



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

**Departamento de Química**

Tesis Doctoral

**FLUJOS DE METALES DERIVADOS DE  
AEROSOLES AFRICANOS EN LA CUENCA DE  
CANARIAS.**

**(METAL FLUXES FROM AFRICAN AEROSOLS TO THE CANARY BASIN).**

Patricia López García.

Las Palmas de Gran Canaria, Noviembre 2011

**D<sup>a</sup> ZORAIDA SOSA FERRERA SECRETARIA DEL  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE  
LAS PALMAS DE GRAN CANARIA,**

**CERTIFICA,**

Que el Consejo de Doctores del Departamento en su sesión de fecha 20 de Julio de 2011 tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada ***“Flujos de metales derivados de aerosoles africanos en la Cuenca de Canarias”*** presentada por la doctoranda D<sup>a</sup> Patricia López García y dirigida por la Doctora María Dolores Gelado Caballero y el Doctor José Joaquín Hernández Brito.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 73.2 del Reglamento de Estudios de Doctorado de esta Universidad, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a 20 de Julio de 2011.



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA  
**Departamento de Química**

Programa de Doctorado: Oceanografía 2004-2006

Título de la Tesis:

***Flujos de metales derivados de aerosoles africanos en la  
Cuenca de Canaria.***

***Metal fluxes from african aerosols to the Canary Basin.***

Tesis Doctoral presentada por D<sup>a</sup> Patricia López García para optar al grado de Doctor por la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Dirigida por el Dra. D<sup>a</sup>. María Dolores Gelado Caballero

Codirigida por el Dr. D. José Joaquín Hernández Brito

**La Directora**

**El Codirector**

**La Doctoranda**

Las Palmas de Gran Canaria, a 20 de Julio de 2011

*A mi familia.*



## Agradecimientos.

Es difícil escribir en un par de folios todo lo que quisiera y poder acordarme de todos, los que de una manera u otra, me han ayudado para que este sueño llegue a buen puerto. Son muchos los años desde que en segundo año de carrera asistí a una charla sobre la calima, la cual me fascinó tanto, que a la siguiente semana estaba pidiendo colaborar con el grupo de investigación. Así que haciendo cuentas ya son 10 años desde aquel entonces! Pero bueno, se intentará hacer recuento, así que allá vamos...

Primeramente agradecer a mis directores de tesis la Dra. María Dolores Gelado Caballero y el Dr. José Joaquín Hernández Brito por haberme dado esta oportunidad y ser los pilares más importantes en este trabajo. A Dolly por darme toda su comprensión, cariño y confianza en todo momento y ser por tanto en muchas ocasiones, más que una tutora, una amiga. Ha sido siempre un ejemplo a seguir y me ha enseñado mucho, lo más importante, que un buen investigador lo es más cuando es buena persona. Joaquín fue el primero que me habló sobre el camino de la investigación y lo que ello implicaba, pero aquí estamos todavía, intentando hacer lo que más nos gusta (quizás si es romanticismo).

Este trabajo no hubiese sido posible sin la financiación por parte de la Agencia Canaria de Investigación, Innovación y Sociedad de la Información (ACIISI) mediante la beca para la realización de la tesis doctoral (Resolución de 30 de Diciembre de 2005, BOC Nº 26/2006). Además de AENA, la cual nos ha permitido instalar nuestros equipos en sus instalaciones.

Agradecer al Departamento de Química y a su director Dr. Miguel Suárez de Tangil por darme la oportunidad de hacer mi trabajo en sus instalaciones y hacerme sentir como una más. También a Inma, Bea, Jose, Víctor, Dimas y Antonio por ayudarme con todo lo que he necesitado. También, y aunque no pertenezca a este departamento, a Inma del servicio de limpieza, por dejarme ser otra de sus hijas.

En el laboratorio he coincidido con varios, unos por mucho y otros por poco tiempo, pero todos han hecho que estos años hayan sido más agradables y que los viajes cada semana a la cumbre se conviertan en una excursión. Primeramente a mi compañera Sandra Prieto, la cual es una persona y compañera de trabajo estupenda con la que siempre he podido contar, y que, a pesar de que 'las brujas'

afecten al equipo, siempre logra que este de lo mejor de si. A Pedro Cardona y el Dr. Cayetano Collado que siempre están para ayudarme en todo, no solo investigación, si no todo problema informático y electrónico que exista. Ellos tres han pasado de mi personal categoría de 'compañeros' a 'amigos'. También a todos aquellos que han pasado por el laboratorio como Adrián, María Jesús, Jesús, Regina, Marta, Rubén y aquellos que forman parte del grupo actualmente y que son estupendos (Desiré y Rubén).

También a mis compañeros y amigos de Cuba de carrera, despacho, doctorado, ingeniería... todos los que han formado parte de esta larga historia. Primero mis compañeros de despacho Aridane y Anna que hacen más entretenida las horas en él. Mis amigas que siempre me están dando ánimos (los cuales son muy necesarios muchas veces): Kanchi, Jezy, Cathy, Karu y desde Cuba Yenny, Laydis y Tanita, y muchos más, que si los pongo a todos no se acaba nunca.

Gracias al Prof. Eric Achterberg por darme la oportunidad de realizar mi estancia en el National Oceanography Centre, Southampton (NOCS) y de aprender nuevas técnicas. De allí agradecer a mis compañeros de laboratorio y amigos Brondwyn, Sebastian, Pornsri y Matt, y aquellos otros como Aldo, María, Wan, Anna, Christina, Adam, Ibrahim, Manu, Alejandra y Clara, entre todos hicieron que esos meses fueran estupendos. Y principalmente a Matt, porque siempre me tuvo presente para todo y me enseñó todo lo que sabía, y ahora por darme su apoyo en todo y también ayudarme con las correcciones.

Por último, y no porque sea lo menos importante, a mi familia, la cual sobra decir que es lo más importante que se tiene y el apoyo más grande. Mis padres que me han dado todo y se han sacrificado tanto para que hoy pueda estar aquí. Mi hermano que es una de las cosas más importantes de mi vida. Mi pequeña familia, que aunque seamos pocos nos sobra amor: a mis tíos, mis primos y abuelos.

En fin, creo que he podido acordarme de todos, si alguien me falta que me perdone, en estos momentos no es fácil escribir cuando tantos recuerdos y sentimientos te vienen a la memoria. Pero así y todo, muchas gracias de nuevo a todos!

*"Sólo aquellos que se arriesgan a ir muy lejos,  
pueden llegar a saber lo lejos que pueden ir"*

*(T.S. Elliot)*

## **Abstract.**

African dust pulses have important effects on the climate and marine biogeochemistry of the Canary Region. Common factors influencing the air mass concentration, elemental and composition of aerosol particles and atmospheric deposition fluxes of soluble Fe, Al, Mn, Ti, Cu and Co were examined. Aerosol samples have been collected at three stations in Gran Canaria Island (Taliarte at sea level, Tafira at 269 m altitude and Pico de la Gorra 1930 m altitude) since 2002. Air-mass back trajectories (HySPLIT, NOAA) suggested that the Sahara desert is the major sources of dust (dominant during 32-50% of days) while the Sahel desert was the major source only 2-10% of the time (maximum in summer-autumn). During winter, a large fraction of the measured African dust concentration at the Pico de la Gorra station correlate with the North Atlantic Oscillation (NAO) index.

Differences in Ca/Al, Mg/Al and Ti/Al ratios were identified between sample categories (assigned using air-mass back-trajectories calculated with the Hysplit model) which identify samples with an origin from NS, WCS and SH respectively. It was found that the percentage of soluble Al and Fe were affected by the dust loading and to lesser extend factors like the proportion of ions related to aerosol acidity, storage of samples and methodology used.

Using wet and dry dust deposition measurements, the total yearly deposition to the Canary Basin was estimated at 1.2 millions of tonnes/yr. Consequently, using soluble fractions measured in this work, atmospheric deposition fluxes of soluble metals to the Canary Basin were estimated. To determine the possible influence of atmospheric deposition to the Canary Basin, we compared the calculated fluxes with Redfield ratios and found fluxes of Fe to be significantly enriched relative to estimates of phosphate deposition in this area reported in the literature.

## Resumen.

Las entradas de aerosoles procedentes del Continente Africano tienen un importante efecto en el clima y biogeoquímica marina de la Región Canaria. Por tal motivo, se estudiaron los factores que influyen en las concentraciones de partículas en el aire (PTS), la composición química de estas partículas y los flujos de deposición de los metales solubles (Al, Fe, Mn, Co, Ti y Cu). Para ello se tomaron muestras en tres estaciones de la Isla de Gran Canaria (Taliarte al nivel del mar, Tafira at 269 m altitud and Pico de la Gorra 1930 m altitud) desde el 2002. El análisis de las procedencias de las masas de aire utilizando retrotrayectorias (HySPLIT, NOAA) mostró que el desierto del Sáhara es la fuente dominante (32-50% de los días) mientras que el desierto del Sahel tiene un máximo en verano pero que solo llega a ser del 10%. En el invierno se comprobó que las medias de concentración de partículas en la estación de Pico de la Gorra se correlacionaban con el índice de la Oscilación del Atlántico Norte (NAO).

Al agrupar las muestras según su origen se encontró que las relaciones Ca/Al, Mg/Al y Ti/Al se podrían usar como indicadores de muestras procedentes de las regiones NS, WCS y SH respectivamente. Para el caso de las muestras de solubilidad, se encontró que esta varía en función de la carga de polvo principalmente, aunque otros factores también podrían estar influyendo, tales como, la presencias de iones ácidos (cloruros, nitratos y sulfatos), el almacenamiento y metodología usada.

Utilizando las medidas de deposición seca y húmeda se puede estimar una deposición total anual para la Cuenca de Canarias de 1,2 millones de ton año<sup>-1</sup>. Conociendo por tanto los valores de la composición química y la solubilidad de los elementos, podemos estimar los flujos de deposición de estos elementos solubles. Utilizando estos valores y comparándolos con la proporción de Redfield (utilizando los valores de deposición de fosfatos para el área y los obtenidos en este trabajo), se concluye que el aerosol mineral está enriquecido en Fe y empobrecido en fosfatos, con lo cual estos últimos serán el factor limitante.

## Tabla de contenido

1. Introducción.....	1
1.1. Fuentes y transporte.....	2
1.1.1. Aerosoles minerales.....	2
1.1.2. Otros aerosoles.....	7
1.1.3. Estimaciones de emisiones de aerosoles.....	8
1.2. Efectos radiativos.....	9
1.3. Efectos en el medio marino.....	11
1.4. Efectos en el medio terrestre.....	13
1.5. Otros efectos.....	13
1.6. Efectos en las Islas Canarias.....	13
1.7. Antecedentes y objetivos de este trabajo.....	14
1.7.1. Antecedentes.....	14
1.7.2. Objetivos de este trabajo.....	16
2. Metodología.....	17
2.1. Instrumentación, reactivos, limpieza y material de referencia.....	17
2.1.1. Equipos.....	17
2.1.2. Reactivos.....	19
2.1.3. Limpieza.....	20
2.1.4. Material de referencia.....	21
2.2. Recogida y tratamiento de las muestras.....	21
2.2.1. Recogida de las muestras.....	21
2.2.2. Procedimiento de digestión.....	23
2.2.3. Experimentos de solubilidad.....	28
2.2.4. Métodos para la determinación espectrofotométrica por absorción atómica.....	34
2.2.5. Métodos para la determinación por ICP-MS.....	36

2.3.	Técnicas de tratamiento estadístico de los datos.....	36
2.4.	Clasificación de las masas de aire.....	37
2.4.1.	Orígenes de masas de aire: Modelo Hysplit.....	38
2.4.2.	Otras herramientas utilizadas para la identificación de las masas de aire.....	38
2.4.3.	Clasificación de las masas de aire.....	38
3.	Variabilidad temporal de concentraciones de aerosoles y flujos de deposición.....	41
3.1.	Características del área de muestreo.....	41
3.2.	Niveles de partículas.....	44
3.2.1.	Niveles de fondo.....	45
3.2.2.	Relación de PM10/PTS.....	46
3.3.	Variación interanual.....	47
3.4.	Variación estacional.....	50
3.4.1.	Niveles de fondo.....	51
3.5.	Posibles efectos de la Oscilación del Atlántico Norte (NAO) en la distribución de polvo en Canarias.....	52
3.6.	Caracterización de las masas de aire en función del origen.....	53
3.7.	Flujos de deposición húmeda y seca.....	55
3.7.1.	Comparaciones de dos sistemas de recogida de deposiciones secas: medio seco y medio acuoso.....	57
4.	Caracterización química.....	61
4.1.	Antecedentes.....	61
4.1.1.	Mineralogía.....	62
4.1.2.	Composición elemental.....	64
4.2.	Mineralogía de dos muestras recogidas en la estación de Pico de la Gorra. 65	
4.3.	Composición química de las muestras recogidas en Gran Canaria.....	67
4.3.1.	Variación estacional.....	71



4.3.2.	Comparación entre las estaciones de TL y PG utilizando muestras que coinciden en el período de muestreo.....	72
4.4.	Factor de enriquecimiento (EF).....	74
4.5.	Análisis multivariante para el estudio del comportamiento elemental en los aerosoles: análisis de componentes principales.....	80
4.6.	Trazadores de origen de los aerosoles.....	81
4.7.	Análisis de elementos REE (tierras raras).....	87
4.8.	Contribución antropogénica. ....	90
4.9.	Estimaciones de flujos de metales a la Cuenca de Canarias. ....	93
4.9.1.	Estimaciones para valores de medias de concentraciones elementales obtenidas en las estaciones de TL y PG.....	94
4.9.2.	Estimaciones de flujos para la estación de TF.....	95
5.	Fluxes of soluble metals and nutrients. ....	99
5.1.	Background and current state of the subject.....	99
5.2.	Solubility of metals.....	105
5.2.1.	Ammonium acetate leached soluble.....	105
5.2.2.	MilliQ water solubility. ....	107
5.3.	Water soluble major ions.....	107
5.4.	Factors that may affect the metal solubility. ....	109
5.4.1.	Location of the stations. ....	109
5.4.2.	Methodology. ....	113
5.4.3.	Origin of air masses. ....	115
5.4.4.	Dust loading.....	116
5.4.5.	Chloride, sulphate and nitrate 'effect' .....	118
5.4.6.	Daily variability. ....	119
5.4.7.	Effect of storage. ....	122
5.4.8.	Saturation of leaching solution. ....	123



5.5. Fluxes estimated of soluble metals and nutrients.	124
6. Discusión.	129
7. Summary of conclusions.	145
8. Referencias.	147
9. Anexos	165

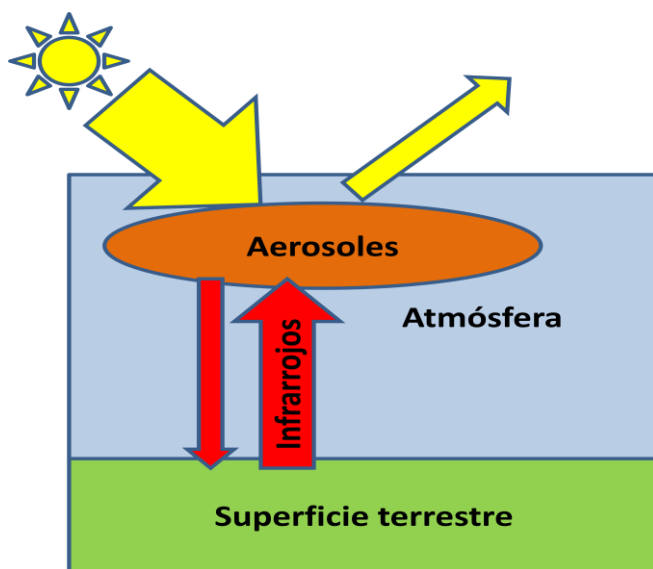
# 1. INTRODUCCIÓN



## 1. Introducción.

Los aerosoles atmosféricos se definen como dispersiones de sustancias sólidas o líquidas en el aire. Estos son producidos por diversos procesos, tanto naturales (tormentas de polvo y actividad volcánica) como antropogénicas (quema de combustibles de origen fósil y combustión de biomasa).

Se cree que las concentraciones atmosféricas de aerosoles troposféricos han aumentado en los últimos años, debido al incremento de las emisiones antropogénicas de partículas y de sus gases precursores, aumentando de ese modo el forzamiento radiativo. Estas partículas también afectan el clima, ya que absorben energía solar que entra en la atmósfera, y también la radiación infrarroja que sale desde la Tierra, cambiando así el balance de calor de la Tierra (Arimoto 2001) (Figura 1.1).



**Figura 1.1** Esquema simple del efecto que tienen los aerosoles en el balance radiativo. Los aerosoles reflejan parte de la energía solar e infrarroja, produciendo enfriamiento y calentamiento respectivamente.

Los aerosoles experimentan cambios químicos y físicos mientras están en la atmósfera, sobre todo dentro de las nubes, y son eliminados en gran medida y

relativamente rápido por las precipitaciones (típicamente, en el lapso de una semana). Debido a este breve tiempo de residencia y a la falta de homogeneidad de las fuentes, los aerosoles se distribuyen de modo heterogéneo en la troposfera, con sus máximos cerca de las fuentes.

Se considera que los aerosoles minerales (o polvo proveniente del desierto) tienen un impacto en el clima y biogeoquímica a través de diferentes mecanismos: forzamiento radiativo directo y/o indirecto, biogeoquímica de los océanos y sistemas terrestres y la química atmosférica (Figura 1.2).

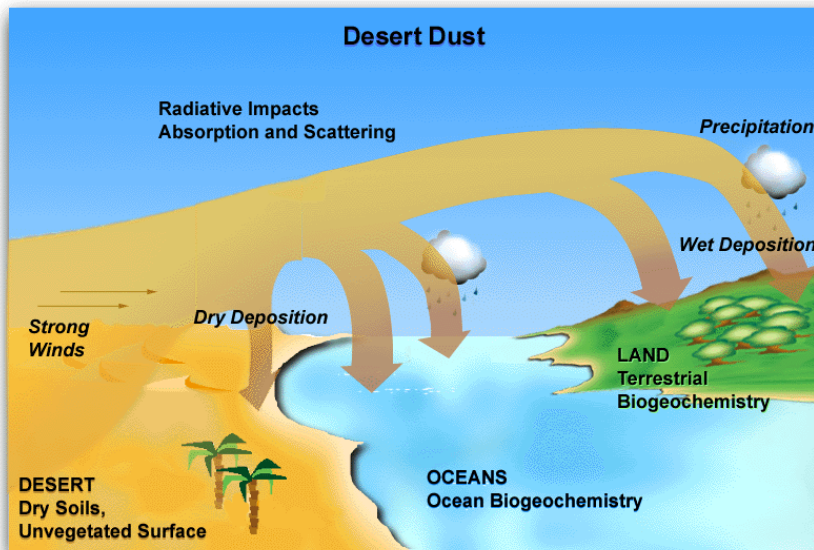


Figura 1.2 Impacto de los aerosoles (Tomado de <http://www.geo.cornell.edu/eas/PeoplePlaces/Faculty/mahowald/dust.htm>)

## 1.1. Fuentes y transporte.

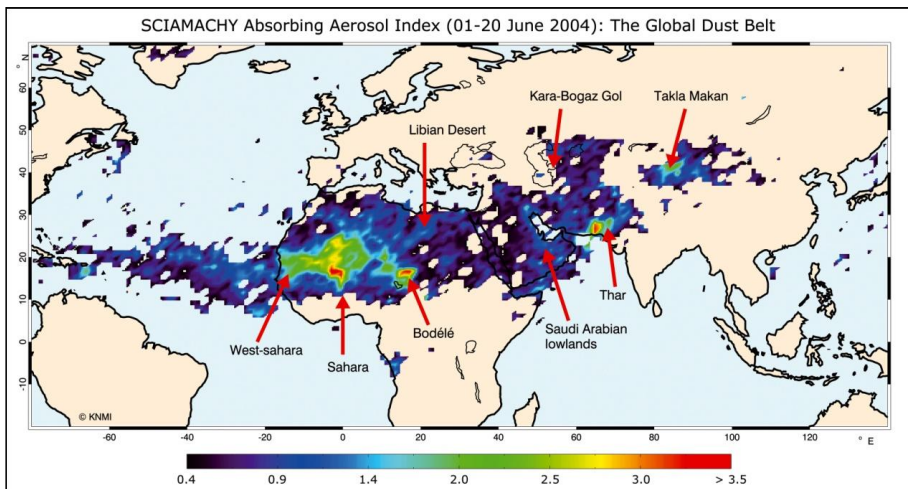
### 1.1.1. Aerosoles minerales.

Las zonas áridas se encuentran en todos los continentes del mundo, cubren el 33% de la superficie de la tierra y representan porcentajes significativos de la superficie de algunos continentes (África – 57%, Australia – 69%, Oriente Medio – 84%). Se caracterizan por una precipitación anual baja de entre 0 y 600mm, temperaturas generalmente elevadas (hasta 47º C) y una elevada evaporación (hasta 4.000mm al año). Estas zonas aportan grandes cantidades de

material eólico a la atmósfera, pudiendo ser éste transportado grandes distancias. Se calcula que aportan entre unas 1000-2000 Tg/año (Jickells *et al.* 2005).

Los aerosoles se generan debido a condiciones ambientales y también a la acción humana, siendo esta última un 30-50% del total del aerosol generado globalmente debido al cultivo intensivo y la deforestación (Tegen and Fung 1995; Mahowald *et al.* 2004).

Según Prospero (2002), la fuente más importante y extensa de aerosoles se encuentra en el Hemisferio Norte, y se extiende desde Norte de África, Oriente Próximo, y Asia central y oriental hasta China, denominándose “Dust belt” (cinturón de polvo). A escala global, la movilización de aerosol desde estas zonas hacia la atmósfera es la principal fuente de estos (Figura 1.3).

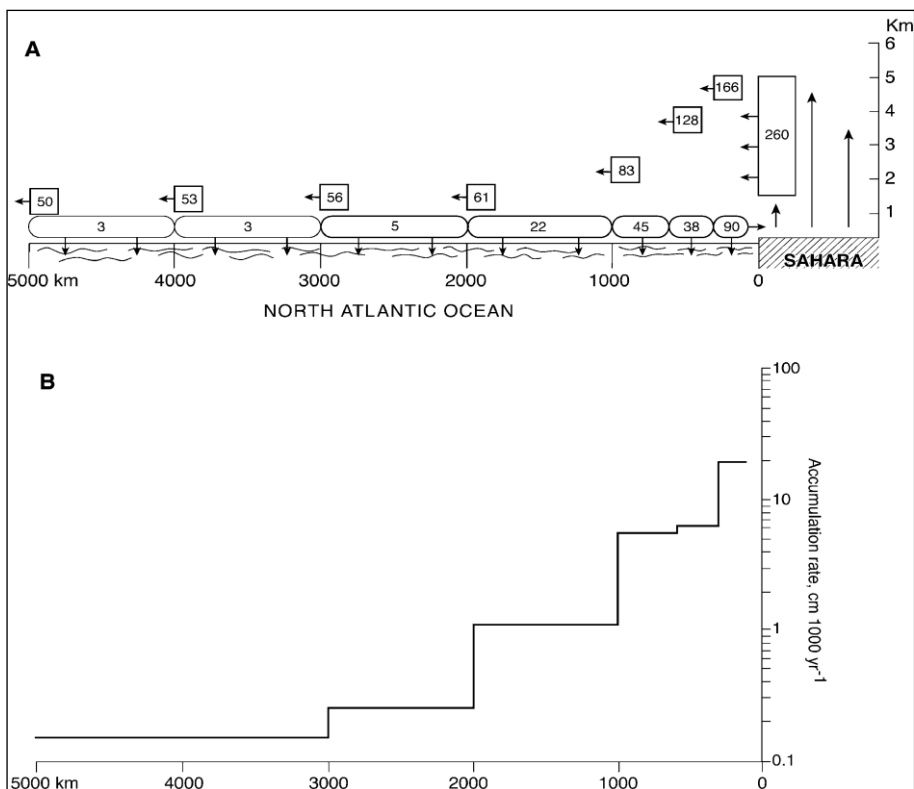


**Figura 1.3 El cinturón de polvo (Global Dust Belt). La media de 20 días de imágenes del sensor SCIAMACHY AAI del mes de junio del 2004, muestra la distribución espacial de aerosoles provenientes de las zonas desérticas. Los picos en los valores de los índices de absorción de aerosol coinciden con las zonas de mayores áreas desérticas, también muestran como los aerosoles del Sahara son transportados a través del Océano Atlántico.(imagen: M. de Graaf, KNMI).**

La fuente Sahariana es considerada, con diferencia, la más activa del mundo, aunque su contribución se encuentra confinada en el Hemisferio Norte (Engelstaedter *et al.* 2006). Además este aporte se haya relacionado con la precipitación de la zona, de tal manera que una disminución de esta última provocará un aumento de la generación de aerosoles. Estos aerosoles generados

en el continente se trasladan a través del océano Atlántico grandes distancias, llegando incluso llegando a las zonas del Caribe, América Central y el Sudamérica en los meses de verano, ya que es cuando el polvo mineral se transporta en altura (más de 2000 m) y el cinturón de bajas presiones conocido como Zona de Convergencia Intertropical se encuentra más desarrollado latitudinalmente. Pueden viajar durante varios años largas distancias, siendo evidente estos sucesos desde la antigüedad, como lo demuestran escritos de Darwin (1846).

Schutz (1981) modelizó el transporte anual de aerosoles desde el desierto del Sahara a través del Atlántico. Según se muestra en la Figura 1.4 una tasa de deposición superior a 20 cm por cada 1000 años, se tiene en los primeros 2000 Km, a pesar que la pluma puede alcanzar grandes distancias.



**Figura 1.4** Modelo de Schutz (1981) del transporte de aerosoles provenientes del Sahara y acumulación en el Atlántico. A) Estimación del peso total en  $10^6$  toneladas año<sup>-1</sup> entre las latitudes 15° y 24°N. B) tasa de acumulación de los aerosoles en los sedimentos marino, en cm/1000años. (Extraído de Schutz et al., 1981, Figs. 8 y 9).

En los últimos años las emisiones de polvo desde regiones desérticas y su distribución han ido incrementando el interés en las últimas décadas. Se han modelizado la emisión, transporte y deposición de estos aerosoles en el Atlántico Norte y Mediterráneo (por ej. Tegen and Fung 1994; Marticorena and Bergametti 1995; Alfaro *et al.* 1997; Ginoux *et al.* 2001; Ginoux *et al.* 2004).

En la Tabla 1.1 se pueden ver las estimaciones de emisión de polvo anual para algunos de los modelos aplicados, son adaptadas de Engelstaedter *et al.* (2006). Los valores para el continente Africano van desde 170- 1600 ton año<sup>-1</sup> mientras que las estimaciones globales se estiman entre 1100-5000 ton año<sup>-1</sup>. Aunque en los últimos años estas estimaciones presenten menos variaciones, aun se observan las diferencias en las parametrización de los modelos y datos de entrada (Engelstaedter *et al.* 2006).

Estos modelos también han estimado la cantidad de polvo que se depositaría, en la Tabla 1.2 se muestran los valores dados en la bibliografía (adaptado de Engelstaedter *et al.* (2006)).

**Tabla 1.1 Estimaciones de las medias anuales de emisiones de polvo desde el Norte de África y global (ton año<sup>-1</sup>). \* Valor estimado a partir de emisiones desde fuentes individuales (W, Centro y E de África). Adaptado de Engelstaedter et al. (2006).**

<b>Referencia</b>	<b>Estimación N de África (ton año<sup>-1</sup>)</b>	<b>Estimaciones global (ton año<sup>-1</sup>)</b>
Peterson and Jungle (1971)		500
Jaenicke (1979)	260	
Schutz (1980)		Más de 5000
Schutz et al. (1981)	260	
D'Almeida (1986)	630-710	1800-2000
Tegen and Fung (1994)		3000
Duce (1995)		1000-2000
Tegen and Fung (1995)		1222
Andreae (1996)		1500
Marticorena and Bergamatti (1995)	586-665	
Prospero (1996)	170	
Swap et al. (1992)	130-460	
Mahowald et al. (1999)		3000
Callot et al. (2000)	760	
Ozer (2001)	1600	
Penner et al. (2001)		2150
Ginoux et al. (2001)		1814
Chin et al. (2002)		1650
Werner et al. (2002)		1060±194
Tegen et al. (2002)		1100
Zender et al. (2003)		1490±160
Luo et al. (2003)	1114*	1654
Mahowald and Luo (2003)		1654
Ginoux et al. (2004)	1430	2073
Miller et al. (2004)	479-589	1018
Tegen et al. (2004)		1921
Kauffman et al. (2005)	240±80	
Jickells et al. (2005)		1790



**Tabla 1.2 Estimaciones de deposición de polvo al océano global (OG) y al océano Noratlántico (ONA) ( $10^6$  ton año<sup>-1</sup>). \*Duce et al. (1991) usó una tasa de barrido (scavenging ratio, SR) de 1000 para el OG y de 200 para el ONA, mientras que Prospero (1996) usó una tasa de 200 global. \*\*Adaptado de Engelstaedter et al.(2006).**

Referencia	Deposición ( $10^6$ ton año <sup>-1</sup> )	
	OG	ONA
Duce et al. (1991)	910	220
Prospero (1996)	358	220
Ginoux et al. (2001)	478*	184
Zender et al. (2003)	314	178
Luo et al. (2003)	428*	230
Ginoux et al. (2004)	505*	161
Tegen et al. (2004)	422	259
Kauffman et al. (2005)		140±40
Jickells et al. (2005)	134*	202

### 1.1.2. Otros aerosoles.

Los aerosoles marinos se generan principalmente por el efecto de procesos físicos, como ocurre al romperse las burbujas de aire atrapado en el agua y agitación de la superficie del mar, lo cual dependerá en gran medida en la velocidad del viento. (Blanchard 1983; Monahan *et al.* 1986). Son un factor importante tanto para dispersar la luz como en la nucleación de nubes (O'Dowd *et al.* 1997; Murphy *et al.* 1998).

El transporte, la combustión de carbón, fabricación de cemento, metalurgia e incineración son las principales fuentes de aerosoles industriales. Estos son los responsables de disminuir la calidad del aire y debido a esto, es monitorizado y regulado, lo que ha provocado una disminución de su emisión en países desarrollados (IPCC 2001).

Los compuestos de carbono representan una gran fracción de los aerosoles y lo componen compuesto de carbono orgánico y carbono elemental. La fuente principal de estos es la quema de combustible y biomasa (Andreae *et al.* 1988; Cachier *et al.* 1995; Artaxo *et al.* 1998). Los compuestos orgánicos, debido a radicales que los hacen solubles en agua, afectan a la nucleación de nubes (Rivera-Carpio *et al.* 1996), mientras que el hollín y sustancias alquitranadas

tienen un efecto directo en la absorción de luz (Hansen *et al.* 1997; Schult *et al.* 1997; Haywood and Ramaswamy 1998; Myhre *et al.* 1998; Penner *et al.* 1998).

Los aerosoles biogénicos consisten en fragmentos de plantas, material húmico y partículas microbianas (baterías, hongos, polen, etc) y son más comunes en regiones de alta vegetación. Estas partículas actúan como nucleación de hielo y gotas de agua de las nubes (Schnell and Vali 1976) y las partículas húmicas, además, absorben luz principalmente en el rango UV-B (Havers *et al.* 1998).

Los sulfatos son producidos por reacciones químicas en la atmósfera de precursores gaseosos: SO<sub>2</sub> proveniente de fuentes antropogénicas y volcanes y DMS proveniente de fuentes biogénicas. El sulfato en las partículas del aerosol está presente como ácido sulfúrico, sulfato de amonio y compuestos intermedios. Los nitratos se forman a partir de gases precursores de nitrógeno de origen natural o antrópico y están relacionados con la abundancia de amonio y sulfatos, ya que cuando hay suficiente amonio para neutralizar ácido sulfúrico, los nitratos formarán aerosoles radiativamente eficientes (IPCC 2001).

Las erupciones volcánicas producen dos tipos de aerosoles: polvo y gases de azufre. Estas son una fuente natural y aleatoria de aerosoles que provocan un enfriamiento de la Tierra.

### **1.1.3. Estimaciones de emisiones de aerosoles.**

En la Tabla 1.3 se muestran las emisiones de partículas estimadas para el año 2000 según el informe del IPCC del año 2001. Se puede observar como las emisiones de partículas minerales son las de mayor valor y, por tanto, las que más contribuyen a la carga de aerosoles y espesor óptico. A pesar de que las sales marinas tengan valores altos, solo son importantes en aquellas regiones de altas velocidades de viento y/o pobres en aporte de otros aerosoles (O'Dowd *et al.* 1997; Murphy *et al.* 1998; Quinn *et al.* 1998).

**Tabla 1.3 Emisiones de partículas primarias para el año 2000 (Ton año<sup>-1</sup>). Adaptado del IPCC (2001).**

	Hemisferio Norte	Hemisferio Sur	Global	Bajo	Alto	
<b>Aerosoles de carbono</b>						
<i>Materia orgánica (0-2 μm)</i>						
Quema de biomasa	28	26	54	45	80	(Liousse <i>et al.</i> 1996; Scholes and Andreae 2000)
Combustibles fósiles	28	0,4	28	10	30	(Penner <i>et al.</i> 1993; Cooke <i>et al.</i> 1999)
Biogénico(>1 μm)			56	0	90	(Penner 1995)
<i>Carbono elemental (0-2 μm)</i>						
Quema de biomasa	2,9	2,7	5,7	5	9	(Liousse <i>et al.</i> 1996; Scholes and Andreae 2000)
Combustibles fósiles	6,5	0,1	6,6	6	8	(Penner <i>et al.</i> 1993; Cooke <i>et al.</i> 1999)
<i>Aviación</i>	0,005	0,0004	0,006			
<b>Aerosoles industriales (&gt;1 μm)</b>			100	40	130	(Andreae 1995; Wolf and Hidy 1997; Gong <i>et al.</i> 1998)
<b>Sales marinas</b>						
d<1μm	23	31	54	18	100	
d=1-16 μm	1402	1870	3290	1000	6000	
total	1440	1900	3300	1000	6000	
<b>Aerosoles minerales</b>						
d<1 μm	90	17	110			
d=1-2 μm	240	50	290			
d=2-20 μm	1470	282	1750			
total	1800	349	2150	1000	3000	

## 1.2. Efectos radiativos.

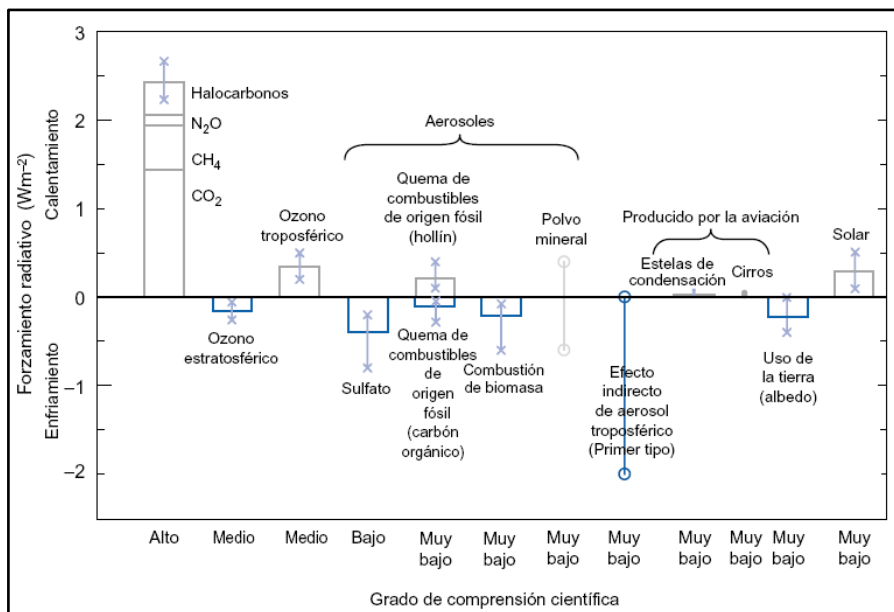
La mayoría de los aerosoles se encuentran en la troposfera inferior (por debajo de unos pocos kilómetros), pero el efecto radiativo de muchos aerosoles es sensible a la distribución vertical (IPCC 2007). Los aerosoles naturales y los

antropogénicos absorben en promedio anual en 20% de la radiación solar, y dispersa a la atmósfera superior el 9% de la radiación solar incidente (Schneider and Dennett 1975).

Andreae (1995) en su trabajo indica que los aerosoles minerales (de fuentes antropogénicas y naturales) puede conducir a una disminución del flujo neto de energía de  $-0,54 \text{ W m}^{-2}$  (un 15% aproximadamente de los efectos radiativos de los aerosoles troposféricos). Otros grandes efectos son los causados por los sulfatos naturales ( $-0,41 \text{ W m}^{-2}$ ), sulfatos antropogénicos ( $-0,64 \text{ W m}^{-2}$ ) y quema de biomasa ( $-0,58 \text{ W m}^{-2}$ ).

En la Figura 1.5 se muestra el forzamiento radiativo ( $\text{W m}^{-2}$ ) medios anuales mundiales durante el período industrial (1750 hasta aproximadamente el año 2000)(tomado del IPCC 2007). Las barras muestran la mejor estimación y las líneas sobre las barras muestran la dispersión. Se otorga un índice de "grado de comprensión científica" a cada forzamiento, con niveles alto, medio, bajo y muy bajo, respectivamente. Esto representa el juicio subjetivo acerca de la fiabilidad del cálculo del forzamiento, que implica factores tales como los supuestos necesarios para evaluar el forzamiento, el grado de conocimiento de los mecanismos físicos/químicos que determinan el forzamiento y las incertidumbres que rodean el cálculo cuantitativo del forzamiento.

Los gases de efecto invernadero (GEI) bien mezclados se agrupan juntos en una sola barra rectangular, mostrando las contribuciones medias individuales debidas al  $\text{CO}_2$ , el  $\text{CH}_4$ , el  $\text{N}_2\text{O}$  y los halocarbonos. La quema de combustibles de origen fósil se divide en componentes "hollín" y "carbón orgánico", con su mejor estimación y alcance separados. El signo de los efectos debidos al polvo mineral es una incertidumbre. El forzamiento indirecto debido a los aerosoles troposféricos no se comprende bien. Lo mismo ocurre con el forzamiento debido a la aviación, por sus efectos sobre las estelas de condensación y las nubes cirros.



**Figura 1.5 Forzamiento radiativo ( $W m^{-2}$ ) del clima durante el periodo industrial (obtenido del IPCC 2007). El forzamiento radiativo es una medida del calentamiento (forzamiento positivo) o enfriamiento (forzamiento negativo) causado por varios cambios en la atmósfera. Las barras azules muestra el efecto de aerosoles en las nubes. \*No se incluye el efecto de las erupciones volcánicas.**

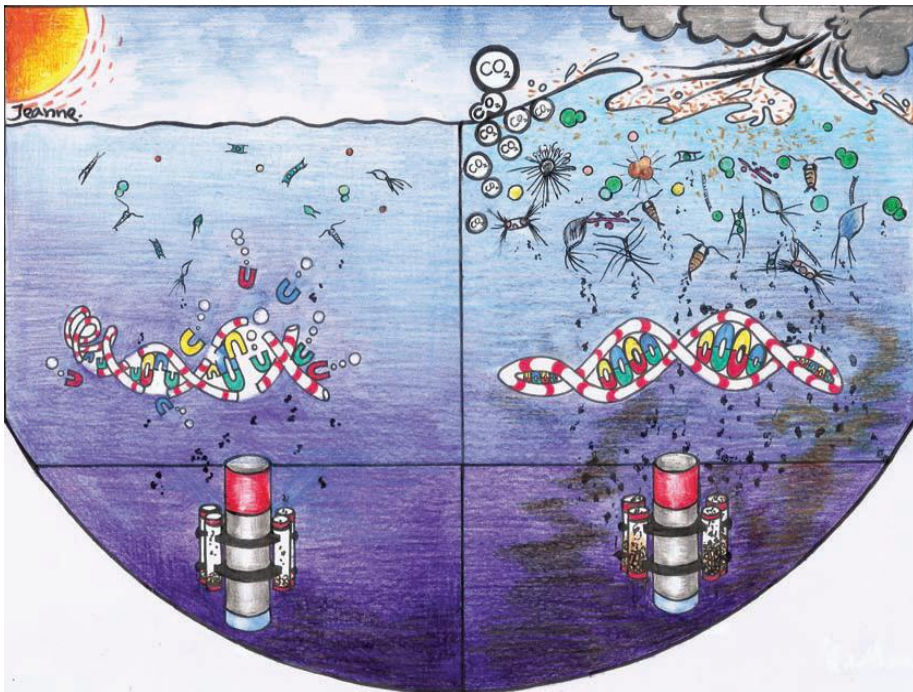
### 1.3. Efectos en el medio marino.

Una de las vías más importantes de la entrada de los metales al medio marino es la atmósfera ya que ésta afecta de modo global a la superficie de los océanos y en ella el transporte de las especies químicas se realiza de un modo muy rápido. Muchas de estas especies químicas son componentes de los materiales minerales que constituyen la superficie de la corteza terrestre tales como nutrientes (ej.  $NO_3^-$  y  $PO_4^{2-}$ ) o micronutrientes (ej. Fe) y que se incorporan a la atmósfera por transporte eólico desde los grandes desiertos. Estas especies son sensibles a cambios físicos-químicos que tienen lugar en la interfase atmósfera-océano y en el propio océano.

Se ha descrito como metales de transición como Fe, Mn, Co, Zn Cu y Ni son nutrientes esenciales para la biota marina (Butler 1998; Whitfield 2001). Fe es un co-factor en muchos sistemas de enzimas de organismos fotosintéticos marinos, jugando un papel en la fotosíntesis, respiración y fijación de nitrógeno

(Mills *et al.* 2004; Moore *et al.* 2009). En áreas remotas del océano, particularmente las de altas concentraciones de nitratos y baja clorofila (high-nitrate low-chlorophyll, HNLC), las deposiciones atmosféricas son el aporte más importante que estimulan la actividad biológica (Jickells *et al.* 2005) (Figura 1.6).

Pero no solo el polvo transporta nutrientes, también se ha descrito como transporta virus, hongos y bacterias que en su conjunto afectan a los seres vivos en el mar. Uno de los más perjudicados son los arrecifes de coral en el Caribe los cuales se ven afectados en mayor medida por el polvo. Se ha observado un aumento de la mortalidad desde los años 70, coincidiendo con un aumento del transporte de aerosoles hacia el Caribe (Shinn *et al.* 2000).



**Figura 1.6** Describe como varía la expresión genética de los organismos marinos y fitoplancton en el océano abierto en calma (izquierda) y con el aporte de polvo y aumento de la turbulencia (derecha). Un aumento de polvo aporta más nutrientes haciendo proliferar los productores primarios. (“Dust flying with the wind: Turning ocean desert into forest” pintado por Jeanne, Pin-Jen Gong. Tomado de SOLAS Newsletter, 2, 2010)

#### **1.4. Efectos en el medio terrestre.**

Las entradas de esos aerosoles afectan de una manera negativa a la agricultura (limitando el crecimiento de las plantas y acidificando el suelo), a la contaminación atmosférica en las ciudades (disminuyendo la visibilidad), a los incendios forestales e incluso para la salud de las personas (enfermedades respiratorias).

Las partículas depositadas crean una capa sobre las hojas que impide la correcta fotosíntesis de las plantas además de traer consigo un aumento de la temperatura que provoca que las plantas mueran ya que tienen menos capacidad de reacción si no se riegan con frecuencia.

#### **1.5. Otros efectos.**

A nivel de nuestro planeta estas partículas en el aire provocan un calentamiento de la atmósfera y pueden dar lugar a un enfriamiento de la superficie del océano, debido a que muchos de estos materiales son capaces de absorber y reflejar la luz solar. Recientes trabajos de investigación, indican que ciertos tipos de aerosoles pueden favorecer la formación de nubes y podrían ser uno de los muchos factores que contribuyen a la intensificación de huracanes (Karyampudi and Carlson 1988; Karyampudi *et al.* 1999; Karyampudi and Pierce 2002) o a su debilitamiento (Dunion and Velden 2004; Jones *et al.* 2007).

#### **1.6. Efectos en las Islas Canarias.**

El archipiélago Canario está situado frente a la costa noroeste de África, entre las coordenadas 27º 37' y 29º 25' de Latitud Norte y 13º 20' y 18º 10' de Longitud Oeste, quedando muy próximo a dos de las mayores fuentes naturales de aerosoles como son las zonas desérticas de Sahara y Sahel. Esto hace posible que durante gran parte del año se detecte la presencia de masas de aire provenientes del continente africano, convirtiéndose en un rasgo destacado del clima del archipiélago. Los diferentes tipos de masas de aire que llegan a las islas dependerán en gran medida a la posición y extensión del sistema anticiclónico de las Azores, así como al desarrollo de los sistemas de presión sobre el Norte de África y Península Ibérica (Díaz *et al.* 2006).

Estas masas de aire continental africano provocan un aumento de la temperatura, disminución de la humedad relativa, además del incremento brusco

de partículas suspendidas que conlleva a una disminución de la visibilidad, pero fundamentalmente a producir condiciones adversas para las personas con problemas respiratorios. Las partículas menores de 10 micras tienen una repercusión mayor a nivel sanitario pues pueden afectar a los bronquios, siendo las fracciones de partículas más pequeñas (menores a 2,5 micras) las que pueden penetrar hasta el nivel alveolar. Por todo la Directiva 1999/30/CE establece las condiciones de calidad de aire señalando que no se debería superar en más de 5 días/año una concentración de PM10 de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Los fuertes eventos registrados en Canarias provocan que el Servicio de Urgencias de hospitales y clínicas vea incrementado el número de pacientes cuyos principales síntomas están relacionados con problemas respiratorios e irritación de las mucosas: obstrucción nasal, picor en los ojos y tos. En otras ocasiones, incluso se han descrito la aparición de problemas de carácter psicológico: sensación de dificultad respiratoria, dolor torácico y ansiedad. Una de las variables a considerar en el impacto sanitario de la calima es que junto a las partículas minerales aparecen bacterias, virus y hongos patógenos que agudizan estas enfermedades descritas. Más de 100 especies de microorganismos (bacterias, hongos) han sido encontradas en el polvo mineral recogido en Gran Canaria en los trabajos desarrollados por el grupo de investigación del Bio-optical Oceanography Laboratory, Universidad de Puerto Rico.

Además de efectos sobre la salud humana hay que sumar los que se producen en los ecosistemas terrestres y marinos, por ejemplo los producidos sobre la horticultura. Un ejemplo fue durante el evento de principios de Junio del 2010, donde las plantaciones de las medianías del Sureste de la isla se vieron afectadas, triplicando el consumo de agua y dañando las plantas.

## **1.7. Antecedentes y objetivos de este trabajo.**

### **1.7.1. Antecedentes.**

Se han descrito en varias publicaciones (Coudé-Gaussen *et al.* 1987; Chiapello *et al.* 1997) el uso de las relaciones entre metales como forma de poder conocer la fuente de procedencia de las partículas continentales que son transportadas largas distancias. Una de estas propuestas consiste el uso de la relaciones metal/Al (elementos crustales) presentes en el material particulado, dado que las concentraciones de estos elementos están relacionadas con la



composición mineralógica y varían en los suelos del Sahara y Sahel (Linke *et al.* 2006; Moreno *et al.* 2006).

Entre las referencias sobre caracterización química de los aerosoles en Canarias, destaca como una de las primeras el trabajo de Coudé-Gausson *et al.* (1987) donde se presentan datos de muestras recogidas en la isla de Fuerteventura. A partir de la composición química de los aerosoles recogidos, llegan a la conclusión de que existen dos fuentes de aerosoles que afectan: una proveniente de Marruecos (tarda menos de 1 día en llegar) y otra que viajaría a través de Algeria- Marruecos- Sahara, que tardaría entre 5 y 6 días en llegar, siendo esta última más homogénea en los valores de concentraciones de metales.

Las relaciones Fe/Al se han utilizado para identificar el origen de los distintos aerosoles a partir de muestras recogidas de aerosoles en el Mediterráneo (Guieu and Thomas 1996), Tenerife (Viana *et al.* 2002; Kandler *et al.* 2007) y muestras de sólidos y lodos del Sahara, como por ejemplo (Herut *et al.* 1999; Guieu *et al.* 2002). Los aerosoles del Sahara coinciden en que son aerosoles más 'homogéneos', con valores de 0,63 (Chester *et al.* 1984) y media  $0,63 \pm 0,02$  (n=13, Guieu *et al.*, 2002), para muestras de aerosoles procedentes del desierto del Sahel se han obtenido valores un poco mayores de 0,89 (n= 2) (Viana *et al.* 2002).

