

Claus eco-hidrològiques per entendre
la influència de les aigües
subterrànies en rierols d'alta
muntanya.

Eco-hydrological keys to understand the
influence of groundwater in high mountain
streams.

Daniel Montagud Tarrasó

Tesi Doctoral en Contaminació, Toxicologia i
Sanitat Ambientals

Juny, 2023

Director: Lluís Camarero Galindo



Universitat de València

Centre d'Estudis Avançats de Blanes- Consell Superior
d'Investigacions Científiques (CEAB-CSIC).



VNIVERSITAT
E VALÈNCIA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

TESI DOCTORAL

Programa de doctorat 3108 en Contaminación, Toxicología y
Sanidad Ambientales

**Claus eco-hidrològiques per entendre la influència de les
aigües subterrànies en rierols d'alta muntanya.**

Eco-hydrological keys to understand the influence of groundwater
in high mountain streams.

Daniel Montagud Tarrasó

2023

Memòria presentada per a optar al grau de Doctor amb el títol:

Claus eco-hidrològiques per entendre la influència de les aigües
subterrànies en rierols d'alta muntanya.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Daniel Montagud Tarrasó', written in a cursive style.

Firmat: Daniel Montagud Tarrasó

Tesis dirigida per Lluís Camarero Galindo

Dr. en Ciències Biològiques i científic titular del Consell Superior
d'Investigacions Científiques (CSIC)

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Lluís Camarero Galindo', written in a cursive style.

Firmat: Lluís Camarero Galindo

València, a Maig del 2023

L'essencial és invisible als ulls

(Le petit Prince, Antoine de Saint-Exupéry, 1943)

AGRAÏMENTS

El procés i l'experiència d'aprenentatge acadèmic i personal que ha suposat l'elaboració d'aquesta tesi no hauria estat la mateixa sense el suport de molta gent. És difícil recordar-se de totes aquestes persones, però més o menys tots han aportat el seu gra. Així, que si alguna no es veu reflectida en aquestes línies, perdó pel descuit, són moltes emocions les que en venen al cap en escriure aquestes línies, i és difícil recordar-vos a tots, almenys per a mi.

Primerament, voldria donar les gràcies al meu director de tesi, Lluís. Lluís, has estat sempre al peu del canyó, amb tu he après que és fer ciència de veritat, he après que és el compromís, la sinceritat, la comprensió i la professionalitat. Considere que he millorat al llarg del camí, no sols professionalment sinó com també com a persona, i en part és gràcies a conèixer persones com tu, moltes gràcies per tot el que has fet per mi.

Després voldria agrair a una persona que possiblement sense ella aquestes paraules no s'hagueren escrit. Ell va ser el primer que va creure en mi, el primer que en va animar a fer pòsters per congressos i a publicar, el primer en ferme descobrir el món de la ciència. Gràcies Juan per ser com un pare acadèmic. Amb els teus consells he avançat, i puc dir que fins al dia de hui han servit, un forta abraçada amic.

A continuació, i com no pot ser d'altra manera, voldria agrair a tota la meua família: Rafa (x2) i Maria, sense la llibertat que m'heu donat per fer el que jo volia fer i creure amb mi, tot haguera sigut més complicat, gràcies pel vostre ajut i per saber que sempre esteu ahí.

I per últim voldria agrair a la meua parella, amics i amigues que sense saber-ho m'han ajudat a avançar en aquest camí. Escoltar pot ser una de les millors ferramentes per ajudar a avançar.

Moltes gràcies.

Dani MT.

FINANÇAMENT

El candidat a obtenir el grau de doctor, Daniel Montagud Tarrasó, ha obtingut la beca predoctoral FPI número (BES-2017-082740) del Ministeri de Ciència i Innovació i l'Agència Estatal d'Instigació del Govern d'Espanya. A més, aquest estudi forma part dels projectes TRANSFER (CGL2016-80124-C2-2-P) i ALKALDIA (PID2019-111137GB-C22), finançats per les mateixes entitats de caràcter públic anteriorment esmentades.

RESUM

L'estudi de la hidrologia a l'alta muntanya desperta interès atés que són les zones de captació primàries, per tant, el que ocorre aquí pot ser percebut aigües avall. A més, en termes relatius, l'ecosistema d'alta muntanya està menys pertorbat per l'acció humana que altres zones properes a nuclis urbans, en conseqüència, són ecosistemes més sensibles a qualsevol canvi que hi pugui ocórrer, condició que atribueix l'estudi ecològic de l'alta muntanya com idoni per poder identificar les diverses alteracions causades pel canvi global (climàtic i de pol·lució). Les diverses dificultats que planteja el mostreig en aquests ecosistemes, a causa d'una limitada accessibilitat i dificultat per a obtenir dades contínues i fiables, sobretot per la implicació de les nevades i la persistència del mantell de neu que cobreix el sòl, té com a conseqüència que els estudis hidrològics a l'alta muntanya siguin escassos i estiguin en constant revisió. Així mateix, per a l'estudi dels aqüífers s'hi sumen altres inconvenients que dificulten el seu mostreig, com el transport d'equips adequats per a la perforació i que aquests estan subjectes a cicles de recàrrega molt fluctuants a conseqüència del desglaç estacional de la neu. Aquesta tesi tracta de conèixer la influència de les aigües no superficials, així com la dinàmica i les interaccions que hi ha entre els diversos compartiments hidrològics, en una conca de capçalera, d'alta muntanya, concretament a la conca de Contraix al Parc Nacional d'Aigüestortes i Estany de Sant Maurici.

Amb aquest fi, aquest treball es compon de tres estudis. Al primer estudi apliquem un model de barreja en un punt d'eixida de la conca, concretament apliquem el model *End-Member Mixing Analysis*, per quantificar, tant en termes absoluts com relatius, les contribucions de cadascun dels compartiments hidrològics al cabal superficial, incloent-hi les aigües subterrànies. Al segon estudi examinem la relació qualitativa, en termes de connectivitat hidrològica, entre els diversos compartiments hidrològics i el flux superficial, realitzant una anàlisi dels patrons d'histèresi Q-C registrats durant diversos esdeveniments de precipitació, en dos llocs a diferents altituds dintre de la conca i durant la temporada sense neu. Al tercer, comprovada la influència, tant en termes quantitius com qualitius, que els compartiments hidrològics no superficials exerceixen en l'escorrentia superficial, pretenem analitzar els diversos processos biogeoquímics del compartiment hidrològic subsuperficial sòl, per comprovar la seua influència en la

química del corrent superficial. Amb aquesta finalitat, s'han seleccionat dues microconques, una amb elevat recobriment de sòl, i altra sense recobriment de sòl, i s'han realitzat balanços de massa així com les reconstruccions químiques del corrent superficial en ambdues microconques a partir de la química de l'aigua de precipitació, i finalment s'ha calculat l'exportació d'elements meteoritzats (cations + Si), així com els fluxos d'exportació de nitrogen i sofre anuals. Per als tres estudis s'han fet servir un sistema de mostreig automatitzat que ens ha permès obtenir dades en una alta resolució temporal (minuts-hores), per tal de capturar amb detall tots els esdeveniments de descàrrega.

En primer lloc, en el primer estudi s'han definit quatre soluts traçadors (Na^+ , Ca^{2+} , DR*Si* i DOC) dels tres contribuïdors hidrològics potencials que formen l'escorrentia superficial: aigües atmosfèriques, aigües del sòl i aigües subterrànies profundes. Les aigües atmosfèriques s'han caracteritzat per ser aigües molt diluïdes i tindre una baixa concentració de tots aquests soluts traçadors, les aigües del sòl per tenir una alta concentració de tots ells però amb una concentració elevada i característica de DOC, i les aigües subterrànies profundes per tenir una alta concentració també de tots ells però destacant les altes concentracions dels soluts provinents de la meteorització (Na^+ , Ca^{2+} i DR*Si*). Així mateix, el model de barreja aplicat ha mostrat una contribució al flux superficial d'aigua subterrània força constant durant tot l'any, al voltant del 50%, que augmenta durant els episodis de pluja amb pics que han arribat a ser, en moments puntuals, superiors al 70%.

Al segon estudi, mitjançant l'aplicació d'un model numèric senzill a partir de les observacions en els patrons de les histèresis, s'ha pogut comprovar que la connectivitat hidrològica entre el flux superficial i els diferents compartiments hidrològics no és igual al llarg de l'estació climàtica. En una etapa inicial no es va observar una connectivitat clara entre el flux superficial i els compartiments hidrològics, després en una segona etapa els patrons d'histèresis suggereixen una connectivitat del flux superficial únicament amb el compartiment del sòl, tot seguit una tercera etapa va mostrar una connectivitat del flux superficial tant amb el sòl com amb l'aquífer, i finalment una quarta etapa va mostrar una connectivitat del flux superficial amb l'aquífer bastant constant i una connectivitat variable del sòl.

Finalment, en el tercer estudi hem pogut comprovar que en zones amb alt recobriment de sòl l'aigua d'escorrentia presenta una major concentració de Cl^- que la precipitació i les aigües de zones sense recobriment de sòl. Una possible explicació és que es produeix una

acumulació de Cl^- al complex d'intercanvi iònic del sòl, que acaba alliberant-se a l'aigua de la zona saturada. D'igual forma, altres ions poden ser majoritaris a les aigües de zones amb recobriment del sòl per la seua retenció al complex d'intercanvi iònic. També s'ha demostrat que la presència de sòl determina una major exportació dels soluts que s'hi originen en la meteorització (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , DRSi i la fracció de carbonats i, sobretot, bicarbonats del DIC) a les aigües, ja que s'observa una estimulació en els processos de meteorització de la roca. Per acabar, hem observat que a les zones amb recobriment de sòl hi ha una exportació de nitrogen i sofre menor que en les zones sense recobriment de sòl.

Aquesta tesi testifica que la hidrologia a l'alta muntanya és més complexa del que suggereix la visió de l'anomenada "conca de tefló" (Williams et al., 2016), evidenciant la necessitat de més estudis per poder obtindre una visió clara i concisa del comportament hidrològic de les conques d'alta muntanya. A més, suposa el primer treball de recerca d'aquesta tipologia a la zona pirinenca.

ABSTRACT

The study of hydrology in the high mountains arouses interest given that they are the primary catchment areas, therefore, what happens here can be perceived downstream. In addition, in relative terms, the high mountain ecosystem is less disturbed by human action than other areas close to urban centers, as a result, they are ecosystems more sensitive to any change that occurs there, a condition attributed to the ecological study of the high mountain as suitable to be able to identify the various alterations caused by global change (climate and pollution). The various difficulties posed by sampling in these ecosystems, due to limited accessibility and difficulty in obtaining continuous and reliable data, especially due to the involvement of snowfall and the persistence of the snow cover that covers the ground, have as consequence of the fact that hydrological studies in the high mountains are scarce and are under constant review. Likewise, for the study of aquifers, there are other drawbacks that make sampling difficult, such as the transport of suitable equipment for drilling and that these are subject to very fluctuating recharge cycles as a result of the seasonal melting of the snow. This thesis tries to find out the influence of non-surface waters, as well as the dynamics and interactions that exist between the various hydrological compartments, in a high mountain headwater catchment, specifically in the Contraix catchment in the National Park of 'Aigüestortes and Estany de Sant Maurici.

To this end, this work is composed of three studies. In the first study we apply a mixing model at an exit point of the catchment, specifically we apply the End-Member Mixing Analysis model, to quantify, both in absolute and relative terms, the contributions of each of the hydrological compartments to the surface flow, including the underground waters. In the second study we examine the qualitative relationship, in terms of hydrological connectivity, between the various hydrological compartments and the surface flow, performing an analysis of the Q-C hysteresis patterns recorded during several precipitation events, in two locations at different altitudes within the catchment and during the snow-free season. In the third, having verified the influence, in both quantitative and qualitative terms, that the non-surface hydrological compartments apply on the surface runoff, we intend to analyze the various biogeochemical processes of the subsurface hydrological compartment soil, to check their influence on the

chemistry of the surface flow. For this purpose, two microcatchments have been selected, one with high soil cover, and the other without soil cover, and mass balances have been carried out as well as the chemical reconstructions of the surface flow in both microcatchments based on the chemistry of precipitation water, and finally the export of weathered elements (cations + Si), as well as the annual nitrogen and sulfur export flows, have been calculated. For all three studies, an automated sampling system was used that allowed us to obtain data at a high temporal resolution (minutes-hours), in order to capture in detail all discharge events.

Firstly, in the first study four tracer solutes (Na^+ , Ca^{2+} , DRSi and DOC) have been defined for the three potential hydrological contributors that make up the surface runoff: atmospheric water, soil water and deep underground water. Atmospheric waters have been characterized for being very dilute waters and having a low concentration of all these tracer solutes, soil waters for having a high concentration of all of them but with a high and characteristic concentration of DOC, and deep underground waters to also have a high concentration of all of them but highlighting the high concentrations of solutes from weathering (Na^+ , Ca^{2+} and DRSi). Likewise, the applied mixing model has shown a fairly constant contribution to the surface flow of groundwater throughout the year, around 50%, which increases during peak rain episodes that have become, at times punctual, higher than 70%.

In the second study, through the application of a simple numerical model based on the observations of the hysteresis patterns, it was possible to verify that the hydrological connectivity between the surface flow and the different hydrological compartments is not the same along the climatic station. In an initial stage no clear connectivity was observed between the surface flow and the hydrological compartments, then in a second stage the hysteresis patterns suggest a connectivity of the surface flow exclusively with the soil compartment, then a third stage showed surface flow connectivity with both the soil and the aquifer, and finally a fourth stage showed surface flow connectivity with the aquifer rather constant and variable soil connectivity.

Finally, in the third study we were able to verify that in areas with high soil coverage, runoff water has a higher concentration of Cl^- than precipitation and water from areas without soil coverage. A possible cause is that an accumulation of Cl^- occurs in the ion exchange complex of the soil, which ends up being released into the water of the saturated zone. In the same way, other ions can be the majority in the waters of areas

with soil cover due to their retention in the ion exchange complex. It has also been shown that the presence of soil determines a greater export of the solutes that originate there during weathering (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , DRSi and the fraction of carbonates and, above all, bicarbonates of the DIC) into the waters, probably because it stimulates the weathering processes of the rock. Finally, we have observed that in areas with soil cover there is a lower export of nitrogen and sulfur than in areas without soil cover.

This thesis testifies that the hydrology in the high mountains is more complex than the vision of the so-called "Teflon basin" suggests (Williams et al., 2016), evidencing the need for more studies to be able to obtain a clear vision and summary of the hydrological behavior of high mountain catchment. In addition, it represents the first research work of this type in the Pyrenees area.

ÍNDEX DE CONTINGUTS

Llistat de taules XXI

Llistat de figures XXIII

CAPÍTOLS

1. Introducció general, objectius i lloc d'estudi.....	3
1.1. Introducció general.....	5
1.2. Objectius.....	12
1.3. Lloc d'estudi.....	13
2. Metodologia.....	19
2.1. Meteorologia	21
2.2. Anàlisis químiques	22
2.3. Mostreig.....	23
2.3.1. Pluja	23
2.3.2. Mantell de neu	23
2.3.3. Aigua del sòl	24
2.3.4. Aqüífer	25
2.3.5. Talús	26
2.3.6. Brolladors	26
2.3.7. Estany	28
2.3.8. Riu.....	28
2.4. Tractament de dades	31
2.4.1. Càlcul de la descàrrega	31
2.4.2. <i>End Member Mix Analysis</i> (EMMA).....	32
2.4.3. Resposta hidrològica.....	36
2.4.4. Histèresi	36
2.4.5. Càlcul de balanços de masses	37
2.4.6. Reconstruccions químiques	38
2.4.7. Càlculs de fluxos d'exportació i dipòsit atmosfèric de cations + Si, nitrogen i sofre	40
2.4.6. Software utilitzat.....	41

3. Compartiments hidrològics implicats en el corrent superficial i les seues contribucions. Modelització de barreja.	43
3.1. Introducció.....	45
3.2. Resultats	45
3.2.1. Característiques químiques de cada potencial <i>End-Member</i>	45
3.2.2. Química de l'aigua del Riu.....	48
3.2.3. <i>End Member Mix Analysis</i> (EMMA)	50
3.2.3.1. Anàlisi de Components Principals (PCA).....	50
3.1.3.2. Diagrames de mescla	50
3.1.3.3. Identificació dels <i>End-Members</i> finals	52
3.1.3.4. Model de barreja. Contribució de cada <i>End-Member</i> al riu ...	53
3.3. Discussió	55
3.4. Conclusions	59
4. Connectivitat espaciotemporal dels compartiments hidrològics amb el corrent superficial	61
4.1. Introducció.....	63
4.2. Resultats	63
4.3. Discussió	71
4.4. Conclusions	76
5. Processos biogeoquímics del compartiment hidrològic subsuperficial sòl i la seua influència en el corrent superficial	79
5.1. Introducció.....	81
5.2. Resultats	81
5.3. Discussió	93
5.4. Conclusions	100
6. Síntesi	103
7. Conclusions generals	115
8. Synthesis (en anglès)	119
9. General Conclusions (en anglès)	131
Bibliografia.....	135
Annexes	159

TABLE OF CONTENTS

List of tables	XXII
List of figures	XXIV
CHAPTERS	
1. General introduction, objectives and study site.....	3
1.1. General introduction.....	5
1.2. Objectives.....	12
1.3. Study site	13
2. Methodology.....	19
2.1. Meteorology	21
2.2. chemical analyses	12
2.3. sampling	23
2.3.1. Rain.....	23
2.3.2. Snow cover	23
2.3.3. Soil water.....	24
2.3.4. Aquifer.....	25
2.3.5. Talus water	26
2.3.6. Spring water.....	26
2.3.7. Lake	28
2.3.8. Stream.....	28
2.4. Data processing	31
2.4.1. Discharge calculation	31
2.4.2. End Member Mix Analysis (EMMA)	32
2.4.3. Hydrological response	36
2.4.4. Hysteresis	36
2.4.5. Calculation of mass balances.....	37
2.4.6. Chemical reconstructions	38
2.4.7. Calculations of export flows and atmospheric deposit of cations + Si, nitrogen and sulphur	40
2.4.6. Software used	41

3. Hydrological compartments involved in the surface flow and their contributions ...	43
3.1. Introduction	45
3.2. Results	45
3.2.1. Chemical characteristics of each potential End-Member	45
3.2.3. Stream chemistry	48
3.2.3. End Member Mix Analysis (EMMA)	50
3.2.3.1. Principal Component Analysis (PCA).....	50
3.2.3.2. Mixing diagrams	50
3.2.3.3. Identification of final End-Members.....	52
3.2.3.4. Mixture model. Contribution of each End-Member to the stream ...	53
3.3. Discussion	55
3.4. Conclusions	59
4. Spatio-temporal connectivity between the hydrological compartments and the surface flow.....	61
4.1. Introduction	63
4.2. Results	63
4.3. Discussion	71
4.4. Conclusions	76
5. Influence of the sub-superficial hydrological compartment on the biogeochemical balance of the surface flow	79
5.1. Introduction	81
5.2. Results	81
5.3. Discussion	93
5.4. Conclusions	100
6. Synthesis.....	103
7. General Conclusions	115
8. Synthesis (in english)	119
9. General Conclusions (in english)	131
Bibliography	135
Appendices	159

LLISTAT DE TAULES

Taula:

1. Fórmules de meteorització del granit en caolinita.....	40
2. Resultats del PCA. Variància acumulada explicada i pes de cada solut (Na ⁺ , Ca ⁺ , DOC i DR <i>Si</i>) a l'anàlisi	50
3. Composició química (Na ⁺ , Ca ⁺ , DOC i DR <i>Si</i>) de cada <i>end-member</i> final (Aigües atmosfèriques, de l'aquífer i del sòl).....	52
4. Característiques generals dels episodis: Data, durada, pluja total, cabal ràpid i valors de Rp.....	64
5. Reconstrucció química del corrent superficial de la micro-conca CA	87
6. Reconstrucció química del corrent superficial de la micro-conca CB.	88
7. Escorrentia anual de la conca i taxes anuals (meteorització i exportació de nitrogen i sofre) de les micro-conques i dipòsit atmosfèric	89

LIST OF TABLES

Table:

1. Weathering formulas of granodiorite in kaolinite	40
2. PCA results. Explained cumulative variance and weight of each solute (Na ⁺ , Ca ⁺ , DOC and DRSi) in the analysis	50
3. Chemical composition (Na ⁺ , Ca ⁺ , DOC and DRSi) of each End-Member (Atmospheric, aquifer and soil water)	52
4. General characteristics of the episodes: date, duration, total rainfall, quick flow rate and Rp values	64
5. Chemical reconstruction of the surface current of the CA micro-catchment	87
6. Chemical reconstruction of the surface current of the CB micro-catchement	88
7. Annual runoff from the catchment and annual rates (weathering and export of nitrogen and sulfur) from the micro-catchment and atmospheric deposit	89

LLISTAT DE FIGURES

Figura:

1. Representació esquemàtica del model <i>Landscape Continuum Model</i> (Reiners et al., 2001).....	8
2. Gràfic amb els valors de δD en la precipitació recollida en Llebreta, a 1600 metres, en l'estany de Contraix, a 2600 metres i en el riu de Contraix, a 2000 metres d'altitud, tots situats a la Ribera de Sant Nicolau, sector d'Aigüestortes del Parc	9
3. Situació geogràfica del Parc Nacional d'Aigüestortes i de la conca de Contraix	14
4. Localització dels punts de mostratge dintre la conca de Contraix	15
5. Cobertura geo-vegetal de la conca de Contraix.....	16
6. Imatges d'una pujada a l'estació meteorològica de Contraix per a la seua recopilació de dades	21
7. Imatge del procés de perforació de pous sots en la mollera del Cap de la Ribereta (Contraix)	24
8. Tomografia de Resistivitat Elèctrica realitzada al Cap de la Ribereta, per conèixer on és l'aigua i perforar els pous.....	25
9. Imatge del procés de mostreig del pou situat a major altitud, en el Cap de la Ribereta.....	26
10. Imatge del procés de mostratge del brollador situat a cotes baixes.....	27
11. Imatge del transport d'un auto-mostrejador al Cap de la Ribereta.....	29
12. Imatge del mostratge del sistema auto-mostrejador al Cap de la Ribereta.....	30
13. Imatge del auto-mostrejador situat a la part alta de la conca (a 2480 metres d'altitud), a una zona on l'aigua transcorria per la roca nua, sense presència de sòl	31
14. Diagrama amb els possibles productes finals que pren la meteorització del granit a partir de les concentracions de H^+ , Na^+ , H_4SiO_4 . El punt marronenc representa els valors obtinguts a CA, mentre que el punt blau els valors a CB.....	39

15. Concentracions de cadascun dels soluts (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^+ , Cl^- , SO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , DIC, DOC, DR <i>Si</i>) en els diferents tipus d'aigua (sòl, brollador baix., brolladors alts, riu, neu, aquífer, pluja, llac i talús)	47
16. Gràfic amb els valors de la descàrrega i precipitació en la conca de Contraix durant el període d'estudi (01/03/2010 al 01/12/2010).....	48
17. Gràfics de dispersió amb els valors de la descàrrega Vs. les concentracions dels soluts (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , Cl^- , SO_4^- , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , DIC, DOC, DR <i>Si</i>). Es mostra la corba exponencial ajustada i els valors de correlació.....	49
18. Gràfic amb la projecció a l'espai 2D que presenta totes les mostres del riu, juntament amb els valors mitjans dels a priori considerats <i>end-members</i> potencials (aquífer, neu, llac, pluja, sòl, talús i brolladors alts i baix).....	51
19. Contribucions en percentatge i en Ls^{-1} de cada <i>end-member</i> final (Atmosfèric, aquífer i sòl) al corrent superficial al llarg del temps d'estudi (01/04/2010 al 01/11/2010)	54
20. Descàrrega Vs. la concentració de DOC en el riu durant dos episodis de pluja del 14/09/2010 al 24/09/2010	56
21. Descàrrega Vs. la precipitació en la part baixa del conca, A1, (del 02/08/2010 al 22/11/2010) i en la part alta de la conca, A2, (del 23/07/2018 al 29/10/2018). Els episodis de cada part de la conca es mostren ombrejats amb un cercle al gràfic	65
22. Correlació entre la pluja acumulada, la descàrrega acumulada i el cabal ràpid acumulat en els episodis, de la part baixa de la conca, A1, y de la part alta de la conca, A2.....	66
23. Concentració de cada solut (DOC, Na^+ , Ca^{2+} i DR <i>Si</i>) Vs. la descàrrega per a cada episodi de la part baixa de la conca, A1 i de la part alta de la conca, A2.....	67
24. Valors de R_p en els episodis de la part baixa de la conca, A1, i de la part alta de la conca, A2	68
25. Gràfics de dispersió XY de la descàrrega Vs. la concentració de cada solut (DOC, Na^+ , Ca^{2+} , DR <i>Si</i>) per a cada episodi de la part baixa de la conca, A1, i de la part alta de la conca, A2. Aquests gràfics mostren la formació o no de histèresis i el seu sentit de gir.....	70

26. Modelització dels canvis en la histèresi del DRSi i DOC al llarg del temps i contribució hipotètica de cada <i>end-member</i> (atmosfèric, aquífer i sòl) i el cabal total durant una tempesta	75
27. Gràfics de caixes amb les concentracions dels diversos soluts a la microconca CA, CB, i a l'aigua de precipitació	83
28. Balanços dels diversos soluts analitzats a la microconca CA i CB	85
29. Exportació de cations + Si versus escorrentia superficial de totes les conques seleccionades, més les dues microconques d'aquest estudi, agrupades en diferents classes atenent a la temperatura mitja anual	90
30. Exportació de nitrogen al corrent superficial versus el dipòsit atmosfèric de totes les conques seleccionades, més les dues micro-conques d'aquest estudi	91
31. Exportació de sofre al corrent superficial versus el dipòsit atmosfèric de totes les conques seleccionades, més les dues micro-conques d'aquest estudi	92
32. Regressió lineal entre les concentracions de DOC i Cl ⁻ a CA.....	94

LIST OF FIGURES

Figure:

1. Schematic model representation <i>Landscape Continuum Model</i> (Reiners et al., 2001).	8
2. Graph with the values of δD in the precipitation collected in Llebreeta, at 1600 meters, in the Contraix Lake, at 2600 meters and in the Contraix Stream, at 2000 meters altitude, all located in the Ribera de Sant Nicolau, Aigüestortes Park.....	9
3. Geographical situation of the Aigüestortes National Park and Contraix catchment ...	14
4. Location of the sampling points within the Contraix catchment.....	15
5. Geo-vegetation coverage of the Contraix catchment	16
6. Images of a trip to the Contraix meteorological station for its data collection	21
7. Image of the process of drilling of shallow wells at Cap de la Ribereta	24
8. Electrical Resistivity Tomography carried out at Cap de la Ribereta to find out where the water is and drill the wells	25
9. Image of the drilling process of the well located at the highest altitude, at Cap de la Ribereta.....	26
10. Image of the process of displaying the spring located at lower elevations	27
11. Image of the transport of an auto-sampler to the Cap de la Ribereta.....	29
12. Image of the display of the auto-sampler system at the Cap de la Ribereta.....	30
13. Image of the auto-sampler located in the high part of the catchment (at 2480 meters), in an area where the water flowed through the rock, with no presence of soil	31
14. Diagram with the possible final products that granite weathering takes from the concentrations of H^+ , Na^+ , H_4SiO_4 . The maroon dot represents the values obtained in CA, while the blue dot represents the values in CB.....	39
15. Concentrations of each of the solutes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , DIC, DOC, DRSi) in the different types of water (soil, lower spring, upper spring, stream, snow, aquifer, rain, lake and talus)	47

16. Graph with the values of rainfall and precipitation in the Contraix catchment during the study period (01/03/2010 to 01/12/2010)	48
17. Scatter plots with the values of the discharge vs. the concentrations of the solutes (Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , DIC, DOC, DRSi). The adjusted exponential curve and the correlation values are show	49
18. Graph with the projection to the 2D space showing all the samples of the stream, together with the average values of the a priori considered potential end-members (aquifer, snow, lake, rain, soil, talus and high and low springs)	51
19. Contributions in percent and Ls ⁻¹ of each final end-member (atmospheric, aquifer and soil) to the surface flow during the study period (01/04/2010 to 01/11/2010).....	54
20. Discharge vs. DOC concentration in the stream during two episodes of rain from 14/09/2010 to 24/09/2010.....	56
21. Discharge vs. rainfall in the lower part of the catchment, A1, (from 02/08/2010 to 22/11/2010) and in the upper part of the catchment, A2, (from 23/07/2018 to 29/10/2018). The episodes of each part of the catchment are shown with a circle in graph	65
22. Correlation between the accumulated rain, the accumulated streamflow and the quick flow in the episodes of the lower part of the catchment, A1, and of the upper part of the catchment, A2.....	66
23. Concentration of each solute (DOC, Na ⁺ , Ca ²⁺ and DRSi) vs the streamflow for each episode of the lower part of the catchment, A1, and the upper part of the catchment, A2	67
24. Rp values in the episodes of the lower part of the catchment, A1, and the upper part of the catchment, A2.....	68
25. XY scatter plots of the streamflow vs the concentration of each solute (DOC, Na ⁺ , Ca ²⁺ , DRSi) for each episode of the lower part of the catchment, A1, and the upper part of the catchment, A2. These graphs show the formation or not of hysteresis and its direction of rotation	70
26. Modeling of the changes in the DRSi and DOC hysteresis over time and hypothetical contribution of each end-member (atmospheric, aquifers and soil) and the total streamflow during a storm.....	75

27. Box plots with the concentrations of the various solutes in the micro-catchment CA, CB, and in the precipitation water	83
28. Balances of the various solutes analyzed in the micro-catchment CA and CB.....	85
29. Weathering rates versus surface runoff of all the selected catchments, plus the two micro-catchments of this study, grouped into different classes according to the average annual temperature	90
30. Nitrogen export rates to the surface stream versus the atmospheric deposit of all selected catchments, plus the two micro-catchment of this study.....	91
31. Sulfur export rates to the surface stream versus the atmospheric deposit of all selected catchments, and the two micro-catchments of this study	92
32. Linear regression between DOC and Cl ⁻ concentrations in CA	94



CAPÍTOL 1

**Introducció general, objectius i lloc
d'estudi.**

1.1 INTRODUCCIÓ GENERAL

Entenem com a conca hidrològica aquella extensió de superfície terrestre en la qual l'aigua procedent de les precipitacions caigudes sobre ella es dirigeixen a un mateix punt d'eixida. La conca agafa la precipitació i la transforma en escurriments, tant superficials com subterranis, dependent de les seues característiques morfològiques, topogràfiques, edàfiques, climàtiques i de vegetació. Aquests escurriments reben canvis en les seues característiques biogeoquímiques a conseqüència del seu pas pels diversos compartiments hidrològics de la conca (sòl, aquífer...).

L'estudi d'aquesta petjada química, que cada compartiment introdueix a l'aigua que rep, ens permet obtenir coneixement de la dinàmica hidrològica de la conca, de la interconnexió entre compartiments i dels diversos processos químics que hi ocorren.

El riu, com a part de l'esorrentia superficial de la conca, és una barreja, amb proporció variable de cada un d'aquests "tipus d'aigües". Aquesta proporció d'aigües de cada compartiment hidrològic al riu ve determinada per l'anomenada connectivitat hidrològica. La connectivitat hidrològica és l'intercanvi continu d'aigua entre aquests compartiments hidrològics i que donen lloc a una esorrentia superficial mesurable, en aquest cas el riu. (Nadeau & Rains, 2007) L'estat d'aquesta connectivitat determinarà en gran mesura la composició del riu (Welsch et al., 2001). Per exemple, una connectivitat molt positiva entre els diversos compartiments hidrològics, afavorida per una tipologia geomorfològica i edàfica porosa, com pugui ser l'existència de sòls amb un elevat percentatge en matèria orgànica, permetrà un ampli intercanvi d'aigua i soluts entre els compartiments, tant subterranis com superficials, i conseqüentment, el riu estarà compost per una barreja ampla d'aigües (Boyer et al., 1997). En canvi, si existeix una geomorfologia i/o edafologia poc permeable, com l'existència de sòls argilosos i amb baix percentatge en matèria orgànica, l'aigua de la precipitació no es comunicarà ni penetrarà gaire amb els diversos compartiments hidrològics, la infiltració serà doncs baixa i l'esorrentia alta, causant que la composició del riu sigui bastant homogènia, pel fet que els compartiments subterranis no es connectaran ni es comunicaran hidrològicament amb els compartiments més superficials, causant que l'aigua del riu sigui, en un alt percentatge, aigua de precipitació (Ettazarini, 2007).

La hidrologia i la seva dinàmica, com a ciència, té un origen força recent, a mitjans del segle XIX (McCulloch & Robinson, 1993). Però encara més recent, a mitjan segle XX, són els estudis que centren els seus esforços a entendre com es relaciona el riu amb els diversos compartiments hidrològics que integren la conca, com és la xarxa hidrològica i els seus balanços biogeoquímics de soluts i volums d'aigua (Bras, 1999). Ara bé, si ens centrem en els estudis de dinàmica hidrològica a l'alta muntanya ens remuntem pràcticament en l'actualitat. Els processos hidrològics dels ecosistemes d'alta muntanya estan dominats principalment pels cicles de fusió de la neu acumulada durant els mesos freds de l'any. A la primavera i l'estiu, a mesura que augmenta la temperatura, es produeix la fusió, alliberant grans quantitats d'aigua als rius, fent que augmenten significativament els seus cabals (Hrachowitz et al., 2005).

En termes comparatius, amb els estudis hidrològics en conques de baixa altitud, els estudis a l'alta muntanya són més reduïts en nombre (Bocchiola et al., 2011; Zhang et al., 2015). La principal causa ha sigut uns majors inconvenients al mostreig, principalment per una limitada accessibilitat i dificultat per a obtenir dades contínues i fiables, sobretot per la implicació de les nevades i la persistència del mantell de neu que cobreix el sòl (Lana-Renault et al., 2011). A més per a l'estudi dels aqüífers s'hi sumen altres inconvenients, ja que aquests estan subjectes a cicles de recàrrega molt fluctuants a conseqüència del desglaç estacional de la neu, cosa que dificulta el seu estudi (F. Liu et al., 2004). A més, altres factors, com ara el tipus de sòl i els elements típics d'un ecosistema de muntanya (vegetació, l'angle del pendent...) dificulten també el seu mostreig (Hinckley et al., 2014). En particular, la principal dificultat per entendre el paper dels aqüífers a les capçaleres alpines recau en el fet que el flux d'aigua subterrània es produeix principalment mitjançant la filtració del flux d'aigua superficial, a través de les diverses fissures i fractures de les roques. Açò ha donat peu a què per a estudiar aquestes interaccions s'han realitzat estudis tenint en compte únicament la porositat de les roques, i aquest enfocament, com bé ha demostrat (Hazen et al., 2002), no és satisfactori. Encara s'assumeix sovint que les captacions a gran altitud es comporten com "conques de tefló" i que la fusió de la neu flueix directament als rius. Tanmateix, aquesta hipòtesi ha estat refutada per un estudi recent que va trobar que la major part de la fusió de la neu es va infiltrar primer als sòls subjacents i la roca base, i que els soluts es van transportar després a la superfície (M. W. Williams et al., 2016). Finalment, cal tenir en compte els aspectes pràctics. Les complicacions del mostreig d'aigües subterrànies a gran altitud, com ara el

transport d'equips adequats per a la perforació de pous, dificulten encara més l'obtenció de la informació necessària per comprendre diversos aspectes del paper que tenen els aqüífers a les conques d'alta muntanya (Hood & Hayashi, 2015). A causa d'aquestes dificultats, la dinàmica hidrològica i els processos biogeoquímics de les conques d'alta muntanya estan en contínua revisió (Ajami et al., 2019).

Nous paradigmes com l'afectació i els canvis que hi pugui tenir pel canvi climàtic als ecosistemes de l'alta muntanya (Bales et al., 2006; Molotch et al., 2009), les interaccions dels processos hidrològics en vessants propers a la transició pluja-neu (García-Ruiz et al., 2010a; Hinckley et al., 2014), la influència i importància de les aigües subterrànies en el cicle hidrològic de l'alta muntanya (Marques et al., 2011) o l'estudi integral de les diferències en balanços de soluts i volums d'aigua, així com la dinàmica hidrològica al llarg d'una conca, entre el seu principi i final (Arora et al., 2020; de Vente & Poesen, 2005; Haught & van Meerveld, 2011), confirmen que la hidrologia a l'alta muntanya no està tan bé estudiada com la hidrologia de les conques en cotes més baixes, fet que fa que els estudis hidrològics a l'alta muntanya siguin d'actualitat i en constant evolució.

Per altra banda, pràcticament fins ben entrats el segle XX, les crescudes del riu eren atribuïdes a les aigües atmosfèriques, o bé a les precipitacions caigudes o bé al desglaç i la fosa de la neu. No s'havia estudiat cap altra possibilitat, la relació del riu amb la conca era per tant simplista, i no contemplava altres tipus de connexions entre el riu i la conca (Bras, 1999). Més endavant, aparegueren estudis que veien que la pujada del nivell del riu en un context de tempesta no li se podia atribuir únicament a la pluja, sinó que hi havia alguna cosa més. És per exemple l'estudi de Hewlett et al. (1967), que dintre dels estudis pioners a l'alta muntanya, demostra que quan plou hi ha una pujada del riu al poc de temps, el que ell anomena "cabal ràpid", però que una vegada cessa la pluja, el riu no torna al seu nivell basal sinó que hi passa un temps fins que això ocorre, hi ha per tant una altra font que alimenta el riu de forma més retardada, és el que ell anomena com a "cabal retardat". S'obri per tant un nou ventall en la hidrologia de l'alta muntanya, ara hi ha nous "ingredients" en la composició del riu, el riu és el resultat de la suma d'aigües de diversos orígens, el riu està connectat amb altres compartiments de la conca no superficials (figura 1).

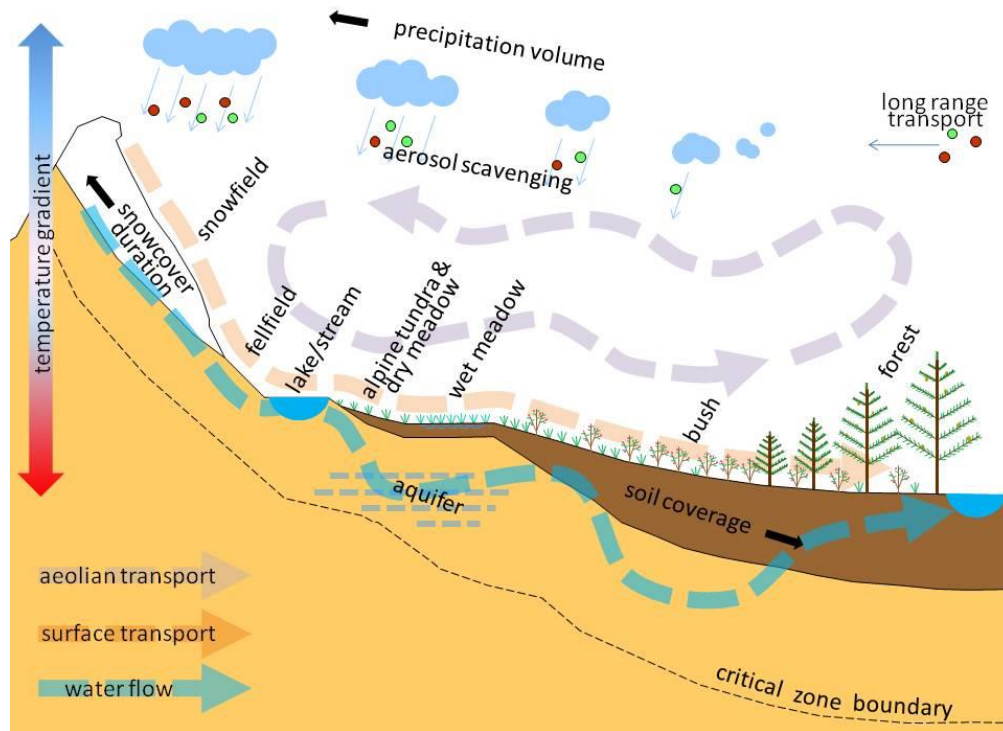


Figura 1. Representació esquemàtica del model *Landscape Continuum Model* (Reiners et al., 2001). El flux d'aigua no està restringit al transport fluvial. Hi ha un gran transport amagat a través dels estrats subterranis de la zona crítica (sòls i aqüífers). L'abast i encaminament d'aquest flux amagat és un dels processos menys entesos en els sistemes de capçalera d'alta muntanya. Els estanys i rius es poden considerar com a manifestacions en superfície (allà on el freàtic aflora) d'un circuit de circulació de l'aigua més ampli.

Apareixen nous autors que intenten estudiar aquesta connectivitat, però és en la dècada dels 90 quan mitjançant la introducció de noves metodologies, com la metodologia d'histèresis, i nous estudis d'intercanvi i balanços de soluts i volums d'aigua entre el riu i aquests compartiments no superficials (Christophersen et al., 1990; Hooper et al., 1990; Christophersen & Hooper, 1992a, 1992b; Evans & Davies, 1998) quan s'observa que els compartiments no superficials de la conca juguen un paper important tant en la química com en el volum d'aigua al riu. Més recentment, amb la introducció de metodologies basades en isòtops (figura 2) es va observar que a les capçaleres dels rius d'alta muntanya, el cabal respon a les tempestes en qüestió de minuts o hores, però l'anàlisi isotòpica de les aigües ha demostrat que l'aigua del caudal superficial procedeix d'un emmagatzematge amb un temps de retenció molt més llarg que el de l'escorrentia superficial de l'aigua de la pluja, el que suggereix que l'aigua subterrània també pot

exercir un paper en les inundacions i fluctuacions del caudal superficial en cas de tempesta, és l'anomenada "Paradoxa de l'aigua vella" (Kirchner, 2003).

