D. Rosales, F.J.M. de Villena, F.C. Alvira, G.M. Bilmes, Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and Neural Networks to Olive Oils Analysis, *Appl. Spectrosc.*, 67 (2013) 1064-1072.

[123] P.K. Tiwari, S. Awasthi, R. Kumar, R.K. Anand, P.K. Rai, A.K. Rai, Rapid analysis of pharmaceutical drugs using LIBS coupled with multivariate analysis, *Lasers Med Sci*, 33 (2018) 263-270.

[124] P.K. Tiwari, N.K. Rai, R. Kumar, C.G. Parigger, A.K. Rai, Atomic and Molecular Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Selected Pharmaceuticals, *Atoms*, 7 (2019) 71.

[125] T. Zhang, L. Liang, K. Wang, H. Tang, X. Yang, Y. Duan, H. Li, A novel approach for the quantitative analysis of multiple elements in steel based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and random forest regression (RFR), *J. Anal. At. Spectrom.*, 29 (2014) 2323-2329.

[126] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm, Laser-induced breakdown spectrometry — applications for production control and quality assurance in the steel industry, *Spectrochim. Acta B*, 56 (2001) 637-649.

[127] X. Zhang, N. Li, C. Yan, J. Zeng, T. Zhang, H. Li, Four-metal-element quantitative analysis and pollution source discrimination in atmospheric sedimentation by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with machine learning, *J. Anal. At. Spectrom.*, 35 (2020) 403-413.

[128] M. Peña-Icart, M.S. Pomares-Alfonso, F.W. Batista de Aquino, C. Alonso-Hernandez, Y. Bolaños-Alvarez, E.R. Pereira-Filho, Fast and direct detection of metal accumulation in marine sediments using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a case study from the Bay of Cienfuegos, Cuba†, *Anal. Methods*, 9 (2017) 3713-3719.

[129] X. Yu, Y. Li, X. Gu, J. Bao, H. Yang, L. Sun, Laser-induced breakdown spectroscopy application in environmental monitoring of water quality: a review, *Environ Monit Assess*, 186 (2014) 8969-8980.

[130] L.F. Viana, Y.R. Suárez, C.A.L. Cardoso, S.M. Lima, L.H.d.C. Andrade, S.E. Lima-Junior, Use of fish scales in environmental monitoring by the application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Chemosphere*, 228 (2019) 258-263.

[131] K.Y. Yamamoto, D.A. Cremers, M.J. Ferris, L.E. Foster, Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument, *Appl. Spectrosc.*, 50 (1996) 222-233.

- [132] Y. Ding, G. Xia, H. Ji, X. Xiong, Accurate quantitative determination of heavy metals in oily soil by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with interval partial least squares (IPLS), *Anal. Methods*, 11 (2019) 3657-3664.
- [133] A.D. Mulazimoglu, I.E. Mulazimoglu, E. Ozkan, Preconcentration with 1-Nitroso-2-naphthol Complexes on Dowex MWC-1 Resin: Determination of Cu and Zn at Trace Level in Drinking Water Samples by ICP-AES, *E-Journal of Chemistry*, 6 (2009) 734525.
- [134] C. Dutouquet, G. Gallou, O. Le Bihan, J.B. Sirven, A. Dermigny, B. Torralba, E. Frejafon, Monitoring of heavy metal particle emission in the exhaust duct of a foundry using LIBS, *Talanta*, 127 (2014) 75-81.
- [135] G. Gallou, J.B. Sirven, C. Dutouquet, O.L. Bihan, E. Frejafon, Aerosols Analysis by LIBS for Monitoring of Air Pollution by Industrial Sources, *Aerosol Science and Technology*, 45 (2011) 918-926.
- [136] Y. Zhang, T. Zhang, H. Li, Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring, *Spectrochim. Acta B*, 181 (2021) 106218.
- [137] E.B. Belyaev, A.P. Godlevskii, Y.D. Kopytin, Laser spectrochemical analysis of aerosols, *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 8 (1978) 1459-1463.
- [138] M. Essien, L.J. Radziemski, J. Sneddon, Detection of cadmium, lead and zinc in aerosols by laser-induced breakdown spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 3 (1988) 985-988.
- [139] D.W. Hahn, W.L. Flower, K.R. Hencken, Discrete Particle Detection and Metal Emissions Monitoring Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 51 (1997) 1836-1844.
- [140] J.E. Carranza, K. Iida, D.W. Hahn, Conditional data processing for single-shot spectral analysis by use of laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.*, 42 (2003) 6022-6028.
- [141] J.E. Carranza, B.T. Fisher, G.D. Yoder, D.W. Hahn, On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 56 (2001) 851-864.
- [142] D. Diaz, D.W. Hahn, U. Panne, Chapter 22 - LIBS for aerosol analysis, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 499-535.
- [143] R.-J. Lasheras, D. Paules, M. Escudero, J. Anzano, S. Legnaioli, S. Pagnotta, V. Palleschi, Quantitative analysis of major components of mineral particulate matter by calibration free laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 171 (2020) 105918.
- [144] G. Kim, Y.-J. Yoon, H.-A. Kim, H.-j. Cho, K. Park, Elemental composition of Arctic soils and aerosols in Ny-Ålesund measured using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 134 (2017) 17-24.
- [145] C.B. Stipe, A.L. Miller, J. Brown, E. Guevara, E. Cauda, Evaluation of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Measurement of Silica on Filter Samples of Coal Dust, *Appl. Spectrosc.*, 66 (2012) 1286-1293.
- [146] U. Panne, R.E. Neuhauser, M. Theisen, H. Fink, R. Niessner, Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 56 (2001) 839-850.

- [147] R.E. Neuhauser, U. Panne, R. Niessner, Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS): a versatile tool for monitoring heavy metal aerosols, *Anal. Chim. Acta*, 392 (1999) 47-54.
- [148] V. Motto-Ros, S. Moncayo, C. Fabre, B. Busser, Chapter 14 - LIBS imaging applications, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 329-346.
- [149] L. Moenke-Blankenburg, Laser micro analysis, *Progress in analytical spectroscopy*, 9 (1986) 335-427.
- [150] H.J. Häkkänen, J.E.I. Korppi-Tommola, UV-Laser Plasma Study of Elemental Distributions of Paper Coatings, *Appl. Spectrosc.*, 49 (1995) 1721-1728.
- [151] D. Romero, J.J. Laserna, Surface and tomographic distribution of carbon impurities in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13 (1998) 557-560.
- [152] V. Piñon, M.P. Mateo, G. Nicolas, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Chemical Mapping of Materials, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 48 (2013) 357-383.
- [153] J.O. Cáceres, F. Pelascini, V. Motto-Ros, S. Moncayo, F. Trichard, G. Panczer, A. Marín-Roldán, J.A. Cruz, I. Coronado, J. Martín-Chivelet, Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies, *Scientific Reports*, 7 (2017) 5080.
- [154] S. Moncayo, L. Duponchel, N. Mousavipak, G. Panczer, F. Trichard, B. Bousquet, F. Pelascini, V. Motto-Ros, Exploration of megapixel hyperspectral LIBS images using principal component analysis, *J. Anal. At. Spectrom.*, 33 (2018) 210-220.
- [155] V. Motto-Ros, S. Moncayo, F. Trichard, F. Pelascini, Investigation of signal extraction in the frame of laser induced breakdown spectroscopy imaging, *Spectrochim. Acta B*, 155 (2019) 127-133.
- [156] V. Motto-Ros, D. Syvilay, L. Bassel, E. Negre, F. Trichard, F. Pelascini, J. El Haddad, A. Harhira, S. Moncayo, J. Picard, D. Devismes, B. Bousquet, Critical aspects of data analysis for quantification in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 140 (2018) 54-64.
- [157] D. Syvilay, J. Guezenoc, B. Bousquet, Guideline for increasing the analysis quality in laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 161 (2019) 105696.
- [158] V. Motto-Ros, V. Gardette, L. Sancey, M. LEPRINCE, D. Genty, S. ROUX, B. Busser, F. Pelascini, LIBS-Based Imaging: Recent Advances and Future Directions, *Spectroscopy*, 35 (2020).
- [159] J.-B. Sirven, P. Mauchien, B. Sallé, Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment, *Spectrochim. Acta B*, 63 (2008) 1077-1084.
- [160] J.A. Aguilera, C. Aragón, F. Peñalba, Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis, *Applied Surface Science*, 127-129 (1998) 309-314.
- [161] A.M. Popov, F. Colao, R. Fantoni, Spatial confinement of laser-induced plasma to enhance LIBS sensitivity for trace elements determination in soils, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25 (2010) 837-848.

- [162] B.C. Castle, K. Talabardon, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Variables Influencing the Precision of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Measurements, *Appl. Spectrosc.*, 52 (1998) 649-657.
- [163] A. Kramida, Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2018), NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.5.6). Available: <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, (2018).
- [164] A.H. Farhadian, M.K. Tehrani, M.H. Keshavarz, S.M.R. Darbani, Energetic materials identification by laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural network, *Appl. Opt.*, 56 (2017) 3372-3377.
- [165] Z. Lu, J. Mo, S. Yao, J. Zhao, J. Lu, Rapid Determination of the Gross Calorific Value of Coal Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Coupled with Artificial Neural Networks and Genetic Algorithm, *Energy Fuels*, 31 (2017) 3849-3855.
- [166] S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak, *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2009.
- [167] R. Bro, A.K. Smilde, Principal component analysis, *Anal. Methods*, 6 (2014) 2812-2831.
- [168] J.M. Anzano, M.A. Villoria, A. Ruíz-Medina, R.J. Lasheras, Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative spectrochemical analysis of geological materials: Effects of the matrix and simultaneous determination, *Anal. Chim. Acta*, 575 (2006) 230-235.
- [169] M.S. Afgan, Z. Hou, Z. Wang, Quantitative analysis of common elements in steel using a handheld  $\mu$ -LIBS instrument, *J. Anal. At. Spectrom.*, 32 (2017) 1905-1915.
- [170] S. Moncayo, S. Manzoor, J.D. Rosales, J. Anzano, J.O. Caceres, Qualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Food Chemistry*, 232 (2017) 322-328.
- [171] G. Guo, G. Niu, Q. Shi, Q. Lin, D. Tian, Y. Duan, Multi-element quantitative analysis of soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with univariate and multivariate regression methods, *Anal. Methods*, 11 (2019) 3006-3013.
- [172] D. Zhang, Y. Chu, S. Ma, S. Zhang, H. Cui, Z. Hu, F. Chen, Z. Sheng, L. Guo, Y. Lu, A plasma-image-assisted method for matrix effect correction in laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chim. Acta*, 1107 (2020) 14-22.
- [173] C. Sun, Y. Tian, L. Gao, Y. Niu, T. Zhang, H. Li, Y. Zhang, Z. Yue, N. Delepine-Gilon, J. Yu, Machine Learning Allows Calibration Models to Predict Trace Element Concentration in Soils with Generalized LIBS Spectra, *Scientific Reports*, 9 (2019) 11363.
- [174] S. Cai, Y. Tang, F. Wang, Y. Xiong, X. Sun, X. Ming, Investigation of the multi-elemental self-absorption mechanism and experimental optimization in laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 35 (2020) 912-926.
- [175] A. De Giacomo, M. Dell'Aglio, O. De Pascale, S. Longo, M. Capitelli, Laser induced breakdown spectroscopy on meteorites, *Spectrochim. Acta B*, 62 (2007) 1606-1611.
- [176] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 1-14.