Los factores de enriquecimiento (EF) pueden utilizarse para distinguir entre metales que son originados por actividades humanas y aquellos de procedencia natural. Definimos el factor de enriquecimiento de un elemento X ( $EF_x$ ) en la muestra con respecto a su abundancia crustal y es calculado de acuerdo a la siguiente expresión:  $EF_x = (X/E_{ref})_{muestra} / (X/E_{ref})_{corteza}$ , donde X es la concentración del elemento de interés y  $E_{ref}$  la concentración del elemento de referencia para la normalización. Las concentraciones elementales en la corteza que se han utilizado en este trabajo son datos medios para la corteza continental dado por Taylor y McLennan (1995).

Metales enriquecidos antropogénicamente como el Pb, Cd, Cu y Zn están relacionados con la intensidad del tráfico y las emisiones de industrias, entre otras actividades, con lo cual sus concentraciones pueden incrementarse con respecto de los valores de origen del aerosol mineral. Los valores EF también están afectados en las muestras recogidas en lugares costeros o en sus proximidades, ya

que en la capa de aire marítimo aumentan las concentraciones de los metales asociados al spray marino como el Na, Mg y Ca.

En trabajos previamente publicados se indica que la influencia de la ZCIT en Canarias es la causa de que muestras recogidas a distintas alturas sobre el nivel del mar puedan presentar diferentes concentraciones de elementos antropogénicos y de elementos debidos a la contribución marina, habiéndose encontrado que en altura existe una disminución de los elementos procedentes de ambas fuentes (Arimoto *et al.* 1995; Viana *et al.* 2002; Alastuey *et al.* 2005; Alonso-Pérez *et al.* 2007).

### **1.7.2. Objetivos de este trabajo.**

El objetivo principal de ese trabajo es evaluar las aportaciones de metales traza desde aerosoles minerales de origen africano y estimar sus flujos a la Cuenca de Canarias.

Asimismo, este estudio pretende establecer las posibles relaciones entre la variación en la composición química de los metales y las fuentes de procedencia de los aerosoles minerales transportados por las masas de aire continentales hasta la región Canaria.

Se pretende comprobar la eficacia de los métodos utilizados en este trabajo para determinar la solubilidad de los metales presentes en los aerosoles, para así poder disminuir la incertidumbre en los valores de deposiciones para la Región Canaria.

## 2. METODOLOGÍA

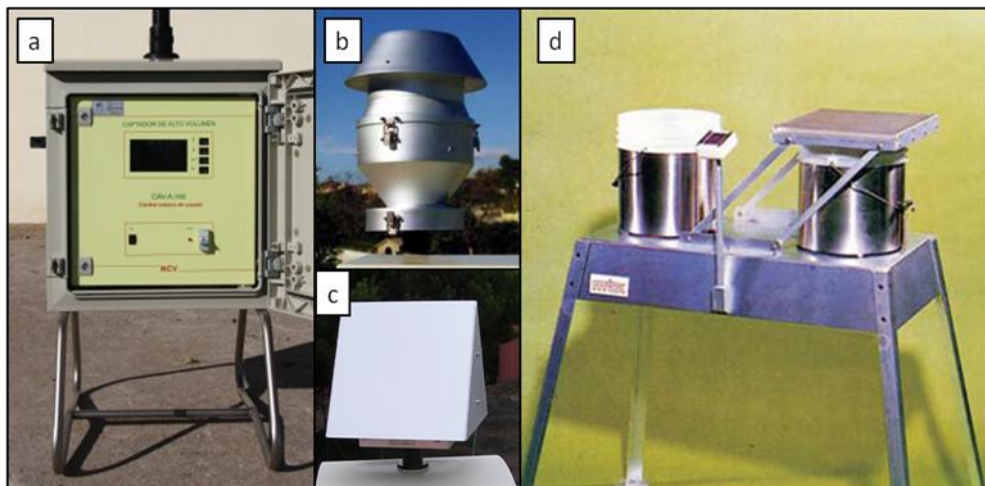


## 2. Metodología.

### 2.1. Instrumentación, reactivos, limpieza y material de referencia.

#### 2.1.1. Equipos.

Las muestras de partículas totales suspendidas (PTS) fueron recogidas en captadores de alto volumen (CAV, MCV S.L.) con un volumen de trabajo de 68 m<sup>3</sup>/h. Estos equipos son muestreadores de partículas en suspensión, recogiendo las muestras sobre un filtro de características apropiadas. Está construido en una caja de medianas dimensiones y resistente a la intemperie. El elemento de aspiración es una bomba refrigerada por aire y con caudal regulado por un mecanismo automático. Los cabezales, modelo PST-810, son construidos en PVC para evitar una posible contaminación de las muestras por metales (Figura 2.1).



**Figura 2.1 a) Captador de alto volumen (CAV, MCV S.L.), b) cabezal PM10 y c) cabezal PTS para el CAV, d) sistema muestreador ARS 1000 (MTX Italia s.p.a) para recogida de muestras de deposición húmeda y seca, incluye el sensor de lluvia.**

Las muestras de deposición seca y húmeda se recogen en un muestreador ARS 1000 (MTX Italia s.p.a) de contenedores cúbicos de plástico, con un área superficial de 660 cm<sup>2</sup>, equipado con un sensor de lluvia (Figura 2.1).

Para las medidas gravimétricas se utilizó una balanza analítica (Sartorius CP225D), con pesada máxima de 220 g y precisión de 0,01 mg hasta los 80 g y 0,1 mg hasta los 220 g. Se localiza en una cámara limpia donde se controla la humedad y temperatura de la misma.

En la digestión se han utilizado una placa calefactora (Plactronic, Selecta), colocada en una campana de extracción (Romero).

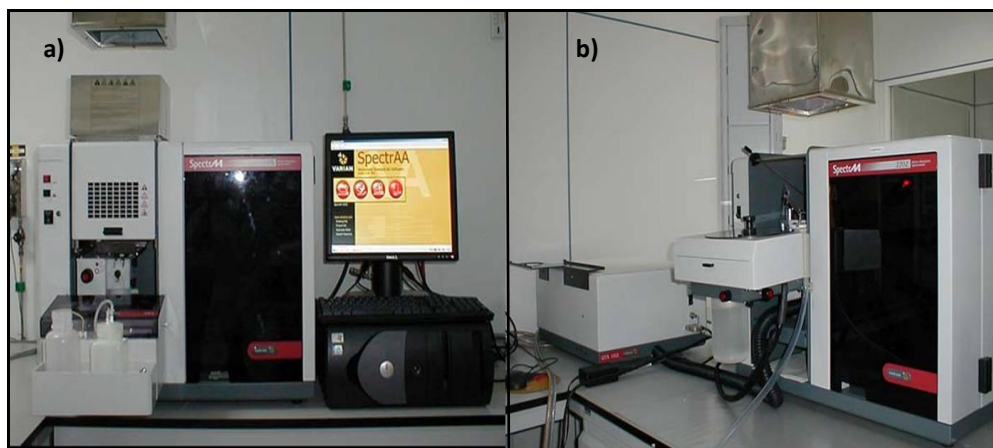
Para los experimentos de solubilidad para la determinación de metales (Fe, Al, Ti, Mn, Co y Cu) se utilizó un Orbital Maxi (OL30-ME, OVAN) para agitar las muestras (velocidad de 50 r.p.m. durante 2h). Para precipitar la resina Chelex100 que se utilizaba para limpiar la solución de extracción, se centrifugaba utilizando un centrífuga Allegra 21 (Beckman Coulter), las muestras se tenían durante 10min y una velocidad de 3000 r.p.m.

Para separar y cuantificar los aniones solubles (sulfatos, cloruros, nitritos, nitratos, bromuros, fluoruros) se utilizó un cromatógrafo iónico (Compact Metrohm IC System '792 Basic IC') con una columna supresora (Metrosep S Supp 4) y el correspondiente guardacolumna. El módulo de supresión asegura el menor ruido de fondo y límite de detección.

La determinación de 13 elementos metálicos en las muestras se ha llevado a cabo mediante la utilización de dos Espectrómetros de Absorción Atómica (Figura 2.2). El análisis de metales en concentraciones de ppm ( $\text{mg L}^{-1}$ ) se realiza mediante llama, modelo SpectrAA 220FS, equipado con un sistema de introducción-dilución de muestras automático SIPS-10. Con este se consigue realizar una curva de calibración con solo un patrón inicial, ya que el resto de patrones necesarios para la calibración del método analítico los efectúa este. Para concentración ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) la medida se realiza mediante horno de grafito, modelo SpectrAA 220Z, equipado con un corrector de fondo Zeeman y con un automuestreador, el cual introduce la muestra en el tubo de grafito, PSD-120. Como fuente de calor, consta de un horno GTA, modelo GTA110. También se utiliza un modulo de generador de hidruros que se acopla al SpectrAA 220FS.

Además se midieron muestras mediante la utilización de la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry- X-SERIES 2 ICP-MS, Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany) en el National Oceanography Centre,

Southampton (NOCS). Todo el equipo consta de: 1994 VG Elemental PlasmaQuad PQ2+ ICP-MS. Posee automuestreadores Cetac ASX-100 y nebulizadores (Meinhard, DeGalen y Glass Expansion). Con esta técnica se obtienen resultados para 42 elementos y se logra una sensibilidad de ppb. Para medir Fe en agua de mar en las muestras de solubilidad en el NOCS, se utilizó un sistema automático de quimioluminiscencia de inyección de flujo.



**Figura 2.2 a) Espectrómetro de absorción atómica (EAA) para análisis mediante llama, modelo SpectrAA 220FS; b) espectrofotómetro para análisis mediante horno de grafito, modelo SpectrAA 220Z, equipado con un corrector de fondo Zeeman y con un automuestreador.**

También se midieron nitrato + nitrito ( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) y fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) a escala nanomolar en agua de mar y MilliQ en un autoanalizador Seal Analytical QuAAtro. Para medir amonio mediante fluorescencia, se utilizó un espectrofluorómetro Perkin Elmer LS55.

### **2.1.2. Reactivos.**

Se usó agua bidestilada (Milli-Q, Millipore) para preparar los reactivos y estándares y para la limpieza del material. Los parámetros que caracterizaban el agua fueron: conductividad de 18,2  $\text{M}\Omega/\text{cm}$ , temperatura media de 25°C y Carbono orgánico total (COT) de 2 ppb.

Las disoluciones usadas de estándares metálicos para las medidas espectrofotométricas, son preparadas a partir de estándares de absorción

atómica (PANREAC) de concentración en el metal  $1 \text{ g L}^{-1}$  conservadas en medio ácido (0,1 M de HCl).

Los ácidos usados para los procesos de digestión y solubilidad son todos de calidad hiperpuros: ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  69,5%, Fluka), ácido fluorhídrico (HF 47-51%, Fluka), ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$  70%, Fluka), ácido clorhídrico (HCl 37% MERK) y ácido acético (HAc glaciador, Aristar). El acetato de amonio ( $\text{NH}_4\text{Ac}$  Traceselect, Fluka). Los ácidos utilizados para los análisis en el NOCS fueron redestilados, menos el HF (el cual era calidad ROMIL SpA grade).

### **2.1.3. Limpieza.**

Las muestras se almacenaron en recipientes de polietileno de alta densidad (HDPE, Nalgene), los cuales fueron limpiados siguiendo el siguiente procedimiento:

1. En primer lugar se procede a la eliminación de las grasas con detergentes (2% v/v) (Derquim- Panreac). Los recipientes permanecen 12 h en el baño con detergente. Se aclaran con agua MilliQ.
2. Posteriormente pasan a un baño ácido con ácido nítrico (3 M) durante 4 días. El enjuague se realiza con agua MilliQ.
3. A continuación, se pasan a un nuevo baño ácido con ácido clorhídrico (0.2 M) durante 4 días. Después de los cual se procede a su enjuague con agua MilliQ.
4. Secar y empaquetar los recipientes en bolsas de plástico (polietileno) hasta su uso. La última manipulación debe ser realizada en una cámara de flujo laminar.

Los recipientes utilizados en la digestión en placa, al igual que el material para manipular las muestras, se lavaron siguiendo el mismo procedimiento anteriormente expuesto. Los ácidos utilizados fueron de calidad Para Análisis (PA, Panreac).

Los recipientes utilizados en el NOCS se dejaron toda dos noches en una placa calefactora a 140°C y sumergidos en 50%(v/v) de HCl y HNO<sub>3</sub> respectivamente, lavando con abundante agua Milli-Q entre cada día y al final del proceso.

#### **2.1.4. Material de referencia.**

Para comprobar la eficiencia y recuperación de los metales en el proceso de digestión se utilizo un material estándar de referencia. El material de referencia utilizado para este estudio es sedimento marino MESS-3 el cual está certificado por la National Research Council of Canada. El material fue secado en un horno Heraeus modelo VTR-5022 a 110°C durante 2 horas antes de su utilización.

Para las muestras medidas en el NOCS, se realizaron comprobaciones de la eficacia del método utilizando el material de referencia SRM 1648a (material particulado urbano) el cual está certificado por el National Institute of Standards and Technology, USA. Este material no tiene certificado todos los elementos metálicos, por tal motivo, fue necesaria una intercalibración con más laboratorios.

## **2.2. Recogida y tratamiento de las muestras.**

### **2.2.1. Recogida de las muestras**

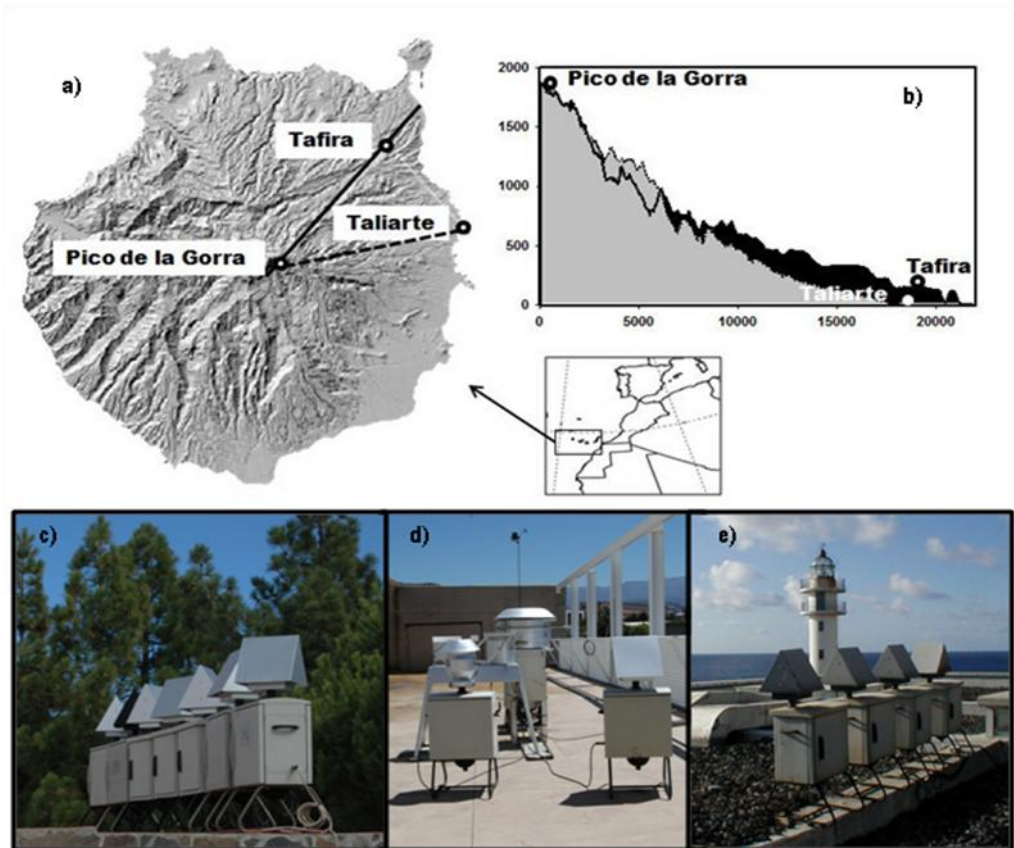
Los Captadores de Alto Volumen se localizaron en tres estaciones en la isla de Gran Canaria (Taliarte al nivel del mar, Tafira 269 m de altitud y Pico de la Gorra 1930m de altitud) y se programan para que realicen el muestreo entre las 18:00 a 6:00 h UTC (Figura 2.3).

La estación de Taliarte es una estación costera con influencia urbana. Los captadores se encuentran en la azotea del Instituto Canario de Ciencias Marinas. En esta estación solo se recogen filtros para análisis de metales, debido a la importante variación en la pesada originada por el aporte de sales marinas a las muestras.

La estación de Tafira se localiza en la azotea del Edificio de Ciencias Básicas, Campus de Tafira de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (ULPGC), tiene una importante influencia antropogénica, ya que se ve afectada por el tráfico de la universidad, por la contaminación de la ciudad de Las Palmas



de G.C. y de la Central Térmica de Jinámar. Por tal motivo, solo se recogen filtros para cálculos de PTS diarios y en caso de eventos fuertes se recogen filtros de papel.



**Figura 2.3 Estaciones de muestreo: a) Mapa de la Isla de Gran Canaria con la localización de las 3 estaciones (Taliarte al nivel del mar, Tafira a 269 m de altitud y Pico de la Gorra a 1930 m de altitud); b) Perfiles topográficos; c) CAV en la estación de Pico de la Gorra; d) CAV en la estación de Tafira, también se pueden ver captadores PM10 y equipo para toma de muestras de deposiciones; e) CAV en la estación de Taliarte.**

La estación de Pico de la Gorra se encuentra por encima de la capa de inversión térmica y se clasifica como estación rural con escasa influencia antropogénica. Se muestrean filtros para el cálculo de PTS diario y para determinación de metales en los aerosoles. Dado la lejanía de la estación de Pico de la Gorra se han dispuesto en ella 7 captadores, cada uno programado para que trabaje un día determinado de la semana.

Para las medidas gravimétricas se utilizaron filtros de fibra de vidrio (Whatman GF-A), los cuales fueron secados en una estufa (Selecta) durante toda una noche, posteriormente se pesaron y transfirieron a bolsas de plásticos donde se almacenan individualmente hasta su uso.

Los filtros utilizados para la determinación de metales eran Whatman 41 (WH-41) de celulosa y fueron previamente sometidos a un proceso de limpieza, lavándose con HCl al 10%, seguidamente con HNO<sub>3</sub> al 2%, y finalmente enjuagados con abundante agua bidestilada (Milli-Q) (Baker *et al.* 2006a). Después de esto, los filtros fueron secados en la campana de flujo laminar durante una noche y guardados individualmente en bolsas de plásticos limpias. Después de muestrear son congelados en bolsas hasta su análisis.

Las deposiciones secas se han recogido de forma continuada en la estación de Tafira desde enero a diciembre durante los años 2004 a 2010. Los períodos de tiempo de colección varían entre 11 y 50 días. Como se ha descrito en el epígrafe de equipamiento utilizado, siempre se han utilizado los mismos cubos para coleccionar el material, ya que se ha descrito como la geometría y las características de la superficie pueden hacer variar la cantidad recolectada (ej. (Chester *et al.* 1999)). Recientemente se ha descrito que un muestreador de deposición con agua mejoraría la capacidad de captación de gases y partículas (ej. (Yi *et al.* 1997)). Por tal motivo, se han recogido muestras de deposición seca pero en medio acuoso, esto se logra mediante la utilización de un sensor para controlar que el volumen de agua se mantenga constante durante todo el período en el recipiente. Las deposiciones húmedas se recogen inmediatamente después de cada evento de precipitación. El material particulado se recoge en filtros de acetato de celulosa de 0,45µm de diámetro de poro y 47mm de diámetro, para esto se utiliza un sistema de filtración Millipore que se mantiene en baño ácido hasta su utilización.

Los filtros fueron manipulados con pinzas de plástico limpias y utilizando en todo momento guantes. Todo el procedimiento se llevó a cabo dentro de una cámara de flujo laminar Clase 100.

### **2.2.2. Procedimiento de digestión**

Los filtros de papel son cortados en 8 partes iguales con ayuda de una espátula plástica limpia en la campana de flujo laminar, colocándose 1/8 del filtro

en una bomba de teflón (plásticos fluorados PFA de alta pureza para análisis de metales traza, VITLAB) para su posterior digestión. La digestión se realizó sobre una placa caliente y se comprobó la eficiencia y recuperación de los materiales digeridos (Figura 2.4).



**Figura 2.4 Proceso de digestión. Digestión en placa: botes de teflón en una placa calefactora.**

En placa el procedimiento que se ha seguido es una adaptación del procedimiento de Guieu (1991), de tal manera que sería:

1. Se añaden a cada vaso de teflón: 10 ml de  $\text{HNO}_3$  y 5 ml de HF, se cierran y se colocan en la placa calefactora durante 6 h a  $120^\circ\text{C}$ .
2. Se evapora el líquido y se les añade 1 ml de  $\text{HClO}_4$ , se cierran y se dejan hasta el día siguiente a  $120^\circ\text{C}$ .
3. Se evapora el líquido y se les añade 1 ml de  $\text{HNO}_3$ , 1 ml de HF y 1 ml de  $\text{HClO}_4$ , se cierran y se dejan hasta el día siguiente.
4. Si se observa que quedan residuos aún se repite el paso anterior, si no se evaporan los residuos y se les añade 1 ml de  $\text{HClO}_4$  y se dejan hasta el día siguiente.
5. Se deja evaporar hasta que queda aproximadamente 100  $\mu\text{l}$  de residuo y se enrasa a 50 ml con ácido nítrico 0,5 M. Esta disolución es la que se lleva al espectrómetro para su medición.

Se ha optimizado la cantidad de material a digerir, estudiando cómo influye el peso del material estándar MESS-3 sobre la recuperación de los metales. No se observaron variaciones en los porcentajes de recuperación de la muestra estándar digerida en el rango de pesos de 20 a 110 mg. A partir de estos resultados, los valores de recuperaciones obtenidos para el estándar MESS-3 se encuentran en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Valores de porcentajes de recuperación para el material de referencia MESS-3**

<b>Elemento</b>	<b>Recuperación</b>
<b>Al</b>	102% ±12%
<b>Fe</b>	91% ±6%
<b>Mn</b>	90% ±5%
<b>Co</b>	85% ±8%
<b>Ti</b>	92% ±11%
<b>Mg</b>	91% ±5%
<b>Na</b>	92% ±14%
<b>Ca</b>	97% ±12%
<b>Cu</b>	87% ±7%
<b>Ni</b>	95% ±10%
<b>Cd</b>	80% ±6%
<b>Pb</b>	94% ±11%
<b>Zn</b>	97% ±11%

Las correcciones de los blancos fueron calculadas a partir de medidas de un cuarto de filtro Whatman-41 de celulosa previamente lavado, a los cuales se les realizaba el mismo procedimiento antes descrito. Los resultados para unos 20 filtros se muestran a continuación en la Tabla 2.2 además de los límites de detección para esta metodología.

**Tabla 2.2 Valores de los blancos del proceso de digestión (ng m<sup>-3</sup>). a Calculados para ¼ de filtro y suponiendo 719 m<sup>-3</sup> de caudal (valor medio para 1 2h de muestreo en un CAV).**

<b>Elemento</b>	<b>Blancos</b>	<b>Límites de detección</b>
<b>Al</b>	208	83
<b>Fe</b>	20	16,7
<b>Mn</b>	<2,8	2,8
<b>Co</b>	<0,56	0,56
<b>Ti</b>	0,86	0,115
<b>Mg</b>	10	9,5
<b>Na</b>	64	11,1
<b>Ca</b>	327	86
<b>Cu</b>	<0,25	0,25
<b>Ni</b>	<0,37	0,37
<b>Cd</b>	0,02	0,002
<b>Pb</b>	<0,38	0,38
<b>Zn</b>	1,5	0,003

15 muestras elegidas fueron medidas en el National Oceanography Centre, Southampton (NOCS), donde se realizó un procedimiento de digestión distinto, el cual combina digestión en microondas de alta presión y en placa (ver (Patey 2010)), el cual se describe a continuación:

1. Se añaden a cada vaso de teflón del microondas: 3 ml de agua regia (1/3 HNO<sub>3</sub>/HCl) y 2,5 ml de HF.
2. Las muestras son digeridas en el microondas de alta presión a 175°C durante 60min.
3. Las muestras se transfieren a un recipiente de teflón, limpiando 3 veces el vaso del microondas con unos mililitros de HNO<sub>3</sub> al 2% para arrastrar todo los restos que pudieran quedar.
4. Se evaporan durante toda la noche en una placa calefactora a 140°C inicialmente. Cuando el agua se ha evaporado se incrementa la temperatura hasta 170°C.

5. Para que lo fluoruros no precipiten, se añade 0,25 ml de HClO<sub>4</sub> cuando quedan aproximadamente 100µl residuales y se continua hasta la casi total sequedad.
6. El residuo es llevado hasta 20ml aproximadamente (medidas por pesada) y esta muestra es la que se lleva al ICP-MS para analizar 45 elementos.

Para comprobar la eficacia y los porcentajes de recuperación del método, se realizaron digestiones a materiales de referencia como el SRM 1648a (urban particulate matter, NIST, USA) y material de referencia de suelos (CRM, procedente del proyecto de intercalibración GeoPT13). Todo el trabajo se llevó a cabo en una habitación limpia (Clase 100) y en apropiadas cámaras de extracción y cámaras limpias. En la Tabla 2.3 se muestran los valores de blancos de procedimiento y porcentajes de recuperación para las muestras medidas en el NOCS por ICP-MS.

**Tabla 2.3 Valores de los blancos del proceso de digestión para las muestras medidas en el NOCS por ICP-MS ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) y porcentajes de recuperación para el material de referencia utilizado: SRM 1648a (NIST) y CRM (material de referencia de suelos.)**

Elemento	Blanco	Suelos-CRM	NIST1648a
Na	10	109% ± 8%	108% ± 7%
Mg	2,0	109% ± 8%	102% ± 6%
Al	7,2	107% ± 9%	105% ± 7%
K	7.4		
Ca	16	110% ± 8%	106% ± 7%
Sc	<0,008		
Ti	2,3	103% ± 11%	100% ± 9%
V	0,15	101% ± 13%	104% ± 13%
Cr	1,4	101% ± 12%	96% ± 11%
Mn	0,030	105% ± 8%	101% ± 6%
Fe	2,7	107% ± 11%	105% ± 11%
Co	<0,002	103% ± 11%	101% ± 13%
Ni	0,14	96% ± 11%	89% ± 10%
Cu	0,10	96% ± 9%	87% ± 7%
Zn	0,52	97% ± 9%	82% ± 9%
Ga	<0,0034		
Rb	0,008	101% ± 9%	88% ± 9%
Sr	0,10	103% ± 8%	96% ± 9%

Elemento	Blanco	Suelos-CRM	NIST1648a
Y	0,17	85% ± 8%	
Nb	0,015		
Ag	0,007		
Cd	0,002		
Sn	0,27		
Cs	0,001	101% ± 4%	93% ± 3%
Ba	0,059		
La	0,002	105% ± 12%	93% ± 4%
Ce	0,008	105% ± 12%	95% ± 4%
Pr	0,001	107% ± 13%	
Nd	0,002	105% ± 13%	
Sm	<0,0006	104% ± 12%	89% ± 4%
Eu	<0,0002	101% ± 8%	
Gd	0,0004	115% ± 11%	
Tb	<0,0001	97% ± 8%	
Dy	0,0003	86% ± 7%	
Ho	0,0001	81% ± 7%	
Er	0,0002	79% ± 6%	
Tm	0,00002	81% ± 6%	
Yb	0,0001	75% ± 6%	
Lu	0,00002	74% ± 6%	
Pb	0,002	110% ± 11%	102% ± 5%
Th	0,04	100% ± 19%	
U	0,001	91% ± 14%	

### 2.2.3. Experimentos de solubilidad.

#### → Solubilidad en buffer de acetato.

Para la determinar la fracción soluble en los aerosoles de Fe, Al, Ti, Mn, Co y Cu se sigue el método descrito por (Sarhou *et al.* 2003) Se utiliza otra porción del filtro (1/8) que se cortó previamente para el proceso de digestión, se coloca en una bomba de teflón y se le añaden 25 ml de solución buffer de acetato 1,1 M a pH=4,7, se cierran, se deja agitando 2h, se filtra la solución utilizando un filtro de acetato de celulosa de 47 mm de diámetro y 0,2 µm de diámetro de poro y posteriormente se mide por EAA. Entre cada muestra el sistema se sumergía en el

baño de ácido nítrico para limpiar y así evitar contaminación entre muestras. El procedimiento se puede ver esquematizado en la Figura 2.5.

El buffer de acetato de amonio se prepara utilizando  $\text{NH}_4\text{Ac}$  y  $\text{HAc}$  para obtener un buffer 1,1 M de acetato de amonio. Para limpiar la solución se añade 2 g de resina de intercambio iónico Chelex100 por cada 100 ml de disolución, y se deja agitando toda una noche. Al día siguiente se centrifuga y al sobrenadante se le ajusta el pH hasta 4,7 añadiendo  $\text{HAc}$ . Con este proceso se obtienen blancos de la disolución menores al 5% del valor total de los blancos del proceso. La solución es filtrada utilizando el sistema de filtración Sterifil Aseptic System 47mm (Millipore). Este sistema está diseñado para filtrar en vacío, para ello se utilizó una bomba de vacío Millivac Mini (Millipore) que se mantuvo fuera de la campana de flujo laminar en todo momento.

Al igual que para las digestiones, se han realizado las determinaciones de los blancos del procedimiento, utilizando filtros blancos previamente lavados y a los cuales se les realiza el mismo procedimiento. Los blancos se filtraban al principio, entre las mediciones de las muestras y al final, y así, comprobar si existía alguna contaminación durante en el proceso. Para nuestros filtros los valores de los blancos se muestran en la (Tabla 2.4).

**Tabla 2.4 Valores de los blancos del proceso de solubilidad ( $\text{ng m}^{-3}$ ). \*Calculados para 1/8 de filtro y suponiendo  $719,8 \text{ m}^{-3}$  de caudal (valor medio para 12h de muestreo en un CAV). Procedimiento descrito en Sarthou et al.(2003). \*\*LOD=Límite óptico de detección del equipo.**

Elemento	Blancos
Al	1,12
Fe	6,6
Mn	<LOD
Co	<LOD
Ti	0,17
Cu	0,03



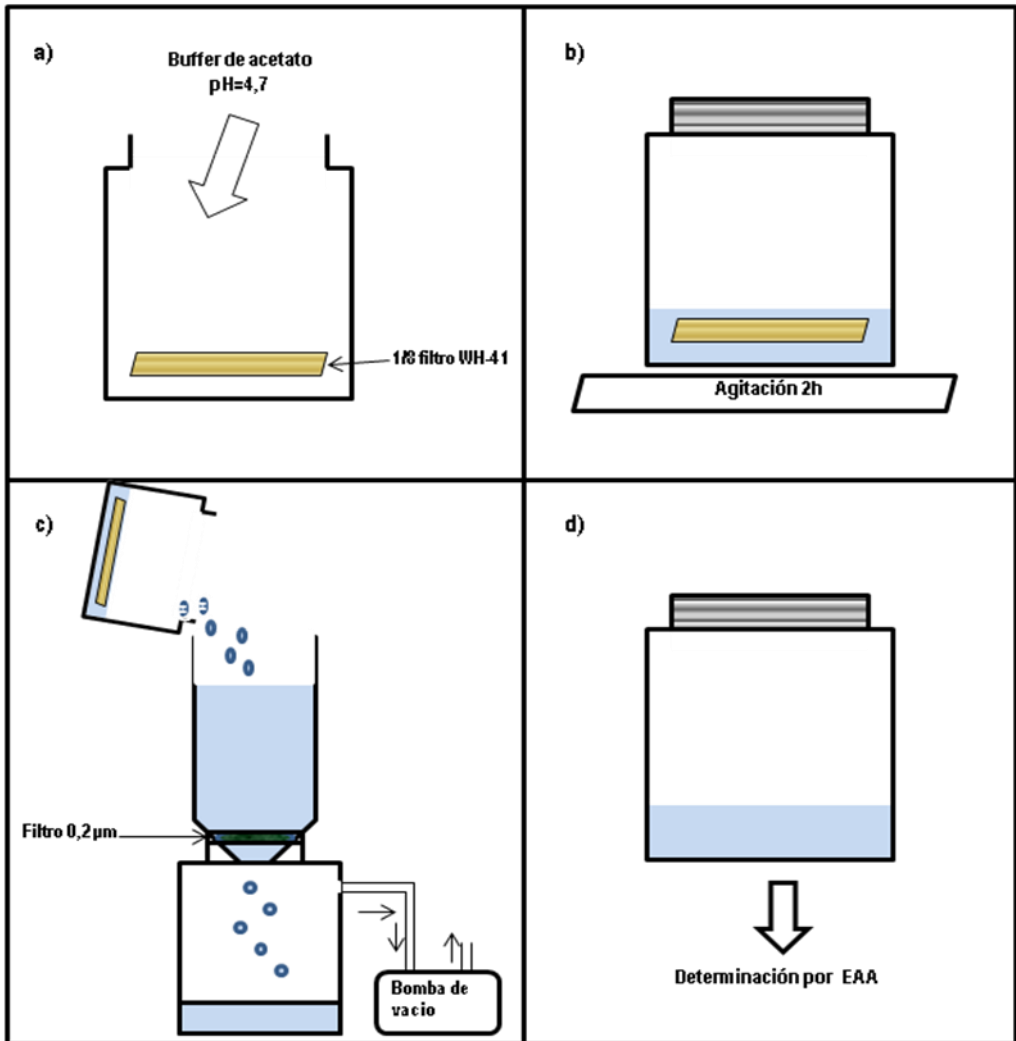
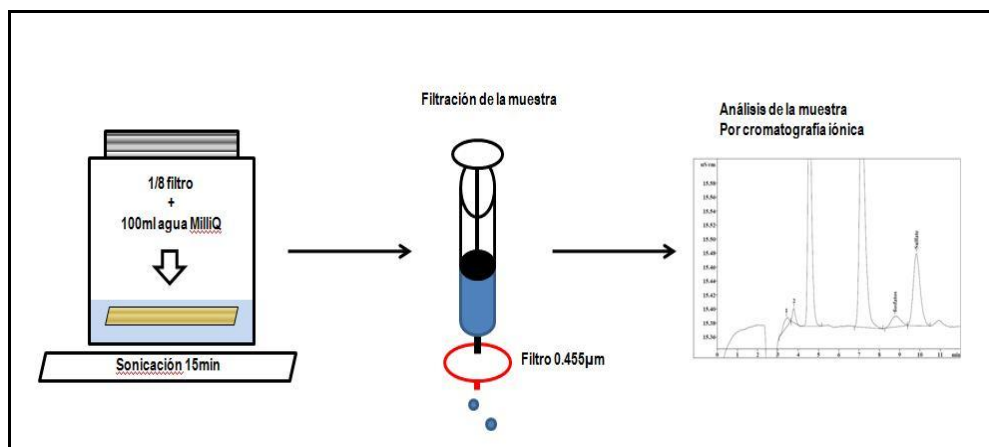


Figura 2.5 Etapas del experimento de solubilidad (Sarhou *et al.* 2003): a) Se coloca el 1/8 de filtro (muestra) en un bote de teflón y se le añaden 25ml de, buffer de acetato de amonio (pH= 4,7); b) se cierra y se deja durante 2h agitando; c) se filtra la solución a través de un filtro de acetato de amonio (0,2µm de diámetro de poro) en un sistema de filtración Millipore previamente limpiado con ácido (47mm de diámetro); d) se guarda la solución filtrada en botes de Nalgene limpios y se lleva para ser medida por EAA.

Para la determinación de los aniones (sulfatos, cloruros, nitritos, nitratos, bromuros, fluoruros) y cationes (Ca y Na) se coloca 1/8 de filtro en una bomba de teflón y se le añaden 100 ml de agua Milli-Q, se sonica durante 15 min y se filtra siguiendo los mismo pasos descritos anteriormente para el experimento de solubilidad en acetato de amonio. Seguidamente se miden los aniones por cromatografía iónica, el eluyente utilizado es una mezcla de 2 mM  $\text{NaHCO}_3$  y 1.3 mM  $\text{NaCO}_3$  (ver esquema Figura 2.6). Otra porción de la disolución es guardada en botes limpios y acidificada para su posterior medición de Ca y Na mediante espectrofotometría de absorción atómica. Se analizan las muestras una vez sean filtradas, para así evitar el riesgo de contaminación.

Lo iones presentes en las muestras a analizar se identifican por comparación de los tiempos de retención obtenidos para las muestras y patrones. Hay que señalar que pueden verse variaciones debido a que la matriz cambia, pero en caso que exista alguna duda se toma un volumen conocido de la muestra y le añadimos patrón, de esa manera podremos identificar los picos. Se debe realizar un blanco del procedimiento, esto se hace midiendo un filtro limpio, siguiendo todos los pasos que para una muestra de aerosol.



**Figura 2.6** Esquema del procedimiento de extracción y análisis de iones por Cromatografía iónica.

→ Solubilidad en agua MilliQ y agua de mar.

Siguiendo el procedimiento sugerido por Buck et al. (2006) se realizaron 4 réplicas (de filtros medidos en la UPLGC) en los laboratorios del NOCS para determinar solubilidad instantánea en agua Milli-Q y agua de mar. El procedimiento consiste en colocar en el sistema de filtración de vacío Millipore una porción del filtro WH-41 y pasar 100ml de agua Milli-Q o agua de mar de manera instantánea (Figura 2.7).

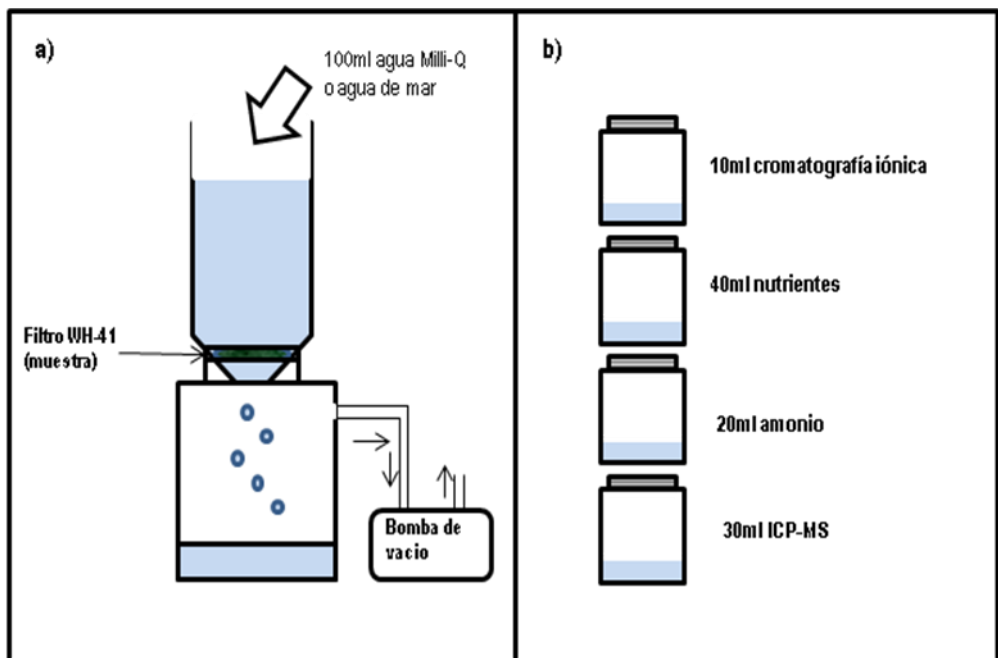


Figura 2.7 Etapas del experimento de solubilidad (Buck *et al.* 2006): a) Se coloca la porción de filtro (muestra) en el portafiltros del sistema de filtración y se hacen pasar 100ml de agua Milli-Q o agua de mar de manera instantánea; b) se guardan las soluciones filtradas en botes de Nalgene limpios y se separan distintos volúmenes según se vayan a utilizar.

De los 100ml de muestra se separaron diferentes volúmenes:

- 10ml para medir por cromatografía iónica:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- 40ml para medir nutrientes:  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ , silicatos.

- 20ml para medir amonio.
- 30ml para medir 45 metales por ICP-MS

El tamaño del portafiltros del sistema es de 47mm, por tal motivo fue necesario cortar el filtro con estas dimensiones. El agua de mar utilizada es procedente del Atlántico Norte, es de tipo oligotrófica y fue filtrada antes de usarse (utilizando filtros de policarbonatos de 0,2  $\mu\text{m}$  previamente limpiados).

El procedimiento se realizó dos veces al mismo filtro, para determinar el porcentaje que quedaba después de la primera solubilización. También se realizaron mediciones de filtros blancos para determinar el blanco total del proceso y se obtuvieron valores menores del 10%.

Los metales solubles en agua MilliQ se midieron por ICP-MS. Los blancos del procedimiento son mostrados en la Tabla 2.5.

Para medir el Fe en agua de mar se siguió el método de Obata et al. (1997) y modificaciones dadas por Nielsdottir et al. (2009). La precisión del método fue verificado midiendo las muestras de referencia (muestras de agua de mar D2 del SAFe inter-comparison programme; valor medido  $0.98 \pm 0.05$  nM; valor de referencia  $0.91 \pm 0.17$  nM (Johnson et al. 2007)). El límite de detección se encontró entre 0.009 a 0.06 nM Fe y los blancos en el rango 0.017 a 0.042 nM Fe.

El análisis para las medidas de nitrato+nitrito ( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) y fosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) solubles en agua de mar y bidestilada se realizó en un autoanalizador Seal Analytical QuAAtro siguiendo la metodología establecida por Hansen and Koroleff (1999) (ver (Patey et al. 2008; 2010)). Para medir amonio se siguió la metodología establecida por (Holmes et al. 1999).

**Tabla 2.5 Valores de los blancos del proceso de solubilidad ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Procedimiento Buck et al. (2006).**

Elemento	Blanco	Elemento	Blanco
Na	2,3	Cd	0,0022
Mg	1,4	Sn	0,12
Al	1	Cs	< 0,0004
K	< 1,7	Ba	0,033
Ca	9	La	< 0,0004

<b>Elemento</b>	<b>Blanco</b>	<b>Elemento</b>	<b>Blanco</b>
<b>Sc</b>	< 0,008	<b>Ce</b>	< 0,001
<b>Ti</b>	< 0,2	<b>Pr</b>	< 0,0002
<b>V</b>	< 0,01	<b>Nd</b>	< 0,001
<b>Cr</b>	< 0,01	<b>Sm</b>	< 0,0006
<b>Mn</b>	< 0,01	<b>Eu</b>	< 0,0002
<b>Fe</b>	0,2	<b>Gd</b>	< 0,0003
<b>Co</b>	< 0,002	<b>Tb</b>	< 0,0001
<b>Ni</b>	0,015	<b>Dy</b>	< 0,0001
<b>Cu</b>	0,028	<b>Ho</b>	< 0,00004
<b>Zn</b>	0,43	<b>Er</b>	< 0,0001
<b>Ga</b>	0,0039	<b>Tm</b>	< 0,00002
<b>Rb</b>	< 0,005	<b>Yb</b>	< 0,0001
<b>Sr</b>	0,011	<b>Lu</b>	< 0,00002
<b>Y</b>	< 0,0005	<b>Pb</b>	< 0,0003
<b>Nb</b>	< 0,002	<b>Th</b>	0,011
<b>Ag</b>	< 0,002	<b>U</b>	< 0,0001

#### **2.2.4. Métodos para la determinación espectrofotométrica por absorción atómica.**

Los parámetros instrumentales usados se han resumido en las tablas siguientes: Tabla 2.6, Tabla 2.7 y Tabla 2.8. Aquellos metales que presentaban concentraciones en el orden de los mg/l (ppm), fueron determinados por llama, mientras que aquellos cuyas concentraciones estaban en el orden de los µg/l (ppb) se determinaron mediante la técnica de horno de grafito. Se comprobó que no existían interferencias de tipo químico ni efecto matriz.

**Tabla 2.6 Parámetros instrumentales SpectrAA 220FS.**

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (NM)	ANCHURA DE RENDIJA (NM)	CORRIENTE DE LA LÁMPARA (MA)	CORRECCIÓN DE FONDO
Al	309,3	0,5	10,0	Desactivado
Ca	422,7	0,5	10,0	Desactivado
Cr	357,9	0,2	7,0	Desactivado
Fe	248,3	0,2	5,0	Activado
Mg	285,2	0,5	4,0	Activado
Mn	279,5	0,2	5,0	Activado
Na	589,0	0,5	5,0	Desactivado
Ti	364,3	0,5	20,0	Desactivado
Zn	213,9	1,0	5,0	Activado

**Tabla 2.7 Parámetros instrumentales SpectrAA 220Z.**

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (NM)	ANCHURA DE RENDIJA (NM)	CORRIENTE DE LA LÁMPARA (MA)	CORRECCIÓN DE FONDO
Cd	228,8	0,5	4,0	Activado
Co	245,5	0,2	7,0	Activado
Cu	327,4	0,5	4,0	Activado
Ni	232,0	0,2	4,0	Activado
Pb	283,3	0,5	10,0	Activado

**Tabla 2.8 Programa de temperaturas del horno de grafito.** <sup>a</sup> Temperatura de calcinación, variable en función del analito. Cd y Pb 700 °C; Co, Cu y Ni 1000 °C. <sup>b</sup> Temperatura de atomización, variable en función del analito. Cd 1800 °C, Pb 2100°C, Co y Cu 2300 °C y Ni 2400°C. <sup>c</sup> Temperatura de limpieza generalmente 100 °C más que la temperatura de atomización.

Parámetros	ETAPAS					
	1	2	3	4	5	6
Temperatura °C	85	95	120	T <sub>Cal</sub> <sup>a</sup>	T <sub>Atom</sub> <sup>b</sup>	T <sub>Clean</sub> <sup>c</sup>
Rampa tiempo (s)	5	40	10	Variable	0	2
Mantenimiento (s)	0	0	0	Variable	Variable	0
Lectura	-	-	-	-	On	-
Flujo de Ar (ml min <sup>-1</sup> )	300	300	300	300	0	300

### 2.2.5. Métodos para la determinación por ICP-MS

Los parámetros de funcionamiento del equipo se muestran a continuación en la Tabla 2.9. En el procedimiento se realizan correcciones de Be, formación de óxidos e hidróxidos de elementos tierras raras (REE), correcciones internas con Be, In y Re, correcciones de blancos, calibraciones con 5 estándares de rocas y estándares sintéticos y correcciones de diluciones.

**Tabla 2.9 Parámetros instrumentales utilizados para las medidas por ICP-MS**

Sistema	Thermo Fisher X-Series II
RF Power	1,40kW Forward, <1W Reflected.
Sistema introducción muestra	Nebulizador concéntrico con bajo volumen de impacto.
Antorcha	Antorcha de una pieza de cuarzo con pantalla de plasma.
Interface	Standard Xt (Ni sample/Ni Skimmer)
Flujo gas frío	13 L.min <sup>-1</sup>
Flujo gas auxiliar	0,8 L.min <sup>-1</sup>
Flujo gas nebulizador	0,85 – 0,90 L.min <sup>-1</sup>
Tasa de entrada de muestra	Aprox. 0,4 mL.min <sup>-1</sup>
Detector	Simultáneos pulse/analogue
Tiempo lavado	Monitorizado, mínimo 100 sec, máximo 300 sec.
Ejecuciones por muestra:	4
Modo de salto de pico:	
- Números de puntos por pico	1
- Tiempo fijación/Punto	20 ms
- Números de Barridos/Réplicas	100

### 2.3. Técnicas de tratamiento estadístico de los datos.

El análisis se ha llevado a cabo utilizando el programa SPSS 18.0 (Statistical Product and Service Solutions) ya que constituye una potente herramienta de tratamiento de datos y análisis estadístico.

Se han calculado los parámetros estadísticos descriptivos como la media aritmética, desviación estándar, media geométrica, mediana, mínimo y máximo para cada uno de los metales y concentraciones de partículas totales suspendidas determinadas durante este estudio. Así mismo, se han realizado diagramas de caja que representan la distribución y la dispersión de una variable y muestran su mediana y sus cuartiles para estas mismas variables. La posición de los valores atípicos y de los valores extremos aparece identificada por símbolos especiales. Los diagramas de caja simples muestran cajas para una sola variable de escala. Los casos pueden agruparse por los valores de una variable categórica. En los diagramas de caja agrupados aparece una agrupación de cajas para cada valor de otra variable categórica.