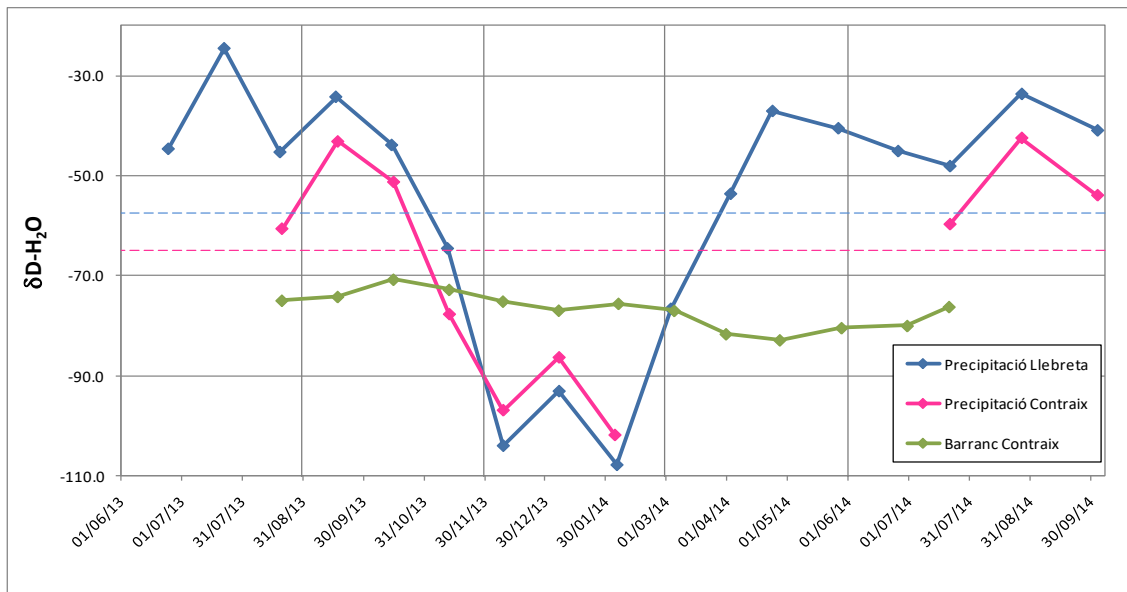


Figura 2. Valors de δD en la precipitació (Llebretra 1600 m en blau, Contraix 2600 m en rosa) i en el riu de Contraix (2000 m, verd), a la Ribera de Sant Nicolau, sector d'Aigüestortes del Parc. Les línies discontinues representen la mitja de la precipitació. L'amplitud de la fluctuació és molt més petita en el riu que en la precipitació, cosa que indica un temps de residència de l'aigua en la conca llarg, de l'ordre d'un any.

Comprovada objectivament la importància i la influència que els compartiments hidrològics subterranis juguen en la dinàmica hidrològica a l'alta muntanya, és de debat actual l'aplicació de metodologies que ens puguin ajudar a conèixer i a interpretar en profunditat aquesta dinàmica, que hui en dia, encara es manté en constant revisió (Somers & McKenzie, 2020). Les aigües subterrànies poden contribuir en augmentar les concentracions de carboni inorgànic dissolt (DIC), nutrients i sals a l'aigua superficial (Antolino, 2019; Bates et al., 2011; Fleckenstein et al., 2010). No obstant això, la informació sobre la influència de les aigües subterrànies en el flux superficial de les conques de capçalera d'alta muntanya és escassa.

Estudis que modelitzen la mescla de les diverses aigües que componen el flux superficial, ens ajuden a interpretar la influència de les aigües subterrànies sobre aquest corrent superficial. Un exemple d'aquests estudis de mescla són els que utilitzen la metodologia d'anàlisi de mescla dels membres finals o EMMA (amb les seues sigles en anglès: "End-member mixing analysis", terme que utilitzarem partir d'ara) (R. P. Hooper, 2003; F. Liu et al., 2004; M. W. Williams et al., 2006b), que mitjançant un previ estudi de soluts

traçadors de cada compartiment hidrològic de la conca, ens permet de forma quantitativa conèixer la contribució de cada un d'aquests compartiments al riu (Cowie et al., 2017; Foks et al., 2018; Montagud et al., 2021), i per tant conèixer la influència que cada un d'aquests compartiments té a l'escorrentia superficial. Però, per a la correcta aplicació d'un model de mescla, és necessari aconseguir mostrejar cada compartiment hidrològic d'una conca, inclòs les aigües subterrànies (és a dir, els aqüífers i l'aigua del sòl), i açò, tal com s'ha esmentat abans, planteja una sèrie de dificultats tècniques, que s'agreuja a les conques d'alta muntanya (Engel et al., 2016; Penna et al., 2017; Rodriguez et al., 2016; Schmieder et al., 2018; Zuecco et al., 2019). Relacionat amb aquestes dificultats, Hooper a l'any 2003 (R. P. Hooper, 2003) va proposar un conjunt d'eines de diagnòstic que podrien ser particularment útils per aplicar models de mescla hidrològica a les conques d'alta muntanya. Aquestes eines permeten deduir el nombre de contribuents al corrent superficial i la identificació dels millors soluts traçadors de cada tipus d'aigua, basant-se només en la química del corrent. Així, les eines de diagnòstic poden ajudar a superar el problema de tenir un accés difícil, o limitat, a tots els compartiments hidrològics.

Per altra banda, com ja s'ha pogut observar, la conca hidrològica està totalment interconnectada amb el seu entorn, influeix i és influenciada per l'ecosistema que l'envolta. Conèixer en profunditat, i amb claredat, el seu funcionament esdevé de summa importància en un context de canvi global, en el qual estem immersos. Conèixer els processos de caràcter biogeoquímic i el dinamisme hidrològic de la conca ens ajuda a saber l'estat de qualitat, en termes ecològics, d'aquesta, però també l'estat de l'ecosistema, i com aquest pot afectar o ser afectat per aquest estat de qualitat en el que es troba la conca. Un estat i qualitat ecològica que es preveu que canviï a un estat més deteriorat (Estrela et al., 2012).

Els escenaris de canvi climàtic disponibles prediuen canvis que podrien afectar greument aquests ecosistemes d'alta muntanya (Huggel et al., 2010), que són molt sensibles a aquests canvis per les seves característiques particulars; són llocs relativament verges situats per sobre de la línia de bosc, i estan exposats a condicions climàtiques dures amb factors forçadors com la temperatura, el vent, la pluja i les nevades, que tenen efectes forts sobre ells (Battarbee et al., 2002). Les previsions anuncien temperatures més càlides i períodes més secs i llargs, amb més precipitacions en forma de tempestes intenses. També s'espera una reducció en l'acumulació i espessor de la neu precipitada, així com un escurçament de la temporada de neu en aquestes zones, especialment en les cotes més

baixes, on hi haurà canvis notables en la dinàmica actual de l'escorrentia superficial (Huss et al., 2010). L'augment de les tempestes intenses, junt amb un desgel més primerenc i intens a causa de l'augment de les temperatures, provocarà que els processos i episodis d'escorrentia siguin més intensos i notoris, el que es traduirà en un augment més acusat de les fluctuacions de cabal en la descàrrega superficial (López-Moreno et al., 2009). Açò podria provocar canvis perceptibles en la flora i la fauna presents en aquests tipus d'ecosistemes en un període relativament curt. Els canvis en la flora provocarien a la volta canvis al sòl, sobretot pel que fa a la seua cobertura, ja que l'horitzó edàfic orgànic es veuria reduït en espessor per una menor aportació i retenció de la matèria orgànica, el que tindria també efectes sobre el pH, afectant la biodisponibilitat dels nutrients presents al sòl (Keller et al., 2005). Es veuria afectada la microbiota, afectant els cicles biogeoquímics, que tenen un paper fonamental en la vida tal com la coneguem en aquests ecosistemes, ja que s'encarreguen de la retenció i disponibilitat de nutrients bàsics com el nitrogen, el fòsfor, sofre o el carboni (Chen et al., 2013). Un altre aspecte en tenir en compte és la redistribució de substàncies d'interès (contaminants, fertilitzants...) per canvis en la dinàmica atmosfèrica, a conseqüència dels canvis de pressió, o el que ve a ser el mateix, als canvis de temperatura, a escala global propiciats pel canvi climàtic. Els corrents atmosfèrics es desplacen seguint gradients de pressió, que obeeixen a les diferències tèrmiques, per tant, un augment de la temperatura comportaria un canvi en el patró de desplaçament d'aquests corrents atmosfèrics, provocant un canvi en el transport i dipòsit atmosfèric de substàncies que poden comportar un efecte negatiu en els ecosistemes, com són els diversos contaminants i fertilitzants provinents d'aquelles zones més explotades i modificades per l'acció humana, que dipositades sobre llocs relativament poc pertorbats, com poden ser les zones d'alta muntanya, poden tenir conseqüències de magnitud com la pèrdua de la flora i fauna autòctona, que vindria a ser desplaçada per aquella més característica d'ambients més alterats i amb menys qualitat ecològica (Fang et al., 2011). Amb aquest fi, un coneixement sobre com interactuen els diferents compartiments hidrològics entre ells i amb el corrent superficial ens permet comprendre com es mobilitzen els diferents soluts en una conca (el Azzi et al. 2016), inclosos els contaminants (Chen et al., 2013), provinents d'aquesta circulació atmosfèrica general, que cada cop més segueix un patró atípic.

En aquest context, és, per tant, necessari l'estudi de tots els elements que conformen el dinamisme de l'ecosistema d'alta muntanya, per poder identificar les diverses alteracions

causades pel canvi global, i així poder quantificar-les i qualificar-les per poder ser gestionades de millor forma i pal·liar els seus efectes (Estrela et al., 2012). La dinàmica hidrològica és un element important d'aquest dinamisme, ja que distribueix espacialment l'aigua dintre de l'ecosistema a través de les seues connexions hidrològiques internes (Wanielista et al., 1997), per la qual cosa és necessari el seu estudi en profunditat, per poder identificar els diversos canvis que es puguin manifestar, i com a element interconnectat amb el seu entorn, també identificar canvis en altres elements de la dinàmica de l'ecosistema (Orozco et al., 2018).

1.2 OBJECTIUS

L'objectiu general d'aquest estudi és estudiar les crescudes d'un riu a una conca d'alta muntanya, amb la intenció de conèixer la influència de les aigües no superficials, així com la dinàmica i les interaccions que hi ha entre els diversos compartiments hidrològics.

Aquesta tesi està composta per tres parts principals, cada una d'elles és un estudi diferent que corresponen a cadascun dels objectius específics plantejats. Els objectius específics són: (1) Identificar els compartiments hidrològics rellevants o EM (amb les seues sigles en anglès: “*end-members*”, terme que utilitzarem a partir d'ara) en la formació del flux superficial a escala de conca i quantificar la contribució de cada un d'ells a partir d'un model de barreja, (2) estudiar la connectivitat dels compartiments hidrològics amb el corrent superficial i observar possibles diferències espaciotemporals a escala de conca, i (3) examinar els processos biogeoquímics del compartiment hidrològic subsuperficial sòl i la seua influència en el corrent superficial.

Estudis com aquest ens permeten conèixer com es comporta hidrològicament una conca d'alta muntanya: Tenir clar les xarxes hidrològiques, com interactua el riu amb la resta dels compartiments hidrològics, tant des d'un punt de vista de contribució en volum d'aigua de cada un d'aquests (compartiments) al riu (en situacions tan de tempesta com no), com des d'un punt de vista de com interactuen aquests biogeoquímicament amb el riu. Tot açò ens permet identificar canvis en l'ecosistema utilitzant la hidrologia com a indicador, a més de millorar les projeccions de com es comportarà aquest ecosistema en

un context de canvi global, en el qual estem emmarcats, podent millorar d'aquesta forma les diverses mesures pal·liatives i d'acció que es puguin fer.

A més hi ha una necessitat i interès afegit en l'elaboració d'aquest treball, i és que a la zona pirinenca no hi han gaire estudis sobre la dinàmica hidrològica. Sobretot que integrin tots els components d'una xarxa hidrològica, tant els compartiments superficials com els no superficials.

1.3 LLOC D'ESTUDI

El lloc d'estudi d'aquest treball ha sigut una petita conca d'alta muntanya, concretament la conca de captació del riu Contraix, situada en la zona central dels Pirineus, a la província de Lleida (Catalunya), i dins dels límits territorials del Parc Nacional d'Aigüestortes i Estany de Sant Maurici (figura 3).

L'àrea de la conca té un total de 446 ha i un perímetre de prop de 8,7 Km, amb una altitud que oscil·la entre 2958 (pic de Contraix), en el punt més alt, i 1967 metres sobre el nivell del mar en el punt més baix, on el riu Contraix desemboca al riu de Sant Nicolau, riu que travessa el Parc. És considerada una conca d'alta muntanya en plenitud pel fet que tots els seus punts superen els 1000 metres d'altitud. Dintre de la conca, segons els objectius específics de cada estudi que integra aquesta tesi, es varen seleccionar tres subconques, A2 per al segon estudi i CA i CB per al tercer. A2 té una àrea total de 40,95 ha, una altitud màxima de 2930 i mínima de 2268 metres sobre el nivell del mar. CA i CB, tenen una àrea de 9,8 ha i 10,7 ha respectivament, tenint CA una altitud màxima de 2777 i mínima de 2191 metres sobre el nivell del mar, i CB una altitud màxima de 2935 i mínima de 2442 metres sobre el nivell del mar (figura 4).

La geologia de la conca de Contraix esta composta bàsicament per roca granítica, el 6% de la superfície de la qual esta coberta per un bosc de pins (*Pinus uncinata*), un 20% per praderes de tipologia alpina (*Festuca eskia*, *Festuca paniculata* i *Nardus stricta*), un 71% és roca granítica nua amb una cobertura vegetal menor, i el 3% restant de la superfície de la conca són estanys (figura 5).

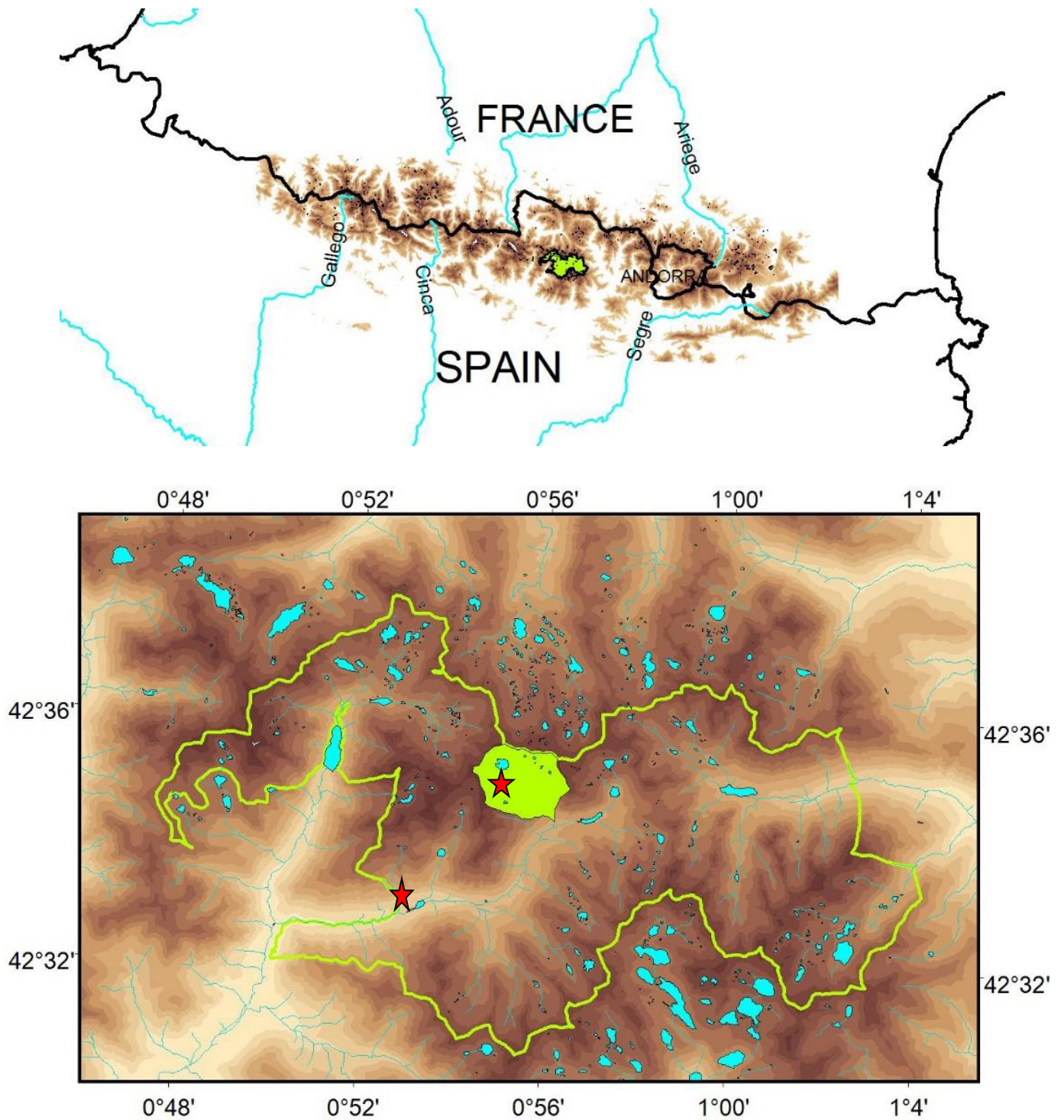


Figura 3. A la imatge de dalt situació del Parc Nacional d'Aigüestortes al Pirineu central. A la imatge de baix localització de la conca de Conraix (forma emplenada de verd) dins dels límits del Parc Nacional d'Aigüestortes (línia verda). Les estrelles indiquen la ubicació de les dues estacions meteorològiques automàtiques, una dintre la conca (2600 m s.n.m.), i la segona fora de la conca a menor cota (1600 m s.n.m).

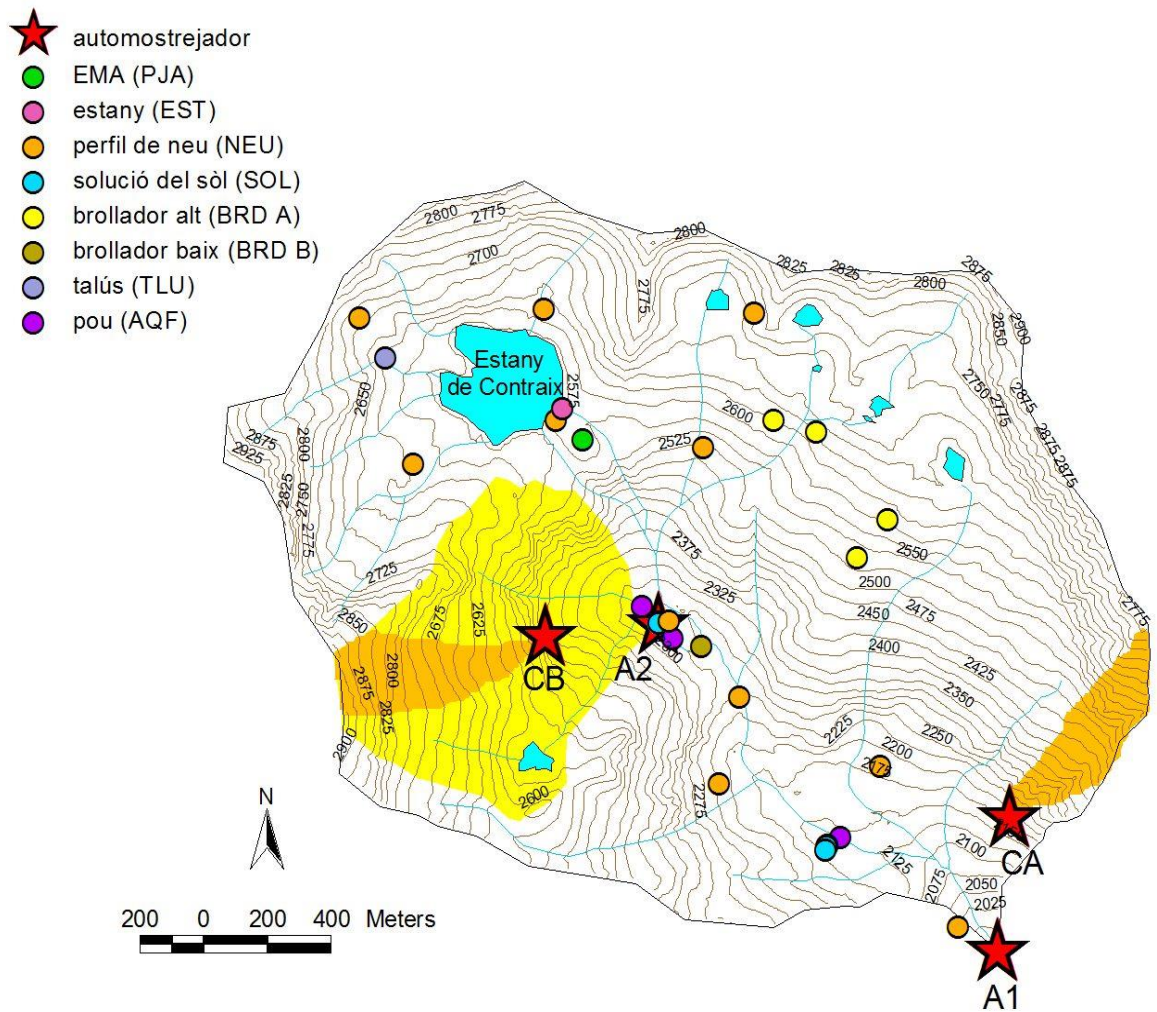


Figura 4. Ubicacions dels punts de mostreig a la conca de Contraix. La zona ombrejada de color groc representa la subconca de drenatge de A2, tenint en compte que la conca de drenatge de A1 és la totalitat de la conca. Les zones ombrejades de color taronja representen les dues subconques CA i CB del tercer estudi.

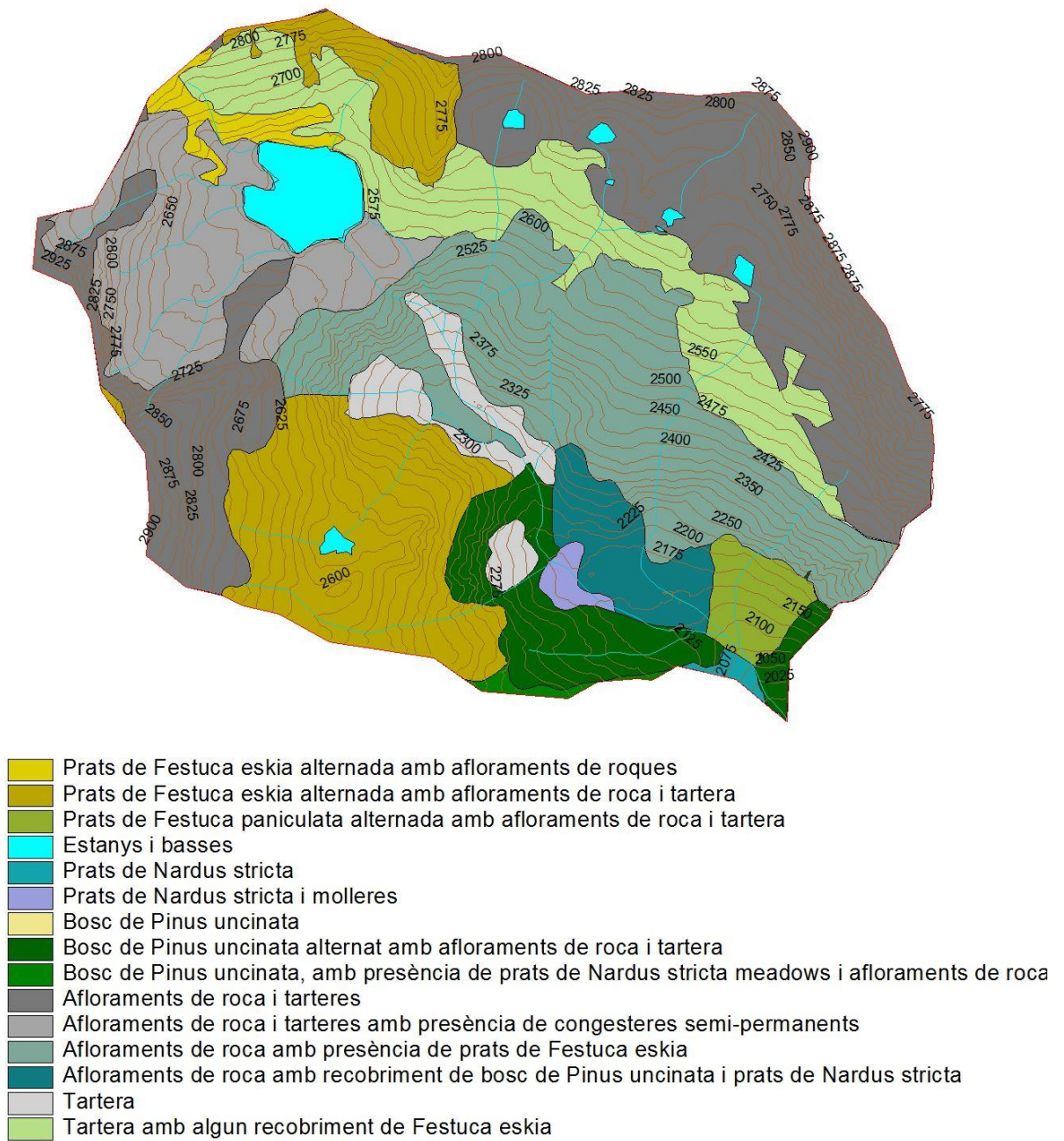


Figura 5. Cobertura del sòl de la conca de Contraix.

Sobre la climatologia, la conca té un clima fred, sense estació seca i amb estiu temperat, més concretament es tracta d'un clima de tipus Dfc (clima continental, sense estació seca i amb estiu poc càlid) segons la classificació climàtica internacional de Köppen (Andrade & Contente, 2020). Existeixen gradients de temperatura i precipitació total amb l'elevació de la zona, augmentant la precipitació i disminuint la temperatura, concretament des de 7,7 °C i 1241 mm/any a 1600 metres d'altitud, fins a 1,6 °C i 1558 mm/any a 2600 metres d'altitud, disminuint, per tant, la temperatura en 0,62 °C/100 m i augmentant la pluja en 29,8 mm/100 m. Aquests valors mitjans de temperatura i precipitació total són els valors mitjans per al període de 2010-2019, extrets dels nostres propis sistemes meteorològics automàtics. Tenint presents aquests valors mitjans de temperatura i precipitació, cal dir que en l'any 2010 (primer any del nostre estudi) fou 1,2 °C més fred que la mitjana, però la precipitació total fou molt similar a la mitjana, tant als 1600 metres com als 2600 metres d'altitud; en l'any 2018 (segon any del nostre estudi) la temperatura fou molt propera a la mitjana, i també la precipitació total a major altura, però no a menor altura, on la precipitació fou un 12% superior a la mitjana (1390 mm/any), en canvi, l'any 2019 (tercer any del nostre estudi) fou un any càlid i amb precipitacions similars a 1600 metres on la temperatura mitjana fou de 8,4 °C i la precipitació total de 1194 mm/any, un 9% més càlid que la mitjana i amb unes precipitacions un 3,8% inferiors, i a 2600 metres la temperatura fou de 2,08 °C però la precipitació de 1900 mm/any, un 30% més càlid que la mitjana i unes precipitacions un 22% superiors.



CAPÍTOL 2

Metodologia.

2.1 METEOROLOGIA

Les dades metrològiques s'han obtingut de dues estacions meteorològiques automàtiques, una situada a la zona més alta de la conca, a prop de l'estany de Contraix (figura 3 i 6), a una altitud de 2563 metres, i una altra en una zona baixa del Parc, fora de la conca, a una altitud de 1674 metres, a prop de l'estany de Llebreta (figura 3). Ambdues estacions comptaven amb sensors de temperatura i humitat relativa de l'aire (HMP45AC, Vaisala), de radiació global (CMP6, Kipp & Zonen), de radiació neta (NR Lite, Kipp & Zonen), de radiació fotosintèticament activa (PAR) (SKP215S, Skye), de velocitat i direcció del vent (Wind Monitor, Young), d'un pluviòmetre (T200B, Geonor), i d'un sistema d'adquisició i registre de dades (CR1000, Campbell Scientific).



Figura 6. Pujada a l'estació meteorològica (imatge de la dreta) situada a vora del llac Contaix.

2.2 ANÀLISIS QUÍMIQUES

Pel que fa a la feina de laboratori, l'aigua prèviament va ser filtrada a través de filtres de fibra de vidre (GF/F, Whatman), cremats prèviament (5 h, a 450 °C). La conductivitat, l'alcalinitat i el pH es van mesurar en arribar al laboratori.

La conductivitat es va mesurar amb un instrument WTW ProfiLine Cond 3310, l'alcalinitat es va determinar mitjançant una valoració automatitzada de Gran, i per a la mesura del pH es va utilitzar un mesurador de pH Orion Star A211, equipat amb un elèctrode de resposta ràpida i baixa força iònica (model Crison-Hach 5224), per a evitar l'intercanvi de gas que pogués canviar el valor del pH *in situ*.

El carboni inorgànic i orgànic dissolt (DIC i DOC), es va mesurar mitjançant acidificació (DIC) o combustió catalítica (DOC), i detecció per espectrofotometria infraroja del CO₂ produït, utilitzant un analitzador Shimadzu TOC-5000.

Els cations (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ i Mg²⁺) y anions majoritaris (Cl⁻, SO₄²⁻ i NO₃⁻) es van mesurar per electroforesis capil·lar utilitzant un analitzador Waters Quanta 4000.

L'amoni (NH₄⁺) el nitrit (NO₂⁻), el fòsfor total dissolt (TDP) i el silici reactiu dissolt (DRSi) s'analitzaren amb un auto-analitzador de flux segmentat (AA3HR, Seal/Bran+Luebbe), mitjançant versions automatitzades del mètode del indofenol blau (reacció de Berthelot) (mètode B+L G-171-96) per al NH₄⁺, la reacció de Griess (mètode B+L G-173-96) per al NO₂⁻, mitjançant la prèvia digestió per oxidació del persulfat per al TDP (mètode B+L G-175-96), i mitjançant la reducció del molibdo-silicat a blau heteropolític (mètode B+L G-171-96) en el cas del DRSi (Grasshoff, 1983; Solorzáno, 1969).

2.3 MOSTREIG

2.3.1 Pluja:

Per al mostreig d'aigua de pluja, es van instal·lar dos col·lectors de pluja, un en cada estació meteorològica automàtica. Els col·lectors de pluja consistien en un embut de polietilè de 25 cm de diàmetre, col·locat a 1,5 m del sòl i connectat a un dipòsit de polietilè segellat de 30 L, mitjançant un tub que contenia un filtre de 200 µm per a evitar l'entrada de partícules en el recipient de la mostra. Al llarg de la tesi s'han recollit un total de 40 mostres.

2.3.2 Mantell de neu:

Per al mantell de neu es van fer servir dades de l'any 2010. Aquestes dades van ser obtingudes amb la metodologia descrita a (Bacardit & Camarero, 2010). Va consistir en l'excavació d'un pou de neu i el mostreig de la cara ombrejada del pou. És van recollir submostres de cada capa de neu cada 10 cm utilitzant una ferramenta neta en forma de cub de PVC d'un litre de volum, és van barrejar i és van emmagatzemar en una bossa de polietilè neta per a obtenir una mostra integrada del perfil de neu. Les mostres de neu és van prendre només després de retirar els primers 20 cm de neu exposada de la cara mostrejada, per a evitar la contaminació. Les ferramentes de mostreig és van netejar acuradament abans del seu ús i es van utilitzar guants durant el mostreig i manipulació per a evitar la contaminació de les mostres.

Les mostres es van mantenir congelades fins a la seua anàlisi en el laboratori. Per a la seua anàlisi, és van deixar fondre completament a temperatura ambient en les seues bosses de mostreig. Després de la fusió, és van filtrar immediatament a través de filtres de fibra de vidre (Whatman, GF/F de 47 mm de diàmetre) i és van mantenir a la nevera fins a la seua anàlisi.

És van recollir un total de 16 mostres diferents (és a dir, 16 perfils de neu), procedents dels 10 punts. Els punts de mostreig estaven situats en diverses altituds entre 2017 i 2719 metres (figura 4)

2.3.3 Aigua del sòl:

Per al mostreig d'aigua del sòl de la zona saturada, es van instal·lar sis pous poc profunds, tres en la part mitjana (a 2284 metres) i altres tres en la part baixa (a 2139 metres) de la conca de Contraix (figura 4). Els situats a major altura tenien una profunditat d'aproximadament 90 cm, mentre que els tres situats a menor altura tenien profunditats d'entre 30 i 40 cm (figura 7).

Els pous tenien un diàmetre de 9 cm i estaven proveïts d'una camisa consistent en un tub de PVC perforat perquè l'aigua pogués entrar en el pou. Aquesta aigua és va mostrejar amb l'ajuda d'un tub connectat a una xeringa amb una vàlvula de tres vies, per a alternar entre la succió del pou i l'extracció cap a l'ampolla de mostreig. És van prendre un total de 46 mostres.



Figura 7. Perforació de pous soms en la mollera del Cap de la Ribereta

2.3.4 Aqüífer:

Durant el mes d'agost del 2018, és van perforar tres pous profunds (prop d'on es trobaven els pous poc profunds per mostrejar el sòl), amb la finalitat d'extreure aigua de diferents aqüífers representatius de les aigües subterrànies profundes de la conca. Prèviament, s'havia realitzat un estudi mitjançant tomografia de resistivitat elèctrica (ERT, amb les seues sigles en anglès) per a localitzar els aqüífers (figura 8).

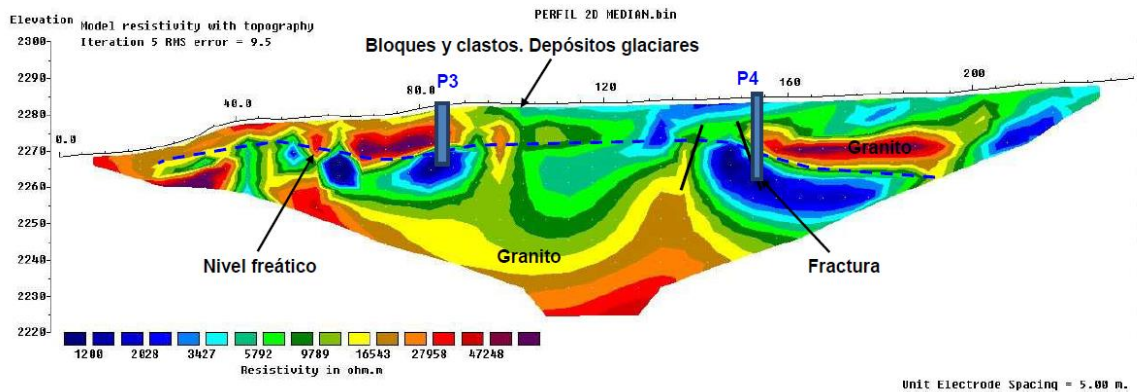


Figura 8. Tomografia de Resistivitat Elèctrica realitzada al Cap de la Ribereta (Contraix). Els colors blaus corresponen a zones de resistivitat baixa que indica la presència d'aigua.

Es van perforar tres pous: Dos es trobaven en la part mitjana de la conca. Un d'ells tenia 14 metres de profunditat (a 2296 metres), el segon tenia 10 metres de profunditat (a 2284 metres). El tercer estava situat en la part baixa de la conca, amb una profunditat de 2 metres (a 2138 metres) (figura 4). A major altura (>2600 metres s.n.m.) l'ERT no va proporcionar proves clares de la presència d'aqüífers. A causa del resultat incert, i donades les dificultats de perforació en aquest terreny de gran altitud, es va dur a terme un estudi a la recerca de brolladors com a alternativa per a prendre mostres de l'aigua subterrània en aquestes altituds.

Els pous estaven revestits amb una canonada de PVC ranurada, tapada en la part superior per a evitar l'entrada de qualsevol material. En el moment del mostreig, és va destapar la canonada i és va introduir una bomba (bomba submergible Envirotecnics Super Twister de 2") connectada a un tub estret de PVC. La bomba és va alimentar amb bateries convencionals de plom. Es van obtenir un total de 10 mostres diferents (figura 9).



Figura 9. Mostreig del pou situat a major altitud, en el Cap de la Ribereta (Contraix).

2.3.5 Talús:

Només és va recollir una mostra representativa en la sortida d'una microconca en la zona somital de la vall. Aquesta microconca es compon exclusivament de pedregar, sense vegetació (figura 4).

2.3.6 Brolladors:

És van recollir un total de 13 mostres, quatre de les quals en zones de roca nua a gran altitud (brolladors alts), on l'aigua emergeix directament de la roca. És suposat que aquesta aigua és representativa de les aigües subterrànies de la zona més alta de la conca, és a dir, per sobre dels 2600 metres. Les altituds eren de 2650, 2625, 2604 i 2533 metres respectivament (figura 4). És va mostrejar una altre brollador a una altitud inferior (brollador baix, a 2265 metres), on a més de roca també hi havia sòl (figura 10).



Figura 10. Mostratge del brollador situat a cotes baixes.

2.3.7 Estany:

Es van prendre un total de cinc mostres, durant l'estació lliure de gel, en la riba del l'estany de Contraix, a prop de la desembocadura (figura 4), mitjançant l'ompliment de botelles de polietilè d'un litre de capacitat.

2.3.8 Riu:

En els tres estudis diferents que componen aquest treball, s'ha utilitzat un sistema de mostreig automàtic, que recol·lectava mostres d'aigua del riu quan aquest experimentava un augment de la descarrega, amb l'objectiu de captar amb el màxim detall els canvis químics derivats dels esdeveniments hidrològics abruptes, com poden ser episodis de desgel o tempestes, amb la finalitat d'avaluar i quantificar la rellevància efectiva d'aquests esdeveniments en el balanç hidroquímic. El sistema de mostreig automàtic consistia en la utilització d'un, o diversos (especificat avall), mostrejadors d'aigua 3700FS de la casa ISCO, connectats a un registrador/processador de dades model CR800 de Campbell Scientific, que registrava el nivell de la corrent i la pluja acumulada cada 10 minuts mitjançant un pluviòmetre model SBS500 de Campbell Scientific i un sensor del nivell de la corrent del riu del tipus PDCR1830 de Druck. Els auto-mostrejadors recollien les mostres del riu mitjançant una bomba peristàltica connectada a una línia de succió Vynil de 3/8 polzades de diàmetre interior, prevista d'un capçal d'acer inoxidable que es fixava en el llit del riu. Cada auto-mostrejador emmagatzemava les mostres d'aigua a dins seu en bosses netes de polietilè d'un litre de capacitat, tenint cada un d'ells una capacitat d'emmagatzematge de 24 bosses diferents en el seu interior. L'alimentació del sistema de mostreig era una bateria de 12 volts que es recarregava mitjançant un panell solar.

Per al primer estudi, es van utilitzar mostres recollides i analitzades a l'any 2010 en un estudi previ. Des d'agost fins a novembre, es va utilitzar un sol mostrejador automàtic, situat a prop de l'eixida de la conca (a 1969 metres d'altitud). El processador d'aquest auto-mostrejador estava programat per recollir mostres del riu amb una freqüència sub-horària, proporcional a les fluctuacions del nivell del riu, des de 10 minuts en la part ascendent del hidrogràfic fins 8 hores en la part descendent. És van mostrejar un total de 271 mostres diferents, emmagatzemades en ampolles de polietilè d'un litre de capacitat, netejades prèviament amb aigua desionitzada (Mili-Q). Es van prendre precaucions en tot moment per a evitar la contaminació i es van utilitzar guants

de làtex durant la manipulació. L'auto-mostrejador ací estava situat a una altitud de 1969 metres (figura 4).

Per al segon estudi, és van utilitzar les dades de l'auto-mostrejador del primer estudi, realitzat al 2010 (aquesta zona es denominada en aquest estudi com A1), i les dades provinents d'un nou mostreig, des de juliol fins a octubre del 2018, que va consistir en tres auto-mostrejadors diferents (un per mostrejar el riu, altre per a mostrejar l'aigua de la zona saturada del sòl i el tercer per mostrejar la pluja), situats tots ells a la part de capçalera de la conca, a 2284 metres d'altitud (aquesta zona es denominada com A2) (figura 11). De l'auto-mostrejador del riu es van agafar un total de 133 mostres diferents, del sòl 114 i de la pluja un total de 28 mostres. A2 era de més difícil accés que A1, principalment per la diferencia d'altitud entre les dos zones, per la qual cosa és va adoptar un esquema de mostreig diferent. El processador aquí feia activar els auto-mostrejadors quan registrava una precipitació acumulada major a 2 mm en un període de mitja hora, agafant un nombre fixe de 12 mostres durant un període de 32 hores: la primera mostra en el moment d'activació dels auto-mostrejadors, sis més cada dos hores i cinc més cada quatre hores. Es van visitar els auto-mostrejadors per a portar les mostres emmagatzemades al laboratori i reemplaçar les bosses usades quan fos necessari, ja que els esdeveniments de precipitació es van detectar per connexió remota a l'estació meteorològica automàtica situada al l'estany de Contraix (figura12).



Figura 11. Porteig d'un auto-mostrejador a la zona A2, al Cap de la Ribereta (Contraix).



Figura 12. Mostatge del sistema auto-mostrejador a la zona A2, al Cap de la Ribereta (Contraix).

Per al tercer estudi, des de juliol fins a octubre del 2019, es van seleccionar dues subconques d'àrees similars (figura 4), una amb presència de sòl (CA), i altra sense sòl, amb dominància de la roca nua (CB). Es van fer servir tres automostrejadors diferents; dos situats a la subconca CA i un a la subconca CB (figura 13). Tant un dels automostrejadors situats a CA com el situat en CB comptaven amb un processador, pluviòmetre i sensor de nivell diferents. Aquests dos automostrejadors, encarregats de captar l'aigua del riu, varen recollir un total de 27 mostres diferents en cada un d'ells. Aquests automostrejadors seguien el mateix esquema que en el cas del segon estudi, activant-se quan detectaven una precipitació major a 2 mm en mitja hora, agafant una mostra en el moment de l'activació, sis més cada dues hores i 5 més cada 4 hores. El tercer automostrejador empleat en aquest tercer estudi, situat a CA junt amb el altre mostrejador a una altitud de 2191 metres, s'encarregava d'agafar l'aigua de la pluja, el qual canviava de bossa una sola vegada tots els dies a mitjanit, recollint l'aigua de precipitació acumulada durant el dia mitjançant un embut de polietilè de 25 cm de

diàmetre que feia de superfície de captació, connectat directament al dispensador cap a la bossa de mostra. Si la capacitat de la bossa (equivalent a 20 mm de precipitació) era superada durant el dia, l'automostrejador aquí no s'esperava a la mitjanit, sinó que canviava de bossa automàticament a fi de poder capturar tot l'episodi complet en més d'una bossa. Aquest automostrejador va recollir un total de 14 mostres diferents.



Figura 13. Automostrejador situat a la part alta de la conca (a 2442 metres d'altitud) a una zona on l'aigua transcorria per la roca nua, amb escassa presència de sòl.

2.4 TRACTAMENT DE DADES

2.4.1 Càlcul de la descàrrega

La descàrrega del riu (Q , $L \text{ sec}^{-1}$) és va calcular a partir de les dades registrades del nivell del riu. La descàrrega és va calibrar prèviament mesurant la velocitat mitjana de l'aigua amb un mediador de corrent (GlobalWater) i multiplicant-la per l'àrea de la secció del riu a diferents nivells d'aigua.