- [177] M.L. Praamsma, P.J. Parsons, Calibration strategies for quantifying the Mn content of tooth and bone samples by LA-ICP-MS, *Accreditation and Quality Assurance*, 21 (2016) 385-393.
- [178] L. Bartkus, D. Amarasiriwardena, B. Arriaza, D. Bellis, J. Yañez, Exploring lead exposure in ancient Chilean mummies using a single strand of hair by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), *Microchemical Journal*, 98 (2011) 267-274.
- [179] G.L. Long, J.D. Winefordner, Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 712A-724A.
- [180] J.-M. Mermet, Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept?, *Spectrochim. Acta B*, 63 (2008) 166-182.
- [181] J.-M. Mermet, Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures, *Spectrochim. Acta B*, 65 (2010) 509-523.
- [182] J. Guezenoc, A. Gallet-Budynek, B. Bousquet, Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis, *Spectrochim. Acta B*, 160 (2019) 105688.
- [183] G.S. Maurya, P.K. Tiwari, R. Kumar, R.K. Singh, A.K. Rai, Chapter 17 - Study of the different parts of a tokamak using laser-induced breakdown spectroscopy, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 385-399.
- [184] S. Legnaioli, B. Campanella, S. Pagnotta, F. Poggialini, V. Palleschi, Chapter 24 - Self-calibrated methods for LIBS quantitative analysis, in: J.P. Singh, S.N. Thakur (Eds.) *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Second Edition)*, Elsevier, Amsterdam, 2020, pp. 561-580.
- [185] J. Morton, Z.A. Quinn, V.I. Baranov, S.D. Tanner, B. Spence, D. Wray, Y. Takaku, J.-M. Collard, Y. Kishi, *ICP-MS Applications, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook 2005*, pp. 385-480.
- [186] P.A. Solomon, M.P. Fraser, P. Herckes, *Methods for Chemical Analysis of Atmospheric Aerosols, Aerosol Measurement 2011*, pp. 153-177.
- [187] R. Signorell, J.P. Reid, *Fundamentals and applications in aerosol spectroscopy*, CRC press 2010.
- [188] S. Sobanska, G. Falgayrac, J. Rimetz-Planchon, E. Perdrix, C. Brémard, J. Barbillat, Resolving the internal structure of individual atmospheric aerosol particle by the combination of Atomic Force Microscopy, ESEM-EDX, Raman and ToF-SIMS imaging, *Microchemical Journal*, 114 (2014) 89-98.
- [189] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, C.E. Lyman, E. Lifshin, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, in: D.E. Newbury, Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., ... Michael, J. R. (Ed.), Springer US, 2003.
- [190] U.E. 12341, *Standard Gravimetric Measurement Method for Determination of the PM10 or PM2.5 Mass Concentration of Suspended Particulate Matter.*, 2015.

- [191] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.P. Lienemann, V. Motto-Ros, Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging, *Spectrochim. Acta B*, 151 (2019) 41-53.
- [192] H.H. Telle, A.G. Ureña, R.J. Donovan, *Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications*, 1 ed., Wiley 2007.
- [193] S.K. Sharma, A.K. Misra, P.G. Lucey, R.C.F. Lentz, A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532nm laser excitation, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73 (2009) 468-476.
- [194] K.M. Muhammed Shameem, V.S. Dhanada, S. Harikrishnan, S.D. George, V.B. Kartha, C. Santhosh, V.K. Unnikrishnan, Echelle LIBS-Raman system: A versatile tool for mineralogical and archaeological applications, *Talanta*, 208 (2020) 120482.
- [195] C. Fabre, R. Brennetot, P. Fichet, E. Vors, J.L. Lacour, J. Dubessy, M.-C. Boiron, A. Rivoallan, S. Maurice, D. Cremers, R. Wiens, A LIBS spectral database obtained in Martian conditions with an echelle spectrometer for in situ analysis of Mars soils and rocks, in: A. Sawchuk (Ed.) *Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications*, Optical Society of America, Orlando, Florida, 2002, pp. ThE3.
- [196] L. Huang, L. Meng, L. Yang, J. Wang, S. Li, Y. He, D. Wu, A novel method to extract important features from laser induced breakdown spectroscopy data: application to determine heavy metals in mulberries, *J. Anal. At. Spectrom.*, 34 (2019) 460-468.
- [197] C. Fabre, D. Devismes, S. Moncayo, F. Pelascini, F. Trichard, A. Lecomte, B. Bousquet, J. Cauzid, V. Motto-Ros, Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals, *J. Anal. At. Spectrom.*, 33 (2018) 1345-1353.
- [198] S. Moncayo, F. Trichard, B. Busser, M. Sabatier-Vincent, F. Pelascini, N. Pinel, I. Templier, J. Charles, L. Sancey, V. Motto-Ros, Multi-elemental imaging of paraffin-embedded human samples by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta B*, 133 (2017) 40-44.
- [199] B.T. Manard, C. Derrick Quarles, E.M. Wylie, N. Xu, Laser ablation – inductively couple plasma – mass spectrometry/laser induced break down spectroscopy: a tandem technique for uranium particle characterization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 32 (2017) 1680-1687.
- [200] C. Alvarez-Llamas, J. Pisonero, N. Bordel, A novel approach for quantitative LIBS fluorine analysis using CaF emission in calcium-free samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, 32 (2017) 162-166.
- [201] S. Sankararaman, Unwrapping the compositional mystery of Eumeninae nest: A laser-induced breakdown spectroscopic study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 268 (2022) 120713.
- [202] J. Rakovský, O. Musset, J. Buoncristiani, V. Bichet, F. Monna, P. Neige, P. Veis, Testing a portable laser-induced breakdown spectroscopy system on geological samples, *Spectrochim. Acta B*, 74-75 (2012) 57-65.
- [203] H. Bette, R. Noll, High speed laser-induced breakdown spectrometry for scanning microanalysis, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (2004) 1281.

- [204] X. Querol, A. Alastuey, J.d.l. Rosa, A. Sánchez-de-la-Campa, F. Plana, C.R. Ruiz, Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain, *Atmospheric Environment*, 36 (2002) 3113-3125.
- [205] M. Millán-Martínez, D. Sánchez-Rodas, A.M. Sánchez de la Campa, A. Alastuey, X. Querol, J.D. de la Rosa, Source contribution and origin of PM<sub>10</sub> and arsenic in a complex industrial region (Huelva, SW Spain), *Environmental Pollution*, 274 (2021) 116268.
- [206] A.M. Sánchez de la Campa, D. Sánchez-Rodas, G. Márquez, E. Romero, J.D. de la Rosa, 2009–2017 trends of PM<sub>10</sub> in the legendary Riotinto mining district of SW Spain, *Atmospheric Research*, 238 (2020) 104878.
- [207] S. Rodríguez, A. Alastuey, S. Alonso-Pérez, X. Querol, E. Cuevas, J. Abreu-Afonso, M. Viana, N. Pérez, M. Pandolfi, J. de la Rosa, Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 11 (2011) 6663-6685.
- [208] A.P. Ault, J.L. Axson, *Atmospheric Aerosol Chemistry: Spectroscopic and Microscopic Advances*, *Anal. Chem.*, 89 (2017) 430-452.
- [209] H.D. Lee, H.S. Morris, O. Laskina, C.M. Sultana, C. Lee, T. Jayarathne, J.L. Cox, X. Wang, E.S. Hasencz, P.J. DeMott, T.H. Bertram, C.D. Cappa, E.A. Stone, K.A. Prather, V.H. Grassian, A.V. Tivanski, Organic Enrichment, Physical Phase State, and Surface Tension Depression of Nascent Core–Shell Sea Spray Aerosols during Two Phytoplankton Blooms, *ACS Earth and Space Chemistry*, 4 (2020) 650-660.

## Anexos

- I. Material suplementario capítulo VI (Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region)
- II. Material suplementario capítulo VII (Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy)
- III. Publicación colaborativa I (Ecosystem Services in Antarctica: Global assessment of the current state, future challenges and managing opportunities)
- IV. Publicación colaborativa II (Rapidly growing trends in laser-induced breakdown spectroscopy for food analysis)
- V. Publicación colaborativa III (Multielemental analysis of Antarctic soils using calibration free laser-induced breakdown spectroscopy)
- VI. Tratado Antártico
- VII. Actividades de difusión científica



## Supplementary materials

# Local and remote sources of airborne suspended particulate matter in the Antarctic region

César Marina-Montes <sup>1</sup>, Luis Vicente Pérez-Arribas <sup>2</sup>, Jesús Anzano <sup>1</sup> and Jorge O. Cáceres <sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup> Laser Lab, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain; [cesarmarinamontes@unizar.es](mailto:cesarmarinamontes@unizar.es) (C.M.-M.); [janzano@unizar.es](mailto:janzano@unizar.es) (J.A.)

<sup>2</sup> Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid, Plaza de Ciencias 1, 28040 Madrid, Spain; [lvperez@ucm.es](mailto:lvperez@ucm.es) (L.V.P.)

\* Correspondence: [jcaceres@ucm.es](mailto:jcaceres@ucm.es)

**Table S1.** Statistical summary of major (a;  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) and minor elements (b;  $\text{ng}/\text{m}^3$ ). Those elements that show significant deviation from the Gaussian model (statistical values outside the range -2 to +2) are in red.

a.

	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>P</i>	<i>S</i>
Number of samples	14	15	12	15	15	15	12	15
Average	0.0628	0.114	0.161	0.447	0.226	1.77	0.118	0.283
Standard deviation	0.0440	0.072	0.166	0.759	0.158	1.27	0.295	0.143
Coefficient of variation	70.2%	63.4%	102.8%	169.9%	70.1%	71.9%	249.2%	50.4%
Minumun	0.016	0.006	0.008	0.06	0.002	0.007	0.001	0.003
Maximun	0.172	0.277	0.493	3.095	0.65	5.199	1.051	0.595
Rank	0.156	0.271	0.485	3.035	0.648	5.192	1.050	0.592
Standard skewness	2.015	0.873	1.391	5.473	1.903	1.910	4.829	0.802
Standard kurtosis	1.171	0.422	-0.056	9.913	2.196	2.289	8.310	0.999

b.

	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Sr</i>	<i>Zr</i>	<i>Sn</i>	<i>Hf</i>	<i>Pb</i>
Number of samples	15	15	14	13	14	15	15	14	11	14	13
Average	8.39	0.864	1.05	0.506	4.58	0.399	1.42	6.43	0.0590	0.306	0.194
Standard deviation	4.57	0.567	0.763	0.567	3.74	0.205	0.993	3.32	0.0736	0.176	0.144
Coefficient of variation	54.6%	65.7%	72.6%	112.0%	81.6%	51.5%	69.8%	51.7%	124.5%	57.7%	74.3%
Minumun	1.46	0.08	0.04	0	0.04	0.15	0.07	1.88	0	0.05	0.04
Maximun	17.97	2.31	2.27	2.1	14.04	0.93	4.16	13.82	0.21	0.63	0.49
Rank	16.51	2.23	2.23	2.1	14.0	0.78	4.09	11.94	0.21	0.58	0.45
Standard skewness	0.509	1.635	1.0830	3.151	1.962	1.749	2.080	1.405	1.883	0.824	1.731
Standard kurtosis	-0.169	1.464	-0.753	3.697	1.598	1.468	2.624	0.373	0.458	-0.398	0.437

**Table S2.** Statistics of correlations between different elements. For each element the first, second and third row correspond to Pearson correlation coefficient, sample size and P-Value, respectively. Those elements that show significant correlation (P-value <0.05) are shown in shaded cells.

	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	S
<b>Al</b>		0.7875	0.4708	0.1007	0.5290	0.4893	0.1718	0.7370
		(14)	(11)	(14)	(14)	(14)	(11)	(14)
		0.0008	0.1438	0.7321	0.0517	0.0758	0.6135	0.0026
<b>Ca</b>	0.7875		0.5102	0.1411	0.8989	0.8867	0.0367	0.8814
	(14)		(12)	(15)	(15)	(15)	(12)	(15)
	0.0008		0.0902	0.6159	0.0000	0.0000	0.9098	0.0000
<b>Fe</b>	0.4708	0.5102		-0.2482	0.2910	0.2862	-0.3423	0.2375
	(11)	(12)		(12)	(12)	(12)	(10)	(12)
	0.1438	0.0902		0.4366	0.3587	0.3672	0.3329	0.4572
<b>K</b>	0.1007	0.1411	-0.2482		0.1427	0.1392	0.9821	0.0367
	(14)	(15)	(12)		(15)	(15)	(12)	(15)
	0.7321	0.6159	0.4366		0.6119	0.6208	0.0000	0.8967
<b>Mg</b>	0.5290	0.8989	0.2910	0.1427		0.9978	0.0258	0.8582
	(14)	(15)	(12)	(15)		(15)	(12)	(15)
	0.0517	0.0000	0.3587	0.6119		0.0000	0.9365	0.0000
<b>Na</b>	0.4893	0.8867	0.2862	0.1392	0.9978		0.0256	0.8426
	(14)	(15)	(12)	(15)	(15)		(12)	(15)
	0.0758	0.0000	0.3672	0.6208	0.0000		0.9371	0.0001
<b>P</b>	0.1718	0.0367	-0.3423	0.9821	0.0258	0.0256		-0.0147
	(11)	(12)	(10)	(12)	(12)	(12)		(12)
	0.6135	0.9098	0.3329	0.0000	0.9365	0.9371		0.9638
<b>S</b>	0.7370	0.8814	0.2375	0.0367	0.8582	0.8426	-0.0147	
	(14)	(15)	(12)	(15)	(15)	(15)	(12)	
	0.0026	0.0000	0.4572	0.8967	0.0000	0.0001	0.9638	
<b>Ti</b>	0.9430	0.7327	0.4133	0.2022	0.4581	0.4152	0.2316	0.6993
	(14)	(15)	(12)	(15)	(15)	(15)	(12)	(15)
	0.0000	0.0019	0.1817	0.4699	0.0859	0.1238	0.4690	0.0037
<b>V</b>	0.3215	0.3978	0.2269	0.6827	0.3043	0.3128	0.6994	0.0723
	(14)	(15)	(12)	(15)	(15)	(15)	(12)	(15)
	0.2624	0.1419	0.4781	0.0050	0.2702	0.2563	0.0114	0.7980
<b>Mn</b>	0.8635	0.5941	0.7231	-0.0605	0.1955	0.1641	-0.0647	0.3970
	(13)	(14)	(12)	(14)	(14)	(14)	(11)	(14)
	0.0001	0.0251	0.0079	0.8373	0.5030	0.5752	0.8500	0.1598
<b>Cu</b>	0.3048	0.2666	0.6383	-0.0294	0.0705	0.0447	-0.2132	0.0413
	(12)	(13)	(11)	(13)	(13)	(13)	(10)	(13)
	0.3354	0.3786	0.0346	0.9239	0.8189	0.8846	0.5542	0.8935
<b>Zn</b>	0.2417	0.2914	0.6553	0.0507	0.0759	0.0745	-0.0360	-0.0005
	(13)	(14)	(12)	(14)	(14)	(14)	(12)	(14)
	0.4263	0.3121	0.0207	0.8632	0.7965	0.8001	0.9114	0.9987
<b>As</b>	0.1272	0.3146	0.0366	0.7625	0.3145	0.3202	0.7326	0.0072
	(14)	(15)	(12)	(15)	(15)	(15)	(12)	(15)
	0.6648	0.2534	0.9101	0.0009	0.2536	0.2446	0.0067	0.9796
<b>Sr</b>	0.5976	0.9256	0.3318	0.1537	0.9888	0.9873	0.0687	0.8846
	(14)	(15)	(12)	(15)	(15)	(15)	(12)	(15)