Por otra parte, se ha realizado un análisis factorial de los datos de concentración de metales, el cual es una técnica de reducción de datos que sirve para encontrar grupos homogéneos de variables a partir de un conjunto numeroso de variables. Esos grupos homogéneos se forman con variables que se correlacionan mucho entre sí y procurando, inicialmente, que unos grupos sean independientes de otros. Su propósito último consiste en buscar el número mínimo de dimensiones capaces de explicar el máximo de información, ya que se realiza una reducción de la dimensionalidad de los datos.

El análisis factorial consta de cuatro fases características: el cálculo de la matriz capaz de expresar variabilidad conjunta de todas las variables, la extracción del número óptimo de factores, la rotación de la solución para facilitar su interpretación y la estimación de las puntuaciones de los sujetos en las nuevas dimensiones. Se utiliza la rotación VARIMAX para simplificar la interpretación de las variables observadas optimizando la interpretación por filas.

#### **2.4. Clasificación de las masas de aire.**

Las propiedades físico-químicas de los aerosoles vendrán influenciadas por el origen de las masas de aire y las zonas, además de las condiciones meteorológicas que afectarán a la composición de estos durante el transporte.

Para llevar a cabo una clasificación de las masas de aire se han utilizado varias herramientas, como son modelos de predicción, imágenes de satélite disponibles en la web, empleo de retrotrayectorias isentrópicas y mapas. También



se ha tenido en cuenta las principales fuentes que afectan a Canarias, así como la composición mineralógica de estas zonas.

#### **2.4.1. Orígenes de masas de aire: Modelo Hysplit.**

Las retrotrayectorias son una herramienta muy útil para conocer la procedencia de las masas de aire. Un forma de obtenerlas es mediante la utilización del Modelo Hysplit 4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), el cual ha sido creado en Air Resource laboratory de la NOAA (Draxler and Hess 1997; 1998; Draxler 1999).

#### **2.4.2. Otras herramientas utilizadas para la identificación de las masas de aire.**

Además del modelo Hysplit, también se utilizaron otras herramientas para comprobar la presencia de aerosoles. Estas son:

- Mapas de Índice de Aerosol (IA) tomados por el sensor TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer, NASA; (Herman *et al.* 1997)).
- Imágenes de satélite tomadas por los sensores SeaWiFS (Sea Viewing Wide Field of View Sensor, GeoEye) y los productos del sensor MODIS (MODerate resolution Imaging Spectrometer) que vuelan a bordo de los satélites Terra y Aqua de la NASA.
- Modelos de predicción: SKIRON (Athens University, (Kallos *et al.* 1997)) y DREAM/BSC Dust REgional Atmospheric Model/Barcelona Supercomputer Center (Nickovic *et al.* 2001).
- 

#### **2.4.3. Clasificación de las masas de aire.**

Según la composición química de los suelos en el Continente Africano, se ha dividido en 3 regiones de aporte de aerosoles que llegan hasta las islas:

- Sahara Norte (NS): Comprende el norte de Marruecos y Algeria, y Túnez (30º-38ºN y 18ºW-15ºE), que son suelos más ricos en carbonato cálcico (Desboeufs and Cautenet 2005).

- Sahara Central y Occidental (WSC): estará comprendido entre 20°-30°N y 18°W-15°E son suelos más pobre en Ti (Moreno *et al.* 2006).
- Sahel (SH): Comprende el desierto del Sahel, que será por debajo de los 20°N (18°W-20°E). Son suelos más ricos en Fe y en carbonato cálcico (especialmente en la zona del Chad) (Claquin *et al.* 1999; Lafon *et al.* 2004; Formenti *et al.* 2008).

De igual manera se diferenciaron 2 zonas de aporte de aerosoles no africanos:

- Europeo (EUR): es un aerosol que sus orígenes se encuentran en el continente Europeo, o pasa sobre él, por tal motivo se espera un aumento en la concentraciones de metales clasificados como antropogénicos (afectados por el tráfico, actividades industriales).
- Marino (MAR): son provenientes del Océano Atlántico, y por tanto presentarán concentraciones más bajas de metales crustales y antropogénicos, pero altas de metales presentes en el spray marino. Por tal motivo se denomina aerosol marino.

Las regiones elegidas pueden observarse en la Figura 2.8.

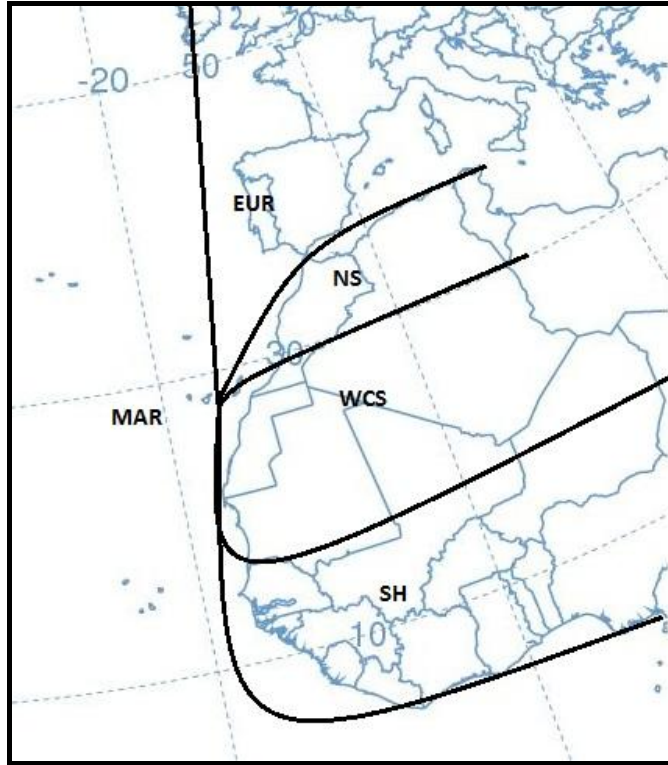


Figura 2.8 Regiones elegidas para la clasificación de las masas de aire: marítima (MAR), Europea (EUR), Sahara Norte (NS), Sahara centro y occidental (WCS) y Sahel (SH)

### **3. VARIABILIDAD TEMPORAL DE CONCENTRACIONES DE AEROSOL Y FLUJOS DE DEPOSICIÓN.**



### **3. Variabilidad temporal de concentraciones de aerosoles y flujos de deposición.**

En este capítulo se describen las características de las estaciones de muestreo de partículas totales suspendidas (PTS), además de las condiciones meteorológicas de las mismas para el período de muestreo comprendido entre los años 2002-2010.

Se estudian las posibles influencias que factores, como estacionalidad, localización de las estaciones, índices atmosféricos (como la NAO) puedan tener en los registros de PTS obtenidos para el período 1997-2010.

Por último se estiman los flujos de deposición para la Cuenca de Canarias a partir de muestras recogidas en la estación de Tafira. Además se comparan dos sistemas de recogidas de muestras de deposición seca: depósito seco y húmedo.

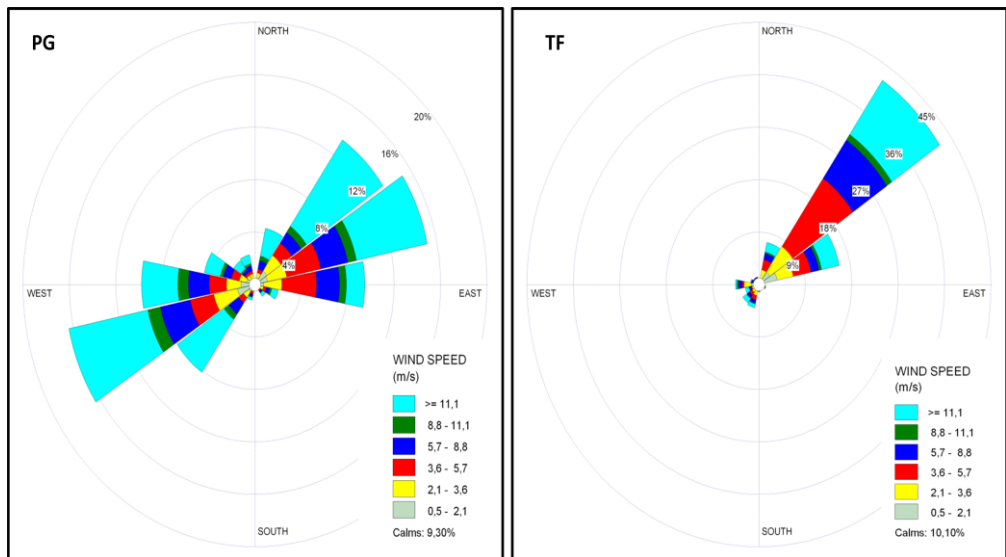
#### **3.1. Características del área de muestreo.**

Como ya se ha expuesto en la metodología (epígrafe 2.2.1), las estaciones de muestreo para PTS corresponden a las estaciones de Tafira (TF, Latitud 28° 4' 24.64'', Longitud -15° 27' 9.09'') y de Pico de la Gorra (PG, Latitud 27° 57' 36.20'', Longitud -15° 33' 38.42'').

La estación TF corresponderá a una estación con influencia urbana (por el tráfico en el Campus Universitario y polución proveniente de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria), se encuentra a 269 m de altitud y por tanto dentro de la Capa de Mezcla Marítima (Marine Boundary Layer, MBL). Las temperaturas medias registradas durante el período 2005-2010 por la estación de muestreo colocada junto a los captadores fue de 18.3°C, con un mínimo de -2.8°C registrado el 6 de Marzo del 2005 a las 7am y un máximo de 37.3°C el 4 de Septiembre del mismo año. Esta estación se ha caracterizado porque los vientos proceden principalmente del NE, indicando el predominio de los vientos Alisios (Figura 3.1).

La estación PG se encuentra a 1930m de altitud, estando por encima de la capa de inversión térmica y casi en la troposfera libre, además es clasificada como

estación rural debido a su poca influencia antropogénica. Las temperaturas medias registradas durante el período 2004-2010 por la estación de muestreo colocada junto a los captadores fue de 12.3°C, con un mínimo de -4.3°C registrado el 2 de Febrero del 2005 a media noche y un máximo de 32.2°C el 29 de Julio del 2009. Esta estación se ha caracterizado porque los vientos proceden principalmente del NE y WSW, indicando la influencia de los Alisios y de la orografía, ya que se encuentra a la orilla de un barranco que se orienta hacia el WSW (Figura 3.1).

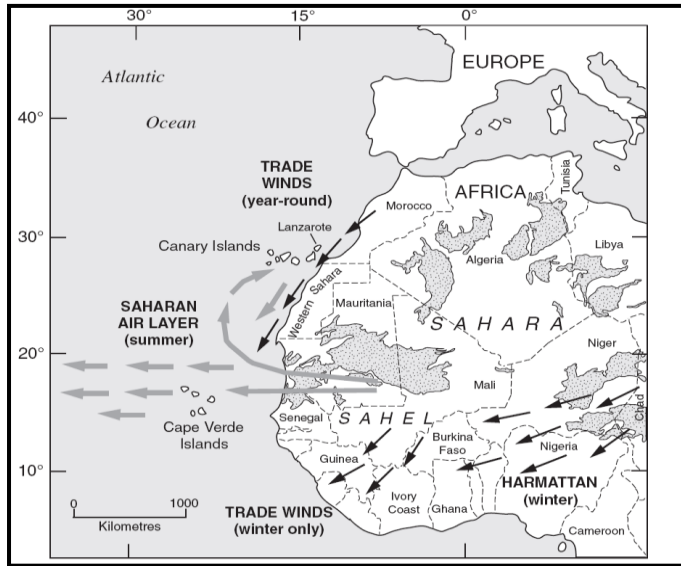


**Figura 3.1 Roseta de viento para el período medido. Izquierda estación de Pico de la Gorra (PG) para los años 2004-2010. Derecha estación de Tafira (TF) para los años 2005-2010. Los datos para obtener los gráficos se calculan con medias de viento diarias para este período utilizando el programa WRPLOT View (Lakes Environmental Software).**

Debido a la proximidad de las islas a África, ambas estaciones poseen una clara influencia de masas de aire provenientes de este continente. La frecuencia con que estas masas arriban a las islas está relacionado con los sistemas de presiones dominantes de la zona: el anticiclón de las Azores y el del Norte de África (Viana 2003).

Durante el invierno el sistema de altas presiones que se localiza en el Norte de África por medio de la circulación anticiclónica dirige las masas de aire hacia el Oeste, por tanto durante este período se describe el Norte como la región de aporte de partículas hacia las islas. En verano es la situación contraria,

teniendo altas temperaturas en la superficie que generan bajas presiones en el Norte africano (baja térmica sahariana). El anticiclón que domina en invierno se desplaza en verano en altura (menos de 850 hPa), permitiendo un mayor desarrollo de los vientos Alisios en la zona lo que provoca una circulación Norte-Sur en las primeras capas de la atmósfera (Bustos *et al.* 1998)(ver Figura 3.2).



**Figura 3.2 Mapa de África Nororiental, mostrando los principales vientos que transportan polvo al Atlántico Norte. Tomado de Muhs et al. (2010a).**

La altitud a la que viaja la pluma suele ser de 4 Km de altitud, pero la parte superior de la llamada Capa de Aire Sahariano (Saharan Air Layer, SAL) puede llegar hasta los 6 Km. El transporte hacia las islas estará determinado por el desplazamiento latitudinal estacional de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT). Durante el verano esta se mueve hacia el norte sobre la parte nororiental del continente africano (~19°N), esto, junto con el sistema de bajas presiones, provoca que el transporte hacia las islas sea desde el S-SW y viaje a altas altitudes. En invierno la ZCIT está en su posición más al sur y el transporte es controlado por el sistema de altas presiones sobre el norte africano y viaja a poca altitud (principalmente dentro de la MBL).

La MBL está limitada por la base de la capa de inversión térmica presente siempre (Cuevas 1995). La inversión de temperatura (TWI) restringe los movimientos verticales de mezcla entre la MBL y la troposfera, esta marcará el

límite entre una capa más húmeda y relativamente fría (MBL) y una más seca y relativamente cálida en la parte baja de la troposfera libre (Piccolo 1991; Torres *et al.* 2001). La altitud de la TWI muestra una variación estacional, encontrándose en las Islas Canarias en verano entre 770-1380 m en verano y entre 1360-1850 m en invierno. El máximo espesor (~500m) de la TWI se observa en verano cuando está localizada sobre los 800 m de altitud (Torres *et al.* 2001). El espesor y altura de esta capa juega un papel importante en las intrusiones de masas de aire africano en la MBL subtropical (Alonso-Pérez *et al.* 2007).

### 3.2. Niveles de partículas.

En la Tabla 3.1 y Tabla 3.2 se presentan los estadísticos de los valores obtenidos para PTS y PM10 para las dos estaciones (Pico de la Gorra y Tafira, respectivamente). Como la media geométrica es menos sensible a los valores extremos y además considera todos los valores, nos da una mejor idea del comportamiento de los valores. Por tal motivo, es en estos valores donde encontramos diferencias más evidentes entre las estaciones, teniendo en Tafira valores más altos de PTS para todos los años. Las desviaciones estándares toman valores mayores en los años donde existen valores extremos de PTS debido a eventos de calima muy fuertes.

**Tabla 3.1 Estadísticos para PTS y PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para la estación de Pico de la Gorra. Se presenta la media, media geométrica, desviación estándar, mínimo y máximo para cada año.**

	Pico de la Gorra				
	Media	Media Geo.	Desv.std	Mín	Máx
<b>2002</b>	53	27	79	1	475
<b>2003</b>	33	18	51	1	493
<b>2004</b>	50	26	69	2	578
<b>2005</b>	59	29	121	3	1057
<b>2006</b>	39	20	60	1	545
<b>2007</b>	40	19	76	1	707
<b>2008</b>	41	22	61	1	653
<b>2009</b>	40	20	58	2	426
<b>2010</b>	43	17	79	1	779
<b>Período</b>	44	22	75	1	1057



**Tabla 3.2 Estadísticos para PTS y PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para la estación de Tafira. Se presenta la media, media geométrica, desviación estándar, mínimo y máximo para cada año.**

	Tafira				
	Media	Media Geo.	Desv. Std	Mín	Máx
<b>2002</b>	46	33	60	6	496
<b>2003</b>	39	33	29	7	278
<b>2004</b>	60	38	172	6	2295
<b>PM10-04</b>	25	20	21	4	169
<b>2005</b>	58	42	136	16	2315
<b>PM10-05</b>	25	22	16	4	96
<b>2006</b>	49	39	55	1	436
<b>PM10-06</b>	16	19	21	1	231
<b>2007</b>	44	38	33	12	408
<b>PM10-07</b>	24	20	19	2	191
<b>2008</b>	49	36	62	4	515
<b>PM10-08</b>	28	21	35	1	365
<b>2009</b>	35	30	23	9	174
<b>PM10-09</b>	23	20	17	5	132
<b>2010</b>	39	29	51	6	485
<b>PM10-10</b>	21	18	19	6	234
<b>Periodo</b>	<b>47</b>	<b>35</b>	<b>88</b>	<b>1</b>	<b>2315</b>
<b>Periodo PM10</b>	<b>23</b>	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>1</b>	<b>365</b>

A pesar de que el año donde se ha registrado el evento más fuerte en cada estación es el mismo (2005), en la estación de Tafira ocurrió el 17 de enero durante un evento que duró 9 días (valor máximo de  $2315 \mu\text{g m}^{-3}$ ) y la de Pico de la Gorra fue registrado el día 11 de abril durante un evento que duró 4 días (valor máximo de  $1057 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

### 3.2.1. Niveles de fondo.

Otra variable que permite caracterizar las estaciones de muestreo son los niveles de fondo de las mismas, esto se corresponderá con la media de PTS (incluyendo la contribución de aerosol marino) para los días donde no hay intrusiones de polvo africano (Viana *et al.* 2002; Alonso-Pérez *et al.* 2007). Para elegir los días donde no había calima se tuvo en cuenta que cumplieran:

- PTS era menor que la media para la estación.
- Modelo Hysplit y/o otras herramientas no marcaron un origen africano.

Teniendo en cuenta estos criterios se han obtenido una PTS de fondo para la estación de Pico de la Gorra de  $11,4 \pm 8,6 \mu\text{g m}^{-3}$  y para Tafira de  $28,4 \pm 12,0 \mu\text{g m}^{-3}$ . Estos valores muestran las diferencias que se derivan de la localización de las estaciones, ya que PG es una estación rural con poca o casi nula influencia antropogénica, mientras que TF es está afectada por tráfico y/o emisiones antropogénicas, además se verá más afectada por contribuciones de aerosoles marinos. Estos valores están de acuerdo con los obtenidos por Alonso *et al.* (2007) para la estación de Rio, clasificada como estación rural (media de  $14 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

### 3.2.2. Relación de PM10/PTS.

La relación PM10/PTS en la estación de Tafira durante el período de muestreo es de  $0,58 \pm 0,17$ , el cual es un poco menor que el valor dados para Canarias (0,7; Viana 2003), aunque un poco mayor que para la estación de Santa Cruz de Tenerife (0,45; Alonso-Pérez *et al.* 2007). Este valor muestra el importante aporte de partículas gruesas provenientes del continente africano, ya que para Europa se sugiere un ratio de 0,8 para la conversión (Directiva 1999/30/CE).

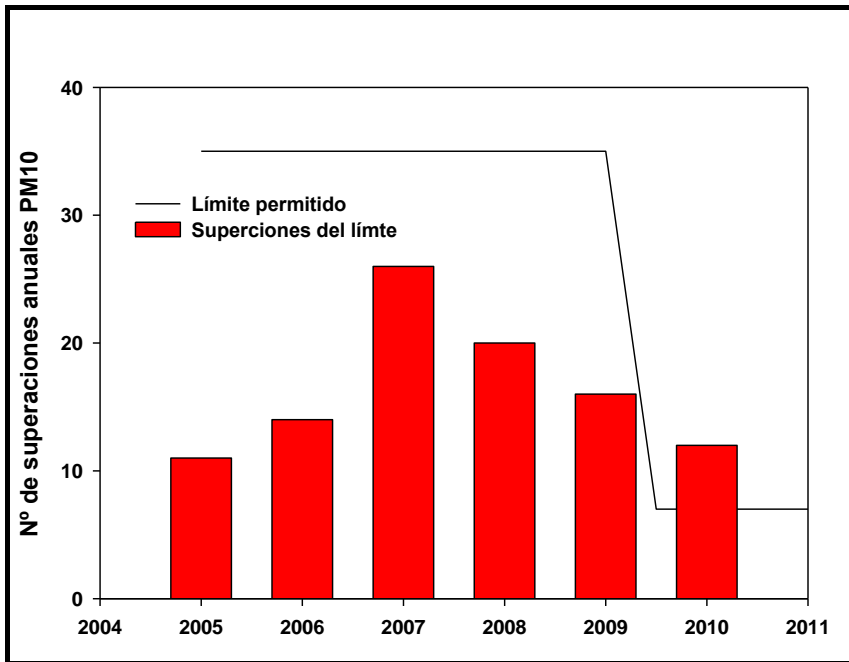
Debido a los efectos adversos del polvo sobre la salud humana, la Comisión Europea programó planes de reducción de emisiones de material particulado en suspensión, así como de sus precursores gaseosos, y estableció estándares de calidad del aire para el material particulado, mediante la Directiva Europea 1999/30/CE. Se establecen, por tanto, unos valores límites diarios y anuales que se deben cumplir (Tabla 3.3).

**Tabla 3.3 Valores límites anuales y diarios, así como número de días límite de superación del valor límite diario propuestos por la Directiva Europea (1999/30/CE)**

PM10 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Fase I (2005)	Fase II (2010)
Valor límite anual	40	20
Valore límite diario	50	50
Máximo número de días que se puede superar	35	7

Para el período de muestreado la media de PM10 no supera los límites anuales establecidos, aunque el límite diario se ha superado en más ocasiones de las que permite la Directiva para el año 2011 (Figura 3.3). Hay que aclarar que en

todos los casos que ha ocurrido, se ha relacionado con eventos de calima, con lo cual el aumento de las concentraciones es debido a un efecto natural y, por tanto, no se está incumpliendo con la normativa. Para el año 2006 solo se muestreó PM10 durante 3 meses, pero se estimó el resto del tiempo utilizando la relación PM10/PTS obtenida en este trabajo para todo el período.



**Figura 3.3** Evaluación del cumplimiento de la Directiva Europea 1999/30/CE para las superaciones del valor diario de PM10 establecido ( $50 \mu\text{g m}^{-3}$ ). \*El año 2006 solo se muestreó durante 3 meses, el resto del año se estimó la concentración PM10 a partir de la relación PM10/PTS obtenida en este trabajo.

### 3.3. Variación interanual.

En la Figura 3.4 se muestra el registro de PTS (para las estaciones PG y TF) y registro de PM10 para TF para los años 2002-2010. Con las líneas verdes se marcan el final y comienzo de las estaciones, considerando que invierno empieza en diciembre del año anterior hasta finalizar febrero del siguiente (y así sucesivamente).

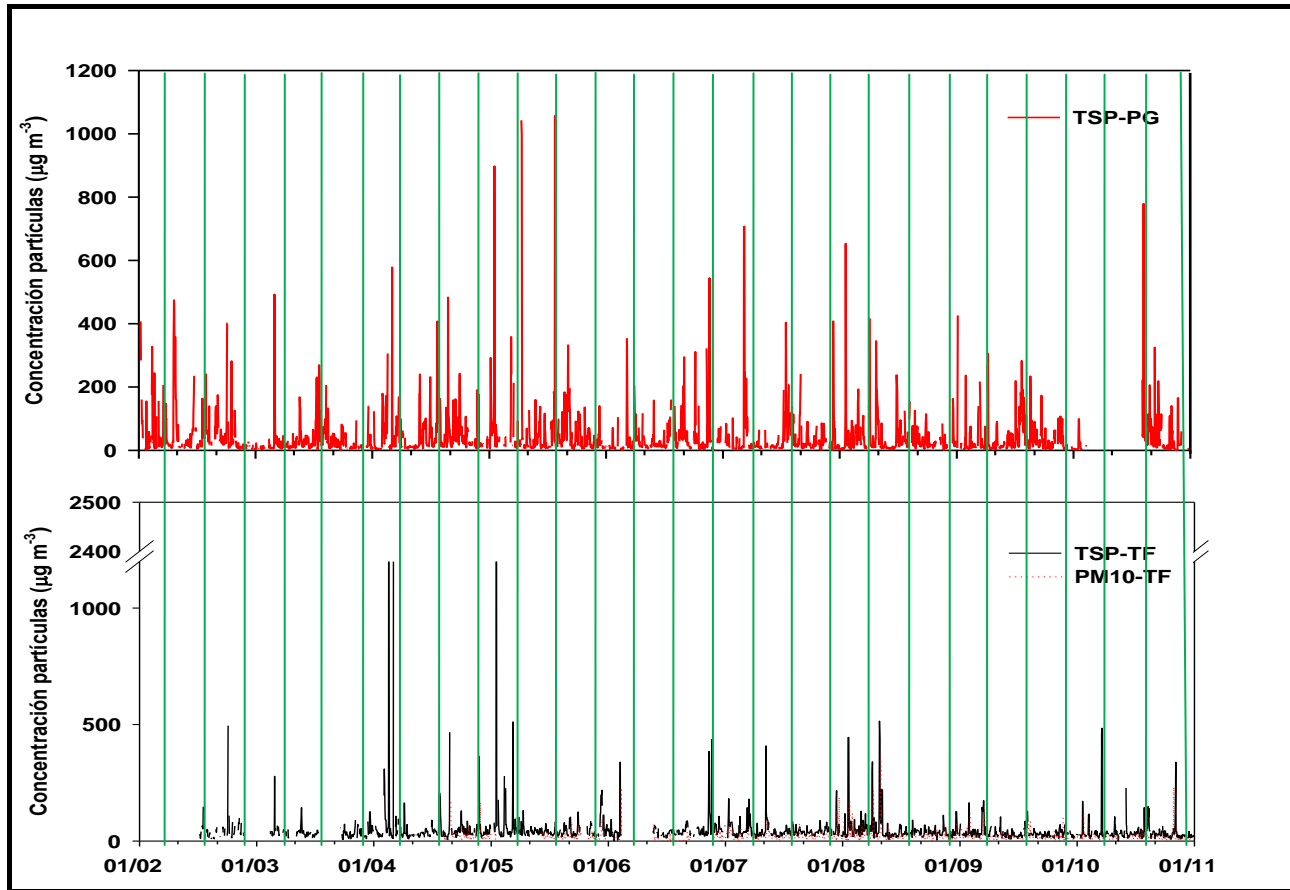


Figura 3.4 Registro de PTS (PG y TF) y PM10 (TF) para el período 2002-2010. Las líneas verdes muestran el inicio y comienzo de una estación.

Los eventos de invierno se observan en las dos estaciones, aunque en la estación de Tafira se tienen los mayores valores de PTS en casi todas las ocasiones de grande eventos de calima. En verano es al contrario, incluso casi son indistinguibles en Tafira, ya que es cuando los eventos viajan a mayor altura y por tanto se recogerá el polvo que se cae por deposición gravitacional.

Los años 2004 y 2005 se observaron como los más activos, con mayor número de eventos importantes y días que superaban este valor, mientras que años, como el 2009, fueron más lluviosos y se tuvieron menos entradas de polvo (o al menos las concentraciones no superaron las 174  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  PTS diarios en Tafira). En Pico de la Gorra se registraron valores más altos, aunque igualmente más pequeños comparados con otros años.

Para mostrar lo mencionado de una manera más visual, en la Figura 3.5 se pueden observar el número de superaciones del valor de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  diario que se obtuvieron para cada estación anualmente. Se elige este valor ya que es aproximadamente el doble de la media de las estaciones, y además para asegurarnos que es un valor correspondiente a un evento fácilmente detectable. Como se puede observar, en la estación de PG se tienen un mayor número de superaciones, ya que como se ha visto, en esta estación los eventos de verano son más detectables que en TF.

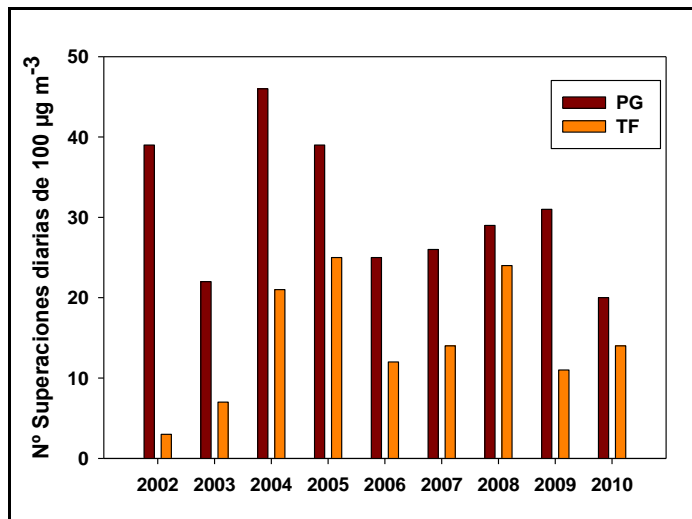
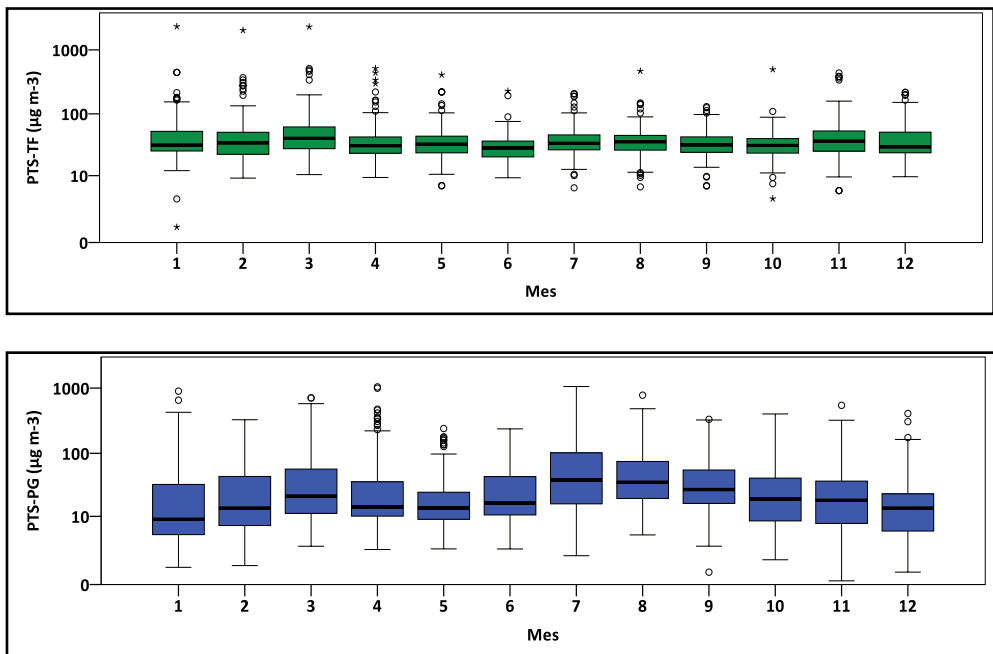


Figura 3.5 Número de superaciones del valor de 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (PTS) diarios en las estaciones de PG y TF. \*Los años 2002 y 2003 están incompletos para TF y por tanto solo se representa el valor que se ha medido.

### 3.4. Variación estacional.

Al representar en diagrama de cajas los valores de PTS para las estaciones durante los años 2002-2010 (Figura 3.6), podemos ver una estacionalidad en la estación de Pico de la Gorra, con un aumento de la mediana en meses de primavera y verano, que como se ha visto, coincide con el período de mayor número de días con concentraciones de PTS altas (y por tanto eventos). Para la estación de Tafira se distingue solo un ligero aumento para invierno-primavera, pero se puede considerar que el comportamiento es casi el mismo para todos los meses, a pesar que los picos de fuertes eventos en Tafira superen en casi 2 veces a los encontrados en el Pico de la Gorra.



**Figura 3.6 Variación estacional de la PTS ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en las estaciones de Tafira (gráfico superior y barras verdes) y Pico de la Gorra (gráfico inferior y barras azules)**

Si tenemos en cuenta que dentro de la caja se engloba el 50% de los datos, en la estación de Tafira la mayoría de los datos se encierran en un rango más pequeño que en Pico de la Gorra, con lo cual en la segunda estación es más común encontrar tanto datos muy bajos como altos, y por tanto los aumentos de PTS que se dan con fuertes eventos de calima no son todos considerados valores extremos o anómalos.

### 3.4.1. Niveles de fondo.

Si representamos los valores de estos 'días limpios' para el período y por meses obtenemos la Figura 3.7 donde se puede ver como existe una estacionalidad para los valores de fondo de PTS, teniendo que en los períodos donde hay más eventos de calima se obtienen mayores valores de fondo, estos son meses de invierno-primavera para las dos estaciones y, además, meses de verano para la estación de Pico de la Gorra, mostrando la presencia de eventos de calima registrados en altura. Este aumento visible en el nivel de fondo provocado por eventos de calima se debe a que con los parámetros que hemos establecido para clasificar los días en 'limpios', no estamos teniendo en cuenta que pueden quedar partículas suspendidas durante varios días después de los eventos que han tenido lugar (aunque no exista aporte desde el continente africano).

En general, no se ve ningún efecto del nivel de fondo que pueda ser originado por contaminación, como por ejemplo, por el tráfico en la estación de Tafira, que debería aumentar sus niveles de fondo en los meses lectivos, donde el tráfico es mayor, con lo cual se vuelve a demostrar que es una estación no muy afectada antropogénicamente (comparada con otras estaciones en la isla descritas en Viana(2003)).

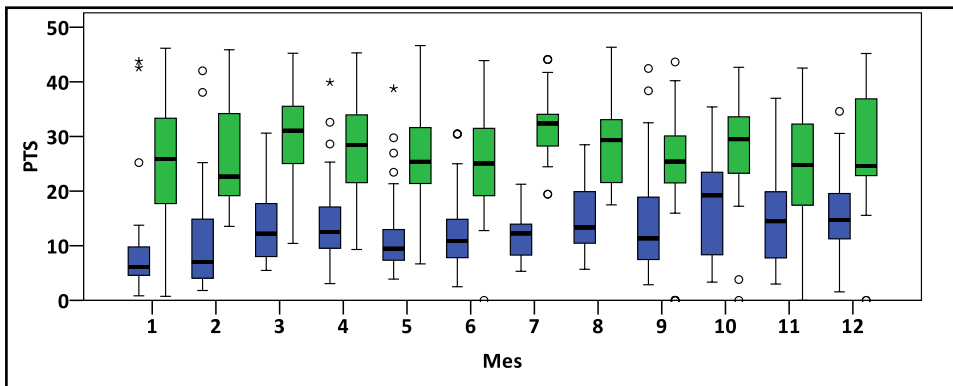


Figura 3.7 Diagrama de cajas para los valores de niveles de fondo para las estaciones de Pico de la Gorra (barras azules) y Tafira (barras verdes).

### 3.5. Posibles efectos de la Oscilación del Atlántico Norte (NAO) en la distribución de polvo en Canarias.

El transporte de masas de aire africanas presenta una compleja relación con el clima. Se ha descrito que existe una mayor relación con meteorología a larga escala (Moulin *et al.* 1997), pero aun pudiéndose encontrar relaciones entre el transporte y el índice NAO (Moulin *et al.* 1997; Ginoux *et al.* 2004).

En este trabajo se toman los valores del índice NAO (North Atlantic Oscillation) de invierno de la página <http://www.cgd.ucar.edu/cas/jhurrell/indices.data.html> para compararlo con la variabilidad interanual de TSP en las estaciones. Hurrell (1995) calcula este índice tomando las diferencias normalizadas de la presión atmosférica al nivel del mar entre Lisboa (Portugal) y Stykkisholmur (Islandia). Un valor NAO alto (NAO+) lleva consigo un clima seco y un incremento de la movilización de polvo, mientras que períodos de NAO bajos (NAO-), se incrementa la precipitación sobre el norte de África (Moulin *et al.* 1997). Los valores utilizados corresponden a los meses de Diciembre-Marzo (hay que tener en cuenta que si estamos calculando para el año 'n', diciembre corresponderá al valor del año 'n-1', mientras que de enero-marzo serán valores del año 'n').

La Figura 3.8 muestra la variación anual del índice NAO y la media de PTS para la estación de Pico de la Gorra para los meses de invierno (Diciembre-Marzo) en los años 1996-2010. El coeficiente de correlación (R) entre estas es de 0.59 ( $p=0.05$ ), el cual es similar a valores encontrados en la bibliografía para registros de polvo del TOMS y Meteosat (R=0.67 y 0.74 respectivamente; Chiapello and Moulin 2002), para concentraciones medidas y simuladas en la estación de Barbados (R= 0.5 y 0.67 respectivamente; Ginoux *et al.* 2004) y para cargas de polvo en verano en Barbados (R=0.49; Moulin *et al.* 1997).

Esta relación obtenida con nuestros datos puede aumentar para los últimos 5 años, llegando a un valor de  $R>0.9$ , debido a que los valores absolutos del índice NAO son mayores a 1. Algunos autores consideran que es en estos casos solamente donde se debe considerar una relación entre este índice y valores de PTS, ya que hay otros factores que pueden afectar la climatología en el Atlántico Norte (ENSO, influencias estratosféricas, incrementos de las concentraciones de los gases invernadero) que serán más importantes o que afectarán más cuando la NAO es casi nula (Hurrell and Deser 2009).



Para la estación de Tafira no se encontró ninguna correlación, lo cual es debido a la altitud a la que se encuentra ( y por tanto dentro de la MBL), que hará que sea más susceptible a otras influencias más importantes.

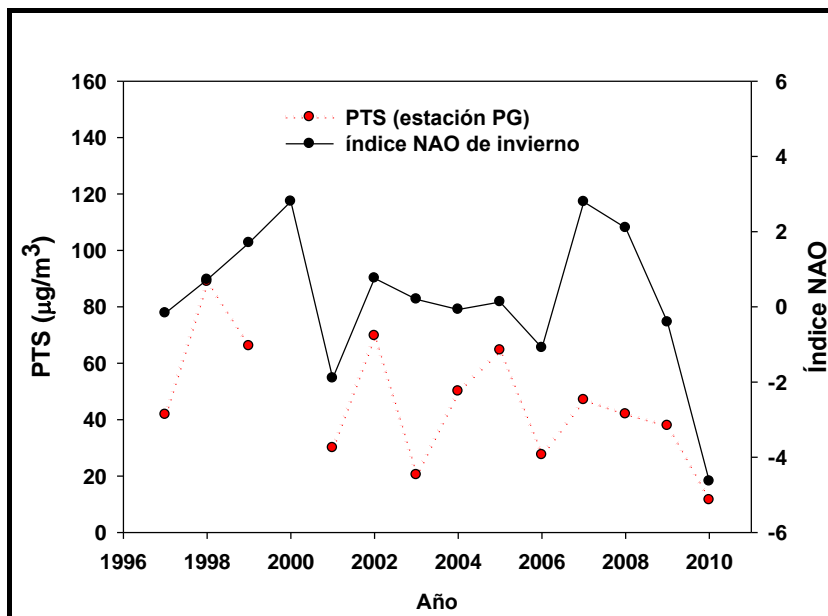


Figura 3.8 Valores del índice NAO (puntos negros) y medias de PTS para Pico de la Gorra (puntos rojos) para los meses de invierno (Diciembre-Marzo). \*Tener en cuenta que si estamos calculando para el año 'n', diciembre será el valor del año 'n-1', mientras que de enero-marzo serán valores del año 'n'.

### 3.6. Caracterización de las masas de aire en función del origen.

Las propiedades físicas y químicas de los aerosoles estarán relacionadas con la composición de los mismos, y esta dependerá del origen. Una caracterización de las masas de aire que afectan a la Cuenca de Canarias ha sido realizada mediante la utilización de retrotrayectorias isentrópicas. Diaz (2006) clasificó el origen de las masas de aire usando la estrategia de clúster de k-medias y Alonso-Pérez (2007) usando el Índice de Africanidad el cual tiene en cuenta el tiempo que estas masas de aire están sobre cada zona.

La clasificación del origen de las masas de aire en este trabajo se realiza mediante la utilización del modelo Hysplit, analizando el camino seguido por estas antes de llegar a la isla. Para ellos se revisan las retrotrayectorias dos veces al día (00 y 12h), a 750, 1500, 2000, 2500, 3000 y 3500 m de altitud. Se elige como

punto final las coordenadas de la estación de Pico de la Gorra. Esta clasificación toma en cuenta también las influencias que el océano y los continentes tienen sobre la composición de las masas de aire.

Se han considerado 5 sectores: NS, WCS, SH, MAR y EUR (epígrafe 2.4.3 del capítulo Metodología). Para las clasificación se ha tenido en cuenta que a pesar del tiempo que está sobre un sector, las masas de aire estarán afectadas por todas las áreas por las ha atravesado. Por tanto, también se tendrán clasificaciones de orígenes mixtos, como NS-WCS para trayectorias que atraviesan las regiones NS y WCS, y WCS-SH para las que atraviesas WCS y SH.

Figura 3.9 muestra el origen por estaciones de las masas de aire para el período estudiado (2002-2010). El polvo es transportado principalmente desde las regiones del Sahara (NS y WCS) llegando a ser entre un 35-50% del total de los días. Las masas de aire provenientes del sector SH se ve incrementado en los meses de verano y otoño (llegando a ser el 10% de los días en estos meses), aunque el norte sigue siendo el principal origen.

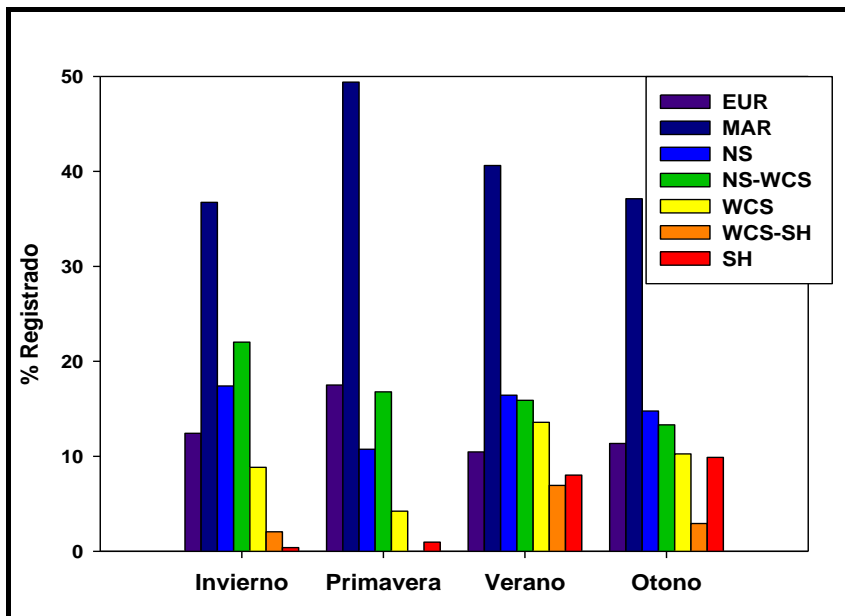


Figura 3.9 Porcentaje de días que se registran entradas de masas de aire de cada región elegida para el periodo 2002-2010. Se tienen en cuenta las 5 regiones establecidas: EUR (Europeas), MAR (marítimas), NS (Norte del Sahara), WCS (Sahara noroccidental) y SH (Sahel), además se tienen en cuenta la mezcla de ellas: NS-WCS y WCS-SH.

### 3.7. Flujos de deposición húmeda y seca.

Como ya se ha indicado en la metodología, se posee un sistema de captación de partículas por deposición húmeda y seca, mediante el cual se han recogido muestras desde el año 2004 hasta la actualidad (Figura 3.10). En esta parte presentamos los datos para períodos de muestreo comprendidos entre 7-50 días en la estación de Tafira. También durante 2 años se ha llevado a cabo experimentos para comprobar la eficacia del sistema utilizado, y si este mejoraría al utilizar un medio acuoso para deposiciones secas. A partir del año 2009 para algunas muestras de deposiciones húmedas no se puede dar un valor, ya que estos estaban por debajo del límite de detección del método, por tal motivo se les adjudica un valor fijo para la representación, el cual se elige como el menor valor medido en este período ( $3 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Para los cálculos de flujos se vio que el no incluir estos datos no afectaba prácticamente (variaciones menores de 1% en el flujo total). En total se han recogido 135 muestras de deposiciones secas, 165 deposiciones húmedas y 50 de deposiciones secas en medio acuoso.

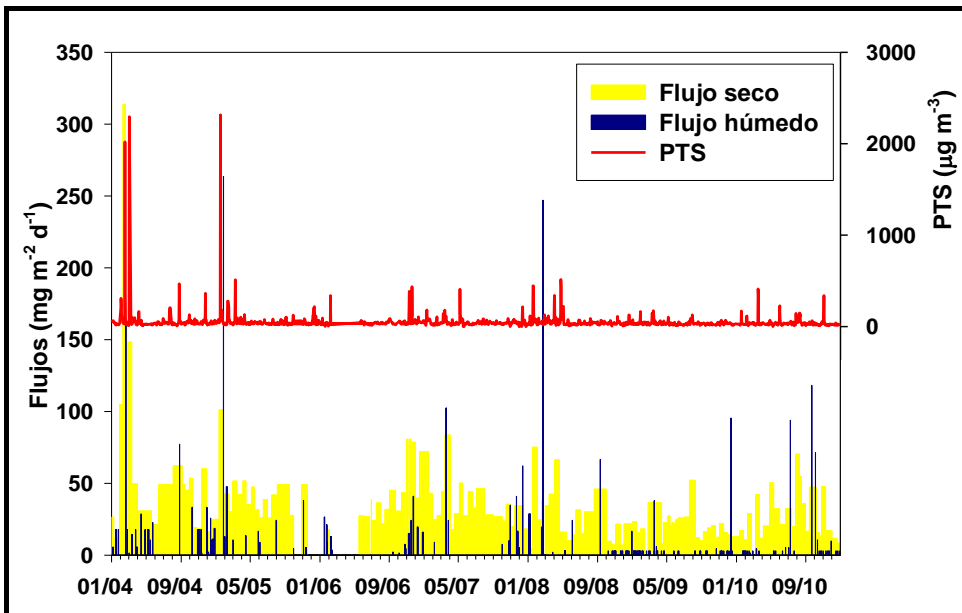
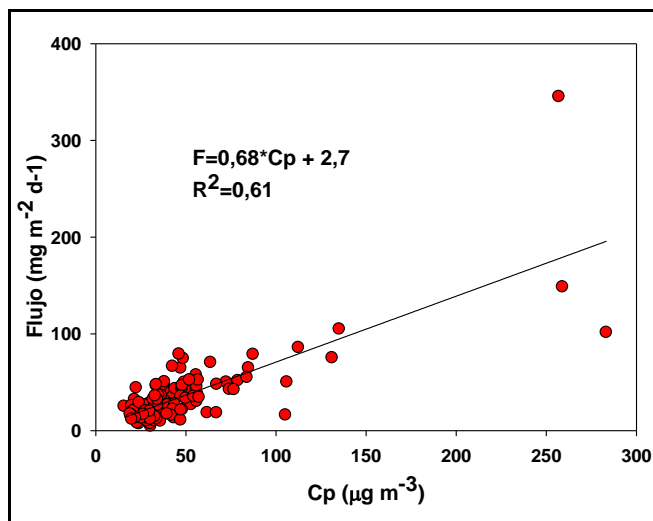


Figura 3.10 Flujos de deposición húmeda (barras azules) y seca (barras amarillas) para los años 2004-2009 en la estación de Tafira. En la parte superior se representa la concentración de partículas totales suspendidas (PTS en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

Los mayores flujos de deposición seca y húmeda se obtienen cuando la PTS es mayor (cuando hay eventos de calima), comprobándose que existe una relación entre estas variables (Figura 3.11).