Cal esmentar que en la zona A2 del segon estudi no va ser possible calibrar el nivell enfront de la descàrrega, degut a que el canal del riu era massa irregular per a obtenir mesuraments acceptables de la velocitat mitjana de l'aigua. En el seu lloc, és va estimar la descàrrega assumint que 1) la relació entre el nivell de l'aigua i la descàrrega pot ser descrita per una funció polinòmica de grau 2; i 2) durant el període lliure de neu sense influència del desglaç, la descàrrega acumulada durant un període de diversos mesos és

igual a la precipitació en la conca. Aquestes hipòtesis són coherents amb les nostres observacions en altres rius de la zona. Així doncs, el procediment va consistir a calcular primer els coeficients (a , b) de la funció polinòmica:

$$a \text{ nivell}_{\max} + b \text{ nivell}_{\max}^2 = 1$$

On nivell_{\max} és el nivell d'aigua màxim registrat durant el període d'estudi. Una vegada resolta aquesta funció, es va calcular la descàrrega normalitzada (Q_N) al llarg del temps, utilitzant el nivell d'aigua registrat, és a dir, la descàrrega pren valors entre 0 (quan no hi ha aigua) i 1 (quan el nivell és el més alt). L'àrea integrada sota aquesta corba ($\int Q_N$) és la descàrrega normalitzada acumulada. Per a convertir-la en descàrrega real segons la hipòtesi 2, calculem un factor (f) com segueix:

$$f = (ppt_T \times A_C) / \int Q_N$$

on ppt_T és la precipitació total durant el període d'estudi (en mm), i A_C és l'àrea de captació (en m^2). El producte $Q_N \times f$ dona la descàrrega real en $L T^{-1}$, on T és el temps entre mesuraments de nivell. Aquest temps va ser de 10 minuts en el nostre cas, per la qual cosa és va dividir per 600 per a convertir Q en unitats estàndard de $L sec^{-1}$. Els valors dels paràmetres utilitzats ací van ser: $\text{nivell}_{\max} = 52,5$ cm; $a = -0,001695$; $b = 0,000331$; $ppt = 227$ mm (del 23/07/18 al 22/10/18); $A_C = 615362$ m^2 ; $f = 23167$.

Per a fer comparables els mesuraments de la descàrrega en A1 i A2, transformem les unitats de $L sec^{-1}$ en $mm h^{-1}$, dividint per l'àrea de captació respectiva i multiplicant per 3600.

2.4.2 EMMA

Per assolir els objectius plantejats al primer estudi, l'eina escollida fou la metodologia EMMA (Christophersen et al., 1990; Christophersen & Hooper, 1992). EMMA és una metodologia utilitzada per a identificar i quantificar les contribucions de diversos compartiments hidrològics al flux superficial, basada en el concepte de que l'aigua del riu pot definir-se com una mescla de diferents aigües, els anomenats *end-members* (EM). Per a quantificar la contribució de cada EM al flux superficial, el mètode es basa

en l'ús de soluts conservatius que poden servir com a traçadors per a cada EM. Per a aplicar aquesta metodologia, és necessari conèixer el número de EM i els seus soluts

traçadors, és per això que cal tindre dades de tots aquells possibles compartiments hidrològics contribuïdors a l'escorrentia superficial.

Per poder completar aquesta informació, necessària per dur a terme l'aplicació de l'EMMA, es van determinar les composicions químiques (tal com s'exposa en pàgines prèvies) característiques de les aigües atmosfèriques (aigua de pluja i mantell de neu), de les aigües lacustres (emmagatzematge superficial) i de les aigües subterrànies (capa freàtica, aqüífers, talussos i brolladors). Aquests valors característics no es van mesurar en tots els casos durant el mateix any, més concretament, i tal com s'ha esmentat, per al riu i el mantell de neu es van utilitzar dades mesurades durant l'any 2010. L'objectiu no era obtenir els valors d'un moment concret, sinó obtenir valors representatius; per tant, són estimacions de valors típics per a la modelització de la barreja, més que entrades per a una reconstrucció pas a pas de la química del corrent.

L'aigua de pluja i l'aigua del mantell de neu, es van mostrejar quinzenalment i mensualment, respectivament, del març al novembre del 2010 (durant els períodes de desglaç i sense neu). L'aigua de la capa freàtica es va mostrejar mensualment des de l'agost del 2017 fins al juny del 2018. L'aigua de l'aqüífer procedent de pous profunds es va mostrejar mensualment de setembre a novembre del 2018. L'aigua del talús es va mostrejar el juliol del 2013. El llac va ser mostrejat durant el període sense gel de juliol a novembre del 2013. Les fonts o brolladors es van mostrejar entre juliol i desembre del 2017.

Per altra banda, prèviament a l'aplicació de l'EMMA, hem aplicat un conjunt d'eines de diagnòstic (R. P. Hooper, 2003) per a determinar el número de EM implicats en el model i els seus soluts traçadors. En primer lloc, es realitza una Anàlisi de Components Principals (PCA, amb les seues sigles en anglès) sobre el resultat estandarditzat de l'anàlisi de soluts en l'aigua del riu. El PCA s'utilitza per a identificar un reduït nombre de components principals (PC), que expliquen substancialment la variabilitat química, en un espai de mescla amb menys dimensions que el definit per les variables originals. La variància explicada al PCA ha de ser molt significativa (>80% de la variància total) (Christophersen & Hooper, 1992). A efectes pràctics, el número de PC ha de ser igual o inferior a 3, és a dir, l'espai definit pel subconjunt de PC té 3 dimensions com a màxim.

En la terminologia matricial, el PCA consisteix a trobar una matriu ortogonal V que contingui les PC com a files, tal que:

$$U = X^* \times V^T$$

on X^* és la matriu original estandaritzada de concentracions amb dimensió $n \times s$ (n = nombre de mostres, s = nombre de soluts), V^T és la matriu transposada de PC amb dimensió $s \times m$ (s = nombre de soluts, m = número de PC), i U és la matriu de concentracions projectades en l'espai definit pels PC amb dimensió $n \times m$.

Les concentracions dels soluts (x) es van estandaritzar utilitzant la mitjana (m) i la desviació estàndard (sd) com segueix:

$$x^* = (x - m) / sd$$

On x és la concentració estandaritzada.

En principi, el PCA extrau tants PC com soluts (és a dir, $m = s$), però la major part de la variància en X^* és capturada pels primers PC; donat això, només aquests pocs PC són retinguts en l'anàlisi (per tant $m \ll s$), per la qual cosa l' U resultant és un subespai que té una dimensió molt més reduïda que X^* .

Només els soluts conservadors han de ser utilitzats en l'EMMA com a traçadors adequats de la mescla. Per a comprovar el caràcter conservador, es realitza una prova sobre els residus (E), que es defineixen com la diferència entre la concentració de soluts desestandaritzada (X^\wedge) per a cada mostra, tal com es deriva de la seva projecció en el subespai U , i les concentracions originals (X):

$$E = X^\wedge - X$$

Les concentracions desestandaritzades (X^\wedge) es calculen a partir de la seva projecció en U , calculant primer les concentracions estandaritzades (X^*) amb l'equació:

$$X^* = U \times (V \times V^T)^{-1} \times V$$

I després desestandaritzant:

$$X^\wedge = (X^* \times sd) + m$$

Per a les proves, els residus es tracen enfront de les concentracions originals. La falta de correlació lineal ($R^2 \leq 0,1$) entre els residus i les concentracions observades dels soluts, indica un patró aleatori en els residus. Una major correlació suggereix una deficiència en el model de mescla que podria sorgir de la violació de qualsevol dels supòsits del model de mescla, en particular, tenir un comportament no conservatiu. Els soluts que es

mostren com a no conservatius, han de ser eliminats de l'anàlisi, i el PCA s'executa de nou amb els restants.

Al final d'aquest procés iteratiu, només és conserven els PC que expliquen individualment una proporció de la variància total major que del valor obtingut en dividir pel nombre de components totals del PCA. El número d'EM necessaris és llavors igual al número de PC retinguts més un.

El següent pas és construir els diagrames de mescla. Els EM potencials es representen, juntament amb totes les mostres del riu, en un gràfic que representa el subespai U . Perquè siguin realment possibles EM, els candidats han de ser un dels vèrtexs d'un embolcall que inclogui totes les mostres de flux.

Una vegada identificats els EM, es pot calcular la contribució de cada EM al flux del riu en cada moment (és a dir, per a cada mostra). Per a això, s'utilitza un sistema d'equacions. El nombre d'equacions dependrà del nombre d'incògnites, és a dir, del nombre d'EM. Per a cada mostra de flux j , cal resoldre un conjunt de i equacions ($i =$ número de PC):

$$C_{i,j} = fEM_{k,j} \times EM_{k,i} + fEM_{k+1,j+1} \times EM_{k+1,i+1} \dots$$

On $C_{i,j}$ = puntuació o *score* al PCA del solut i per a la mostra de flux j , $fEM_{k,j}$ = fracció d'EM k en la mostra de flux j , $EM_{k,i}$ = puntuació o *score* al PCA del solut i per a l'EM k , $i = 1$ al número de PC (m), $j = 1$ al nombre de mostres (n), i $k = 1$ al número d'EM ($m+1$). $fEM_{k,j}$ són les incògnites. La seva suma ha de ser 1, que és l'última equació necessària per a completar el sistema:

$$1 = fEM_{k,j} + fEM_{k+1,j} \dots$$

En terminologia matricial, este sistema pot expressar-se com:

$$U^{T'} = E \times F$$

On $U^{T'}$ és la matriu U transposada amb una fila afegida de 1's (i per tant de dimensió $(m+1) \times n$), E és la matriu amb les puntuacions o *scores* al PCA de cada EM com a columnes més una fila plena de 1's (dimensió $(m+1) \times (m+1)$), i F és la matriu d'incògnites $((m+1) \times n)$. Això es pot resoldre (amb fraccions convertides en percentatges) calculant:

$$F = E^{-1} \times U^{T'} \times 100$$

Aquests valors relatius es converteixen en valors absoluts (descàrrega en $L s^{-1}$) utilitzant els valors de descàrrega total.

2.4.3 Resposta hidrològica

Al segon estudi s'ha estudiat la resposta hidrològica del riu. Després d'un esdeveniment de precipitació, l'aigua es dirigeix, per una banda, al corrent a través de la intercepció del canal i el flux pel subsòl, i per altra banda, s'infiltra en el terreny, movent-se baix terra a velocitats variables i recarregant ocasionalment els aquífers profunds. L'escorrentia causada per aquesta precipitació està formada, doncs, pel flux superficial i una fracció de l'interflux ràpid (escorrentia directa) més l'aigua "més antiga" que flueix des dels compartiments hidrològics subterranis (flux basal). Atès que l'escorrentia directa i el flux basal tenen signatures químiques diferents, és interessant analitzar la resposta hidrològica (en termes d'escorrentia directa/flux basal) d'una conca i la seua variabilitat, i compararla amb la resposta hidroquímica. Una manera d'estimar l'escorrentia directa i el flux basal és calcular el flux ràpid (Q_f) i el flux retardat (D_f) respectivament a partir de l'hidrograma com a aproximacions adequades (Hewlett et al., 1967; K. McGuire et al., 2010a).

Per a separar Q_f de D_f , utilitzem el mètode proporcionat per (Hewlett et al., 1967). Aquest mètode consisteix a projectar una línia des de l'inici de la corba ascendent de l'hidrograma de cadascun dels episodis, fins que intercepti el costat descendent, amb un pendent constant de $0,55 L s^{-1} km^{-2} h^{-1}$. La part del hidrograma que queda per sobre de la línia projectada correspon a Q_f , mentre que la part que queda per sota correspon a D_f .

Un mètode per a conèixer la resposta hidrològica (fracció Q_f en un esdeveniment pluvial) és el càlcul de l'índex R_p (K. McGuire et al., 2010a). En aquest índex s'utilitza el valor Q_f , calculat anteriorment, i és divideix per la precipitació total registrada (Ppt_{acum}):

$$R_p = Q_f / Ppt_{acum}$$

Aquesta relació és un factor de resposta de la conca que representa la fracció de precipitació que dona lloc a Q_f .

2.4.4 Histèresi

Al segon estudi també, per poder assolir els objectius plantejats, es va aplicar la metodologia d'histèresi (Evans & Davies, 1998). Per a analitzar la histèresi primerament

s'utilitzen gràfics de dispersió Q-C que mostren la trajectòria dels soluts d'interès durant cada episodi. Examinem tres característiques d'aquests gràfics: l'existència o no d'un bucle d'histèresi, el sentit de rotació (en sentit horari i antihorari) i la tendència (positiva/negativa). Aquestes característiques poden ser interpretades en termes del nombre de components (o membres finals) que formen el flux del corrent, el seu temps d'arribada al corrent, i la concentració de solut de cada component (Butturtini et al., 2006). Els gràfics que no mostren cap bucle d'histèresi indiquen que només hi ha dos components de mescla (és a dir, un flux retardat més un flux ràpid d'un sol component) o més de dos components, és a dir, un flux retardat més un flux ràpid de diversos components, els membres dels quals arriben al riu de manera sincrònica o tenen la mateixa concentració (G. P. Williams, 1989). Els gràfics que mostren histèresi (forma de bucle) indiquen que hi ha més de dos components de mescla, que arriben al corrent amb diferents temps i concentracions. Un bucle en sentit horari indica que els primers components del flux ràpid que arriben al corrent estan més concentrats o més diluïts que els components que arriben més tard, i el contrari per als bucles en sentit antihorari (Paustian & Beschta, 1979). Per altra banda, una tendència positiva indica que els components del flux ràpid estan més concentrats que el flux retardat, i el contrari per a una tendència negativa. L'absència de tendència indica un flux ràpid amb la mateixa concentració que el flux retardat (cas d'absència de bucle).

En la literatura abans citada (G. P. Williams, 1989) s'han descrit formes més complexes (còncaves, convexes, en forma de vuit, compostes de línia més bucle). No obstant això, no hem trobat cap d'elles en el nostre estudi, per la qual cosa la seva interpretació no es considera ací.

2.4.5 Càlcul de balanços de masses

Al tercer estudi es van realitzar uns balanços de masses dels diversos soluts analitzats (DIC, DOC, DR_{Si}, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, NO₂⁻, TDP), amb l'objectiu de conèixer la influència que hi té en ells la cobertura de sòl. Per calcular els balanços, primerament es calcula la mitjana ponderada de les concentracions dels soluts a les mostres recollides en cada microconca i a les mostres de la pluja. A les mostres de les microconques s'utilitza com a factor de ponderació els valors de descàrrega mesurats en la pressa de les mostres en mm. Per a la mitjana ponderada en les mostres de precipitació, el factor de ponderació utilitzat fou la pluja total del dia de la pressa de mostra del riu en

mm Una vegada calculada la mitjana ponderada de cada solut, per a les dades de CA, CB i de la precipitació, es fa servir la següent equació per als càlculs dels balanços:

$$Bcxi = Ccxi - Cppti$$

On $Bcxi$ és el valor del balanç de la conca cx (que pot ser CA o CB) per al solut i , $Ccxi$ és la mitja ponderada de la concentració del solut i a la conca cx , i $Cppti$ és la mitja ponderada de la concentració del solut i a la precipitació.

2.4.6 Reconstruccions químiques

Tenint les concentracions reals dels diversos soluts a l'aigua de la precipitació i del riu, i assumint que el contribuent hidrològic a la conca és la precipitació, es calculen les reconstruccions químiques del corrent com segueix, per identificar i quantificar els diversos processos de caràcter biogeoquímic que ocorren a la conca. La roca dominant a tota la conca de Contraix és el granit monzònic. Per poder realitzar les reconstruccions químiques i les diverses reaccions de meteorització que s'hi deriven, és molt important conèixer primerament la composició mineral de la roca, i quins són els productes minerals finals que es generen. En la fase final, segons les condicions ambientals, sobretot de temperatura i humitat, es produirà una dissolució completa o només parcial del granit, generant com a minerals secundaris, de més dissolució a menys, gibbsita, caolinita, analcita i/o esmectita. Per conèixer quins productes finals s'obtidran fem servir la metodologia proposada per Garrels i Mackenzie (Garrels & Mackenzie, 1967), la qual a partir de la posició que pren la mostra en el espai definit per dos eixos, sent l'eix horitzontal compost pels valors del logaritme en base 10 de la concentració de H_4SiO_4 al riu, i l'eix vertical compost pels valors del logaritme en base 10 de la divisió entre la concentració de H^+ i la concentració de Na^+ al riu, definirà quin és el producte final de la meteorització del granit (figura 14):

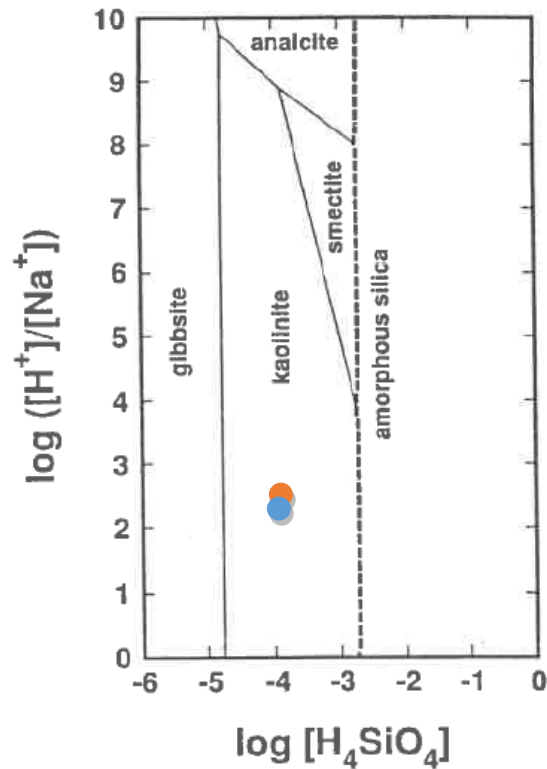


Figura 14. Diagrama amb els possibles productes finals que pren la meteorització del granit a partir de les concentracions de H^+ , Na^+ , H_4SiO_4 . El punt marronenc representa els valors obtinguts a CA, mentre que el punt blau els valors a CB.

En el nostre cas, tant la conca CA com la conca CB va donar com a producte final la caolinita, a partir dels minerals del granit d'albita, anortita i hornblenda.

Després, utilitzant les fórmules que és mostren a la taula 1, vàrem deduir les concentracions dels cations que és generen en el procés de la meteorització. Vàrem assumir que la font principal de Mg^{2+} és la hornblenda i que la font principal de Na^+ és l'albita. Seguint açò, primerament és calcula la meteorització de la hornblenda i de l'albita, basant-se en la diferència de les concentracions de Mg^{2+} i Na^+ entre la composició química del riu i la composició química de la precipitació. Com el K^+ mostra, tant a les mostres de la precipitació com a les mostres de les micro-conques, valors baixos, de vegades propers al error analític, no es té en consideració l'aportació a la conca i assumim que les concentracions de K^+ al riu són semblants que les de les mostres de precipitació. Les concentracions dels altres soluts en els subproductes minerals és calculen segons la estequiometria de les fórmules presentades en la taula 1.

La nitrificació es calcula restant la concentració d'amoni de la pluja a la concentració d'amoni al riu. Per altra banda, la desnitrificació de la conca consumeix el nitrat, que es

calcula restant-li a la concentració de nitrat del riu la concentració de nitrat de la pluja i la nitrificació abans calculada, en valor positiu.

Al sulfat intervenen tant processos biològics com de meteorització. La sulfato-reducció, es calcula restant-li a la concentració de sulfat del riu la concentració de sulfat de la pluja. Altrament, l'aportació de sulfat es calcula restant-li a la concentració de sulfat del riu la concentració de sulfat de la pluja i la sulfato-reducció.

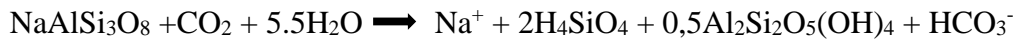
El total de cada solut és la suma de la concentració d'aquest en cada una de les fases de la reconstrucció química. Per a que la reconstrucció sigui vàlida, aquest valor total té que semblar-se al valor en la concentració observada al riu, sent millor la reconstrucció quan més ajustat estigui el valor total respecte a la concentració observada.

Taula 1. Fórmules de meteorització del granit en caolinita.



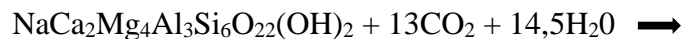
Anortita

Caolinita

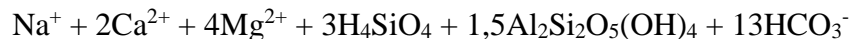


Albita

Caolinita



Hornblenda



Caolinita

2.4.7 Càlculs de fluxos d'exportació i dipòsit atmosfèric de cations + Si, nitrogen i sofre

Per calcular l'exportació total a la conca dels cations més el Si (solutos provinents de la meteorització del granit), primerament se sumen totes les concentracions ponderades d'aquests soluts, tal com s'explica a l'apartat 2.4.5 (càlcul de balanços). Aquesta suma es multiplica pel valor de la descàrrega anual i s'obté l'exportació anual, com es mostra a

(Oliva et al., 2004.) Nosaltres no disposàvem de valors de descàrrega anuals, però estudis com (Avila et al., 2020), asseguren que l'escorrentia total representa el 95% de les precipitacions totals, així que vàrem fer una estimació negligint l'efecte de l'evapotranspiració i assumint que tota precipitació (input a la conca) ix després (output a la conca), multiplicant, doncs, les nostres concentracions per la precipitació total registrada a l'estació meteorològica junt a l'estany de Contraix (figura 4), que disposava d'un registre de pluja anual complet (un valor registrat cada 30 minuts).

Els fluxos de nitrogen i sofre es calculen de forma similar. Per al càlcul del flux de nitrogen, s'agafa la concentració ponderada de totes les formes de nitrogen (nitrat + amoni + nitrit) i es multiplica per la descàrrega, en el nostre cas, tal com s'explica abans, per la precipitació anual registrada a l'estació meteorològica de l'estany de Contraix. El flux de sofre es calcula a partir del sulfat. El dipòsit atmosfèric, per definició, es calcula agafant les concentracions ponderades de totes les formes de nitrogen i sulfat, i es multiplica igual que abans per la precipitació total anual. Els fluxos de nitrogen i sofre s'han calculat tant per als rius que drenen les conques CA, CB com per a la precipitació (dipòsit atmosfèric).

2.4.8 Software utilitzat

El PCA és va realitzar mitjançant el programa *Rstudio*, en la seva versió 1.1.463, utilitzant el comando *prcomp*. Per als càlculs es van utilitzar el paquet *Excel Office* (Microsoft), versió 2016. Els gràfics és van dibuixar amb el programa *Sigmaplot* (Insightful Inc.), versió 14.0. La relació entre el nivell de l'aigua del riu (com aproximació de la descàrrega) i la concentració de soluts és va aconseguir utilitzant el comando *Nonlinear Regression* del mateix programa. Els valors de nivell i concentració és van ajustar a una equació de potència amb 2 paràmetres (a , b):

$$y = a x^b$$

On x és el nivell de la corrent i y és la concentració del solut d'interès. La R^2 ajustada és presenta com a indicador de la bondat de l'ajust, i la significació s'avalua sobre la base dels p -valors de l'estimació dels paràmetres individuals.



CAPÍTOL 3

Compartiments hidrològics implicats en el corrent superficial i les seues contribucions. Modelització de barreja.

Resultats publicats a la revista Hydrological Sciences Journal:

Montagud, D., Sala, M., & Camarero, L. (2021). Applicability of mixing modelling to determine the contributions to surface flow in high mountain catchments.

Hydrological Sciences Journal, 66(16), 2382-2394.

3.1 INTRODUCCIÓ

En aquest estudi pretenem provar les eines de diagnòstic de Hooper (R. P. Hooper, 2003) per dur a terme un anàlisi de mescles EMMA en una conca d'alta muntanya (>2000 metres sobre el nivell del mar), fonamentalment dominada per l'escorrentia provocada per la fusió de la neu (García-Ruiz et al., 2010). Els objectius clau d'aquest estudi, tal com ja s'ha esmentat a la introducció general, són: (1) determinar la viabilitat d'aplicar un model de mescla hidrològic en conques d'alta muntanya, basant-se en l'EMMA (R. P. Hooper, 2003; F. Liu et al., 2004; M. W. Williams et al., 2006b), i quantificar les contribucions de cada compartiment al flux superficial; (2) determinar la química de les aigües de cada compartiment implicat en la generació de flux superficial durant els períodes de desglaç i sense neu; i (3) determinar les variacions en les concentracions dels soluts i les seves relacions amb les fluctuacions de la descàrrega al llarg del temps. En fer-ho, pretenem ampliar els coneixements existents sobre el comportament hidrològic de les conques d'alta muntanya aplicant models de mescles. Per a la caracterització dels compartiments hidrològics subterranis, hem fet servir un mostreig directe mitjançant pous profunds, que s'ha fet poques vegades en estudis realitzats en conques alpines. Segons el nostre coneixement, es tracta d'una primera aplicació del mètode a les conques alpines de la regió pirinenca.

3.2 RESULTATS

3.2.1 Característiques químiques de cada EM potencial

Els diferents tipus d'aigües presenten característiques químiques particulars. L'aigua de neu va ser l'aigua més diluïda en comparació amb la resta d'aigües analitzades. A més, ha resultat ser l'aigua amb un pH més baix. L'aigua de pluja també ha resultat ser una aigua bastant diluïda. Una característica destacada de la pluja va ser el seu alt contingut en NH_4^+ . A part d'això, ha mostrat concentracions de soluts una mica més altes que la neu, però sense assolir els nivells dels altres tipus d'aigua. En ambdós tipus d'aigua atmosfèrica, el DRSi ha resultat ser indetectable. L'aigua del talús també ha mostrat ser

una aigua molt diluïda, semblant a l'aigua de la neu però amb una concentració lleugerament més alta dels cations principals (Ca^+ , Na^+ i Mg^+ sobretot) i DRSi. L'aigua del llac també ha presentat concentracions baixes en tots els soluts en general, però s'ha observat una concentració més alta de NO_2^- i DRSi respecte a les aigües atmosfèriques.

És notable la similitud entre l'aigua del riu i les aigües dels brolladors alts. L'única diferència notable va ser la major quantitat de DIC a l'aigua dels brolladors. Tots dos, tant el riu com les aigües dels brolladors alts, mostren unes quantitats intermèdies en cations i DRSi respecte als altres tipus d'aigües.

L'aigua del brollador baix ha resultat ser clarament diferent de les aigües dels brolladors alts. Aquest brollador ha presentat, en termes generals, una concentració de soluts més alta que les trobades als brolladors alts, remarcant les concentracions relativament altes de DIC i DOC. Només el solut NO_3^- ha sigut més alt als brolladors alts que a l'aigua recollida en el brollador baix.

L'aigua del sòl ha mostrat una alta concentració de cations bàsics i DIC, i baixa concentració de NO_3^- . Els aqüífers presentaven aigües molt concentrades en cations bàsics, DRSi i DIC. En comparació amb l'aigua del sòl, a l'aqüífer el DOC era més baix i el NO_3^- més alt.

Totes aquestes apreciacions s'observen més gràficament en la següent figura (figura 15):

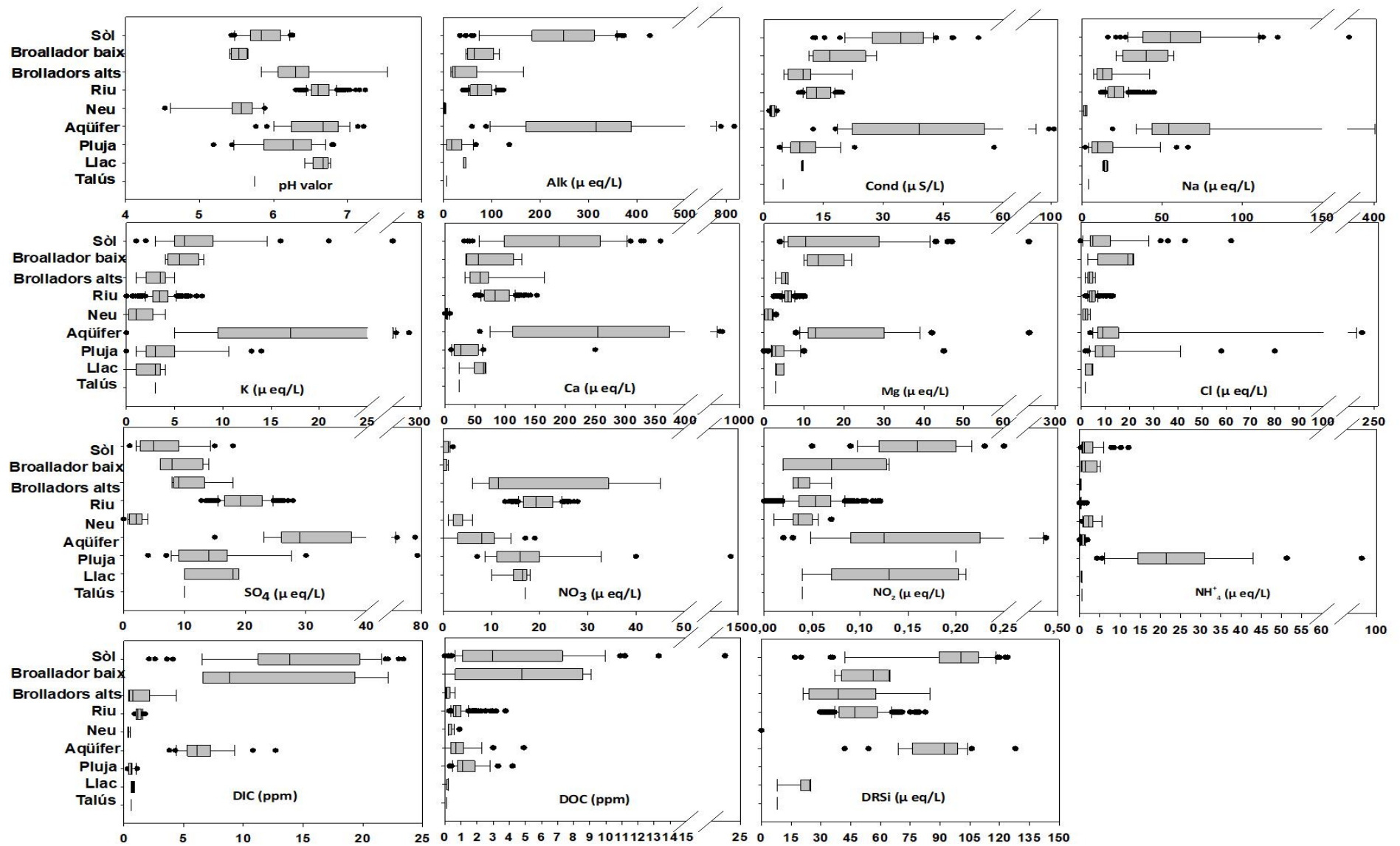


Figura 15. Concentracions de cadascun dels soluts en els diferents tipus d'aigua mostrejada.

3.2.2 Química de l'aigua del riu

Els nivells més alts de cabal es van registrar durant el desglaç, des d'abril fins a mitjans de juny, tot i que també s'han produït increments significatius del cabal després del desglaç, associats a pluges intenses, especialment les registrades durant el mes de juliol. Ho puguem observar en la següent figura (figura 16):

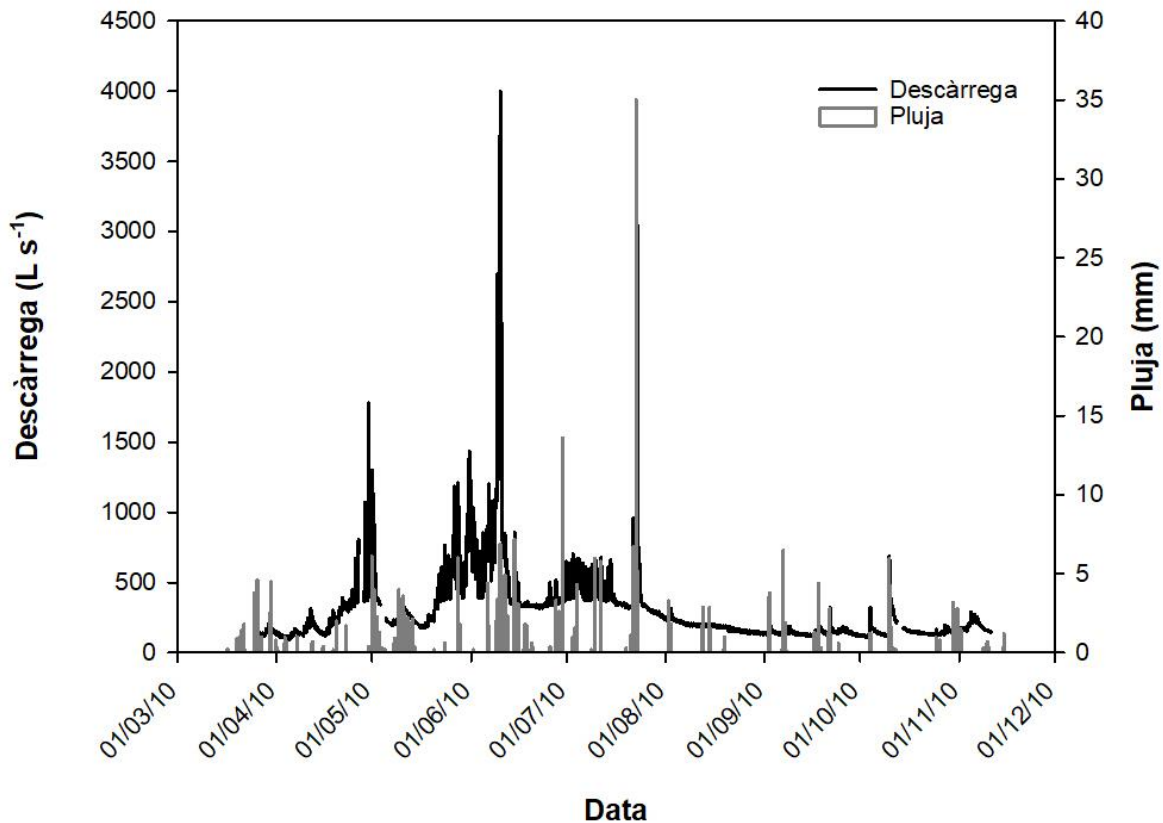


Figura 16. Descàrrega i precipitació a la conca de Contraix durant el període d'estudi

En comparar la concentració de cada solut amb el cabal, es va observar un efecte de dilució general quan el cabal del riu arribava als valors més alts. Els gràfics de concentració i descàrrega van mostrar un ajust exponencial negatiu per a la majoria de soluts, amb una mitjana de R^2 de 0,75, i oscil·lant entre 0,88 (conductivitat) i 0,55 (Mg^{2+}). Només DOC, K^+ i NH_4^+ van mostrar una feble correlació, amb valors R^2 de 0,27, 0,21 i 0,39 respectivament. Queda exposat en la següent figura (figura 17):

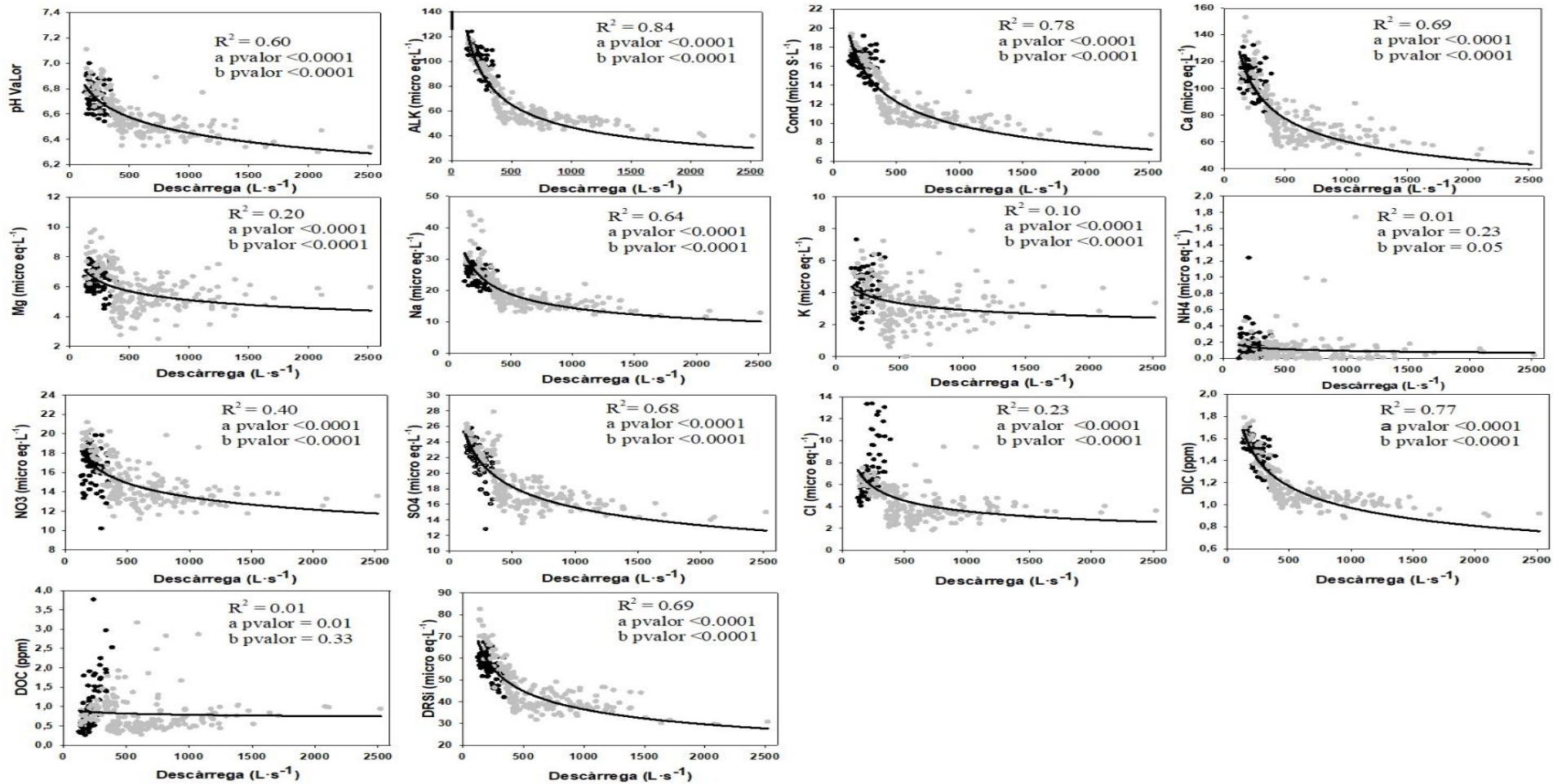


Figura 17. Descàrrega versus les concentracions de soluts. Es mostra la corba exponencial ajustada i els valors de correlació corresponents. Les mostres del desglaç (del 26 de març a l'1 d'agost) és mostrat en color gris.

3.2.3. EMMA

3.3.3.1 Anàlisi de components principals (PCA)

Tal com diu la metodologia, els soluts que mostraven una correlació entre el residu i la concentració amb $R^2 \geq 0,1$ es van eliminar de l'anàlisi. Després de la selecció, només es van utilitzar quatre soluts (Na^+ , Ca^+ , DOC i DR*Si*) al PCA. Es van requerir dos components principals (PC1 i PC2, per les seues sigles en anglès) per explicar el 95% de la variància total (taula 2), una fracció suficient per als nostres propòsits (Christophersen & Hooper, 1992). D'aquesta manera, es van requerir almenys tres EM per modelar la química del flux superficial. El PC1 es va correlacionar positivament amb els soluts derivats de la meteorització de les roques (Ca^{2+} , Na^+ i DR*Si*) i el PC2 es va correlacionar, però negativament, amb el DOC.

Taula 2. Variància acumulada i valors dels soluts a cada PC del PCA.

	PC1	PC2
Ca^{2+}	0.5755	-0.0101
Na^+	0.5723	0.1042
DR <i>Si</i>	0.5549	0.2224
DOC	0.1828	-0.9693
Variància acumulada	71 %	95 %

3.3.3.2 Diagrames de mescla

Els diagrames de mescla es van construir en l'espai definit pels dos primers components principals (PC1 i PC2). Les mostres del riu, tal i com ja s'ha esmentat al capítol de metodologia, han d'estar dins de l'embolcall 2-D definit per almenys tres EM, per tal de que siguin el resultat d'una barreja d'aquests. Els EM potencials que hem considerat són l'aquífer (AQF), la neu (NEU), el llac (LLC), la pluja (PJA), el sòl (SÒL), el talús (TLU), els brolladors alts (BRD A) i el brollador baix (BRD B). El diagrama és representa en la següent figura (figura 18):

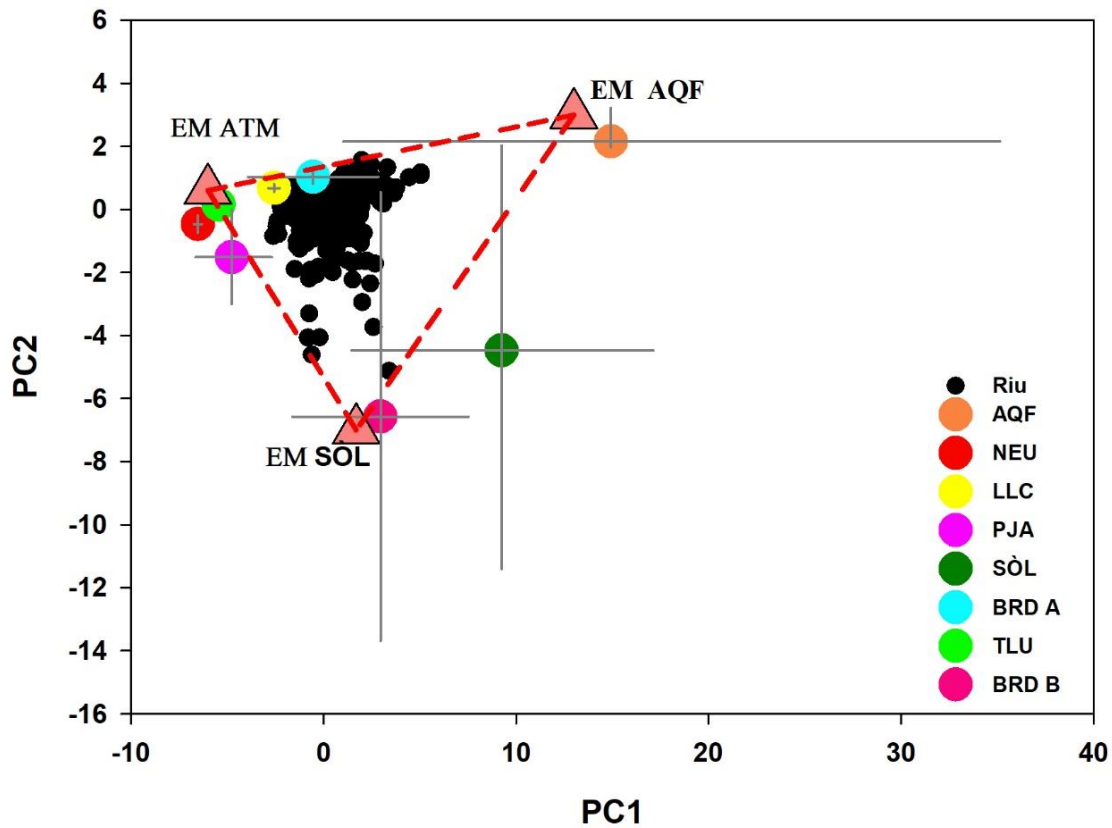


Figura 18. Projecció a l'espai 2D que presenta totes les mostres del riu, juntament amb els valors mitjans dels a priori considerats EM potencials. Les barres d'error són les desviacions estàndard de cada EM. Els triangles representen les posicions de la proposta dels EMs finals.