	0.0240	0.0000	0.2920	0.5846	0.0000	0.0000	0.8321	0.0000
<b>Zr</b>	0.1981	0.4665	0.2678	-0.3501	0.5235	0.5179	-0.5253	0.2899
	(13)	(14)	(12)	(14)	(14)	(14)	(11)	(14)
	0.5164	0.0927	0.4000	0.2198	0.0547	0.0578	0.0970	0.3147
<b>Sn</b>	0.2129	0.1990	0.3294	0.1827	-0.0016	-0.0391	-0.0222	-0.2143
	(10)	(11)	(10)	(11)	(11)	(11)	(9)	(11)
	0.5548	0.5575	0.3526	0.5909	0.9964	0.9091	0.9547	0.5269
<b>Hf</b>	0.2626	0.5369	0.3574	-0.3458	0.5532	0.5429	-0.5275	0.3299
	(13)	(14)	(12)	(14)	(14)	(14)	(11)	(14)
	0.3862	0.0477	0.2541	0.2259	0.0402	0.0448	0.0954	0.2493
<b>Pb</b>	0.7557	0.4245	0.5064	-0.1076	0.0771	0.0400	-0.1344	0.3358
	(13)	(13)	(10)	(13)	(13)	(13)	(10)	(13)
	0.0028	0.1483	0.1353	0.7265	0.8024	0.8966	0.7113	0.2620



## Supplementary Materials

### **Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy**

César Marina-Montes<sup>a</sup>, Luis V. Pérez-Arribas<sup>b</sup>, Jesús Anzano<sup>a</sup>, Silvia Fdez-Ortiz de Vallejuelo<sup>c</sup>, Julene Aramendia<sup>c</sup>, Leticia Gómez-Nubla<sup>c</sup>, Alberto de Diego<sup>c</sup>, Juan Manuel Madariaga<sup>c</sup>, Jorge O. Cáceres<sup>\*b</sup>

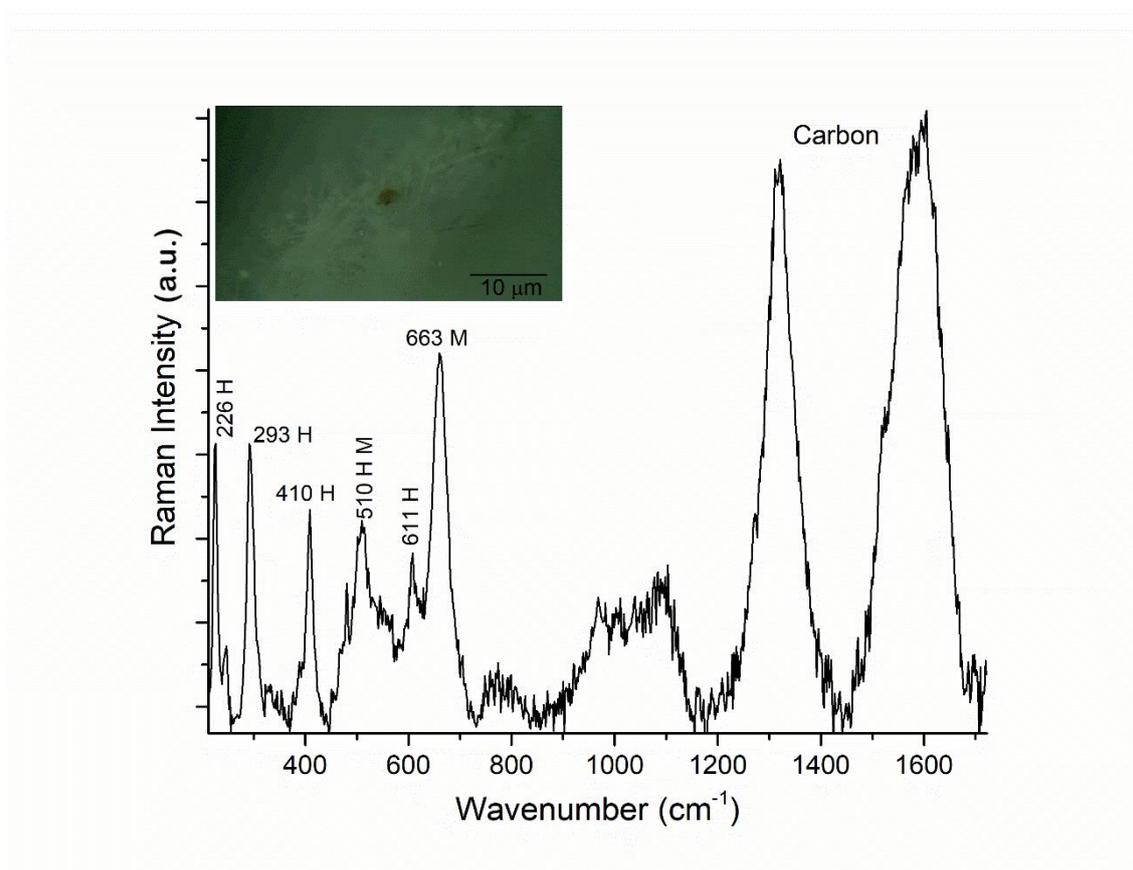
<sup>a</sup> Laser Lab, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid. Plaza de Ciencias 1, 28040 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country UPV/EHU. Leioa, Spain

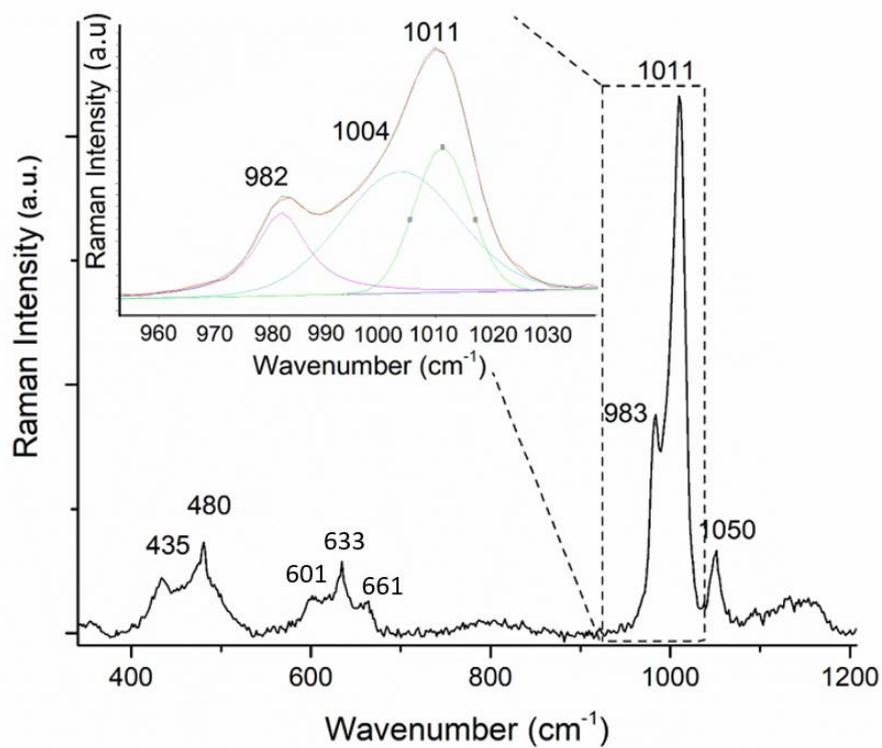
\*Corresponding author. Jorge O. Cáceres. E-mail: [jcaceres@ucm.es](mailto:jcaceres@ucm.es) (J.O. Cáceres).

**Figure S1**



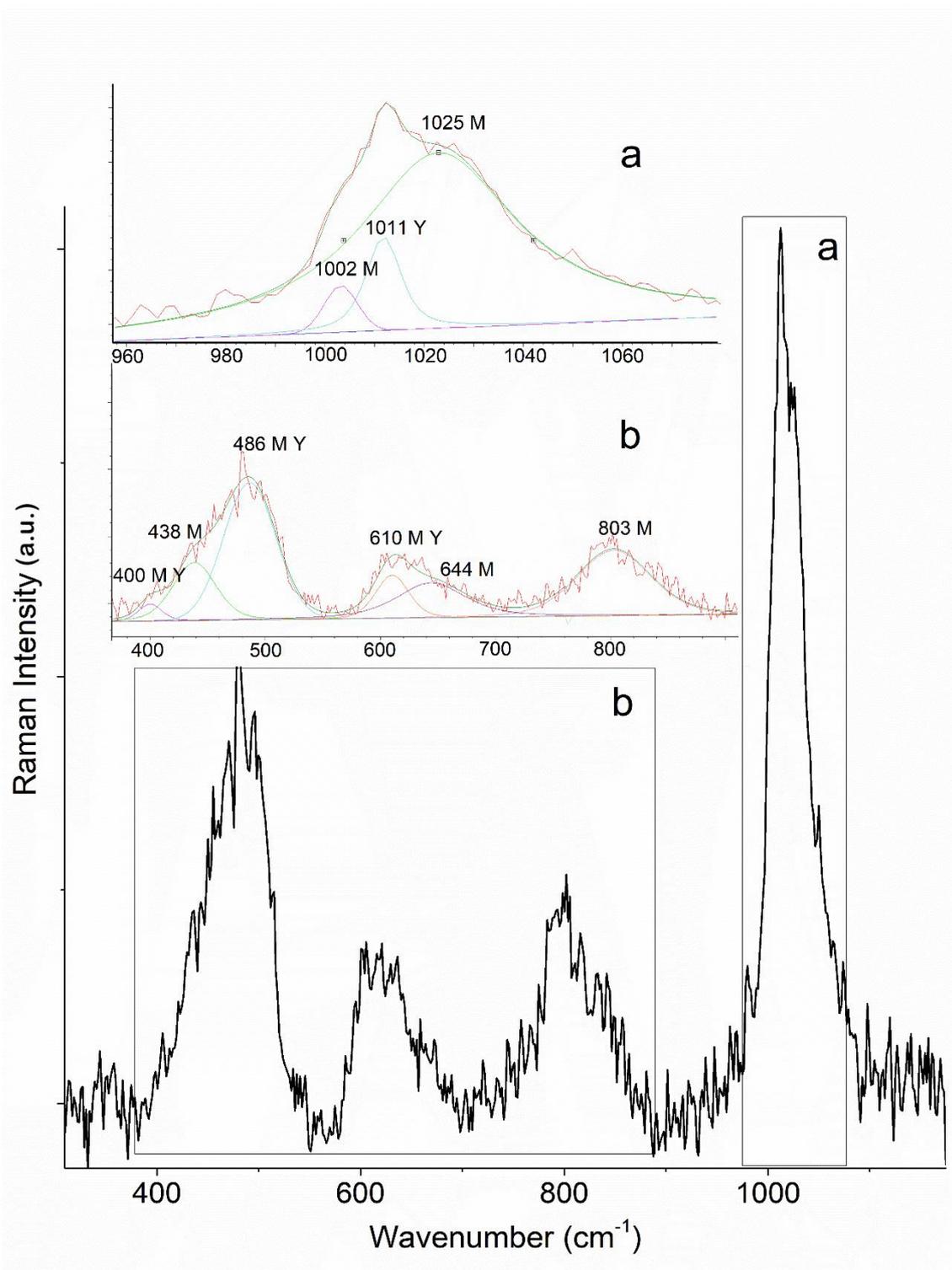
**Figure S1.** Raman spectrum where three minerals, hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (H), magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (M), and carbon, are simultaneously present in a particle of a diameter greater than 30 microns that inhibits the appearance of the Raman background of the filter materials from an Antarctic aerosol sample.