**Figura 3.11 Representación gráfica de los valores de Flujo ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) obtenidos entre los años 2004-2010, frente a la concentración media para el período de muestreo  $C_p$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ).**

El flujo total de calculado para este período fue de  $46,71 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , del cual solo el 4,60% corresponde al flujo húmedo. Si observamos la Tabla 3.4 podemos ver los valores de flujos húmedo y seco calculados por estaciones. A pesar de que las mayores concentraciones de partículas se tienen en meses de invierno, el flujo seco es muy parecido en todas las estaciones, mientras que el húmedo es mayor, ya que es la época más lluviosa. Aplicando además modelos como el de Duce (1991) se puede estimar que el aporte de polvo africano corresponde al 75% aproximadamente de este flujo total.

Si quisiéramos estimar el flujo de deposición de partículas a toda la Cuenca Canaria, debemos extrapolar el valor que hemos obtenido para un área de  $80\,000 \text{ Km}^2$  (una caja que está entre  $24^{\circ}$ - $30^{\circ}\text{N}$  y de  $300$ - $400 \text{ Km}$  fuera de la costa Noroccidental de África) (Ratmeyer *et al.* 1999), con lo cual obtendríamos un flujos de  $1,36 \cdot 10^6 \text{ ton año}^{-1}$ . Esto estaría de acuerdo con los flujos estimados por otros autores para la Cuenca Atlántica (ver Engelstaedter *et al.* 2006). Hay que tener en cuenta que este valor dado es incierto debido a las variaciones en

condiciones atmosféricas, así como características de las partículas (tamaño de la partícula y propiedades termodinámicas y composición química). Pero a pesar de esto, esta extrapolación es necesaria debido a las dificultades que se presentan para obtener series largas de PTS y deposiciones de partículas en el mar.

**Tabla 3.4 Flujos húmedo, seco y total ( $\text{mg m}^{-2}$ ) calculados para las distintas estaciones en el período comprendido entre los años 2004-2010. Además se representa el porcentaje que representa cada uno para la estación del año.**

	Flujo Húmedo	%	Flujo Seco	%
<b>Invierno</b>	2115.61	58.25	20607.31	25.98
<b>Primavera</b>	417.00	11.48	20643.08	26.03
<b>Verano</b>	239.39	6.59	20880.30	26.326
<b>Otoño</b>	859.85	23.68	17184.60	21.66
<b>Total</b>	<b>3631.85</b>	<b>100</b>	<b>79315.29</b>	<b>100</b>

La velocidad de deposición seca obtenida a partir de los valores experimentales de flujos de deposición es de  $0,9 \pm 0,4 \text{ cm s}^{-1}$ , alcanzando valores de hasta  $2,4 \text{ cm s}^{-1}$  en eventos de calima fuertes y no existiendo un patrón estacional claro. Este valor es consistente con la distribución de partículas encontradas por Torres-Padrón (2002) donde aproximadamente el 80% de las partículas se encontraban en el rango de  $1.3\text{-}10 \mu\text{m}$  de diámetro, además es similar al usado por Tegen and Fung (1994) en el modelo de deposición para tamaño pequeño de limos (correspondiente a  $6.1 \mu\text{m}$ ) y las estimaciones dadas por Duce (1991) para partículas mayores de  $2 \mu\text{m}$  ( $V_d = 2 \text{ cm s}^{-1}$ ).

### **3.7.1. Comparaciones de dos sistemas de recogida de deposiciones secas: medio seco y medio acuoso.**

Aun no ha sido establecido un método común para la recogida de material por deposición húmeda y seca, principalmente para esta última. Los medios de recogida para la deposición seca han sido secos (Torres-Padrón *et al.* 2002), acuosos (Yi *et al.* 1997; Duarte *et al.* 2006), superficie engrasada (Han *et al.* 2004; Tasdemir and Kural 2005), entre otros. Los medios húmedos han sido elegidos como los que logran una mayor retención del material para la medición de gases al ser comparados. Por tal motivo, en este trabajo se compara la eficiencia de recogida de material particulado en un cubo seco comparándola con los

resultados obtenidos en otro donde se mantiene un volumen constante de agua MilliQ gracias a sensores instalados en el sistema.

Por un período de dos años se lleva a cabo este experimento. La toma de muestras se realizó en períodos de 7-21 días (Figura 3.12).

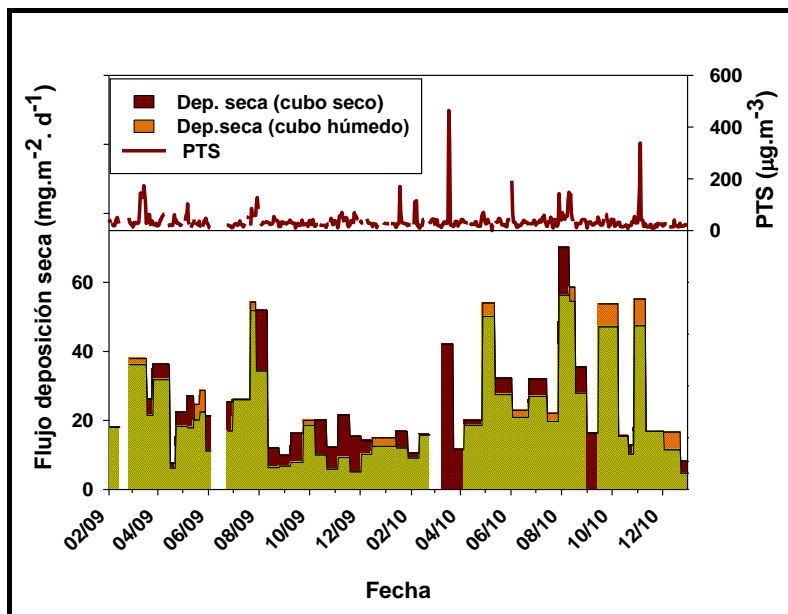


Figura 3.12 Gráfico superior se muestra la PTS ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) para el período muestreado (Febrero 2009-2011). Gráfico inferior los flujos de deposición seca ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ) para muestras recogidas en el cubo seco y en el cubo húmedo.

El sistema con recogida en agua presentó una eficiencia del  $96,4 \pm 6,5\%$  con respecto al cubo seco (Figura 3.13). No se detectó que estuviera afectado por el número de días de muestreo o por la cantidad de partículas (PTS). Además el sistema de muestreo en medio acuoso mostró una mayor incertidumbre debido a que el agua perdía sus propiedades (era más difícil de muestrear y visualmente se observaba que atrapaba más material que afecta la medida: como trozos de hojas, etc, a pesar de que se intentó eliminar todo esto antes de la medida). Con lo cual el sistema en seco es la mejor opción de muestreo, ya que presenta menos problemas y es un sistema más sencillo.

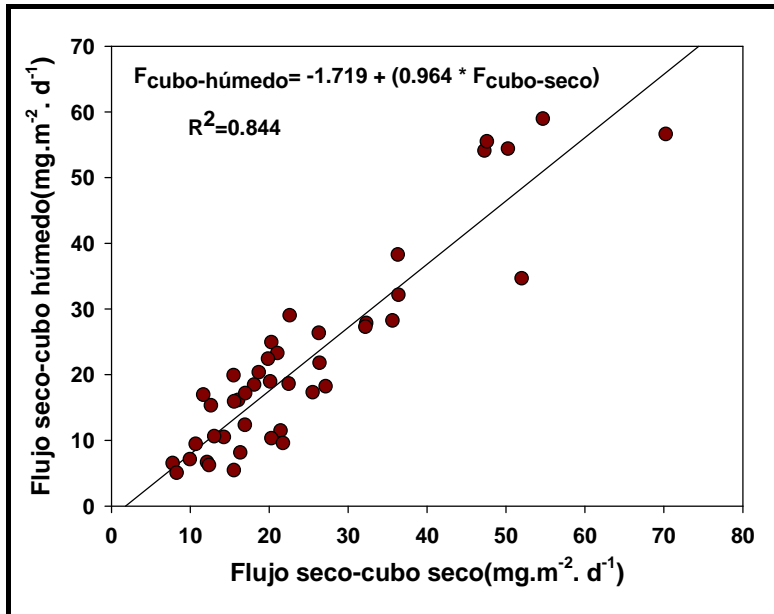


Figura 3.13 Correlación lineal para flujos de deposición seca (mg.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>) para muestras recogidas en el cubo seco y en el cubo húmedo.

## 4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

---



## 4. Caracterización química.

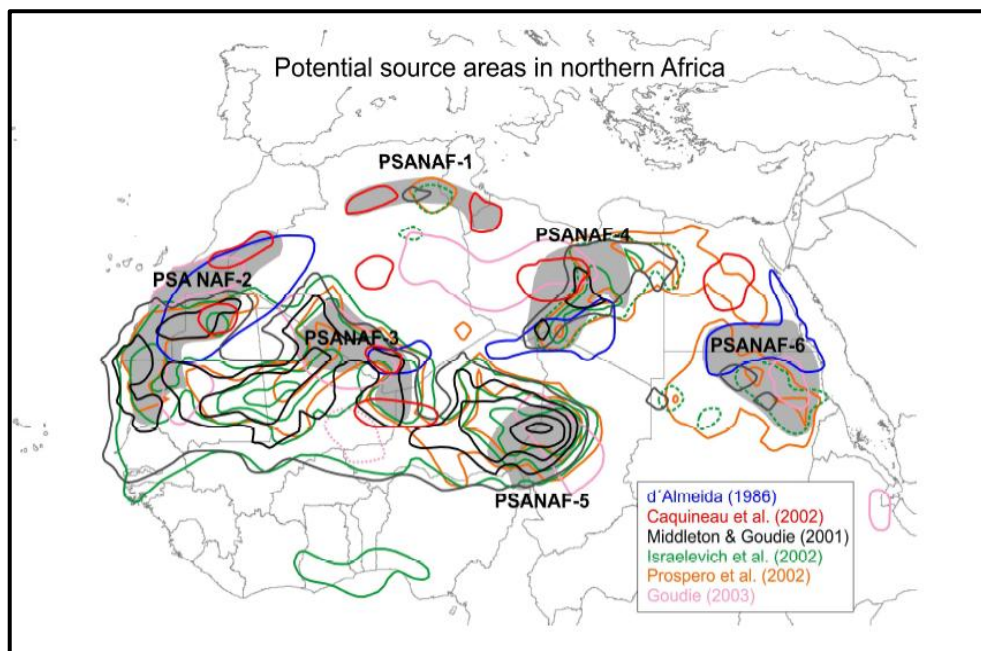
En este capítulo se estudian las características químicas de los aerosoles recogidos en las estaciones de Pico de la Gorra, Taliarte y Tafira. Para ellos se describe la composición elemental y se estudian los posibles factores que pueden afectar. Además, se buscan las relaciones de estos elementos que permiten trazar un origen de las masas de aire

También se estiman los flujos de metales a la Cuenca Canaria a partir de las composiciones elementales calculadas en este trabajo y se comparan con las dadas en la bibliografía para otras regiones.

### 4.1. Antecedentes.

Los aerosoles pueden presentar diferencias iniciales debido a las condiciones de generación (Alfaro *et al.* 1997). Con el transporte los aerosoles se ven afectados por el ciclo de las nubes (Desboeufs *et al.* 2001), la selección de partículas (ciclo de deflación, deposición durante el transporte y resuspensión) (Schütz 1989), contaminación antropogénica (ya sea durante el transporte o por efecto local, (Chester *et al.* 1984) y/o aporte de sales marinas. Esto produce una homogenización (Guieu *et al.* 2002; Lafon *et al.* 2004) disminuyendo las concentraciones de metales crustales (Al, Fe, Mn) a medida que nos alejamos de la fuente (Herut *et al.* 2001; Koçak *et al.* 2005). Pero a pesar de esto, se pueden encontrar aun características en los aerosoles que marcan su origen (Schütz and Sebert 1987; Guieu *et al.* 2002).

Se han descrito varias zonas del Norte de África como potenciales generadoras de aerosoles minerales (Figura 4.1). Las tres regiones elegidas para la clasificación muestran diferencias mineralógicas, tanto en los suelos como en los aerosoles provenientes de ellas (Goudie and Middleton 2001; Moreno *et al.* 2006). A continuación mencionaremos algunas características descritas.



**Figura 4.1** Áreas potenciales de aporte de polvo en el Norte de África (PSA NAF) (tomado de Formenti et al. (2010)). Basado en los trabajos de Brooks and Legrand (2003), Caquineau et al. (2002), Prospero et al. (2002), Israelevich et al. (2002), Goudie (2003), Schepanski et al. (2009). Estas son: PSA NAF-1: Zona de Túnez y N de Algeria; PSA NAF-2: Estribaciones de las montañas del Atlas (PSA NAF-2a) y costa occidental (PSA NAF-2b; Sahara Occidental y Mauritania Occidental); PSA NAF-3: borde de Mali-Algeria; PSA NAF-4: Centro de Libia; PSA NAF-5: Depresión del Bodelé (Chad); PSA NAF-6: S Egipto, N Sudan.

#### 4.1.1. Mineralogía.

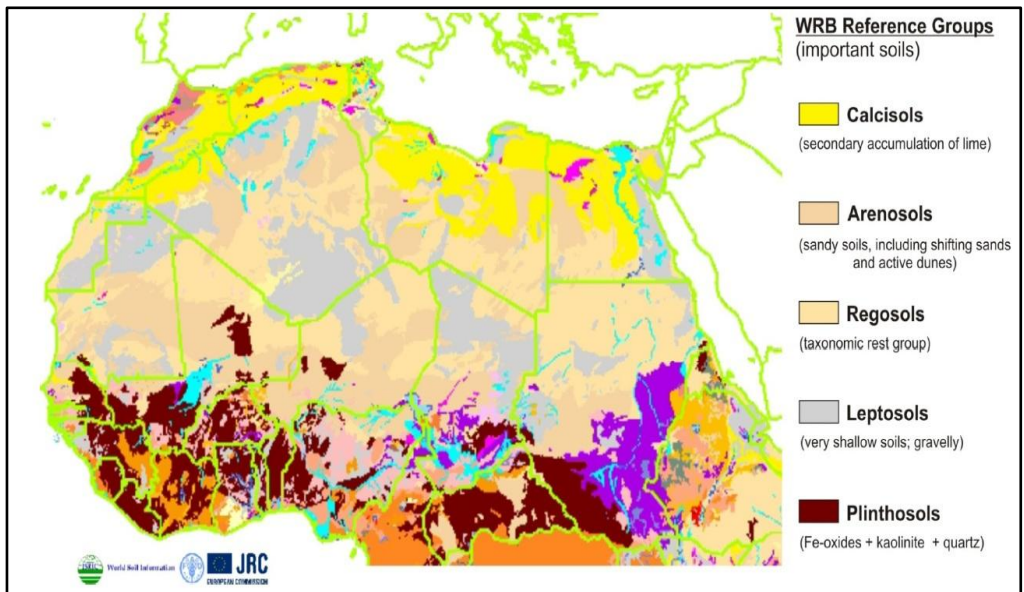
Se han realizado estudios mineralógicos de suelos y aerosoles colectados, describiendo las características de zonas de origen de los aerosoles africanos.

➔ Mineralogía de suelos:

En varios trabajos se muestra la variabilidad mineralógica de los aerosoles en función del origen. Schütz (1989) obtuvo que en el Norte del Sahara los suelos poseen menos cuarzo y más paligorskita y calcita. El índice de calcio medido en los suelos indica un decrecimiento hacia el sur (Schütz and Sebert 1987; Desboeufs and Cautenet 2005). Moreno (2006) encontró que en el Western Sahara los suelos eran ricos en carbonatos y todos contenían arcillas máficas (paligorskita-sepiolita).

La relación Illita/caolinita (I/K) disminuye hacia el sur (Goudie and Middleton 2001; Moreno *et al.* 2006) Los minerales como rutilo y titanita se encuentran en menor cantidad en el Sahara Oriental (Moreno *et al.* 2006) y por el contrario, los mayores depósitos de rutilo se encuentran en Sierra Leona, Costa de Marfil, Gambia y Senegal, depósitos de magnetita titanífera en el sur de Ghana, Mali y de Burkina Faso (Wright 1985).

En la Figura 4.2 se tiene un mapa de los suelos del Norte de África con los principales tipos de minerales, tomado de Formenti and Schutz (2008).



**Figura 4.2 Mapa de los suelos del Norte de África, tomado de Formenti and Schutz (2008). \*Calcisols: acumulación secundaria de limos; Arenosols: suelos de arena, incluye arenas movedizas y dunas activas; Regosols: resto de los grupos taxonómicos; Leptosols: suelos muy superficiales, gravas; Plinthosols: óxidos de Fe, caolinita y cuarzo.**

➔ Mineralogía aerosoles:

Con el transporte los aerosoles son alterados debido a la mezcla, fraccionamiento, pérdida de cuarzo y enriquecimiento en arcillas (Stuut *et al.* 2005) lo cual puede ocultar las señales que puedan mostrar los orígenes (Schütz and Sebert 1987). Varios autores han elegido la paligorskita como indicador de la presencia de aerosoles africanos en distintas zonas de Europa (Bain and Tait 1977; Coudé-Gausson *et al.* 1987; Molinaroli 1996).

En aerosoles analizados en el Atlántico Norte (Caquineau *et al.* 1998) y Noreste de España (Avila *et al.* 1997), se han utilizado las relaciones de illita y caolinita para distinguir los distintos orígenes. La relación I/K es mayor en el Sahara que en el Sahel, además de decrecer de Oeste a Este (Caquineau *et al.* 1998; 2002). Chester (1972) con el análisis de aerosoles recolectados al este del Atlántico (entre 27°N-34°S) también obtuvo que la relación de I/K decrecía de Norte a Sur, mientras que otros minerales como clorita y montmorillonita mantenían su valor.

Por otro lado Sarnthein (1982) distingue el Sahara Norte y Centro del Sahel (sur de 20-25°N), ya que los aerosoles son más ricos en carbonatos, illita, clorita, paligorskita y montmorillonita hacia el norte, siendo pobres en carbonatos pero ricos en caolinita y montmorillonita hacia el sur. Coude-Gausson (1987) encontraron en los filtros recogidos en eventos en Fuerteventura granos de cuarzo, feldespatos, micas, yeso, paligorskita, y abundante carbonato cálcico. En Tenerife (España) los aerosoles recogidos muestran un decrecimiento del índice de calcio desde el Norte hacia el sur (Kandler *et al.* 2007).

#### **4.1.2. Composición elemental.**

Tanto en suelos como aerosoles medidos se describe un aumento de la concentración de Ca en el norte de África y en la región del Chad (Desboeufs and Cautenet 2005; Kandler *et al.* 2007). El Fe aumenta hacia el sur en los suelos y en aerosoles recogidos en el Sahel (Claquin *et al.* 1999; Lafon *et al.* 2004; Formenti *et al.* 2008), pero estos patrones no han sido claramente observados en muestras de aerosoles recogidas lejos de la fuente, obteniéndose una mayor homogeneidad de las muestras. Para el Ti se ha descrito una disminución en la parte central y más occidental de África (Moreno *et al.* 2006). Los valores dados en la bibliografía se pueden consultar más adelante en el epígrafe 4.6 en la Tabla 4.9.

En el caso de los metales antropogénicos se tiene un aumento de estos metales con muestras procedentes de zonas más industrializadas, como serían Europa y el Norte de África (Desboeufs and Cautenet 2005; Rodríguez *et al.* 2011).

## 4.2. Mineralogía de dos muestras recogidas en la estación de Pico de la Gorra.

A pesar de que el estudio mineralógico no es un objetivo de esta tesis, dos muestras de filtros de papel recogidas en la estación de Pico de la Gorra correspondientes a los días 14 de Marzo de 2008 (procedente del Norte del Sáhara) y 28 de Septiembre de 2008 (procedente del Sahel) fueron analizadas en el Desert Research Institute (Nevada, EEUU). Con este análisis se pretende explorar la composición de los grandes grupos mineralógicos descritos en la bibliografía.

En la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos para los análisis realizados mediante la utilización del CCSEM (Computer-controlled scanning electron microscopy), y siguiendo la metodología descrita en Engelbrecht *et al.* (2009). En el Anexo 4.1 se tiene el listado más detallado de estos resultados. Estos muestran que el más del 80% de la masa muestreada corresponde a partículas mayores de 2,5 micras, lo cual ya ha sido descrito para análisis de tamaños, donde el 80% se encuentra entre 1,3-10 micras para muestras recogidas también en la estación de PG (Torres-Padrón *et al.* 2002).

**Tabla 4.1 Distribución de masa (%) por tamaños de partículas ( $\mu\text{m}$ ) para la muestra del día 14 de Marzo del 2008 de la estación de Pico de la Gorra.**

<b>14/03/2008</b>	<b>Distribución de masa por tamaños (<math>\mu\text{m}</math>)</b>				
<b>Clases</b>	<b>0,2 - 1</b>	<b>1 - 2,5</b>	<b>2,5 - 5</b>	<b>5 - 7,5</b>	<b>7,5 - 10</b>
<b>Contiene-Pb</b>	9,2	38,6	52,2	0,0	0,0
<b>Sales</b>	3,3	96,7	0,0	0,0	0,0
<b>Si-Mg</b>	2,6	41,4	56,0	0,0	0,0
<b>K Feldespatos</b>	1,4	11,7	24,9	41,1	20,9
<b>Ca Feldespatos</b>	0,5	10,2	31,6	57,7	0,0
<b>Si-Al</b>	1,0	15,8	34,6	27,3	21,3
<b>Na Feldespatos</b>	1,6	9,9	17,3	27,8	43,4
<b>Fe-enriquecido</b>	4,8	10,5	38,2	46,5	0,0
<b>Ca- enriquecido</b>	0,4	7,9	7,6	84,1	0,0
<b>Ca-Mg</b>	12,9	87,1	0,0	0,0	0,0
<b>Ca-Si</b>	0,8	18,0	45,5	35,7	0,0
<b>Ca-S</b>	1,1	0,0	24,8	74,1	0,0
<b>Si- enriquecido</b>	1,3	8,0	34,9	55,7	0,0
<b>Misc,</b>	1,2	4,9	12,7	0,0	81,2
<b>Totales</b>	1,2	14,6	32,8	31,1	20,3

**Tabla 4.2 Distribución de masa (%) por tamaños de partículas ( $\mu\text{m}$ ) para la muestra del día 28 de Septiembre del 2008 de la estación de Pico de la Gorra.**

<b>28/09/2008</b>	<b>Distribución de masa por tamaños (<math>\mu\text{m}</math>)</b>				
	<b>0,2 - 1</b>	<b>1 - 2,5</b>	<b>2,5 - 5</b>	<b>5 - 7,5</b>	<b>7,5 - 10</b>
<b>Contiene-Pb</b>	3,4	24,3	0,0	72,3	0,0
<b>Sales</b>	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Si-Mg</b>	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
<b>K Feldespatos</b>	1,9	20,9	62,4	14,8	0,0
<b>Ca Feldespatos</b>	0,7	7,2	14,4	7,4	70,3
<b>Si-Al</b>	1,9	20,4	44,4	23,9	9,4
<b>Na Feldespatos</b>	2,6	24,3	22,1	51,1	0,0
<b>Fe- enriquecido</b>	42,7	21,9	35,3	0,0	0,0
<b>Ca- enriquecido</b>	6,0	94,0	0,0	0,0	0,0
<b>Ca-Mg</b>	0,1	3,1	0,0	96,8	0,0
<b>Ca-Si</b>	0,1	20,7	79,2	0,0	0,0
<b>Ca-S</b>	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>Si- enriquecido</b>	1,3	18,7	21,4	15,9	42,8
<b>Misc,</b>	4,3	63,9	31,9	0,0	0,0
<b>Totales</b>	2,0	20,1	42,1	22,6	13,3

Cuando comparamos el total para ambas muestras (Tabla 4.3) podemos observar como en la muestra de marzo, proveniente del Norte de África tenemos un aumento de calcita, lo cual está de acuerdo con lo expuesto en otros trabajos sobre mineralogía. Más de un 76% corresponde a aluminosilicatos lo cual se ha descrito para aerosoles africanos, como por ejemplo para Níger en la Campaña AMMA (Chou *et al.* 2008) y en Tenerife (Kandler *et al.* 2007).

También se obtuvieron algunas imágenes de minerales de la muestra del 29/09/2008 mediante la utilización de microscopía electrónica (CSEEM), las cuales se pueden ver en el Anexo 4.2 junto con el espectro de fluorescencia de rayos X (XRF) correspondiente.

**Tabla 4.3 Distribución de masa por tamaños de partículas ( $\mu\text{m}$ ) para la muestra del día 28 de Septiembre del 2008 de la estación de Pico de la Gorra.**

Clases	14/03/08	28/09/08	Minerales
	%Masa	%Masa	
Contiene-Pb	0,5	0,6	
Sales	0,0	0,0	
Si-Mg	0,3	0,4	
K-Feldespatos	5,1	3,5	
Ca-Feldespatos	2,7	5,3	
Si-Al	76,2	80,7	
Na-Feldespatos	2,9	1,6	
Fe- enriquecido	1,4	0,3	Hematita
Ca- enriquecido	1,9	0,1	Calcita
Ca-Mg	0,1	0,4	Dolomita
Ca-Si	1,4	1,4	
Ca-S	0,7	0,0	
Si- enriquecido	4,7	4,7	Cuarzo
Misc.	2,2	0,9	
<b>Total</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	

#### 4.3. Composición química de las muestras recogidas en Gran Canaria.

Los filtros analizados fueron recogidos en las tres estaciones (TL, PG y TF) durante eventos de calima y días 'limpios'. En la Tabla 4.4 se muestran los valores estadísticos calculados para las muestras medidas de aerosoles. En los resultados se observa que los metales con influencia antropogénica y marina incrementan su valor para las muestras de Taliarte (TL) y Tafira (TF) debido a sus ubicaciones.

Para la estación de Tafira solo se tienen 18 muestras, recogidas durante dos eventos ocurridos en marzo y abril del 2010. A pesar de que los filtros corresponden a días limpios y días de calima, el primer evento llegó a registrar valores de PTS mayores de  $485 \mu\text{g m}^{-3}$  con lo cual, valores muy altos de Al se obtuvieron en algunos filtros que pueden distorsionar los valores de la media calculados.

En la estación de Pico de la Gorra se tomaron muestras al mismo tiempo en filtros de papel y fibra de vidrio, con lo cual se tienen datos de la concentraciones del metal y la cantidad de partículas en el aire. Con estos datos podemos estimar el porcentaje de Al y Fe que hay en los filtros, hay que tener en cuenta que habrá un error, pero se estima es menos del 5%. Por tanto para

muestras de calima se ha encontrado un  $7,1 \pm 1,4\%$  de Al y un  $4,0 \pm 0,8\%$  de Fe. Estos valores están de acuerdo con los porcentajes dados por diferentes autores para el Al y Fe (8% y 3,5%, (Taylor and McLennan 1995); 7% y 4,5% (Guieu *et al.* 2002) respectivamente).

En el Anexo 4.3 se encuentran las correlaciones de Pearson para los valores obtenidos. En la estación de PG los metales crustales (Al, Mn, Fe, Co, Ti, Ca) se correlacionan y también con Na y Mg (que están asociados a las sales marinas), lo cual indica que estos elementos llegarían principalmente asociados a la calima, como los elementos antropogénicos Pb, Ni que parecen tener alguna relación con ellos. Los elementos antropogénicos (Pb, Cd, Cu, Ni, Zn) presentan mejor correlación entre ellos aunque no es muy alta, lo que puede indicar distintos orígenes o influencias. En la estación de TL el comportamiento de elementos crustales es el mismo que el descrito antes, pero las sales marinas ahora no presentan ninguna correlación con ellos, ni los antropogénicos, esto es debido a que la estación como se ha visto está más influenciada por las sales marinas y metales antropogénicos. Más adelante se estudiarán más en detalle cada uno de estos grupos.



**Tabla 4.4 Valores estadísticos para las concentraciones de elementos en los aerosoles (ng m<sup>-3</sup>) en las estaciones PG, TF y TL \*SD: Desviación estándar. Media G. corresponde a la media geométrica, no se calcula para TF, ya que son solo 18 datos.**

	Pico de la Gorra					Taliarte					Tafira			
	Media	Media G.	SD	Min	Max	Media	Media G.	SD	Min	Max	Media	SD	Min	Max
<b>Al</b>	<b>4580,4</b>	2207,1	5686,5	230,0	33279,8	<b>3278,2</b>	1894,5	4333,8	110,0	26200,0	<b>7961,9</b>	12143,4	295,8	38010,6
<b>Fe</b>	<b>2918,8</b>	1308,2	3228,7	50,0	17180,0	<b>2255,7</b>	1051,2	5385,7	90,0	60810,0	<b>5021,7</b>	7274,2	12,9	21391,1
<b>Ca</b>	<b>2496,0</b>	1189,4	3388,9	10,0	22110,0	<b>9651,0</b>	3319,3	65100,5	230,0	786100,0	<b>11184,6</b>	13988,8	743,8	46254,6
<b>Mg</b>	<b>1205,8</b>	494,3	1634,7	10,0	9380,0	<b>12896,8</b>	5295,2	46135,5	30,0	429390,0	<b>3148,2</b>	3416,1	549,7	11241,7
<b>Na</b>	<b>1141,3</b>	716,3	1092,1	30,0	5388,5	<b>61820,2</b>	34713,9	86781,8	270,0	802480,0	<b>6417,0</b>	4643,3	1150,8	21857,3
<b>Ti</b>	<b>197,3</b>	93,7	239,7	10,0	1460,0	<b>234,3</b>	110,5	454,6	10,0	3720,0	<b>482,0</b>	772,7	10,3	2624,5
<b>Zn</b>	<b>146,4</b>	37,3	381,4	9,7	2990,0	<b>417,4</b>	184,8	1061,4	16,3	11920,0	<b>29,8</b>	32,9	1,2	132,2
<b>Mn</b>	<b>54,5</b>	21,8	56,9	5,2	292,6	<b>38,4</b>	21,6	52,5	1,9	327,7	<b>62,6</b>	102,3	0,7	352,5
<b>Cu</b>	<b>12,6</b>	7,5	22,2	1,5	118,6	<b>21,9</b>	8,5	125,9	0,7	1641,9	<b>112,3</b>	113,9	32,6	541,2
<b>Ni</b>	<b>4,4</b>	2,0	4,9	0,4	26,6	<b>6,6</b>	3,6	7,3	0,2	35,1	<b>6,1</b>	9,1	0,3	36,1
<b>Pb</b>	<b>3,5</b>	1,9	4,9	0,2	30,7	<b>11,8</b>	7,3	19,2	0,02	185,3	<b>6,9</b>	9,8	0,8	35,6
<b>Co</b>	<b>1,4</b>	0,5	1,6	0,1	9,4	<b>1,1</b>	0,7	1,2	0,03	8,0	<b>1,9</b>	2,9	0,01	9,2
<b>Cd</b>	<b>0,2</b>	0,1	0,2	0,04	1,7	<b>0,4</b>	0,2	0,5	0,01	2,8	<b>1,7</b>	2,0	0,1	7,8

15 muestras de filtros recogidos en Pico de la Gorra se midieron en los laboratorios del NOCS (Reino Unido) mediante ICP-MS. El rango de concentraciones de partículas oscilaba entre 10-128  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Se comprobó que las variaciones entre ambos métodos no eran mayores del 5% para los 13 elementos que se midieron por ambas técnicas. En secciones posteriores se estudian más en detalle los grupos de metales de este análisis.

**Tabla 4.5 Valores estadísticos para las concentraciones de elementos en los aerosoles ( $\text{ng m}^{-3}$ ). \*SD: desviación estándar. \*\*Valores para 15 muestras de filtros recogidos en Pico de la Gorra.**

<b>Elemento</b>	<b>Media</b>	<b>SD</b>	<b>Mín.</b>	<b>Máx.</b>
Na	15057,2	29361,8	149,2	81511,6
Ca	4845,6	8359,5	180,4	31557,3
Al	3395,7	3426,4	86,7	9850,3
Fe	1881,0	1836,3	59,5	5511,1
Mg	1625,0	2042,6	68,9	6178,3
Ti	274,8	218,3	34,0	727,4
Zn	130,6	174,7	8,4	437,1
Mn	40,8	39,8	2,3	146,0
Sr	38,0	64,5	1,4	240,9
Ba	30,2	32,4	1,2	120,7
Cu	24,0	18,5	6,6	63,3
Zr	5,9	7,6	0,4	28,0
Cr	5,5	4,1	1,0	14,4
V	5,3	5,0	0,3	15,6
Ce	4,4	4,0	0,2	12,0
Rb	3,7	3,9	0,1	11,7
Pb	3,1	2,8	0,4	9,6
Ni	2,9	2,1	0,3	7,7
Ga	2,5	2,3	0,1	7,3
La	2,1	1,9	0,1	5,6
Nd	1,8	1,7	0,1	5,0
Nb	1,6	1,4	0,2	5,9
Y	1,3	1,2	0,05	3,7
Co	0,9	0,8	0,04	2,8
Sc	0,6	0,6	0,02	1,9
Sn	0,5	0,4	0,1	1,6
Hg	0,5	0,1	0,3	0,8
Pr	0,5	0,5	0,02	1,4
Th	0,5	0,5	0,01	1,3

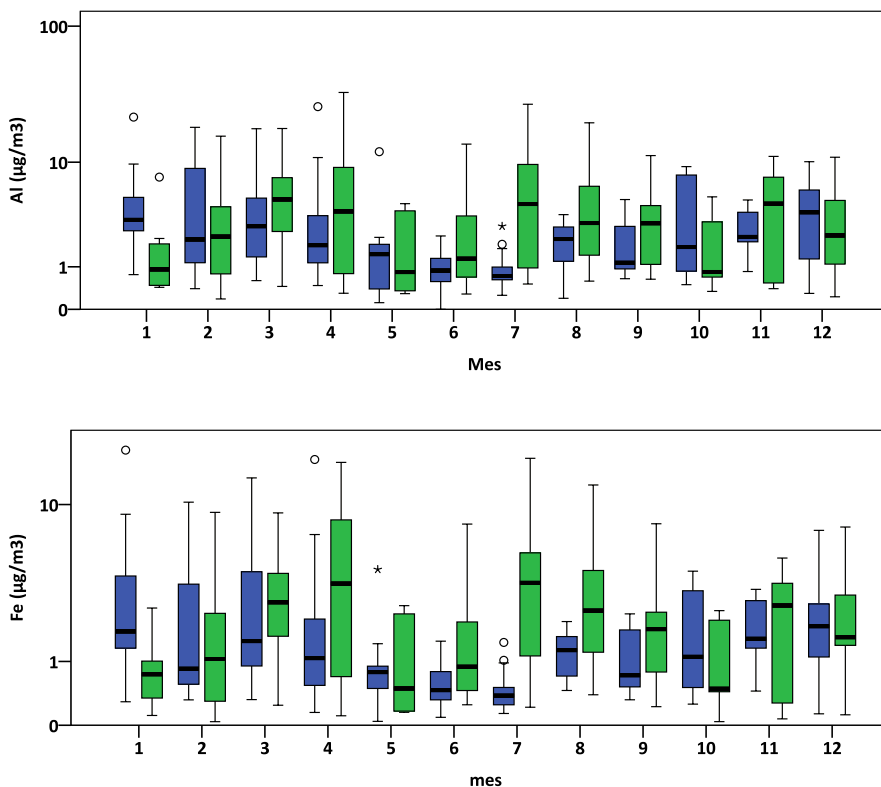
**Tabla 4.5 Continuación.**

Elemento	Media	SD	Mín.	Máx.
Sm	0,3	0,3	0,01	0,9
Gd	0,3	0,3	0,01	0,9
Cd	0,2	0,3	0,01	1,1
Dy	0,2	0,2	0,008	0,7
Cs	0,2	0,2	0,004	0,6
Hf	0,1	0,2	0,01	0,7
U	0,1	0,1	0,004	0,4
Er	0,1	0,1	0,004	0,3
Yb	0,1	0,1	0,004	0,3
Ag	0,1	0,05	0,023	0,2
Eu	0,1	0,1	0,004	0,2
Ho	0,04	0,04	0,002	0,1
Tb	0,04	0,04	0,002	0,1
Tm	0,02	0,02	0,0004	0,1
Lu	0,02	0,02	0,0004	0,05
Ta	0,02	0,01	0,004	0,1

#### 4.3.1. Variación estacional.

En los registros de PTS para las estaciones se observó como en la estación a baja altitud (TF) no se tenía una marcada estacionalidad como a altas altitudes (PG). En la primera solo se veía un pequeño aumento de las concentraciones (medianas) en meses de invierno-primavera, mientras que en la segunda existía un aumento en estos meses y además en verano. Por tanto con los registros de concentración de los elementos medidos se intenta ver si esta variación es observada.

Se representaron las concentraciones totales mensuales para cada estación (ver Anexo 4.4). Para los elementos crustales en PG existen aumentos de las concentraciones en meses de invierno-primavera y verano (principalmente en julio), para TL no se ve este aumento en verano. Los meses de mayo y junio coinciden en ser los que más bajas concentraciones se han medido. En la Figura 4.3 se observa para el caso del Al y Fe como las medianas tienen su mayor valor en los meses de abril, julio y noviembre, teniendo un mayor rango de valores para estos meses (es decir, hay mayores entradas de altas cantidades de estos elementos).



**Figura 4.3 Representación mensual de las concentraciones totales medidas para las estaciones de PG y TL.**

Para el resto de los elementos se obtienen mayores valores para la estación de TL, que como se ha visto, está más influenciada por el aporte de sales marinas y compuestos antropogénicos. A pesar de que el comportamiento sea más caótico, las medianas más grandes para los elementos antropogénicos (mayores concentraciones) se corresponden con los meses de mayores concentraciones de elementos crustales, indicando que una entrada importante de estos elementos es debida al aporte desde el polvo africano.

#### **4.3.2. Comparación entre las estaciones de TL y PG utilizando muestras que coinciden en el período de muestreo.**

A pesar de que en algunos períodos de muestreo las estaciones no estuvieron muestreando a la vez, a partir del año 2008 se recogieron 20 muestras

en ambas estaciones (gráficos en el Anexo 4.5). Los datos nuevamente muestran valores mayores para la estación de TL para elementos antropogénicos (Cd, Zn, Pb y Cu) y afectados por las sales marinas (Mg y Na). Los elementos crustales (Mn, Al, Fe y Ti) presentan valores mayores en la estación de PG, mientras que para Ca, Co y Ni es un 50% de las muestras. No existe ninguna correlación significativa entre los datos, además, para evitar que la concentración en cada estación afecte, también se calculan correlaciones del metal/Al, pero tampoco da ninguna correlación significativa.

Para los elementos crustales las mayores diferencias de valores se tenían en las muestras de primavera verano para PG, mientras que valores que se superaran en TL solo se dieron en eventos que viajaban a muy baja altura. Esto pondría de manifiesto las diferencias estacionales que presentan estas estaciones: eventos de verano viajan a mayor altura y se recogerán partículas en TL debido a la deposición gravitacional, con lo cual puede que existan unos días de retraso para detectarlos o que un incremento de la concentración de estos metales sea casi indetectable en los resultados. Los eventos de invierno viajan a menos altura con lo cual puede que no se lleguen a detectar en PG.

En la Figura 4.4 se representan las diferencias de concentraciones totales en Al (valor de estación PG menos valor estación TL), y además a partir del Hysplit, se analizan a qué altura mínima y máxima se detecta el polvo proveniente de África (alturas analizadas 200, 750, 1500, 2000 y 2500m, ver retrotrayectorias en el Anexo 4.6). Como primera aproximación se puede ver como las diferencias están dadas principalmente por la altura mínima a la que se ha detectado, teniendo que, para mayores concentraciones de Al en la estación de TL, la pluma se ha detectado a menores alturas en casi todos los casos. Para que PG sea mayor la altura mínima detectada es mayor de 750m. Por lo tanto, como primera aproximación, se puede concluir que las diferencias principales encontradas en concentraciones de metales crustales entre ambas estaciones parecen venir dadas por las concentraciones de partículas en cada una, y por tanto por la altura a la que es detectada una entrada de polvo. Análisis más detallados sobre este tema deberán ser abordados en futuros trabajos.

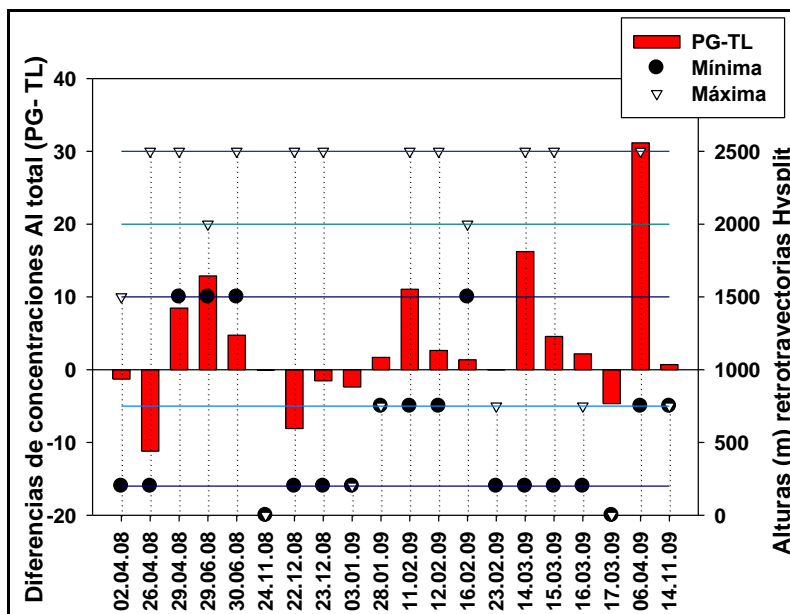


Figura 4.4 Diferencias de concentraciones totales de Al (valor de estación PG menos valor estación TL), y además a partir del Hysplit, se analizan a qué altura mínima (círculo negro) y máxima (triángulo inverso) se detecta el polvo proveniente de África (alturas analizadas 200, 750, 1500, 2000 y 2500m, marcadas con líneas continuas). \*Cuando solo se detecta una masa de aire que proviene de África, se representa con un círculo que engloba a un triángulo.

#### 4.4. Factor de enriquecimiento (EF).

Los factores de enriquecimiento (EF) se determinan para estimar la contribución al aumento de la concentración de elementos a una determinada fuente de aerosoles (Chester *et al.* 1999; Eltayeb *et al.* 2001; Herut *et al.* 2001). Se determina según la siguiente fórmula:

$$(EF)_X = (X/R)_{\text{aerosol}} / (X/R)_{\text{fuente}}$$

Siendo (X) el elemento al cual se le determina el factor de enriquecimiento respecto al elemento (R), que es un elemento de referencia, generalmente, el Al. Además, se asume que el aerosol generado en la fuente posee la misma composición que los materiales de la fuente.

En este estudio, se ha considerado que los valores de composición elemental de la corteza continental superficial dados por Taylor y McLennan (1995) representan la composición de las fuentes de aerosoles minerales que alcanzan las Islas Canarias. Así, aplicando el análisis estadístico, se han podido obtener los resultados de los parámetros descriptivos de EF que describen las muestras analizadas en las estaciones de Taliarte y de Pico de la Gorra para las muestras de aerosoles. Se ha elegido el Al como elemento de referencia, en virtud de lo cual, se considera que los valores mayores que 10 corresponden con elementos que están anómalamente enriquecidos.

En la Tabla 4.6 Se muestran los valores calculados de EF con respecto al Al. Se han considerado 2 grupos: días de eventos de polvo y días limpios. También se calcularon los valores con corrección de sales para el Mg y Ca respecto al Na, ya que se asume como un mejor trazador de sales marinas (Johansen *et al.* 1999) Estos valores corregidos de EF fueron menores para ambas estaciones (Ca 2,13 y 2,52, Mg 8,47 y 1,91, para Taliarte y Pico de la Gorra respectivamente). Para las correcciones se ha seguido el procedimiento establecido por Arimoto *et al.* (2003), se consideró para el cálculo las relaciones de elementos establecida por Adepetu *et al.* (1988) y las relaciones de sales en agua de mar dadas por Millero and Sohn (1992). Los valores para los demás metales no presentan una variación significativa cuando se realiza la corrección de sales.

Metales como Mn, Fe, Co y Ti son predominantemente crustales en ambas estaciones ( $EF < 10$ ). Na, Ca y Mg presenta comportamientos distintos entre ambas estaciones, siendo en la estación de Taliarte donde los valores se consideran enriquecidos debido al aporte de estos elementos desde el spray marino. Ni, Zn, Pb, Cd y Cu están asociados con partículas antropogénicas principalmente lo cual se muestra por el alto valor de EF.

Los valores de EF son mayores para la mayoría de los elementos en las muestras de días limpios que de días de eventos, aunque presentan una mayor desviación estándar en las medias. Para el Cu se puede observar como el valor en la estación de Pico de la Gorra es menor que 10 (no enriquecido) para días de calma lo cual ya ha sido descrito para este elemento por Chester (1999). En Taliarte no se observa claramente este comportamiento ya que es una estación

influenciada antropogénicamente, y con los datos obtenidos de Cu, se demuestra que está más afectada por el tráfico que PG, ya que se ha descrito el Cu como un marcador de tráfico después que en 2002 se prohibiera el Pb en el combustible en Europa (Salma and Maenhaut 2006).

**Tabla 4.6 Valores de EF para las estaciones de Taliarte (TL) y Pico de la Gorra (PG). Se han separado los valores para grupos de muestras recogidas durante días de eventos y días limpios.**

	Calima		Sin calima	
	TL	PG	TL	PG
<b>Fe</b>	1,5	1,9	1,0	0,9
<b>Mn</b>	2,2	2,1	1,7	1,3
<b>Ti</b>	2,6	2,5	1,0	2,1
<b>Co</b>	4,4	2,8	2,7	2,5
<b>Ca</b>	6,1	2,3	6,5	2,9
<b>Ni</b>	13,5	9,7	33,1	15,7
<b>Pb</b>	27,2	6,8	28,4	7,6
<b>Cu</b>	62,1	7,0	123,8	102,4
<b>Mg</b>	67,1	2,1	33,6	1,9
<b>Cd</b>	151,3	128,1	584,9	340,1
<b>Na</b>	167,1	2,0	178,9	2,9
<b>Zn</b>	290,3	139,5	260,8	109,6

Para ver este comportamiento más detallado se toman los elementos Ni, Pb, Cu y Zn y se grafican frente a la concentración total de Al (que presenta una relación directa con la PTS, ya que no existen estos datos en TL) (Figura 4.5). El Cd da valores muy altos para todas las muestras, por tal motivo no tenía sentido su representación. Se observa cómo estos elementos disminuyen su EF con un aumento de la carga de polvo, llegando a tener valores por debajo de 10. Para la estación de PG, las muestras de calima toman siempre valores mucho menores de TL, siendo casi todos valores menores de 10 para el Cu y Pb. Para verlo de una manera más clara, en la Tabla 4.7 se calculan los porcentajes de los valores que superan un  $EF > 10$  para estos metales, casi todos los valores son mayores en TL que en PG y en días 'sin calima' que en días de 'calima'.



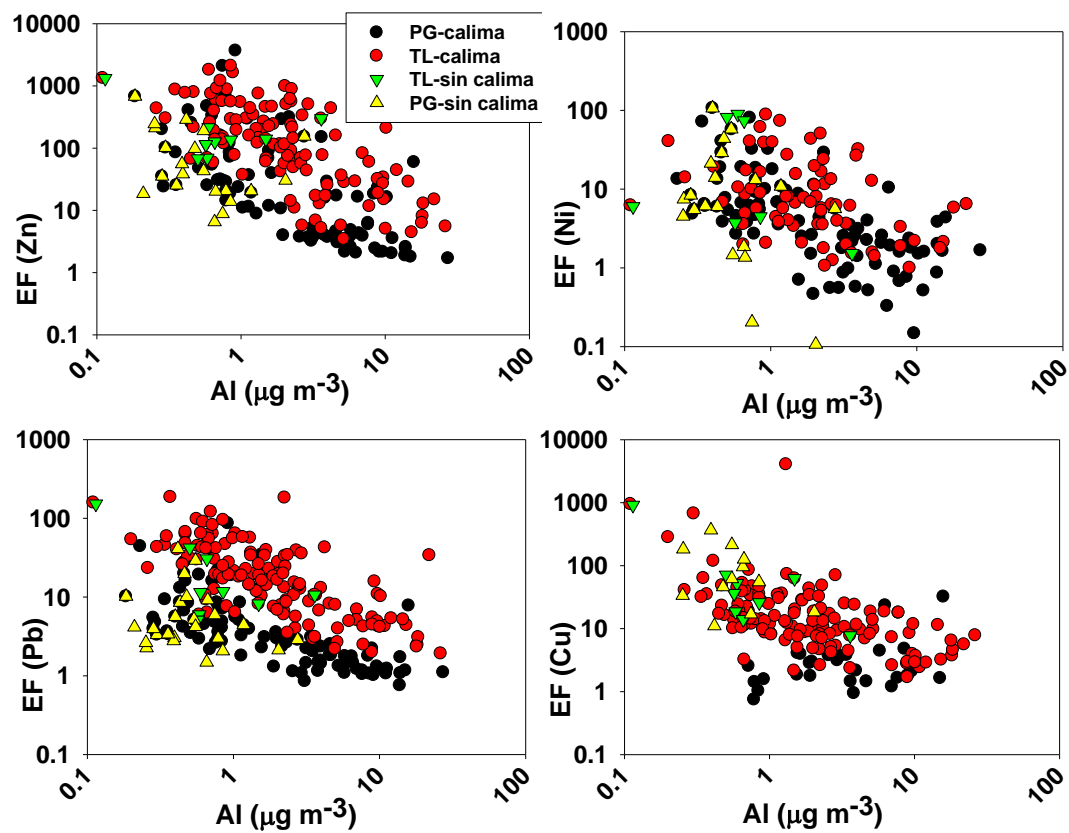


Figura 4.5 Representación de los EF para los metales antropogénicos (Zn, Ni, Pb y Cu) para las muestras de 'calima' y 'sin calima' para las estaciones PG y TL.