NEU i PJA són molt semblants. Tots dos es troben al costat esquerre o negatiu del PC1, i al voltant del valor zero de l'eix definit pel PC2. Són EMs caracteritzats per una concentració molt baixa de soluts, especialment els procedents de la meteorització.

BRD A ha mostrat un valor lleugerament positiu (però proper a zero) als eixos PC1 i PC2. Es caracteritza per una concentració quantitativament intermèdia de soluts, excepte el DOC, que presentava un valor pràcticament nul. En canvi, BRD B es troba al costat lleugerament positiu de l'eix PC1, però destaca els seus valors negatius a l'eix PC2. Això indica valors de Na^+ , Ca^{2+} i DRSi moderadament alts i quantitats elevades de DOC.

AQF se situa a la cantonada superior dreta de l'espai (valors més alts de PC1 i PC2). Es caracteritza per mostrar els valors més alts en Na^+ , Ca^{2+} i DRSi. El SÒL se situa a una

posició intermèdia entre BRD B i AQF, amb valors positius a PC1 i valors negatius a PC2. Això es deu al fet que té una gran quantitat de Na^+ , Ca^{2+} , DRSi (encara que no arriba a les d'AQF) i grans quantitats de DOC, de manera similar a BDR B.

LLC i TLU són químicament similars. Tots dos es troben l'un al costat de l'altre, a la zona lleugerament positiva dels eixos PC1 i PC2. Es caracteritzen per ser aigües molt diluïdes, amb baixa concentració de tots els soluts (tot i que LLC té concentracions una mica més altes). TLU és l'EM més semblant a PJA.

3.2.3.3 Identificació dels EM finals

Vam inferir tres EM finals per explicar la variabilitat química del corrent: l'aigua atmosfèrica (ATM), l'aigua de l'aquífer (AQF) i l'aigua del sòl (SÒL) (figura 19). Els hem situat al gràfic com a vèrtexs d'un triangle que tanca totes les mostres del corrent, utilitzant els potencials EM mesurats com a guia per saber on s'han de representar. De manera que, els EM finals estan situats el més a prop possible de la mitjana mesurada d'algun EM potencial, i sempre dins de l'interval d'incertesa d'una desviació estàndard (representada a la figura 19 com a barres d'error). ATM inclou tant PJA com NEU, i es s'ha representat a la part negativa de l'eix PC1 ($\text{PC1} < 0$) i al voltant del valor zero del PC2 ($\text{PC2} \approx 0$); AQF es troba a la cantonada superior dreta ($\text{PC1} > 0$, $\text{PC2} \approx 0$), i l'hem interpretat com l'aigua subterrània profunda; i el SÒL, situant a la cantonada més baixa ($\text{PC1} \approx 0$ i $\text{PC2} < 0$), i que inclou tant el EM potencial del SÒL com el BDR B, que representen les aigües subterrànies poc profundes (aigua del sòl).

Les característiques principals dels tres EM finals es mostren a la taula 3: ATM és el tipus d'aigua més diluïda; AQF presenta la major concentració de cations bàsics derivats de la meteorització; i SÒL conté concentracions elevades de tots els soluts, destacant que són les aigües amb més concentració de DOC.

Taula 3. Valor mitjà dels soluts de cada EM final.

Solut/Aigua	ATM	AQF	SÒL
Na^+	0	68	22
Ca^+	6	253	108
DOC	0	1	5
DRSi	14	132	42

3.2.3.4 Model de mescla. Contribució de cada EM al corrent superficial.

L'ATM va ser el principal contribuent al flux superficial durant tota la sèrie temporal estudiada. La seva contribució, en forma percentual respecte al total, va ser de mitjana del 55%. La contribució més alta es va trobar durant el desglaç, quan va hi hauré pics de fins al 70%. Els valors més baixos es van produir a principis de setembre, quan va baixar al voltant del 5%.

La contribució de l'AQF al flux superficial va ser de mitjana del 25%. La seva aportació va ser força estable en el temps, tot i que va presentar els valors més baixos (5%) durant els mesos de juny i juliol, i els més elevats (45%) a finals d'abril i principis de setembre.

La contribució del SÒL al cabal del riu va ser de mitjana del 20%. Aquesta aportació va ser més aviat episòdica. Els valors més baixos es van assolir durant el mes de novembre, quan el percentatge mitjà va baixar al voltant del 4%. Durant la resta de mesos va ser uniforme, llevat d'alguns episodis coincidents amb esdeveniments de pluja. La majoria es van produir a finals de juliol i principis de setembre, però també es van observar un parell d'episodis de pluges intenses al maig i al juny. Durant aquests episodis, la contribució de SÒL va arribar a ser del 70%.

Més gràficament a la figura 19:

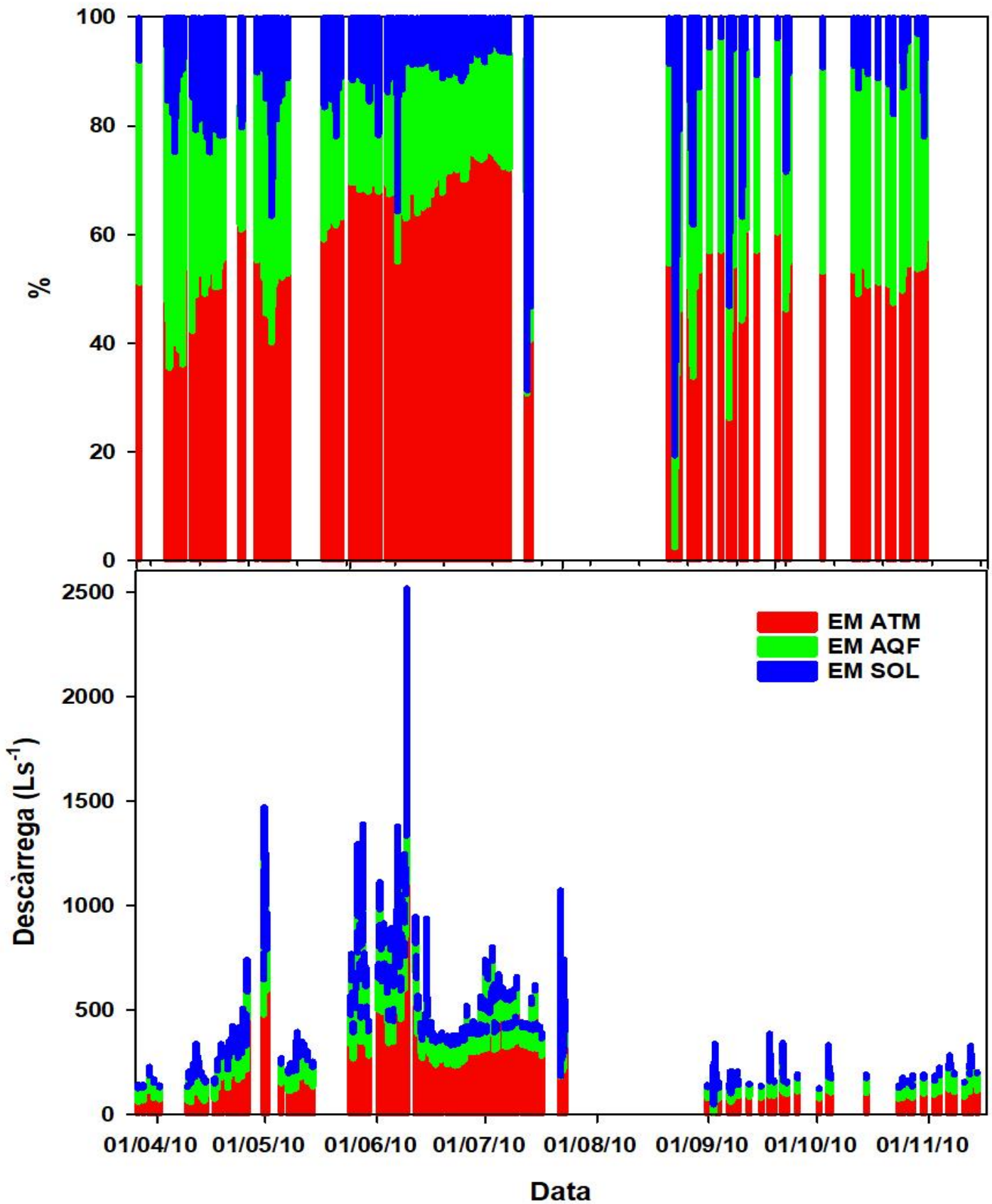


Figura 19. Contribucions percentuals (tauler superior) i absolutes (tauler inferior) de cada EM final al corrent superficial al llarg del temps.

3.3 DISCUSSIÓ

Les aigües de precipitació són molt diluïdes, i es diferencien principalment de la resta d'aigües per la seva concentració relativament alta de NH_4^+ . Aquesta diferència suggereix que la concentració de NH_4^+ a les aigües d'escorrentia disminueix a causa d'un procés de nitrificació a la captació (Changsheng Li et al., 1992). Això hauria de provocar un augment del NO_3^- a les aigües d'escorrentia. No obstant això, aquest augment no es va registrar, fet que fa pensar que també hi va haver un consum de NO_3^- en superfície per desnitrificació i assimilació en la matèria vegetal (Bernal et al., 2006). Es pot concloure, doncs, un acoblament d'aquests dos tipus de processos en l'espai i temps a la conca estudiada (Vila-Costa et al., 2014). Com a resultat, les distintes formes en què es presenta el nitrogen no són conservadores, i per tant no es poden utilitzar com a traçadors en un model de mescla.

El DOC s'ha observat en alta concentració a l'aigua del sòl i al brollador baix. Aquest fet es deu a que el brollador baix es troba en una zona amb una important cobertura de sòl. L'aigua del brollador probablement rep els lixiviats del sòl, amb quantitats destacades de DOC. El DIC també ha resultat ser alt. La seua concentració és molt superior al valor esperat si s'observa la seua alcalinitat, indicant la presència de CO_2 , molt probablement a causa de la respiració aeròbica dels microorganismes presents al sòl. Els cations bàsics també van aparèixer en concentracions elevades, tant a l'aigua del sòl com a l'aigua de l'aqüífer, d'acord amb els estudis de Katz (Katz, 1989). L'augment de cations bàsics en aquestes d'aigües indica un temps de retenció relativament llarg al subsòl. Aquí es produeix la meteorització mineral, molt possiblement millorada per l'alta disponibilitat d'acidesa lliure a causa del CO_2 . Malgrat l'alta concentració, el DIC no és un bon traçador de l'aigua del sòl, ja que no és conservador; l'aigua del sòl està sobresaturada i quan arriba a la superfície és des-gasifica la major part del CO_2 . Tot i que el DOC es pot consumir biològicament, principalment com a font de carboni en la respiració heteròtropa, la gran quantitat present a l'aigua del sòl provoca que no s'esgoti. A més, les formes de DOC refractàries possiblement estan presents en una proporció elevada. L'alta concentració de DOC és una característica exclusiva del sòl respecte a altres EM. Tot això fa que el DOC sigui un bon traçador d'aigües del sòl per ser utilitzat en el modelatge de mescles. De igual forma, les altes concentracions de Na^+ , Ca^{2+} i

DRSi trobades a les aigües de l'aquífer és una característica exclusiva d'aquest EM respecte als altres.

El nivell del riu (utilitzat aquí com a indicador de la descàrrega), ha mostrat una resposta ràpida i directa a la precipitació. S'esperava que la concentració de cations base disminuïria quan la descàrrega fos elevada, a causa d'un efecte de dilució (Broshears, 1993). Aquest va ser el cas de Na^+ i Ca^{2+} , però no del K^+ i Mg^{2+} . Aquests últims són els cations que es troben en menor concentració (K^+ en particular, sovint s'acosta al nivell mínim de detecció analític). Qualsevol dinàmica significativa d'aquests dos elements probablement està emmascarada o incrustada dins de l'error analític.

NH_4^+ i DOC tampoc van mostrar un efecte de dilució amb el nivell. El NH_4^+ va mostrar concentracions elevades en l'aigua de precipitació, però molt baixes al corrent superficial. De manera que el comportament no diluït es pot explicar, almenys en part, per l'aportació de les precipitacions durant els episodis de tempestes. En el cas del DOC, es va observar un efecte de concentració, i l'explicació més probable és que, durant les tempestes, l'aigua amb un alt contingut de DOC emmagatzemada al sòl es mobilitzarà i es lliurarà al corrent (Boyer et al., 1997; Hornberger et al., 1994) (figura 20)

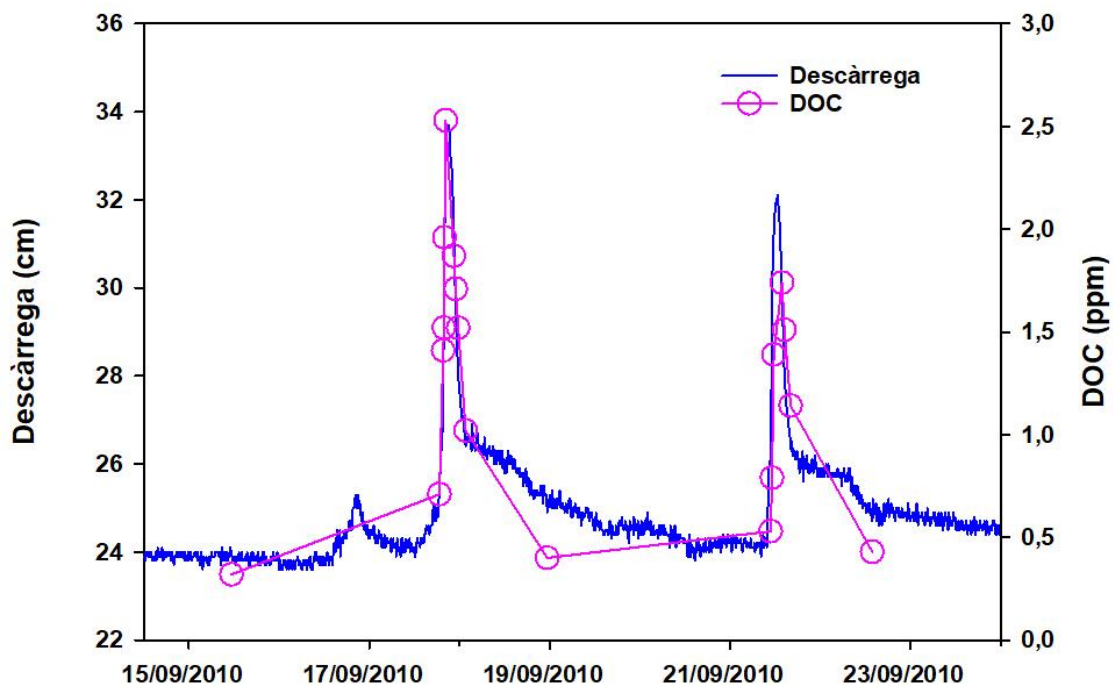


Figura 20. Descàrrega i concentració de DOC en el corrent superficial durant dos episodis de pluja del 14/09/2010 al 24/09/2010.

El DRSi també es trobava en una concentració relativament alta a l'aigua del sòl, però, al contrari del DOC, no va augmentar en el riu durant les inundacions. Aquesta aparent paradoxa es pot explicar pel fet que a l'aqüífer, on hi ha la quantitat més alta en DRSi, es produeix una dilució efectiva de l'aigua durant les inundacions provocades pels episodis de tempesta (Buffam et al., 2001), mentre que a l'aigua del sòl no hi ha aquesta dilució, fet que provoqui que augmenti el DOC (característic de l'aigua del sòl) però no el DRSi (característic de l'aigua de l'aqüífer). El mateix es pot argumentar per al Na^+ i Ca^{2+} (que es troben en major quantitat a l'aigua de l'aqüífer).

EMMA i, en particular, les eines de diagnòstic de Hooper (R. P. Hooper, 2003), han demostrat ser útils per dur a terme el modelatge de mescles a la nostra conca. Mitjançant l'ús de les eines de diagnòstic, es va demostrar que soluts com ara el K^+ , el Mg^{2+} , el Cl^- i el SO_4^{2-} , que a priori es podria esperar que es comportessin de manera conservadora, eren soluts no conservatius que, per tant, no es podrien utilitzar per al model de mescla (Gupta & Naik, 1981). El K^+ , el Mg^{2+} i el Cl^- es veuen probablement afectats pels processos d'intercanvi iònic al sòl, fent-los soluts no conservatius (Hendershot et al. 1993). Això pot ser especialment significatiu i explicar el perquè estaven presents en baixa concentració al riu. Pel que fa al SO_4^{2-} , és probable que la reducció de sulfat en els processos biològics (sulfato-reducció) tingui un paper important. De la mateixa manera, els compostos de N també es veuen afectats per altres reaccions biològiques (nitrificació, desnitrificació, absorció). Aquests processos biològics provoquen canvis en les concentracions dels soluts afectats de manera no conservadora (Postgate 1979).

Un altre punt important va ser la capacitat d'aplicar l'EMMA sense un coneixement explícit a priori dels EMs. En absència d'aquest coneixement, la metodologia aplicada ens va permetre inferir el nombre d'EMs i va ajudar a identificar-los. Aquesta darrera tasca es va veure dificultada per l'alta variabilitat (tal com reflecteixen les barres d'error de la figura 19) que representa els possibles candidats a EMs. Un requisit per a un EM a l'EMMA és que sigui relativament constant al llarg del temps.

L'ús del PCA per construir un espai de mescla amb una dimensió reduïda ens va permetre segregar clarament (és a dir, sense solapament de les seves respectives variacions) els EMs candidats i proposar tres EM finals (ATM, SÒL i AQF) per al model de barreja.

La conca estudiada aquí està dominada hidrològicament per l'aigua del desglaç, i els processos relacionats. Per tant, s'esperava que l'aportació de l'aigua atmosfèrica en el conjunt de l'any fos dominant. No obstant això, els resultats de l'EMMA van indicar que, encara que aquesta contribució sigui important (al voltant del 50%), és quantitativament inferior a l'esperada a priori, sobretot fora del període de fusió de la neu (encara que també dins d'aquest en alguns moments concrets).

En aquest sentit, és destacable com el pes de l'aigua del sòl va augmentar, tant en termes percentuals com en absoluts, durant els episodis de pluja que es van produir durant el desgel tardà i posteriors. Aquest comportament es pot explicar per la desconexió hidrològica del sòl (la zona insaturada dels sòls en particular) durant els períodes secs entre precipitacions (Torres et al., 1998). En aquests períodes, els sòls acumulen soluts (com el DOC) que després es lixivien bruscament després d'un episodi de pluja, per mitjà d'un flux transaccional i lateral a causa del desplaçament provocat per l'entrada d'aigua nova a la conca subterrània (Cowie et al., 2017). Això no es produeix, o és menys evident, durant el desgel primerenc, perquè el flux continu d'aigua evita l'efecte d'acumulació de soluts (Hoorman et al., 2011).

Un altre aspecte destacable és la contribució contínua, i gairebé regular, d'AQF al llarg del temps. Les aigües dels aqüífers d'aquest tipus de conques de muntanya poden ser, per tant, un factor important que contribueix al cabal d'aquests corrents de capçalera (M. W. Williams et al., 2006). Aquesta conclusió també té implicacions intrínseques per al futur, atès que si es compleixen les previsions de canvi climàtic en aquestes zones d'alta muntanya: els períodes de nevada i coberta de neu disminuiran (Rangwala & Miller, 2012), amb canvis també en el moment de la fusió de la neu. Segons els nostres resultats, això pot tenir un impacte profund en la química de l'aigua del riu, ja que l'aigua de fusió de la neu és un factor clau en la recàrrega dels aqüífers.

Les nostres troballes, com per exemple l'observació d'un percentatge alt mantingut (al voltant del 50%) d'aigua subterrània al cabal (AQF més SÒL), que fins i tot va augmentar durant les condicions del flux de tempesta, són coherents amb l'anomenada paradoxa de l'aigua vella (Kirchner, 2003): el flux del riu respon ràpidament a les aportacions de la pluja, però els traçadors passius indiquen que el flux de la tempesta és majoritàriament aigua "vella". Per tant, els pics de descàrrega no es componen principalment d'aigua de pluja, sinó més aviat d'aigua subterrània.

3.4 CONCLUSIONS

S'ha conclòs que el Na^+ , Ca^{2+} , el DR*S*i i el DOC són soluts conservatius i, per tant, traçadors adequats per a un model de mescla.

En el nostre model, s'han identificat tres tipus d'aigua com a membres finals (aigua atmosfèrica, aquífera i del sòl) que expliquen la química del riu, caracteritzades per:

-Aigües atmosfèriques: baixa concentració de tots els soluts inclosos en el model de mescla.

-Aigües aquíferes: alta concentració de tots els soluts excepte DOC.

-Aigües del sòl: Concentració intermèdia de tots els soluts menys DOC, que es va trobar en la concentració més alta respectivament als altres.

La infiltració d'aigua, a través de fissures al sòl i a la roca, a les zones profundes de la conca, en grans quantitats durant l'època de desglaç i durant les tempestes, va provocar un desplaçament de les aigües subterrànies ja presents a la conca, per mitjà del flux transaccional i lateral. Això va provocar una contribució important (al voltant del 50%) de les aigües subterrànies al flux superficial durant tot l'any, amb pics que arribaven a ser > 70% durant la descàrrega en episodis de tempesta.

Els nostres resultats s'afegeixen a l'evidència proporcionada per altres estudis que la hidrologia de les conques d'alta muntanya és més complexa del que suggereix la visió de la "conca de tefló".

Les eines de diagnòstic de Hooper van ser especialment útils per aplicar l'EMMA, amb l'objectiu d'estimar les diferents contribucions al cabal dels rius en les conques d'alta muntanya. Aquest estudi mostra l'aplicabilitat de la modelització de mescles en conques d'alta muntanya, que pot ajudar a entendre millor la dinàmica hidrològica d'aquests tipus de conques, tenint en compte el paper de les aigües subterrànies, per tal d'entendre i predir amb més precisió els canvis (tant en quantitat com en qualitat) en el flux superficial a causa de les descàrregues d'aigua dels diferents compartiments. A més, aquest treball serveix de base per a futurs estudis a la regió dels Pirineus, per tal d'entendre i explicar millor altres conceptes que han irromput en la hidrologia de les conques de capçalera durant l'última dècada, com l'anomenada paradoxa de l'aigua vella



CAPÍTOL 4

Connectivitat espaciotemporal entre els compartiments hidrològics i el corrent superficial.

Montagud, D. & Camarero, L. (en revisió). Seasonal increase in hydrological connectivity causes changing Q-C hysteresis patterns in headwater, high mountain catchments. Inland Waters Journal.

4.1 INTRODUCCIÓ

La connectivitat hidrològica, és a dir, l'intercanvi continu d'aigua (i dels soluts que transporta) entre els diferents compartiments hidrològics dins d'una conca i que dona lloc a una escorrentia superficial mesurable (Q. Zhang et al., 2018), pot no ser igual en diferents moments i zones dintre de la mateixa conca: diferents règims de pluja i diferències topogràfiques i de cobertura del sòl pot influir en l'estat de connectivitat del riu amb els diversos compartiments hidrològics (McGuire et al. 2010; Musolff et al. 2021; Rinderer et al. 2017). Per poder contrastar aquesta variabilitat espaciotemporal, el present estudi es focalitza en conèixer la connectivitat hidrològica, entre el riu i els diversos compartiments hidrològics, mitjançant l'observació dels patrons d'histèresis Q-C (existència o no de bucle, sentit de rotació i tendència) (Evans & Davies, 1998), en dues zones d'una mateixa conca d'alta muntanya, amb condicions topogràfiques, edàfiques i de vegetació contrastades, i sota diferents règims de pluja. Amb aquest fi, s'han analitzat les dades ja disponibles de l'any 2010 de l'eixida de la conca, una zona boscosa, i hem repetit el mostreig l'any 2018 en un segon punt, però de tipologia alpina: amb tundra i prats, a una cota més alta, i sent aquest any més sec que el 2010. A més, en el present estudi també analitzem la resposta hidrològica de la conca, mitjançant el càlcul de l'índex R_p , basat en la diferenciació del cabal ràpid (Q_r) i retardat (D_r) (McGuire et al., 2010), més concretament mitjançant aquesta metodologia intentem conèixer la resposta hidrològica de les dues zones estudiades de la conca quan ocorre un episodi de tempesta, observant la fracció de precipitació que dona lloc a Q_r , és a dir, a l'escorrentia directa.

4.2 RESULTATS

Es va aconseguir registrar sis esdeveniments de tempestes importants a cada estació durant el període de mostreig, les característiques de les quals es mostren a la taula 4:

Taula 4. Característiques generals dels episodis. Data i hora en hores d'inici de l'episodi, durada en hores de la pluja, data i hora de finalització de l'episodi, pluja total, cabal ràpid (Q_f) i valors de l'índex R_p a A1 (a) i A2 (b).

a)

A1	Inici	Duració de la pluja (h)	Final	Pluja total (mm)	Q_f (mm)	R_p (%)
Episodi 1	02/09/10;14:40	7.5	03/09/10;14:40	17	0.384	2.3
Episodi 2	15/09/10;12:10	19.5	18/09/10;01:40	22	0.687	3.1
Episodi 3	18/09/10;23:10	9.5	22/09-10;13:40	12	0.676	5.6
Episodi 4	01/10/10;13:42	12.0	04/10/10;20:42	20	1.006	5.1
Episodi 5	02/11/10;13:29	15.5	08/11/10;01:29	24	1.166	4.8
Episodi 6	10/11/10;19:59	7.1	14/11/10;08:29	11	1.058	9.2

b)

A1	Inici	Duració de la pluja (h)	Final	Pluja total (mm)	Q_f (mm)	R_p (%)
Episodi 1	07/08/18;15:40	3.5	08/08/18;15:40	14	0.045	0.3
Episodi 2	29/08/18;11:10	1.5	29/08/18;23:10	8	0.045	0.6
Episodi 3	03/09/18;20:20	2.5	04/09-18;12:20	14	0.127	0.9
Episodi 4	05/09/18;00:20	1.5	05/09/18;14:40	8	0.049	0.6
Episodi 5	05/09/18;14:50	3.3	05/09/18;10:40	17	0.405	2.4
Episodi 6	14/10/18;16:00	22.3	16/10/18;00:00	77	1.604	2.1

La majoria d'esdeveniments a ambdues estacions es van produir a finals d'estiu i tardor (mitjans d'agost a novembre). A A1, ens vam perdre un episodi important (11-14 d'octubre de 2010) a causa d'una fallada als instruments. L'efecte de la fusió estacional de les neus es va notar sobre la descàrrega fins a principis d'agost, quan es van assolir les condicions de cabal base (figura 21):

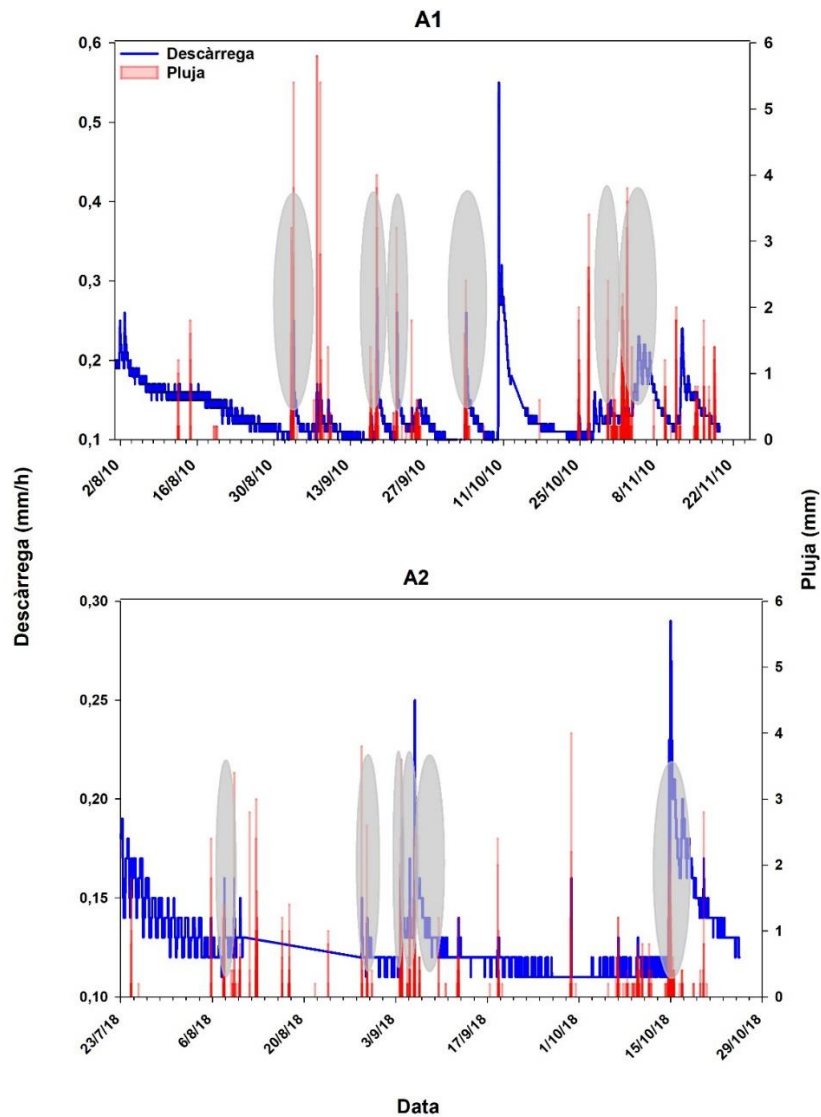


Figura 21. Descàrrega i precipitació durant el període d'estudi.

La quantitat de precipitació va ser un 30% més abundant durant el període d'estudi a A1 (138 mm) que a A2 (106 mm), i la majoria de pluges a A2 es van produir només durant l'últim episodi (77 mm). Deixant aquest episodi a part, tant la durada com la quantitat de precipitació van ser de mitjana més altes a A1 ($11,9 \pm 4,9$ h, 18 ± 5 mm) que a A2 ($2,5 \pm 1$ h, 12 ± 5 mm). En canvi, la intensitat de les pluges va ser menor a A1 ($1,6 \pm 0,4$ mm h⁻¹) que a A2 ($4,8 \pm 0,8$ mm h⁻¹). La resposta de la descàrrega a la pluja va ser lineal en el cas d'A2, però no en A1 (figura 22).

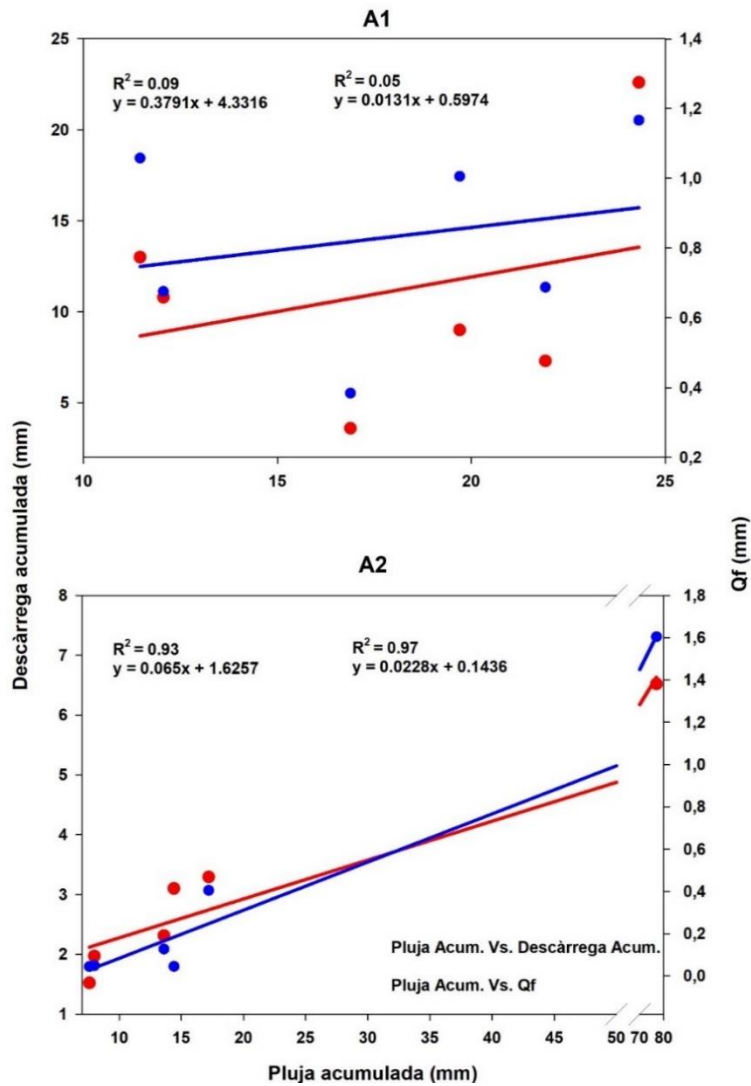


Figura 22. Correlació entre la pluja acumulada, la descàrrega acumulada i el cabal ràpid acumulat en els episodis, durant el període de desgel i en cada part de la conca estudiada.

4.2.1 Canvis en la descàrrega i en la concentració dels soluts.

La concentració mitjana de Na^+ i DRSi va ser similar a les dues zones; el Na^+ va ser de $25,6 \pm 2,8 \mu\text{eq L}^{-1}$ en A1 i $31,6 \pm 4,89 \mu\text{eq L}^{-1}$ en A2, i el DRSi va ser de $57 \pm 5 \mu\text{eq L}^{-1}$ en A1 i $63 \pm 7 \mu\text{eq L}^{-1}$ en A2. El DOC va ser gairebé el doble en A1 ($1,1 \pm 0,8 \text{ ppm}$) que en A2 ($0,6 \pm 0,3 \text{ ppm}$). Per contra, el Ca^{2+} va ser $\sim 70\%$ major en A2 ($170 \pm 21 \mu\text{eq L}^{-1}$) que en A1 ($108 \pm 10 \mu\text{eq L}^{-1}$).

Tots els soluts van respondre, amb petites discrepàncies, a l'augment de la descàrrega de manera consistent en totes dues zones i en tots els episodis (Figura 23). La concentració de DOC va augmentar amb la descàrrega, mentre que Na^+ , Ca^{2+} i DRSi van disminuir, mostrant pics negatius. La magnitud dels pics és menor en A2 que en A1, amb excepció dels dos últims episodis d'A1.

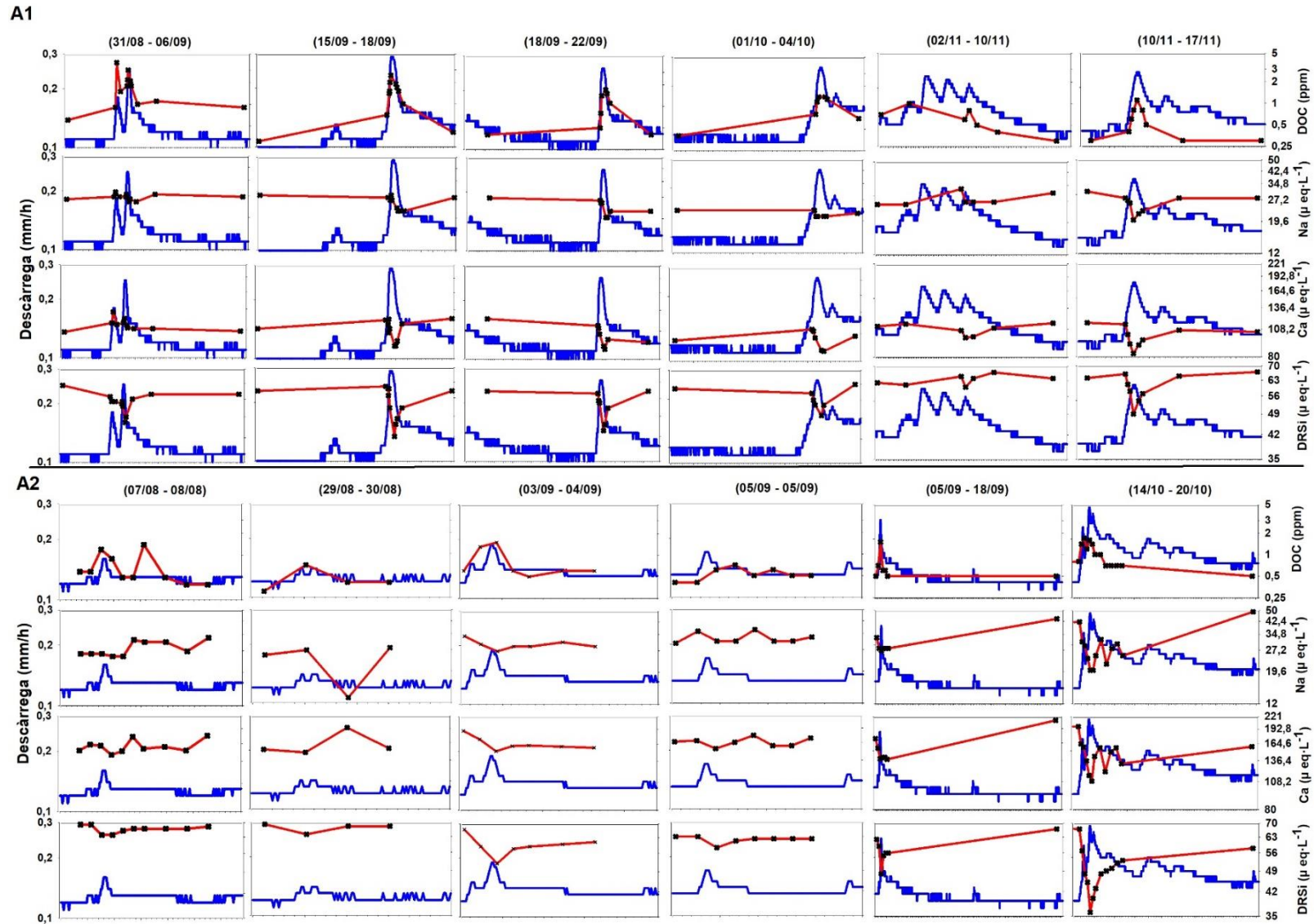


Figura 23. Gràfics amb la descàrrega i concentració per a cada solut en les estacions A1 i A2.

4.2.2 Resposta hidrològica

El flux ràpid (Q_f) va ser molt major en A1 (mitjana de $0,8 \pm 0,3$ mm) que en A2 ($0,4 \pm 0,6$ mm). Només en l'episodi 6 d'A2, l'esdeveniment de major precipitació durant el període d'estudi, el Q_f va ser de l'ordre dels valors registrats en A1. Si es descarta aquest valor atípic, el Q_f mitjà en A2 és fins i tot inferior ($0,10 \pm 2$ mm) (Taula 4). També s'observa que tant en A1 com en A2 el valor de Q_f té una tendència positiva al llarg del temps.

El mateix ocorre en els valors de R_p . La mitjana de R_p és del $5,0 \pm 2,4$ % en A1 i del $1,2 \pm 0,9$ % en A2. Igual que el valor Q_f , el valor R_p també tendeix a augmentar amb el temps (figura 24).

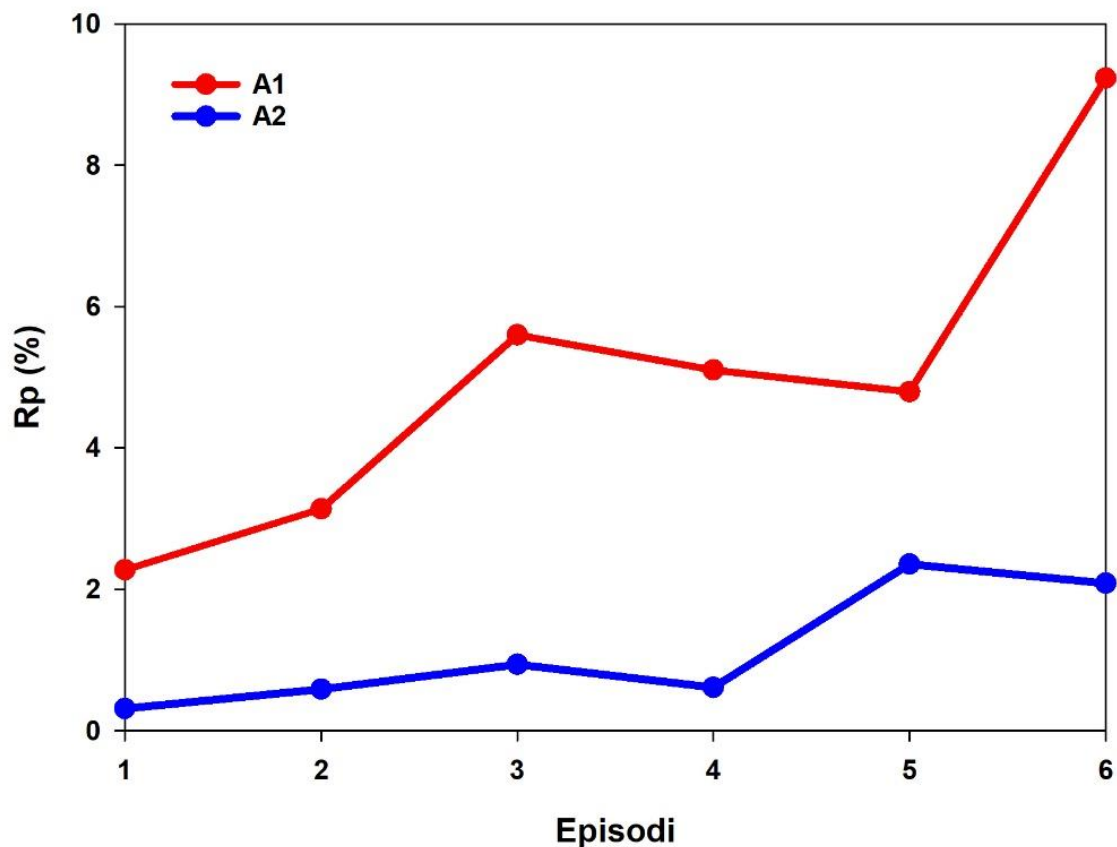


Figura 24. Evolució del valor R_p en A1 i A2.

4.2.3 Histèresis

Els patrons d'histèresis van canviar amb el temps, durant el període estudiat, i en totes dues estacions. En A1, només el DRSi va presentar bucles d'histèresis en pràcticament tots els episodis. DOC, Na⁺ i Ca²⁺ van presentar una evolució des de gràfics lineals (sense histèresis) al principi, a histèresi durant la meitat del període, i sense histèresi de nou al final. El DRSi va mostrar un patró similar, encara que l'histèresi va aparèixer en tots els episodis, els bucles van ser més amplis en el període mitjà. Els bucles d'histèresis, sempre han sigut en sentit horari en el cas del DRSi, Na⁺ i Ca²⁺, i en sentit contrari en el cas del DOC. El pendent dels gràfics va ser positiva en el cas del DOC i negativa per a la resta dels soluts. En el cas del DOC, els pendents eren més pronunciats al principi del període, i tendien a disminuir amb el temps. En canvi, els pendents de DRSi, Na⁺ i Ca²⁺ no va ser tan clars, però, en cas d'haver-hi, varen ser també pendents negatius.