**Figure S2**



**Figure S2.** Raman spectrum of a clustered Antarctic particle with syngenite, gypsum+basanite and nitrocalcite. the main signals around 1000 cm<sup>-1</sup> were decomposed in individual bands. This mathematical treatment lead to the conclusion that syngenite (K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Raman bands at 601, 633, 661, 982 and 1004cm<sup>-1</sup>) was present [1], together with gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, main Raman band at 1008 cm<sup>-1</sup>) probably mixed with basanite (CaSO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O, main Raman band at 1017 cm<sup>-1</sup>) [2]. Moreover, the band at 1050 cm<sup>-1</sup> shows a FWHM=25 cm<sup>-1</sup>, that belongs to nitrocalcite (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) [3]

Figure S3



**Figure S3.** Raman spectrum of a white particle containing magnesio-copiapite (M), ( $\text{MgFe}_{3+4}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ) main Raman bands at 1002 and 1025  $\text{cm}^{-1}$ ), and gypsum and basanite (Y) due to the signal at 1011  $\text{cm}^{-1}$ . The main (b) and the secondary broad bands were decomposed in individual bands to help in the identification of the minerals simultaneously present in the complex particle.

**Table S1.**

<b>Spectrum</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>
<b>B (BC)</b>	38 ±1	37 ± 1	2.55 ± 0.05	0.41 ± 0.08	17.46 ± 0.06	2.8 3± 0.02	0.81 ± 0.01	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>C (NaCl)</b>	<LQ	36 ± 1	30.24 ± 0.05	<LQ	6.61 ± 0.06	26.44 ± 0.02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>D (SiO<sub>2</sub>)</b>	<LQ	62 ± 2	8.81 ± 0.05	<LQ	22.11 ± 0.06	6.73 ± 0.02	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
<b>E (Fe Oxide)</b>	8.7 ± 0.2	53 ± 1	2.43 ± 0.05	2.55± 0.08	17.82 ± 0.06	0.66 ± 0.02	0.73 ± 0.01	5.58 ± 0.01	3.08 ± 0.01	0.88 ± 0.08	4.51 ± 0.01

**Table S1.** Element weight (%) obtained by Energy – Dispersive Spectrum K<sub>α</sub> analysis of Antarctic PM samples. Filter samples were coated with Au film.

Figure S4

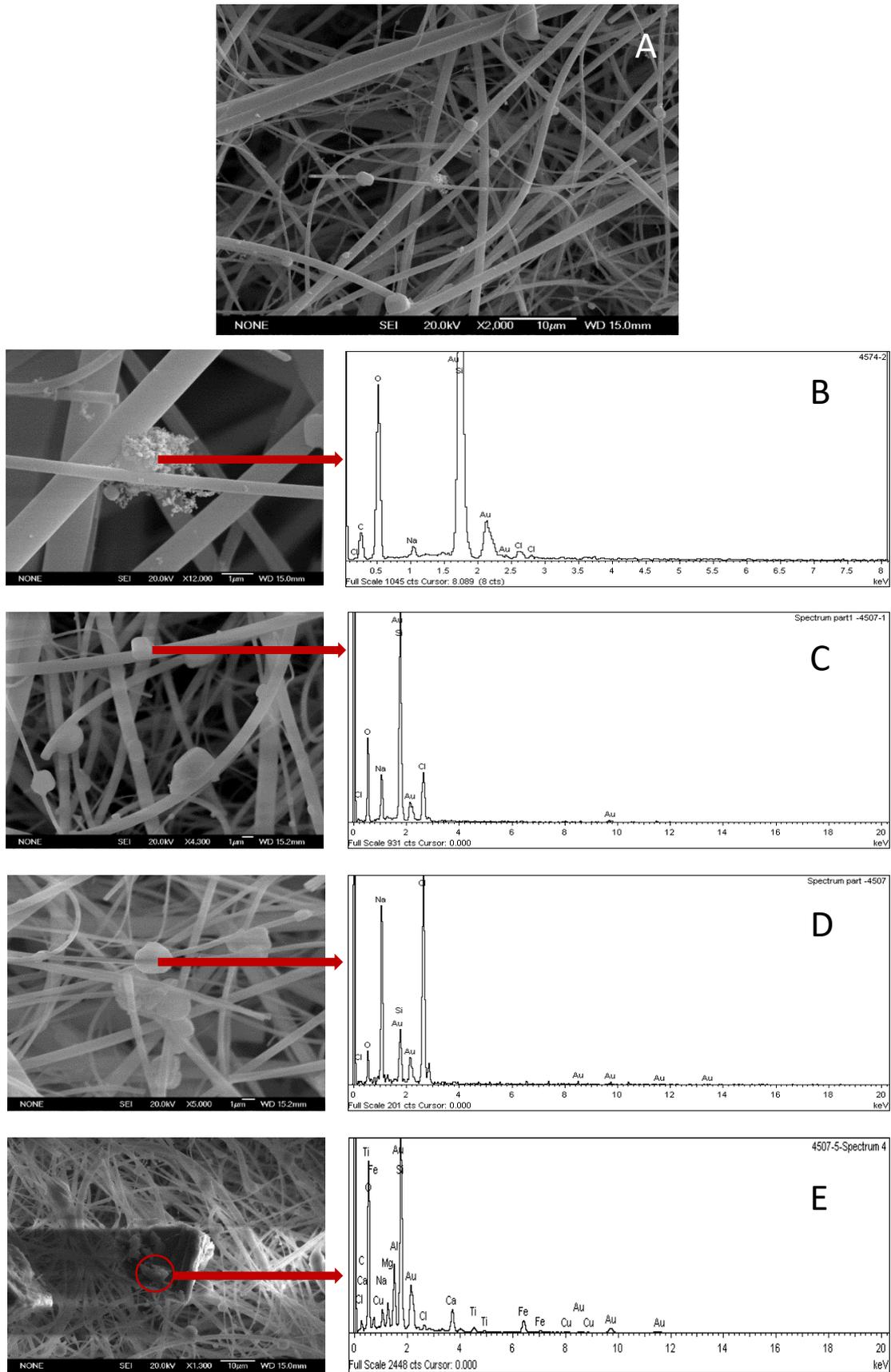


Figure S4. SEM-EDS spectra: (A) General morphological overview of PM particles in the quartz fiber filter; (B) Black Carbon particle and amorphous shape; (C) Sodium Chloride particle and tablet-like shape; (D) Quartz particle; (E) Iron oxide particle with traces of elements such as C, Na, Mg, Si, Cl, Cu, Al, Ca and Ti.

## References

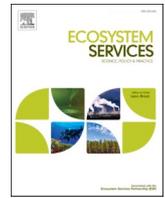
- [1] C. García-Florentino, L. Gomez-Nubla, J. Huidobro, I. Torre-Fdez, P. Ruíz-Galende, J. Aramendia, E.M. Hausrath, K. Castro, G. Arana, J.M. Madariaga, Interrelationships in the Gypsum–Syngenite–Görgeyite System and Their Possible Formation on Mars, *Astrobiology*, (2021).
- [2] N. Prieto-Taboada, O. Gómez-Laserna, I. Martínez-Arkarazo, M.Á. Olazabal, J.M. Madariaga, Raman Spectra of the Different Phases in the CaSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O System, *Anal. Chem.*, 86 (2014) 10131-10137.
- [3] N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, M. Veneranda, I. Marcaida, H. Morillas, M. Maguregui, K. Castro, E. De Carolis, M. Osanna, J.M. Madariaga, Study of the soluble salts formation in a recently restored house of Pompeii by in-situ Raman spectroscopy, *Scientific Reports*, 8 (2018) 1613.





Contents lists available at ScienceDirect

## Ecosystem Services

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ecoser](http://www.elsevier.com/locate/ecoser)

## Ecosystem services in Antarctica: Global assessment of the current state, future challenges and managing opportunities

L.R. Pertierra<sup>a,\*</sup>, F. Santos-Martin<sup>b</sup>, K.A. Hughes<sup>c</sup>, C. Avila<sup>d</sup>, J.O. Caceres<sup>e</sup>, D. De Filippo<sup>f</sup>, S. Gonzalez<sup>g</sup>, S.M. Grant<sup>c</sup>, H. Lynch<sup>h</sup>, C. Marina-Montes<sup>i</sup>, A. Quesada<sup>j</sup>, P. Tejedo<sup>k</sup>, T. Tin<sup>l</sup>, J. Benayas<sup>k</sup>

<sup>a</sup> Dept. Biology, Geology, Physics and Inorganic Chemistry, Rey Juan Carlos, University, Mostoles 28933, Spain

<sup>b</sup> Dept. of Environmental and Chemical Technologies, Rey Juan Carlos, University, Mostoles 28933, Spain

<sup>c</sup> British Antarctic Survey, Cambridge CB3 0ET, United Kingdom

<sup>d</sup> Dept. of Evolutionary Biology, Ecology and Environmental Science, University of Barcelona, Barcelona 08028, Spain

<sup>e</sup> Department of Analytical Chemistry, Complutense University of Madrid, Madrid, 28040, Spain

<sup>f</sup> Dept. of Bibliometrics and Documentation, Carlos III University, Getafe 28903, Spain

<sup>g</sup> State Meteorological Agency (AEMET), Barcelona, 08005, Spain

<sup>h</sup> Dept. of Ecology and Evolution, Stony Brook University, New York 11794, United States

<sup>i</sup> Dept. of Analytical Chemistry, University of Zaragoza, Zaragoza 50009, Spain

<sup>j</sup> Dept. Biology, Autonomous University of Madrid, Madrid 28049, Spain

<sup>k</sup> Dept. Ecology, Autonomous University of Madrid, Madrid 28049, Spain

<sup>l</sup> Independent Consultant, Chambery 73000, France

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Polar heritage  
Antarctic science  
Antarctic tourism  
Southern Ocean provisioning  
Climate regulation

## ABSTRACT

Antarctic ecosystem services are rich and diverse and include global climate modulation, biodiversity and habitat protection, cultural heritage, scientific knowledge, education and recreation as well as the extraction of marine living resources. However, environmental protection studies have rarely examined the full complement of Antarctic values recognized in the Antarctic Treaty or Antarctica's other natural benefits as ecosystem services (ES). Moreover, the existing limited number of ES studies have focused primarily on the biophysical modeling of the service providing units, with little focus on evaluating the balance between Antarctica's intrinsic vs. economic values (e.g., opportunity cost, payment for services and bequest), or societal perceptions on the Antarctic ES teleconnections with global issues. Here, we systematically identify the ES dimensions present in Antarctica through an expert elicitation combined with scientific literature review. We then map their spatial overlap and examine the existing trends of usage over the various stages of ES utilization in the continent. Lastly, we conduct a preliminary evaluation of the resulting trade-offs from their respective increased utilization. Our results show that Antarctica's ES are currently facing substantial challenges to remain sustainable. In marine ecosystems, fish and krill stock provisioning may put at risk the maintenance of habitats and biodiversity regulation. In turn, cultural values centered around terrestrial ecosystems, face a three-way conflict between the increasing demand for tourism opportunities, the region's rich and diverse scientific interests and the vast wilderness and bequest values. To appropriately conserve Antarctic ES for future generations, we discuss how different ES framework tools could be developed and adapted to the Antarctic Treaty policy context.

## 1. Introduction

The Ecosystem Services (ES) framework provides the link between (natural) ecosystems and human wellbeing (social), with the services, acting as the 'bridge' between the human world and the natural world

(Braat and de Groot, 2012). Antarctica (the area south of latitude 60°S), despite often being visualized as a largely 'frozen continent' without any permanent human population, harbours an enormous richness of (i) local ES directly linked to in-situ activities, (ii) regulatory ES that are indirect and concern ex-situ global societies and (iii) bequest services

\* Corresponding author.