**Tabla 4.7 Porcentajes de valores EF>10 para los metales antropogénicos (Cu, Pb, Ni, Zn) para las estaciones de TL y PG.**

%EF>10	Calima		Sin calima	
	PG	TL	PG	TL
<b>Cu</b>	7	58	100	90
<b>Pb</b>	21	65	20	60
<b>Ni</b>	30	36	40	38
<b>Zn</b>	73	90	91	100

Este mismo comportamiento fue observado para el análisis realizado a un menor número de muestras en la estación de TF.

También se calcularon los valores de EF para todos los elementos medidos en las 15 muestras de Pico de la Gorra mediante la utilización de un ICP-MS. En la Figura 4.6 se muestra una gráfica donde se representan las medias y desviación estándar para todos los elementos separados en 3 grupos: las muestras con calima y las de días limpios MAR y EUR. Al ser un grupo más pequeño y las diferencias de TSP no son tan grandes, no se observa una gran diferencia entre días limpios y días de calima en cuanto a los grupos de elementos no enriquecidos.

Seguimos viendo que elementos enriquecidos antropogénicamente (Pb, Zn, Ag y Cd) y afectados por las sales marinas (Na) dan valores de EF>10, aunque el Mg solo da enriquecido para muestras de calima y MAR, y elementos como el Cr, Ni y Sn dan enriquecidos para las muestras no africanas. Los EF para los enriquecidos siempre son mayores en muestras MAR, quizás debido a que el aporte local es más importante. Para los elementos Tierras raras (REE) también dan distintos entre los grupos, en la sección 4.7 se hará un estudio más detallado.

El Pb que ha descrito como contaminante principalmente de Europa y Norte de África (Desboeufs and Cautenet 2005; Rodríguez *et al.* 2011) da valores mucho mayores para las muestras EUR que las de África.

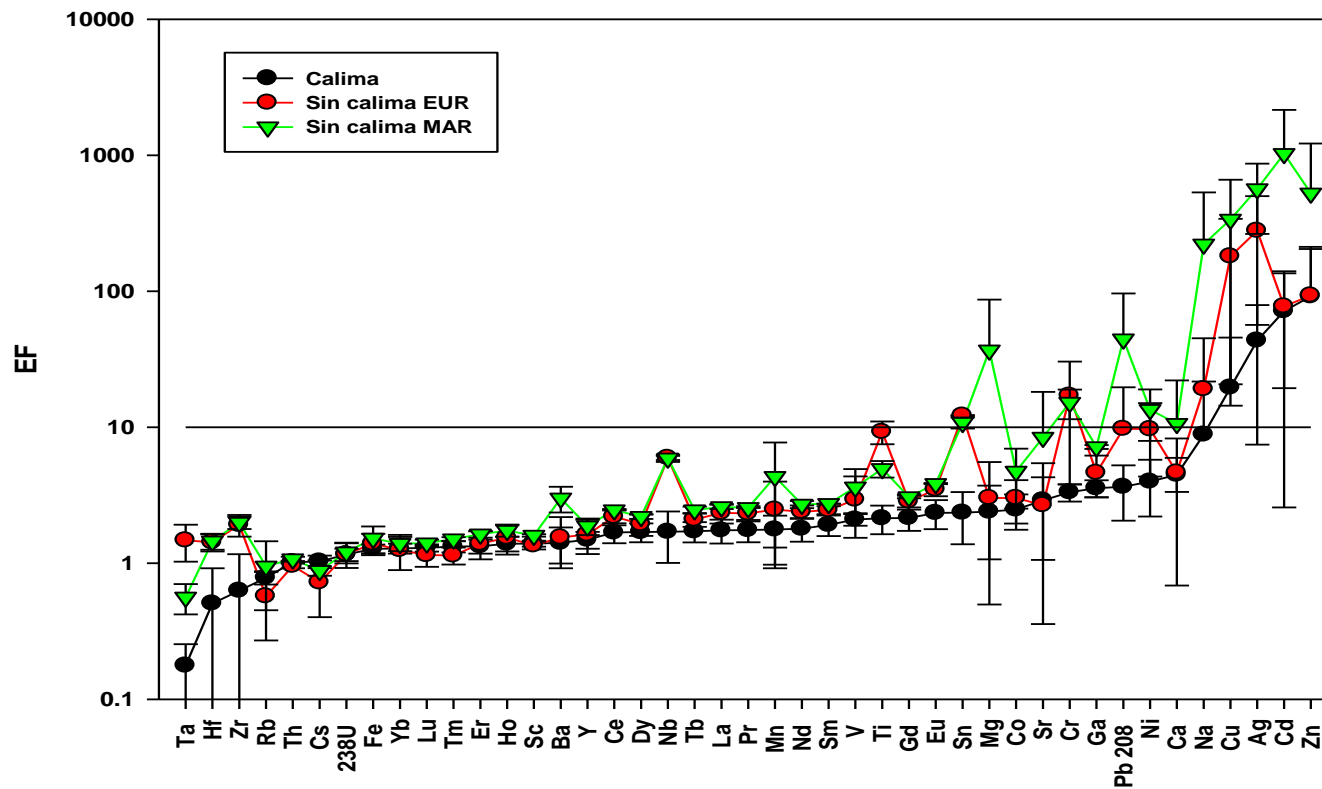


Figura 4.6 Factor de enriquecimiento (EF) para todos los elementos medidos por ICP-MM en 15 muestras recogidas en Pico de la Gorra. Existen 3 grupos: todas las muestras juntas, las de eventos de calima y sin calima.

#### 4.5. Análisis multivariante para el estudio del comportamiento elemental en los aerosoles: análisis de componentes principales.

El análisis de componentes principales (ACP, en inglés: PCA) es una técnica utilizada para reducir la dimensionalidad de un conjunto de datos. Intuitivamente la técnica sirve para hallar las causas de la variabilidad de un conjunto de datos y ordenarlas por importancia. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados para este análisis con una rotación Varimax, usando el programa estadístico SPSS para los datos de Taliarte y Pico de la Gorra. Los datos utilizados son de muestras recogidas solamente durante eventos de calima. Se realizó el mismo análisis para todas las muestras (incluyendo días limpios) pero los resultados no tenían ningún sentido debido a la alta variabilidad de los datos.

**Tabla 4.8 Análisis de componentes principales para las muestras recogidas en días de eventos de polvo en las estaciones de Taliarte y Pico de la Gorra. Método de rotación: Normalización Varimax con Kaiser. \* La rotación ha convergido en 10 iteraciones.**

	<b>Crustal</b>	<b>Marina</b>	<b>Antropogénica</b>	<b>Cu</b>
<b>Mn</b>	<b>,897</b>	-,022	,281	,226
<b>Fe</b>	<b>,889</b>	-,155	,341	,124
<b>Co</b>	<b>,809</b>	-,002	,268	,453
<b>Al</b>	<b>,909</b>	-,166	,233	-,177
<b>Ca</b>	<b>,815</b>	,263	-,371	-,046
<b>Ti</b>	<b>,753</b>	-,101	,550	,124
<b>Mg</b>	,001	<b>,892</b>	,222	-,069
<b>Na</b>	-,171	<b>,865</b>	,178	,077
<b>Zn</b>	,029	<b>,758</b>	-,028	-,034
<b>Cd</b>	-,023	,496	<b>,660</b>	,044
<b>Pb</b>	,355	,048	<b>,741</b>	-,018
<b>Ni</b>	,342	,283	<b>,668</b>	,042
<b>Cu</b>	,138	-,020	,006	<b>,981</b>

Los datos muestran que existen 4 componentes que explicarían el 82,7% del total de la varianza. La primera componente, la cual explica el 42,4% de la varianza total, presenta una alta correlación (>0,75) con los elementos crustales (Al, Mn, Fe, Ti, Co y Ca) con lo cual corresponde a la 'componente Crustal'. El Cu,

Pb, Cd, Zn y Ni presentan una correlación negativa o muy pequeña con este factor.

La segunda componente ('componente marina') muestra una alta correlación con metales relacionados con sales marinas (Mg y Na). También el Zn presenta una alta correlación con este factor, lo cual puede ser debido a la reactividad del Zn con las sales marinas en la MBL.

Las componentes 3 y 4 presentan alta correlación con elementos antropogénicos. La tercera ('componente Antropogénica') muestra un origen común para el Pb, Cd y Ni (transporte y/emisiones antropogénicas). Para el caso de la cuarta ('componente Cu') solo el Cu está presente en esta componente, y esto puede ser debido a las distintas influencias que existen en las estaciones: Taliarte (estación influenciada antropogénicamente) y Pico de la Gorra (estación rural). Esto se demuestra con la disminución del EF(Cu) en la estación de PG durante eventos de calma.

#### **4.6. Trazadores de origen de los aerosoles.**

La relación Metal/Al se ha utilizado para, conjuntamente con el análisis de retrotrayectorias, para distinguir las regiones de aporte de aerosoles africanos. En la Tabla 4.9 se comparan los valores obtenidos en este trabajo con los que se han medido en otros estudios. Se presentan las relaciones Ca/Al, Ti/Al, Mg/Al y Fe/Al para los 3 sectores: NS, WCS y SH, solo para muestras puras. Ca/Al y Mg/Al fueron estimados solamente para la estación de PG, debido a la alta contribución de sales marinas en las muestras de TL. No se presentan valores para muestras de días limpios, ya que no muestran ninguna información debido a la alta variabilidad. Los valores para relaciones de metales antropogénicos se presenta en el apartado sobre el tema (epígrafe 4.8).

Pocas muestras fueron puras del SH para la estación de PG, ya que durante todo el año es difícil que se den las condiciones para que ocurra esto, casi todas las retrotrayectorias muestran que atraviesa también el sector WCS. Debido a esto, en la estación de TL no se pudo recoger ninguna muestra pura durante el período de muestreo.

**Tabla 4.9 Relaciones elementales en muestras recogidas en Gran Canaria (media (desviación estándar)) y de otros valores encontrados en la bibliografía. \*Se organizan según clasificación de regiones de aporte de aerosoles (NS: Norte del Sahara, WCS: Sahara central y SH: Sahel). El grupo clasificado como 'Aerosoles Africanos' corresponde a valores encontrados pero que no se define el origen en la publicación. \*\*Los datos de las estaciones de Taliarte y Pico de la Gorra están por separado. Taliarte no presenta valores para relaciones de Ca y Mg ya que están afectados por la componente marina de la zona.**

Región	Referencia	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ti/Al	Tipo Muestra	Sitio Muestreo	Periodo Muestreo
NS	Chiapello et al.(1997)	0,60(0,19)		0,54(0,03)		aerosoles	Cabo Verde	dic1991-dic1994
	Lafon et al.(2006)	0,16(0,004)		0,53(0,01)		aerosoles	Cabo Verde	Jan-1993
		2,37(0,06)		0,57(0,02)		aerosoles(túnel viento)	Túnez	
	Linke et al.(2006)	1.85	0.31	0.57	0.16	suelos (<20µm)	Marruecos	
	Guieu et al.(2002)			0.66		suelos (<20µm)	Marruecos	
	Moreno et al.(2006)	2.86	0.4	0.66	0.12	suelos	Marruecos	
	Coudé-Gaussen et al.(1987)	3.3		1.25		aerosoles	Fuerteventura	18-Apr-84
	<b>Este trabajo</b>	<b>1,15(0,41)</b>	<b>0,36(0,1)</b>	<b>0,64(0,12)</b>	<b>0,047(0,019)</b>	<b>aerosoles</b>	<b>Pico de la Gorra</b>	<b>2006-2009</b>
			<b>0,49(0,13)</b>	<b>0,089(0,044)</b>	<b>aerosoles</b>	<b>Taliarte</b>	<b>2002-2005</b>	
WCS	Chiapello et al.(1997)	0,36(0,07)		0,51(0,02)		aerosoles	Cabo Verde	dic1991-dic1994
	Lafon et al.(2006)	0,09(0,02)		0,45(0,01)		aerosoles	Cabo Verde	Feb-1994
	Guieu et al.(2002)			0.7		suelos (<20µm)	S Algeria	

**Tabla 4.9. Continuación.**

Región	Referencia	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ti/Al	Tipo Muestra	Sitio Muestreo	Periodo Muestreo
	Moreno et al.,(2006)	0.21	0.14	0.52	0.11	soils	S Algeria	
	<b>Este trabajo</b>	<b>0,37(0,13)</b>	<b>0,18(0,02)</b>	<b>0,60(0,07)</b>	<b>0,039(0,016)</b>	<b>aerosoles</b>	<b>Pico de la Gorra</b>	<b>2006-2009</b>
				<b>0,51(0,14)</b>	<b>0,076(0,038)</b>	<b>aerosoles</b>	<b>Taliarte</b>	<b>2002-2005</b>
<b>SH</b>	Chiapello et al.(1997)	0,20(0,05)		0,54(0,06)		aerosoles	Cabo Verde	dic1991-dic1994
	Formenti et al.(2008)	0,40(0,10)	0,14(0,03)	0,59(0,06)	0,08(0,01)	aerosoles (ground-based)	Níger	ene-feb 2006
		0,50(0,30)	0,20(0,10)	0,70(0,30)	0,10(0,04)	aerosoles(airbone)	Níger	ene-feb 2007
		0,60(0,60)	0,30(0,10)	0,70(0,08)	0,10(0,10)	aerosoles(airbone)	Senegal	Feb-2006
		0,60(0,20)	0,20(0,10)	0,68(0,04)	0,08(0,01)	aerosoles(airbone)	Senegal	Aug-2006
	Adepetu et al.(1988)		0.14	0.71	0.08	aerosoles	Niger-Harmattan	dic-feb 1981-1984
	Lafon et al.(2006)	0,12(0,02)		0,44(0,02)		aerosoles	Cabo Verde	ene-92
		0,33(0,18)		0,43(0,03)		aerosoles	Niger-Harmattan	feb1996-1998
		0,04(0,03)		0,42(0,03)		aerosoles	Niger-local erosion	feb1996-1998
		0,06(0,02)		0,55(0,03)		aerosoles(túnel viento)	Niger	
	Linke et al.(2006)	0.08	0.04	0.23	0.04	suelos (<20µm)	Niger	
	Stuut et al.(2005)			0.54	0.06	aerosoles (10-18)	Oceano Atlántico (campana oceanográfica)	feb-mar-1998
	Guieu et al.(2002)			0.79		suelos (<20µm)	Niger	

**Tabla 4.9 Continuación**

Región	Referencia	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ti/Al	Tipo Muestra	Sitio Muestreo	Periodo Muestreo
	Moreno et al.(2006)	0.13	0.1	0.64	0.08	suelos	Depresión Bodélé	
		0.16	0.07	0.53	0.11	partículas resuspendidas (filtro aire del coche)	Depresión Bodélé-Lago Chad	
		0.18	0.08	0.62	0.11	Depósitos polvo eólico	Niger-Harmattan	
		0.04	0.05	0.5	0.13	Depósitos polvo eólico	Niger-Monson	
	Viana et al.,(2002)	1.15	0.48	0.88	0.06	aerosoles	Izaña,Tenerife	jun-01
	<b>Este trabajo</b>	<b>0.43(0.19)</b>	<b>0.25(0.07)</b>	<b>0.62(0.10)</b>	<b>0.057(0.031)</b>	<b>aerosoles</b>	<b>Pico de la Gorra</b>	<b>2006-2009</b>
<b>Aerosoles</b>	Kandler et al.(2007)	0.42	0.21	0.59	0.084	aerosoles	Izaña,Tenerife	jul-ago 2005
<b>Africanos</b>	Alastuey et al.(2005)	0.4	0.17	0.52	0.052	aerosoles	Izaña,Tenerife	jul-02
		1.01	0.33	0.66	0.087	aerosoles	Sta Cruz,Tenerife	jul-02
	Tuncel & Ungor (1996)			0.66		aerosoles	Turkía	
	Borbély-Kiss & Kiss (2004)			1,02		aerosoles	Hungría	
	Bonelli et al.(1996)			0,59		aerosoles	Italia	
	Baker et al.(2006a)			0,52		aerosoles	Oceano Atlántico(campaña	oct 2001,2002 y 2003
							ña	



**Tabla 4.9 Continuación.**

Región	Referencia	Ca/Al	Mg/Al	Fe/Al	Ti/Al	Tipo Muestra	Sitio Muestreo	Periodo Muestreo
	Johansen et al.(2000)			0.59		aerosoles	oceanográfica) Oceano Atlántico (campana oceanográfica)	may y jul/ago 1995
	Kuss & Kremling (1999)			0.3		aerosoles	Oceano Atlántico (campana oceanográfica)	jun/jul 1996
	Guieu et al.(2002)			0.63(0.02)		aerosoles		
				0.69(0.07)		suelos		
	Guieu & Thomas (1996)			0.62		suelos (<50µm)		
	Herut et al.(1999)			0.68		suelos (<63µm)		

Las muestras procedentes de NS presentan una mayor relación Ca/Al en relación a las otras dos regiones, esto es consistente con las muestras recogidas en Cabo Verde (Chiapello *et al.* 1997; Patey 2010) y en Tenerife (Kandler *et al.* 2007). Esta disminución del contenido de Ca hacia el Sur se ha descrito en trabajos de composición de suelos (Schütz and Sebert 1987; Desboeufs and Cautenet 2005).

Las diferencias de Fe/Al entre las distintas regiones no eran estadísticamente significativas. La relación Fe/Al para todas las muestras de calima fue de  $0,57 \pm 0,15$  (n=266), similar a los valores dados para la media crustal (0,44; Taylor and McLennan 1995) y muestras de Tenerife (0,58; Kandler *et al.* 2007) y Cabo Verde {0,55; 0,53 y 0,55; \Patey, 2010 #769; Formenti, 2003 #207; Chiapello, 1997 #116}. En estos datos no se observa el aumento de la relación Fe/Al en las muestras del Sahel, pudiendo ser debido a que viajan una mayor distancia hasta llegar al punto de muestreo en la isla, lo que provoca una mayor homogenización del aerosol (Schütz 1989; Claquin *et al.* 1999).

Los valores de Fe/Ti encontrados son similares a los dados para suelos de la depresión del Bodelé (Moreno *et al.* 2006) y muestras de aerosoles recogidas en Tenerife (Alastuey *et al.* 2005; Kandler *et al.* 2007).

A todas las muestras se les aplicó el t-test para ver si existían diferencias significativas entre los valores obtenidos de metal/Al para las distintas regiones, ya que se tienen pocas muestras para realizar otro tipo de análisis estadístico. Para las relaciones de Fe/Ti, Ca/Ti, Fe/Al no se encontró diferencia entre las regiones ( $P > 0,05$ ), para las demás se muestran en la Tabla 4.10 El resultado muestra que es posible distinguir la región NS del resto utilizando las relaciones de Ti/Al y Ca/Al, la región WCS con la relación Mg/Al y Ti/Al y la región SH con la relación Ti/Al.

**Tabla 4.10 Valores de P para el t-test aplicado entre los grupos de las regiones elegidas.**

**\*Se asume que para  $P > 0,5$  los grupos no son distintos estadísticamente.**

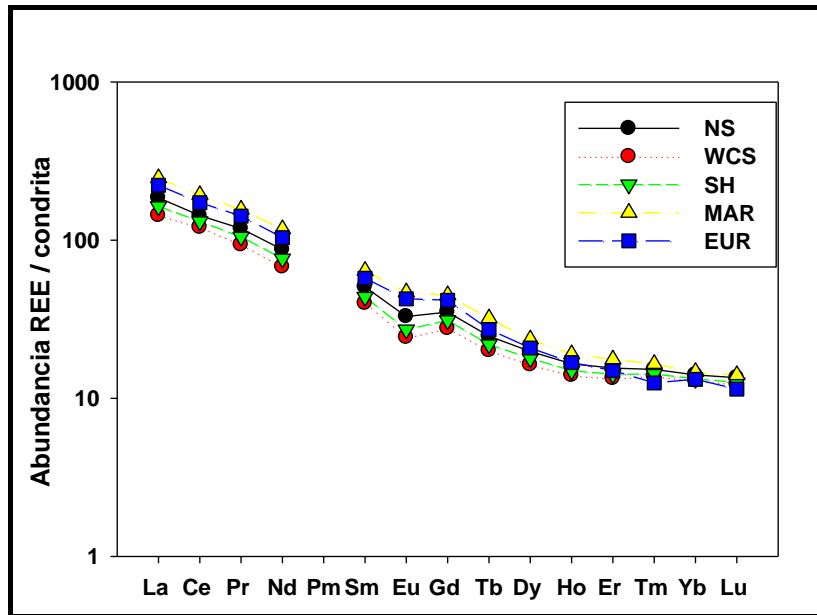
	Valor de P para el t-test		
	NS-WCS	WCS-SH	NS-SH
<b>Ca/Al</b>	<0.001	0,421	0,004
<b>Mg/Al</b>	<0,001	0,003	0,062
<b>Ti/Al</b>	<0,001	0,04	0,003

#### **4.7. Análisis de elementos REE (tierras raras).**

Los elementos REE son los elementos desde el La hasta el Lu (número atómico 57 al 71 de la tabla periódica) y pueden encontrarse en micas, cloritas, arcillas, anfíboles, esfena, zircón, apatito y en pequeñas cantidades en feldespatos (Muhs *et al.* 2007). Las concentraciones son normalizadas usando la composición de la Condrita (Taylor and McLennan 1995). El uso de REE y otros elementos trazas como indicadores de orígenes es debido a la baja movilización durante la meteorización química y la edafogénesis, ya que precipitan por hidrólisis (Muhs *et al.* 2007).

En las muestras analizadas de Pico de la Gorra se utilizan los valores calculados de REE para distinguir distintos orígenes. Para ello se normalizan los valores de concentración asumiendo que el Al es el 8% en peso del total del polvo y los valores dados de composición de la Condrita, tomado de Taylor and Gorton, (1977). La Figura 4.7 muestra los valores medios para cada región. Un comportamiento similar es observado en todos los grupos, con una mayor separación en los elementos LREE (REE ligeros) que en los HREE (REE pesados). Muhs (2007) describió a los LREE (La a Gd) como más enriquecidos en la fracción de tamaño pequeño (arcilla, <2  $\mu\text{m}$ ), mientras que lo HREE son más abundantes en los limos (2-20  $\mu\text{m}$ ), por tanto se podría asumir que el polvo proveniente de NS presenta mayor proporción de partículas <2  $\mu\text{m}$  (siendo en NS>SH>WCS), lo cual puede indicarnos un mayor fraccionamiento durante el transporte, o que el polvo proveniente de esta zona ha viajado más, siendo el polvo de la región WCS el que recorre menos distancia y por tanto sufrirá menos fraccionamiento.

Una reducción del Eu (anomalía negativa) es observada en todos los grupos relativa a los elementos vecinos (Sm y Gd), lo cual es típico en materiales sedimentarios derivados de corteza continental pos-Arcaica y es encontrado en sedimentos en todo el mundo con remarcable uniformidad (Taylor and McLennan 1995).



**Figura 4.7 Patrón REE normalizado (utilizando valores de Condrita) para las muestras de Pico de la Gorra, distribuidas en los 5 grupos según el origen (NS, WCS, SH, MAR, EUR).**

Para facilitar la comparación entre diferentes orígenes, se puede estudiar el grado de anomalía del Eu, cuantificada mediante la relación  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$ , siendo Eu el valor de concentración normalizado (condrita) y  $\text{Eu}^*$  viene dado por la fórmula  $[(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{0.5}]$ . Un valor  $<1$  indicará anomalías negativas (y viceversa). Otras dos medidas suelen hacerse para ver la diferencia en la composición de los REE elementos:  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  para medir las diferencias en la abundancia de REE ligeros (LREE) a REE pesados (HREE) y  $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N$  para medir la reducción de los elementos HREE. El representar  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  frente a  $\text{La}_N/\text{Yb}_N$  y  $\text{Gd}_N/\text{Yb}_N$  provee el potencial para distinguir entre varios tipos de suelos (Muhs *et al.* 2007). En la Figura 4.8 se muestran los gráficos para las muestras de PG.

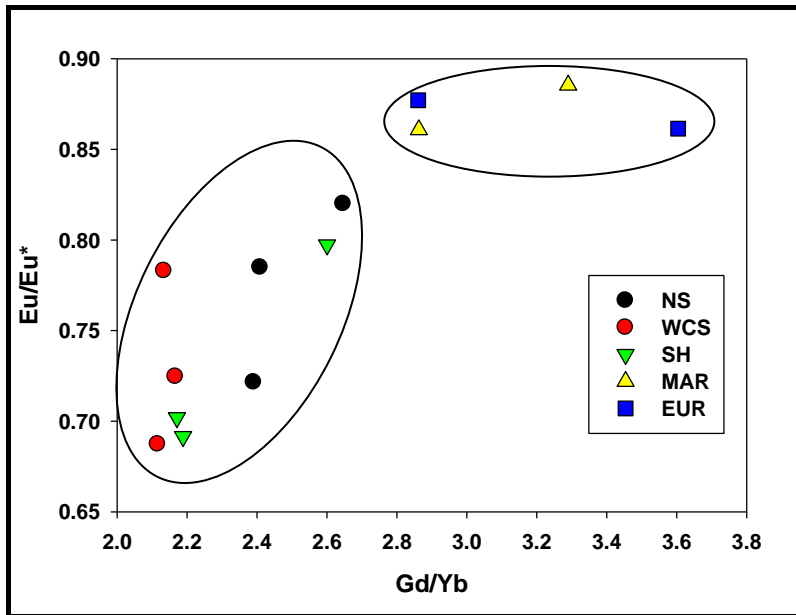
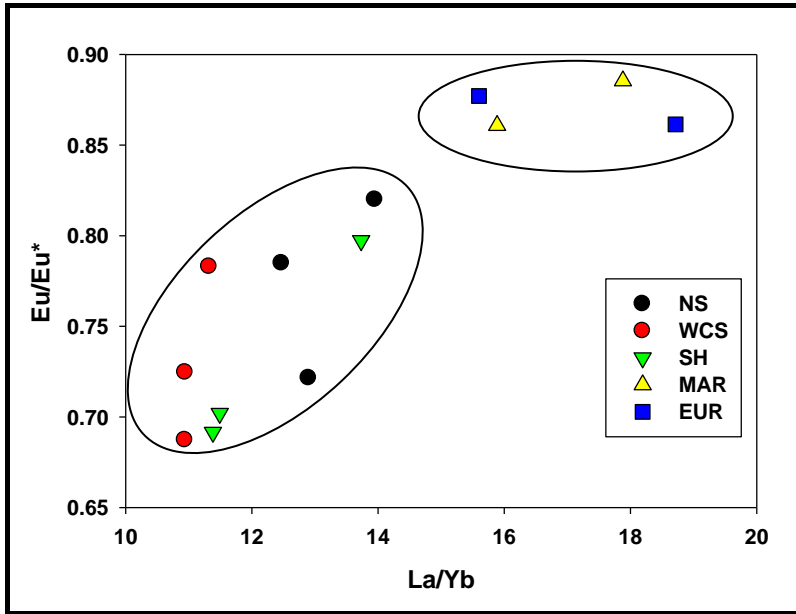


Figura 4.8 Gráficos de  $Eu/Eu^*$  frente a  $La/Yb$  y  $Gd/Yb$  para las 15 muestras recogidas en la estación PG. \*Todos los valores han sido normalizados utilizando como referencia la Condrita.

Muhs (2007) describe, para muestras de aerosoles africanos, valores de  $\text{Eu}/\text{Eu}^* \sim 0,55 - 0,80$ ;  $\text{LaN}/\text{YbN} \sim 5 - 12,5$ ; y  $\text{GdN}/\text{YbN} \sim 1 - 2,5$ . Los valores de las muestras de PG de aerosoles africanos se encuentran aproximadamente en este rango y son similares a los obtenidos en Cabo Verde (Patey 2010), aunque no así para las muestras de días limpios. Estos dos análisis por tanto muestran dos grupos con comportamientos distintos: el grupo de muestras de calima y de días limpios.

#### **4.8. Contribución antropogénica.**

A pesar de que elementos como V, Ni, Cu, Zn, Cd y Pb están presentes en la naturaleza, están relacionados con contaminación urbana y combustión de petróleo. El V y Ni está relacionado principalmente con la combustión de fuel (Mazzei *et al.* 2008), el Pb a partir del 2002 se prohíbe en la gasolina y por tanto disminuye su aporte desde el tráfico (D'Alessandro *et al.* 2003), pero aun existe en emisiones de industrias en Europa y también en el Norte de África (Rodríguez *et al.* 2011). El Cu, en recientes artículos, se utiliza como marcador del tráfico conjuntamente con el Sb ya que, por la abrasión de los frenos y el motor, se liberan al ambiente (Hedberg *et al.* 2005; Salma and Maenhaut 2006; Dongarrà *et al.* 2007). El Cd se relaciona principalmente con industrias de producción de cerámica y acero, además de la incineración (Querol *et al.* 2007; Trapp *et al.* 2010). El Zn también se relaciona con el tráfico y resuspensión de partículas en la carretera (Salma and Maenhaut 2006), además de provenientes de industrias (Mazzei *et al.* 2008). Como se ha podido observar en los valores EF para estos metales, se tiene siempre una mayor concentración en las muestras de TL debido a la localización de la estación, además muchos de estos metales disminuyen su composición relativa cuando hay eventos de calima (como es el caso del Cu).

Para comprobar el exceso (Xs) de estos elementos que tenemos en la muestra, restamos el valor crustal a partir de la composición dada por Taylor and McLennan (1995), pero se obtuvieron las mismas tendencias que para cálculos con los valores totales.

Primeramente estudiaremos el comportamiento de estos metales medidos en las muestras de PG en el NOCS, ya que es donde tenemos los 6

metales medidos (el V no se ha medido en el resto de muestras). En la Figura 4.9 podemos ver como metales como el V y Ni poseen una alta correlación con el Al, indicando que en la estación de PG no hay aporte antropogénico importante de estos metales, y por tanto, llegan transportadas por estas masas de aire. Para el Cu, Cd y Zn no se tiene ninguna correlación, con lo cual habrá un aporte más importante local o durante el transporte que sea más aleatorio. En el caso del Pb la correlación no es muy buena. Como se ha descrito una mayor concentración de este metal en el Norte de África, se debe desglosar más en regiones para comprobar si es solo este factor el que afecta o también puede haber una contaminación local.

En la Tabla 4.11 se muestran los valores de metal/Al para los elementos antropogénicos. Se realizó un análisis t-test a las muestras pero no se vio ninguna diferenciación entre grupos, lo que puede ser debido a la alta variabilidad de los valores. A pesar de esto, en todos los metales se observa un ligero aumento de la relación en el sector NS, siendo más importante en el Pb, lo cual podría explicar que este metal no tenga una correlación muy alta con la cantidad de partículas, ya que dependiendo de la zona de África de donde provenga el polvo, puede traer más o menos cantidad de Pb. Este aumento en las relaciones de estos metales al Norte de África se debería a 2 factores por lo tanto: aumento de las zonas contaminantes al Norte y, sumado a esto, que el polvo actúa como superficie de impactación/condensación para las partículas finas antropogénicas (Koçak *et al.* 2005).

**Tabla 4.11 Relaciones metal/Al para muestras de la estación PG para las regiones africanas: NS, WCS y SH.**

	V/Al	Ni/Al	Zn/Al	Cu/Al	Pb/Al	Cd/Al
<b>NS</b>	2,6±1,2	1,7±0,7	109,4±139,5	9,7±0,4	2.1±0,5	0,17±0,1
<b>WCS</b>	1,5±0,2	0.7±0,1	11,8±16,1	3,3±2,1	0.5±0,2	0,03±0,02
<b>SH</b>	1,4±0,02	0.6±0,04	10,1±10,4	5,4±5,9	0.5±0,1	0,02±0,04

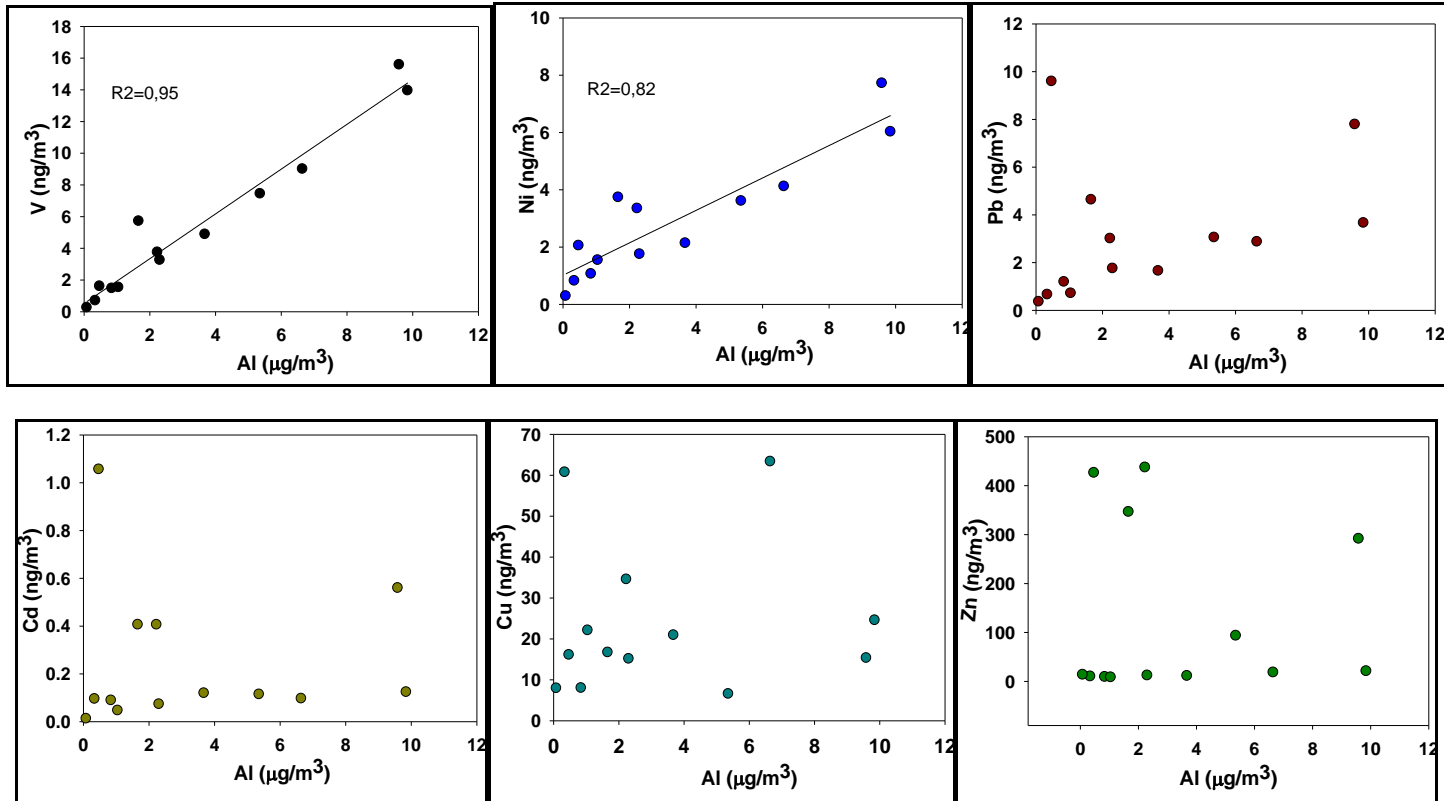


Figura 4.9 Representaciones de metales antropogénicos (V, Ni,Pb, Cd, Cu y Zn) vs Al total.



Para el total de las muestras se realizó un análisis de correlaciones de Pearson para TL y PG. Se obtuvieron los mismos resultados para el Zn y Pb con respecto al Al (ninguna correlación para el primero y una pequeña para el último). En la estación de TL estas relaciones eran siempre mucho menores que para PG, incluso para el caso del Cu y Pb en PG se presentó una correlación de 0,4 y 0,6 respectivamente, que no son altas, pero en TL no se encontró relación entre el Cu y al Al, y solo una de 0,3 para el Pb. Para el caso de Ni la correlación disminuyó, siendo menor en TL que en PG. Para las muestras de días limpios los valores son muy variables, y las relaciones con el Al pueden tomar valores muy altos (ver Anexo 4.3).

TL presenta siempre menores correlaciones con la cantidad de polvo (y por tanto con la concentración total de Al) debido a las contribuciones antropogénicas. Además del tráfico, esta estación puede estar influenciada por una industria de reciclaje de vidrio (Vidrieras Canarias S.A.) la cual está registrada en el Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes como emisora de Ni y Pb, y en algunos años también de Cu (2004 por ejemplo). Se realizó una inspección visual de los datos de Cu para todo el período y no se encontró aumento de las concentraciones normalizadas con respecto al Al para el año 2004, aunque los mayores valores se obtuvieron a finales de este año, con lo cual puede que la industria solo contribuyera al aumento de la cantidad de Cu en algunos eventos donde los vientos también favorecieran la mezcla de las masas de aire.

#### **4.9. Estimaciones de flujos de metales a la Cuenca de Canarias.**

El flujo seco ( $F_d$ ) de metales traza se estimó utilizando la ecuación dada:

$$F_d = C_i \times V_d ;$$

donde  $C_i$  es la media geométrica de los valores de concentración atmosféricos del elemento traza (i) y  $V_d$  es la velocidad de deposición seca elemental. El término  $V_d$  varía con el tamaño de la partícula.

El flujo seco de Al, Fe, Ti, Mn, Ca y Co se ha estimado suponiendo una  $V_d$  para partículas gruesas de  $2 \text{ cm s}^{-1}$  depositadas en el océano a una distancia menor de 1000Km de tierra (Duce *et al.* 1991). Para Cd, Pb, Zn y Cu se supone una  $V_d$  de  $0.1 \text{ cm s}^{-1}$  ya que estos han sido encontrados asociados con partículas submicrométricas. Estas velocidades de deposición medias parecen ser

apropiadas para predecir velocidades de deposición secas (Spokes *et al.* 2001; Koçak *et al.* 2005).

#### 4.9.1. Estimaciones para valores de medias de concentraciones elementales obtenidas en las estaciones de TL y PG.

En la Tabla 4.12 se presenta el flujo de metales estimados utilizando las medias geométricas de las concentraciones de cada elemento en las estaciones de Taliarte y Pico de la Gorra y la estimación para la Cuenca de Canarias (ton año<sup>-1</sup>).

Nuevamente se observa como la estación de TL está más influenciada por el aporte de sales marinas (el flujo de Ca es casi 3 veces mayor) y tiene más influencia antropogénica, siendo los flujos estimados para estos metales un poco mayor. Las diferencias mayores están en el Zn y Pb. Para el caso de crustales, la estación PG presenta valores mayores, pero en otros epígrafes se ha visto como en esta estación se han registrado un mayor número de días con altas PTS, principalmente en meses de verano.

**Tabla 4.12 Flujo de metales estimados para las estaciones de PG y TL, utilizando velocidades de deposición dadas por Duce et al., (1991).**

	Taliarte		Pico de la Gorra	
	Flujo (mg m <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )	Flujo (ton año <sup>-1</sup> )	Flujo (mg m <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )	Flujo (ton año <sup>-1</sup> )
<b>Ca</b>	2093,4	167468,8	749,9	59994,1
<b>Al</b>	1195,2	95617,2	1391,9	111359,9
<b>Fe</b>	662,9	53030,9	825,1	66008,6
<b>Ti</b>	69,7	5575,6	59,1	4727,9
<b>Mn</b>	13,6	1089,9	13,7	1099,9
<b>Zn</b>	5,8	466,7	1,2	94,1
<b>Co</b>	0,4	33,3	0,3	23,7
<b>Cu</b>	0,3	21,4	0,2	18,8
<b>Pb</b>	0,2	18,4	0,06	4,9
<b>Ni</b>	0,1	9,2	0,06	4,9
<b>Cd</b>	0,007	0,6	0,005	0,4

#### 4.9.2. Estimaciones de flujos para la estación de TF.

En la estación de Tafira, solo se han medido 7 muestras de deposición seca de los años 2002, 2003 y 2004, por tal motivo se estudian a parte de las estaciones de PG y TL. En la Tabla 4.13 muestra los datos obtenidos para este grupo de muestras. Se calculan los porcentajes empíricos del peso de los elementos y luego se estima un flujo utilizando el valor de flujo de partículas calculado para TF (Flujo= 46,71 mg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, capítulo 3 epígrafe 3.7). Los valores obtenidos se comparan con otros flujos estimados empíricamente en trabajos para el Mediterráneo (Guieu *et al.* 1997; Ridame *et al.* 1999; Guieu *et al.* 2010).

**Tabla 4.13 Valores de porcentajes de peso y flujo de metales estimados para la estación de TF, utilizando velocidades de deposición dadas por Duce et al., (1991). Comparación con otros valores empíricos dados en la bibliografía para el Mediterráneo.\* Calculo realizado para 7 muestras de filtros de deposición.**

	%Peso	Flujo (mg m <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )	Flujo (mg m <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )		
			Guieu (2010)	Ridame (1999)	Guieu (1997)
<b>Al</b>	7,4	1141,7	298-1655	171-270	130-850
<b>Ca</b>	3,6	549,2			
<b>Fe</b>	3,2	493,7	228-1164	118-156	700-800
<b>Zn</b>	0,092	14,2	4,4-24,6	4,2-6,1	0,5-65
<b>Cu</b>	0,0178	2,7		0,7-1,4	1,4-1,9
<b>Mn</b>	0,013	2,0		6,3-6,5	3,0-10
<b>Pb</b>	0,0045	0,7	0,87-2,47	0,7-1,1	1,3-2,3
<b>Co</b>	0,0012	0,2			0,03-0,27
<b>Cd</b>	0,000015	0,0020	0,021-0,062	0,04-0,07	0,1-0,4

Los flujos calculados con los filtros de deposición están de acuerdo con los valores obtenidos para las estaciones de PG y TL. Datos de medidas empíricas de flujo son difíciles de encontrar en la bibliografía, para la región de Canarias no hay datos, por lo cual se compara con datos obtenidos para el Mediterráneo. Nuestros valores se encuentran dentro del rango dado por otros autores, aunque para metales antropogénicos se obtienen valores más bajos en nuestra estación. Este es el caso del Cd, que es 10 veces más pequeño que el estimado por otros autores, pero esto indica que la región Canaria está muy poco contaminada, ya

que el Mediterráneo por estar rodeado de Europa y el Norte de África, se ha descrito como un área muy influenciada por las masas de aire cargadas de estos elementos antropogénicos provenientes de estas zonas.

Si representamos los porcentajes en peso para cada metal obtenidos para cada filtro y el flujo de partículas para ese período (Figura 4.10), se puede observar como los mayores porcentajes de metales antropogénicos se obtienen cuando el flujo de partículas es menor, lo cual corresponde a períodos donde no se registraron eventos de calima fuertes o no hubo ninguno. Los elementos crustales presentan porcentajes más igualitarios, mientras que en elementos que su porcentaje pueda estar influenciado por sales marinas, toman valores más aleatorios, teniendo mayores porcentajes en peso tanto con flujos grandes como pequeños.

Para hacer una estimación de las velocidades de deposición ( $V_d$ ), necesitaríamos las concentraciones medias para cada elemento durante el período muestreado. Debido a que no se poseen estos valores, hacemos una primera estimación utilizando los valores de las medias geométricas de las concentraciones de metales medidos en todos los filtros ( $n=286$ ), incluyendo ambas estaciones, con lo cual obtendremos un valor que se ajusta mucho más a la realidad de la isla (para el caso del Ca se utiliza el valor de la media geométrica de ambas estaciones con los valores de TL con corrección de sales). Utilizando este criterio se obtienen los valores mostrados en la Tabla 4.14.

Teniendo en cuenta que, como se ha dicho, los valores de  $V_d$  son estimaciones, comparamos los valores obtenidos con los asumidos para los cálculos anteriormente (Duce *et al.* 1991). Para el caso de los elementos que se encuentran asociados a la fracción gruesa (Al, Fe, Ca), la  $V_d$  asumida ( $2\text{cm s}^{-1}$ ) es adecuada, aunque para el caso del Co es el doble y Mn es mucho mayor, con lo cual para el caso del Mn se podría estar sobreestimando el flujo.

Para todos los metales antropogénicos o asociados con partículas submicrométricas (excepto Co) los valores son mucho mayores que la  $V_d$  utilizada ( $0,1\text{cm s}^{-1}$ ), lo cual puede ser debido a que estos elementos están adsorbidos en la calima, ya que como se ha visto, estos materiales no tienen una fuente principal en la Región Canaria, con lo cual han viajado asociados a la calima (habiendo reaccionado en la fuente). El caso más evidente es el Cu.

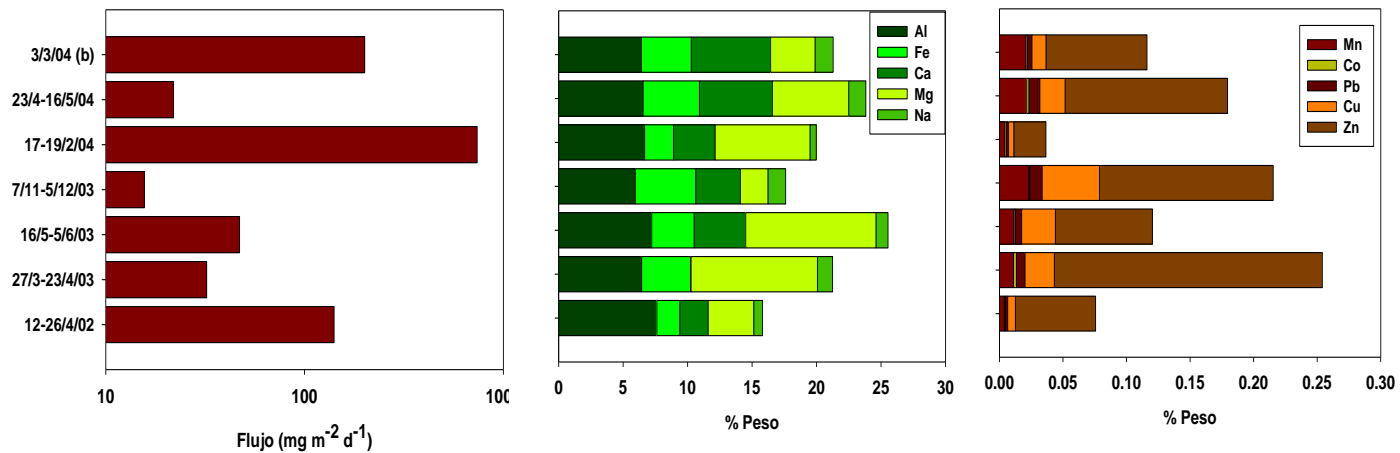


Figura 4.10 Composición en porcentaje en peso calculada para las 9 muestras de deposición seca en TF. \*Las muestras del día 3/3/04 es recogidas en bandejas durante un evento. \*\*Las fechas aparecen en el formato día/mes/año.