En A2, els gràfics d'histèresis Q-C durant els primers quatre episodis varen mostrar patrons insignificants. En els dos últims episodis, els gràfics no van mostrar histèresis. En aquests últims episodis, els gràfics van ser lineals amb pendents que van ser, com en A1, positives en el cas del DOC i negatives en el cas del DRSi, Na⁺ i Ca²⁺ (figura 25).

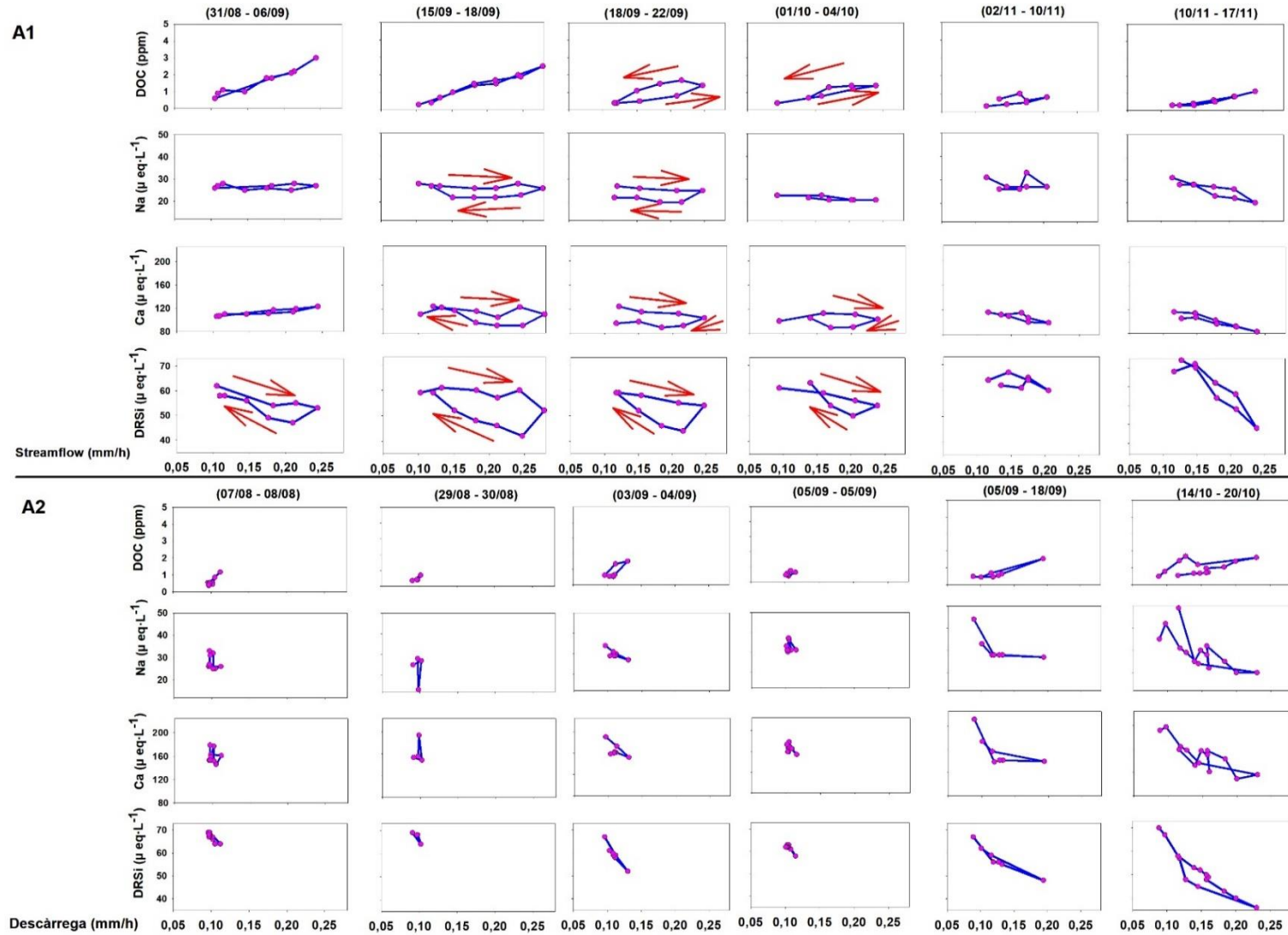


Figura 25. Gràfics Q-C d'A1 i A2. Les fletxes indiquen la presència d'histèresi i el seu sentit de gir.

4.3 DISCUSSIÓ

Les connexions hidrològiques entre els compartiments de la conca i el riu poden variar sota diferents condicions de precipitació (Luk et al., 2000.; Yang et al., 2013.). En el nostre estudi, els règims pluviomètrics van ser diferents entre anys. A excepció de l'últim episodi d'A2, les precipitacions van ser més intenses però en menor quantitat (tant en valors totals com per esdeveniment) i de menor durada en A2 que en A1. Aquesta diferència temporal ha de tenir-se en compte a l'hora d'establir les diferències espacials.

En general, els valors de R_p i Q_f van ser baixos en comparació amb altres estudis (K. J. McGuire & McDonnell, 2010; Wohlfahrt et al., 2010) en tots dos llocs. Això suggereix una alta taxa d'infiltració i una important contribució subterrània que provoca un flux molt retardat. Els valors de R_p en A2 van ser molt més baixos que en A1, especialment en els quatre primers episodis, on el valor de R_p no va aconseguir l'1%. En aquests episodis, el Q_f va ser mínim, no superant mai els 0,12 mm. Precipitacions similars en totes dues parts van generar valors de Q_f molt diferents. En A2 va haver-hi una clara correlació entre la precipitació acumulada en l'episodi i Q_f , mentre que en A1 no va haver-hi relació aparent (Figura 23). La mínima resposta hidrològica en A2 va poder deure a una situació inicial seca que va provocar que l'aigua procedent de la precipitació emplenés els compartiments hidrològics amb dèficit hídric en lloc de circular com a escorrentia, és a dir, provocant una situació de baixa connectivitat entre el corrent i aquests compartiments. Aquesta baixa (o gairebé nul·la) connectivitat hidrològica pot explicar el fracàs en l'aplicació del model de mescla en A2, com hem fet en A1 (Montagud et al., 2021); la baixa variació tant del cabal com de la concentració de soluts ens va impedir trobar algun solut que passés el test de conservabilitat (R. P. Hooper, 2003). En particular, les condicions prèvies d'humitat i quantitat d'aigua retinguda en la zona no saturada del sòl, poden ser crucials per a la falta de resposta a les precipitacions (Detty & McGuire, 2010; Musolff et al., 2021; Seeger et al., 2004). Alternativament, o possiblement actuant simultàniament en el mateix sentit, les diferències en la topografia, la cobertura del sòl i la vegetació en tots dos llocs (sent A1 de tipus montanyí enfront d'alpí en A2) poden ser també la causa de les diferències en la

connectivitat i la resposta hidrològica entre llocs (Jencso & Mcglynn, 2011; Lizaga et al., 2016; Rinderer et al., 2019.); així, la part superior de la conca seria una zona d'infiltració

i la part inferior més una zona d'aportació. En tots dos punts de mostreig, la R_p va augmentar al llarg de l'estació, aconseguint els seus valors màxims durant la part final del mostreig, després de l'estiu. Seguint el mateix raonament que abans, un augment progressiu de la humitat i la reposició de la zona no saturada després de les condicions més seques de l'estiu podrien explicar la major capacitat de resposta, és a dir, la major connectivitat de la conca.

A més de les diferències en la hidrologia, també va haver-hi diferències en la química de l'aigua entre els dos llocs d'estudi. Mentre que el DRSi i el Na^+ van mostrar, respectivament, concentracions similars en tots dos llocs, la concentració de Ca^{2+} va ser major en el lloc superior (A2) i el DOC va ser major en el lloc inferior (A1). En una conca amb una litologia homogènia com la del nostre cas (granit monzònic), caldria esperar que tots els soluts produïts per la meteorització de les roques (DRSi, Na^+ i Ca^{2+}) estiguessin en major concentració en la part inferior de la conca degut simplement a l'acumulació progressiva de soluts aigües avall. No obstant això, no sols el DRSi i el Na^+ eren iguals, sinó que el Ca^{2+} era major aigües amunt. La diferència, per tant, deu d'haver-se degut a diferències locals, ja sigui en la taxa de meteorització del granit, i del seu component d'anortita particularment, més fàcilment meteorizable (Nesbitt et al., 1996) (a causa de l'efecte de la diferent cobertura/profunditat del sòl, la major exposició de roca nua i les possibles diferències en la temperatura) o a la presència de minerals traça de Ca^{2+} , o tots dos (Oliva et al., 2004). Per contra, la concentració de DOC va ser major a menor altitud. El DOC procedeix principalment de la degradació microbiana de la matèria orgànica present en el sòl, i s'acumula aigües avall (M. S. Johnson et al., 2006; Laudon et al., 2004; Waterloo et al., 2006). També, la cobertura del sòl i de les plantes (font de carboni) és major a menor altura.

El comportament del DOC durant la descàrrega va ser oposat al dels altres soluts. Tots els soluts van mostrar un efecte de dilució quan el nivell del riu va augmentar, però el DOC va mostrar concentracions creixents. És probable que l'aigua emmagatzemada en la capa freàtica amb una alta concentració de DOC es mobilitzés durant les tempestes i arribés al riu (Boyer et al., 1997; Hornberger et al., 1994), augmentant així la seva concentració en el riu. Per contra, encara que la concentració dels altres soluts sigui també elevada en la capa freàtica (Montagud et al., 2021), no és prou alta per a

compensar la dilució efectiva de l'aigua de l'aqüífer durant les crescudes de les tempestes (Buffam et al., 2001).

Respecte als patrons d'histèresi dels gràfics Q-C, va haver-hi quatre observacions principals, a saber:

- 1) Els gràfics Q-C del DOC mostren pendents positius i, quan apareix la histèresi, els bucles són antihoraris. Els altres soluts (Ca^{2+} , Na^+ i DRSi) mostren pendents negatius i bucles en sentit horari. Els bucles en sentit antihorari per al DOC van indicar que el component amb major concentració va arribar al corrent més tard que altres components, és a dir, després que el nivell del corrent aconseguira el seu màxim. Els bucles en sentit horari per a DRSi , Na^+ i Ca^{2+} van indicar el contrari. El pendent positiu dels gràfics de DOC va indicar que el flux retardat (= flux previ a l'esdeveniment) tenia una menor concentració de DOC que el flux ràpid (= flux de l'esdeveniment), i el contrari per als altres soluts.
- 2) Va haver-hi una etapa inicial, en la qual no va haver-hi una resposta química significativa (els quatre primers episodis en A2, quan R_p va mostrar valors mínims).
- 3) Canvi d'histèresi amb el temps seguint tres etapes posteriors: sense histèresi al principi, histèresi en un període mitjà i de nou sense histèresi al final. D'ara en avant ens referirem a aquests tres períodes com a períodes prebucle, bucle i postbucle.
- 4) Els pendents dels gràfics Q-C (amb i sense histèresi) tendeixen a ser menys positives (o més negatives) amb el temps.

Per a explicar aquestes observacions, proposem un model numèric senzill (figura 26). Per a la modelització, assumim que:

- 1) Tant el flux base/retardat com el flux d'esdeveniment/ràpid són una mescla de tres membres finals principals en proporcions variables: aigua de precipitació atmosfèrica (ATM), aigua subterrània superficial (SÒL) i aigua subterrània profunda (AQF).
- 2) Tant el ATM com el AQF tenen una composició bastant constant al llarg del temps. Segons (Montagud et al., 2021), prenem els valors $\text{DOC}_{\text{ATM}} = 0$ ppm, $\text{DRSi}_{\text{ATM}} = 14$ μM i $\text{DOC}_{\text{AQF}} = 1$ ppm, $\text{DRSi}_{\text{AQF}} = 130$ ppm. (El Ca^{2+} i el Na^+ es van comportar de la mateixa manera que el DRSi , per la qual cosa hem restringit les nostres simulacions a aquest últim).
- 3) La composició del SÒL va variar amb el temps. L'estudi va començar amb les pluges després del període més sec de la conca, durant el qual el SÒL (aigua subsuperficial en estret contacte amb els sòls) està molt enriquit en soluts, que es lixivien progressivament

a mesura que s'acosta el període més plujós. Per tant, assumim concentracions decreixents de DOC i DR_{Si} en el SÒL durant els tres períodes esmentats anteriorment:

- * prebucle DOC_{SÒL} = 7,5 ppm, DR_{Si}_{SÒL} = 75 µM
- * bucle DOC_{SÒL} = 5 ppm, DR_{Si}_{SÒL} = 40 µM
- * postbucle DOC_{SÒL} = 2 ppm, DR_{Si}_{SÒL} = 20 µM

Els valors mitjans indicats en (Montagud et al., 2021) van ser DOC_{SÒL} = 5 ppm i DR_{Si}_{SÒL} = 42 µM.

Cal tindre en compte que el propòsit d'aquest exercici de modelització no era reproduir els valors exactes que hem mesurat en el corrent, sinó simular els patrons observats i així generar una explicació hipotètica per a ells basada en estimacions realistes.

Per a reproduir aquests patrons sota els supòsits esmentats, vam haver de simular quatre règims de mescla diferents en el riu causats per les diferències en la connectivitat hidrològica:

Inicial: No es va registrar cap resposta significativa a la precipitació. Qualsevol canvi en el cabal no va causar canvis en la concentració dels soluts. El flux del riu va estar compost tot el temps pel flux base/retardat. Això indicaria que la major part de la precipitació estava recarregant tant els aquífers subsuperficials com els profunds, sense provocar una resposta d'aquests. Tant els compartiments SÒL com AQF estaven poc connectats al flux superficial. Els valors de R_p en aquest període van ser els més baixos (<1%).

Prebucle: Només el SÒL va respondre significativament a la precipitació, sent el principal component del flux ràpid. Això indicaria que una fracció de la precipitació està activant un flux lateral transaccional subsuperficial de SÒL, mentre que una altra fracció continua recarregant aquífers més profunds, que, no obstant això, no contribueixen significativament al flux superficial. Amb un sol membre final variable, els gràfics Q-C eren lineals. En resum, aquesta situació podria descriure's com una baixa

connexió del AQF i una bona connexió del SÒL amb el flux superficial. Els valors de R_p durant aquest període van ser d'envoltant del 2-3%.

Bucle: Tant el SÒL com el AQF van respondre a les precipitacions, encara que el AQF va respondre més ràpidament que el SÒL. Aquest desfasament entre els dos membres finals va provocar bucles d'histerèsis en els gràfics Q-C: en sentit antihorari en el cas de

DOC perquè AQF (que arriba primer) té una concentració menor que SÒL, i el contrari en el cas de DRSi (major concentració en AQF que provoca un bucle en sentit horari). Per tant, tant el SÒL com el AQF estan ben connectats al flux superficial. Els valors de R_p durant aquest període van ser del 5%.

Postbucle: Després de la re-humectació de la conca, el flux base/retardat era major que en les etapes anteriors i estava compost majoritàriament per AQF. Ací, els canvis relatius causats per les precipitacions van ser menors en el AQF, mentre que el SÒL va respondre de forma més marcada. De manera similar a l'etapa prèvia al bucle, la variació en un sol membre final va causar patrons lineals en els gràfics Q-C. No obstant això, la major proporció de AQF i la major dilució de SÒL (en comparació amb l'etapa prebucle) després de la lixiviació progressiva del compartiment subsuperficial, va provocar que el pendent de DOC fora menys pronunciada (és a dir, menys positiva) i la del DRSi més negativa que durant l'etapa prebucle. Els valors de R_p durent este periode van ser $> 5\%$.

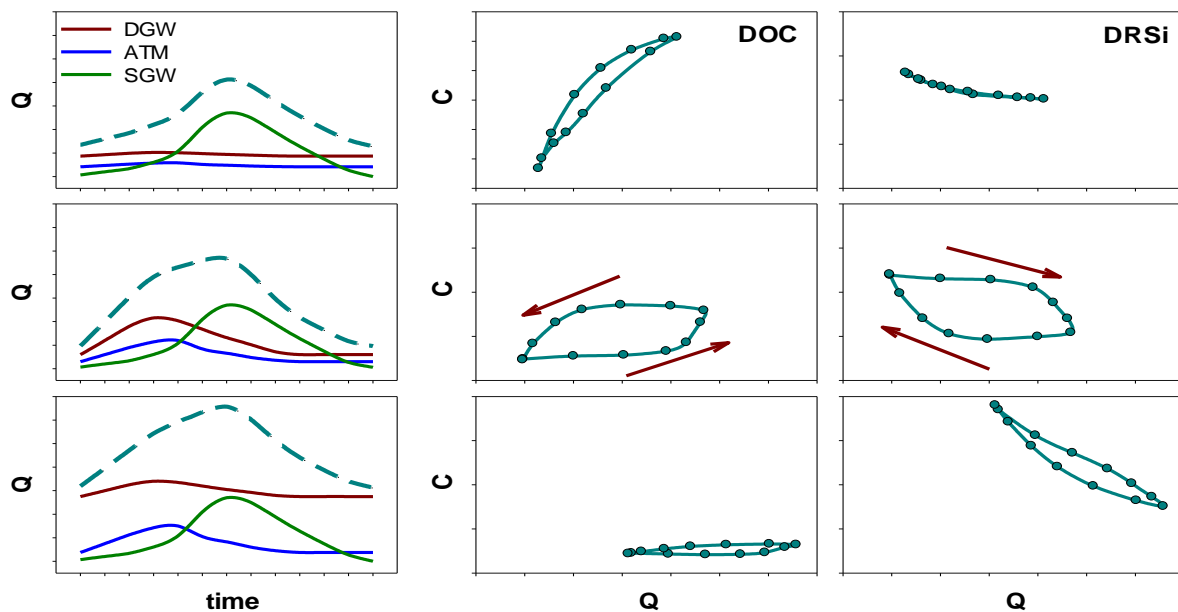


Figura 26. Modelització dels canvis de la histèresi Q-C al llarg del temps: etapes prèvies al bucle (fila superior), del bucle (fila central) i posteriors al bucle (fila inferior). Hidrogrames (columna de l'esquerra) que mostren la contribució hipotètica de cada membre final i el cabal total (línia discontinua) durant una tempesta. Gràfics Q-C resultants per a DOC (columna central) i DRSi (columna dreta).

4.4 CONCLUSIONS

La capacitat de resposta hidrològica de la conca estudiada va ser, en termes de cabal ràpid, baixa. R_p va ser en tots els casos inferior al 10%. No obstant això, tant Q_f com R_p van mostrar una tendència creixent amb el temps. Això suggereix un procés de recàrrega dels compartiments hidrològics després del període més sec de l'estació (quan es van iniciar els estudis), amb el consegüent augment de la connectivitat hidrològica. El lloc de menor altitud (A1) va presentar valors més alts tant de Q_f com de R_p que el lloc de major altitud (A2). Això podria atribuir-se a la menor precipitació ocorreguda durant l'estudi en A2, causant aquí condicions més seques. No obstant això, no es pot excloure que les característiques particulars del terreny (muntanyenc en A1 enfront d'alpí en A2) puguin tindre també un paper en les diferències espacials.

Els gràfics Q-C del DOC van presentar pendents positives i bucles en sentit antihorari, mentre que els soluts originats per la meteorització de les roques van mostrar pendents negatives i bucles en sentit horari. No obstant això, els patrons d'histerèsis Q-C van canviar al llarg de l'estació climàtica. Poden distingir-se quatre etapes: 1) sense resposta; 2) els gràfics de Q-C van mostrar formes lineals sense histerèsis; 3) van aparèixer bucles d'histerèsis; i, 4) de nou sense histerèsi, però les pendents als gràfics van ser menys positius (o més negatius) que en l'etapa 2. En el nostre estudi, només es van observar les etapes 1 i 2 en A2, i l'etapa 1 va faltar en A1, possiblement a causa de les diferents condicions de partida respecte a la precipitació esmentades anteriorment.

L'evolució de la histerèsi descrita anteriorment és coherent amb l'augment de la connectivitat hidrològica suggerit per l'augment de Q_f i R_p . Presentem un model capaç de reproduir les nostres observacions que també apunta a això. Segons estudis previs en la conca, el flux del corrent pot explicar-se per la mescla de tres membres finals: aigua atmosfèrica (ATM), aigua subterrània superficial (SÒL, altament influenciada pel sòl) i aigua subterrània profunda (AQF, procedent d'aqüífers). Les diferències als gràfics Q-C van ser el resultat de diferents proporcions de mescla. L'etapa 1 es va caracteritzar per una $R_p < 2\%$. Durant l'etapa 2, la R_p era entorn al 2-3%, i només el SÒL estava connectat al flux del corrent, causant patrons lineals en els gràfics Q-C. Durant l'etapa 3, el R_p era del 5%, i tant SÒL com AQF estaven connectats, donant lloc a bucles

d'histèresis. Durant l'etapa 4, R_p era $> 5\%$, i hi havia un subministrament bastant constant de AQF mentre que només el SÒL variava, causant de nou patrons lineals.

Aquests resultats posen de manifest la importància de les aigües subterrànies en la formació del flux dels rius en les conques d'alta muntanya. També mostren com la connectivitat hidrològica pot variar (en el temps i en l'espai) en una conca de captació i com això determina la ruta dels soluts dins d'ella. Atés que la precipitació és un dels principals impulsors de la connectivitat, aquests resultats són d'interés per a preveure els canvis en les vies biogeoquímiques en les zones de muntanya sota futurs escenaris climàtics.



CAPÍTOL 5

Influència química del compartiment subsuperficial sòl en el corrent superficial.

Montagud, D. & Camarero, L. (en preparació). Chemical influence of the soil on biogeochemical processes in a stream from a high mountain catchment. Chemical Geology Journal.

5.1 INTRODUCCIÓ

Donada i contrastada, als episodis anteriors, la influència dels compartiments hidrològics no superficials en el corrent superficial, concretament observant que aquests estan fortament connectats i que constitueixen importants contribuïdors d'aquest flux exterior, en aquest episodi pretenem analitzar la petjada química que hi tenen aquests compartiments. Per fer-ho estudiem com influeix la cobertura de sòl en l'aigua del corrent: s'han seleccionat dues microconques, una amb elevat recobriment de sòl, i altra sense recobriment de sòl, abordant-se les tasques següents: (1) realització de balanços de massa mitjançant la química del corrent de les microconques i de l'aigua de precipitació; (2) elaboració de les reconstruccions químiques del corrent superficial en ambdues microconques a partir de la química de l'aigua de precipitació; (3) càlcul de les taxes de meteorització anuals en ambdues microconques; i (4) càlcul dels fluxos d'exportació anuals de nitrogen i sofre en ambdues microconques. En fer-ho, pretenem matisar i ampliar els coneixements existents sobre el comportament biogeoquímic de les conques d'alta muntanya, i el paper que hi té els compartiments subterranis (Antolino, 2019; Bates et al., 2011; Somers & McKenzie, 2020). A més, s'ha realitzat una cerca bibliogràfica que ha permès conèixer les taxes meteorització i d'exportació de nitrogen i sofre anuals a diversos llocs d'arreu del món, podent d'aquesta forma contextualitzar les nostres dades amb aquestes.

5.2 RESULTATS

Els resultats obtinguts en les analítiques químiques realitzades al corrent de les microconques i a l'aigua de precipitació, es mostren en forma de gràfic de caixes a la (figura 27), i es poden resumir en:

- **DOC:** Observen concentracions similars en la precipitació i en CA, tenint CB les concentracions mitges menys elevades.

- **Productes de meteorització:** Per altra banda, advertim majors concentracions a CA d'aquells soluts que s'originen en les diversos processos de meteorització, en este cas del granit (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} K^+ , DRSi i DIC), i majors concentracions a CB respecte a la precipitació. Amb aquest fil, cal destacar la nul·la presència de DRSi a les aigües de precipitació.
- **Clorurs:** Altrament, cal destacar que el Cl^- mostra les mínimes concentracions a les aigües de la precipitació, mostrant-se en majors concentracions a la conca CA.
- **Compostos de nitrogen:** També observem que les concentracions dels compostos de nitrogen (nitrat, nitrit i amoni) són més elevades a la precipitació. El nitrat és major a CB que a CA, les concentracions del nitrit són molt baixes a les microconques i l'amoni pràcticament nul.
- **Sulfats:** Pel que fa al sulfat, es mostra en majors concentracions en CB, observant les mínimes concentracions d'aquest solut a CA. L'aigua de precipitació conté concentracions majors que CA, però menors que CB d'aquest últim solut.
- **Fòsfor:** Finalment, el TDP, al igual que l'amoni, mostra les majors concentracions a la pluja, sent pràcticament nul·les al corrents de les micro-conques.

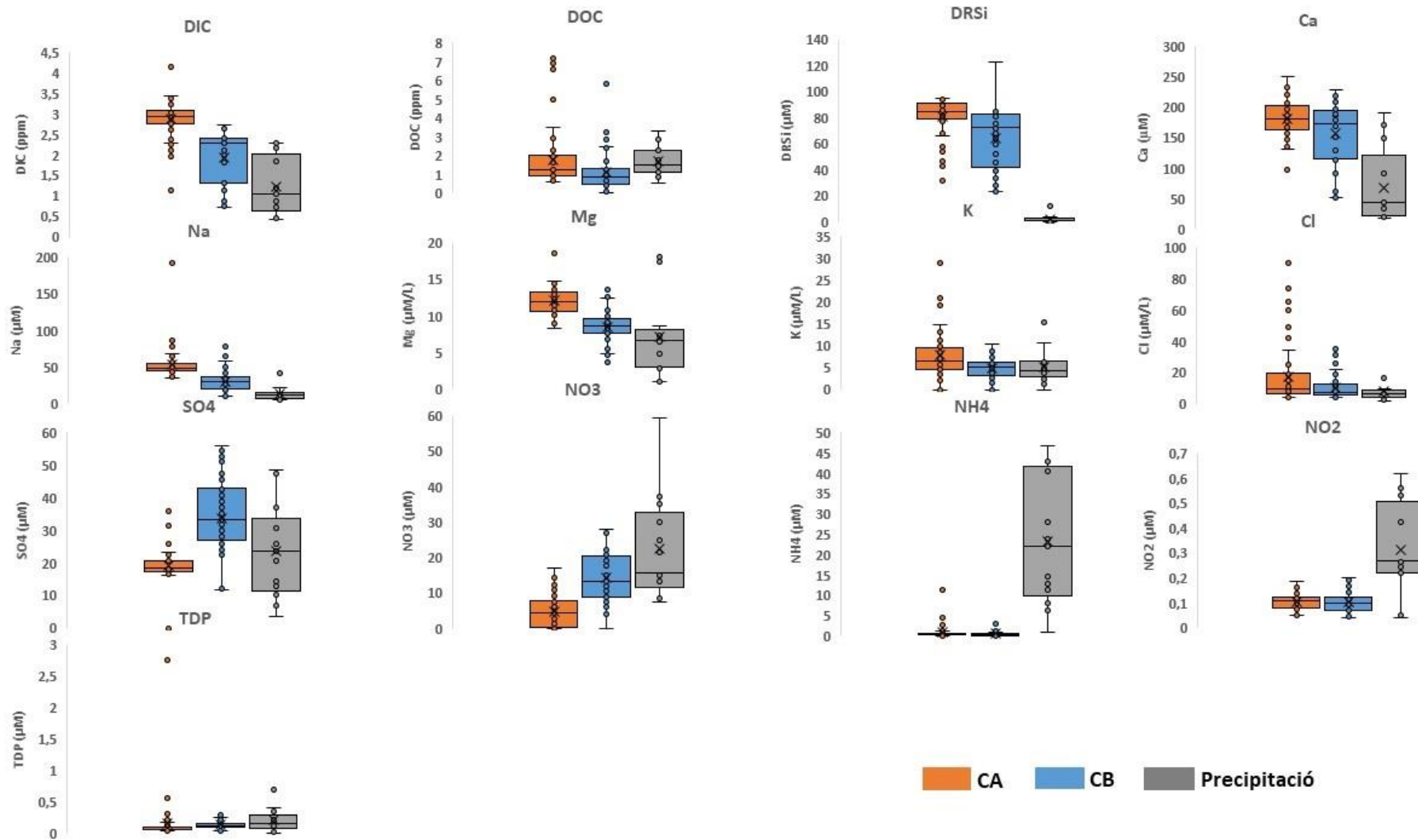


Figura 27. Gràfics de caixes amb les concentracions dels diversos soluts a la microconca CA, amb recobriment de sòl, i CB, sense recobriment de sòl, i a l'aigua de precipitació.

Pel que fa als balanços de masses, els resultats es mostren il·lustrats en forma de gràfic a la figura 28. Primerament, cal aclarir que un balanç positiu indica que la microconca en qüestió actua com a font del solut, mentre que un balanç negatiu indica que la font és la precipitació, produint-se un consum d'aquest solut a la microconca. Així doncs, observem als balanços les següents apreciacions:

- **DOC:** Els balanços del DOC mostren valors positius en ambdues conques, sent molt superior a la conca CA, concretament prop de 10 vegades superior.
- **Productes de meteorització:** Seguidament, si ens centrem en els soluts originats en el procés de meteorització de la roca granítica (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , DR*Si* i fracció de bicarbonats del DIC), veiem que tots aquests soluts presents un balanç positiu en ambdues conques. S'observa que, excepte el Ca^{2+} i el DR*Si*, tots els soluts provinents de la meteorització mostren un balanç molt superior a CA. Per un costat, en termes relatius, el DIC mostra valors prop del doble superiors al balanç de CA, el Na^+ és un 74% més elevat a CA, el K^+ és més de quatre vegades superior a CA, i el Mg^{2+} és un 87% més elevat a CA. Altrament, no segueix la mateixa dinàmica el Ca^{2+} i el DR*Si*, que encara que són majoritaris als balanços de CA, sols són un 25% en ambdós casos.
- **Clorurs:** D'altra banda, el Cl^- mostra balanços positius en ambdues conques, sent molt superior a la conca CA, concretament més de tres vegades superior.
- **Compostos de nitrogen:** Si ens fixem en el nitrogen i els seus derivats (amoni, nitrit i nitrat), apreciem que tots aquests balanços són negatius en ambdues conques. El nitrat és molt més negatiu a CA, concretament es quasi 10 vegades més negatiu. Contràriament, el nitrit i l'amoni mostren valors similar en ambdós balanços, sent prop a 0 en el cas del nitrit. Es pot afirmar doncs, que s'observa consum de nitrogen a les dues micro-conques.
- **Sulfats:** Contràriament al cas anterior, el sulfat mostra balanços positius en ambdues conques, sent molt superior a la conca CB, més de 14 vegades superior.
- **Fòsfor:** Per finalitzar, advertim que el TDP mostra balanços negatius en ambdues conques, tenint valors similars i propers a 0 en ambdues.

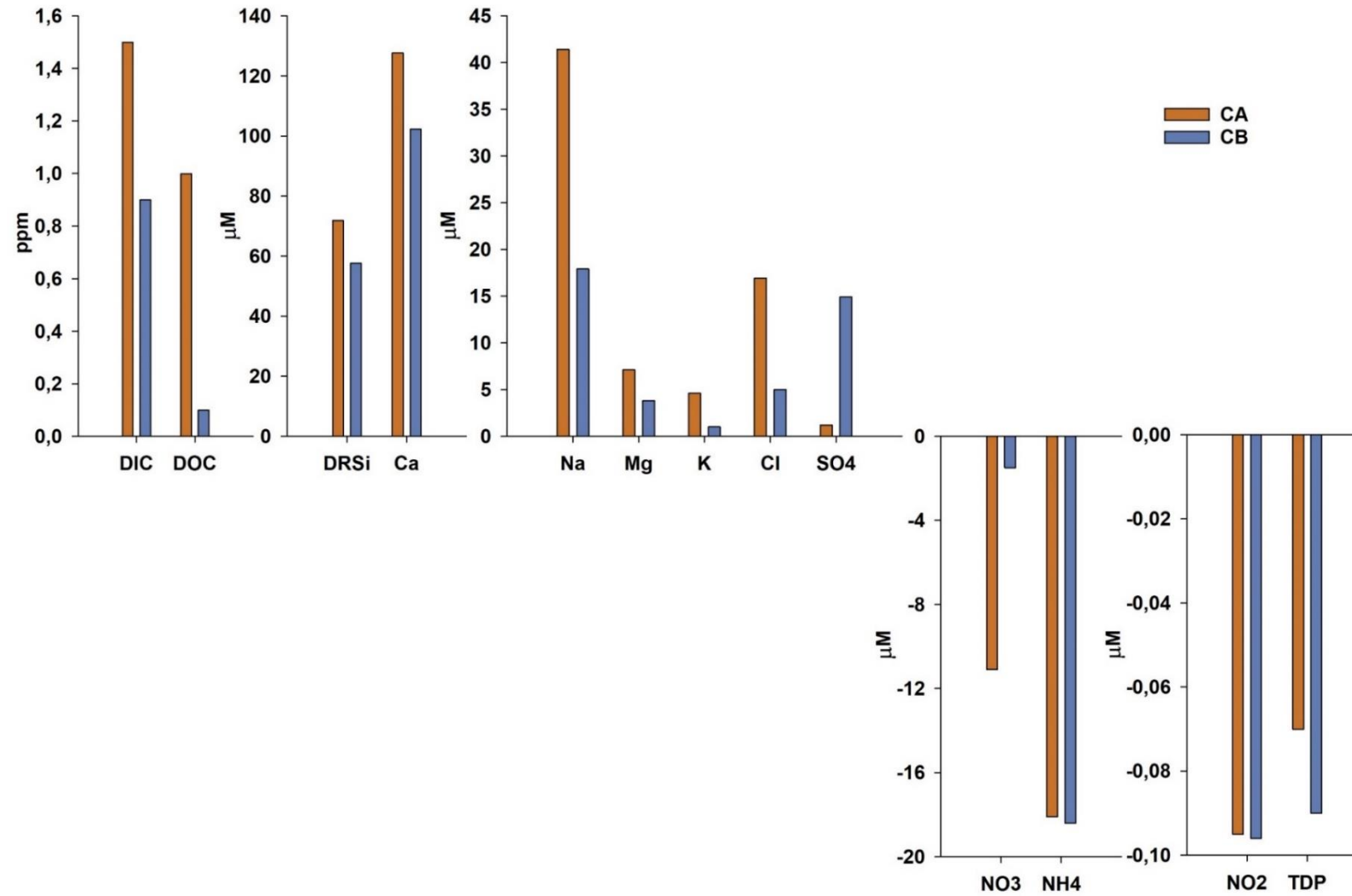


Figura 28. Balanços dels diversos soluts analitzats a la microconca CA, amb recobriment de sòl, i CB, sense recobriment de sòl.

Les reconstruccions químiques dels corrents de les microconques es poden observar, amb totes les seues fases a les taules 5 i 6. El primer a destacar és la major taxa de meteorització a la microconca amb recobriment de sòl, la CA. A CA, respecte a CB, hi apreciem una major quantitat d'aquells elements que provenen de la meteorització de la roca granítica, concretament:

- **Productes minerals:** A CA es meteoritza prop del doble d'hornblenda i albita, i més també, encara que no amb tanta diferència, d'anortita. Aquest resultat lliga amb la major presència dels soluts d'origen mineral (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , DRSi i fracció de bicarbonats del DIC) a la microconca CA respecte a la CB.
- **Bicarbonats:** Una altra particularitat observada a les reconstruccions és que a CA, l'anortita genera més quantitat de HCO_3^- . Açò últim, i amb quasi tota seguretat, està relacionat amb la major concentració de DIC a CA respecte a CB.
- **DRSi:** D'altra banda, un altre matís important que s'aprecia als resultats de les reconstruccions químiques, i tenint en compte la generació de caolinita com a producte final, amb les seues fórmules de reconstrucció (secció metodologia, apartat 2.4.6), s'adverteix que respecte al Si, en el cas de la micro-conca CA hi ha un ajust perfecte entre la química reconstruïda del corrent i l'observada, mentre que a la conca CB no. A la micro-conca CB hi ha una aportació de Si que no encaixa amb les fórmules de caolinita.
- **Compostos de nitrogen:** Si ens fixem en els processos biològics de les reconstruccions advertim dissemblances entre microconques. Distingim que, encara que a les dues reconstruccions es mostra una nitrificació similar, s'observa que a la conca CA hi ha una major desnitrificació. Açò dona com a resultat la menor concentració d'aquest solut a les analítiques del corrent de CA respecte a les del corrent de CB.
- **Sulfats:** En quant al sulfat, l'aportació mineral es deuria donar a les dues microconques, encara que a priori sembla que no es done a CA. Davant aquest desajust entre la química real del corrent en CA i la reconstruïda, hipotetitzem que sí hi ha una aportació mineral de sulfat en ambdues conques, però no s'aprecia donat que a CA, a més, es produeix una sulfato-reducció, per la qual cosa, aquesta aportació mineral és consumida, i per això no l'apreciem, donant una menor concentració d'aquest solut a les aigües del corrent de CA respecte a CB.

Taula 5. Reconstrucció química del corrent superficial de la microconca amb recobriment de sòl, CA, amb partir de la química de la precipitació i tenint en compte els processos de meteorització i biològics a la conca. Unitats en µeq/L, excepte el DRSi que és en µM.

CA	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	DRSi
Química Precipitació	49,2	11,4	5,3	4,8	18,9	58,4	18,5	17,3	1,4
Meteorització:									
Hornblenda	3,1	1,6	7,0			20,0			4,4
Albita		40,1				40,1			80,2
Anortita	128,0					256,0			
Minerals sulfurosos							15,5		
Processos biològics:									
Nitrificació					-18,1			18,1	
Desnitrificació + reducció i alliberació del NH ₃ ⁺								-30,1	
Sulfato-reducció SO ₄ ⁻							-14,5		
Dissolució neta CO ₂						164,7			
TOTAL	180,3	53,1	12,2	4,8	0,8	209,8	19,6	5,3	86,0
Química Riu	180,3	53,1	12,2	8,5	0,8	209,8	19,5	5,3	86,0

Taula 6. Reconstrucció química del corrent superficial de la microconca sense recobriment de sòl, CB, amb partir de la química de la precipitació i tenint en compte els processos de meteorització i biològics a la conca. Unitats en µeq/L, excepte el DRSi que és en µM.

CB	Ca²⁺	Na⁺	Mg²⁺	K⁺	NH₄⁺	HCO₃⁻	SO₄⁻	NO₃⁻	DRSi
Química Precipitació	49,2	11,4	5,3	4,8	18,9	58,4	18,5	17,3	1,4
Meteorització:									
Hornblenda	1,8	0,9	3,5			11,4			2,6
Albita		18,2				18,2			36,4
Anortita	106,2					212,4			
Minerals sulfurosos							15,5		
Processos biològics:									
Nitrificació						-18,4		18,4	
Desnitrificació + reducció i alliberació de NH ₃ ⁺								-19,9	
Sulfato-reducció SO ₄ ⁻									
Dissolució neta CO ₂							-165,3		
TOTAL	157,2	30,5	8,8	4,8	0,5	135,0	34,0	15,8	40,4
Química Riu	157,2	30,5	8,8	5,4	0,5	135,0	34,0	15,8	62,5

Respecte als càlculs dels fluxos anuals d'elements meteoritzats (cations + Si) nitrogen i sofre, també s'observen diferències entre les dues microconques:

- **Exportació de cations i Si:** Si ens centrem en els fluxos dels elements que provenen de la meteorització (cations + Si), apreciem que a CA és superior respecte a CB.
- **Exportació de nitrogen i sofre:** L'exportació de nitrogen és prop de tres vegades superior a CB que a CA, i si ens fixem en l'exportació de sofre advertim que és quasi el doble a CB que a CA.

Tots aquests resultats es troben especificats a la següent taula 7:

Taula 7. Escorrentia anual de la conca (en mm/any), taxes anuals (en Kg/ha/any) d'exportació de cations + Si, de nitrogen i de sofre a les microconques, i dipòsit atmosfèric.

	Cations + Si (Kg/ha/any)	N (Kg/ha/any)	S (Kg/ha/any)	mm/any
CA	107,64	1,64	5,99	
CB	76,65	4,20	10,17	
BULK	31,51	4,59	5,63	
Escorrentia conca				1900

Si contextualitzem les nostres taxes d'exportació, d'ambdues conques, amb les dades de conques sobre roques ígnies d'arreu del món (annex I), tenint en compte els valors d'escorrentia anual i diferenciant-les en grups segons la temperatura mitjana anual (figura 29), matisem, de forma general, que les zones amb temperatura mitjana més elevada mostren també unes taxes d'exportació més altes (Amèrica Central i la Xina tropical). Altrament, les nostres conques amb una temperatura mitjana anual de 7,2 °C a CA i 5,6 °C a CB, es troben, en termes absoluts, entorns als valors d'exportació d'aquelles zones amb el mateix grup de temperatures (grup 5 °C < T < 10 °C; zones d'alta muntanya Nord-Americanes i d'Europa).

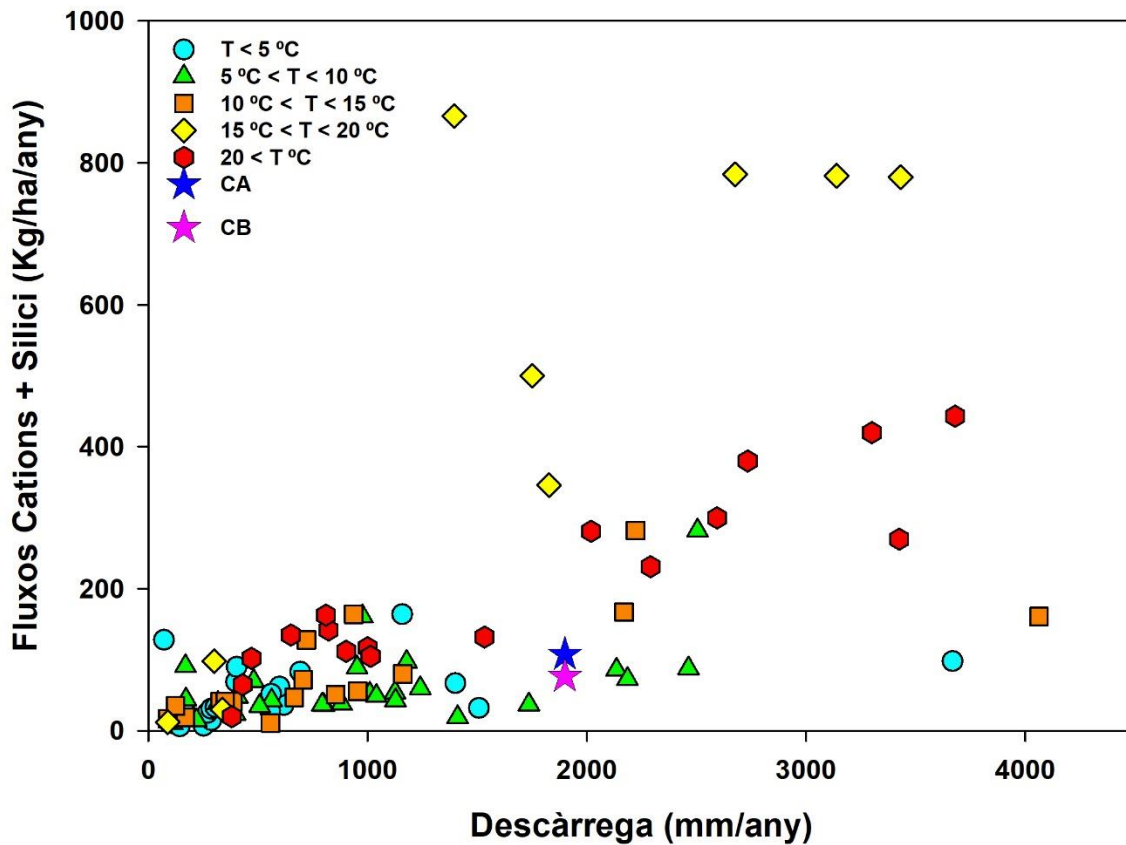


Figura 29. Exportació de cations + Si (en Kg/ha/any) versus escorrentia (en mm/any), de totes les conques seleccionades d'arreu del Món, més les dues microconques d'aquest estudi, agrupades en diferents classes atenent a la temperatura mitja anual.