E-mail address: [luis.pertierra@gmail.com](mailto:luis.pertierra@gmail.com) (L.R. Pertierra).

<https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2021.101299>

Received 17 November 2020; Received in revised form 3 May 2021; Accepted 4 May 2021

Available online 17 May 2021

2212-0416/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.





## Rapidly growing trends in laser-induced breakdown spectroscopy for food analysis

Abrahan Velásquez-Ferrín<sup>a,b</sup>, Diego Victor Babos<sup>a,c</sup>, César Marina-Montes<sup>a</sup>, and Jesús Anzano<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laser Laboratory, Chemistry & Environment Group, Faculty of Sciences, Department of Analytical Chemistry, University of Zaragoza, Zaragoza, Spain; <sup>b</sup>Faculty of Agricultural Sciences, Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí, Manta, Ecuador; <sup>c</sup>Group of Applied Instrumental Analysis, Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, Brazil

### ABSTRACT

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a simple, rapid, and sensitive analytical technique that has been employed in a number of scientific disciplines (e.g., chemistry, physics, geology, engineering, material science, polymer science, environmental science, and metallurgy) for almost two decades. LIBS became vastly popular in industry, especially in steel, automobile, and aircraft manufacturing due to the availability of portable instruments and rapid analysis. As the technique can be employed for simultaneously analyzing both light and heavy elements, LIBS has attracted global attention for its food analysis capabilities to characterize micronutrients, essential constituents, and toxicants present in food items. No other technique provides such comprehensive analytical data in a short period of time without any substantial sample treatment. This paper reviews applications of LIBS for food analysis in recent years and discusses its potential to advance the characterization of components in food.

### KEYWORDS

Laser-induced breakdown spectroscopy; food adulteration; food classification; spectroscopic techniques

## Introduction

Food is one of the basic requirements of life on this planet and humans need to remain vigilant when making food choices in their diet. Whether grains, fruit, vegetables, meat, or dairy products, it is important to know the constituents present in the food that we consume, which is why food analysis is crucial in an increasingly globalized food industry. Two general categories of constituents are determined in different foods: (1) essential components and (2) toxicants. Essential components may be further divided into subcategories of fats, proteins, macronutrient, and micronutrients. Toxicants include heavy metals such as cadmium, lead, and mercury, as well as organic toxicants that are typically present in liquid form.

In the last 150 years, more sensitive analytical techniques (e.g., spectroscopic, chromatographic, electroanalytical, biological, and radioanalytical) have emerged in the field of analytical chemistry that are now being successfully employed for food analysis. Food adulteration, the addition of harmful and sometimes hazardous material in edible foods,

**CONTACT** Jesús Anzano ✉ [janzano@unizar.es](mailto:janzano@unizar.es) 📧 Laser Laboratory, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza, Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain.





Contents lists available at ScienceDirect

## Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sab](http://www.elsevier.com/locate/sab)

Analytical note

## Multielemental analysis of Antarctic soils using calibration free laser-induced breakdown spectroscopy<sup>☆</sup>

Jesús M. Anzano<sup>a,\*</sup>, Andrés Cruz-Conesa<sup>a</sup>, Roberto J. Lasheras<sup>a</sup>, César Marina-Montes<sup>a</sup>, Luis Vicente Pérez-Arribas<sup>b</sup>, Jorge O. Cáceres<sup>b</sup>, Abrahan I. Velásquez<sup>a,c</sup>, Vincenzo Palleschi<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Laser Lab, Chemistry & Environment Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain

<sup>b</sup> Laser Chemistry Research Group, Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Complutense University of Madrid. Plaza de Ciencias 1, 28040 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Faculty of Agricultural Sciences, University Laic Eloy Alfaro of Manabí, 12th Street, 130214 Manta, Ecuador

<sup>d</sup> Laboratory of Applied and Laser Spectroscopy, ICCOM/CNR, Via G. Moruzzi, 1, Pisa 56124, Italy



## ARTICLE INFO

## Keywords:

LIBS  
Calibration-free LIBS  
Soil  
Antarctica

## ABSTRACT

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a quick technique that allows the analysis of all types of samples without destroying them and with much reduced sample treatment. One of its many applications is the study of geological samples such as soils. Because of the complexity of the matrix, it is very difficult to find or manufacture standards for these types of samples. Therefore, a good alternative is to make use of a methodology, called Calibration Free (CF), where instead of using standards, the physical parameters of the plasma created by the interaction of the laser with the sample are studied and related to the elements and species that compose it. This methodology is followed to perform a multielemental quantitative analysis of soil samples from Antarctica. Two studies were made, differing in the optimization of the instrumental parameters in order to obtain the best possible spectra in the chosen spectral lines. In both cases, the signal to noise ratio (SNR) was used to evaluate the quality of the spectra, but in the second study a full factorial design  $2^3$  with center and axial points was developed to get better results. The choice of spectral lines was based on a series of criteria, being stricter in the second study. The samples were mainly composed of the following oxides: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, TiO and K<sub>2</sub>O. In the second study, it was also possible to determine the species present in lower concentrations: Mn, Cr, V, Sr, Zr, BA and Li. The results were compared with those provided by ICP-OES analysis, obtaining close values for most oxides, especially in the second study. For minority elements, the CF-LIBS and the ICP-OES results were within the same order of magnitude in all cases except the Cr case. These results show that CF-LIBS can be very useful in the characterization of complex samples from remote regions, such as Antarctic soils.

## 1. Introduction

LIBS is a suitable technique to analyze soil samples. The speed at which LIBS obtains the emission spectra enables a large quantity of information to be gathered in a matter of seconds. These spectra range from 250 to 900 nm, approximately, so that most of the elements in the samples can be identified. The minimal sample preparation required reduces the time spent and the cost of the analysis of these types of samples which usually have to be dissolved using aggressive substances for analysis by other techniques. In addition, LIBS can perform in situ

analysis using portable LIBS devices. The amount of sample that LIBS needs is minimal, only pg or ng are lost in each laser pulse. For this reason, it can be considered a micro-destructive technique. Another property of this technique which makes it suitable for characterizing soils is the possibility of creating the composition and depth profiles of the samples [1,2].

The knowledge of the composition of a soil is very important because it allows solving problems related to its origin, classifying it or even dating it. The elements found in soils can offer prints about possible deposits, or can serve as a base for studies that relate the presence of any

<sup>☆</sup> Selected Papers from the 11th International Conference on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (20-25 September 2020).

\* Corresponding author.

E-mail address: [janzano@unizar.es](mailto:janzano@unizar.es) (J.M. Anzano).

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106191>

Received 14 January 2021; Received in revised form 25 March 2021; Accepted 26 March 2021

Available online 1 April 2021

0584-8547/© 2021 University of Zaragoza.

Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).



## TRATADO ANTARTICO

Los Gobiernos de Argentina, Australia, Bélgica, Chile, la República Francesa, Japón, Nueva Zelandia, Noruega, la Unión del África del Sur, la Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas, el Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte y los Estados Unidos de América,

Reconociendo que es en interés de toda la humanidad que la Antártida continúe utilizándose siempre exclusivamente para fines pacíficos y que no llegue a ser escenario u objeto de discordia internacional;

Reconociendo la importancia de las contribuciones aportadas al conocimiento científico como resultado de la cooperación internacional en la investigación científica en la Antártida;

Convencidos de que el establecimiento de una base sólida para la continuación y el desarrollo de dicha cooperación, fundada en la libertad de investigación científica en la Antártida, como fuera aplicada durante el Año Geofísico Internacional, concuerda con los intereses de la ciencia y el progreso de toda la humanidad;

Convencidos, también, de que un Tratado que asegure el uso de la Antártida exclusivamente para fines pacíficos y la continuación de la armonía internacional en la Antártida promoverá los propósitos y principios enunciados en la Carta de las Naciones Unidas,

Han acordado lo siguiente:

### ARTICULO I

1. La Antártida se utilizará exclusivamente para fines pacíficos. Se prohíbe, entre otras, toda medida de carácter militar, tal como el establecimiento de bases y fortificaciones militares, la realización de maniobras militares, así como los ensayos de toda clase de armas.
2. El presente Tratado no impedirá el empleo de personal o equipo militares para investigaciones científicas o para cualquier otro fin pacífico.

### ARTICULO II

La libertad de investigación científica en la Antártida y la cooperación hacia ese fin, como fueran aplicadas durante el Año Geofísico Internacional, continuarán, sujetas a las disposiciones del presente Tratado.

### ARTICULO III

1. Con el fin de promover la cooperación internacional en la investigación científica en la Antártida, prevista en el Artículo II del presente Tratado, las Partes Contratantes acuerdan proceder, en la medida más amplia posible:
  - (a) al intercambio de información sobre los proyectos de programas científicos en la Antártida, a fin de permitir el máximo de economía y eficiencia en las operaciones;
  - (b) al intercambio de personal científico entre las expediciones y estaciones en la Antártida;
  - (c) al intercambio de observaciones y resultados científicos sobre la Antártida, los cuales estarán disponibles libremente.
2. Al aplicarse este Artículo se dará el mayor estímulo al establecimiento de relaciones cooperativas de trabajo con aquellos Organismos Especializados de las Naciones Unidas y con otras organizaciones internacionales que tengan interés científico o técnico en la Antártida.

### ARTICULO IV

1. Ninguna disposición del presente Tratado se interpretará:
  - (a) como una renuncia, por cualquiera de las Partes Contratantes, a sus derechos de soberanía

territorial o a las reclamaciones territoriales en la Antártida, que hubiere hecho valer precedentemente;

- (b) como una renuncia o menoscabo, por cualquiera de las Partes Contratantes, a cualquier fundamento de reclamación de soberanía territorial en la Antártida que pudiera tener, ya sea como resultado de sus actividades o de las de sus nacionales en la Antártida, o por cualquier otro motivo;
- (c) como perjudicial a la posición de cualquiera de las Partes Contratantes, en lo concerniente a su reconocimiento o no reconocimiento del derecho de soberanía territorial, de una reclamación o de un fundamento de reclamación de soberanía territorial de cualquier otro Estado en la Antártida.

2. Ningún acto o actividad que se lleve a cabo mientras el presente Tratado se halle en vigencia constituirá fundamento para hacer valer, apoyar o negar una reclamación de soberanía territorial en la Antártida, ni para crear derechos de soberanía en esta región. No se harán nuevas reclamaciones de soberanía territorial en la Antártida, ni se ampliarán las reclamaciones anteriormente hechas valer, mientras el presente Tratado se halle en vigencia.

#### **ARTICULO V**

- 1. Toda explosión nuclear en la Antártida y la eliminación de desechos radiactivos en dicha región quedan prohibidas.
- 2. En caso de que se concluyan acuerdos internacionales relativos al uso de la energía nuclear, comprendidas las explosiones nucleares y la eliminación de desechos radiactivos, en los que sean Partes todas las Partes Contratantes cuyos representantes estén facultados a participar en las reuniones previstas en el Artículo IX, las normas establecidas en tales acuerdos se aplicarán en la Antártida.

#### **ARTICULO VI**

Las disposiciones del presente Tratado se aplicarán a la región situada al sur de los 60° de latitud Sur, incluidas todas las barreras de hielo; pero nada en el presente Tratado perjudicará o afectará en modo alguno los derechos o el ejercicio de los derechos de cualquier Estado conforme al Derecho Internacional en lo relativo a la alta mar dentro de esa región.

#### **ARTICULO VII**

- 1. Con el fin de promover los objetivos y asegurar la aplicación de las disposiciones del presente Tratado, cada una de las Partes Contratantes, cuyos representantes estén facultados a participar en las reuniones a que se refiere el Artículo IX de este Tratado, tendrá derecho a designar observadores para llevar a cabo las inspecciones previstas en el presente Artículo. Los observadores serán nacionales de la Parte Contratante que los designa. Sus nombres se comunicarán a cada una de las demás Partes Contratantes que tienen derecho a designar observadores, y se les dará igual aviso cuando cesen en sus funciones.
- 2. Todos los observadores designados de conformidad con las disposiciones del párrafo 1 de este Artículo gozarán de entera libertad de acceso, en cualquier momento, a cada una y a todas las regiones de la Antártida.
- 3. Todas las regiones de la Antártida, y todas las estaciones, instalaciones y equipos que allí se encuentren, así como todos los navíos y aeronaves, en los puntos de embarque y desembarque de personal o de carga en la Antártida, estarán abiertos en todo momento a la inspección por parte de cualquier observador designado de conformidad con el párrafo 1 de este Artículo.
- 4. La observación aérea podrá efectuarse, en cualquier momento, sobre cada una y todas las regiones de la Antártida por cualquiera de las Partes Contratantes que estén facultadas a designar observadores.
- 5. Cada una de las Partes Contratantes, al entrar en vigencia respecto de ella el presente Tratado, informará a las otras Partes Contratantes y, en lo sucesivo, les informará por adelantado sobre:

- (a) toda expedición a la Antártida y dentro de la Antártida en la que participen sus navíos o nacionales, y sobre todas las expediciones a la Antártida que se organicen o partan de su territorio;
- (b) todas las estaciones en la Antártida ocupadas por sus nacionales, y
- (c) todo personal o equipo militares que se proyecte introducir en la Antártida, con sujeción a las disposiciones del párrafo 2 del Artículo I del presente Tratado.