**Tabla 4.14 Estimaciones de velocidades de deposición (Vd) para los elementos. Estimadas a partir del análisis de la composición elemental de los filtros de deposición.**

**\*Cp: se toma el valor de la media geométrica de la concentración para todas las muestras medidas (estaciones PG y TL), el valor de Ca se toma el de PG y de TL, este último con corrección de sales.**

	<b>Flujo (<math>\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}</math>)</b>	<b>Cp (ng m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Vd (cm s<sup>-1</sup>)</b>
<b>Al</b>	3127.87	2027.40	<b>1.79</b>
<b>Ca</b>	1504.76	1330.40	<b>1.31</b>
<b>Fe</b>	1352.59	1157.00	<b>1.35</b>
<b>Zn</b>	38.89	89.70	<b>0.50</b>
<b>Mn</b>	5.49	21.70	<b>0.29</b>
<b>Cu</b>	7.52	8.60	<b>1.01</b>
<b>Pb</b>	1.90	4.00	<b>0.55</b>
<b>Co</b>	0.51	0.57	<b>1.03</b>
<b>Cd</b>	0.01	0.19	<b>0.04</b>

## **5. FLUXES OF SOLUBLE METALS AND NUTRIENTS**

---

## 5. Fluxes of soluble metals and nutrients.

In this chapter it presented the results of solubility experiments made with samples mainly collected at PG and TL stations and promptly in TF station during non-saharan and saharan days. Extraction with ammonium acetate was chosen because it has been described as a more selective method to distinct classes of emission sources (Canepari *et al.* 2010) and avoid the effect of pH changes with the dissolution of some species (like carbonates or sulphates), also pH=4.7 it has been described as the median pH of atmospheric waters (Li and Aneja 1992). Additionally, samples were measured to compare solubility in MilliQ water. The possible variables that can affect the solubility of metals were studied.

The fluxes of metals and nutrients to the region from the total flux were estimated. Redfield ratios were compared with our flux ratios to determinate the possible influence of this soluble metal and nutrient inputs in the marine biogeochemistry.

### 5.1. Background and current state of the subject.

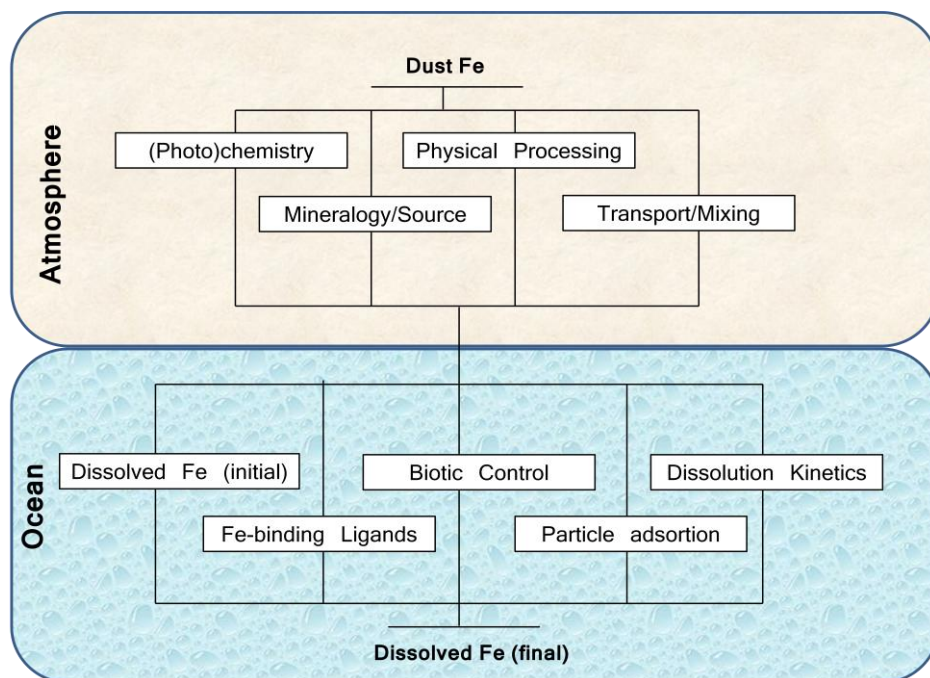
Atmospheric deposition of particles is an important input of nutrients to ocean water (Baker *et al.* 2006a) and, particularly, to high-nitrate low chlorophyll (HNLC) areas (Jickells *et al.* 2005). These inputs are estimated that provide 450 Tg/year of dust to the oceans, and around 43% to the Atlantic Ocean (Jickells *et al.* 2005). Anthropogenic and natural atmospheric inputs clearly impact marine cycles, for example it has been described in the Mediterranean Sea how anthropogenic aerosol inputs play an important role in it (Elbaz-Poulichet *et al.* 2001), also nutrients like nitrogen and phosphorus (limiting nutrients in this area) (Krom *et al.* 2010) and micronutrients like Fe (Bonnet and Guieu 2006). Also, transition elements like Mn, Co, Zn and Ni are essential nutrients to marine biota (Butler 1998; Whitfield 2001). Fe is recognized to be a limited factor for primary productivity (Coale *et al.* 1996; Boyd *et al.* 2000; 2007) and a control for nitrogen fixation (Sanudo-Wilhelmy *et al.* 2001; Moore *et al.* 2009).



There is not any study in the Canary Basin, only data from cruises which crossing large areas of the Atlantic Ocean have contributed to described deposition of soluble Al, Mn, Fe and P (Baker *et al.* 2006a) and nitrogen (Baker *et al.* 2006b; Baker *et al.* 2010). Therefore, it has been described that Sahara desert is the principal source of soluble aerosol Fe and Si and also a significant source of aerosol P for the Atlantic Ocean. Biomass burning and another source, possibly primary particles derived from vegetation, also contribute to the aerosol P loading. Industrial (NO<sub>x</sub>) and agricultural (ammonium) sources contribute to high nitrogen concentrations in the Northern Hemisphere, while biomass burning appears to be a significant seasonal source of N to the Southern Hemisphere.

In order to estimate the possible biogeochemical impact of this dust input, the solubility of different species has been studied applying various leaching protocols. Differences in aerosol solubility estimates may be the product of particular aerosol characteristics such as aerosol source, transport history, and atmospheric processing (Buck and Paytan 2009). Also methodological factors, such as, collection method, storage conditions, and extraction technique can be affecting. But despite this, a clear increase in solubility can be detected in aerosols with an anthropogenic origin or influence (Johansen *et al.* 2000; Bonnet and Guieu 2004; Chen and Siefert 2004; Alastuey *et al.* 2005b; Buck *et al.* 2006; Baker *et al.* 2006a; Canepari *et al.* 2010; Measures *et al.* 2010). It's well known that the overall solubility of Fe is controlled by a number of complex interactions both in atmosphere and ocean (Baker and Croot 2010), which can be summarized in (Figure 5.1).

One of the most important difficulties in comparing soluble data obtained is different methodologies and type of aerosols used. Fe is one of the most studied elements and a wide range of solubility has been reported. A list of some experiments to estimate Fe solubility is shown in the Table 5.1. However, a few data are reported for other biogeochemistry important elements. For Al solubility the values given in the literature is between 0.087-26.5% (Spokes *et al.* 1994; Hsu *et al.* 2010; Measures *et al.* 2010; Patey 2010). For Cu were between 27.5-98.3%, for Ti 2.8-14%, for Mn 37-61% and for Co 24-48%. In all cases the values were increased with the increase of anthropogenic components.



**Figure 5.1 Conceptual model of aerosol iron solubility (Modified from Baker and Croot, 2010)**

Moreover, extrapolations of vertical flux of atmospheric materials to the ocean surfaces have been mainly limited to land based sampling, due the difficulties in the collection of long time series of measurements of aerosol concentrations and deposition fluxes at sea (Duce *et al.* 1991; Prospero *et al.* 1996). Annual mean deposition of trace metals to the ocean is estimated assuming that trace metals constitute a fraction of dust mass equal to their estimated abundance in the upper continental crust (Duce *et al.* 1991). These extrapolation are used in atmospheric models to predict the dust deposition in the ocean (eg. Ginoux *et al.* 2001; Zender *et al.* 2003).

Comparisons between these models and the in situ measures have shown that there are discrepancies in the predicted fluxes (eg. Zender *et al.* 2003). An improvement in the prediction of deposition fluxes has been achieved with the use of marine geochemical data of ocean surface dissolved Al to constrain atmospheric aerosol deposition fields (Han *et al.* 2008). Measures and Brown (1996) and Gehlen *et al.* (2003) used the chemical imprint of dissolved Al from the

dust in surface ocean water to allow direct estimation of dust deposition to the ocean in regions remote from the land masses. Even though the models generally agree well with the observations, there are still large discrepancies that could be explained by the variable Al solubility ranges (0.087-26.5%) (Spokes *et al.* 1994; Hsu *et al.* 2010; Measures *et al.* 2010; Patey 2010). Hence the importance of measuring correctly the Al solubility in each region and improve the resolution of long-term in situ sampling.

**Table 5.1 Recent estimations of iron solubility in dust.**

Reference	Origen	Methodology	%Fe soluble
Patey (2010)	aerosols collected at Cape Verde	100ml MilliQ through a filter	4.2
Mendez et al. (2010)	Hoggar loess	SW	5
Buck et al. (2010a)	aerosol collected in the Atlantic ocean	100ml MilliQ through a filter	Coarse 10.7±4.0 Fine 6.9±3.4
Buck et al. (2010b)	aerosol collected in the Atlantic ocean	100ml MilliQ/SW through a filter	9±5 (SW) 15±8(MQ)
Aguilar-Islas et al. (2010)	urban aerosols (Alaska& California) & Pacific Ocean	UV oxidized SW with 2nM desferal. T=60 and 90min.	1.3-1.4 (Urban) 6-13 (ocean)
Cwiertny et al. (2008)	Chinese & Saharan Saudi Arabic Loess	acidified water (HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HCOOH) pH 1-3 +1M NaCl t=1-2h	4.4-15.7
Wu et al. (2007)	aerosol collected in the Atlantic & Pacific ocean	SW	1.5-6 (N Atlántico) 2.2-9.5(N Pacífico)
Sedwick et al. (2007)	Aerosols collected Sargasso sea & Atlantic ocean	250ml MQ/SW	0.85-2.58 (marine) 3.93-19(urban) 0.44-2.45(sahararian)
Baker et al., (2006a)	aerosol collected in the Atlantic ocean	ammonium acetate buffer pH=4.7 t=1-2h	2.0-30
Baker et al., (2006b)	aerosol collected in the Atlantic ocean	ammonium acetate buffer pH=4.7 t=1-2h	remote Atlantic 4-19 Sahara 1.4-4.1
Chen et al. (2006)	Aerosoles recogidos en el Golfo de Aqaba (Israel)	MilliQ (MQ) and SW t=30min	0.5-19(MQ) 0.003-2(SW)
Kocak et al. (2007)	eastern Mediterranean	1M acetate pH=7 t=15min 25% acetic acid y 1M hydroxylamine chlorhydrate	anthropogenic 0.8 Sahara 0.3 anthropogenic 8.9 Sahara 3.5
Buck et al. (2006)	north Pacific ocean ( Asian dust events)	100ml MilliQ/SW through a filter	6±5 (SW) 9±8 (MQ)

**Table 5.1 Continuation.**

Reference	Origen	Methodology	%Fe soluble
Desboeufs et al. (2005)	Cape Verde & Arizona loess	acidified MilliQ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) pH=4.7, t=2min-2h	0.04-3
Mackie et al. (2005)	aerosol collected in Australia	acidified water (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) pH 1.9-5 t=20-24h	0.15-23
Hand et al. (2004)	aerosol collected in the Atlantic & Pacific ocean	formate solution 0.5mM - acetate buffer pH=4.5	%Fe(II) fine mode = 4 ± 9 (0-45) coarse mode = 2 ± 10 (0-87)
Chen and Siefert (2004)	aerosol collected in the Atlantic ocean	ammonium acetate buffer pH=4.5 t=180min	marine: Fine 17.5, coarse 50 Sahara: Fine 5.5, coarse 0.5
Bonnet and Guieu (2004)	saharian loess (SH) urban aerosol standars(AU)	SW t=1-7 días	0.001-1.6%(SH) 0.2-2.2(AU)
Visser et al. (2003)	Mauritanian & Namibian loess	SW t=24h	0.06-1.1
Johansen and Hoffman,(2003)	aerosol collected in the Arabic sea	formate solution pH=4.2 t=30min	%Fe(II) soluble 0.7-2.9
Giueu et al. (2002)	Hoggar loess	MilliQ, t=10min a 12-24h	0.05-0.24
Johansen et al. (2000)	aerosol collected in the Atlantic ocean	formate solution buffer pH=4.2 t=180min	%Fe(II) soluble 0.46±0.36
Desboeufs et al. (1999)	Cape Verde loess	acidified MilliQ (HCl) pH 2.8- 5.3 t=2h	0.4-0.08
Siefert et al. (1999)	aerosol collected in the Arabic sea	formate solution pH=4.2 t=30min	%Fe(II) soluble <4
Zhu et al. (1997)	aerosol collected in the Atlantic ocean	Solution: 1M NaCl acidified with HCl pH=1 t=5min	3.0-13
Guieu and Thomas (1996)	Hoggar Loess	MilliQ t=15min	0.001-0.02
Spokes et al. (1994)	saharan aerosol collected in the Atlantic ocean	acidified MilliQ (HNO <sub>3</sub> ) pH= 5 t=24h	0.3-5.5
Zhuang et al. (1990), (1992a)	Chinese loess	acidified water (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) pH 2- 5.6 t=3h	0.2-1.7

## 5.2. Solubility of metals.

In this section the results of solubility experiments are shown (in chapter 2, section 2.2 is explained the methodology used). Different leaching protocols were used: the ammonium acetate buffer described in Sarthou *et al.* (2003) and the instantaneous solubility in MilliQ (Buck *et al.* 2006).

### 5.2.1. Ammonium acetate leached soluble.

One of the objectives of this section is to establish the metal solubility in samples with different composition (or origin) in the Canary Region. For this reason, 71 samples were selected which are representative of the aerosols in the area. Isentropic backtrajectories (Hysplit Model) were used to assign an origin to the sampled days (see chapter 2, section 2.4). Only 4 samples were collected with a SH origin due to the difficult in have 'pure' dust events from this area in the region, normally they come through WCS (see section 3.6).

The percentages of soluble elements are shown in Table 5.2, it's included the values for each origin, for dust group and for the whole data set. The solubility of crustal metals in African dust presented the lowest average of all the aerosol origins. Those values are in a good agreement with a number of other estimates (Spokes *et al.* 1994; Johansen *et al.* 2000; Bonnet and Guieu 2004; Baker *et al.* 2006a). The possible causes that might produce these values are discussed in section 5.4.

In all the samples, soluble Al and Fe showed a good correlation (Figure 5.2) which suggests the domination of dust origin for aerosol Fe (Chen and Siefert 2004; Hsu *et al.* 2010). The mean Fe/Al ratio in the soluble fraction was 0.29 (n=69,  $R^2=0.68$ ). This value is quite lower than the total fraction (0.57, see section 4.6) and might be the result of the mineral composition (Journet *et al.* 2008) and also the chemical weathering and Fe oxides aging processes in the dust source regions (Shi *et al.* 2011).

Table 5.2 Percentage solubility estimates for Al, Co, Fe, Mn, Ti and Cu for all the samples, the group of dusty samples and grouped by source.\* Data with a solubility around 100%. Average (std dv).

	%Al sol	%Co sol	%Fe sol	%Mn sol	%Ti sol	%Cu sol
All (n=71)	3.3(3.5)	43.2(25.4)	4.8(6.3)	49.4(24.4)	1.2(2.1)	61.8(58.8)
Dusty (n=54)	2.2(1.1)	41.9(22.5)	1.8(0.8)	44.2(19.5)	0.8(0.6)	58.8(19.2)
MAR (n=10)	4.7(3.5)	100*	10.2(8.0)	52.2(28.0)	2.6(3.7)	67.4(29.9)
EUR (n=7)	8.8(7.3)	100*	16.2(5.2)	98.7(1.4)	2.9(5.0)	89.4(9.6)
NS (n=12)	2.0(0.6)	38.7(22.3)	2.4(0.7)	43.6(21.7)	0.3(0.2)	63.3(15.0)
NS+WCS (n=27)	2.7(1.5)	51.9(23.4)	1.5(0.7)	42.0(17.9)	0.9(0.7)	62.7(17.0)
WCS (n=11)	1.5(0.6)	25.3(16.0)	1.7(0.9)	42.1(15.7)	1.1(0.6)	46.9(27.4)
SH (n=4)	1.8(0.8)	52.6(10.2)	1.5(0.4)	49.8(32.4)	0.6(0.2)	30.4(2.3)

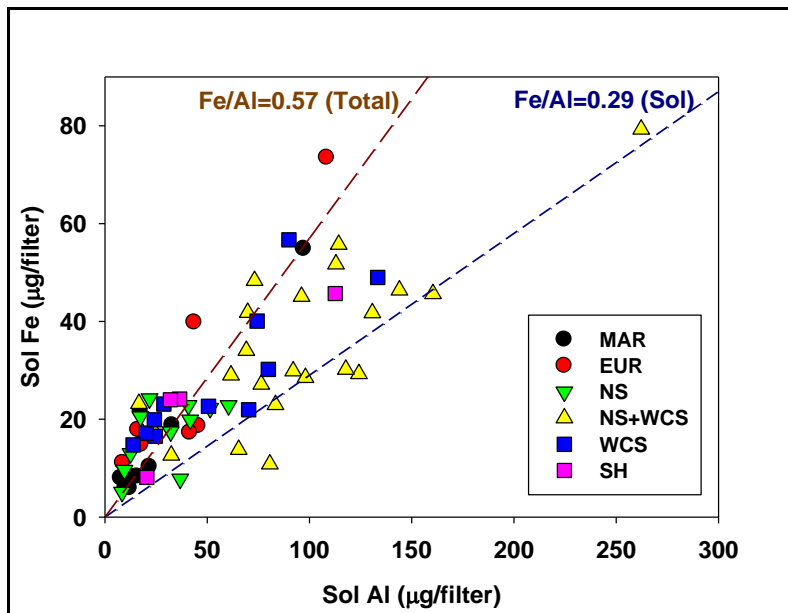


Figure 5.2 Correlation of Al and Fe in the soluble fraction. The samples were categorized depending on their origin. The lines represent the Fe/Al fractions for the total (brown line) and soluble (blue line) data.

### 5.2.2. MilliQ water solubility.

Samples collected at Pico de la Gorra station were measured at the NOCS following the method described in Buck *et al.* (2006) and with an ICP-MS determination (see chapter 2, section 2.2). Results are showed in the Table 5.3.

Values are in agreement with the intrinsic chemical properties of the elements and the materials they are associated with. Elements like Ti, Al or Fe have low solubility and are mainly associated with minerals where elements have stronger bonds. In the other hand, elements like V, Cu or Cd (associated with anthropogenic components) and Na and Ca (associated with marine salts) present the highest solubility. Percentages of Al, Fe, Co, Mn, Ti and Cu are similar to the values obtained following the acetate leaching experiments for these samples (details in section 5.4.2).

**Table 5.3 Average and standard deviation (SD) for percentages of solubility values measured in MilliQ water for 4 samples from PG station following Buck (2006) method.**

Element	Cd	Na	Ca	Sr	Mn	Cu	Sn	Ga	Ba	Sm	Mg	Pb	Co
Average	61.8	49.4	44.9	34.0	24.9	22.6	15.4	14.8	14.0	13.9	13.4	12.9	12.1
SD	26.0	16.3	6.3	6.4	4.7	4.8	8.4	4.9	4.0	7.8	3.0	5.7	4.4

Element	Er	Y	Nd	Gd	Ni	Rb	Sc	Tb	Yb	Dy	Ce	Pr	Lu
Average	11.8	10.7	10.1	9.7	9.6	9.5	9.0	8.9	8.8	8.2	8.0	7.7	7.5
SD	4.2	2.4	3.9	6.3	2.4	6.5	13.4	4.7	0.3	5.1	3.9	5.3	0.8

Element	La	U	Ho	Eu	Tm	V	Cr	Cs	Fe	Al	Nb	Th	Ti
Average	7.5	7.3	7.1	6.9	6.9	6.4	3.1	2.9	2.8	2.6	0.7	0.4	0.3
SD	3.9	3.1	3.4	2.3	1.3	1.9	1.0	0.3	1.2	1.0	0.3	0.03	0.04

### 5.3. Water soluble major ions.

Relevant soluble major ions have been measured using ionic chromatography to 57 samples (see chapter 2, section 2.2). Phosphate couldn't be measured because it was below detection limit, which has been found in nM concentration in dust. Table 5.4 list the average, maximum, minimum for the samples concentrations at PG and TL stations.



**Table 5.4 Water soluble atmospheric cation and ion concentrations at Pico de la Gorra and Taliarte stations. \*BDL =below detections limit, SD=standard deviation.**

Species ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Pico de la Gorra (34 samples)			Taliarte (23 samples)		
	Average (SD)	Min	Max	Average (SD)	Min	Max
F <sup>-</sup>	0.03 (0.02)	BDL	0.08	0.04(0.05)	BDL	0.2
Cl <sup>-</sup>	1.4 (1.3)	0.2	5.7	105.6(83.3)	7.3	305.2
Br <sup>-</sup>	BDL			0.2 (0.1)	BDL	0.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.0 (2.1)	0.7	9.1	6.7 (2.9)	2.3	14.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.8 (0.5)	0.2	2.3	5.6 (3.4)	0.9	12.9
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.6 (0.4)	0.1	1.6			
Na <sup>+</sup>	1.0 (0.9)	0.1	3.9	43.1 (33.0)	2.3	122.9
Ca <sup>2+</sup>	0.6 (0.5)	0.1	2.3	1.4 (1.3)	0.2	5.9

Nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> is estimated by subtracting sea-salt SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from the total SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, where the sea-salt component is inferred from Na<sup>+</sup> concentrations and the constant SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ Na<sup>+</sup> ocean water ratio (0.252 from (Millero and Sohn 1992)). Nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> corresponds to more than the 70% of the total SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> at PG station. At TL station, the nss- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> could not be calculated because of the high influence of marine salts and, producing erratic values of Na<sup>+</sup>. All ions increase their concentration at TL station, where the marine and anthropogenic influences are factors that make a difference between both stations.

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> values show higher values in TL (an urban station in the coast) than in PG (a rural station. Viana (2002) obtained values between 3-10  $\mu\text{g m}^{-3}$  in urban stations in Gran Canaria while Tomza *et al.* (2001) and Rodriguez *et al.* (2009) at Izaña obtained values not higher than 2  $\mu\text{g m}^{-3}$ . One explanation can be the decrease of SO<sub>2</sub> concentration with the altitude, since at sea level SO<sub>2</sub> emissions from local sources are more important (Alastuey *et al.* 2003).

Nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in PG presents high correlations with TSP ( $R^2=0.731$ ) and soluble and total Ca ( $R^2=0.868$  and  $0.764$  respectively) and no correlation with NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $R^2=0.027$ ) (see appendix 5.1 for Pearson coefficients for soluble metal and ion correlations). This indicated that sulfate is mainly associated with mineral aerosol. However with concentrations of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> this trend is not clear detected. It has been described how long-range transport could modify the speciation of sulphate and nitrate in aerosols, changing the previous relation in the source (Dall'Osto *et al.* 2010).

Also, the Ca and sulfate correlation could indicate the presence of Gypsum mineral, which is formed with the addition of SO<sub>2</sub> to dust, according to the equation: [CaCO<sub>3</sub> + SO<sub>2</sub> → CaSO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>] (Johansen *et al.* 2000; Desboeufs and Cautenet 2005). This is consistent with the increase in the average of proportion of Ca and nss- SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the samples from NS region (Table 5.5), where an increase of CaCO<sub>3</sub> has been described in the literature (Desboeufs and Cautenet 2005; Kandler *et al.* 2007).

Also pollutants like sulfates and Pb increase their concentrations in the air masses from the North of Sahara (Desboeufs and Cautenet 2005; Rodríguez *et al.* 2011). A small increase of sulfates in the samples from the North and a good correlation with total Pb (R<sup>2</sup>=0.714) seems to show that. (see Appendix 5.1).

**Table 5.5 Soluble nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ca in the samples for different African origins.**

	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /TSP	Ca sol/TSP
<b>NS</b>	0.014 ±0.009	0.010 ±0.005
<b>NS+WCS</b>	0.010 ±0.007	0.008 ±0.003
<b>WCS</b>	0.008 ±0.006	0.008 ±0.003
<b>SH</b>	0.009 ±0.006	0.008 ±0.005

#### **5.4. Factors that may affect the metal solubility.**

##### **5.4.1. Location of the stations.**

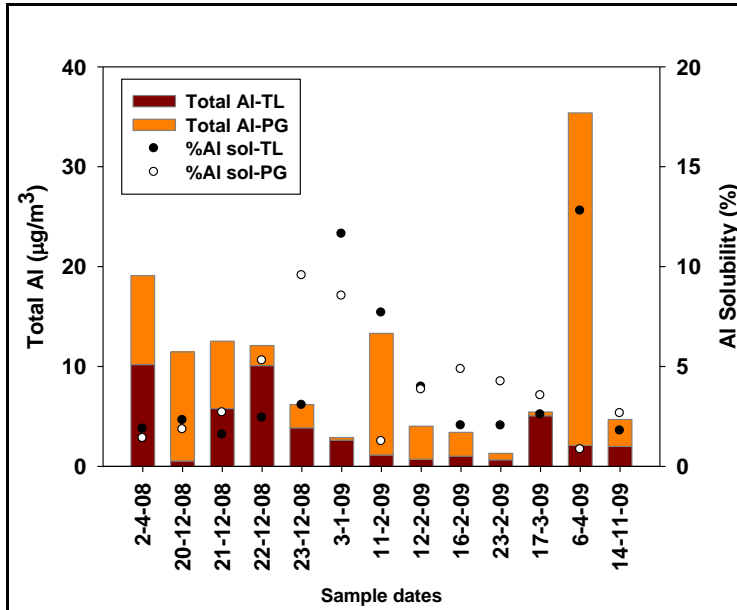
As indicated in other sections, PG station is located above the inversion layer and is a rural station while TL is in the coast and under anthropogenic influence. Trying to estimate the effect that location of the stations has in the solubility of Al, Fe, Co, Mn, Ti and Cu, samples were collected at TL and PG during the same period. In section 4.3 it has been described how samples collected the same days in both stations have different metal composition due to the variability in concentration with the altitude for each dust event.

Some values of percentage of soluble metals are presented in Table 5.6 with the total Al concentration for each day (n=13) (list of results are in Appendix 5.2). Because we do not have TSP measures in TL, Al is used like dust tracer. Total Al concentrations show that dust load were not the same at both station during the sampled period as the percentage of soluble metals. These differences are greater in Co and Cu elements.

**Table 5.6 Data for percentage of soluble Al, Fe, Mn, Co, Ti and Cu and Total Al ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) for some days sampled in TL and PG stations the same day. (Al is the tracer of TSP due to the absence of TSP data in TL).**

		Total Al	%Al sol	%Co sol	%Fe sol	%Mn sol	%Ti sol	%Cu sol
<b>20/12/08</b>	PG	10.8	1.8	69.9	0.9	37.9	1.2	63.4
	TL	5.9	2.3	11.9	1.0	3.5	1.7	50.2
<b>21/12/08</b>	PG	6.8	2.7	53.9	1.2	31.7	1.8	43.8
	TL	10.3	1.6	10.6	0.6	22.6	0.8	36.1
<b>03/01/09</b>	PG	0.3	8.5	>100	11.4	80.2	5.6	101.4
	TL	0.3	11.6	>100	22.7	>100	9.7	97.8

Figure 5.3 represents the values for Al for both stations and confirms that variations in soluble metal concentrations between stations are due to the dust load and not to the locations. First, the total Al concentration and therefore the TSP) is generally different between station each day as well as the percentage of solubility. Second, an increase in percentage of soluble Al is related with a low dust concentration.



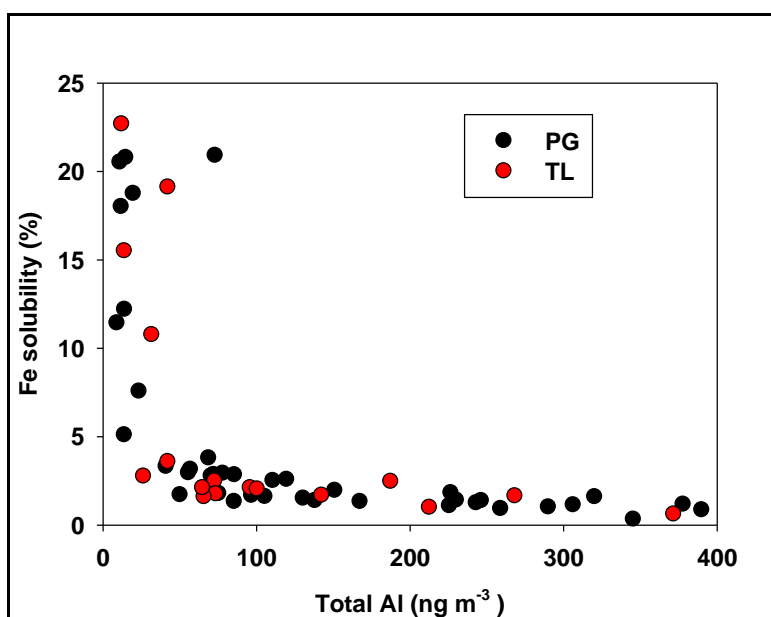
**Figure 5.3 Total and percent of soluble Al in Taliarte (TL) and Pico de la Gorra (PG) stations collected the same period.**

We grouped all data (n=71) for each station to check if trend observed in 9 samples is the same in all (Table 5.7). No significant differences were found in percentage of soluble metals either for crustals (like Fe or Al, see Figure 5.4) or anthropogenic influenced (like Cu), although, TL values present more dispersion. The increase of solubility in no-dusty group is evident in both groups.

In Figure 5.4 we can see an increase of Fe solubility with the decrease of dust load which has been described in other studies (eg. Baker *et al.* 2006a; Hsu *et al.* 2010; Patey 2010) having the same tendency in both stations. These results show that does not exist a differential variable in our stations that control the solubility process, and if it exists, the particle concentration effect is more important and make it no detectable.

**Table 5.7 Percentage of soluble metals for PG and TL stations for dusty and no dusty days.**

		%Al	%Co	%Fe	%Mn	%Ti	%Cu
TL-dust	average	2.5	33.5	2.8	45.0	1.6	54.8
	st dv	4.1	22.1	6.6	29.2	3.4	22.6
TL-no dust	average	10.0	34.2	14.2	76.8	6.3	92.2
	st dv	4.4		7.8	36.7	5.0	8.4
PG-dust	average	2.3	48.0	2.3	36.3	1.4	62.8
	st dv	1.6	24.9	1.3	17.8	1.3	11.3
PG-no dust	average	7.1	34.6	16.3	73.6	4.0	92.5
	st dv	6.4	32.3	5.1	17.0	4.5	12.6



**Figure 5.4 Percentages of soluble Fe vs. Total Al concentrations for PG and TL stations.**

However, a different behaviour for soluble major ions from TL samples was detected. Values were higher than in PG due to the contribution of sea salts and anthropogenic elements from the area.

### 5.4.2. Methodology.

Soluble Al, Fe, Mn, Co and Ti were determined using different leaching methods (see section 5.2). The results are list in Table 5.8. The values obtained with the acetate method are lower than the values in MilliQ for Al and Fe, except for sample collected the 8 of June 2008. These samples correspond to a day without dust influence. The filters were measured at different periods, and therefore, the difference in time might be affecting more filters with low concentration in particles.

**Table 5.8 Values of soluble metals ( $\mu\text{g}/\text{filter}$ ) for different leaching methods (ammonium acetate leaching (Sarthou *et al.* 2003) and MilliQ water (Buck *et al.* 2006)).\* BDL= below detection limit. \*\*For MilliQ leaching experiments, 2 volumes passed through the filter (MilliQ 1 and 2).**

	Date	Origin	Acetate	MilliQ-1	MilliQ-2
<b>Al</b>	08/06/2008	EUR	8.66	1.52	0.63
	10/08/2008	WCS	74.38	182.26	85.10
	24/08/2008	NS	16.60	27.03	13.05
	31/08/2008	SH	32.00	176.96	65.77
<b>Fe</b>	08/06/2008	EUR	11.10	4.89	2.32
	10/08/2008	WCS	40.06	103.22	49.82
	24/08/2008	NS	20.52	15.99	13.08
	31/08/2008	SH	24.00	103.97	37.37
<b>Mn</b>	08/06/2008	EUR	1.04	0.84	0.17
	10/08/2008	WCS	19.70	13.60	4.62
	24/08/2008	NS	12.60	3.63	0.71
	31/08/2008	SH	6.34	13.10	4.53
<b>Co</b>	08/06/2008	EUR	0.04	0.01	BDL*
	10/08/2008	WCS	0.17	0.17	0.11
	24/08/2008	NS	0.08	0.07	0.01
	31/08/2008	SH	0.07	0.09	0.07
<b>Ti</b>	08/06/2008	EUR	BDL*	BDL*	BDL*
	10/08/2008	WCS	0.55	1.59	0.59
	24/08/2008	NS	0.26	0.83	0.83
	31/08/2008	SH	BDL*	0.85	0.29

The samples were leached two times to determinate the efficiency of the MilliQ leaching protocol. Metals with low solubility (like Al, Fe and Ti) release between the 55-74% in the first step, while metals with high solubility (like Mn)

has values always higher than 74%, this values are in agreement with Cape Verde data (Patey 2010) but lower than the 95% given by Buck et al. (2006). Several factors should be considered in order to explain the efficiency of the leaching experiments. Firstly, the used filter. In this work we used cellulose filter to collect the samples which is in agreement with the leaching protocol selected (Baker *et al.* 2006a) while samples used in instantaneous protocol are collected in polypropylene filters (Buck *et al.* 2006; Patey 2010). This may produce that, in cellulose filters, despite the water is less time in contact with the sample, the pore size is bigger and particles can go through it. Secondly, amount of dust collected. Samples from Gran Canaria and Cape Verde are more close to the African source and the groups present similar aerosol concentrations, while the other samples were collected with a lower dust load. Third, mineral composition. Gran Canaria and Cape Verde were samples from the African continent and surrounding areas, while samples collected in Buck et al. (2006) article are collected in the Pacific Ocean. Finally, the time between collection and the leaching experiments. Buck (2006) measured the samples in the firsts 7 days after collection.

For Nitrate and Sulphate the percent in the first leaching were higher than 90% but Phosphate, Chloride and Silicate were lower (less than 70%) and similar to metals (Table 5.9).

**Table 5.9 Values of soluble ions ( $\mu\text{g}/\text{filter}$ ) for MilliQ water leaching protocol (Buck *et al.* 2006). \*2 volumes passed through the filter (1 and 2).**

	Nitrate		Silicate		Phosphate		Chloride		Sulphate	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
<b>08/06/2008</b>	43.7	2.2	0.06	0.02	0.05	0.02	127.7	56	18.1	1.9
<b>10/08/2008</b>	37.0	1.2	2.3	1.2	0.9	0.4	57.0	55	20	3.3
<b>24/08/2008</b>	15.1	0.1	0.4	0.3	0.2	0.07	32.9	18.9	8.9	0.6
<b>31/08/2008</b>	37.2	1.1	2.1	1.1	0.8	0.4	21.0	12.4	21.3	2.2

It's also studied the solubility of Fe in SW duet to the biogeochemistry interest of this elements, the percentage obtained was  $1.73 \pm 0.05\%$ . SW samples show the same percent of soluble metal between the first and second leaching (Figure 5.5) but the MilliQ values are always higher than in SW what it has been described in others studies (Patey 2010; Buck *et al.* 2010b). A decrease in the SW solubility might be explained with the presence of Fe binding ligands (Rijkenberg

*et al.* 2008; Mendez *et al.* 2010) and/or because the MilliQ water has less pH which can possibly influence the percent of dissolution in SW (Sedwick *et al.* 2007), as described in some experiment where the solubility of Fe increase with the decrease of pH (Spokes *et al.* 1994; Desboeufs *et al.* 2001; Mackie *et al.* 2005).

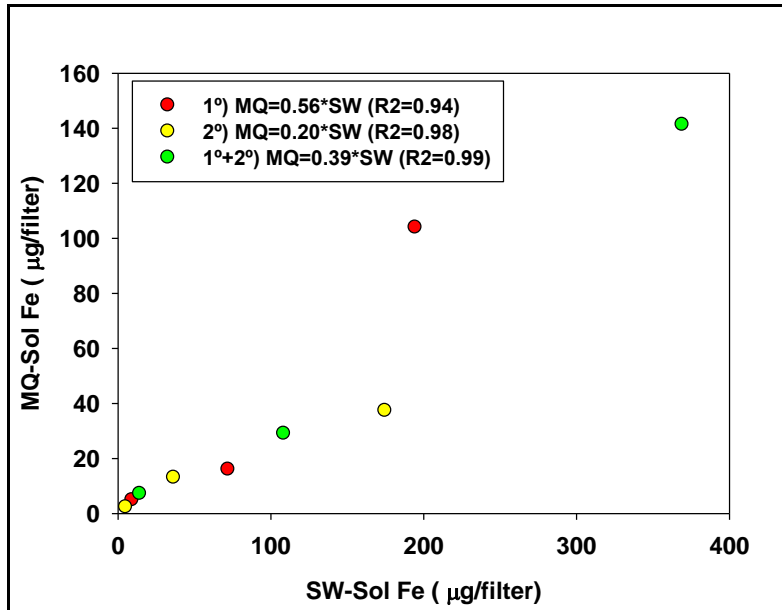


Figure 5.5 Comparison between Fe released in SW and MilliQ leaching experiments (µg/filter). \*Samples were leached 2 times: values show the first (1<sup>o</sup>), second (2<sup>o</sup>) and the total of both leaching.

#### 5.4.3. Origin of air masses.

As showed in Chapter 2 (section 2.4), aerosol samples collected were categorized based on the Hysplit trajectories (Table 5.2). Non-African aerosols showed an increase in solubility of Al, Fe, Mn, Co, Cu and Ti, and this may reflect a strong anthropogenic influence on the aerosol. It has been described the increase of Fe solubility in aerosols generated by the combustion of biomass and fossil fuels than from aluminosilicate minerals (Bonnet and Guieu 2004; Chuang *et al.* 2005; Baker and Jickells 2006; Baker *et al.* 2006a).

No significant differences were found between the African sources. Although, some increase in solubility in the Northern samples can be detected in



percentage of soluble Al, Fe, Co and Cu. The Cu increase can be explained by the increase of pollutants in the aerosols originated in this area (Rodríguez *et al.* 2011). The data obtained for Fe solubility in this work not reveal the expected trend (decrease of percentage of soluble Fe to the south), due to the increase of (hydr-)oxides of Fe in Sahel region soils (Linke *et al.* 2006) which have lower solubility than aluminosilicates (Journet *et al.* 2008). But, this isn't a factor that can be considered without a mineral analysis.

#### **5.4.4. Dust loading.**

Total Al concentration and trace element solubility show an inverse power-law relationship (Figure 5.6), possibly due to both effect: the saturation of the leaching solution for the elements of interest at high-dust loadings (Buck *et al.* 2006; Baker *et al.* 2006a) and the origin of the aerosol (Baker *et al.* 2006a; Baker and Croot 2010). The origin of the aerosol seems to be the most important factor with a visual inspection. With low concentrations of dust we have the more variable and higher values of percentage of solubility which correspond with the samples from MAR and EUR origin.

The different behaviors found in those values show that crustal metals (Al, Fe, Ti), which concentration in dusty samples are not dominated for anthropogenic inputs, present less dispersion in the solubility results from the 'dusty' samples. The same results were found for percentage of soluble Fe in Sargasso Sea (Sedwick *et al.* 2007) and India (Kumar and Sarin 2010). Mn values are more dispersed even for samples with crustal origin; one explanation can be the high solubility of this metal that can originate in a wide range of values, maybe depends more on the mineralogy. Co seems to be influenced for two factors: the anthropogenic influenced and the fact that we have really low values of Co and we are working near the detection limits. Cu has a typical anthropogenic behavior, because the percentage of soluble metals doesn't seem to be related with the dust load, and the variability in results is observed in all samples.

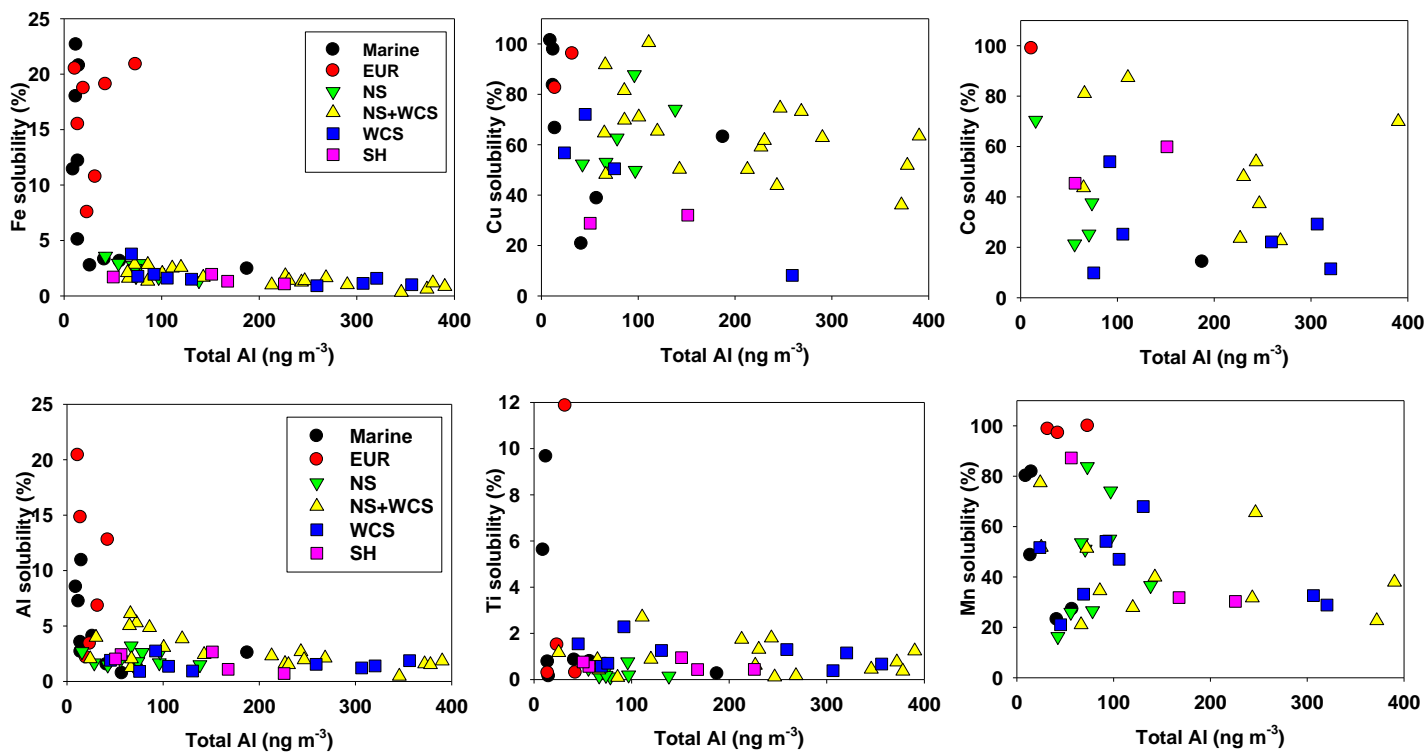


Figure 5.6 Percentages of soluble elements vs. Total Al concentrations.

#### 5.4.5. Chloride, sulphate and nitrate ‘effect’

It has been observed an increase of solubility in samples with an anthropogenic influence. Acid components (like  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) measured in this work have been proposed as factor that can enhanced solubility of iron during transport (Zhuang *et al.* 1992b; Johansen *et al.* 2000; Kumar and Sarin 2010). Because the methodology used would not be affected by the change in pH (caused in the dissolution process), it’s assumed that the effect of these ions only occurs during the period after their adsorption on dust and transport from the source. It was observed that sulphate and nitrate frequently associate within dust particle, likely existing as coating on the surface of dust mainly through heterogeneous reactions of acid gases (eg. Zhang *et al.* 2005). This mixed has been reported in samples collected in the Canary Island (eg. Alastuey *et al.* 2005a; Kandler *et al.* 2007; Rodríguez *et al.* 2011).

To study the correlation between acid components and solubility of Al and Fe, Pearson correlation test was applied for ‘dusty’ samples at PG station (Table 5.10, for all data see Appendix 5.1). To avoid the effect of dust load, percentages of soluble Al and Fe were used, and concentrations of acid component were normalized also with the TSP values. It seems that only Fe solubility can be affected by the increase of these acid components like Chloride and Sulphate. Sulphate has a correlation with TSP and this suggest that they may originate from the same source, so this acid component can be affecting the Fe solubility during transport helped with the cloud processing which has been suggested to increase the solubility of Fe in dust (eg. Shi *et al.* 2009).

**Table 5.10 Values of normalized chloride nitrate and non sea salt sulphate for the Pearson correlations test applied to PG samples (n=29).**

	% sol Al	% sol Fe
Cl/TSP	.452	.744
NO3	.441	-.007
nss-SO4/TSP	.007	.578

#### 5.4.6. Daily variability.

Daly variability of soluble Fe and Al has been explored for two dust events. Samples were collected at TF station making differences between day and night periods (from 09:00 to 17:00 day samples and from 17:00 to 06:00 night samples) to estimated if total solubility of metals can be affected. Al, Mn, Co, Fe, Ti and Cu solubility was measured during 2 dust outbreaks: 17-21 of March 2010 with TSP from 21-485  $\mu\text{g m}^{-3}$ , and 27 of April to the 2 of May 2010 with TSP from 25-105  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Soluble metal concentrations present correlation with dust load with not clear variations between day and night samples. Fe and Al soluble concentrations closely track the TSP concentration (Figure 5.7). The group of day samples presents higher average of total soluble metals and TSP concentrations (Table 5.11). It has been described how the dust peaks occurs during the day in Saharan desert areas, a consequence of the elimination of the nocturnal inversion (N'tchayi *et al.* 1997; Ozer 2001). In our station the factor that can affect could be the inversion layer aswell, which undergoes a daily cycle as a consequence of surface heating during the day and cooling at night. At night radiative cooling of the surface inhibits mixing near the ground, lowers the inversion level and enhances stability. During the day, surface heating promotes mixing near the ground, lifting the inversion and weakening it to some extent (Erasmus 1987,1997).

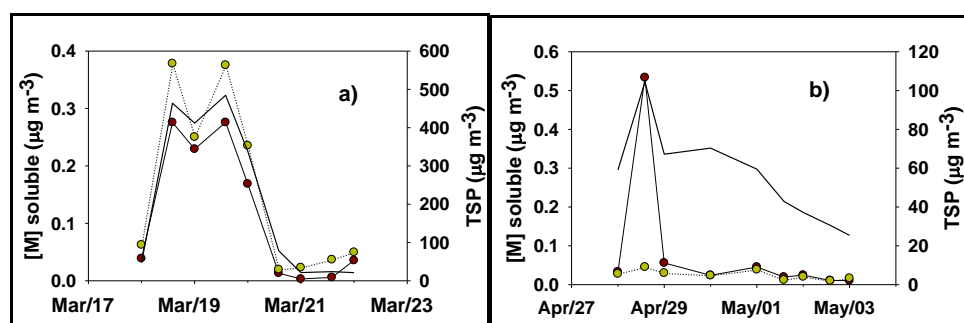


Figure 5.7 Temporal record of concentration of total dissolved Fe and Al and TSP (all in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) during two dust events at TF station (a) 17-21March, (b) 27 April-2 May. Black line=TSP concentrations, brown circles=Fe(soluble), and yellow circles=Al(soluble).

**Table 5.11** Statistic summary of aerosol concentration of soluble metal (Al and Fe) and TSP (all in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

		Al sol	Fe sol	TSP
<b>Night</b>	Average	0.06	0.07	106.50
	SD	0.08	0.09	143.40
	Min	0.00	0.01	21.21
	Max	0.23	0.25	411.77
<b>Day</b>	Average	0.17	0.13	178.81
	SD	0.20	0.17	203.58
	Min	0.01	0.02	23.81
	Max	0.53	0.38	484.56
<b>Total</b>	Average	0.10	0.09	132.61
	SD	0.14	0.12	164.38
	Min	0.003	0.01	21.21
	Max	0.53	0.38	484.56

Small variations of the percentage of soluble Al and Fe were observed between day and night samples (Figure 5.8). The percentage of soluble Al increases during the night in March event, while Fe seems to be constant. During April-May events neither of both metals have a clear trend.