Pel que fa a les taxes d'exportació de nitrogen i sofre (figures 30 i 31, respectivament), veiem que si les comparem amb la resta de dades europees (annex II), distingim que mentre que els valors d'exportació del sofre al riu són similars als de la resta d'Europa, tant a CA com a CB, en els valors d'exportació de nitrogen al riu si s'adverteix que són relativament alts en comparació amb la resta d'Europa. Altrament, el valor de dipòsit atmosfèric de sofre és relativament elevat en comparació amb la resta de valors europeus, mentre que el dipòsit atmosfèric de nitrogen és similar als de la resta d'Europa. Un altre aspecte que cal destacar, és la ressemblança que ambdues microconques mostren amb els valors d'exportacions, tant de nitrogen com de sofre, amb el punt PYR-AT, que és altre mostratge realitzat a la proximitat de la nostra zona d'estudi l'any 2014 (Avila et al., 2020).

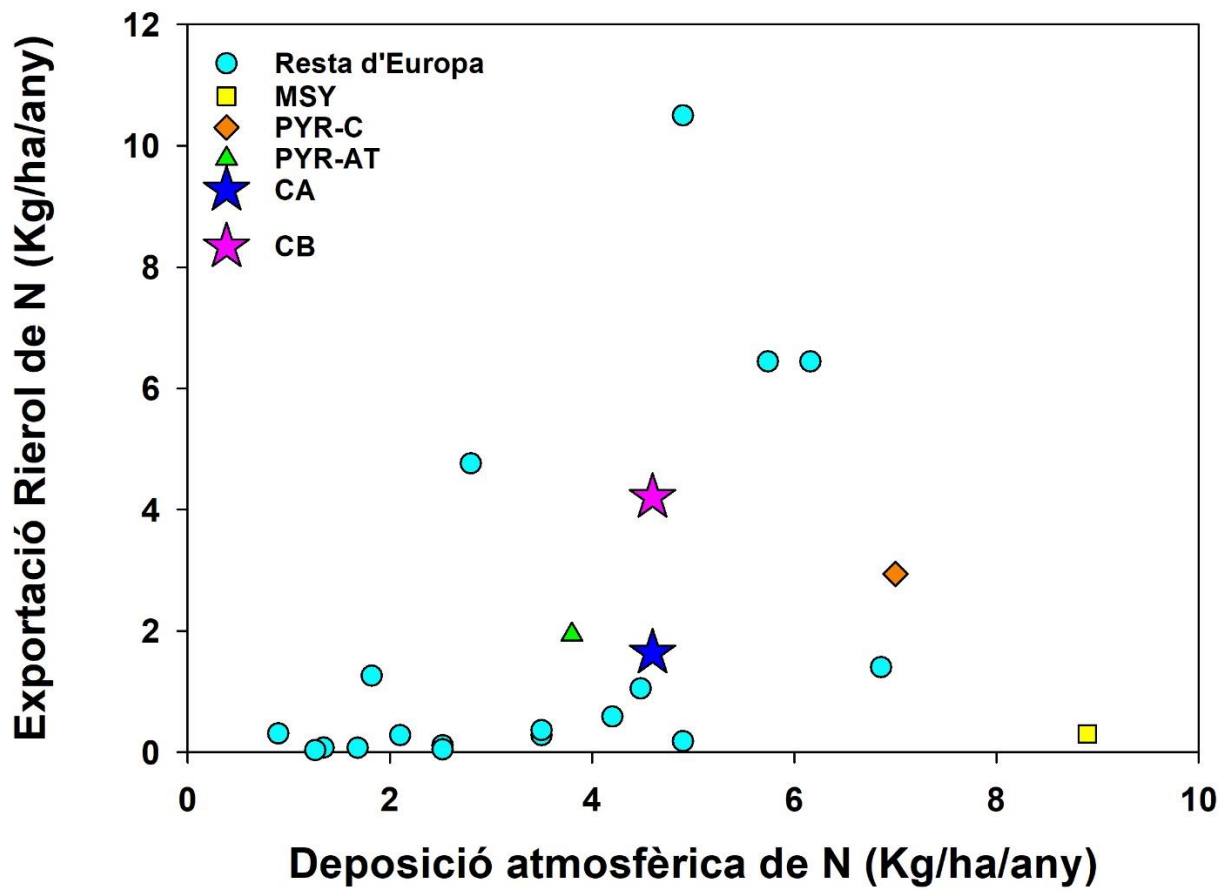


Figura 30. Taxes d'exportació de nitrogen al corrent superficial (en Kg/ha/any), versus el dipòsit atmosfèric (en Kg/ha/any), de totes les conques seleccionades d'arreu d'Europa, més dues conques dels Pirineus i les microconques d'aquest estudi.

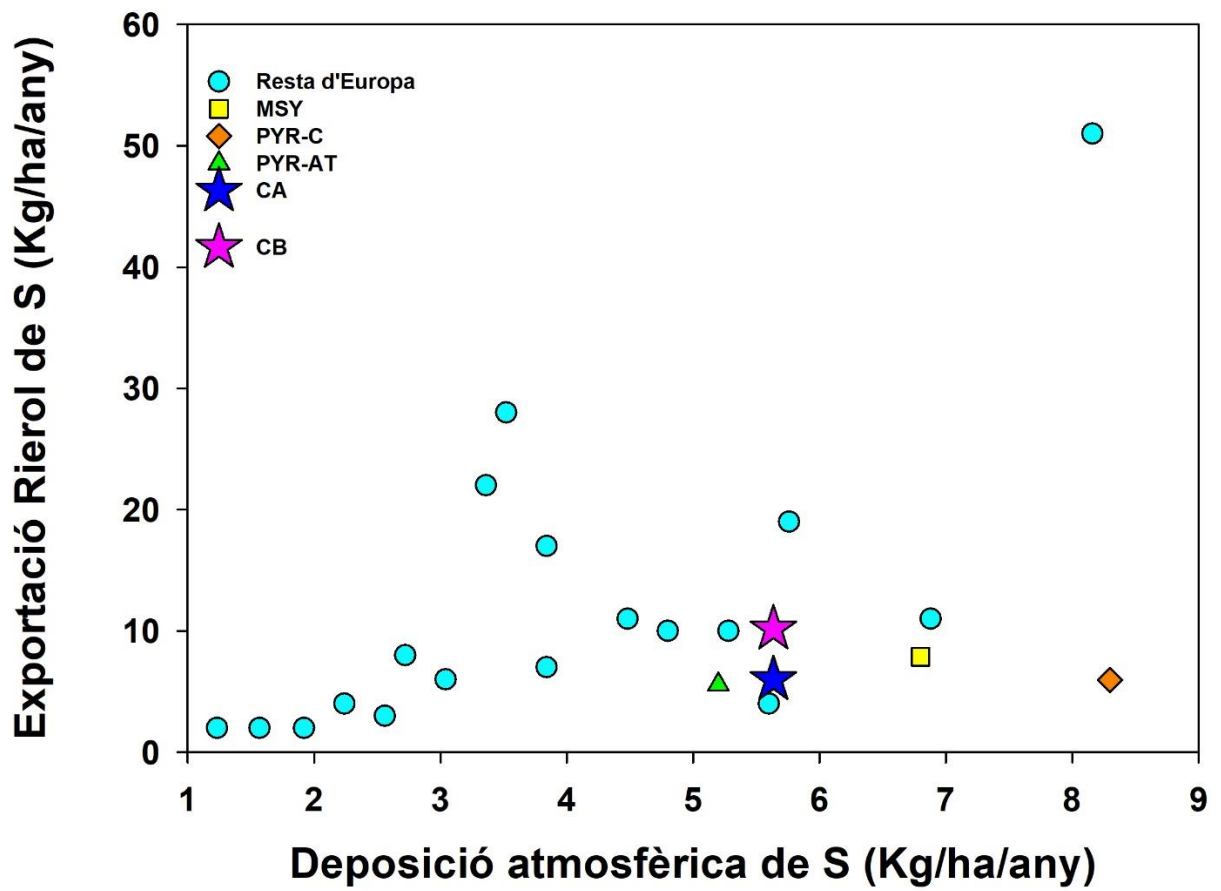


Figura 31. Taxes d'exportació de sofre al corrent superficial (en Kg/ha/any), versus el dipòsit atmosfèric en Kg/ha/any), de totes les conques seleccionades d'arreu d'Europa, més dues conques dels Pirineus i les microconques d'aquest estudi.

5.3 DISCUSSIÓ

En termes relatius, observem que el DOC analitzat a l'aigua de precipitació és més elevat que el DOC analitzat a les aigües mostrejades a la micro-conca sense sòl, la CB. Açò és degut principalment a que el DOC de la precipitació és generalment poc recalcitrant, de baix pes molecular i és ràpidament consumit quan toca terra per la seua biodisponibilitat pels als diversos microorganismes heteròtrofs (Marschner & Kalbitz, 2003). Són principalment glúcids i aminoàcids que provenen de la descomposició aeròbica de la matèria orgànica, i que són transportats fins l'atmosfera mitjançant convecció vertical, depositant-se posteriorment sobre la superfície a través de la precipitació, on són consumits i bio-transformats ràpidament (Nguyen et al., 2010).

Per altra banda, distingim que la microconca amb alt recobriment de sòl, la CA, mostra les quantitats més elevades en DOC, més que les aigües analitzades de la microconca CB i de la precipitació. Açò és degut en un primer lloc a què la major presència de sòl dona origen a una major concentració de DOC, ja que el sòl actua com a base per a diverses espècies florístiques (producció primària) i faunístiques que són els contribuents d'aquest carboni orgànic dissolt. Aquest DOC és recalcitrant, d'elevat pes molecular que provoca un efecte acumulatiu en aquestes zones (normalment estructures aromàtiques i hidrofòbiques), contràriament al DOC de l'aigua atmosfèrica (Fellman et al., 2009, 2010; Stedmon & Bro, 2008).

Altres estudis en aquesta conca de Contraix, suggereixen que a la conca hi ha un consum net a les parts altes, on és localitzada la micro-conca CB, de DOC (bio-disponible, d'origen atmosfèric), mentre que hi ha una exportació neta del DOC recalcitrant, no consumit, a les zones baixes de la conca, on es localitza la micro-conca CA (Sala 2012; Montagud et al. 2022).

Un altre solut que desperta interès és el Cl^- . Aquest solut es mostra en majors quantitats a CA que a CB, i a les dues microconques més alt que a l'aigua analitzada de la precipitació. Aquest solut prové majoritàriament del transport atmosfèric. El Cl^- , juntament amb altes sals marines, s'injecta a l'atmosfera com a aerosol de l'esprai marí, constituint el subministrament majoritari d'aquest solut en aquestes zones (Page et al., 2007). En aquestes zones d'alta muntanya l'efecte de l'evapotranspiració és negligible,

donat que l'escorrentia total a la conca representa el 95 % del total de les precipitacions (Avila et al., 2020). Per tant, l'evapotranspiració no pot ser la causa de les concentracions més altes de Cl^- a l'escorrentia que a la precipitació. Tot fa pensar que hi ha un efecte acumulatiu d'aquest solut en la superfície. A més, el fet que sigui més alt a CA que a CB, fa pensar també que la presència de sòl estigui relacionada. Estudis com (Abbasi et al., 2007) observen una correlació entre la capacitat d'intercanvi iònic del sòl i la presència de matèria orgànica. Al nostre estudi, advertim una forta correlació entre la concentració de DOC i Cl^- en CA (figura 32), el que suggereix, d'igual forma, que l'intercanvi iònic té un paper en la retenció del Cl^- al sòl.

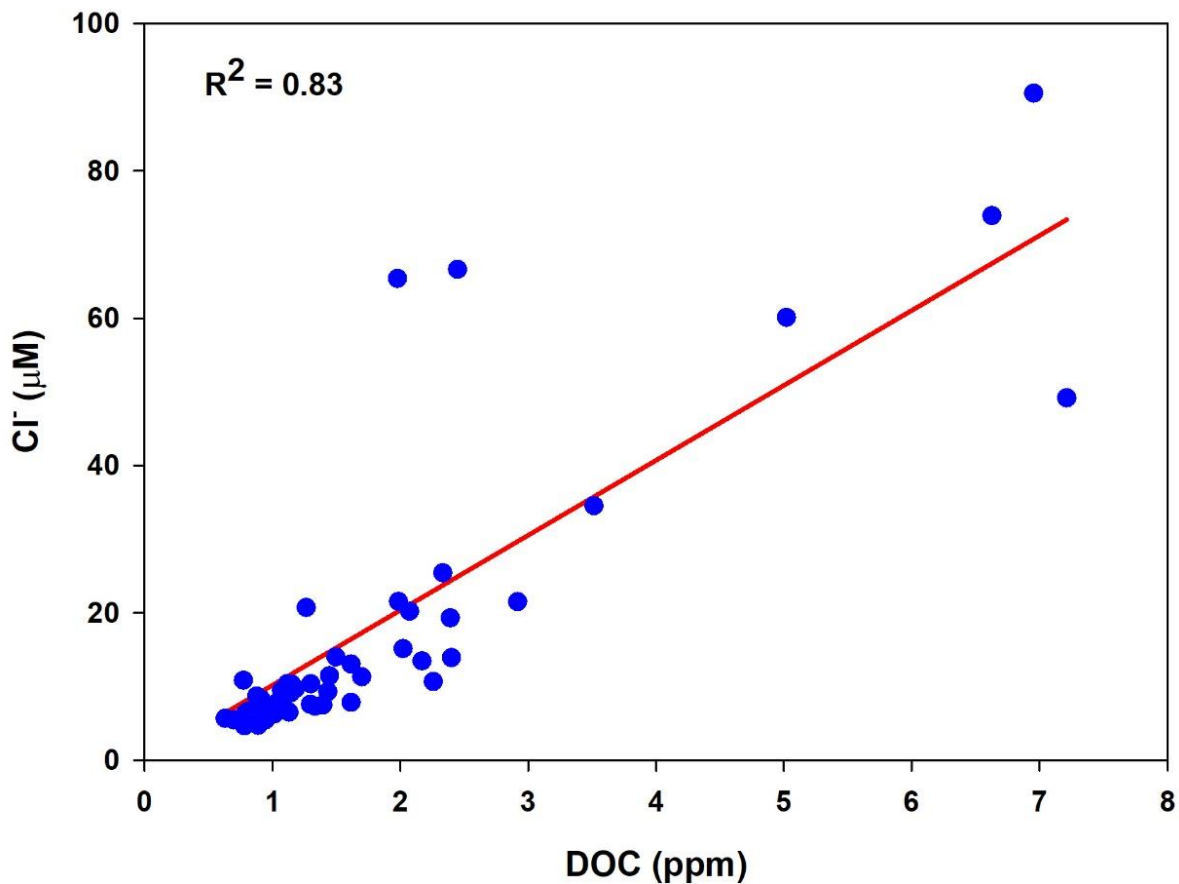


Figura 32: Regressió lineal entre les concentracions de DOC i Cl^- a CA.

Tenint en compte aquesta correlació de la figura anterior, i el que s'ha esmentat abans que a major cobertura de sòl major quantitats de DOC, podem apuntar al fet que a majors concentracions de DOC major capacitat d'intercanvi iònic, el que explicaria les concentracions més elevades de Cl en CA respecte a CB. Pel que fa als soluts que provenen dels processos de la meteorització (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , DRSi i la fracció de

carbonats i, sobretot, bicarbonats del DIC), com caldria esperar, mostren majors concentracions a les microconques que a l'aigua de precipitació, però es mostren en majors concentracions a CA. Si observem les reconstruccions químiques dels corrents a les microconques, més concretament els processos de meteorització, advertim que a CA es produeix entorn del doble de meteorització d'hornblenda i albïta respecte a CB, i bastant més també, encara que no amb tanta diferència, d'anortita. Sembla, per tant, que la presència de sòl estimula els diversos processos de meteorització. Açò és degut al fet que el sòl, tal com es diu abans, actua com a hàbitat d'espècies microbianes heteròtrofes, que mitjançant la seua respiració alliberen quantitats de CO₂ al medi (Ortiz-Álvarez et al., 2020) augmentant l'acidesa de la solució salina del sòl, fet que estimula la meteorització de la roca en els horitzons minerals del sòl (Andrews & Schlesinger, 2001).

Altre aspecte que cal destacar a les reconstruccions químiques és el silici. Si examinem la reconstrucció de la micro-conca CA, advertim que els valors reconstruïts de silici i els valors observats al corrent encaixen perfectament. No pas el mateix per a CB. A CB, constatem que a la reconstrucció el silici és entorn al 30 % menys que el observat a la química del corrent. Per tant, tenim una font de silici no identificada. Tot açò fa indicar que ací, encara que el granit en gran part es descompongui en caolinita, una part es dissol de manera congruent i genera gibbsita, i per tant una major proporció de Si dissolt, contràriament a CA, on l'encaix entre les concentracions reconstruïdes i les observades al riu fa pensar que tot el granit es descompongui a caolinita com a producte final de la meteorització.

La nitrificació a la conca és produïda a partir de l'amoni que arriba de la pluja. Aquest compost es difícil trobar-lo sobre la superfície terrestre, degut a que és molt bio-demandat i consumit ràpidament per les bacteris nitrificants (fins i tot en zones amb poca o nul·la cobertura de sòl, com a CB) (Prosser, 2007). És per això que la seua concentració a les microconques és pràcticament nul·la, contràriament al que trobem a l'aigua de la precipitació, que sí que conté una alta concentració d'amoni. D'altra banda, si ens fixem en els processos biològics de les reconstruccions químiques, observem que en ambdues microconques hi ha un consum del nitrat que prové tant de la precipitació com de la nitrificació de l'amoni atmosfèric (desnitrificació), i que és major el consum a CA respecte a CB. La microbiota heteròtrofa present al sòl (bacteris heteròtrofes reductores del nitrogen) (Ortiz-Álvarez et al., 2020), utilitza el nitrat a la zona anaeròbia

(zona saturada del sòl) com a oxidant alternatiu de la matèria orgànica, convertint-lo en nitrogen molecular (N_2), que es volatiliza i passa al corrent atmosfèric, tancant així el cicle del nitrogen (Jenkinson, 1990). En aquest cicle també hi trobem el nitrit, que és el pas intermedi en el cicle del nitrogen, tant de la part des-nitrificant com de la part nitrificant, per la qual cosa és poc estable en el temps i és ràpidament oxidat/reduït en tocar la superfície terrestre (Cavigelli et al., 2000), i igualment que a l'amoni també, les seues concentracions a les microconques són molt baixes, mostrant les majors concentracions a la pluja. Ací cal esmentar, que el cicle del nitrogen presenta una sèrie de limitacions, i que aquesta forma de veure'l és ben bé la forma simple, ja que hi ha una influència antròpica difícil de mesurar, i que dificulta el seu estudi, per exemple, la fixació industrial de nitrogen per a fabricar fertilitzants químics o el maneig d'estrècol i purins (molt rics en N) en la ramaderia i agricultura hi tenen un gran impacte en el cicle del nitrogen mundial que és difícil de ser quantificat.

Un altre procés biològic a la conca és la reducció del sulfat, o sulfato-reducció. És un procés similar a la nitrificació, on les bacteris heteròtrofes reductores del sofre presents a la zona anaeròbica, o saturada del sòl, prenen el sulfat com a oxidant alternatiu per oxidar la matèria orgànica, convertint-lo en H_2S , que es volatiliza i passa a l'atmosfera, tancant d'aquesta forma també el cicle del sofre (Charlson et al., 1992). Però contràriament al procés de desnitrificació, la sulfato-reducció, únicament s'observa a la reconstrucció química de la microconca amb recobriment de sòl, la CA. L'escassa presència de sòl a la conca CB provoca una menor presència de microbiota reductora, i sembla que aquesta és majoritàriament reductora del nitrogen i no del sulfat, provocant la no presència de sulfato-reducció en CB. A més, si assumim que les fonts de sofre són les mateixes en CA que a CB (precipitació i meteorització) (Dong et al., 2021; Jiménez et al., 2019; Sui et al., 2019), el consum aparent trobat a la reconstrucció química del corrent a CA, és probablement una subestima de la sulfato-reducció biològica real en aquesta zona.

El fòsfor soluble també té implicacions biològiques. Aquest solut és pràcticament nul a les aigües de les micro-conques, focalitzant-se la seua presència a l'aigua de la precipitació. De igual manera que l'amoni, aquest solut és molt bio-demandat, encara que hi haja poca presència de sòl. El fòsfor és assimilat per part de tots, o quasi tots, els organismes terrestres, per la qual cosa en tocar terra aquest solut és bio-consumit ràpidament (Cross & Schlesinger, 1995).

Per altra banda, en aquest estudi s'ha calculat l'exportació de cations + Si a les dues microconques com ho fa (Oliva et al., 2004) al seu treball, i han sigut comparades amb una extensa bibliografia de fluxes d'exportació de cations + Si que engloba gran part de l'esfera mundial. Així doncs, primerament observem, que tal com caldria esperar tenint en compte els resultats a les analítiques i les reconstruccions químiques anteriorment

discutits, la conca amb presència de sòl, la CA, mostra una taxa de meteorització més elevada que la microconca sense recobriment del sòl, la CB. Ací es posa en relleu, altra vegada, l'efecte que el sòl hi té sobre la meteorització, que és res més que un efecte estimulador que provoca la major presència dels soluts que tenen l'origen als processos de meteorització en les zones amb sòl. Si ens centrem en el gràfic de la figura 30, apreciem, en primer lloc, que les taxes de meteorització de les dues microconques es situen entorn dels resultats obtinguts en les taxes de meteorització de les altres conques amb un interval de temperatura similar ($5\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Així mateix, queda remarcat, tal com s'observa també a (Gurumurthy et al., 2012; Weijden et al., 2006; Yu et al., 2019), que aquells valors de meteorització més alts corresponen a les zones de major temperatura. És, per tant, la temperatura, uns dels factors que controlen o estimulen la meteorització de la roca. Açò és de rellevància donat que, en un context de canvi climàtic al qual estem sotmesos, on tots els indicadors modelitzen un augment de les temperatures (Viviroli et al., 2011), pot donar a pensar que les taxes de meteorització poden augmentar, o modificar-se, en el pas del temps de seguir amb aquesta dinàmica d'escalfament global (Berner & Berner, 1997; Dosseto et al., 2015; Vicca et al., 2022). També hi ha estudis paleolimnològics que han observat, en una escala temporal de deu mil anys, una relació entre la meteorització de la roca, l'alcalinitat de l'aigua (consum de CO_2) i la temperatura, el que recolza la hipòtesi anterior plantejada que l'augment de temperatura pot accelerar la meteorització de la roca (Catalan et al., 2014).

Si ens centrem amb els fluxos d'exportació de nitrogen i sofre a les dues micro-conques, concloem que CB mostra majors fluxos que CA, tant de nitrogen com de sofre. Açò lliga amb el que observem a les reconstruccions químiques, on s'adverteix que el consum de nitrogen (en forma d'amoni i nitrat) i de sofre (en forma de sulfat) és major a CA que a CB, sent inclús nul el consum d'aquest últim solut en aquesta darrera micro-conca, per la qual cosa l'exportació a CB serà major, al presentar una menor retenció de les formes de nitrogen i sofre presents en el medi. De la mateixa manera que amb les dades de meteorització, aquestes dades de fluxos també han sigut contextualitzades,

comparant-les amb les dades d'altres treballs realitzats en el àmbit europeu, incloent dades de la nostra zona d'estudi realitzades en el any 2014 (Avila et al., 2020). Si ens centrem en l'exportació de sofre, observem diferències entre microconques. La CB exporta més, a causa del fet que en aquesta conca, tal com es diu abans, no s'aprecia consum d'aquest solut (sulfato-reducció), fent que tot el sulfat en aquesta part de la conca s'exporti. Per altra banda, en termes absoluts i en el cas de l'exportació al riu, si comparem aquests valors amb la resta dels valors europeus veiem que s'assemblen. No pas el mateix amb els valors registrats a la precipitació, on s'observen valors relativament alts si els comparem amb els de la resta d'Europa, així tot cal destacar que els valors observats en aquest estudi són molt pròxims als observats en 2014 al Parc Nacional (punt PYR-AT del gràfic de la figura 32), i que respecte als altres punts pròxims a la nostra zona d'estudi mostrats en (Avila et al., 2020), les microconques reflecteixen menors valors de sofre a la precipitació i similars al riu.

D'altra banda, si ens fixem en els fluxos d'exportació del nitrogen, apreciem que en ambdues microconques, tant a les mostres del corrent com de la precipitació, són elevats si els comparem amb la resta de valors europeus. A més, s'aprecien diferències notables entre ambdues microconques: l'exportació de nitrogen és quasi el doble a la microconca sense recobriment de sòl que a la conca amb recobriment de sòl, aproximant-se aquesta última a les dades realitzades al Parc Nacional en 2014 (Avila et al., 2020). Com ja s'ha mencionat, els diversos microorganismes heteròtrofs que hi habiten al sòl, consumeixen nitrogen, que el bio-assimilen o el bio-transformen a altres formes més reduïdes, com nitrogen molecular, que passa directament a la dinàmica atmosfèrica, fent que aquest no arribi a l'aigua de la zona saturada (Vila-Costa et al., 2014). Així mateix, si comparem els nostres valors de fluxos d'exportació amb els d'altres zones properes a al zona d'estudi (Montseny i Vall de Conangles), presentats a (Avila et al., 2020), observem que els valors d'exportació a la precipitació són menors a les nostres microconques, però als fluxos del corrent advertim una major exportació a CB i una menor a CA respecte a la Vall de Conangles, sent superiors els valors d'ambdues microconques respecte al valor de Montseny.

Amb aquest fil, treballs com aquest, posen de manifest que l'estudi dels ecosistemes muntanyosos són clau per monitorar els fluxos de nitrogen i sofre (Catalan et al., 2017). Aquests soluts, juntament amb altres com la matèria orgànica, donen acidesa a les aigües, i encara que les emissions de sofre i nitrogen atmosfèric han disminuït en el pas

del temps, sobretot a partir dels anys 2000, en molts casos les aigües mostren valors relativament alts d'acidesa. Al sòl hi arriba menys compostos de nitrogen i sofre atmosfèric, el que està provocant, i contràriament al cas anterior, una disminució de l'acidesa en la seua part sòlida. Un augment del pH augmenta la solubilitat del DOC, el que està provocant una major lixiviació d'aquest solut a les aigües (Monteith et al., 2007). Tot indica que aquesta situació està frenant la total recuperació en l'acidificació de moltes aigües d'interior. (Webster et al., 2021). D'altra banda, aquesta estimulació en la producció de DOC, juntament, com s'ha comprovat en els capítols anteriors d'aquesta tesi, a una dinàmica hidrològica on les aigües subsuperficials amb elevada concentració de matèria orgànica estan interconnectades amb el flux superficial i influeixen molt en ell (tant en termes de contribució com químicament), pot estar ajudant també a aturar la recuperació en l'acidificació de les aigües superficials.

5.4 CONCLUSIONS

La microconca amb alt recobriment de sòl, la CA, mostra les quantitats més elevades en DOC, més que les aigües analitzades de la microconca CB i de la precipitació. La microconca CB mostra valors similars, lleugerament inferiors, de DOC que les aigües de precipitació.

El Cl⁻ es mostra en majors quantitats a CA que a CB, i a les dues microconques més alt que a l'aigua analitzada de la precipitació.

Per altra banda, l'existència de sòl estimula els processos de meteorització de la roca. El sòl actua com a hàbitat d'espècies microbianes heteròtrofes, que mitjançant la seua respiració alliberen quantitats de CO₂ al medi, augmentant l'acidesa de la solució salina del sòl, fet que estimula la meteorització de la roca en els horitzons minerals del sòl, originant major presència dels soluts que s'hi originen en la meteorització (Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺, DRSi i la fracció de carbonats i, sobretot, bicarbonats del DIC) a les aigües de zones amb presència de sòl que a les aigües de les zones sense recobriment del sòl.

La temperatura esta relacionada amb una major taxa de meteorització. En un context de canvi climàtic i escalfament global, pot donar a pensar que les taxes de meteorització poden augmentar, o modificar-se, en el pas del temps de seguir amb aquesta dinàmica d'escalfament global. Açò, unit a una interconnexió existent entre les aigües subsuperficials i el corrent superficial, pot desencadenar en una major presència dels soluts que s'originen en la meteorització (Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺, DRSi i la fracció de carbonats i, sobre tot, bicarbonats del DIC) a les aigües superficials.

El consum de nitrogen i sulfat ha demostrat ser major a la zona amb recobriment de sòl, sent nul el consum d'aquest últim solut a la conca sense presència de sòl. L'ús del nitrat i del sulfat com a oxidants alternatius (reducció) de la matèria orgànica del sòl, a la zona anaeròbia, i per part de la microbiota heteròtrofa, és la causant d'aquestes diferències. Això mateix també causa que la zona sense recobriment de sòl haja registrat valors de fluxos de nitrogen i sofre superiors en comparació a la zona amb presència de sòl, pel fet que aquests elements no són ni bio-assimilats ni bio-transformats al lloc, provocant que no quedin retinguts i siguin alliberats al medi amb major proporció.



CAPÍTOL 6

Síntesi.

6. SÍNTESI

Nous paradigmes aplicats a la hidrologia d'alta muntanya demostren la influència que els compartiments hidrològics no superficials tenen en la dinàmica d'aquestes conques de capçalera i que, a més, aquesta no és del tot coneguda. En son exemples la “paradoxa de l'aigua vella”: l'aigua del cabal superficial procedeix d'un emmagatzematge amb un temps de retenció molt més llarg que el de l'escorrentia superficial de l'aigua de la pluja (Kirchner, 2003), o altra teoria com la que defineix que les conques d'alta muntanya no es comporten com a “conques de tefló”: l'aigua de la fusió de la neu no flueix directament al riu sinó que s'infiltra primerament als sòls subjacents i és transportada després a la superfície (Williams et al., 2016). Els objectius d'aquesta tesi doctoral, tal com es mencionen a l'apartat 1.2, se centren en profunditzar el coneixement existent sobre la influència que hi tenen les aigües no superficials en la dinàmica hidrològica d'una conca d'alta muntanya. Amb aquesta finalitat, en aquesta cerca s'han definit una sèrie d'objectius específics (els tres estudis de la tesi) que corresponen primerament a conèixer quins són els contribuïdors hidrològics de l'escorrentia superficial, per confirmar que les aigües no superficials són contribuïdors (Cowie et al., 2017), i així profunditzar en conèixer la implicació real d'aquests compartiments en l'escorrentia superficial en termes de contribució (quantificació), de connectivitat (relació) i de petjada química (influència biogeoquímica).

En els tres estudis diferents que componen aquesta tesi doctoral, s'han realitzat una sèrie d'anàlitiques químiques a diferents tipus d'aigua en origen: aigües subterrànies profundes, aigües subterrànies superficials (altament influenciades pel sòl) i aigües atmosfèriques. Aquests tipus d'aigües, han resultat ser, tal com mostra el diagrama de la figura 18 del model de mesclades, els tres compartiments hidrològics que generen l'escorrentia superficial. Aquestes analítiques han permès obtenir particularitats de cada un d'ells:

- Aigües atmosfèriques: Han manifestat ser, en termes relatiu, aigües molt diluïdes. Concretament, han mostrat tenir concentracions relativament baixes de tots els soluts analitzats (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , DRSi , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^- , Cl^- , DIC , DOC), excepte de l'amoni, que constitueix la font principal de nitrogen a la conca.

- Aigües subterrànies superficials: Aquestes aigües s'han caracteritzat per tenir concentracions relativament altes dels soluts provinents de la meteorització (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , DR*Si* i la fracció de carbonats i, sobretot, bicarbonats del DIC). Però, l'atribut principal d'aquestes aigües ha sigut la seua elevada concentració de DOC.
- Aigües subterrànies profundes: Igual que a les aigües subterrànies superficials, en aquestes aigües s'observen concentracions relativament altes dels soluts provinents de la meteorització, però destaca la major concentració de Ca^{2+} , Na^+ , i DR*Si*, que ha resultat ser la característica diferenciadora d'aquestes aigües.

Com s'ha esmentat, el model de mescles aplicat en aquest estudi (Hooper, 2003) ha definit aquestes tres tipologies d'aigua com als contribuïdors principals de l'escorrentia superficial. L'aplicació d'un model de mescla, o de barreja, en un punt final de desembocadura de la conca, ha resultat ser concloent i ha mostrat resultats rellevants. Aquest model, mitjançant un previ estudi de soluts traçadors de cada compartiment hidrològic de la conca, ens permet de forma quantitativa conèixer la contribució de cada un d'aquests compartiments al riu. Així, el model de barreja ha observat que el major contribuent al flux superficial són les aigües atmosfèriques (al voltant del 50%), que hi ha una contribució bastant regular de les aigües subterrànies profundes (al voltant del 20%) i que la contribució de les aigües subterrànies superficials són irregulars amb el temps, mostrant-se en major presència durant l'estació estival, on aquest compartiment arriba a constituir fins al 70% de la contribució total durant les tempestes en aquest període (Montagud et al., 2021). Aquest estudi ha mostrat que aquesta variable contribució de les aigües subterrànies superficials, és a conseqüència de la infiltració d'aigua, a través de fissures al sòl i a la roca, a les zones profundes de la conca, i en grans quantitats durant l'època de desglaç i durant les tempestes, que ha provocat un desplaçament de les aigües subterrànies ja presents a la conca, per mitjà del flux transaccional i lateral, espentant l'aigua retinguda al sòl, i alliberant-la de forma sobtada al corrent superficial. Aquest procés defineix els pics alts de contribució del compartiment subterrani superficial al corrent superficial durant l'època estival (Cowie et al., 2017).

Per altra banda, tenint en compte el que hem dit abans, si ens fixem en el comportament dels soluts traçadors davant la descàrrega també hi observem diferències. Tots els soluts

van mostrar un efecte de dilució quan el nivell del riu va augmentar, però el DOC va mostrar concentracions creixents. És probable que l'aigua emmagatzemada en la capa freàtica amb una alta concentració de DOC es mobilitzés durant les tempestes i arribés al riu, augmentant així la seva concentració en el riu. Per contra, encara que la concentració dels altres soluts sigui també elevada en la capa freàtica (Montagud et al., 2021), no és prou alta per a compensar la dilució efectiva de l'aigua de l'aquífer durant les crescudes de les tempestes (Buffam et al., 2001).

Els resultats obtinguts en l'aplicació del model de barreja ha permès, no solament, concloure quins són els contribuïdors hidrològics principals del corrent superficial, i quantificar aquesta contribució, sinó que també ha mostrat la viabilitat d'aplicar unes eines prèvies de diagnòstic (Hooper, 2003). Aquestes eines permeten deduir el nombre de contribuents al corrent superficial i la identificació dels millors soluts traçadors de cada tipus d'aigua, basant-se només en la química del corrent. Així, les eines de diagnòstic són particularment útils per aplicar models de mescla hidrològica a les conques d'alta muntanya, ja que aquests ecosistemes presenten una sèrie de dificultats de mostratge degut, principalment, a l'accés difícil, o limitat, a tots els compartiments hidrològics (en particular els aquífers profunds).

Amb aquest fil, la cerca dels soluts traçadors ha mostrat les següents apreciacions:

- Els soluts involucrats en processos biològics (sulfat i les diverses formes de nitrogen) no funcionen com a soluts traçadors. No són conservatius da causa de la seua bio-assimilació i transformació: part del nitrogen és assimilat per la matèria viva de l'ecosistema per formar grups d'aminoàcids que compondran les diverses proteïnes, a més les bacteris heteròtrofes existents utilitzen el nitrat i el sulfat com a oxidants alternatius de la matèria orgànica en ambients anòxics. Açò s'observa també a l'estudi del capítol 5, on es posa de manifest com afecten aquests processos biològics a les concentracions presents d'aquests soluts en les aigües subterrànies superficials (influenciades pel sòl).
- El K^+ , Mg^{2+} i Cl^- han mostrat ser no conservatius degut probablement als processos d'intercanvi iònic al sòl. En el cas del Cl^- , al capítol 5 podem observar que la presència de sòl està correlacionada positivament amb una major concentració de Cl^- . Això també pot estar relacionat amb la

baixa concentració d'aquests soluts al riu, concretament el K^+ i el Mg^{2+} són els cations que es troben en menor concentració (K^+ en particular, sovint s'acosta al nivell mínim de detecció analític), així que qualsevol dinàmica significativa d'aquests dos elements probablement també està emmascarada o incrustada dins de l'error analític.

- El DIC no ha mostrat traçabilitat, ja que part d'aquest passa al corrent atmosfèric a causa de l'equilibri dinàmic amb la superfície entre el CO_2 , els carbonats i els bicarbonats. El DOC ha resultat ser un solut traçador òptim perquè (tal com mostren les analítiques realitzades a les aigües de la zona saturada del sòl dels capítols 3, 4 i 5) les concentracions altes d'aquest solut han resultat ser una característica exclusiva de l'aigua de la zona saturada del sòl.
- El DR_{Si}, el Ca^{2+} i el Na^+ , han mostrat també ser soluts traçadors, però de les aigües aquíferes. Aquests soluts tenen el seu origen en la meteorització de la roca granítica, que van acumulant-se en les aigües profundes. Açò també es pot comprovar a les analítiques realitzades a les aigües dels aquífers als capítols 3, 4 i 5.

Pel que fa a l'estudi de la connectivitat hidrològica, intercanvi continu d'aigua i soluts entre els diversos compartiments hidrològics i que donen lloc a una escorrentia superficial mesurable (Nadeau & Rains, 2007), també ha mostrat resultats d'interès. Els resultats del model de mesclades mostra una major contribució de les aigües dels compartiments subterranis a l'època post-desglaç, i això lliga amb l'estudi posterior de la connectivitat hidrològica a la conca. Amb l'aplicació d'un model d'histèresi, basat en patrons observats als gràfics de cabal versus concentracions, s'ha pogut comprovar que la connectivitat no ha sigut igual durant el total de l'estació climàtica. A més, també s'ha aplicat un índex per conèixer la resposta hidrològica de la conca, el R_p (McGuire & McDonnell, 2010). Aquest índex es calcula dividint el cabal ràpid (aquell cabal que respon més immediatament davant episodis de tempesta) per la precipitació total acumulada en el període de tempesta en qüestió, en fer-ho s'obté un factor de resposta de la conca que representa la fracció de precipitació que dona lloc al cabal ràpid. Amb

aquestes eines, s'ha pogut observar uns patrons de resposta hidrològica i connectivitat, que han permès generar una modelització per explicar de forma realista la connectivitat

a la conca. Aquest model ha mostrat quatre etapes o moments diferents al llarg de l'estació climàtica:

- Inicial: No es va registrar cap resposta hidrològica a la conca davant episodis de tempesta. En aquesta etapa els valors de R_p van resultar ser baixos ($<1\%$), ja que el flux del riu està compost bàsicament per un flux base/retardat, indicant que la major part de la precipitació estava recarregant tant els aqüífers subsuperficials com els profunds. Així doncs, en aquesta etapa inicial el corrent superficial no estava connectat amb els altres compartiments (zona saturada del sòl i aqüífers).
- Prebucle: En aquesta etapa es va veure una connectivitat però sols del compartiment subterrani superficial, l'aigua de la zona saturada del sòl. Això indica que una fracció de la precipitació està activant un flux lateral transaccional subsuperficial, mentre que una altra fracció continua recarregant els aqüífers profunds. Amb un sol compartiment connectat amb el flux superficial, els gràfics Q-C varen ser lineals. La baixa connexió amb els aqüífers profunds i la bona connexió amb la zona saturada del sòl va donar uns valors de R_p entorn del 2-3%.
- Bucle: En aquest moment, tant el compartiment de la zona saturada del sòl com els aqüífers profunds varen respondre a la precipitació. En aquesta etapa, on el flux superficial es troba ben connectat amb aquets dos compartiments, va mostrar bucles d'histèresis definits i valors de R_p entorn del 5%.
- Postbucle: En aquest punt la conca va mostrar, i igualment a l'etapa prebucle, que estava connectada amb sols un compartiment, però, i contràriament a l'etapa prebucle, amb l'aqüífer profund. Això és degut primerament a què els aqüífers ja estaven recarregats i també per la lixiviació progressiva del compartiment subsuperficial, fet que va provocar que el cabal del riu estigués format bàsicament per un flux base/retardat provinent dels aqüífers profunds. A l'estar connectat sols un compartiment amb el corrent superficial, aquesta etapa va mostrar patrons lineals als gràfics Q-C i valors de $R_p > 5\%$.

Donada la comprovada influència i importància que el compartiment subterrani superficial (zona saturada del sòl) té en la generació del corrent superficial, queda saber

com influeix aquest químicament, i per fer-ho hem utilitzat la presència del sòl com a indicador dels diversos processos que s'hi deriven, seleccionant dues microconques, una amb presència del sòl i altra sense. En aquesta part també s'han obtingut resultats determinants:

- Primerament, tenint en compte, tal com diu (Avila et al., 2020), que en aquestes zones d'alta muntanya l'efecte de l'evapotranspiració és negligible (l'escorrentia total de la conca representa un 95% del total de les precipitacions), la diferència en les concentracions en el Cl⁻ trobades entre les dues microconques, on s'observa que la microconca amb sòl presenta major quantitat d'aquest solut, ens dona a entendre que és deguda a complex d'intercanvi iònic del sòl, que atrapa soluts com aquest que després allibera a l'aigua retinguda a la zona saturada, augmentant les concentracions d'aquests en aquest medi (Abbasi et al., 2007).
- També s'ha pogut comprovar que la presència de sòl estimula la meteorització. El sòl constitueix l'habitat per a diverses espècies de microbiota heteròtrofa que generen àcids orgànics, i produeixen CO₂ durant el procés de respiració. Aquests àcids orgànics junt al CO₂ generat, causen medis menys alcalins que estimulen la meteorització fisicoquímica del granit. Altrament, al sòl hi ha presència de microbiota reductora del nitrogen i del sofre, que utilitzen les seues formes reduïdes com a oxidant alternatiu de la matèria orgànica en ambients anaeròbics. També diversos organismes existents en el sòl utilitzen formes nitrogenades per a formar els grups aminoàcids de les diverses proteïnes. Açò origina que a les zones amb presència de sòl hi hagi una menor taxa d'exportació d'aquests soluts al corrent superficial, per bio-assimilació i bio-transformació en altres compostos volàtils (N₂ i H₂S) que passen al corrent atmosfèric, desapareixent així de la conca.