## **ARTICULO VIII**

1. Con el fin de facilitarles el ejercicio de las funciones que les otorga el presente Tratado, y sin perjuicio de las respectivas posiciones de las Partes Contratantes, en lo que concierne a la jurisdicción sobre todas las demás personas en la Antártida, los observadores designados de acuerdo con el párrafo 1 del Artículo VII y el personal científico intercambiado de acuerdo con el subpárrafo 1(b) del Artículo III del Tratado, así como los miembros del personal acompañante de dichas personas, estarán sometidos sólo a la jurisdicción de la Parte Contratante de la cual sean nacionales, en lo referente a las acciones u omisiones que tengan lugar mientras se encuentren en la Antártida con el fin de ejercer sus funciones.
2. Sin perjuicio de las disposiciones del párrafo 1 de este Artículo, y en espera de la adopción de medidas expresadas en el subpárrafo 1(e) del Artículo IX, las Partes Contratantes, implicadas en cualquier controversia con respecto al ejercicio de la jurisdicción en la Antártida, se consultarán inmediatamente con el ánimo de alcanzar una solución mutuamente aceptable.

## **ARTICULO IX**

1. Los representantes de las Partes Contratantes, nombradas en el preámbulo del presente Tratado, se reunirán en la ciudad de Canberra dentro de los dos meses después de la entrada en vigencia del presente Tratado y, en adelante, a intervalos y en lugares apropiados, con el fin de intercambiar informaciones, consultarse mutuamente sobre asuntos de interés común relacionados con la Antártida, y formular, considerar y recomendar a sus Gobiernos medidas para promover los principios y objetivos del presente Tratado, inclusive medidas relacionadas con:
  - (a) uso de la Antártida para fines exclusivamente pacíficos;
  - (b) facilidades para la investigación científica en la Antártida;
  - (c) facilidades para la cooperación científica internacional en la Antártida;
  - (d) facilidades para el ejercicio de los derechos de inspección previstos en el Artículo VII del presente Tratado;
  - (e) cuestiones relacionadas con el ejercicio de la jurisdicción en la Antártida;
  - (f) protección y conservación de los recursos vivos de la Antártida.
2. Cada una de las Partes Contratantes que haya llegado a ser Parte del presente Tratado por adhesión, conforme al Artículo XIII, tendrá derecho a nombrar representantes que participarán en las reuniones mencionadas en el párrafo 1 del presente Artículo, mientras dicha Parte Contratante demuestre su interés en la Antártida mediante la realización en ella de investigaciones científicas importantes, como el establecimiento de una estación científica o el envío de una expedición científica.
3. Los informes de los observadores mencionados en el Artículo VII del presente Tratado serán transmitidos a los representantes de las Partes Contratantes que participen en las reuniones a que se refiere el párrafo 1 del presente Artículo.
4. Las medidas contempladas en el párrafo 1 de este Artículo entrarán en vigencia cuando las aprueben todas las Partes Contratantes, cuyos representantes estuvieron facultados a participar en las reuniones que se celebraron para considerar esas medidas.

5. Cualquiera o todos los derechos establecidos en el presente Tratado podrán ser ejercidos desde la fecha de su entrada en vigencia, ya sea que las medidas para facilitar el ejercicio de tales derechos hayan sido o no propuestas, consideradas o aprobadas conforme a las disposiciones de este Artículo.

## **ARTICULO X**

Cada una de las Partes Contratantes se compromete a hacer los esfuerzos apropiados, compatibles con la Carta de las Naciones Unidas, con el fin de que nadie lleve a cabo en la Antártida ninguna actividad contraria a los propósitos y principios del presente Tratado.

## **ARTICULO XI**

1. En caso de surgir una controversia entre dos o más de las Partes Contratantes, concerniente a la interpretación o a la aplicación del presente Tratado, dichas Partes Contratantes se consultarán entre sí con el propósito de resolver la controversia por negociación, investigación, mediación, conciliación, arbitraje, decisión judicial u otros medios pacíficos, a su elección.
2. Toda controversia de esa naturaleza, no resuelta por tales medios, será referida a la Corte Internacional de Justicia, con el consentimiento, en cada caso, de todas las partes en controversia, para su resolución; pero la falta de acuerdo para referirla a la Corte Internacional de Justicia no dispensará a las partes en controversia de la responsabilidad de seguir buscando una solución por cualquiera de los diversos medios pacíficos contemplados en el párrafo 1 de este Artículo.

## **ARTICULO XII**

1.
  - (a) El presente Tratado podrá ser modificado o enmendado, en cualquier momento, con el consentimiento unánime de las Partes Contratantes, cuyos representantes estén facultados a participar en las reuniones previstas en el Artículo IX. Tal modificación o tal enmienda entrará en vigencia cuando el Gobierno depositario haya sido notificado por la totalidad de dichas Partes Contratantes de que las han ratificado.
  - (b) Subsiguientemente, tal modificación o tal enmienda entrará en vigencia, para cualquier otra Parte Contratante, cuando el Gobierno depositario haya recibido aviso de su ratificación. Si no se recibe aviso de ratificación de dicha Parte Contratante dentro del plazo de dos años, contados desde la fecha de entrada en vigencia de la modificación o enmienda, en conformidad con lo dispuesto en el subpárrafo 1(a) de este Artículo, se la considerará como habiendo dejado de ser Parte del presente Tratado en la fecha de vencimiento de tal plazo.
2.
  - (a) Si después de expirados treinta años, contados desde la fecha de entrada en vigencia del presente Tratado, cualquiera de las Partes Contratantes, cuyos representantes estén facultados a participar en las reuniones previstas en el Artículo IX, así lo solicita, mediante una comunicación dirigida al Gobierno depositario, se celebrará, en el menor plazo posible, una Conferencia de todas las Partes Contratantes para revisar el funcionamiento del presente Tratado.
  - (b) Toda modificación o toda enmienda al presente Tratado, aprobada en tal Conferencia por la mayoría de las Partes Contratantes en ella representadas, incluyendo la mayoría de aquéllas cuyos representantes están facultados a participar en las reuniones previstas en el Artículo IX, se comunicará a todas las Partes Contratantes por el Gobierno depositario, inmediatamente después de finalizar la Conferencia, y entrará en vigencia de conformidad con lo dispuesto en el párrafo 1 del presente Artículo.
  - (c) Si tal modificación o tal enmienda no hubiere entrado en vigencia, de conformidad con lo dispuesto en el subpárrafo 1(a) de este Artículo, dentro de un período de dos años, contados

desde la fecha de su comunicación a todas las Partes Contratantes, cualquiera de las Partes Contratantes podrá, en cualquier momento, después de la expiración de dicho plazo, informar al Gobierno depositario que ha dejado de ser parte del presente Tratado, y dicho retiro tendrá efecto dos años después que el Gobierno depositario haya recibido esta notificación.

### **ARTICULO XIII**

1. El presente Tratado estará sujeto a la ratificación por parte de los Estados signatarios. Quedará abierto a la adhesión de cualquier Estado que sea miembro de las Naciones Unidas, o de cualquier otro Estado que pueda ser invitado a adherirse al Tratado con el consentimiento de todas las Partes Contratantes cuyos representantes estén facultados a participar en las reuniones previstas en el Artículo IX del Tratado.
2. La ratificación del presente Tratado o la adhesión al mismo será efectuada por cada Estado de acuerdo con sus procedimientos constitucionales.
3. Los instrumentos de ratificación y los de adhesión serán depositados ante el Gobierno de los Estados Unidos de América, que será el Gobierno depositario.
4. El Gobierno depositario informará a todos los Estados signatarios y adherentes sobre la fecha de depósito de cada instrumento de ratificación o de adhesión y sobre la fecha de entrada en vigencia del Tratado y de cualquier modificación o enmienda al mismo.
5. Una vez depositados los instrumentos de ratificación por todos los Estados signatarios, el presente Tratado entrará en vigencia para dichos Estados y para los Estados que hayan depositado sus instrumentos de adhesión. En lo sucesivo, el Tratado entrará en vigencia para cualquier Estado adherente una vez que deposite su instrumento de adhesión.
6. El presente Tratado será registrado por el Gobierno depositario conforme al Artículo 102 de la Carta de las Naciones Unidas.

### **ARTICULO XIV**

El presente Tratado, hecho en los idiomas inglés, francés, ruso y español, siendo cada uno de estos textos igualmente auténtico, será depositado en los Archivos del Gobierno de los Estados Unidos de América, el que enviará copias debidamente certificadas del mismo a los Gobiernos de los Estados signatarios y de los adherentes.

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, los infrascritos Plenipotenciarios, debidamente autorizados, suscriben el presente Tratado.

HECHO en Washington, el primer día del mes de diciembre de mil novecientos cincuenta y nueve.



Playa Norte (Isla Decepción)  
con Isla Livingston al fondo  
(20 Km de distancia aprox).

# La Antártida, un paraíso para la investigación

VII. Actividades de difusión científica

“Nuestro trabajo establecerá las bases para el diseño de una tecnología láser portátil *in situ* que proporcionará información analítica de una forma sencilla y rápida”.

Jesús Anzano, Jorge Cáceres,  
César Marina y L. Vicente Pérez-Arribas

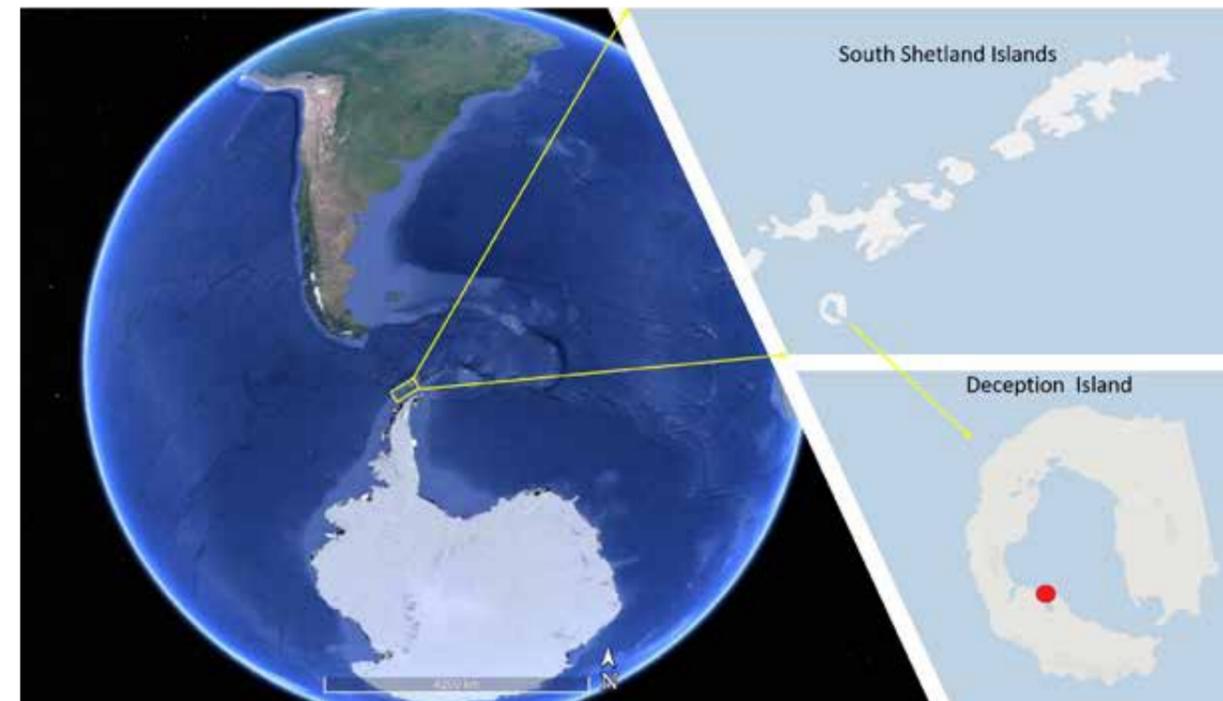


Imágenes cedidas por los autores.