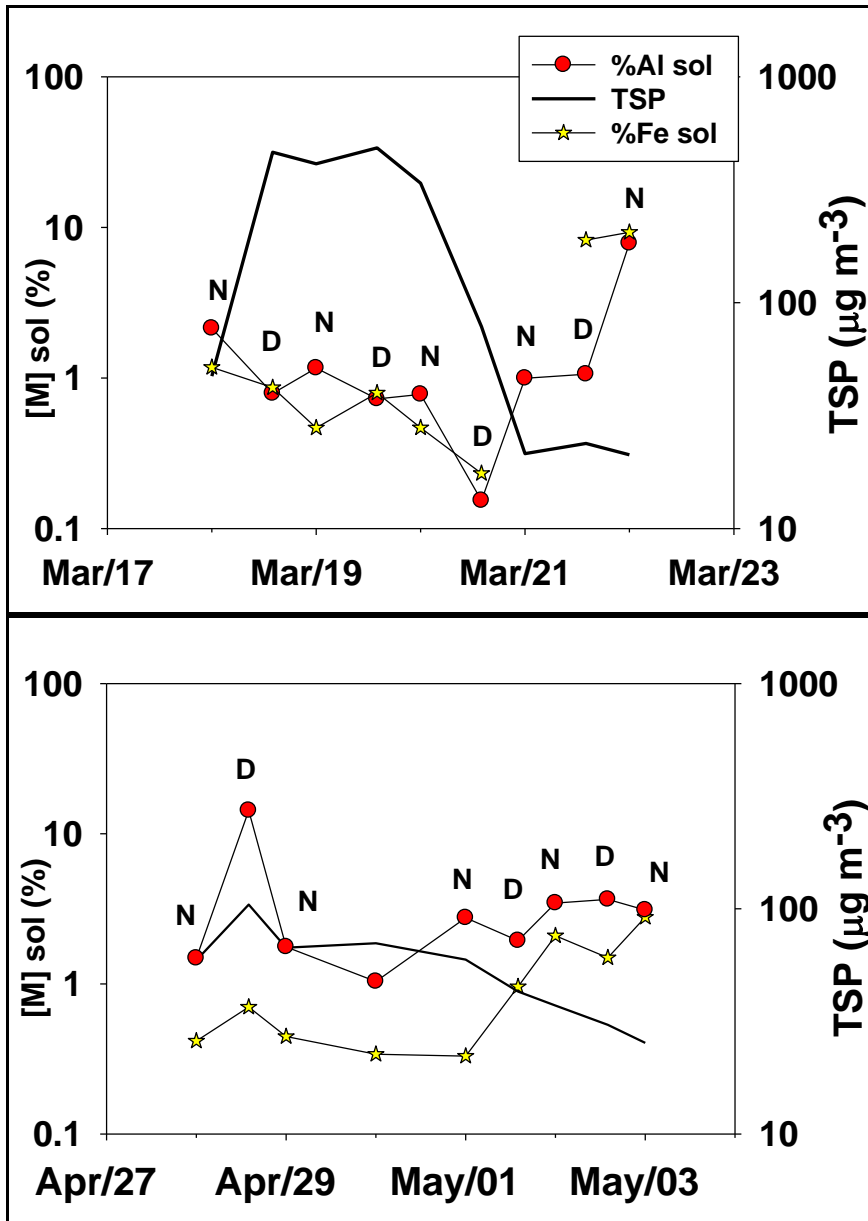


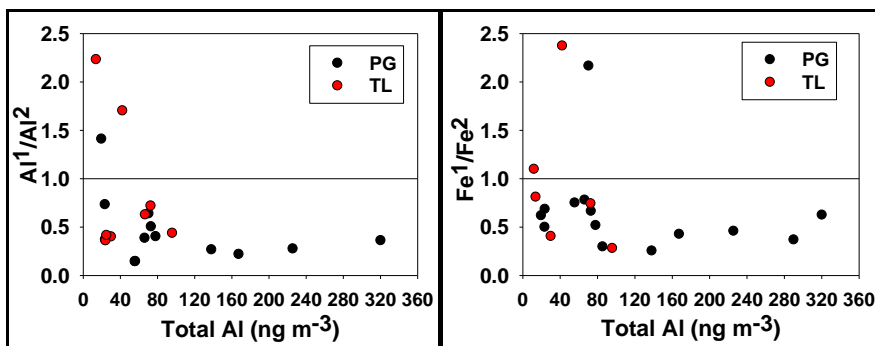
Figure 5.8 Temporal record of the TSP concentration ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and percentage of soluble Al and Fe for 2 dust events in TF station. Samples collected during the day are identified by the letter D and values from night samples by letter N.\*Each graph represents an event.

Our results of total soluble Fe and Fe/TSP concentration results are in agreement with similar measurements of aerosols collected in Barbados (Zhu *et al.* 1997). In this work the most important daily differences were found in Fe(II) solubility due to the effect of the photochemical processes described. Even though it's recognized that the increase of soluble Fe is relative small.(Zhu *et al.* 1997). More long-term experiments are needed to establish clearly the daily variability of soluble metals, including speciation studies for iron and others relevant biogeochemical elements (which was not objective in this thesis).

To check if other variables can affect these solubility results, a Pearson correlation was made and we included temperature, humidity, wind speed and atmospheric pressure. Small correlations were found between TSP and humidity (negative) and temperature (positive), but these are predictable because with a dust event the temperature increase and the humidity decrease (see Appendix 5.3).

#### 5.4.7. Effect of storage.

Buck (2006) suggested that storage samples unfrozen for several months will decrease the fraction of soluble Fe. In order to explore the storage effect, 26 samples were measured 6 months after the first leaching. An increase of soluble Al and Fe were found for more than the 90% of the samples and a high variability in the values that decrease with the increase of dust concentration, Ti and Mn were only between 30-50% of the samples respectively (Figure 5.9 shows Fe and Al values, for Ti and Mn see Appendix 5.4).



**Figure 5.9 Al and Fe fractions between the first (1) and the second (2) leaching protocol vs. Total Al (ng m<sup>-3</sup>). \*Total Al was use because in Taliarte a TSP register doesn't exist.**

These values didn't have any relation with the collection date (see Appendix 5.3), which infers that only the sequence of leaching process affects those samples. That would affect the matrix structure of particles because of the defrosting/re-freezing process, that samples are subjected, which might be breaking the material and producing smaller particles. This seems to be more important with the increase of the proportion of crustal particles. A similar effect has been described in cloud process (CP) which can transform the aerosol, making it more soluble (Desboeufs *et al.* 2001; Mackie *et al.* 2005). During CP, the formation of Fe nanoparticles and increase of Fe reactivity occur (Shi *et al.* 2009; 2010).

#### **5.4.8. Saturation of leaching solution.**

Percentage of soluble metals versus Total Al, is related with the increase of dust concentration (Figure 5.6). This has a relation with the origin of dust because anthropogenic aerosols have higher solubility than dust aerosols. But it has been discussed that saturation of the leaching solution can be affected aswell (Buck *et al.* 2006; Baker *et al.* 2006a). Eight samples taken in 2009 were studied. The range of TSP concentration in this group was from 6-80  $\mu\text{g m}^{-3}$  and there were samples with dust and no dust.

1/8 part of the filter was leached following the same methodology (see section 2.2) and 10 ml from this first leachable was taken with another 15 ml of the ammonium acetate solution and added to another 1/8 piece of the same filter to increase (theoretically) 1.4 times the final concentration. With this process we could check if the solution is saturated.

As a first approximation, Al seemed to be saturated in all the samples because the first leached values were always higher than the corrected values from the second, but the values are very close to the line (relation 1:1). But when we represent the soluble Al concentration versus total Al, any saturation tendency is detected. Co and Ti present a high variability that makes not possible to see any tendency. Fe seems to not to has any saturation in this TSP range while Mn is, apparently, saturated at concentrations higher than 1.2  $\mu\text{M}$  of this metal (Figure



5.10). These results are in a good agreement with Baker et al. (2006a) who didn't find any clear effect of particle concentration and metals solubility.

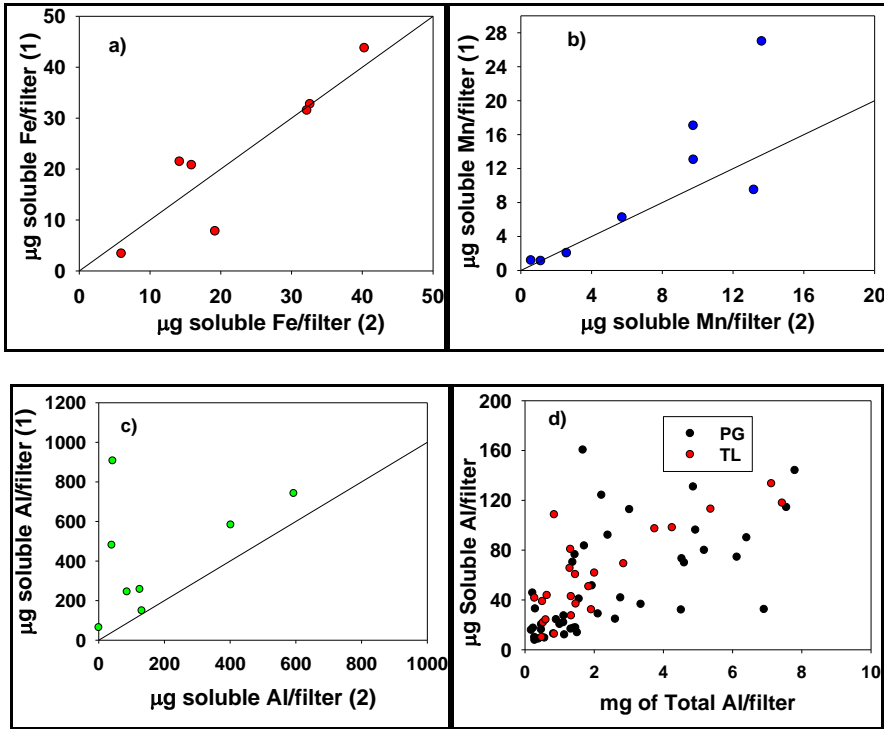


Figure 5.10 a,b & c) Soluble Fe, Mn and Al results ( $\mu\text{g}/\text{filter}$ ) for saturation experiment. (1) First leached step (2) Second leached step (values corrected, this was made dividing for 1.4 the values in the second step). The line represents the 1/1 relation. d) Soluble Al concentration ( $\mu\text{g}/\text{filter}$ ) vs. Total Al ( $\text{mg}/\text{filter}$ ) for all the samples.

### 5.5. Fluxes estimated of soluble metals and nutrients.

Estimation of soluble metal fluxes in the canary Region were made using the average of solubility values obtained in this work (sections 5.2.1) and metal fluxes calculated in section 4.9. The results are compared with results in the northwestern Mediterranean (Guieu *et al.* 1997) and in Cape Verde (Patey 2010). Our data are in the range given for the Mediterranean for Al, Fe, Co and Mn, but lower for Cu. This can be explained by the increase of pollutants in that area. Our Fe deposition flux is lower than the values given, but a recent work at Corsican site presents similar values ( $0.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) (Guieu *et al.* 2010).

To explore if the nutrient inputs are balance with the requirements of phytoplankton, we compared our elemental ratios with Redfield ratios given for some marine phytoplankton (Ho *et al.* 2003). We used results for samples measured by instantaneous dissolution experiments (section 5.4.2). Dry deposition fluxes are calculated following Duce *et al.* (1991), assuming the  $V_d$  for the coarse mode  $0.02 \text{ m s}^{-1}$  and the  $V_d$  for fine mode aerosols  $0.001 \text{ m s}^{-1}$ . The fraction of coarse modes were:  $\text{PO}_4^{2-}$  40% ,  $\text{NO}_3^-$  85% and  $\text{NH}_4^+$  30% (Spokes *et al.* 2000; Baker *et al.* 2003). Our values show that the dust samples is enriched in N and Fe and depleted in P, this has an important consequences for diazotrophy in the study region (eg. Moore *et al.* 2009). Duarte *et al.* (2006) and Baker *et al.* (2007) found the same enrichment in N and Fe in this region (Table 5.12). Also, Co and Cu seems to be depleted in the aerosols.

**Table 5.12 Dissolved flux from the aerosols. Comparison between this work (CR=Canary Region) and values reported in Guieu *et al.* (1997) for the northwestern Mediterranean (NW-M), Patey (2010) for Cape Verde(CV), Baker *et al.* (2010) for the North Atlantic area 2b (NA-2b), Duarte *et al.* (2006) for the North Transect-Coastal of the Atlantic Ocean (C-NA) and with the Redfield ratios given by (Ho *et al.* 2003).**

Fluxes of soluble metals and nutrients ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )						
	CR	NW-M	CV	NA- 2b	C-NA	RR
Fe	0.79	1.58-6.92	1.3			
Al	2.34	1.04-10.41	4.4			
Mn	0.3	0.14-0.60				
Co	0.007	0.0008-0.006				
Cu	0.01	0.04-0.05				
Ti	0.04					
N	90.3		39 ±16	11.6	465±183	
P	0.40		0.25±0.08	0.009	5.3±5.2	
N:P	225.8		200	1420-1650	83±43	16
Fe:N	0.009		0.018-0.032		0.0016	0.0005
Fe:P	2		4.6		0.17	0.0075
Co:Fe	0.009					0.025
Cu:Fe	0.014					0.051

In a recent study, it has been found lower deposition for P for the Region (Baker *et al.* 2010) than our data and data from Cape Verde. To explain

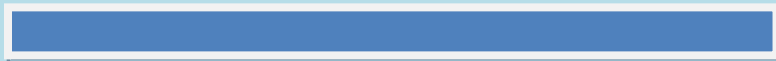
this, we should check the TSP during sampling collection. Data in the article represent the average of different cruise (spaced in time) in a large area, where the P concentration was lower than ours and Cape Verde. Also, the deposition velocity is different, Baker et al. (2010) calculates it basing in a model which incorporates wind speed and the effect of relative humidity on particle growth (Slinn and Slinn 1980).

If we consider that P is de limiting factor, we can estimate the increase of soluble P over the whole mixed layer, which correspond to an increase of 1 nM in a year. The deep of the mixed layer is considered ~150m what is in agreement with values given for the ESTOC station (European Station for Time-Series in the Ocean, Canary Islands) (Neuer *et al.* 2007) and models of biological cycles for the area (Troupin *et al.* 2010). Applying the Redfield ratio C/P=106/1, the induced new carbon production would be  $0.19 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ . Using a ratio of C/Chla=50 we can convert C to chlorophyll biomass (ratio used in other works in the area (eg. Aristegui *et al.* 2001)). Therefore, the inputs of soluble P could sustain a chlorophyll concentration of  $0.1 \text{ } \mu\text{g Chla L}^{-1} \text{ y}^{-1}$ . We have to consider that these inputs are not constant during the year, but with the estimated flux of particles we demonstrated that it does not have large variations between seasons, also, this estimation were using filter with TSP between  $10\text{-}128 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ , low values for dust events (average of  $\sim 120 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ , although the dust events can reach values more than 3 times this values).

The values of Chlorophyll *a* given for the ESTOC station presents a seasonality related with the depth of the mixed layer, with a maximum in winter (up to  $0.4 \text{ } \mu\text{g Chla L}^{-1}$ ) and minimum in summer (around  $0.05 \text{ } \mu\text{g Chla L}^{-1}$ ) (Neuer *et al.* 2007). Therefore, the inputs of soluble P should be more important during summer when the depth of the mixed layer is shallower and the supply of nutrients from deep waters is impeded by the stratification. It has been reported how a dust event observed in August 2004 enhanced the marine diazotrophic cyanobacterium (Ramos *et al.* 2005). Also, some studies from Al concentration in the ESTOC station showed that in winter an imprint of dust deposition could not be detected, while in summer an increase of this metals where found (Gelado-Caballero *et al.* 2000). This could be explained by the depth of the mixed layer, which might cause a faster remove of particles

from the water column in winter. An increase of POC export during winter has been described in the ESTOC station (Helmke *et al.* 2010) and in the Canary Current region (Alonso-González *et al.* 2010).

## **6. DISCUSIONES**



## 6. Discusión.

Debido a la importancia de los aerosoles como reguladores del clima y por su impacto en los ciclos biogeoquímicos de las especies nutrientes, el estudio de los mecanismos de generación de los mismos, los procesos que ocurren durante el transporte y la magnitud de la deposición en el océano son temas de creciente interés y enorme relevancia en diferentes áreas de las ciencias marinas y atmosféricas. A pesar de que hoy la información que es suministrada por los sensores remotos es imprescindible para el entendimiento del ciclo de los aerosoles, la obtención de medidas directas de las concentraciones y el establecimiento de la composición de los mismos continúan siendo necesarias para calibrar y disminuir las incertidumbres de las medidas de modelos y desde satélites (Mahowald *et al.* 2005).

Aunque en el Océano Atlántico existen lugares de referencia para la medida de los aerosoles desde hace varias décadas (especialmente Barbados y Miami), un menor número de estudios se han llevado a cabo en el margen Este del Atlántico. En las Islas Canarias destacan, por ejemplo los estudios realizados en estaciones de muestreo establecidas en la isla de Tenerife (Viana *et al.* 2002; Alastuey *et al.* 2005; Dorta Antequera *et al.* 2005; Alonso-Pérez *et al.* 2007) y en Gran Canaria (Torres *et al.* 2002; Neuer *et al.* 2004; Gelado-Caballero *et al.* 2005), además de otros estudios realizados puntualmente en otras islas de archipiélago como Fuerteventura (Coudé-Gausson *et al.* 1987).

A continuación se discuten los principales resultados de este trabajo que representan una contribución a la caracterización de los aerosoles en el Atlántico Noreste Subtropical, tomando como base las estaciones localizadas en la isla de Gran Canaria y cuyo seguimiento se ha realizado para el período 2002-2010. Fundamentalmente, la discusión se centrará en las propiedades de los aerosoles minerales, los cuales han sido el principal objetivo de este estudio ya que constituyen una componente fundamental del aerosol en la región por su proximidad a las regiones fuentes del continente africano, siendo más del 75% de partículas muestreadas.

### Variabilidad temporal de concentraciones de aerosoles.

Como se ha visto en el capítulo 3, una gran parte del seguimiento de las concentraciones de partículas atmosféricas se ha realizado muestreando simultáneamente en dos estaciones de la isla de Gran Canaria, localizadas a distinta altitud y bajo influencias ambientales diferentes: la estación de Tafira (TF) dentro de la MBL e influenciada antropogénicamente, y la estación de Pico de la Gorra (PG) por encima de la MBL y clasificada como estación rural. Debido a estas características de los lugares de muestreo, la media geométrica de la concentración de partículas en TF ha resultado ser mayor ( $35 \mu\text{g m}^{-3}$ ) que en PG ( $22 \mu\text{g m}^{-3}$ ), al igual que los niveles de fondo ( $24$  y  $11 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente). Valores publicados anteriormente por Viana (2003) para estaciones de la isla de influencia urbana (por ejemplo en la estación de fondo urbano de Playa del Inglés de concentración media  $40 \mu\text{g m}^{-3}$ ) son similares a los encontrados en TF. Los valores medios encontrados para la estación del PG se parecen a los valores dados para la estación del Río ( $21,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) en Tenerife (Alonso-Pérez *et al.* 2007) sin embargo, los patrones estacionales observados en estas dos estaciones son diferentes.

Otra característica observable es la influencia que la altitud tiene sobre la variabilidad de las concentraciones de PTS a lo largo del año para cada uno de los lugares de muestreo. Estas diferencias fundamentalmente son atribuibles a la altura a la que se transporta el aerosol mineral y al papel que tiene la MBL sobre los vientos. Alastuey *et al.* (2005) ha encontrado también diferencias entre las estaciones de Izaña (en la troposfera libre) y Santa Cruz (dentro de la MBL), considerando que la MBL juega un papel importante en el registro de partículas durante eventos de polvo.

Se ha observado que existe una estacionalidad en los valores mensuales de PTS y los niveles de fondo en ambas estaciones; en el caso de la estación de PG, se caracteriza por un aumento de las concentraciones en los meses de invierno, principios de la primavera y verano, mientras que en TF solo se presenta en los meses de invierno y a principios de la primavera. En invierno la pluma de aerosol mineral es transportada dentro de la MBL, mientras que en verano las masas de aire que se originan en el continente africano viajan por encima de la capa límite de los Alisios a más de 1500 m de altitud. (eg. Bustos *et al.* 1998; Torres *et al.* 2001). En pocas ocasiones los eventos de verano son detectables a

baja altura, aunque ha sido descrita la caída gravitacional de las partículas suspendidas en altura a las capas más bajas de aire en las islas (Alonso-Pérez *et al.* 2007) . En el periodo estudiado durante este trabajo, los mayores eventos siempre se han registrado en la estación de TF, produciéndose durante meses invierno-primavera en los años 2004 y 2005, que fueron los meses con mayor número de episodios significativos no sólo en el caso de la estación de TF sino también en la de PG.

La relación de PM10/PTS obtenidas en TF ( $0,58 \pm 0,17$ ) es similar a valores dados para estaciones en Canarias (Viana 2003), aunque es un poco mayor que el registrado para la estación de Santa Cruz de Tenerife (Alonso-Pérez *et al.* 2007). Este valor muestra el importante aporte de partículas gruesas provenientes del continente africano y cuestiona que en el caso de las Islas Canarias pueda utilizarse el valor propuesto de un ratio 0,8 para la conversión (Directiva 1999/30/CE y Directiva 2008/50/CE).

Las medias de PTS para los meses de invierno de la estación de PG mostraron una correlación con el índice NAO dado por Hurrell (1995). El coeficiente de correlación (R) obtenido es de 0.59 ( $p=0.05$ ), el cual es similar a valores encontrados en la bibliografía para registros de aerosol mineral medidos con el sensor TOMS e imágenes del Meteosat ( $R=0.67$  y  $0.74$  respectivamente, Chiapello and Moulin 2002), para concentraciones medidas y simuladas en la estación de Barbados ( $R=0.5$  y  $0.67$  respectivamente, Ginoux *et al.* 2004) y para cargas de polvo en verano en Barbados ( $R=0.49$ , Moulin *et al.* 1997). Sin embargo, en la estación de TF no se encontró correlación significativa con el índice de la NAO. Estos resultados parecen indicar que la existencia de factores locales claramente determina diferencias en los registros de los aerosoles de ambas localidades de muestreo. En el caso de la estación de TF, su ubicación dentro de la MBL y la mayor influencia de los aerosoles marinos y antropogénicos podrían explicar la discrepancia observada con el índice de la NAO. Por el contrario, la estación del PG, poco influenciada por procesos locales y con menor variación en la composición del aerosol mineral, seguiría mejor las tendencias marcadas en períodos de alto valor absoluto del índice NAO.



### Caracterización mineralógica de los aerosoles.

Un estudio inicial de mineralogía en dos muestras de PG mostró que entre un 76-80% corresponden con aluminosilicatos, mientras que los feldespatos son los segundos en importancia (10% aproximadamente), estos porcentajes son similares a los dados para el polvo mineral, como por ejemplo en Níger (Chou *et al.* 2008), en Marruecos (Kandler *et al.* 2009) y Tenerife (Kandler *et al.* 2007). Un aumento de calcita en la muestra del Norte de África está de acuerdo con lo descrito en varias publicaciones (Schütz and Sebert 1987; Desboeufs and Cautenet 2005; Kandler *et al.* 2007; Formenti *et al.* 2010).

El análisis del tamaño de partícula muestra que la mayor parte del aerosol muestreado (más del 80%) presenta tamaños mayores a 2,5  $\mu\text{m}$ , resultados que son coincidentes con las medidas realizadas con cabezales en cascada donde el fraccionamiento de tamaños en muestras de la estación de Tafira indica que aproximadamente el 80% de las partículas se encuentran en el rango de 1.3-10  $\mu\text{m}$  de diámetro (Torres-Padrón *et al.* 2002).

### Caracterización química de los aerosoles.

La caracterización química de los aerosoles minerales recogidos a lo largo de este estudio muestra que están presentes no sólo metales típicamente originados en la corteza (Al, Fe, Mn, Ti) sino también concentraciones importantes de metales influenciados antropogénicamente y algunos elementos asociados a las sales marinas. Algunos de estos componentes predominan en mayor o menor grado en las muestras según la estación y claramente parecen relacionarse con la localización en altura de las mismas. A pesar de esto, en todas las muestras independientemente del lugar de recolección se ha observado que para algunos de los metales, tales como V, Ni y Pb enriquecidos por fuentes antropogénicas, sus concentraciones se incrementan con las entradas de calima presentando una alta correlación con la PTS. Por tanto, parece ponerse de manifiesto que existe una dominancia de la componente crustal como fuente de estos elementos a la atmósfera en las Islas Canarias. Se ha descrito que el polvo mineral puede actuar como superficie de impactación/condensación para las partículas finas antropogénicas (Koçak *et al.* 2005). Del mismo modo, la estacionalidad observada de los distintos elementos estudiados muestra que siguen el mismo patrón que la PTS, presentando un aumento de las concentraciones de elementos crustales en

el periodo de invierno-primavera y otro para verano sólo observado en la estación de PG.

Uno de los aspectos más importantes de analizados en este trabajo es la relación que los aerosoles pueden guardar con los lugares fuentes de los mismos, y que se discute más adelante. En primera aproximación, se han valorado los porcentajes de metales como el Al (indicador de materiales de la corteza) y el Fe (variable en los suelos africanos). Los resultados obtenidos indican que las medias encontradas en muestras de calima  $7,1 \pm 1,4\%$  de Al y un  $4,0 \pm 0,8\%$  de Fe estarían de acuerdo con los porcentajes dados por diferentes autores (8% y 3,5%, para la composición promedio de la corteza superficial (Taylor and McLennan 1995); y 7% y 4,5% para los suelos del Sahara (Guieu *et al.* 2002) de Al y Fe, respectivamente).

El análisis de factor de enriquecimiento (EF) así como la información obtenida con el análisis de los componentes principales permite identificar los elementos que se encuentran enriquecidos anómalamente en el aerosol. En el caso, de la PCA los elementos estudiados resultaron ser agrupados en 4 componentes principales. Un primer grupo que representa aquellos elementos que tienen una fuerte relación por su origen predominante en la corteza y al que pertenecen Al, Fe, Mn, Ca, Co y Ti. Estos elementos no están enriquecidos ( $EF < 10$ ) lo que también es indicativo de su origen principalmente crustal. En el caso del Ca, su valor de EF aumenta en TL debido al aporte de sales marinas, pero en promedio, se mantiene como un elemento no-enriquecido. El segundo grupo de la PCA corresponde a las sales marinas (Mg y Na) y Zn; por otra parte, estos elementos tienen valores  $EF > 10$ , el Zn por estar asociado con partículas antropogénicas principalmente y en el caso del Mg y Na debido al aporte de estos elementos desde el spray marino. La tercera componente relaciona claramente metales que son de origen antropogénico (Cd, Pb y Ni); del mismo modo, estos presentan valores  $EF > 10$ . En una cuarta componente aparece solo el Cu. Podría esperarse a priori que este elemento presentara una mayor correlación con elementos como el Cd, Pb y Ni, sin embargo presenta algunas características singulares en las muestras analizadas en este estudio. Se ha observado que las concentraciones de Cu en la estación de Pico de la Gorra disminuyen en relación a los valores de hallados en las otras estaciones y su EF también decrece en relación a ellas, siendo menor que 10 (por tanto, no enriquecido) para las muestras de días de calima. Por tanto, los aerosoles minerales presentan sólo Cu originado en la corteza. Una disminución del EF del Cu en aerosoles del cinturón

de vientos Alisios con respecto a los valores hallados en el cinturón de vientos del noroeste fue descrito por Chester (1999). Sin embargo, el EF del Cu puede modificarse notablemente en función de la altitud de muestreo y localización de la estación, como lo demuestra los valores encontrados en Taliarte donde no se observa claramente una disminución del Cu en muestras con mayor concentración de aerosol mineral. Este comportamiento es atribuible a la mayor intensidad de tráfico que registra el área de influencia de la estación, fuente de algunos metales antropogénicos. Se ha descrito que el Cu es un marcador de tráfico después de que en el año 2002 se prohibiera el Pb en el combustible en Europa (Salma and Maenhaut 2006). Como podría esperarse, los valores de EF son mayores y más dispersos para la mayoría de los elementos, principalmente en el caso de los anómalamente enriquecidos, en las muestras de días limpios que los encontrados en días de eventos. Comportamientos similares a los encontrados en este trabajo en las Islas Canarias, han sido vistos para los elementos enriquecidos y no enriquecidos asociados a muestras de aerosoles africanos en Cabo Verde (Patey 2010) y en la Costa Mediterránea de Israel (Herut *et al.* 2001).

El análisis de elementos REE pone de manifiesto que estos pueden ser utilizados como indicadores del polvo mineral. Las relaciones de estos elementos muestran dos grupos bien diferenciados (uno de aerosoles minerales africanos y otros de aerosoles que engloban los componentes de origen MAR y EUR). Para ello se han utilizado distintas estrategias de trabajo. El representar  $Eu/Eu^*$  frente a  $La_N/Yb_N$  y  $Gd_N/Yb_N$  provee el potencial para distinguir entre varios tipos de suelos (Muhs *et al.* 2007). También una normalización de los valores con los datos de Condrita, mostró una mayor separación en los elementos LREE (REE ligeros) que en los HREE (REE pesados). Muhs (2007) describió a los LREE (La y Gd) como más enriquecidos en la fracción de tamaño pequeño (arcilla,  $<2 \mu m$ ), mientras que los HREE son más abundantes en los limos ( $2-20 \mu m$ ), por tanto se podría asumir que el polvo proveniente de NS presenta mayor proporción de partículas  $<2 \mu m$  ( $NS>SH>WCS$ ), lo cual puede indicarnos un mayor fraccionamiento durante el transporte, o que el polvo proveniente de esta zona ha viajado más, siendo el polvo de la región WCS el que recorre menos distancia y por tanto sufrirá menos fraccionamiento. Los datos obtenidos para los análisis se encuentran en el rango de valores dados en la bibliografía para aerosoles africanos colectados en Bahamas, Florida y Barbados (Muhs *et al.* 2007), Cabo Verde (Patey 2010), Lanzarote (Muhs *et al.* 2010a) y Mallorca (Muhs *et al.* 2010b). Los resultados aquí

obtenidos vienen a demostrar que la composición de los REE en el polvo africano parece ser estable en período de décadas (Trapp *et al.* 2010).

### Solubilidad.

Se ha descrito el método de extracción en disolución tampón de acetato amónico a pH 4.7 como el que establece el mejor compromiso entre selectividad y reproducibilidad del método (Canepari *et al.* 2010). Por ello, se ha elegido como referencia para la determinación de las solubilidades de los metales en los aerosoles en el presente estudio. No obstante, también se ha procedido a la comparación con otras metodologías que producen medidas de las solubilidades instantáneas utilizando como medio de trabajo agua MilliQ y agua de mar (Buck *et al.* 2006).

Una de las grandes dificultades de evaluar el impacto de los metales derivados atmosféricamente sobre las aguas superficiales es determinar exactamente la solubilidad de los mismos. Esto es especialmente importante en el caso de metales como el Fe que son nutrientes limitantes de la producción en algunas áreas oceánicas como las regiones HNLC. El porcentaje de Fe soluble para muestras de aerosoles provenientes del desierto en este trabajo presenta un valor medio de 1,8%, el cual es comparable con los datos obtenidos durante cruceros en el Atlántico Norte (Baker *et al.* 2006a) y valores estimados para el océano global (Jickells and Spokes 2001). Sin embargo, sigue existiendo una gran discrepancia con otros valores debido al amplio rango de solubilidades que han sido publicadas para el hierro, resultado sobre todo de una gran variabilidad de condiciones en los diferentes experimentos (0,001-80%) (ej. Bonnet and Guieu 2004; Patey 2010; Trapp *et al.* 2010; Buck *et al.* 2010b).

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que las solubilidades de Al y Fe presentan una buena correlación ( $R^2=0,68$ ) lo cual es indicativo del predominio de aerosoles minerales (Chen and Siefert 2004; Hsu *et al.* 2010). Evidentemente, esta relación puede modificarse en función del origen de los aerosoles y cambiar regionalmente, como puede observarse a partir de los resultados encontrados en este trabajo para distintas masas de aire (Tabla 5.2). Sin embargo, el hecho de que tal relación exista podría permitir la estimación de las entradas de hierro disuelto a las aguas superficiales, ya que es conocido que el aluminio disuelto en las aguas superficiales es un buen trazador de las entradas de polvo mineral al océano (Measures 2000).

En el caso del resto de elementos de origen crustal (Mn, Co, Ti, Cu), sin embargo, las correlaciones fueron más bajas que las encontradas entre el Fe y Al (Anexo 5.1), lo que puede ser indicativo de una mayor variabilidad de estos elementos en las fuentes y/o cambios diferenciales de los materiales que los contienen durante el transporte. Por otra parte, los porcentajes de solubilidad calculados para Al, Fe, Co, Mn, Ti y Cu fueron mayores y más variables para las muestras de origen no crustal, encontrándose éstos de acuerdo con estimaciones previas realizadas en el área subtropical atlántica (Baker *et al.* 2006a).

Los resultados obtenidos para solubilidades instantáneas en agua MilliQ parecen indicar una clara consistencia con las características intrínsecas de cada elemento, observándose que las menores solubilidades halladas correspondían a metales poco solubles y que están presentes en minerales de estructuras más complejas y refractarias como el Ti y Al, mientras que los más solubles correspondían a aquellos elementos que tienen un aporte de sales marinas (como Na) y antropogénico (como Cd). La comparación de los resultados obtenidos para las mismas muestras en ambos medios, agua MilliQ y disolución tampón de acetato, indican un incremento de la solubilidad de los metales en agua MilliQ. Aunque estos resultados no se consideran definitivos debido al limitado número de muestras que ha sido comparado, ponen de manifiesto la existencia de variables físico-químicas específicas en cada una de las determinaciones que deberán ser exploradas con mayor atención ya que controlan el grado en que tiene lugar el proceso de disolución de los metales desde la fase particulada.

Adicionalmente, la solubilidad de Fe en agua de mar fue también medida resultando en promedio del 1,7%. Esta estimación es similar a la obtenida en muestras de aerosoles saharianos (Bonnet and Guieu 2004) y aerosoles colectados en el Océano Pacífico (Aguilar-Islas *et al.* 2010). La poca diferencia observada entre el valor promedio obtenido para las muestras medidas en disolución tampón de acetato y este valor hallado en agua de mar, parece indicar una mayor consistencia e intercomparabilidad entre resultados obtenidos por ambas técnicas. Sin embargo, las aguas superficiales presentan una gran variación en su composición química, en particular, en lo que se refiere a las cantidades de ligandos orgánicos los cuales han sido propuestos por diversos autores como el principal factor que controla las concentraciones finales de hierro disuelto en el océano superficial (Wagener *et al.* 2008). Este hecho también explica que la solubilidad del Fe encontrada en agua MilliQ sea superior a la medida en agua de

mar, aunque otras variables como el pH pueden jugar un papel clave en el control del proceso de disolución (Sedwick *et al.* 2007).

Uno de los factores que deben ser revisados en los protocolos existentes de lixiviación para la determinación de la solubilidad de los metales es el tiempo que las muestras pueden ser conservadas antes de su análisis, así como las condiciones en que deberán preservarse (congelación, protección UV, etc.). Las variaciones observadas en la eficiencia de liberación de los metales en las determinaciones de los distintos autores pudieran ser el resultado de la no existencia de un procedimiento común de conservación de los filtros que van a ser analizados. En el caso de este trabajo se ha obtenido una eficiencia promedio en la primera lixiviación del material de entre el 55-74% similar a la obtenida en muestras de similares características recogidas en Cabo Verde (Patey 2010). Es difícil establecer si eficiencias mayores obtenidas en otros trabajos (como en Buck *et al.* 2006) son el resultado de un menor tiempo transcurrido entre la colección de la muestra y la determinación de la solubilidad o son atribuibles a una composición diferente de los materiales particulados que se recogen en cada estación o plataforma de observación.

Sin embargo, los resultados que han sido obtenidos en este trabajo no parecen indicar que el tiempo transcurrido haya condicionado la solubilidad de los metales (Figuras Anexo 5.3) aunque si la secuencia en que se ha llevado a cabo el proceso de preparación y lixiviación de la muestra, ya que las determinaciones realizadas por segunda o tercera vez en un mismo filtro presentaron mayores concentraciones de metales solubles. Estos resultados parecen indicar que en el caso de la conservación de los filtros por congelación deberán utilizarse muestras unitarias, ya que parece existir una modificación de las propiedades superficiales y/o estructurales de las partículas probablemente por efecto mecánico en la secuencia de congelación/descongelación, rompiendo el material y produciendo partículas más pequeñas, que aumentarían el área de exposición. Estudios más detallados deberán ser realizados en un futuro para establecer una mejor intercomparabilidad en los resultados de solubilidad dados por los distintos laboratorios.

El principal factor que parece afectar las solubilidades de los metales es la presencia de componentes de marinos y antropogénicos en las muestras, por tanto, el origen y tipo de los materiales que constituyen la muestra determina el

grado de disolución de metales, aunque estos sean predominantemente de origen cristal.

Los resultados obtenidos en este trabajo no muestran que la solubilidad de metales como el hierro y el aluminio esté afectada por una variabilidad diurna. Probablemente, las concentraciones de algunas de las especies solubles del hierro podrían estar sujetas a cambios fotoquímicos en la atmósfera (Jickells and Spokes 2001), pero no parecen contribuir significativamente al valor de la solubilidad total hallada en este estudio. La medida de las distintas especies de metales solubles, especialmente las formas de Fe (II), requieren de un diseño específico para el muestreo y determinación de las mismas (incluyendo el estudio de la deposición húmeda), objetivos que inicialmente quedan fuera del planteamiento de este trabajo.

De acuerdo con lo esperado, los resultados obtenidos para iones solubles muestran mayores concentraciones para los filtros de la estación de TL en comparación con la estación de PG. No fue posible determinar con exactitud el  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  (parte no marina) para TL ya que esta estación en la proximidad de la línea de costa está sometida a un fuerte spray marino y no se existió un muestreo selectivo en función de las direcciones de viento. Por ello, generalmente existe una alta variabilidad en la componente marina de cada uno de los filtros estudiados y la corrección de sales no suministra un valor realístico. En la estación del PG, por el contrario, la proporción media del  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  corresponde al 70% del total. Los valores obtenidos de  $\text{SO}_4^{2-}$  para la estación de TL están de acuerdo con los valores dados para estaciones urbanas en Gran Canaria (Viana *et al.* 2002), mientras que para la estación de PG existe una mayor similitud con los registros realizados en Izaña (Tomza *et al.* 2001). La disminución de  $\text{SO}_2$  con la altitud respecto del nivel del mar donde existen mayores emisiones locales podría explicar las concentraciones observadas de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Alastuey *et al.* 2003).

Las correlaciones encontradas para el  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  con las concentraciones de PTS y Ca soluble y total indican que el sulfato está principalmente asociado al polvo mineral, mientras que, por el contrario, el  $\text{NO}_3^-$  no presenta ninguna correlación con estas especies. Ya que estos iones están sujetos a cambios durante el transporte atmosférico, es probable que éstos conduzcan a modificaciones en sus relaciones iniciales en origen, las cuales se reflejarían en mayor medida en la concentración del  $\text{NO}_3^-$  observado. Además, la relación de

sulfatos con Ca indicaría la posible presencia de yeso, que se forma al reaccionar los carbonatos con los sulfatos (Johansen *et al.* 2000; Desboeufs and Cautenet 2005). Estos resultados estarían de acuerdo con el aumento de sulfatos obtenido en muestras del Norte de África, donde se ha descrito un incremento del carbonato cálcico en los suelos y una mayor concentración de Pb atmosférico por emisiones antropogénicas de la zona, elemento este último con el cual también fue observada a una correlación significativa.

#### Influencia del origen de las masas de aire.

Como se ha señalado, la clasificación de las masas de aire que llegan a las Islas Canarias se hizo de acuerdo a cinco sectores: NS, WCS, SH, MAR y EUR, los cuales dan cuenta de las principales características de los componentes del aerosol presente en la atmósfera y deben relacionarse con las propiedades mineralógicas y químicas de las muestras analizadas. El aerosol mineral es principalmente transportado desde las regiones del Sahara (NS y WCS) representando para el periodo de estudio la principal componente del aerosol muestreado entre un 35-50% del total de los días del año. Las masas de aire provenientes del sector SH se incrementan en los meses de verano y otoño (llegando a estar presentes en promedio el 10% de los días de verano-otoño). Fundamentalmente, el origen principal de los aerosoles minerales africanos que alcanzan las Islas Canarias es el Norte del Sahara.

Conjuntamente con el análisis de retrotrayectorias, se ha utilizado la relación Metal/Al para distinguir las regiones de aporte de aerosoles africanos. Las muestras procedentes de NS presentan un mayor ratio Ca/Al en relación a las otras dos regiones WCS y SH. La disminución del contenido de Ca en los suelos africanos hacia el Sur ha sido previamente descrita (Schütz and Sebert 1987; Desboeufs and Cautenet 2005), por lo que el ratio Ca/Al parece ser un buen trazador del origen de estos aerosoles. Por otra parte, también los valores encontrados para el ratio Fe/Ti son similares a los dados para suelos de la depresión del Bodelé (Moreno *et al.* 2006) y muestras de aerosoles recogidas en Tenerife (Alastuey *et al.* 2005; Kandler *et al.* 2007).

Las diferencias de Fe/Al entre las distintas regiones no parecen ser estadísticamente significativas y en particular para las muestras de calima fue



similar a los valores dados para la media crustal (Taylor and McLennan 1995), así como muestras de Tenerife (Kandler *et al.* 2007) y de Cabo Verde (Chiapello *et al.* 1997; Formenti *et al.* 2003; Patey 2010). Los resultados encontrados en este trabajo no indican que la relación Fe/Al en las muestras de aerosol con origen en el Sahel se incremente a pesar de la mayor riqueza en hierro en los suelos de dicha región (ej. Lafon *et al.* 2004; Linke *et al.* 2006) A lo largo del periodo de estudio muy pocos eventos estrictamente con único origen en el SH pudieron ser identificados con el análisis de retrotrayectorias, ya que en la mayor parte de los casos siempre las masas de aire de esta región atraviesan el sector WCS antes de llegar al Archipiélago Canario. Además, los tiempos transcurridos durante el transporte suelen superar los cinco días, a diferencia de eventos que se han originado en el NS y WCS. Así, es atribuible que la constancia en el ratio de Fe/Al observada se produzca como consecuencia de los procesos de selección de los minerales que ocurren durante el transporte. En el caso de las masas de aire del SH debido a que viajan una mayor distancia hasta llegar a las Islas, podría producirse una mayor homogenización del aerosol. Los efectos que el transporte tiene sobre las partículas han sido previamente descritos (Schütz 1989; Claquin *et al.* 1999) pero, sin embargo, no está claramente establecido cómo se produce esta selección y alteración de los materiales en la atmósfera. En el caso de los aerosoles minerales aquí estudiados, las pocas diferencias observadas en los ratios de los metales evidencian también que la composición química observada responde a que las partículas suspendidas representan una mezcla de materiales provenientes de las distintas áreas que una masa de aire atraviesa en su trayectoria hasta las Islas.

De los ratios metal/Al aquí estudiados, el estadístico t-test nos indica que las relaciones de Ti/Al y Ca/Al se pueden utilizar para distinguir los aerosoles minerales que provienen de la región NS, la relación Mg/Al y Ti/Al para identificar la región WCS y la relación Ti/Al para trazar el origen en la región SH. Esto pone de evidencia que a pesar de que los suelos sufren un continuo ciclo de deflación, transporte, deposición y resuspensión (Schütz 1989) que sumado al transporte les aportará una mayor homogeneidad mineralógica y química al aerosol, como hemos visto que sucede para el caso del ratio Fe/Al, todavía serán detectables algunos signos de su origen en las muestras. No en todas las regiones estudiadas se han identificado los mismos indicadores de origen, ya que éstos estarán determinados por el origen del aerosol y por la distancia a la fuente como hemos indicado anteriormente.

Para los metales antropogénicos se observó un aumento (estadísticamente no significativo) de estas relaciones en el norte, el cual está de acuerdo con el aumento de la contaminación en esta zona (Desboeufs and Cautenet 2005; Rodríguez *et al.* 2011). Metales como Ni, V y Pb presentaban una alta correlación con la PTS, indicando su origen mayoritariamente crustal.

La relación entre los sectores de origen y los metales fue también evaluada para la fase soluble del material, utilizando la solubilidad determinada en disolución tampón de acetato. No se encontraron diferencias entre las tres regiones de aporte de aerosoles minerales en África, aunque si se determinó un ligero aumento de la solubilidad en las muestras con origen del Norte del Sahara para el caso del Al, Fe y Cu, siendo especialmente más importante la de este último, quizás debido al incremento de la proporción de la componente antropogénica en el área (Desboeufs and Cautenet 2005; Rodríguez *et al.* 2011). Un incremento en óxidos e hidróxidos de Fe ha sido descrito hace el Sur, en el desierto del Sahel (ej. Lafon *et al.* 2004) los cuales presentan más bajas solubilidad comparados con aluminosilicatos (Journet *et al.* 2008). Sin embargo, al igual que sucede con el hierro total, no se ha encontrado que se produzca una disminución de la proporción de la fase soluble en las muestras del SH, lo que parece ser una evidencia adicional del hecho de que existe una selección mineralógica para algunos componentes del aerosol mineral transportado largas distancias.

Las principales diferencias en la solubilidad de los metales estudiados fueron encontradas entre las muestras de aerosoles tomadas en días sin calima (con orígenes EUR y MAR) y las de días de calima. Se ha observado que cuando las componentes que dominan son EUR y MAR se alcanzan los valores más altos de solubilidad, especialmente para el Fe (tabla 5.2) y la variación entre muestras se incrementa significativamente. Esto es una indicación de que estos aerosoles presentan una mayor variabilidad en su composición química y están sujetos a mayores fluctuaciones en el tiempo. La mayor constancia en la composición química de los aerosoles minerales independientemente de origen es una de las características de la atmósfera en Canarias.

## Flujos de deposición a la Cuenca de Canarias.

Los estudios de deposición seca y húmeda realizados durante los años 2004-2010 son de gran relevancia, ya que estudios de este tipo están solamente descritos para las zonas del Mediterráneo (Guieu *et al.* 1997; Ridame *et al.* 1999; Guieu *et al.* 2010). Además de estas medidas, también durante 2 años se han llevado a cabo experimentos para comprobar la eficacia del sistema utilizado para la recogida de la deposición seca y húmeda. El objetivo era establecer si la eficiencia de la recolección se incrementa en un medio acuoso en lugar de utilizar superficies plásticas secas para colectar las deposiciones. Los resultados de este ejercicio de intercalibración de los dos sistemas de muestreo indica que el medio acuoso incrementa la incertidumbre asociada a la medida, por cambios en las propiedades de la fase acuosa (p.e. crecimiento biológico), además los valores encontrados son en promedio menores para el depósito seco, lo que indica que deben existir pérdidas del material por algún tipo de proceso o reacción en disolución. Los resultados que aquí se dan para los flujos de deposición seca del polvo mineral son por tanto los obtenidos a través de la evaluación en un sistema de recogida en superficies plásticas (ARS 1000, MTX Italia s.p.a) ya que suministran una mejor reproducibilidad de la medida y no se han detectado pérdidas significativas del material adherido al cubo durante el tiempo de recogida de las muestras (en promedio 15 días).

El flujo total calculado para este período fue de  $46,71 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , del cual solo el 4,40% corresponde al flujo húmedo. Aplicando además modelos como el de Duce (1991) se puede estimar que el aporte de polvo africano corresponde al 75% aproximadamente de este flujo total. Se puede observar que existe una esperada relación entre el flujo calculado y las concentraciones medias para el período de muestreo, a mayor concentración en el aire se registran los mayores flujos de deposición. El flujo estimado para la Cuenca de Canarias es de  $1,36 \cdot 10^6 \text{ ton año}^{-1}$ . Este valor estaría en el orden de magnitud si se compara con flujos estimados utilizando modelos para la Cuenca Atlántica (ver Engelstaedter *et al.* 2006). Debido a que no existen medidas de largo tiempo que permitan valorar los flujos de deposición sobre la superficie del océano, los flujos calculados en las estaciones en islas son una buena extrapolación de cuál sería el impacto que estas entradas de polvo mineral tienen en las áreas oceánicas. Sin embargo, debe considerarse que implican ciertas incertidumbres asociadas a factores como las condiciones atmosféricas en las que son estimados y la influencia que las

características de las partículas como el tamaño y composición química, así como las propiedades termodinámicas, pudieran tener en la medida realizada en cada lugar.