La present tesi ha pogut comprovar la influència que els compartiments subsuperficials tenen en la hidrologia d'una conca de capçalera, d'alta muntanya. Uns compartiments que han sigut investigats de forma recent, degut principalment per la dificultat que el

seu mostreig planteja: Una limitada accessibilitat i dificultat per a obtenir dades contínues i fiables, sobretot per la implicació de les nevades i la persistència del mantell de neu que cobreix el sòl (Lana-Renault et al., 2011), a més per a l'estudi dels aqüífers s'hi sumen

altres inconvenients, ja que aquests estan subjectes a cicles de recàrrega molt fluctuants a conseqüència del desglaç estacional de la neu (F. Liu et al., 2004), i també influeixen altres factors com ara el tipus de sòl i els elements típics d'un ecosistema de muntanya (vegetació, l'angle del pendent...) (Hinckley et al., 2014). Amb aquest fil, aquesta tesi suposa un increment del coneixement existent de la dinàmica hidrològica de les conques d'alta muntanya, a més aquests estudis, que es tingui constància, són pioners a la zona pirinenca, ja que en aquesta zona no hi ha gaires estudis sobre la dinàmica hidrològica, sobretot que integrin tots els components d'una xarxa hidrològica, tant els compartiments superficials com els no superficials.

Aquest treball científic ha permès obtenir una visió característica de com estan definits químicament els diversos compartiments hidrològics. Això ha donat pas a poder aplicar un model de barreja al flux superficial per saber, ja no sols quins són els compartiments implicats en la seua gènesi, sinó també conèixer de forma quantitativa la contribució de cada un d'ells. En fer-ho hem pogut contrastar la gran influència que els compartiments no superficials tenen en aquesta generació de l'escorrentia superficial, comprovant de primer que l'aigua de l'aquífer és un contribuent regular i constant al llarg del període d'estudi, i que avançada l'estació estival (on els aquífers ja estan recarregats) el compartiment subterrani superficial (zona saturada del sòl) augmenta la seua contribució en moments de tempesta. En aquests moments el compartiment subterrani superficial va arribar a ser el màxim contribuïdor de l'escorrentia superficial.

L'estudi del model de barreja també va permetre l'aplicació d'unes eines de diagnòstic, que demostren la seua correcta implementació en aquest tipus de modelatge, que a més, tenint en compte les dificultats de mostreig de tots els compartiments hidrològics de l'alta muntanya, poden ser de gran ajuda, ja que, i tal com s'ha esmentat, permeten la identificació dels millors soluts traçadors de cada tipus d'aigua, basant-se només en la química del corrent. Uns soluts traçadors de cada compartiment hidrològic que han sigut utilitzats també per modelitzar la connectivitat dels compartiments no superficials amb el corrent superficial.

Demostrada la influència en termes quantitius que els compartiments no superficials tenen en el corrent superficial, és objecte d'estudi conèixer com és la relació d'aquests, en altres paraules, la seua connectivitat en termes qualitius. Aquesta cerca ha mostrat que la connectivitat de l'escorrentia superficial amb els diversos compartiments no és

igual al llarg de l'any. Com s'ha avançat abans, amb l'estudi quantitatiu en el model de barreja, s'aprecia que el compartiment subterrani superficial registra, sobretot en ple estiu, pics de contribució que arriben a constituir fins al 70% de la contribució total. Això s'observa quan apliquem la metodologia d'histèresis, on en la fase prebucle és manista una forma lineal fruit de la forta connectivitat del corrent superficial amb el compartiment de l'aigua de la zona saturada del sòl. Més avant, si apareixen formes d'histèresis (fase de bucle) producte de la connectivitat no sols del sòl sinó també de l'aquífer, que ja es troba recarregat. Aquesta última fase s'observa a la part final del model de barreja, a últims d'estiu, on la contribució d'aquests compartiments s'igualen, i entre tots dos suposen al voltant de la meitat de la contribució total. Després, amb el lixiviat de l'aigua del sòl, tornen a aparèixer les formes lineals a l'histèresi, per la connectivitat sols amb l'aquífer. Aquesta fase es pot apreciar en moments puntuals al model de mesclades, on en la part final s'aprecien punts on l'aigua provinent del sòl representa sols un 10% de la contribució total o menys.

Aleshores tenim una connectivitat del compartiment subterrani superficial (l'aigua del sòl) variable amb el temps. Aquesta variabilitat en certs moments ha sigut de tal magnitud que ha generat pics de contribució del 70%, fent que en aquests moments la química del corrent superficial estigui molt condicionada per la química de l'aigua del sòl. Saber com la presència de sòl afecta la química de l'aigua ha sigut l'objectiu del tercer estudi d'aquesta tesi. Aquesta recerca ha tingut resultats concloents, ja que, i tal com es diu abans, la presència de la microbiota heteròtrofa genera àcids orgànics i CO₂ en la respiració que crea medis alcalins. En aquests pH més baixos, la meteorització del granit es veu estimulada, fent que l'aigua del sòl tingui gran quantitat dels soluts provinents d'aquesta meteorització. A més, aquesta microbiota també consumeix nitrogen i sulfat, per la qual cosa la presència dels soluts derivats d'aquest dos serà menor a l'aigua en contacte amb el sòl.

Es pot concloure, doncs, que els compartiments subterranis contribueixen i estan connectats amb el flux superficial, i que a més, en el cas del compartiment subterrani superficial aquesta contribució i connectivitat és variable amb el temps, arribant a ser el contribuent principal del flux superficial en moments puntuals durant l'època estival. En aquests moments, la química del corrent superficial estarà condicionada per la química de l'aigua retinguda en els compartiments subterranis superficials, és a dir, un corrent amb una elevada concentració de soluts provinents de la meteorització de la roca

granítica, a més de presentar uns valors baixos de tots aquells compostos derivats del nitrogen i el sofre.

Els resultats que ha donat aquesta investigació posen en rellevància que la hidrologia a l'alta muntanya és més complexa del que suggereix la visió de l'anomenada "conca de tefló" (Williams et al., 2016).

A més, en un context de canvi climàtic (Viviroli et al., 2011), estudis com aquest són clau per poder entendre en profunditat els ecosistemes d'alta muntanya i així poder modelitzar possibles escenaris futurs. Les prediccions auguren que els períodes de nevada i cobertura de neu disminuirà, amb canvis també en el moment temporal de la fusió de la neu. Segons els nostres resultats, això pot tenir un impacte profund en la química de l'aigua del riu, ja que l'aigua de fusió de la neu és clau per a la recàrrega dels aqüífers. Amb els aqüífers amb un baix nivell freàtic, no es produirà la connexió d'aquest compartiment amb el flux superficial, i donada la contribució comprovada aquí que aquest té en l'escorrentia superficial, pot desencadenar que en aquest context el riu circuli amb menys cabal i amb una química diferent. Altrament, hem comprovat que la connectivitat, entre els diversos compartiments hidrològics i el flux superficial, està fortament lligada a la precipitació. La precipitació impulsa la connectivitat. Per la qual cosa, una disminució d'aquesta (períodes de sequia més prolongats) provocarà canvis, en la connectivitat hidrològica de la conca, ja que amb uns aqüífers no recarregats i uns sols amb poca aigua retinguda, aquesta connectivitat amb els compartiments no superficials es veurà disminuïda. Aquesta menor connectivitat comportarà canvis també en la ruta dels soluts dintre la conca i en les diverses vies biogeoquímiques existents. D'altra banda, aquest treball, i altres com (Gurumurthy et al., 2012; Weijden et al., 2006; Yu et al., 2019), ha comprovat que la temperatura estimula una major meteorització. L'energia d'activació de les diverses reaccions de meteorització ve condiciona pel pH, la mineralogia i la temperatura, tenint una relació positiva directa amb aquesta última (Oliva et al., 2003). Per la qual cosa en escenaris futurs, de continuar amb l'escalfament global, les taxes de meteorització es poden veure accelerades i/o modificades.



CAPÍTOL 7

Conclusions Generals.

7. CONCLUSIONS GENERALS

1. Les aigües de muntanya es poden modelar com una barreja de tres membres finals principals: aigua provinent de l'atmosfera, del sòl i dels aqüífers.
2. El model de barreja ha mostrat una contribució al flux superficial d'aigua subterrània força constant durant tot l'any, al voltant del 50%, que augmenta durant els episodis de pluja amb pics que han arribat a ser superiors al 70%.
3. Les eines de diagnòstic de Hooper han mostrat ser de gran ajuda per a l'aplicabilitat d'un model de barreja en ecosistemes d'alta muntanya.
4. La fracció de cabal ràpid i l'índex de resposta R_p han mostrat una tendència creixent amb el pas de les estacions, que pot ser interpretada com a un augment progressiu de la connectivitat hidrològica.
5. Els patrons d'histèresis Q-C han mostrat que la connectivitat hidrològica entre el flux superficial i els compartiments hidrològics no superficials es canvia al llarg del cicle estacional.
6. A les zones amb alt recobriment de sòl l'aigua d'escorrentia presenta una major concentració de Cl^- que la precipitació i les aigües de zones sense recobriment de sòl.
7. La presència de sòl determina una major exportació dels soluts que s'hi originen en la meteorització, donat que estimula els processos de meteorització de la roca granítica.
8. A les zones amb recobriment de sòl hi ha una exportació de nitrogen i sofre menor que a les zones sense recobriment de sòl, degut a una major activitat microbiana.



CAPÍTOL 8

Synthesis.

8. SYNTHESIS

New paradigms applied to high mountain hydrology demonstrate the influence that non-surface hydrological compartments have on the dynamics of these headwater catchments and moreover, that this is not completely known. Examples include the "old water paradox": surface runoff water comes from storage with a much longer retention time than surface runoff from rainwater (Kirchner, 2003), or other theories such as the one that defines that high mountain watersheds do not behave like "Teflon watersheds": snowmelt water does not flow directly into the stream but first infiltrates into the underlying soils and is then transported to the surface (Williams et al., 2016). The objectives of this doctoral thesis, as mentioned in section 1.2, focus on deepening existing knowledge about the influence that non-surface waters have on the hydrological dynamics of a high mountain catchment. To this end, in this research a series of specific objectives have been defined (the three studies of the thesis) which firstly correspond to knowing what are the hydrological contributors to surface runoff, to confirm that non-surface waters are contributors (Cowie et al., 2017), and thus go deeper in knowing the real involvement of these compartments in surface runoff in terms of contribution (quantification), connectivity (relationship) and chemical footprint (biogeochemical influence).

In the three different studies that make up this doctoral thesis, a series of chemical analysis have been carried out on different types of water at the source: deep groundwater, surface groundwater (highly influenced by the soil) and atmospheric water. These types of water turned out to be, as shown in the diagram in figure 19 of the mixture model, the three hydrological compartments that generate surface runoff. These analyzes have made it possible to obtain particularities of each of them:

- Atmospheric waters: They have shown to be, in relative terms, very diluted waters. Specifically, they have shown to have relatively low concentrations of all analyzed solutes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , DRSi , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^- , Cl^- , DIC , DOC), except for ammonium, which constitutes the main source of nitrogen in the catchment.

- Surface groundwater: These waters have been characterized by having relatively high concentrations of solutes from weathering (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , DRSi, the fraction of carbonates and above all, bicarbonates of the DIC). However, the main attribute of these waters has been their high concentration of DOC.
- Deep groundwater: As in surface groundwater, relatively high concentrations of solutes from weathering are observed in these waters, but the greater concentration of Ca^{2+} , Na^+ , and DRSi stands out, which has turned out to be the differentiating characteristic of these waters.

As mentioned, the mixture model applied in this study (Hooper, 2003) has defined these three types of water as the main contributors to surface runoff. The application of a mixing model at an end point at the mouth of the catchment has proven to be conclusive and has shown relevant results. This model, through a previous study of tracer solutes in each hydrological compartment of the catchment, allows us to quantitatively know the contribution of each of these compartments to the stream. Thus, the mixing model has observed that the largest contributor to the surface flow is atmospheric water (about 50%), that there is a fairly regular contribution from deep groundwater (about 20%), and that the contribution of surface groundwater are irregular over time, showing a greater presence during the summer season, where this compartment constitutes up to 70% of the total contribution during storms in this period (Montagud et al., 2021). This study has shown that this variable contribution of surface groundwater is a consequence of the infiltration of water, through fissures in the soil and rock in the deep areas of the catchment, and in large quantities during the period of thawing and during storms, which has caused a displacement of the underground water already present in the catchment by means of the transactional and lateral flow, forcing the water retained in the ground, and releasing it suddenly to the surface flow. This process defines the high peaks of contribution of the surface subsurface compartment to the surface flow during the summer season (Cowie et al., 2017).

On the other hand, bearing in mind what we have said before, if we look at the behavior of dissolved tracers before discharge we also observe differences. All solutes showed a dilution effect when the stream level increased, but DOC showed increasing concentrations. It is likely that water stored in the water table with a high concentration

of DOC was mobilized during storms and reached the stream, thus increasing its concentration in the stream. Conversely, even if the concentration of the other solutes is also high in the water table (Montagud et al., 2021), it is not high enough to compensate for the effective dilution of the aquifer water during storm surges. (Buffam et al., 2001).

The results obtained in the application of the mixing model have allowed us not only to conclude which are the main hydrological contributors to the surface flow and to quantify this contribution, but have also shown the feasibility of applying some previous diagnostic tools (Hooper, 2003). These tools make it possible to deduce the number of contributors to the surface flow and the identification of the best tracer solutes for each type of water, based only on the chemistry of the flow. Thus, diagnostic tools are particularly useful for applying hydrological mixing models to high mountain catchments, since these ecosystems present a series of sampling difficulties due mainly to difficult or limited access to all hydrological compartments (in particular deep aquifers).

With this thread, the search for tracers solutions has shown the following appreciations:

- Solutes involved in biological processes (sulphate and the various forms of nitrogen) do not function as tracer solutes. They are not conservative because of their bio-assimilation and transformation: part of the nitrogen is assimilated by the living matter of the ecosystem to form groups of amino acids that will make up the various proteins. In addition the existing heterotrophic bacteria use nitrate and sulfate as alternative oxidants of organic matter in anoxic environments. This is also observed in the study of chapter 5, where it is highlighted how these biological processes affect the concentrations of these solutes present in surface groundwater (influenced by the soil).
- K^+ , Mg^{2+} and Cl^- have shown to be non-conservative probably due to ion exchange processes in the soil. In the case of Cl^- , in chapter 5 we can see that the presence of soil is positively correlated with a greater concentration of Cl^- . This may also be related to the low concentration of these solutes in the stream, specifically K^+ and Mg^{2+} are the cations found in the lowest concentration (K^+ in particular often approaches the minimum level of analytical detection), so any significant dynamics of

these two elements is also likely masked or embedded within the analytical error.

- The DIC has not shown traceability as part of it passes into the atmospheric stream due to the dynamic equilibrium with the surface between CO₂, carbonates and bicarbonates. DOC has turned out to be an optimal tracer solute because (as shown by the analyzes carried out in the waters of the saturated zone of the soil in chapters 3, 4 and 5) the high concentrations of this solute have turned out to be an exclusive characteristic of the water from the saturated zone of the soil.
- DR_{Si}, Ca²⁺ and Na⁺ have also been shown to be tracer solutes, but from aquifers. These solutes have their origin in the weathering of the granitic rock, which accumulates in the deep waters. This can also be verified in the analyzes carried out on the waters of the aquifers in chapters 3, 4 and 5.

Regarding the study of hydrological connectivity, continuous exchange of water and solutes between the various hydrological compartments which give rise to a measurable surface runoff (Nadeau & Rains, 2007), has also shown interesting results. The results of the mixing model show a greater contribution of the waters of the underground compartments in the post-glacial period and this links with the subsequent study of the hydrological connectivity in the catchment. With the application of a hysteresis model, based on patterns observed in the graphs of flow versus concentrations, it has been possible to verify that connectivity has not been the same throughout the climate season. In addition, an index has also been applied to know the hydrological response of the catchment, the Rp (McGuire & McDonnell, 2010). This index is calculated by dividing the quick flow (that flow that responds most immediately to storm episodes) by the total precipitation accumulated in the storm period in question and by doing so a catchment response factor is obtained that represents the fraction of precipitation that gives rise to the quick flow. With these tools, it has been possible to observe patterns of hydrological response and connectivity, which have made it possible to generate a model to realistically explain connectivity in the catchment. This model has shown four different stages or moments throughout the climatic season:

- Initial: No hydrological response was recorded in the catchment to storm episodes. At this stage R_p values were found to be low ($<1\%$) as the stream flow is basically composed of base flow, indicating that most of the precipitation was recharging both subsurface and deep aquifers. So, in this initial stage the surface flow was not connected with the other compartments (saturated zone of the soil and aquifers).
- Pre-loop: In this stage a connectivity was seen but only of the superficial subterranean compartment, the water of the saturated zone of the soil. This indicates that a fraction of the precipitation is activating a subsurface transactional lateral flow, while another fraction continues to recharge the deep aquifers. With a single compartment connected to the surface flow, the Q-C plots were linear. The low connection with the deep aquifers and the good connection with the saturated zone of the soil gave R_p values around 2-3%.
- Loop: At this point, both the soil saturated zone compartment and the deep aquifers responded to the precipitation. At this stage, where the surface flow is well connected with these two compartments, it showed defined hysteresis loops and R_p values around 5%.
- Post-loop: At this point the catchment showed, akin to the pre-loop stage, that it was connected with only one compartment, but contrary to the pre-loop stage, with the deep aquifer. This is primarily due to the fact that the aquifers were already recharged and also due to the progressive leaching of the subsurface compartment, which caused the stream flow to consist basically of a base/delayed flow from the deep aquifers. With only one compartment connected to the surface flow, this stage showed linear patterns in the Q-C plots and R_p values $> 5\%$.

Given the proven influence and importance of the superficial subterranean compartment (saturated soil zone) in the generation of the surface flow, it remains to be seen how it influences chemically and to do so we have used the presence of the soil as an indicator of the various processes that they derive from it, selecting two microcatchments, one with the presence of soil and the other without. In this part, decisive results have also been obtained:

- Firstly, taking into account, as it says (Avila et al., 2020), that in these high mountain areas the effect of evapotranspiration is negligible (the total runoff from the catchment represents 95% of the total of precipitation), the difference in Cl^- concentrations found between the two microcatchments, where it is observed that the microcatchment with soil has a greater amount of this solute, leads us to understand that it is due to an ion exchange complex of the soil, which traps solutes like this which then release to the water retained in the saturated zone, increasing the concentrations of these in this environment (Abbasi et al., 2007).
- It has also been possible to verify that the presence of soil stimulates weathering. The soil constitutes the habitat for several species of heterotrophic microbiota that generate organic acids and produce CO_2 during the respiration process. These organic acids together with the CO_2 generated cause less alkaline environments that stimulate the physicochemical weathering of the granite. Otherwise, in the soil there is the presence of nitrogen and sulfur reducing microbiota, which use their reduced forms as an alternative oxidant for organic matter in anaerobic environments. Also, various organisms existing in the soil use nitrogenous forms to form the amino acid groups of the various proteins. This means that in areas with the presence of soil there is a lower rate of export of these solutes to the surface flow, due to bio-assimilation and bio-transformation into other volatile compounds (N_2 and H_2S) that pass into the atmospheric dynamics, disappearing so of the catchment.

This thesis has been able to verify the influence that the subsurface compartments have on the hydrology of a headwater catchment, high in the mountains. Some compartments have been investigated only recently, mainly due to the difficulty that their sampling poses: Limited accessibility and difficulty in obtaining continuous and reliable data, especially due to the involvement of snowfall and the persistence of the covering snow the soil (Lana-Renault et al., 2011) and for the study of aquifers there are other drawbacks, since these are subject to highly fluctuating recharge cycles as a result of the seasonal melting of the snow (F. Liu et al., 2004) and other influencing factors such as soil type and typical elements of a mountain ecosystem (vegetation, slope angle...) (Hinckley et al., 2014). Along these lines, this thesis represents an increase in the

existing knowledge of the hydrological dynamics of high mountain catchments in addition to these studies. They are pioneers in the Pyrenees area, since in this area there are not many studies on hydrological dynamics, especially those that integrate all the components of a hydrological network, both surface and non-surface compartments.

This scientific work has made it possible to obtain a characteristic view of how the various hydrological compartments are chemically defined. This has given way to being able to apply a mixing model to the surface flow to know not only which compartments are involved in its genesis, but also to know quantitatively the contribution of each one of them. In doing so we have been able to contrast the great influence that the non-surface compartments have on this generation of surface runoff, verifying firstly that the aquifer water is a regular and constant contributor throughout the study period and as the summer season progresses (where the aquifers are already recharged) the superficial subterranean compartment (saturated area of the soil) increases its contribution in times of storm. At these moments the superficial subterranean compartment became the maximum contributor to the surface runoff.

The study of the mixture model also allowed the application of diagnostic tools that demonstrate its correct implementation in this type of modelling, which moreover, taking into account the sampling difficulties of all the hydrological compartments of the 'high mountain, can be of great help, since as mentioned, they allow the identification of the best tracer solutes for each type of water, based only on the chemistry of the stream. A few tracers of each hydrological compartment have also been used to model the connectivity of the non-surface compartments with the surface flow.

Having demonstrated the influence in quantitative terms that the non-surface compartments have on the surface flow, it is the object of study to know what their relationship is like. In other words, their connectivity in qualitative terms. This research has shown that the connectivity of the surface runoff with the various compartments is not the same throughout the year. As was done before with the quantitative study in the mixing model, it can be seen that the superficial subterranean compartment registers, especially in the middle of summer, contribution peaks that come to constitute up to 70% of the total contribution. This is observed when we apply the hysteresis methodology, where in the preloop phase a linear shape is the result of the strong connectivity of the surface flow with the water compartment of the saturated zone of the soil and if furthermore forms of hysteresis appear (loop phase) as a product of the

connectivity not only of the soil but also of the aquifer, which is already recharged. This last phase is observed in the final part of the mixing model, at the end of summer, where the contribution of these compartments is equal and between the two they account for around half of the total contribution. Then, with the leachate from the ground water the linear forms appear again in the hysteresis due to the connectivity alone with the aquifer. This phase can be seen at specific moments in the mixture model, where in the final part there are points where the water coming from the soil represents only 10% of the total contribution or less.

As a result we have a connectivity of the surface subterranean compartment (soil water) that varies over time. This variability at certain times has been of such magnitude that it has generated contribution peaks of 70%, making the chemistry of the surface flow at these times very much conditioned by the chemistry of the soil water. Knowing how the presence of soil affects the chemistry of water has been the objective of the third study of this thesis. This research has had conclusive results, since as said before, the presence of the heterotrophic microbiota generates organic acids and CO₂ in the respiration that creates alkaline environments. At these lower pHs, the weathering of the granite is stimulated, causing the ground water to have a large amount of the solutes from this weathering. In addition, this microbiota also consumes nitrogen and sulfate, so the presence of solutes derived from these two will be lower in the water in contact with the soil.

It can therefore be concluded that the underground compartments contribute to and are connected to the surface flow and that in addition, in the case of the surface underground compartment this contribution and connectivity is variable over time, becoming the main contributor to the surface flow at specific times during the summer season. At these moments, the chemistry of the surface stream will be conditioned by the chemistry of the water retained in the surface underground compartments or a stream with a high concentration of solutes coming from the weathering of the granitic rock, in addition to presenting low values of all those compounds derived from nitrogen and sulphur.

The results of this research show that the hydrology in the high mountains is more complex than the vision that the so-called "Teflon basin" suggests (Williams et al., 2016). Additionally, in a context of climate change (Viviroli et al., 2011), studies like this are key to being able to understand high mountain ecosystems in depth and thus

being able to model possible future scenarios. Forecasts predict that periods of snowfall and snow cover will decrease, with changes in the timing of snowmelt as well.

According to our results, this can have a profound impact on stream water chemistry as snowmelt water is key to aquifer recharge. With aquifers with a low water table, the connection of this compartment with the surface flow will not occur and given the contribution proven here that it has in the surface runoff, it can trigger in this context that the stream circulates with delayed flow and with a different chemistry. In addition, we have verified that the connectivity between the various hydrological compartments and the surface flow is strongly linked to the precipitation. Precipitation drives connectivity. Therefore, a decrease in this (longer periods of drought) will cause changes in the hydrological connectivity of the catchment, since with some aquifers that are not recharged and those with little retained water, this connectivity with the non-surface compartments will be diminished. This lower connectivity will also lead to changes in the route of solutes within the catchment and in the various existing biogeochemical pathways. On the other hand, this work and others such as (Gurumurthy et al., 2012; Weijden et al., 2006; Yu et al., 2019), has verified that temperature stimulates greater weathering. The activation energy of the various weathering reactions is conditioned by pH, mineralogy and temperature, having a direct positive relationship with the latter (Oliva et al., 2003). Therefore, in future scenarios, if global warming continues weathering rates may be accelerated and/or modified.



CAPÍTOL 9

General Conclusions.

9. General Conclusions

General conclusions:

1. Mountain waters can be modeled as a mixture of three main end members: water from the atmosphere, soil and aquifers.
2. The mixing model has shown a fairly constant contribution of the subsuperficial compartments to surface flow throughout the year, around 50%, which increases during peak rainfall episodes reaching over 70%.
3. Hooper's diagnostic tools have shown to be of great help for the applicability of a mixture model in high mountain ecosystems.
4. The quick flow fraction and the response index R_p have shown an increasing trend with the passing of the seasons, which can be interpreted as a progressive increase in hydrological connectivity.
5. The Q-C hysteresis patterns have shown that hydrologic connectivity between surface flow and non-surface hydrologic compartments is changing throughout the seasonal cycle.
6. In areas with high soil cover, runoff water has a higher concentration of Cl^- than precipitation and water from areas without soil cover.
7. The presence of soil determines a greater export of the solutes that originate there during weathering, given that it stimulates the weathering processes of the granitic rock.
8. In areas with soil cover there is a lower export of nitrogen and sulfur than in areas without soil cover, due to greater microbial activity.



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- Abbasi, M. K., Zafar, M., & Khan, S. R. (2007). Influence of different land-cover types on the changes of selected soil properties in the mountain region of Rawalakot Azad Jammu and Kashmir. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 78(1), 97–110. <https://doi.org/10.1007/S10705-006-9077>
- Ajami, H., & Schreiner-McGraw, A. (2019, December). Characterizing Mountain System Recharge Processes from Headwaters to Groundwaters. In AGU Fall Meeting Abstracts (Vol. 2019, pp. H52F-07).
- Allan, C. J., Roulet, N. T., & Hill, A. R. (1993). The biogeochemistry of pristine, headwater Precambrian shield watersheds: an analysis of material transport within a heterogeneous landscape. *Biogeochemistry*, 22(1), 37–79.
- Andrade, C., & Contente, J. (2020). Köppen's climate classification projections for the Iberian Peninsula. *Climate Research*, 81, 71–89. <https://doi.org/10.3354/CR01604>
- Andrea, B., Francesc, G., Jérôme, L., Eusebi, V., & Francesc, S. (2006). Cross-site comparison of variability of DOC and nitrate c-q hysteresis during the autumn-winter period in three Mediterranean headwater streams: A synthetic approach. *Biogeochemistry*, 77(3), 327–349. <https://doi.org/10.1007/S10533-005-0711-7>
- Andrews, J. A., & Schlesinger, W. H. (2001). Soil CO₂ dynamics, acidification, and chemical weathering in a temperate forest with experimental CO₂ enrichment. *Global Biogeochemical Cycles*, 15(1), 149–162.
- Antolino, D. J. (2019). Groundwater/surface-water interactions along Ellerbe Creek in Durham, North Carolina, 2016-18. Scientific Investigations Report-US Geological Survey, (2019-5097).
- Arora, B., Burrus, M., Newcomer, M., Steefel, C. I., Carroll, R. W. H., Dwivedi, D., Dong, W., Williams, K. H., & Hubbard, S. S. (2020). Differential C-Q Analysis: A New Approach to Inferring Lateral Transport and Hydrologic Transients Within Multiple Reaches of a Mountainous Headwater Catchment. *Frontiers in Water*, 2, 24.

- Avila, A., Molowny-Horas, R., & Camarero, L. (2020). Stream chemistry response to changing nitrogen and sulfur deposition in two mountain areas in the Iberian Peninsula. *Science of The Total Environment*, *711*, 134-697.
- Bacardit, M., & Camarero, L. (2010). Atmospherically deposited major and trace elements in the winter snowpack along a gradient of altitude in the Central Pyrenees: The seasonal record of long-range fluxes over SW Europe. *Atmospheric Environment*, *44*(4), 582–595.
- Bates, B. L., McIntosh, J. C., Lohse, K. A., & Brooks, P. D. (2011). Influence of groundwater flowpaths, residence times and nutrients on the extent of microbial methanogenesis in coal beds: Powder River Basin, USA. *Chemical Geology*, *284*(1–2), 45–61.
- Battarbee, R. W., Thompson, R., Catalan, J., Grytnes, J. A., & Birks, H. J. B. (2002). Climate variability and ecosystem dynamics of remote alpine and arctic lakes: the MOLAR project. *Journal of Paleolimnology* 2002 28:1, 28(1), 1–6. <https://doi.org/10.1023/A:1020342316326>
- Bernal, S., Butturini, A., & Sabater, F. (2006). Inferring nitrate sources through end member mixing analysis in an intermittent Mediterranean stream. *Biogeochemistry* 2006 81:3, 81(3), 269–289. <https://doi.org/10.1007/S10533-006-9041-7>
- Berner, R. A., & Berner, E. K. (1997). Silicate Weathering and Climate. *Tectonic Uplift and Climate Change*, 353–365. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5935-1_15
- Bocchiola, D., Diolaiuti, G., Soncini, A., Mihalcea, C., D'Agata, C., Mayer, C., Lambrecht, A., Rosso, R., & Smiraglia, C. (2011). Prediction of future hydrological regimes in poorly gauged high altitude basins: The case study of the upper Indus, Pakistan. *Hydrology and Earth System Sciences*, *15*(7), 2059–2075. <https://doi.org/10.5194/HESS-15-2059-2011>
- Boyer 1y2, E. W., Hornberger, G. M., Bencala, K. E., & Mcknight, D. M. (1997). Response characteristics of DOC flushing in an alpine catchment. *Ltd. Hydrol. Process*, *11*, 1635–1647.

- Bras, R. L. (1999). A brief history of hydrology. *Bull. Amer. Meteor. Soc*, 80, 1151-1164.
- Broshears, R. E., Bencala, K. E., Kimball, B. A., & McKnight, D. M. (1993). Tracer-dilution experiments and solute-transport simulations for a mountain stream, Saint Kevin Gulch, Colorado. Water resources investigation (No. PB-93-218030/XAB; USGS/WRI-92-4081). Geological Survey, Denver, CO (United States). Water Resources Div.
- Buell, G. R., & Peters, N. E. (1988). Atmospheric deposition effects on the chemistry of a stream in Northeastern Georgia. *Water, Air, and Soil Pollution*, 39(3-4), 275-291.
- Buffam, I., Galloway, J. N., Blum, L. K., & McGlathery, K. J. (2001). A stormflow/baseflow comparison of dissolved organic matter concentrations and bioavailability in an Appalachian stream. *Biogeochemistry 2001 53:3*, 53(3), 269-306. <https://doi.org/10.1023/A:1010643432253>
- Camarero, L. (2017). Atmospheric chemical loadings in the high mountain: current forcing and legacy pollution. In *High mountain conservation in a changing world* (pp. 325-341). Springer, Cham.
- Catalan, J., Pla-Rabés, S., García, J., & Camarero, L. (2014). Air temperature-driven CO₂ consumption by rock weathering at short timescales: Evidence from a Holocene lake sediment record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36, 67-79.
- Cavigelli, M. A., Philip, G., & Kellogg, R. W. K. (2000). The functional significance of denitrifier community composition in a terrestrial ecosystem. *Ecology*, 81(5), 1402-1414. <https://doi.org/10.1890/0012-9658>
- Changsheng Li, Frolking, S., & Frolking, T. A. (1992). A model of nitrous oxide evolution from soil driven by rainfall events: 1. Model structure and sensitivity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97(D9), 9759-9776. <https://doi.org/10.1029/92JD00509>
- Charlson, R. J., Anderson, T. L., & McDuff, R. E. (1992). 13 The Sulfur Cycle. *International Geophysics*, 50(C), 285-300.

- Chen, H., Zhu, Q., Peng, C., Wu, N., Wang, Y., Fang, X., Gao, Y., Zhu, D., Yang, G., Tian, J., Kang, X., Piao, S., Ouyang, H., Xiang, W., Luo, Z., Jiang, H., Song, X., Zhang, Y., Yu, G., Wu, J. (2013). The impacts of climate change and human activities on biogeochemical cycles on the Qinghai-Tibetan Plateau. *Global Change Biology*, *19*(10), 2940–2955.
- Christophersen, N., & Hooper, R. P. (1992a). Multivariate analysis of stream water chemical data: The use of principal components analysis for the end-member mixing problem. *Water Resources Research*, *28*(1), 99–107.
- Christophersen, N., & Hooper, R. P. (1992b). Multivariate analysis of stream water chemical data: The use of principal components analysis for the end-member mixing problem. *Water Resources Research*, *28*(1), 99–107.
- Christophersen, N., Neal, C., Hooper, R. P., Vogt, R. D., & Andersen, S. (1990). Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members. A step towards second-generation acidification models. *Journal of Hydrology*, *116*(1–4), 307–320. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(90\)90130-P](https://doi.org/10.1016/0022-1694(90)90130-P)
- Clark, M., Eddy-Miller, C., & Mast, M. (2000). *Environmental Characteristics and Water Quality of Hydrologic Benchmark Network Stations in the West-central United States*, 196-395.
- Clow, D. W., & Drever, J. I. (1996). Weathering rates as a function of flow through an alpine soil. *Chemical Geology*, *132*(1–4), 131–141. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00048-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00048-4)
- Cooper, D. M., Morris, E. M., & Smith, C. J. (1987). Precipitation and streamwater chemistry in a subarctic Scottish catchment. *Journal of Hydrology*, *93*(3–4), 221–240. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(87\)90097-7](https://doi.org/10.1016/0022-1694(87)90097-7)
- Cowie, R. M., Knowles, J. F., Dailey, K. R., Williams, M. W., Mills, T. J., & Molotch, N. P. (2017). Sources of streamflow along a headwater catchment elevational gradient. *Journal of Hydrology*, *549*, 163–178.
- Cronan, C. S. (1980). Solution Chemistry of a New Hampshire Subalpine Ecosystem: A Biogeochemical Analysis. *Oikos*, *34*(3), 272. <https://doi.org/10.2307/3544286>

- Cross, A. F., & Schlesinger, W. H. (1995). A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: Applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. *Geoderma*, *64*(3–4), 197–214. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00023-4](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00023-4)
- Detty, J. M., & McGuire, K. J. (2010). Topographic controls on shallow groundwater dynamics: Implications of hydrologic connectivity between hillslopes and riparian zones in a till mantled catchment. *Hydrological Processes*, *24*(16), 2222–2236. <https://doi.org/10.1002/HYP.7656>
- De Vente, J., & Poesen, J. (2005). Predicting soil erosion and sediment yield at the basin scale: Scale issues and semi-quantitative models. *Earth-Science Reviews*, *71*(1–2), 95–125.
- Dong, L., Li, J., Sun, J., & Yang, C. (2021). Soil degradation influences soil bacterial and fungal community diversity in overgrazed alpine meadows of the Qinghai-Tibet Plateau. *Scientific reports*, *11*(1), 1-11.
- Dosseto, A., Vigier, N., Joannes-Boyau, R. C., Moffat, I., Singh, T., & Srivastava, P. (2015). Rapid response of silicate weathering rates to climate change in the Himalaya.
- Drever, J. I., & Zobrist, J. (1992). Chemical weathering of silicate rocks as a function of elevation in the southern Swiss Alps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*(8), 3209–3216. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90298-W](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90298-W)
- Engel, M., Penna, D., Bertoldi, G., Dell’Agnese, A., Soulsby, C., & Comiti, F. (2016). Identifying run-off contributions during melt-induced run-off events in a glacierized alpine catchment. *Hydrological Processes*, *30*(3), 343–364. <https://doi.org/10.1002/HYP.10577>
- Estrela, T., Pérez-Martin, M. A., & Vargas, E. (2012). Impacts of climate change on water resources in Spain. *Hydrological Sciences Journal*, *57*(6), 1154-1167.
- Ettazarini, S. (2007). Groundwater potentiality index: A strategically conceived tool for water research in fractured aquifers. *Environmental Geology*, *52*(3), 477–487.

- Evans, C., & Davies, T. D. (1998). Causes of concentration/discharge hysteresis and its potential as a tool for analysis of episode hydrochemistry. *Water Resources Research*, *34*(1), 129–137. <https://doi.org/10.1029/97WR01881>
- Fan, B. L., Zhao, Z. Q., Tao, F. X., Liu, B. J., Tao, Z. H., Gao, S., & Zhang, L. H. (2014). Characteristics of carbonate, evaporite and silicate weathering in Huanghe River basin: A comparison among the upstream, midstream and downstream. *Journal of Asian Earth Sciences*, *96*, 17–26.
- Fang, Y., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Gnanadesikan, A., Held, I., Chen, G., Vecchi, G., & Levy, H. (2011). The impacts of changing transport and precipitation on pollutant distributions in a future climate. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *116*(D18). <https://doi.org/10.1029/2011JD015642>
- Farley, D. A., & Werritty, A. (1989). Hydrochemical budgets for the Loch Dee experimental catchments, Southwest Scotland (1981–1985). *Journal of Hydrology*, *109*(3–4), 351–368. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90024-3](https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90024-3)
- Feller, M. C., & Kimmins, J. P. (1984). Effects of Clearcutting and Slash Burning on Streamwater Chemistry and Watershed Nutrient Budgets in Southwestern British Columbia. *Water Resources Research*, *20*(1), 29–40.
- Fellman, J. B., Hood, E., Edwards, R. T., & D'Amore, D. V. (2009). Changes in the concentration, biodegradability, and fluorescent properties of dissolved organic matter during stormflows in coastal temperate watersheds. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, *114*(1). <https://doi.org/10.1029/2008JG000790>
- Fellman, J. B., Hood, E., & Spencer, R. G. M. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography*, *55*(6), 2452–2462.
- Fernandes, A. M., Conceição, F. T. da, Spatti Junior, E. P., Sardinha, D. de S., & Mortatti, J. (2016). Chemical weathering rates and atmospheric/soil CO₂ consumption of igneous and metamorphic rocks under tropical climate in southeastern Brazil. *Chemical Geology*, *443*, 54–66.
- Fleckenstein, J. H., Krause, S., Hannah, D. M., & Boano, F. (2010). Groundwater-surface water interactions: New methods and models to improve understanding of processes and dynamics. *Advances in Water Resources*, *33*(11), 1291–1295.