▲  
**Cráteres 1970**  
(Isla Decepción).

**H**ace 30 millones de años, cuando se completó la separación de la Antártida y América del Sur, el Atlántico y el Pacífico se dividieron y se formó el paso de Drake o Mar de Hoces generando, además, la corriente circumpolar antártica que aísla completamente al continente. Las aguas cálidas que llegaban hacia el sur aportaban calor en ese lugar, afectando a la atmósfera y haciendo que las precipitaciones fuesen en forma de nieve, que paulatinamente se fue acumulando hasta crear un glaciar enorme, más grande que Europa y con un espesor medio de unos tres kilómetros. La Antártida está considerada como el lugar más virgen y remoto del Planeta, siendo el laboratorio ideal para el estudio del impacto que tienen los aerosoles en el medioambiente.<sup>1</sup> Nuestra presencia en la Antártida es para llevar a cabo un proyecto, reto de la comunidad científica, que trata de establecer la distribución mineral en la Antártida, muy interesante para estudios de interpretación en los deshielos de los glaciares.

El pasado mes de noviembre, y ya es la cuarta campaña, el equipo de investigación Química y Medio Ambiente de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zara-



▲  
**Mapa de la expedición.**

goza y Química Láser de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid trasladó su conocimiento científico, material, esfuerzo y madrugones a miles de kilómetros de sus respectivos laboratorios. La Antártida se convirtió en el entorno paradisiaco de nuestro trabajo, cuya experiencia personal y profesional fue desarrollada en esta campaña antártica en las Bases Antárticas Españolas (BAE) Juan Carlos I y Gabriel de Castilla (GdC).

#### VIAJE A LA ANTÁRTIDA

Nuestra expedición comenzó con el envío de los equipos instrumentales y material necesarios al puerto de Cartagena para su carga en el Buque de Investigación Oceanográfico (BIO) Hespérides. En esta campaña se utilizaron dos captadores de material particulado, uno de ellos equipado con un sistema para obtener compuestos orgánicos volátiles (COV's). En la presente campaña hemos incorporado un láser de Neodimio-YAG para caracterizar, en Isla Decepción, los componentes minerales de las muestras obtenidas y probar nuestra tecnología láser para la próxima campaña en el análisis "in situ" del material. El pasado 5 de marzo se terminó la

**“La Antártida está considerada como el lugar más virgen y remoto del Planeta.”**

#### REFERENCIAS

1. E. Shackleton, *Sur-Relato de la Expedición del Endurance y del Aurora 1914*, Ed. Interfolio, 2014.

toma de muestra en la Antártida iniciando, dichas muestras, un viaje de retorno en las neveras y congeladores del BIO Hespérides con rumbo a España.

Nuestro equipo expedicionario en la presente campaña estaba formado por César Marina Montes, Jorge Cáceres Gianni y Jesús Manuel Anzano Lacarte. Además, el grupo se ha completado con la participación en el trabajo de análisis de resultados de Luis Vicente Pérez-Arribas en la UCM. La Antártida es un lugar que provoca una sensación muy difícil de transmitir. Por eso, queremos dejar aquí las primeras impresiones que tuvimos cuando llegamos a ella.

César Marina Montes, tras varios días de viaje llegó el 6 de enero a la isla Decepción, aunque realizó una estancia previa en la BAE Juan Carlos I, en Isla Livingston. Su primera impresión de dicha isla nos la describe así:

*“La Isla Livingston es la segunda isla más grande de las Shetland de Sur, y al igual que sus compañeras, es de origen volcánico. La isla destaca por su gran cantidad de montañas, caletas, acantilados y glaciares, así como por áreas especialmente protegidas como el cabo Shirref o la Península Byers. Además de por las grandes poblaciones de lobo marino antártico, el cabo Shirref es conocido por el supuesto naufragio del navío español San Telmo en 1819. La península Byers es un área libre de hielo donde España cuenta con un pequeño campamento para el estudio sobre todo de su fauna y flora”.*

Jesús Manuel Anzano Lacarte llegó a isla Decepción vía marítima desde Ushuaia a bordo del Hespérides, atravesando en mar de Hoces o estrecho de Drake. Su descripción de la llegada a la isla es la siguiente:

*“En la Noche de Reyes, el Hespérides atraviesa los fueles de Neptuno para entrar en la Isla Decepción, de áridas laderas volcánicas, playas con fumarolas, hábitat de un volcán inquieto donde se encuentra la BAE Gabriel de Castilla, lugar donde casi durante un mes fui testigo del silencio, del respeto a la naturaleza, del trabajo científico con grandes compañeros y de la convivencia muy especial entre científicos y militares”.*

Jorge Cáceres Gianni llegó a isla Decepción a bordo del Hespérides unas semanas después, también desde Ushuaia. Su impresión fue la siguiente.

*“Es una experiencia única y muy enriquecedora, estás en contacto directo con un grupo de personas (el personal*

*del Ejército de Tierra) que están allí para apoyar con una logística muy compleja de los proyectos de investigación. También conoces a otros compañeros científicos y sus proyectos de investigación, sobre los que aprendes mucho y pones en valor el enorme esfuerzo que supone la campaña Antártica Española en este sitio tan remoto y con unas condiciones climáticas extremas.*

*Esta convivencia durante tanto tiempo hace que se forjen nuevas amistades y sientes que formas parte de una familia, que a mí me gusta llamar familia Antártica. En estos momentos que se redacta este artículo, muchos de ellos están aún en el barco Hespérides que, dada la situación de alarma generada por el coronavirus, además de tener que adelantar el cierre de las bases no han podido desembarcar y tomar un vuelo a España como estaba previsto y continúan navegando hacia el norte. Espero que su situación se solucione pronto”.*

#### ISLA DECEPCIÓN: UN VOLCÁN BAJO EL HIELO DE LA ANTÁRTIDA

La Isla Decepción, con su peculiar forma de herradura al noroeste de la península Antártica, es un volcán activo que alberga desde 1989 la base española Gabriel de Castilla. La Isla Decepción pertenece al archipiélago de las Shetland del Sur, en la Antártida. Se sitúa al noroeste de la península Antártica en el estrecho de Bransfield. Se trata de una isla volcánica de forma aproximadamente circular con un diámetro medio de 15 km. La isla alberga en su interior una gran bahía, llamada Puerto Foster, que tiene una estrecha abertura de unos 150 m, que se conoce como Fuelles de Neptuno y que la comunica con el exterior. Más del 50% de la isla está cubierta por glaciares, especialmente en su zona noreste, donde también se localizan las tierras más elevadas. En algunos casos están cubiertos por los piroclastos (fragmento sólido de origen volcánico) generados por las erupciones, formándose así los denominados glaciares negros.<sup>2</sup>

2. V. Carrera, Antártida, 2020, Ed. Del Viento



◀ Isla Livingston.



▶ Bahía Falsa (Península Hurd, Isla Livingston).



Arriba) Fueles de Neptuno y puerta del Isla Decepción, y lobos marinos en Punta Entrada (Isla Decepción).

Abajo) Colaboración científico militar.



El Glaciar Negro es un lugar simbólico de Isla Decepción, formado de una mezcla de cenizas del volcán y de hielo con sus colores predominantes de blanco y negro. Próximo a este glaciar negro se encuentra el glaciar rojo y verde que nos da una imagen espectacular a nuestra vista. Visitarlo fue impresionante, máxime cuando pudimos acceder a un iceberg desde la zodiac con ayuda de Óscar y Marcos, militares que nos acompañaron en la toma de muestra en dicha zona. Cuando nos alejábamos del lugar, escuchamos sus chasquidos como si nos dijese adiós, una sensación difícil de describir.

Otro lugar de interés en la isla es Bahía Balleneros, diría que una de los lugares más impactantes, donde en la década de 1920 empresas noruegas trataban el aceite de ballena y sus derivados. Más de 30.000 ballenas fueron

cazadas en la isla en un solo año. Recorrerla recogiendo muestras de suelo y adentrarse en los almacenes y en las casas de los balleneros, hace pensar que, no hace mucho tiempo, se comercializaba con estos animales. Estos vestigios son testigos de una de las etapas más tristes del continente helado. El mundo ha cambiado y ha permitido recuperar este hábitat para que las ballenas puedan volver a su hogar.

Otro escenario importante en Isla Decepción es Caleta Péndulo, una cala en el lado noreste de Puerto Foster. Su nombre se deriva de las observaciones pendulares y magnéticas hechas allí por la expedición británica dirigida por Henry Foster en 1829. En el entorno destacan las fumarolas en las que se han registrado temperaturas del agua superiores a los 70° C.



Arriba) Caleta Péndulo.

Abajo) Base Antártica Española Gabriel de Castilla (Isla Decepción).



#### BASE ANTÁRTICA ESPAÑOLA GABRIEL DE CASTILLA

El 20 de diciembre de 1989 fue inaugurada la Base Antártica Española Gabriel de Castilla (BAE GdC), situada en la zona sudoccidental de la isla dentro de la Bahía Puerto Foster. La base mantiene la presencia de España en el territorio antártico, en cumplimiento a los acuerdos suscritos por nuestro país en el marco del Tratado Antártico, velando por el estricto cumplimiento y respeto a la legislación internacional relativa a la Antártida. Se desarrollan también proyectos de investigación y experimentación de interés para el Ejército de Tierra y de colaboración en labores de investigación científica. Se suelen realizar en Isla Decepción y en

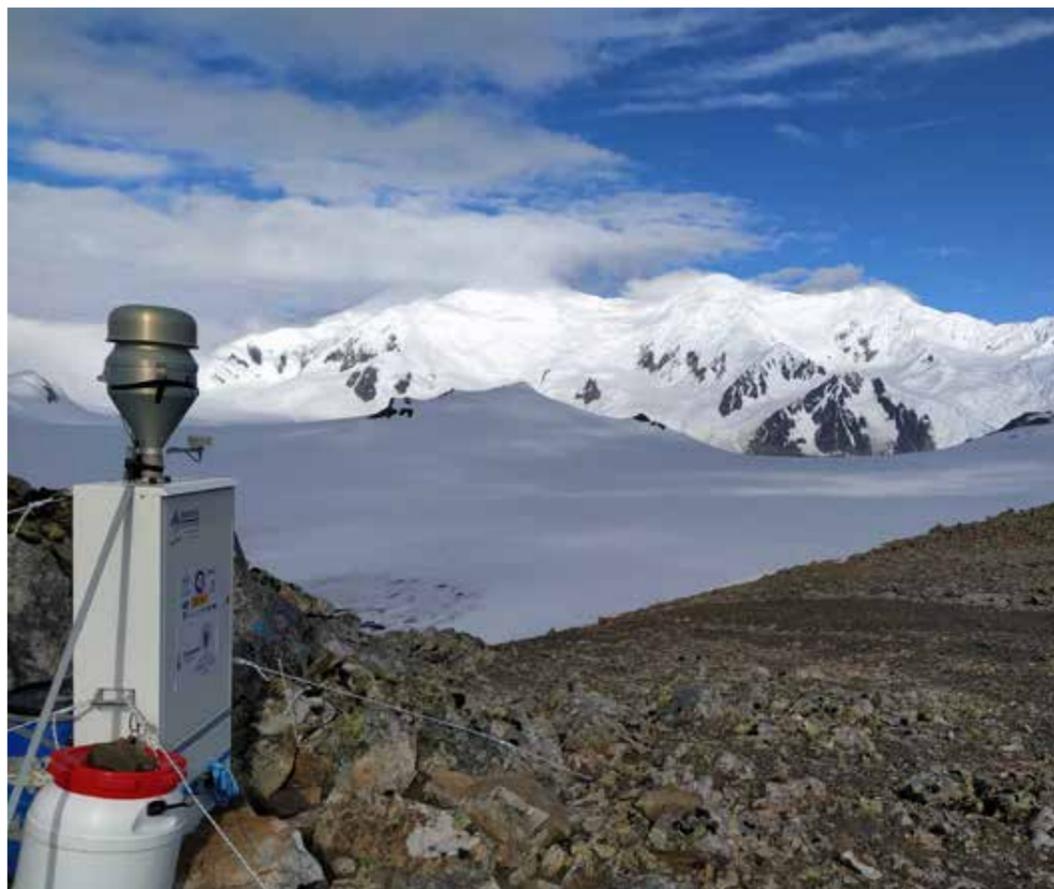
“Otro escenario importante en Isla Decepción es Caleta Péndulo, una cala en el lado noreste de Puerto Foster.”