- Foks, S. S., Stets, E. G., Singha, K., & Clow, D. W. (2018). Influence of climate on alpine stream chemistry and water sources. *Hydrological Processes*, 32(13), 1993–2008.
- Grasshoff, P. (1983). *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie. FRG, 419, 61-72.
- García-Ruiz, J. M., Lana-Renault, N., Beguería, S., Lasanta, T., Regüés, D., Nadal-Romero, E., Serrano-Muela, P., López-Moreno, J. I., Alvera, B., Martí-Bono, C., & Alatorre, L. C. (2010a). From plot to regional scales: Interactions of slope and catchment hydrological and geomorphic processes in the Spanish Pyrenees. *Geomorphology*, 120(3–4), 248–257.
- García-Ruiz, J. M., Lana-Renault, N., Beguería, S., Lasanta, T., Regüés, D., Nadal-Romero, E., Serrano-Muela, P., López-Moreno, J. I., Alvera, B., Martí-Bono, C., & Alatorre, L. C. (2010b). From plot to regional scales: Interactions of slope and catchment hydrological and geomorphic processes in the Spanish Pyrenees. *Geomorphology*, 120(3–4), 248–257.
- Garrels, R. M., & MacKenzie, F. T. (1967). Origin of the chemical compositions of some springs and lakes.
- Gupta, R., & Naik, S. (1981). Studies on calcium, magnesium & sulphate in the Mandovi & Zuari River systems (Goa).
- Gurumurthy, G. P., Balakrishna, K., Riotte, J., Braun, J. J., Audry, S., Shankar, H. U., & Manjunatha, B. R. (2012). Controls on intense silicate weathering in a tropical river, southwestern India. *Chemical Geology*, 300, 61-69.
- Gurumurthy, G. P., Balakrishna, K., Riotte, J., Braun, J. J., Audry, S., Shankar, U. H. N., & Manjunatha, B. R. (2012). Controls on intense silicate weathering in a tropical river, southwestern India. *Chemical Geology*, 300–301, 61–69.
- Hought, D. R. W., & van Meerveld, H. J. (2011). Spatial variation in transient water table responses: Differences between an upper and lower hillslope zone. *Hydrological Processes*, 25(25), 3866–3877. <https://doi.org/10.1002/HYP.8354>

- Hazen, J. M., Williams, M. W., Stover, B., & Wireman, M. (2002). Characterisation of Acid Mine Drainage Using a Combination of Hydrometric, Chemical and Isotopic Analyses, Mary Murphy Mine, Colorado. *Environmental Geochemistry and Health* 2002 24:1, 24(1), 1–22. <https://doi.org/10.1023/A:1013956700322>
- Hewlett, J. D., & Hibbert, A. R. (1967). Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. *Forest hydrology*, 1, 275-290.
- Hinckley, E. L. S., Ebel, B. A., Barnes, R. T., Anderson, R. S., Williams, M. W., & Anderson, S. P. (2014). Aspect control of water movement on hillslopes near the rain-snow transition of the Colorado Front Range. *Hydrological Processes*, 28(1), 74–85. <https://doi.org/10.1002/HYP.9549>
- Hood, J. L., & Hayashi, M. (2015). Characterization of snowmelt flux and groundwater storage in an alpine headwater basin. *Journal of Hydrology*, 521, 482–497. <https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2014.12.041>
- Hooper, R. P., Christophersen, N., & Peters, N. E. (1990). Modelling streamwater chemistry as a mixture of soilwater end-members—An application to the Panola Mountain catchment, Georgia, USA. *Journal of Hydrology*, 116(1-4), 321-343.
- Hooper, R. P. (2003). Diagnostic tools for mixing models of stream water chemistry. *Water Resources Research*, 39(3). <https://doi.org/10.1029/2002WR001528>
- Hoorman, J. J., Sá, J. C. M., & Reeder, R. (2011). The biology of soil compaction. *Science*, 68, 49-57.
- Hornberger, G. M., Bencala, K. E., & McKnight, D. M. (1994). Hydrological controls on dissolved organic carbon during snowmelt in the Snake River near Montezuma, Colorado. *Biogeochemistry* 1994 25:3, 25(3), 147–165.
- Hrachowitz, M., Savenije, H. H. G., Blöschl, G., McDonnell, J. J., Sivapalan, M., Pomeroy, J. W., Arheimer, B., Blume, T., Clark, M. P., Ehret, U., Fenicia, F., Freer, J. E., Gelfan, A., Gupta, H. v., Hughes, D. A., Hut, R. W., Montanari, A., Pande, S., Tetzlaff, D., Cudennec, C. (2005). The importance of a hydrological research framework for water balance studies in mountain basins. *Hydrological Processes*, 19(12), 2323–2328. <https://doi.org/10.1080/02626667.2013.803183>

- Huggel, C., Salzmann, N., Allen, S., Caplan-Auerbach, J., Fischer, L., Haeberli, W., Larsen, C., Schneider, D., & Wessels, R. (2010). Recent and future warm extreme events and high-mountain slope stability. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1919), 2435–2459. <https://doi.org/10.1098/RSTA.2010.0078>
- Huss, M., Juvet, G., Farinotti, D., & Bauder, A. (2010). Future high-mountain hydrology: A new parameterization of glacier retreat. *Hydrology and Earth System Sciences*, 14(5), 815–829. <https://doi.org/10.5194/HESS-14-815-2010>
- Jencso, K. G., & Mcglynn, B. L. (2011). Hierarchical controls on runoff generation: Topographically driven hydrologic connectivity, geology, and vegetation. *Water Resour. Res.*, 47, 11527. <https://doi.org/10.1029/2011WR010666>
- Jenkinson, D. S. (1990). An introduction to the global nitrogen cycle. *Soil Use and Management*, 6(2), 56–61. <https://doi.org/10.1111/J.1475-2743.1990.TB00800.X>
- Jiménez, J. J., Igual, J. M., Villar, L., Benito-Alonso, J. L., & Abadias-Ullod, J. (2019). Hierarchical drivers of soil microbial community structure variability in “Monte Perdido” Massif (Central Pyrenees). *Scientific reports*, 9(1), 1-17.
- Johnson, M. S., Lehmann, J., Selva, E. C., Abdo, M., Riha, S., & Couto, E. G. (2006). Organic carbon fluxes within and streamwater exports from headwater catchments in the southern Amazon. *Process*, 20, 2599–2614.
- Johnson, P. J., & Swank, W. T. (1973). Studies of Cation Budgets in the Southern Appalachians on Four Experimental Watersheds with Contrasting Vegetation. *Ecology*, 54(1), 70–80. <https://doi.org/10.2307/1934375>
- Katz, B. G. (1989). Influence of mineral weathering reactions on the chemical composition of soil water, Springs, and ground water, Catoctin Mountains, Maryland. *Hydrological Processes*, 3(2), 185–202.
- Keller, F., Goyette, S., & Beniston, M. (2005). Sensitivity Analysis of Snow Cover to Climate Change Scenarios and Their Impact on Plant Habitats in Alpine Terrain. *Climatic Change* 2005 72:3, 72(3), 299–319. <https://doi.org/10.1007/S10584-005-5360-2>

- Kirchner, J. W. (2003). A double paradox in catchment hydrology and geochemistry. *Hydrological Processes*, 17(4), 871–874. <https://doi.org/10.1002/HYP.5108>
- Krám, P., Hruška, J., Wenner, B. S., Driscoll, C. T., & Johnson, C. E. (1997). The biogeochemistry of basic cations in two forest catchments with contrasting lithology in the Czech Republic. *Biogeochemistry*, 37(2), 173–202.
- Lana-Renault, N., Alvera & José, B., & García-Ruiz, M. M. (2011). Runoff and Sediment Transport during the Snowmelt Period in a Mediterranean High-Mountain Catchment. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 43(2), 213–222. <https://doi.org/10.1657/1938-4246-43.2.213>
- Land, M., & Öhlander, B. (2000). Chemical weathering rates, erosion rates and mobility of major and trace elements in a Boreal granitic till. *Aquatic Geochemistry*, 6(4), 435–460.
- Laudon, H., Köhler, S., & Buffam, I. (2004). Seasonal TOC export from seven boreal catchments in northern Sweden. *Aquatic Sciences*, 66(2), 223–230. <https://doi.org/10.1007/S00027-004-0700-2>
- Li, A. G., Tham, L. G., Yue, Z. Q., Lee, C. F., & Law, K. T. (2005). Comparison of Field and Laboratory Soil–Water Characteristic Curves. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 131(9), 1176–1180.
- Likens, G. E., Bormann, F. H., & Eaton, J. S. (1980). Variations in Precipitation and Streamwater Chemistry at the Hubbard Brook Experimental Forest during 1964 to 1977. *Effects of Acid Precipitation on Terrestrial Ecosystems*, 443–464.
- Li, S., Lu, X. X., & Bush, R. T. (2014). Chemical weathering and CO₂ consumption in the Lower Mekong River. *Science of The Total Environment*, 472, 162–177.
- Liu, B., Liu, C. Q., Zhang, G., Zhao, Z. Q., Li, S. L., Hu, J., Ding, H., Lang, Y. C., & Li, X. D. (2013). Chemical weathering under mid- to cool temperate and monsoon-controlled climate: A study on water geochemistry of the Songhuajiang River system, northeast China. *Applied Geochemistry*, 31, 265–278.
- Liu, F., Williams, M. W., & Caine, N. (2004). Source waters and flow paths in an alpine catchment, Colorado Front Range, United States. *Water Resources Research*, 40(9). <https://doi.org/10.1029/2004WR003076>

- Lizaga, I., Quijano, L., Palazón, L., Gaspar, L., & Navas, A. (2016). Enhancing connectivity index to assess the effects of land use changes in a mediterranean catchment. *Land Degradation & Development*, 29(3), 663-675. <https://doi.org/10.1002/ldr.2676>
- López-Moreno, J. I., Goyette, S., & Beniston, M. (2009). Impact of climate change on snowpack in the Pyrenees: Horizontal spatial variability and vertical gradients. *Journal of Hydrology*, 374(3–4), 384–396.
- Luk, K. C., Ball, J. E., & Sharma, A. (2000). A study of optimal model lag and spatial inputs to artificial neural network for rainfall forecasting. *Journal of Hydrology*, 227(1-4), 56-65.
- Maclean, R., Oswood, M. W., Irons, J. G., & McDowell, W. H. (1999). The effect of permafrost on stream biogeochemistry: A case study of two streams in the Alaskan (U.S.A.) taiga. *Biogeochemistry*, 47(3), 239–267.
- Marques, J., Samper, J., Pisani, B., Alvares, D., Carvalho, J. M., Chaminé, H. I., & Sodr e Borges, F. (2011). Evaluation of water resources in a high-mountain basin in Serra da Estrela, Central Portugal, using a semi-distributed hydrological model. *Environmental Earth Sciences*, 62(6), 1219-1234.
- Marschner, B., & Kalbitz, K. (2003). Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matter in soils. *Geoderma*, 113(3–4), 211–235.
- McCulloch, J. S. G., & Robinson, M. (1993). History of forest hydrology. *Journal of Hydrology*, 150(2–4), 189–216. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(93\)90111-L](https://doi.org/10.1016/0022-1694(93)90111-L)
- W. H., & Asbury, C. E. (1994). Export of carbon, nitrogen, and major ions from three tropical montane watersheds. *Limnology and Oceanography*, 39(1), 111–125. <https://doi.org/10.4319/LO.1994.39.1.0111>
- McGuire, K. J., & McDonnell, J. J. (2010). Hydrological connectivity of hillslopes and streams: Characteristic time scales and nonlinearities. *Water Resources Research*, 46(10), 10543. <https://doi.org/10.1029/2010WR009341>
- McGuire, K., Research, J. M.-W. R., & 2010, undefined. (2010a). Hydrological connectivity of hillslopes and streams: Characteristic time scales and nonlinearities. *Wiley Online Library*, 46(10), 10543.

- McGuire, K., Research, J. M.-W. R., & 2010, undefined. (2010b). Hydrological connectivity of hillslopes and streams: Characteristic time scales and nonlinearities. *Wiley Online Library*, 46(10), 10543.
- Millot, R., Gaillardet, J., Dupré, B., & Allègre, C. J. (2002). The global control of silicate weathering rates and the coupling with physical erosion: new insights from rivers of the Canadian Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1–2), 83–98. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(01\)00599-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00599-4)
- Montagud, D., Sala, M., & Camarero, L. (2021). Applicability of mixing modelling to determine the contributions to surface flow in high mountain catchments. *Hydrological Sciences Journal*, 66(16), 2382–2394.
- Monteith, D. T., Stoddard, J. L., Evans, C. D., de Wit, H. A., Forsius, M., Høgåsen, T., Wilander, A., Skjelkvåle, B. L., Jeffries, D. S., Vuorenmaa, J., Keller, B., Kopécek, J., & Vesely, J. (2007). Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry. *Nature* 450(7169), 537–540. <https://doi.org/10.1038/nature06316>
- Moon, S., Huh, Y., & Zaitsev, A. (2009). Hydrochemistry of the Amur River: Weathering in a northern temperate basin. *Aquatic Geochemistry*, 15(4), 497–527.
- Moquet, J. S., Crave, A., Viers, J., Seyler, P., Armijos, E., Bourrel, L., Chavarri, E., Lagane, C., Laraque, A., Casimiro, W. S. L., Pombosa, R., Noriega, L., Vera, A., & Guyot, J. L. (2011). Chemical weathering and atmospheric/soil CO₂ uptake in the Andean and Foreland Amazon basins. *Chemical Geology*, 287(1–2), 1–26.
- Musolff, A., Zhan, Q., Dupas, R., Minaudo, C., Fleckenstein, J. H., Rode, M., Dehaspe, J., & Rinke, K. (2021). Spatial and Temporal Variability in Concentration-Discharge Relationships at the Event Scale. *Water Resources Research*, 57(10). <https://doi.org/10.1029/2020WR029442>
- Nadeau, T. L., & Rains, M. C. (2007). Hydrological Connectivity Between Headwater Streams and Downstream Waters: How Science Can Inform Policy¹. *Journal of the American Water Resources Association*, 43(1), 118–133.
- Négre, P. (1999). Geochemical study of a granitic area - the Margeride mountains, France: Chemical element behavior and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr constraints. *Aquatic Geochemistry*, 5(2), 125–165.

- Nesbitt, H. W., Young, G. M., McLennan, S. M., & Keays, R. R. (1996). Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *Journal of Geology*, *104*(5), 525–542. <https://doi.org/10.1086/629850>
- Nguyen, H. V. M., Hur, J., & Shin, H. S. (2010). Changes in spectroscopic and molecular weight characteristics of dissolved organic matter in a river during a storm event. *Water, Air, and Soil Pollution*, *212*(1–4), 395–406.
- Norton, S. A., Kahl, J. S., Fernandez, I. J., Rustad, L. E., Scofield, J. P., & Haines, T. A. (1994). Response of the West Bear Brook Watershed, Maine, USA, to the addition of (NH₄)₂SO₄: 3-year results. *Forest Ecology and Management*, *68*(1), 61–73. [https://doi.org/10.1016/0378-1127\(94\)90138-4](https://doi.org/10.1016/0378-1127(94)90138-4)
- Ohte, N., Tokuchi, N., & Suzuki, M. (1995). Biogeochemical Influences on the Determination of Water Chemistry in a Temperate Forest Basin: Factors Determining the pH value. *Water Resources Research*, *31*(11), 2823–2834. <https://doi.org/10.1029/95WR02041>
- Oliva, P., Dupré, B., Martin, F., & Viers, J. (2004). The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(10), 2223–2243.
- Oliva, P., Dupré, B., Martin, F., & Viers, J. (2004). The role of trace minerals in chemical weathering in a high-elevation granitic watershed (Estibère, France): chemical and mineralogical evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(10), 2223–2243. <https://doi.org/10.1016/J.GCA.2003.10.043>
- Oliva, P., Viers, J., & Dupré, B. (2003). Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology*, *202*(3–4), 225–256.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., Fortuné, J. P., Martin, F., Braun, J. J., Nahon, D., & Robain, H. (1999). The effect of organic matter on chemical weathering: study of a small tropical watershed: nsimi-zoétéélé site, cameroon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(23–24), 4013–4035. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00306-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00306-3)
- Orozco, I., Ramírez, A. I., & Francés, F. (2018). Modelación de los impactos del Cambio Climático sobre los flujos y almacenamientos en una cuenca de alta montaña. *Ingeniería Del Agua*, *22*(3), 125–139.

- Ortiz-Álvarez, R., Cáliz, J., Camarero, L., & Casamayor, E. O. (2020). Regional community assembly drivers and microbial environmental sources shaping bacterioplankton in an alpine lacustrine district (Pyrenees, Spain). *Environmental Microbiology*, 22(1), 297–309. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.14848>
- Owens, L. B., & Watson, J. P. (1979). Rates of Weathering and Soil Formation on Granite in Rhodesia. *Soil Science Society of America Journal*, 43(1), 160–166. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ1979.03615995004300010031X>
- Paces, T. (1985). Sources of acidification in Central Europe estimated from elemental budgets in small basins. *Nature* 1985 315:6014, 315(6014), 31–36.
- Page, T., Beven, K. J., Freer, J., & Neal, C. (2007). Modelling the chloride signal at Plynlimon, Wales, using a modified dynamic TOPMODEL incorporating conservative chemical mixing (with uncertainty). *Hydrological Processes*, 21(3), 292–307. <https://doi.org/10.1002/HYP.6186>
- Paustian, S. J., & Beschta, R. L. (1979). The suspended sediment regime of an Oregon Coast Range Stream. *Journal of the American Water Resources Association*, 15(1), 144-154.
- Penna, D., Zuecco, G., Crema, S., Trevisani, S., Cavalli, M., Pianezzola, L., Marchi, L., & Borga, M. (2017). Response time and water origin in a steep nested catchment in the Italian Dolomites. *Hydrological Processes*, 31(4), 768–782.
- Peters, N. E. (1994). Water-quality variations in a forested Piedmont catchment, Georgia, USA. *Journal of Hydrology*, 156(1–4), 73–90.
- Peters, N. E., & Leavesley, G. H. (1995). Biotic and abiotic processes controlling water chemistry during snowmelt at rabbit ears pass, Rocky Mountains, Colorado, U.S.A. *Water, Air, & Soil Pollution*, 79(1–4), 171–190.
- Probst, A., Fritz, B., & Viville, D. (1995). Mid-Term Trends in Acid Precipitation, Streamwater Chemistry and Element Budgets in the Strengbach Catchment (Vosges Mountains, France). *Biogeochemical Monitoring in Small Catchments*, 39–59. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0261-2_3
- Prosser, J. I. (2007). The Ecology of Nitrifying Bacteria. *Biology of the Nitrogen Cycle*, 223–243. <https://doi.org/10.1016/B978-044452857-5.50016-3>

- Rangwala, I., & Miller, J. R. (2012). Climate change in mountains: A review of elevation-dependent warming and its possible causes. *Climatic Change*, *114*(3–4), 527–547.
- Reiners, W. A., & Driese, K. L. (2001). The Propagation of Ecological Influences through Heterogeneous Environmental Space: Events or conditions located within an environmental domain can lead to consequences elsewhere; the propagation of these influences through environmental space are the linkages that integrate ecological relationships over time and space. *BioScience*, *51*(11), 939-950.
- Rinderer, M., Van Meerveld, H. J., & McGlynn, B. L. (2019). From points to patterns: using groundwater time series clustering to investigate subsurface hydrological connectivity and runoff source area dynamics. *Water Resources Research*, *55*(7), 5784-5806.
- Rodriguez, M., Ohlanders, N., Pellicciotti, F., Williams, M. W., & McPhee, J. (2016). Estimating runoff from a glacierized catchment using natural tracers in the semi-arid Andes cordillera. *Hydrological Processes*, *30*(20), 3609–3626. <https://doi.org/10.1002/HYP.10973>
- Ryu, J. S., Lee, K. S., Chang, H. W., & Shin, H. S. (2008). Chemical weathering of carbonates and silicates in the Han River basin, South Korea. *Chemical Geology*, *247*(1–2), 66–80. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2007.09.011>
- Schmieder, J., Garvelmann, J., Marke, T., & Strasser, U. (2018). Spatio-temporal tracer variability in the glacier melt end-member — How does it affect hydrograph separation results? *Hydrological Processes*, *32*(12), 1828–1843. <https://doi.org/10.1002/HYP.11628>
- Seeger, M., Errea, M. P., Beguería, S., Arnáez, J., Martí, C., & García-Ruiz, J. M. (2004). Catchment soil moisture and rainfall characteristics as determinant factors for discharge/suspended sediment hysteretic loops in a small headwater catchment in the Spanish pyrenees. *Journal of Hydrology*, *288*(3–4), 299–311. <https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2003.10.012>
- Solorzano, L. (1969). Determination of ammonia in natural waters by the phenylhypochlorite method 1. *Limnology and Oceanography*, *14*(5), 799–801. <https://doi.org/10.4319/LO.1969.14.5.0799>

- Somers, L. D., & McKenzie, J. M. (2020). A review of groundwater in high mountain environments. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 7(6).
- Stauffer, R. E., & Wittchen, B. D. (1991). Effects of silicate weathering on water chemistry in forested, upland, felsic terrane of the USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(11), 3253–3271. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90487-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90487-P)
- Stedmon, C. A., & Bro, R. (2008). Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods*, 6(11), 572–579. <https://doi.org/10.4319/LOM.2008.6.572>
- Sui, X., Zhang, R., Frey, B., Yang, L., Li, M. H., & Ni, H. (2019). Land use change effects on diversity of soil bacterial, Acidobacterial and fungal communities in wetlands of the Sanjiang Plain, northeastern China. *Scientific reports*, 9(1), 1-14.
- Torres, R., Dietrich, W. E., Montgomery, D. R., Anderson, S. P., & Loague, K. (1998). Unsaturated zone processes and the hydrologic response of a steep, unchanneled catchment. *Water Resources Research*, 34(8), 1865–1879.
- Van der Weijden, C. H., & Pacheco, F. A. L. (2006). Hydrogeochemistry in the Vouga River basin (central Portugal): Pollution and chemical weathering. *Applied Geochemistry*, 21(4), 580–613.
- Vicca, S., Goll, D. S., Hagens, M., Hartmann, J., Janssens, I. A., Neubeck, A., Peñuelas, J., Poblador, S., Rijnders, J., Sardans, J., Struyf, E., Swoboda, P., van Groenigen, J. W., Vienne, A., & Verbruggen, E. (2022). Is the climate change mitigation effect of enhanced silicate weathering governed by biological processes? *Global Change Biology*, 28(3), 711–726. <https://doi.org/10.1111/GCB.15993>
- Vila-Costa, M., Bartrons, M., Catalan, J., & Casamayor, E. O. (2014). Nitrogen-Cycling Genes in Epilithic Biofilms of Oligotrophic High-Altitude Lakes (Central Pyrenees, Spain). *Microbial Ecology*, 68(1), 60–69.

- Viviroli, D., Archer, D. R., Buytaert, W., Fowler, H. J., Greenwood, G. B., Hamlet, A. F., Huang, Y., Koboltschnig, G., Litaor, M. I., López-Moreno, J. I., Lorentz, S., Schädler, B., Schreier, H., Schwaiger, K., Vuille, M., & Woods, R. (2011). Climate change and mountain water resources: overview and recommendations for research, management and policy. *Hess.Copernicus.Org*, *15*, 471–504. <https://doi.org/10.5194/hess-15-471-2011>
- Vuorenmaa, J., Augustaitis, A., Beudert, B., Bochenek, W., Clarke, N., de Wit, H. A., Dirnböck, T., Frey, J., Hakola, H., Kleemola, S., Kobler, J., Krám, P., Lindroos, A. J., Lundin, L., Löfgren, S., Marchetto, A., Pecka, T., Schulte-Bisping, H., Skotak, K., ... Forsius, M. (2018). Long-term changes (1990–2015) in the atmospheric deposition and runoff water chemistry of sulphate, inorganic nitrogen and acidity for forested catchments in Europe in relation to changes in emissions and hydrometeorological conditions. *Science of The Total Environment*, *625*, 1129–1145.
- Waterloo, M. J., Oliveira, S. M., Drucker, D. P., Nobre, A. D., Cuartas, L. A., Hodnett, M. G., Langedijk, I., Jans, W. W. P., Tomasella, J., de Araújo, A. C., Pimentel, T. P., & Múnera Estrada, J. C. (2006). Export of organic carbon in run-off from an Amazonian rainforest blackwater catchment. *Hydrological Processes*, *20*, 2581–2597. <https://doi.org/10.1002/hyp.6217>
- Webster, K. L., Leach, J. A., Houle, D., Hazlett, P. W., Emilson, E. J. S., & Canada, R. (2021). Acidification recovery in a changing climate: Observations from thirty-five years of stream chemistry monitoring in forested headwater catchments at the Turkey Lakes. *Wiley Online Library*, *35*(9). <https://doi.org/10.1002/hyp.14346>
- Van der Weijden, C. H., & Pacheco, F. A. (2006). Hydrogeochemistry in the Vouga River basin (central Portugal): pollution and chemical weathering. *Applied Geochemistry*, *21*(4), 580-613.
- Welsch, D. L., Kroll, C. N., McDonnell, J. J., & Burns, D. A. (2001). Topographic controls on the chemistry of subsurface stormflow. *Hydrological Processes*, *15*(10), 1925–1938. <https://doi.org/10.1002/HYP.247>

- White, A., Acta, A. B.-G. et C., & 1995, undefined. (1995). Effects of climate on chemical_ weathering in watersheds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9), 1729–1747. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670379500078E>
- Williams, G. P. (1989). Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *Journal of Hydrology*, 111(1–4), 89–106. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(89\)90254-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(89)90254-0)
- Williams, M. R., & Melack, J. M. (1997). Atmospheric deposition, mass balances, and processes regulating streamwater solute concentrations in mixed-conifer catchments of the Sierra Nevada, California. *Biogeochemistry*, 37(2), 111–144. <https://doi.org/10.1023/A:1005705927291>
- Williams, M. W., Brown, A. D., & Melack, J. M. (1993). Geochemical and hydrologic controls on the composition of surface water in a high-elevation basin. Sierra Nevada, California. *Limnology and Oceanography*, 38(4), 775–797. <https://doi.org/10.4319/LO.1993.38.4.0775>
- Williams, M. W., Hood, E., Molotch, N. P., Caine, N., Cowie, R., & Liu, F. (2015). The ‘teflon basin’ myth: hydrology and hydrochemistry of a seasonally snow-covered catchment. *Plant Ecology & Diversity*, 8(5-6), 639-661.
- Williams, M. W., Knauf, M., Caine, N., Liu, F., & Verplanck, P. L. (2006a). Geochemistry and source waters of rock glacier outflow, Colorado Front Range. *Permafrost and Periglacial Processes*, 17(1), 13–33.
- Williams, M. W., Knauf, M., Caine, N., Liu, F., & Verplanck, P. L. (2006b). Geochemistry and source waters of rock glacier outflow, Colorado Front Range. *Permafrost and Periglacial Processes*, 17(1), 13–33.
- Wohlfahrt, J., Colin, F., Assaghir, Z., & Bockstaller, C. (2010). Assessing the impact of the spatial arrangement of agricultural practices on pesticide runoff in small catchments: Combining hydrological modeling and supervised learning. *Ecological Indicators*, 10(4), 826–839.
- Wu, W. (2016). Hydrochemistry of inland rivers in the north Tibetan Plateau: Constraints and weathering rate estimation. *Science of The Total Environment*, 541, 468–482. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.09.056>

- Wu, W., Xu, S., Yang, J., & Yin, H. (2008). Silicate weathering and CO₂ consumption deduced from the seven Chinese rivers originating in the Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology*, 249(3–4), 307–320.
- Yang, J., & Chu, X. (2013). Quantification of the spatio-temporal variations in hydrologic connectivity of small-scale topographic surfaces under various rainfall conditions. *Journal of Hydrology*, 505, 65–77.
- Yuretich, R., Knapp, E., & Irvine, V. (1993). Chemical denudation and weathering mechanisms in central Massachusetts, U.S.A. *Chemical Geology*, 107(3–4), 345–347. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(93\)90206-X](https://doi.org/10.1016/0009-2541(93)90206-X)
- Yuretich, R., Leonard, W., & Pohanka, S. (1989). Hydrogeologic factors affecting acid neutralization in Cadwell Creek Watershed, west central Massachusetts. *Water Resources Research*, 25(4), 644–654. <https://doi.org/10.1029/WR025I004P00644>
- Yu, Z., Wu, G., Keys, L., Li, F., Yan, N., Qu, D., & Liu, X. (2019). Seasonal variation of chemical weathering and its controlling factors in two alpine catchments, Nam Co basin, central Tibetan Plateau. *Journal of Hydrology*, 576, 381–395.
- Yu, Z., Yan, N., Wu, G., Xu, T., & Li, F. (2021). Chemical weathering in the upstream and midstream reaches of the Yarlung Tsangpo basin, southern Tibetan Plateau. *Chemical Geology*, 559.
- Zakharova, E. A., Pokrovsky, O. S., Dupré, B., Gaillardet, J., & Efimova, L. E. (2007). Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula, NW Russia: Assessing the effect of rock composition, wetlands and vegetation. *Chemical Geology*, 242(1–2), 255–277.
- Zeman, L. J. (1975). Hydrochemical balance of a British Columbia mountainous watershed. *CATENA*, 2(C), 81–93. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(75\)80006-3](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(75)80006-3)
- Zhang, F., Jin, Z., Li, F., Yu, J., & Xiao, J. (2013). Controls on seasonal variations of silicate weathering and CO₂ consumption in two river catchments on the NE Tibetan Plateau. *Journal of Asian Earth Sciences*, 62, 547–560.

- Zhang, F., Zhang, H., Hagen, S. C., Ye, M., Wang, D., Gui, D., Zeng, C., Tian, L., & Liu, J. (2015). Snow cover and runoff modelling in a high mountain catchment with scarce data: effects of temperature and precipitation parameters. *Hydrological Processes*, 29(1), 52–65. <https://doi.org/10.1002/HYP.10125>
- Zhang, Q., Knowles, J. F., Barnes, R. T., Cowie, R. M., Rock, N., & Williams, M. W. (2018). Surface and subsurface water contributions to streamflow from a mesoscale watershed in complex mountain terrain. *Hydrological Processes*, 32(7), 954–967. <https://doi.org/10.1002/HYP.11469>
- Zhang, Q., Tao, Z., Ma, Z., Tang, W., Gao, Q., Xu, P., & Lin, Y. (2016). Riverine hydrochemistry and CO₂ consumption in the tropic monsoon region: a case study in a granite-hosted basin, Hainan Island, China. *Environmental Earth Sciences*, 75(5), 1–17.
- Zuecco, G., Carturan, L., de Blasi, F., Seppi, R., Zanoner, T., Penna, D., Borga, M., Carton, A., & Dalla Fontana, G. (2019). Understanding hydrological processes in glacierized catchments: Evidence and implications of highly variable isotopic and electrical conductivity data. *Hydrological Processes*, 33(5), 816–832. <https://doi.org/10.1002/HYP.13366>



ANNEXOS

Annex I. Escorrentia, temperatura i taxes de meteorització de les diverses conques seleccionades a la figura 30.

Watershed	Reference	Runoff (mm)	T (°C)	Cations + Silica fluxes (kg/ha/yr)
Brazil				
1 Sorocaba River	(Fernandes et al., 2016)	650	20,0	135
Cambodian				
2 Lower Mekong River	(S. Li et al., 2014)	470	28,0	102
Cameroun				
3 Nsimi	(Oliva et al., 1999)	380	24,0	20
Canada				
4 Exper. Lake	(Allan et al., 1993)	252	2,4	7
5 Haney A.B.C.	(Feller & Kimmins, 1984)	1010	9,2	52
6 Haney B.B.C.	(Feller & Kimmins, 1984)	1240	9,2	60
7 Haney C.B.C.	(Feller & Kimmins, 1984)	1040	9,2	49
8 Jamieson Ck. B.C	(Zeman, 1975)	3668	3,4	98
9 Rawson lake E. Ont	(Schindler et al., 1976)	278	2,4	23
10 Rawson lake NE. Ont	(Schindler et al., 1976)	383	2,4	21
11 Rawson lake NW. Ont	(Schindler et al., 1976)	287	2,4	15
12 Slave Province	(Milot et al., 2002)	117	-4,0	10
13 Greenville Province	(Milot et al., 2002)	556	4,5	28

	Watershed	Reference	Runoff (mm)	T (°C)	Cations + Silica fluxes (kg/ha/yr)
China					
14	Up Huanghe River	(Fan et al., 2014)	162	4,5	30
15	Yarlung Tsangpo (midstream)	(Yu et al., 2021)	318	7,0	39
16	Yalong Jiang	(Fan et al., 2014)	429	21,5	65
17	Songhuajiang	(B. Liu et al., 2013)	132	3,5	22
18	Shaliu	(F. Zhang et al., 2013)	286	-6,5	31
19	Buha	(F. Zhang et al., 2013)	71	-2,0	128
20	Zhadang glacier	(Yu et al., 2021)	1158	3,5	164
21	Nam Co	(Yu et al., 2021)	560	1,0	52
22	Dadu He	(Wu et al., 2008)	692	4,0	83
23	Min Jiang	(Wu et al., 2008)	403	4,0	90
24	Jinsha Jiang	(Wu et al., 2008)	169	9,0	91
25	Lancang Jiang	(Wu et al., 2008)	326	12,0	41
26	Heihe	(Wu, 2016)	135	7,0	31
27	Amur	(Moon et al., 2009)	143	-1,0	6
28	Hainan Island	(Q. Zhang et al., 2016)	810	23,7	163
Czechoslovakia					
29	Hartviko	(Paces, 1985)	108	6,0	11
30	Lysina	(Krám et al., 1997)	406	5,0	48
31	Salacova Lhota	(Paces, 1985)	128	6,5	16
32	Vocadlo	(Paces, 1985)	171	6,5	44

Watershed	Reference	Runoff (mm)	T (°C)	Cations + Silica fluxes (kg/ha/yr)
Ecuador				
33 Jatunyacu (Napo)	(Moquet et al., 2011)	3139	18,0	78
34 Aguarico (Napo)	(Moquet et al., 2011)	3432	18,0	78
35 Coca (Napo)	(Moquet et al., 2011)	2677	18,0	78
France				
36 Estibère	(Oliva et al., 2004)	1125	5,0	54
France				
37 Margeride	(Négre, 1999)	705	11,0	72
38 Strengbach	(Probst et al., 1995)	952	9,0	89
Germany				
39 Barhalde	(Stahr et al., 1980)	1400	3,9	67
India				
40 Ilambalari	(Oliva et al., 2003)	2019	27,0	281
41 Cherakkobbanmala	(Oliva et al., 2003)	1013	27,0	105
42 Anamalai Hills	(Oliva et al., 2003)	822	27,0	142
43 Sivagiri	(Oliva et al., 2003)	902	27,0	112
44 Tarangamakanam	(Oliva et al., 2003)	2291	27,0	231
45 Pulachimalai	(Oliva et al., 2003)	1533	27,0	132
46 Pasukidamettu	(Oliva et al., 2003)	1000	25,0	117
47 Kumaradhara River	(G. P. Gurumurthy et al., 2012)	2594	28,0	300
48 Nethravati at Uppinangadi	(G. P. Gurumurthy et al., 2012)	2734	28,0	380
49 Gurupur River	(G. P. Gurumurthy et al., 2012)	3425	28,0	270
50 Nethravati River	(G. P. Gurumurthy et al., 2012)	3300	29,0	420

	Watershed	Reference	Runoff (mm)	T (°C)	Cations + Silica fluxes (kg/ha/yr)
Japan					
	51 Matsuzawa	(White et al., 1995); (Shimada et al., 1993);(Ohte et al., 1995)	936	12,6	164
	52 Tsukuba	(Hirata and Muraoka, 1993)	721	13,1	128
Peru					
	53 Santiago (Marañón)	(Moquet et al., 2011)	1827	16,5	346
Peru					
	54 Pastanza (Marañón)	(Moquet et al., 2011)	1750	16,5	500
Portugal					
	55 Vouga River	(C. H. van der Weijden & Pacheco, 2006)	88	14,0	17
	56 Agueda River	(C. H. van der Weijden & Pacheco, 2006)	124	14,0	35
Rhodesia					
	57 Juiadale	(Owens & Watson, 1979)	385	13,8	41
	58 Rusape	(Owens & Watson, 1979)	88	17,1	12
Russia					
	59 Karelian River	(Zakharova et al., 2007)	306	-2,0	33
	60 Kola River	(Zakharova et al., 2007)	598	-2,0	62
Spain					
	61 Contraix Catchment (CA)	This study	1900	7,2	108
	62 Contraix Catchment (CB)	This study	1900	5,6	77

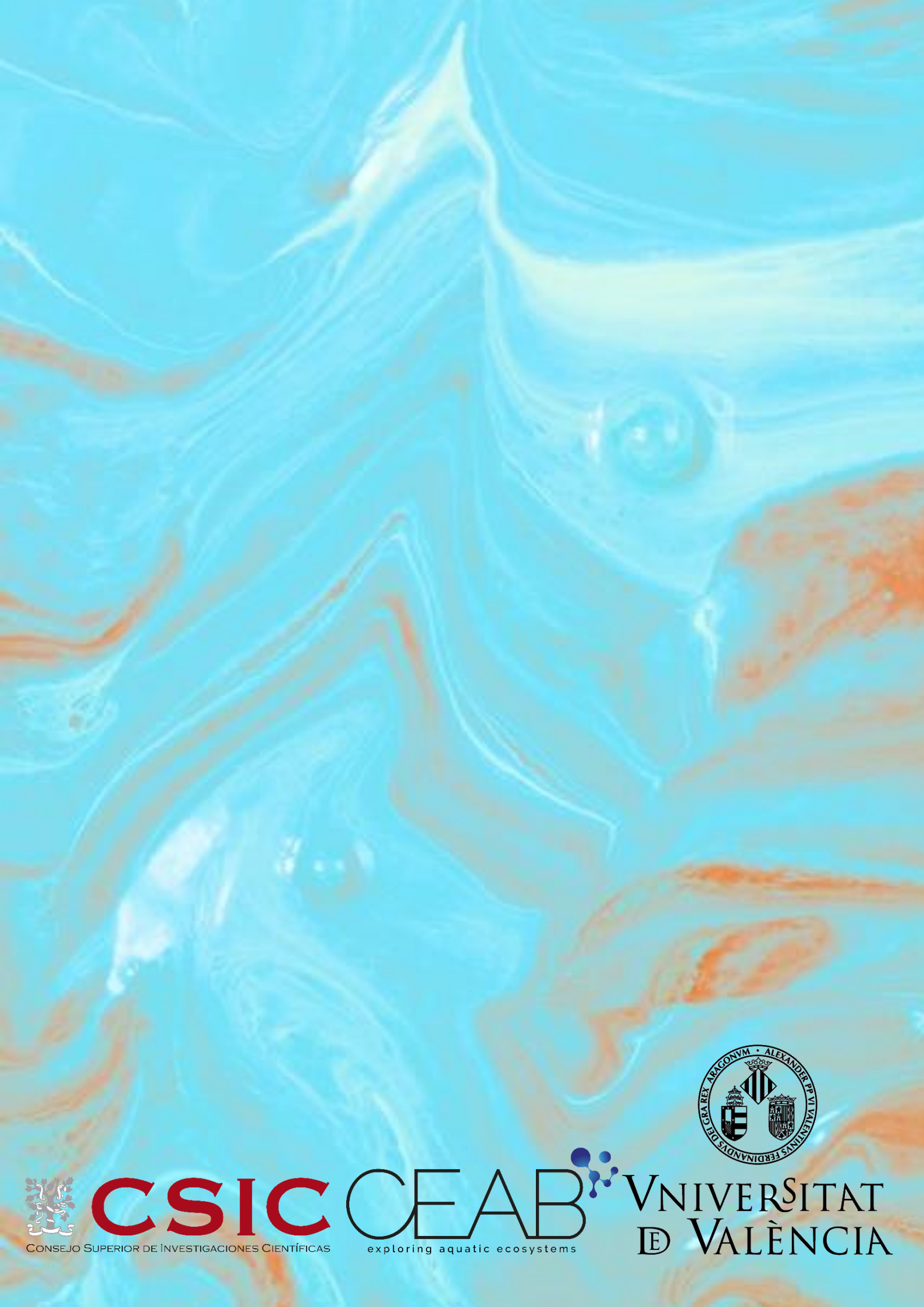
Watershed	Reference	Runoff (mm)	T (°C)	Cations + Silica fluxes (kg/ha/yr)
South Korea				
63 North Han River	(Ryu et al., 2008)	2169	14,0	167
64 South Han River	(Ryu et al., 2008)	4062	14,0	161
65 Han River (Main channel)	(Ryu et al., 2008)	2222	14,0	282
Switzerland				
66 Ticino lake	(Drever & Zobrist, 1992)	1797		93
Sweden				
67 Storbergsbäcken	(Land & Öhlander, 2000)	247	-0,2	12
United Kingdom				
68 Ciste Mhearad	(Cooper et al., 1987)	1735	5,0	37
69 Dargall	(Farley & Werritty, 1989)	2464	6,0	88
70 Glendye	Creasey et al., 1986	1178	6,4	97
71 Green Burn	(Farley & Werritty, 1989)	2135	6,0	86
72 White Laggan	(Farley & Werritty, 1989)	2185	6,0	73
United States				
73 Andrews Creek. WA	(Clark et al., 2000)	480	7,0	70
74 Bear Brook. ME	(Norton et al., 1994)	881	5,0	38
75 Brier Creek. GA	(Buell & Peters, 1988)	557	13,1	11
76 Cadwell Creek. MA	(Yuretich et al., 1989); (Yuretich et al., 1993)	793	7,0	37
77 Caribou P. Creek LoP. AL	(Maclean et al., 1999)	167	-3,5	27
78 Caribou P. Creek HiP. AL	(Maclean et al., 1999)	152	-3,5	23

Watershed	Reference	Runoff (mm)	T (°C)	Cations + Silica fluxes (kg/ha/yr)
United States				
79 Coweeta 2. NC	White and Blum, 1995	854	11,7	51
80 Coweeta 18. NC	(P. J. Johnson & Swank, 1973)	955	11,0	
81 Coweeta 34. NC	(White and Blum, 1995)	955	10,6	56
82 Emerald lake. CA	(M. W. Williams et al., 1993)	1410	6,0	19
83 Falling Creek. GA	(Clark et al., 2000)	300	16,0	98
84 Filson Creek. MN	(Siegel and Pfannkuch., 1984)	270	3,5	25
85 Fort River. MA	(Yuretich et al., 1993)	507	8,4	35
86 Halfmoon Creek. GA	(Clark et al., 2000)	400	3,0	69
87 Holiday Creek. VA	(Clark et al., 2000)	350	14,0	41
88 Hubbard Brook. NH	(Likens et al., 1980); (Likens et al., 1980)	800	5,0	36
89 µLoch Vale. CO	(Clow & Drever, 1996)	1127	9,0	43
90 Log Creek. CA	(M. R. Williams & Melack, 1997)	373	7,2	37
91 Merced river. CA	(Clark et al., 2000)	665	12,0	47
92 Mundberry Brook. MA	(Yuretich et al., 1993)	562	7,0	43
93 Mt Moosilauke. NH	(Cronan, 1980)	2400	1,5	
94 Old Rag Mountain. VA	(White and Blum, 1995)	395	9,0	24
95 Old Rag Mountain. VA	(Stauffer & Wittchen, 1991)	400	9,0	22
96 Panola. GA	(Peters, 1994)	338	15,3	30
97 Pond Branch. ML	(Cleaves et al., 1970)	169	12,3	19
98 Rabbit Ears. CO	(Peters & Leavesley, 1995)	617	0,7	36
99 Rio Icacos. PR	(McDowell & Asbury, 1994)	3680	22,0	443
100 Tallulah river. GA	(Clark et al., 2000)	1160	12,0	80
101 Tarps Creek. CA	(M. R. Williams & Melack, 1997)	219	7,2	15

Annex II. Fluxos de nitrogen i sofre utilitzats a les figures 31 i 32.

Watershed	Reference	N Stream (kg/ha/yr)	N Bulk (kg/ha/yr)	S stream (kg/ha/yr)	S Bulk (kg/ha/yr)
Austria					
1 Zöbelboden	(Vuorenmaa et al., 2018)	6,44	6,16	3,52	5,60
Czech R.					
2 Anenske Povodi	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,59	4,20	9,60	5,28
3 Lysina	(Vuorenmaa et al., 2018)	1,05	4,48	19,04	5,76
Estonia					
4 Saarejärve	(Vuorenmaa et al., 2018)	1,26	1,82	6,72	3,84
Finland					
5 Valkea-Kotinen	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,07	1,68	4,00	2,24
6 Hietajärvi	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,07	1,34	1,60	1,92
Germany					
7 Forellenbach	(Vuorenmaa et al., 2018)	10,50	4,90	10,72	4,48
Lithuania					
8 Aukstaitija	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,28	2,10	22,08	3,36
9 Zemaitija	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,28	3,50	17,28	3,84

Watershed	Reference	N Stream (kg/ha/yr)	N Bulk (kg/ha/yr)	S stream (kg/ha/yr)	S Bulk (kg/ha/yr)
Norway					
10 Birkenes	(Vuorenmaa et al., 2018)	1,40	6,86	10,72	6,88
11 Kårvatn	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,31	0,90	2,08	1,23
12 Langtjern	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,11	2,52	2,88	2,56
Spain					
13 Montseny	(Avila et al., 2020)	0,30	8,91	7,87	6,80
14 Conangles (Pyrenees)	(Avila et al., 2020)	2,94	7,02	5,95	8,30
15 Aigüestortes (Pyrenees)	(Avila et al., 2020)	1,94	3,81	5,56	5,20
16 Contraix Catchment (CA)	This Study				
17 Contraix Catchment (CB)	This Study				
Sweden					
18 Gårdsjön	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,18	4,90	9,76	4,80
19 Aneboda	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,36	3,50	6,24	3,04
20 Kindla	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,05	2,52	7,68	2,72
21 Gammtratten	(Vuorenmaa et al., 2018)	0,03	1,26	2,40	1,57
Poland					
22 Storkowo	(Vuorenmaa et al., 2018)	4,76	2,80	28,48	3,52
23 Szymbark	(Vuorenmaa et al., 2018)	6,44	5,74	50,56	8,16



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

CSIC

CEAB

exploring aquatic ecosystems



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