Imágenes cedidas por los autores.

Arriba) Colaboración científico-militar.

Abajo) Captador de material particulado en Monte Sofía (Isla Livingston, 275m).



aquellos otros lugares del territorio antártico que se determinen. La BAE GdC da, por tanto, acomodo y soporte técnico a numerosos proyectos de investigación tanto del ámbito civil como militar.<sup>3</sup>

Existe una estrecha relación científico-militar que se manifiesta desde el momento del embarque en el Hespérides con la Armada Española y que cristaliza al llegar a la Base Antártica de Isla Decepción, gestionada por el Ejército de Tierra. La recepción es magnífica como si se recibiera a un miembro más de la familia, familia antártica en este caso. Las actividades en la Base compaginan la convivencia en común con la actividad científica. Aunque las reglas de convivencia están muy definidas, no entorpecen en ningún caso el trabajo científico. Hay que señalar que esta organización rigurosa nos ha permitido cumplir nuestros objetivos, a la vez que hacer algún avance para próximas campañas.

El día comenzaba a las 8 de la mañana con el desayuno. Inmediatamente se iniciaban las actividades programadas hasta la hora de la comida, continuándose hasta las 20 h. Por la mañana, con la ayuda de los militares, se realizaba el trabajo de toma de muestras, mientras que por la tarde se trabajaba en el módulo científico de la base. A las 20:30 nos reuníamos para exponer las actividades realizadas y programar las del día siguiente. Además, todos estábamos implicados en las actividades domésticas. Terminábamos el día con alguna película, o con una partida del torneo de fútbol, muy consolidado a lo largo de todas las campañas antárticas. A diario se producían charlas, videollamadas y conferencias que precisan de una red fuerte (afortunadamente el *whatsapp* sí funciona). A casi trece mil kilómetros de España, poder mandar un mensaje a tu familia se convierte en todo un lujo. Un viaje científico a la Antártida es una experiencia sacrificada, pero de la que todos, en un futuro no muy lejano, nos veremos beneficiados. Los domingos realizábamos excursiones con el objetivo de reconocer las rutas de evacuación en la isla.

#### PROYECTOS CIENTÍFICOS

En la campaña antártica española 2019/2020 participaron trece proyectos: ocho financiados por la Agencia Estatal de Investigación, cuatro proyectos de mantenimiento de series temporales históricas y un proyecto del Instituto Hidrográfico de la Marina, además de la actividad de la Agencia Estatal de Meteorología. En su conjunto han participado alrededor de 200 personas entre investigadores y personal de apoyo perteneciente a las bases.

Nuestro proyecto fue la *Caracterización de aerosoles atmosféricos en la Antártida, CA3*.<sup>4,5</sup> Los aerosoles son compuestos sólidos o gaseosos que se originan de manera natural (erupciones volcánicas, polvo mineral, etc.) y antropogénica (quema de combustibles fósiles, agricultura, etc.) afectando a la formación de nubes y al clima global. También influyen sobre los ecosistemas. Pueden causar cambios en la acidez de la lluvia o la eutrofización de las aguas. Otros efectos de los aerosoles presentes en la atmósfera son el deterioro de los materiales de construcción o la disminución de la visibilidad por aumento de la turbidez del medio. Son nocivos para la salud humana por su afección a las vías respiratorias.

Los estudios llevados a cabo en Isla Decepción e Isla Livingston revelan altas concentraciones de diversos metales pesados en el aire de la isla (Pb, Cu, Zn, etc.) en concentraciones muy superiores a la composición del suelo de la isla, lo que evidencia su origen antropogénico.<sup>6</sup> Por otra parte, un estudio reciente para determinar el origen de esta contaminación demuestra que la mayor parte de las partículas en suspensión son movidas por vientos circumpolares, sin observar una

- .....
3. Ver <https://ejercito.defensa.gob.es/unidades/Antartica/antartica/>
  4. Ver <http://laantartida.unizar.es>
  5. Ver <http://www.antarctic-aerosols.com/>
  6. Cáceres J.O., Sanz-Mangas D., Manzoor S., Pérez-Arribas L.V., Anzano J., "Quantification of particulate matter, tracking the origin and relationship between elements for the environmental monitoring of the Antarctic region". *Science of The Total Environment*, 665, 125, 2019.



Imágenes cedidas por los autores.

contribución continental importante de este incremento de metales pesados.<sup>7</sup> Dado que alguno de estos metales se encuentra de forma natural en las heces de los pingüinos, el objetivo del muestreo de las mismas es poder esclarecer qué metales se encuentran en ellas, así como qué porcentaje de esta contaminación en el aire procede de la distintas pingüineras.

El mejor conocimiento del material particulado atmosférico presente en las zonas de toma de muestras nos va a ayudar a una mejor comprensión del estado actual del medioambiente antártico, una zona especialmente singular tanto por sus particularidades climáticas como por su aislamiento. Por otro lado, la disponibilidad de métodos analíticos capaces de proporcionar información sobre la distribución de elementos minerales en filtros de aire es un aspecto clave en el ámbito de las ciencias ambientales. La obtención de imágenes elementales ayudará a interpretar el papel de ciertos elementos metálicos en relación al cambio climático. La ablación láser LIBS combinada con la técnica imaging (micro-LIBS), que se desarrollará en el Institut Lumière et Matière de la Université Claude Bernard Lyon I bajo la dirección de Prof. Vincent Motto-Ros, nos permitirán obtener mejores resultados en las determinaciones sin

necesidad de tratamiento de muestra. No se han diseñado hasta la fecha sistemas rápidos de determinación y caracterización de aerosoles mediante técnicas láser específicos para la Antártida. Nuestro trabajo establecerá las bases para el diseño de una tecnología láser portátil "in situ" que proporcionará información analítica de una forma sencilla y rápida.

.....  
7. Marina-Montes C., Pérez-Arribas L.V., Escudero M., Anzano J., Cáceres J.O., "Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region". *Science of the Total Environment*, 721: 13702, 2020.

## FUTURO

A punto de presentar nuevos resultados, que se incorporarán a la red de centros de investigación polares, ya miramos a la próxima campaña para la que queda poco más de medio año. Queremos llevar una técnica "in situ" de espectroscopía láser. La tendencia es, con cada campaña, convertir la isla en un auténtico laboratorio. Las técnicas que se van a aplicar permitirán la caracterización de las muestras y la determinación de sus lugares de origen, lo que unido al análisis de las situaciones sinópticas que presenta la atmósfera permitirá avanzar en el conocimiento de la circulación general atmosférica en las altas latitudes del hemisferio Sur.

Jesús Anzano y César Marina  
Dpto. de Química Analítica  
Facultad de Ciencias  
Universidad de Zaragoza

Jorge Cáceres y L. Vicente Pérez-Arribas  
Dpto. de Química Analítica  
Facultad de Químicas  
Universidad Complutense de Madrid

## AGRADECIMIENTOS

Ejército de Tierra del Ministerio de Defensa, Armada Española, Unidad de Tecnología Marina, UTM, Comité Polar Español, CPE, Ministerio de Ciencia e Innovación, Universidad Complutense de Madrid y Universidad de Zaragoza.

<https://www.facebook.com/ProyectoCA3>  
<https://twitter.com/AntartidaCA3>  
[https://www.instagram.com/proyecto\\_ca3](https://www.instagram.com/proyecto_ca3)  
<https://www.youtube.com/watch?v=YRuEdMkabh4&t=7s>

## Aparición en diversos medios de comunicación



**Día 11 | La contaminación que respiramos**

↓ Descargar podcast

Nuestro enviado especial en la Antártida, **Santiago Barnuevo**, nos habla de la **calidad del aire** que respiramos. La contaminación del aire de la Antártida puede tener **grandes repercusiones** a nivel mundial como la **alteración del clima**. Además, se ha detectado la **presencia de plomo** en el aire de este lugar. La causa, el turismo.

≡ EL PAIS

EP | Aventura

BLOGS

## #SomosAntártida

POR JOSÉ MIGUEL VIÑAS Y ROSA M. TRISTÁN



Te quedan **7** artículos gratis este mes

SUSCRÍBETE POR 1€

## El plomo que llega a la Antártida

Un grupo de científicos españoles ha detectado altas concentraciones de metales pesados en el aire [físico marítimo lejano y del turismo de cruceros](#)

≡ HERALDO Aragón



ARAGÓN

## "La contaminación atmosférica está llegando a la Antártida"

El catedrático de la UZ Jesús Anzano, investigador principal del proyecto 'Caracterización de aerosoles atmosféricos en la Antártida', persigue crear un laboratorio con láser en ese continente.

## 80.000 turistas en la Antártida, ¿puede la Tierra con esto?

Científicos españoles señalan que la actividad turística está afectando la calidad del aire más puro del planeta

EFFECTOS DE ALGUNOS AEROSOL

### Científicos españoles descubren microplásticos en la atmósfera de la Antártida

Un grupo de científicos españoles de diversas universidades han detectado en un filtro de aire situado en el extremo sur del planeta partículas plásticas que afectan a la fauna autóctona



El Hespérides de la Armada, en la Antártida. (EFE/Armada)

# Apéndice

- I. Características de las revistas científicas
- II. Contribuciones del Doctorando



## I. Características de las revistas científicas

En este apéndice se exponen el factor de impacto (JIF) junto con la posición y el cuartil en el que se sitúan, dentro de cada área temática, las distintas revistas en las que se han publicado los cuatro artículos de esta tesis doctoral. Todos los parámetros se han obtenido del Journal Citation Reports® disponible en la página web Clarivate Analytics, 2020:

[1] **C. Marina-Montes**, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, S.F.-O. de Vallejuelo, J. Aramendia, L. Gómez-Nubla, A. de Diego, J. Manuel Madariaga, J.O. Cáceres, Characterization of atmospheric aerosols in the Antarctic region using Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 266 (2022) 120452.

- Índice de impacto (JIF): 4.098 (2020).
- Categoría (JIF Rank): Spectroscopy. Posición 5 de 43 (Q1).

[2] **C. Marina-Montes**, V. Motto-Ros, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, M. Millán-Martínez, J.O. Cáceres, Aerosol analysis by micro laser-induced breakdown spectroscopy: A new protocol for particulate matter characterization in filters, *Anal. Chim. Acta* 1181 (2021) 338947.

- Índice de impacto (JIF): 6.558 (2020).
- Categoría (JIF Rank): Chemistry, Analytical. Posición 10 de 87 (Q1).

[3] **C. Marina-Montes**, L.V. Pérez-Arribas, J. Anzano, J.O. Cáceres, Local and Remote Sources of Airborne Suspended Particulate Matter in the Antarctic Region, *Atmosphere* 11(4) (2020).

- Índice de impacto (JIF): 2.686 (2020).
- Categoría (JIF Rank): Meteorology and Atmospheric Sciences. Posición 54 de 94 (Q3).

[4] **C. Marina-Montes**, L.V. Pérez-Arribas, M. Escudero, J. Anzano, J.O. Cáceres, Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region, *Science of The Total Environment* 721 (2020) 137702.

- Índice de impacto (JIF): 7.963 (2020).
- Categoría (JIF Rank): Environmental Sciences. Posición 25 de 274 (Q1).



## II. Contribuciones del Doctorando

D. JESÚS MANUEL ANZANO LACARTE, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, y D. JORGE OMAR CÁCERES GIANNI, Profesor Titular del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, ambos Directores de la presente memoria presentada por D. César Marina Montes para optar al grado de Doctor en Ciencia Analítica en Química por la Universidad de Zaragoza,

### CERTIFICAN

Que D. César Marina Montes ha participado activamente en la ejecución de todos los estudios presentados en las publicaciones incluidas en la tesis doctoral titulada “Caracterización de aerosoles atmosféricos en la Antártida mediante espectroscopía de descomposición inducida por láser (LIBS) y otras técnicas analíticas complementarias (ICP, Raman y SEM-EDS)”. La contribución del Doctorando ha consistido tanto en la toma de muestras en las campañas antárticas españolas (2019/20 y 2020/21) como en los correspondientes análisis de las mismas junto con campañas antárticas adicionales (2016/17 y 2018/19). También ha realizado el análisis de los resultados, junto con la escritura y revisión de los manuscritos correspondientes.

Para que así conste, lo hacemos firmar como Directores de la Tesis en Zaragoza y Madrid, a 18 de abril de 2022.

Fdo: Jesús M. Anzano Lacarte

Fdo: Jorge O. Cáceres Gianni