La velocidad de deposición seca obtenida a partir de los valores experimentales de flujos de deposición es de  $0,9 \pm 0,4 \text{ cm s}^{-1}$ , alcanzando valores de hasta  $2,4 \text{ cm s}^{-1}$  en eventos de calima fuertes y no habiendo sido observado un patrón estacional que haga variar estas velocidades. Este valor es consistente con la distribución de partículas encontradas en este trabajo y además es similar al usado por Tegen and Fung (1994) que se utilizan en una gran parte de los modelos de predicción de la deposición global (Mahowald *et al.* 2005).

El flujo seco ( $F_d$ ) de metales traza se estimó utilizando la ecuación dada:  $F_d = C_i \times V_d$ ; donde  $C_i$  es la media geométrica de los valores de concentración atmosféricos del elemento traza (i) y  $V_d$  es la velocidad de deposición seca elemental dada por Duce *et al.* (1991). Estas velocidades de deposición medias parecen ser apropiadas para predecir velocidades de deposición seca (Spokes *et al.* 2001; Koçak *et al.* 2005). Sin embargo, en este trabajo se ha comprobado la necesidad de determinar empíricamente los valores de las velocidades de deposición de los metales, ya que en el caso de Mn se ha observado que las velocidades teóricas producirían una sobreestimación del flujo de este metal y, por el contrario, para el Co y Cu se produce una infraestimación de sus flujos.

Los flujos calculados utilizando las medias geométricas de concentraciones totales de metales para las estaciones de PG y TL, y las velocidades de deposición calculadas, mostraron que existe un mayor flujo de metales influenciados antropogénicamente en la estación de TL, así como para el caso de los elementos asociados a las sales marinas. Los valores teóricos de los flujos así calculados son consistentes con los que se determinaron por medida directa. Dado que no existen trabajos previos que hayan evaluado los flujos de los metales en la región, se ha comparado con medidas realizadas en la Cuenca Mediterránea, mostrando que se encuentran en el mismo orden de magnitud salvo en el caso de metales enriquecidos antropogénicamente que presentan un mayor flujo en las estaciones mediterráneas debido a la presencia de fuentes industriales en el área (Norte de Europa y de África). En el caso del Cd, por ejemplo, el flujo de deposición en la Cuenca de Canarias es 10 veces más pequeño que el estimado por otros autores (Guieu *et al.* 2010), indicando que la

región Canaria está poco contaminada en relación con el Norte del Atlántico y la Cuenca Mediterránea.

Las estimaciones de flujos de elementos solubles calculados a partir de las medidas realizadas en este trabajo se han utilizado para estimar el posible impacto que las entradas de polvo mineral pueden tener en el medio marino. En la mayor parte de las muestras los ratios N/P, Fe/P y Fe/N fueron más altos que los valores de Redfield. La relativa baja abundancia del P en las entradas atmosféricas parece estar relacionada con la limitación del P observada en el Océano Atlántico Noreste Subtropical (Duarte et al., 2006; Baker et al., 2003).

Además, a partir de los flujos de deposición estimados en este trabajo es observable que los ratios Co/Fe y Cu/Fe son más bajos que los calculados a partir de la fórmula extendida de Redfield. Este déficit podría resultar en una co-limitación de la producción controlada por estos metales, aunque todavía serán necesarios estudios adicionales para determinar claramente el impacto de las entradas de estos metales al océano superficial.

## **7. SUMMARY OF CONCLUSIONS**

---

## 7. Summary of conclusions.

This work represents a valuable contribution towards understanding of the transport and chemistry of mineral aerosols over the North Atlantic Ocean, where there is an acute shortage of long-term measures particularly in the Eastern Boundary.

8 years of TSP concentration measurements at different stations has shown an expected seasonal pattern and the effect of the MBL and the ITCZ on TSP concentrations is clearly revealed. Only dust concentrations measured at the high Pico de la Gorra station show a good correlation with the winter NAO index during high NAO seasons. Therefore, it is important to consider other factors that may affect TSP. For these reasons, the high altitude station (PG station) is selected as a better location for the study of the long-range transport of mineral dust across the Canary Basin.

Using deposition fluxes obtained during 2004-2010 and classification of air mass source regions we estimate that the Canary Basin receives 1% of the dust flux entering the North Atlantic region, mainly originating from various regions of the Sahara desert.

Both coastal and high altitude stations show similar seasonal patterns and composition of the collected particles shows similar relationships in terms of overall metal concentrations. Samples collected at the TL station are distinguished by a high sea salt content and a major contribution from anthropogenic metals, of which Cu is the only metal that may be controlled by local emissions. Enriched elements in the collected dust reflect contamination by anthropogenic components in the source.

The REE results suggest that they can be used as a tracer of African dusts, with 2 clearly distinct groups present in the data (corresponding to dusty and non-dusty samples). A study of metal/Al ratios and air-mass origins evidenced some recognizable signatures in samples of SH, WCS and NS provenance in the form of characteristic Ti, Mg and Ca content, respectively. However, no sign of Fe enrichment in samples originating in soils with a higher abundance of this metal in

its minerals suggested the existence of a physical selection process during transport to the Canary Islands.

Solubility measurements from acetate buffer leaching experiments show the same tendency in the percentage of soluble metals in the samples: a higher percentage of soluble metals in anthropogenic aerosols and at low dust loading. Soluble Al and Fe showed a good correlation suggesting a dominant dust origin for aerosol Fe. The Percentage of soluble metals were mainly affected by the type of aerosol particles and particle concentration.

Instantaneous solubility in MilliQ water and seawater was determined for 4 samples. The relative solubility of individual elements are in agreement with the intrinsic chemical properties of the elements and the materials they are associated with. Elements like Ti, Al or Fe have low solubility since they are mainly associated with minerals where elements have stronger bonds. In contrast, elements like V, Cu or Cd (associated with anthropogenic sources) and Na and Ca (associated with marine salts) demonstrate the highest solubility. Percentages of Al, Fe, Co, Mn, Ti and Cu released are similar to the values obtained from the acetate leaching experiments for these samples.

Soluble ions are present at higher concentration in the marine and anthropogenically influenced station of TL.  $\text{SO}_4^{2-}$  in PG shows high correlations with TSP ( $R^2=0.731$ ) and soluble and total Ca ( $R^2$  0.868 and 0.764 respectively) and no correlation with  $\text{NO}_3^-$  ( $R^2=0.027$ ). This indicates that sulfate is mainly associated with dust. Also, the Ca and sulfate correlation indicates the presence of the mineral gypsum.

Factors that can affect percentage of solubility values for crustal elements and comparisons with different methods were studied. Our samples were collected on cellulose filters and the ammonium acetate leaching seems to have a better recovery than the instantaneous method. Storage time doesn't appear to have any influence, only the number of defrosting / re-freezing samples the samples are subjected to e.g. when removing sub-samples of the filters for analysis. Saturation of the dissolution medium does not affect solubility. Flux estimates for aerosol-derived soluble metals reveal that phosphate is highly depleted relative to Fe and N when compared with Redfield values. This inputs of soluble P seems to have an important role in the biogeochemistry of the Canary Basin in summer.



## **8. REFERENCIAS**

---

## 8. Referencias.

- 1999/30/CE (Directiva europea, 1999 (Modificada por la Directiva 2008/50/CE)). Council Directive relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxide of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. T. C. o. t. E. Union.
- Adepetu, J. A., O. I. Asubiojo, et al. (1988). "Elemental composition of Nigerian harmattan dust." Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles 121(1): 141-147.
- Aguilar-Islas, A. M., J. Wu, et al. (2010). "Dissolution of aerosol-derived iron in seawater: Leach solution chemistry, aerosol type, and colloidal iron fraction." Marine Chemistry 120(1-4): 25-33.
- Alastuey, A., X. Querol, et al. (2003). "Characterisation of TSP and PM<sub>2.5</sub> at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode." Proceedings del 2nd Workshop on Mineral Dust. 10-12.
- Alastuey, A., X. Querol, et al. (2005a). "Characterisation of TSP and PM<sub>2.5</sub> at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002)." Atmospheric Environment 39(26): 4715-4728.
- Alfaro, S. C., A. Gaudichet, et al. (1997). "Modeling the size distribution of a soil aerosol produced by sandblasting." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 102(10): 11239-11249.
- Alonso-Pérez, S., E. Cuevas, et al. (2007). "Impact of the Saharan dust outbreaks on the ambient levels of total suspended particles (TSP) in the marine boundary layer (MBL) of the Subtropical Eastern North Atlantic Ocean." Atmospheric Environment 41(40): 9468-9480.
- Andreae, M. O. (1995). Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. World Survey of Climatology. A. Henderson-Sellers. Amsterdam, Elsevier. Future Climates of the World: 341-392.
- Andreae, M. O. (1996). Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. Future Climates of the World: A Modelling Perspective. A. Henderson-Sellers. New York, Elsevier. 16.
- Andreae, M. O., E. V. Browell, et al. (1988). "Biomass-Burning Emissions and Associated Haze Layers Over Amazonia." J. Geophys. Res. 93(D2): 1509-1527.
- Arimoto, R. (2001). "Eolian dust and climate: relationships to sources, tropospheric chemistry, transport and deposition." Earth Science Reviews 54(1-3): 29-42.
- Arimoto, R. (2003) "Dry deposition of trace elements to the western North Atlantic." 17, 10.

- Arimoto, R., R. A. Duce, et al. (1995). "Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic." Journal of Geophysical Research.D.Atmospheres 100(Journal Article): 1199-1213.
- Artaxo, P., E. T. Fernandes, et al. (1998). "Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia." J. Geophys. Res. 103(D24): 31837-31847.
- Avila, A., I. Queralt-Mitjans, et al. (1997). "Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain." J. Geophys. Res. 102(D18): 21977-21996.
- Bain, D. C. and J. M. Tait (1977). "Mineralogy and origin of dust fall on Skye." Clay Minerals 12(4): 353-355.
- Baker, A. R. and P. L. Croot (2010). "Atmospheric and marine controls on aerosol iron solubility in seawater." Marine Chemistry 120(1-4): 4-13.
- Baker, A. R. and T. D. Jickells (2006). "Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility." Geophys. Res. Lett. 33(17): L17608.
- Baker, A. R., T. D. Jickells, et al. (2006b). "Nutrients in atmospheric aerosol particles along the Atlantic Meridional Transect." Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 53(14-16): 1706-1719.
- Baker, A. R., T. D. Jickells, et al. (2006a). "Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean." Marine Chemistry 98(1): 43-58.
- Baker, A. R., T. Lesworth, et al. (2010). "Estimation of atmospheric nutrient inputs to the Atlantic Ocean from 50°N to 50°S based on large-scale field sampling: Fixed nitrogen and dry deposition of phosphorus." Global Biogeochemical Cycles 24(GB3006).
- Blanchard, D. C. (1983). The production, distribution and bacterial enrichment of the sea-salt aerosol. Air-Sea Exchange of Gases and Particles. P. S. Liss and W. G. N. Slinn. Boston, USA, Reidel: 407-454.
- Bonelli, P., G. M. Braga Marcazzan, et al. (1996). Elemental composition and air trajectories of African dust transported in Northern Italy. The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester, Kluwer Academic Publishers: 275–283.
- Bonnet, S. and C. Guieu (2004). "Dissolution of atmospheric iron in seawater." Geophys.Res.Lett 31(3).
- Bonnet, S. and C. Guieu (2006). "Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey." J. Geophys. Res. 111(C9): C09010.
- Borbély-Kiss, I., Á. Z. Kiss, et al. (2004). "Saharan dust episodes in Hungarian aerosol: elemental signatures and transport trajectories." Journal of Aerosol Science 35(10): 1205-1224.
- Boyd, P. W., T. Jickells, et al. (2007). "Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions." Science 315(5812): 612-617.

- Boyd, P. W., A. J. Watson, et al. (2000). "A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization." Nature 407(6805): 695-702.
- Brooks, N. and M. Legrand (2003). Dust Variability over Northern Africa and Rainfall in the Sahel. Linking Climate Change to Land Surface Change. S. McLaren and D. Kniveton, Springer Netherlands. 6: 1-25.
- Buck, C. S., W. M. Landing, et al. (2010a). "Particle size and aerosol iron solubility: A high-resolution analysis of Atlantic aerosols." Marine Chemistry 120(1-4): 14-24.
- Buck, C. S., W. M. Landing, et al. (2006). "Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise." Geochem. Geophys. Geosyst. 7(4): Q04M07.
- Buck, C. S., W. M. Landing, et al. (2010b). "The solubility and deposition of aerosol Fe and other trace elements in the North Atlantic Ocean: Observations from the A16N CLIVAR/CO2 repeat hydrography section." Marine Chemistry 120(1-4): 57-70.
- Buck, C. S. and A. Paytan (2009). How Important is Methodology to Estimates of Aerosol Solubility? American Geophysical Union, Fall Meeting 2009, San Francisco, California.
- Bustos, J. J., E. Cuevas, et al. (1998). Caracterización de las masas de aire en la troposfera libre y en la capa de mezcla en Canarias. IX Asamblea de Geodesia y Geofísica, 9-13. Almería.
- Butler, A. (1998). "Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms." Science 281: 207-210.
- Cachier, H., C. Liousse, et al. (1995). "Particulate content of savanna fire emissions." Journal of Atmospheric Chemistry 22(1): 123-148.
- Callot, Y., B. Marticorena, et al. (2000). "Geomorphologic approach for modelling the surface features of arid environments in a model of dust emissions: application to the Sahara desert." Geodinamica Acta 13(5): 245-270.
- Canepari, S., M. L. Astolfi, et al. (2010). "Comparison of extracting solutions for elemental fractionation in airborne particulate matter." Talanta 82(2): 834-844.
- Caquineau, S., A. Gaudichet, et al. (2002). "Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 107(15).
- Caquineau, S., A. Gaudichet, et al. (1998). "Saharan dust: clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols." Geophysical Research Letters 25(7): 983-986.
- Chen, Y. and R. L. Siefert (2004). "Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean." J.Geophys.Res 109(Journal Article).

- Chen, Y., J. Street, et al. (2006). "Comparison between pure-water- and seawater-soluble nutrient concentrations of aerosols from the Gulf of Aqaba." Marine Chemistry 101(1-2): 141-152.
- Chester, R., H. Elderfield, et al. (1972). "Eolian dust along the eastern margins of the Atlantic Ocean." Marine Geology 13(2): 91-105.
- Chester, R., M. Nimmo, et al. (1999). "The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean." Marine Chemistry 68(1-2): 15-30.
- Chester, R., E. J. Sharples, et al. (1984a). "The distribution of particulate Mo in the Atlantic aerosol." Oceanologica Acta 7(4): 441-450.
- Chester, R., E. J. Sharples, et al. (1984b). "Saharan dust incursion over the Tyrrhenian Sea." Atmospheric Environment - Part A General Topics 18(5): 929-935.
- Chiapello, I., G. Bergametti, et al. (1997). "Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 102(D12): 13701-13709.
- Chiapello, I. and C. Moulin (2002). "TOMS and METEOSAT satellite records of the variability of Saharan dust transport over the Atlantic during the last two decades (1979-1997)." Geophysical Research Letters 29(8).
- CHIN, M., GINOUX, et al. (2002). Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sun photometer measurements. Boston, MA, ETATS-UNIS, American Meteorological Society.
- Chou, C., P. Formenti, et al. (2008). "Size distribution, shape, and composition of mineral dust aerosols collected during the African Monsoon Multidisciplinary Analysis Special Observation Period 0: Dust and Biomass-Burning Experiment field campaign in Niger, January 2006." J. Geophys. Res. 113(D23): D00C10.
- Chuang, P. Y., R. M. Duvall, et al. (2005). "The origin of water soluble particulate iron in the Asian atmospheric outflow." Geophys. Res. Lett. 32(7): L07813.
- Claquin, T., M. Schulz, et al. (1999). "Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 104(D18): 22243-22256.
- Coale, K. H., K. S. Johnson, et al. (1996). "A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean." Nature 383(6600): 495-501.
- Cooke, W. F., C. Liousse, et al. (1999). "Construction of a 1° × 1° fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model." J. Geophys. Res. 104(D18): 22137-22162.

- Coude-Gaussen, G. (1987) "Saharan dust on Fuerteventura Island ( Canaries): chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories, and probable sources." 92, 9753.
- Coudé-Gaussen, G., P. Rognon, et al. (1987). "Saharan dust of Fuerteventura Island (Canaries): Chemical and Mineralogical characteristics, air mass trajectories, and probable sources." Journal of Geophysical Research 92(Journal Article): 9754-9771.
- Cuevas, E. (1995). Estudio del comportamiento del ozono troposférico en el observatorio de Izaña y su relación con la dinámica atmosférica. Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid. PhD Thesis.
- Cwiertny, D. M., J. Baltrusaitis, et al. (2008). "Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 113(5).
- D'Alessandro, A., F. Lucarelli, et al. (2003). "Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns." Journal of Aerosol Science 34(2): 243-259.
- d'Almeida, G. A. (1986). "A Model for Saharan Dust Transport." Journal of Applied Meteorology 25(7): 903-916.
- Darwin, C. (1846). "An account of the fine dust which often falls on vessels in the Atlantic Ocean." Geol. Soc. J. 2: 267–274.
- Desboeufs, K. V. and G. Cautenet (2005). "Transport and mixing zone of desert dust and sulphate over Tropical Africa and the Atlantic Ocean region." Atmospheric Chemistry and Physics Discussion 5(Journal Article): pp. 5615–5644.
- Desboeufs, K. V., R. Losno, et al. (2001). "Factors influencing aerosol solubility during cloud processes." Atmospheric Environment 35(20): 3529-3537.
- Desboeufs, K. V., R. Losno, et al. (1999). "The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 104(D17): 21287-21299.
- Desboeufs, K. V., A. Sofikitis, et al. (2005). "Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter." Chemosphere 58(2): 195-203.
- Díaz, A. M., J. P. Díaz, et al. (2006). "Air masses and aerosols chemical components in the free troposphere at the subtropical Northeast Atlantic region." Journal of Atmospheric Chemistry 53(1): 63-90.
- Dongarrà, G., E. Manno, et al. (2007). "Mass levels, crustal component and trace elements in PM10 in Palermo, Italy." Atmospheric Environment 41(36): 7977-7986.
- Dorta Antequera, P. J., M. J. Torres, et al. (2005). "Frecuencia, estacionalidad y tendencias de las advecciones de aire sahariano en Canarias (1976-2003)." Investigaciones geográficas(38): 23-46.

- Draxler, R. R. (1999). HYSPLIT4 user's guide. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-230, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. .
- Draxler, R. R. and G. D. Hess (1997). Description of the HYSPLIT 4 modeling system. NOAA Tech. Memo. ERL ARL-224, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Draxler, R. R. and G. D. Hess (1998). "An overview of the HYSPLIT\_4 modeling system of trajectories, dispersion, and deposition." Aust. Meteor. Mag 47: 295-308.
- Duarte, C. M., J. Dachs, et al. (2006). "Aerosol inputs enhance new production in the subtropical northeast Atlantic." Journal of Geophysical Research G: Biogeosciences 111(4).
- Duce, R. A. (1991). "The atmospheric input of trace species to the World ocean." Global Biogeochemical Cycles 5(3): 193-259.
- Duce, R. A. (1995). "Sources, distributions, and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate." Aerosol Forcing of Climate(Journal Article): 43-72.
- Duce, R. A., P. S. Liss, et al. (1991a). "The Atmospheric Input of Trace Species to the World Ocean." Global Biogeochemical Cycles GBCYEP 5(3).
- Duce, R. A., P. S. Liss, et al. (1991b). "The atmospheric input of trace species to the world ocean." Global Biogeochem. Cycles 5(3): 193-259.
- Dunion, J. P. and C. S. Velden (2004). "The impact of the Saharan Air Layer on Atlantic tropical cyclone activity." Bulletin of the American Meteorological Society 85(3): 353-365.
- Elbaz-Poulichet, F., C. Guieu, et al. (2001). "A Reassessment of Trace Metal Budgets in the Western Mediterranean Sea." Marine Pollution Bulletin 42(8): 623-627.
- Eltayeb, M. A. H., J. Injuk, et al. (2001). "Elemental composition of mineral aerosol generated from Sudan Sahara sand." Journal of Atmospheric Chemistry 40(3): 247-273.
- Engelbrecht, J. P., E. V. McDonald, et al. (2009). "Characterizing mineral dusts and other aerosols from the Middle East--Part 1: ambient sampling." Inhalation Toxicology 21(4): 297-326.
- Engelstaedter, S., I. Tegen, et al. (2006). "North African dust emissions and transport." Earth-Science Reviews 79(1-2): 73-100.
- Erasmus, A. (1987,1997). "Meteorological Conditions That Determine Observing Quality At Telescope Sites."
- Formenti, P., W. Elbert, et al. (2003). "Chemical composition of mineral dust aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) airborne campaign in the Cape Verde region, September 2000." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 108(18).
- Formenti, P., J. L. Rajot, et al. (2008). "Regional variability of the composition of mineral dust from western Africa: Results from the AMMA SOP0/DABEX

- and DODO field campaigns." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 113(23).
- Formenti, P., L. Schuetz, et al. (2010). "Recent progress in understanding physical and chemical properties of mineral dust." Atmos. Chem. Phys. Discuss. 10: 31187-31251.
- Formenti, P. and L. Schutz (2008). Recent progress in understanding the regional characteristics of mineral dust composition (and identification of source regions). 3rd International Workshop on Mineral Dust., Leipzig, Germany.
- Gehlen, M., C. Heinze, et al. (2003). "Coupled Al-Si geochemistry in an ocean general circulation model: A tool for the validation of oceanic dust deposition fields?" Global Biogeochem. Cycles 17(1): 1028.
- Gelado-Caballero, M. D., E. M. Brito de Azebedo, et al. (2005). Caracterización de los eventos de polvo africano en Gran Canaria (Islas Canarias). 4º Simposio de Meteorología e Geofísica da APMG.
- Ginoux, P., M. Chin, et al. (2001). "Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 106(D17): 20255-20273.
- Ginoux, P., J. M. Prospero, et al. (2004). "Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: Correlation with North Atlantic Oscillation." Environmental Modelling and Software 19(2): 113-128.
- Gong, S. L., L. A. Barrie, et al. (1998). Modeling size-distributed sea salt aerosols in the atmosphere: An application using Canadian climate models. Air Pollution Modeling and Its Applications XII. S. E. Gryning and N. Chaumerliac. New York, Plenum Press.
- Goudie, A. S. (2003). Great Warm Deserts of the World. Oxford.
- Goudie, A. S. and N. J. Middleton (2001). "Saharan dust storms: nature and consequences." Earth-Science Reviews 56(1-4): 179-204.
- Guieu, C. (1991). Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale. Paris, Univ. of Paris. PhD Thesis: 225.
- Guieu, C. (2002) "Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea." 107, XXLV.
- Guieu, C., R. Chester, et al. (1997). "Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean." Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 44(3-4): 655-674.
- Guieu, C., M. D. Loye-Pilot, et al. (2010). "Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: Biogeochemical implications." Marine Chemistry 120(1-4): 164-178.
- Guieu, C., M. D. Loye-Pilot, et al. (2002). "Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea." J.Geophys.Res 107(Journal Article): 5-1.



- Guieu, C. and A. J. Thomas (1996). "Saharan aerosols: From the soil to the ocean." The impact of desert dust across the Mediterranean(Journal Article): 207–216.
- Han, Q., J. K. Moore, et al. (2008). "Constraining oceanic dust deposition using surface ocean dissolved Al." Global Biogeochem. Cycles 22(2): GB2003.
- Han, Y.-J., T. M. Holsen, et al. (2004). "Identification of source locations for atmospheric dry deposition of heavy metals during yellow-sand events in Seoul, Korea in 1998 using hybrid receptor models." Atmospheric Environment 38(31): 5353-5361.
- Hand, J. L., N. M. Mahowald, et al. (2004). "Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 109(17): D17205 17201-17221.
- Hansen, H. P. and F. Koroleff (1999). Determination of Nutrients. Methods of seawater analysis. K. Grasshoff, K. Kremling and M. Ehrhardt, Weinheim, Germany Wiley-VCH: 159-228
- Hansen, J., M. Sato, et al. (1997). "Radiative forcing and climate response." J. Geophys. Res. 102(D6): 6831-6864.
- Havers, N., P. Burba, et al. (1998). "Spectroscopic Characterization of Humic-Like Substances in Airborne Particulate Matter." Journal of Atmospheric Chemistry 29(1): 45-54.
- Haywood, J. M. and V. Ramaswamy (1998). "Global sensitivity studies of the direct radiative forcing due to anthropogenic sulfate and black carbon aerosols." J. Geophys. Res. 103(D6): 6043-6058.
- Hedberg, E., L. Gidhagen, et al. (2005). "Source contributions to PM10 and arsenic concentrations in Central Chile using positive matrix factorization." Atmospheric Environment 39(3): 549-561.
- Herman, J. R., P. K. Bhartia, et al. (1997). "Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 102(14): 16911-16922.
- Herut, B., M. Nimmo, et al. (2001). "Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): Sources and fluxes." Atmospheric Environment 35(4): 803-813.
- Herut, B., T. Zohary, et al. (1999). "Adsorption of dissolved phosphate onto loess particles in surface and deep Eastern Mediterranean water." Marine Chemistry 64(4): 253-265.
- Ho, T.-Y., A. Quigg, et al. (2003). "THE ELEMENTAL COMPOSITION OF SOME MARINE PHYTOPLANKTON1." Journal of Phycology 39(6): 1145-1159.
- Holmes, R. M., A. Aminot, et al. (1999). "A simple and precise method for measuring ammonium in marine and freshwater ecosystems." Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 56(10): 1801-1808.

- Hsu, S.-C., G. T. F. Wong, et al. (2010). "Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea." Marine Chemistry 120(1-4): 116-127.
- Hurrell, J. W. (1995). "Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: Regional temperatures and precipitation." Science 269(5224): 676-679.
- Hurrell, J. W. and C. Deser (2009). "North Atlantic climate variability: The role of the North Atlantic Oscillation." Journal of Marine Systems 78(1): 28-41.
- IPCC (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis*. Cambridge University Press, U.K., Houghton, J., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Xiaosu, D.: 944
- IPCC (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers*. I. Secretariat.
- Israelevich, P. L., Z. Levin, et al. (2002). "Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index." J. Geophys. Res. 107(D21): 4572.
- Jaenicke, R. (1979). Monitoring and critical review of the estimated source strength of mineral dust from the Sahara. Saharan Dust: Mobilization, Transport, Deposition. C. Morales. New York, John Wiley & Sons: 233–242.
- Jickells, T. and L. Spokes (2001). Atmospheric iron inputs to the ocean. The Biogeochemistry of Iron in Seawater. D. R. Tunner. Chichester, Wiley.
- Jickells, T. D., Z. S. An, et al. (2005). "Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate." Science 308(5718): 67-71.
- Johansen, A. M. and M. R. Hoffmann (2003). "Chemical characterization of ambient aerosol collected during the northeast monsoon season over the Arabian Sea: Labile-Fe(II) and other trace metals." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 108(14): ACH 5-1 - ACH 5-11.
- Johansen, A. M., R. L. Siefert, et al. (1999). "Chemical characterization of ambient aerosol collected during the southwest monsoon and intermonsoon seasons over the Arabian Sea: Anions and cations." Journal of Geophysical Research 104(26): 325–326.
- Johansen, A. M., R. L. Siefert, et al. (2000). "Chemical composition of aerosols collected over the tropical North Atlantic Ocean." Journal of Geophysical Research 105(Journal Article): 15.
- Johnson, K. S., E. Boyle, et al. (2007). "Developing Standards for Dissolved Iron in Seawater." Eos, Transactions, American Geophysical Union 88(11): 131-132.
- Jones, T. A., D. J. Cecil, et al. (2007). "The Environmental and Inner-Core Conditions Governing the Intensity of Hurricane Erin (2001)." Weather and Forecasting 22(4): 708-725.

- Journet, E., K. V. Desboeufs, et al. (2008). "Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility." Geophys. Res. Lett. 35(7): L07805.
- Kallos, G., V. Kotroni, et al. (1997). The regional weather forecasting system SKIRON: an overview. Proceedings of the Symposium on regional weather prediction on parallel computer environments. University of Athens, Greece.: 109-122.
- Kandler, K., N. Benker, et al. (2007). "Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izaña, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy." Atmospheric Environment 41(37): 8058-8074.
- Kandler, K., L. SchÜtz, et al. (2009). "Size distribution, mass concentration, chemical and mineralogical composition and derived optical parameters of the boundary layer aerosol at Tinfou, Morocco, during SAMUM 2006." Tellus B 61(1): 32-50.
- Karyampudi, M. and T. N. Carlson (1988). "Analysis and Numerical Simulations of the Saharan Air Layer and Its Effect on Easterly Wave Disturbances." Journal of Atmospheric Sciences 45: 3102-3136.
- Karyampudi, M. and H. Pierce (2002). "Synoptic-Scale Influence of the Saharan Air Layer on Tropical Cyclogenesis over the Eastern Atlantic." Monthly Weather Review 130(12): 3100-3128.
- Karyampudi, V. M., S. P. Palm, et al. (1999). "Validation of the Saharan dust plume conceptual model using lidar, Meteosat, and ECMWF data." Bulletin of the American Meteorological Society 80(6): 1045-1075.
- Kaufman, Y. J., I. Koren, et al. (2005). "Dust transport and deposition observed from the Terra-Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) spacecraft over the Atlantic Ocean." J. Geophys. Res. 110(D10): D10S12.
- Koçak, M., N. Kubilay, et al. (2005). "Dry atmospheric fluxes of trace metals (Al, Fe, Mn, Pb, Cd, Zn, Cu) over the Levantine Basin: A refined assessment." Atmospheric Environment 39(38): 7330-7341.
- Koçak, M., N. Kubilay, et al. (2007). "Trace Metal Solid State Speciation in Aerosols of the Northern Levantine Basin, East Mediterranean." Journal of Atmospheric Chemistry 56(3): 239-257.
- Krom, M. D., K. C. Emeis, et al. (2010). "Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?" Progress In Oceanography 85(3-4): 236-244.
- Kumar, A. and M. M. Sarin (2010). "Aerosol iron solubility in a semi-arid region: temporal trend and impact of anthropogenic sources." Tellus B 62(2): 125-132.
- Kuss, J. and K. Kremling (1999). "Spatial variability of particle associated trace elements in near-surface waters of the North Atlantic (30°N/60°W to 60°N/2°W), derived by large volume sampling." Marine Chemistry 68(1-2): 71-86.
- Lafon, S., J.-L. Rajot, et al. (2004). "Quantification of iron oxides in desert aerosol." Atmospheric Environment 38(8): 1211-1218.

- Lafon, S., I. N. Sokolik, et al. (2006). "Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: Implications for light absorption." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 111(21).
- Linke, C., O. Möhler, et al. (2006). "Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: A laboratory study." Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 6(2): 2897-2922.
- Liousse, C., J. E. Penner, et al. (1996). "A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols." J. Geophys. Res. 101(D14): 19411-19432.
- Luo, C., N. M. Mahowald, et al. (2003). "Sensitivity study of meteorological parameters on mineral aerosol mobilization, transport, and distribution." J. Geophys. Res. 108(D15): 4447.
- Mackie, D. S., P. W. Boyd, et al. (2005). "Simulating the cloud processing of iron in Australian dust: pH and dust concentration." Geophysical Research Letters 32(6): 1-4.
- Mahowald, N., K. Kohfeld, et al. (1999). "Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate: A comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments." J. Geophys. Res. 104(D13): 15895-15916.
- Mahowald, N. M., A. R. Baker, et al. (2005). "Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean." Global Biogeochem. Cycles 19(4): GB4025.
- Mahowald, N. M. and C. Luo (2003). "A less dusty future?" Geophys. Res. Lett. 30(17): 1903.
- Mahowald, N. M., G. D. Rivera, et al. (2004). "Comment on "Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission" by I. Tegen et al. ." Geophysical Research Letters 31(L24105).
- Marticorena, B. and G. Bergametti (1995). "Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme." J. Geophys. Res. 100(16): 415-416.
- Mazzei, F., A. D'Alessandro, et al. (2008). "Characterization of particulate matter sources in an urban environment." Science of the Total Environment 401(1-3): 81-89.
- Measures, C. I. (2000) "On the use of dissolved aluminum in surface waters to estimate dust deposition to the ocean." 14, 317.
- Measures, C. I. and E. T. Brown (1996). Estimating dust input to the Atlantic Ocean using surface water Al concentrations The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester, Kluwer Acad, Dordrecht, Netherlands.
- Measures, C. I., T. Sato, et al. (2010). "The fractional solubility of aluminium from mineral aerosols collected in Hawaii and implications for atmospheric deposition of biogeochemically important trace elements." Marine Chemistry 120(1-4): 144-153.

- Mendez, J., C. Guieu, et al. (2010). "Atmospheric input of manganese and iron to the ocean: Seawater dissolution experiments with Saharan and North American dusts." Marine Chemistry 120(1-4): 34-43.
- Miller, R. L., J. Perlwitz, et al. (2004). "Feedback upon dust emission by dust radiative forcing through the planetary boundary layer." J. Geophys. Res. 109(D24): D24209.
- Millero, F. J. and M. L. Sohn (1992). Minor elements of sea water. Chemical oceanography, CRC: 115-156.
- Mills, M. M., C. Ridame, et al. (2004). "Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic." Nature 429(6989): 292-294.
- Molinaroli, E. (1996). Mineralogical characterisation of Saharan dust with a view to its final destination in Mediterranean sediments. The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean. S. Guerzoni and R. Chester. Norwel, Kluwer Acad.: 153–162.
- Monahan, E. C., D. E. Spiel, et al. (1986). A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption in oceanic whitecaps. Oceanic whitecaps and their role in air-sea exchange processes. E. C. Monahan and G. M. Niocaill. Dordrecht, Holland, Reidel Publishing: 167-174.
- Moore, C. M., M. M. Mills, et al. (2009). "Large-scale distribution of Atlantic nitrogen fixation controlled by iron availability." Nature Geosci 2(12): 867-871.
- Moreno, T., X. Querol, et al. (2006). "Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor." Chemosphere 65(2): 261-270.
- Moulin, C., C. E. Lambert, et al. (1997). "Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation." Nature 387(6634): 691-694.
- Muhs, D. R., J. Budahn, et al. (2010b). "The role of African dust in the formation of Quaternary soils on Mallorca, Spain and implications for the genesis of Red Mediterranean soils." Quaternary Science Reviews 29(19-20): 2518-2543.
- Muhs, D. R., J. Budahn, et al. (2010a). "Geochemical and mineralogical evidence for Sahara and Sahel dust additions to Quaternary soils on Lanzarote, eastern Canary Islands, Spain." Terra Nova 22(6): 399-410.
- Muhs, D. R., J. R. Budahn, et al. (2007). "Geochemical evidence for African dust inputs to soils of western Atlantic islands: Barbados, the Bahamas, and Florida." J. Geophys. Res. 112(F2): F02009.
- Murphy, D. M., J. R. Anderson, et al. (1998). "Influence of sea-salt on aerosol radiative properties in the Southern Ocean marine boundary layer." Nature 392(6671): 62-65.

- Myhre, G., F. Stordal, et al. (1998). "Estimation of the direct radiative forcing due to sulfate and soot aerosols." Tellus B 50(5): 463-477.
- N'tchayi, M. G., J. J. Bertrand, et al. (1997). "The diurnal and seasonal cycles of wind-borne dust over Africa north of the equator." Journal of Applied Meteorology 36(7): 868-882.
- Neuer, S., M. E. Torres-Padrón, et al. (2004). "Dust deposition pulses to the eastern subtropical North Atlantic gyre: Does ocean's biogeochemistry respond?" Global Biogeochemical Cycles 18(4): 1-10.
- Nickovic, S., G. Kallos, et al. (2001). "A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 106(D16): 18113-18129.
- Nielsdottir, M. C. (2009). Iron Biogeochemistry in (Sub-) Polar Waters. School of Ocean and Earth Science. Southampton, University of Southampton. PhD.
- O'Dowd, C. D., M. H. Smith, et al. (1997). "Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review." Atmospheric Environment 31(1): 73-80.
- Obata, H., H. Karatani, et al. (1997). "Fundamental studies for chemical speciation of iron in seawater with an improved analytical method." Marine Chemistry 56(1-2): 97-106.
- Ozer, P. (2001). "Les lithometeores en region sahelienne." International Journal of Tropical Ecology and Geography 24: 1-317.
- Patey, M. D. (2010). Trace metals and nutrients in aerosols over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean. School of Ocean & Earth Sciences, University of Southampton.
- Patey, M. D., E. P. Achterberg, et al. (2010). "Interferences in the analysis of nanomolar concentrations of nitrate and phosphate in oceanic waters." Analytica Chimica Acta 673(2): 109-116.
- Patey, M. D., M. J. A. Rijkenberg, et al. (2008). "Determination of nitrate and phosphate in seawater at nanomolar concentrations." TrAC - Trends in Analytical Chemistry 27(2): 169-182.
- Penner, J. E. (1995). Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: black and organic carbon. Aerosol Forcing of Climate. R. J. Charlson and J. Heintzenberg. Chichester, John Wiley and Sons: 91-108.
- Penner, J. E., M. Andreae, et al. (2001). Aerosols, their direct and indirect effects. Climate Change 2001: The Scientific Basis. J. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggset al. New York, Cambridge University Press: 291-336.
- Penner, J. E., C. C. Chuang, et al. (1998). "Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols." Climate Dynamics 14(12): 839-851.
- Penner, J. E., H. Eddleman, et al. (1993). "Towards the development of a global inventory for black carbon emissions." Atmospheric Environment. Part A. General Topics 27(8): 1277-1295.

- Peterson, J. T. and C. E. Junge (1971). Source of particulate matter in the atmosphere. Man's Impact on Climate. W. Matthews, W. Kellog and G. D. Robinson. Cambridge, MA, MIT Press: 310–320
- Piccolo, M. C. (1991). Modelado numérico de la capa límite atmosférica marina. Física de la Tierra, Universidad Complutense de Madrid. PhD Thesis.
- Prospero, J. M. (1996). The atmospheric transport of particles to the ocean. Particle Flux in the Ocean. V. Ittekkot, P. Schaefer, S. Honjo and P. J. Depetris. Chichester, John Wiley and Sons: 19–52.
- Prospero, J. M., K. Barrett, et al. (1996). "Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin." Biogeochemistry 35(1): 27-73.
- Prospero, J. M., P. Ginoux, et al. (2002). "Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product." American Geophysical Union 40(1): 2-1-2-31.
- Querol, X., M. Viana, et al. (2007). "Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain." Atmospheric Environment 41(34): 7219-7231.
- Quinn, P. K., D. J. Coffman, et al. (1998). "Aerosol optical properties in the marine boundary layer during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1) and the underlying chemical and physical aerosol properties." J. Geophys. Res. 103(D13): 16547-16563.
- Ratmeyer, V., W. Balzer, et al. (1999). "Seasonal impact of mineral dust on deep-ocean particle flux in the eastern subtropical Atlantic Ocean." Marine Geology 159(1-4): 241-252.
- Ridame, C., C. Guieu, et al. (1999). "Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminum, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997)." Journal of Geophysical Research 104(D23): 30127-30138.
- Rijkenberg, M. J. A., C. F. Powell, et al. (2008). "Changes in iron speciation following a Saharan dust event in the tropical North Atlantic Ocean." Marine Chemistry 110(1-2): 56-67.
- Rivera-Carpio, C. A., C. E. Corrigan, et al. (1996). "Derivation of contributions of sulfate and carbonaceous aerosols to cloud condensation nuclei from mass size distributions." J. Geophys. Res. 101(D14): 19483-19493.
- Rodríguez, S., A. Alastuey, et al. (2011). "Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer." Atmos. Chem. Phys. Discuss. 11(3): 8841-8892.
- Rodríguez, S., Y. González, et al. (2009). "Atmospheric nanoparticle observations in the low free troposphere during upward orographic flows at Izaña Mountain Observatory." Atmospheric Chemistry and Physics 9(17): 6319-6335

- Salma, I. and W. Maenhaut (2006). "Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city." Environmental Pollution 143(3): 479-488.
- Sanudo-Wilhelmy, S. A., A. B. Kustka, et al. (2001). "Phosphorus limitation of nitrogen fixation by *Trichodesmium* in the central Atlantic Ocean." Nature 411(6833): 66-69.
- Sarnthein, M., J. Thiede, et al. (1982). "Atmospheric and oceanic circulation patterns off Northwest Africa during the past 25 million years." Geology of the Northwest African Continental Margin: Berlin (Springer Verlag)(Journal Article): 545-604.
- Sarthou, G., A. R. Baker, et al. (2003). "Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean." Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 50(10-11): 1339-1352.
- Schepanski, K., I. Tegen, et al. (2009). "Meteorological processes forcing Saharan dust emission inferred from MSG-SEVIRI observations of subdaily dust source activation and numerical models." Journal of Geophysical Research D: Atmospheres 114(10).
- Schneider, S. H. and R. D. Dennett (1975). "Climatic Barriers to Long-Term Energy Growth." Ambio 4(2): 65-74.
- Schnell, R. C. and G. Vali (1976). "Biogenic Ice Nuclei: Part I. Terrestrial and Marine Sources." Journal of the Atmospheric Sciences 33(8): 1554-1564.
- Scholes, M. and M. O. Andreae (2000). "Biogenic and pyrogenic emissions from Africa and their impact on the global atmosphere." Ambio 29(1): 23-29.
- Schult, I., J. Feichter, et al. (1997). "Effect of black carbon and sulfate aerosols on the Global Radiation Budget." J. Geophys. Res. 102(D25): 30107-30117.
- Schütz, L. (1980). "Long-range transport of desert dust with special emphasis on the Sahara." Annals of the New York Academy of Sciences 338(1): 515-532.
- Schütz, L. (1989). Atmospheric mineral dust-properties and source markers. Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport. M. Leinen and M. Sarnthein. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers: 359–383.
- Schütz, L., R. Jaenicke, et al. (1981). "Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean." Geological Society American Special Paper 186(Journal Article): 87-100.
- Schütz, L. and M. Sebert (1987). "Mineral aerosols and source identification." Journal of Aerosol Science 18(1): 1-10.
- Sedwick, P. N., E. R. Sholkovitz, et al. (2007). "Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea." Geochemistry, Geophysics, Geosystems 8(10).



- Shi, Z., S. Bonneville, et al. (2010). "Iron dissolution kinetics of mineral dust at low pH during simulated atmospheric processing." Atmospheric Chemistry and Physics Discussions 10(11): 26607-26640.
- Shi, Z., M. D. Krom, et al. (2009). "Formation of Iron Nanoparticles and Increase in Iron Reactivity in Mineral Dust during Simulated Cloud Processing." Environmental science & technology 43(17): 6592-6596.
- Shinn, E. A., G. W. Smith, et al. (2000). "African dust and the demise of caribbean coral reefs." Geophysical Research Letters 7(19): 3029-3032.
- Siefert, R. L., A. M. Johansen, et al. (1999). "Chemical characterization of ambient aerosol collected during the southwest monsoon and intermonsoon seasons over the Arabian Sea: Labile-Fe (II) and other trace metals." Journal of Geophysical Research 104(D3): 3511-3526.
- Slinn, S. A. and W. G. N. Slinn (1980). "Predictions for particle deposition on natural waters." Atmospheric Environment (1967) 14(9): 1013-1016.
- Spokes, L., T. Jickells, et al. (2001). "Atmospheric inputs of trace metals to the northeast Atlantic Ocean: the importance of southeasterly flow." Marine Chemistry 76(4): 319-330.
- Spokes, L. J., T. D. Jickells, et al. (1994). "Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: A laboratory study." Geochimica et Cosmochimica Acta 58(15): 3281-3287.
- Stuut, J. B., M. Zabel, et al. (2005). "Provenance of present-day eolian dust collected off NW Africa." J.Geophys.Res 110(Journal Article).
- Swap, R., M. Garstang, et al. (1992). "Saharan dust in the Amazon Basin." Tellus B 44(2): 133-149.
- Tasdemir, Y. and C. Kural (2005). "Atmospheric dry deposition fluxes of trace elements measured in Bursa, Turkey." Environmental Pollution 138(3): 462-472.
- Taylor, S. R. and M. P. Gorton (1977). "Geochemical application of spark source mass spectrography--III. Element sensitivity, precision and accuracy." Geochimica et Cosmochimica Acta 41(9): 1375-1380.
- Taylor, S. R. and S. M. McLennan (1995). "The geochemical evolution of the continental crust." Reviews of Geophysics 33(2): 241-265.
- Tegen, I. and I. Fung (1994). "Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness." Journal of Geophysical Research 99(D11): 22,897-822,914.
- Tegen, I. and I. Fung (1995). "Contribution to the atmospheric mineral aerosol load from land surface modification." Journal of Geophysical Research 100(D9): 18707-18726.
- Tegen, I., S. P. Harrison, et al. (2002). "Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from a model study." J. Geophys. Res. 107(D21): 4576.

- Tegen, I., M. Werner, et al. (2004). "Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission." Geophys. Res. Lett. 31(5): L05105.
- Tomza, U., R. Arimoto, et al. (2001). "Color-related differences in the chemical composition of aerosol-laden filters." Atmospheric Environment 35(9): 1703-1709.
- Torres-Padrón, M. E., M. D. Gelado-Caballero, et al. (2002). "Variability of dust inputs to the CANIGO zone." Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography 49(17): 3455-3464.
- Torres, C., E. Cuevas, et al. (2002). "Characterization of the marine boundary layer and the free troposphere in the subtropical region over Canary Islands." 3rd Spanish-Portuguese Assembly of Geodesy and Geophysics(Journal Article).
- Torres, C., E. Cuevas, et al. (2001). Caracterización de las Masas de Aire en la región Subtropical. Proceedings of the V Simposio Nacional de Predicción. Instituto Nacional de Meteorología, Madrid.
- Trapp, J. M., F. J. Millero, et al. (2010). "Temporal variability of the elemental composition of African dust measured in trade wind aerosols at Barbados and Miami." Marine Chemistry 120(1-4): 71-82.
- Tuncel, S. G. and S. Ungör (1996). "Rain water chemistry in Ankara, Turkey." Atmospheric Environment 30(15): 2721-2727.
- Viana, M. (2003). Niveles, composición y origen del material particulado atmosférico en los sectores Norte y Este de la Península Ibérica y Canarias. Dissertation/Thesis.
- Viana, M., X. Querol, et al. (2002). "Influence of African dust on the levels of atmospheric particulates in the Canary Islands air quality network." Atmospheric Environment 36(38): 5861-5875.
- Visser, F., L. J. A. Gerringa, et al. (2003). "The role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two Antarctic diatom species." Journal of Phycology 39(6): 1085-1094.
- Wagener, T., E. Pulido-Villena, et al. (2008). "Dust iron dissolution in seawater: Results from a one-year time-series in the Mediterranean Sea." Geophys. Res. Lett. 35(16): L16601.
- Werner, M., I. Tegen, et al. (2002). "Seasonal and interannual variability of the mineral dust cycle under present and glacial climate conditions." J. Geophys. Res. 107(D24): 4744.
- Whitfield, M. (2001). "Interactions between phytoplankton and trace metals in the ocean." Advances in Marine Biology Volume 41: 1-128.
- Wolf, M. E. and G. M. Hidy (1997). "Aerosols and climate: Anthropogenic emissions and trends for 50 years." J. Geophys. Res. 102(D10): 11113-11121.

- Wright, J. B. H., D.A.; Jones, W.B.; Willians, H.R., Ed. (1985). Geology and Mineral Resources of West Africa., George Allen & Unwin (Publishers)Ltd, London, UK
- Wu, J., R. Rember, et al. (2007). "Dissolution of aerosol iron in the surface waters of the North Pacific and North Atlantic oceans as determined by a semicontinuous flow-through reactor method." Global Biogeochemical Cycles 21(4).
- Yi, S. M., T. M. Holsen, et al. (1997). "Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a water surface sampler." Environmental Science and Technology 31(1): 272-278.
- Zender, C. S., H. Bian, et al. (2003). "Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology." J. Geophys. Res. 108(D14): 4416.
- Zhang, D., Y. Iwasaka, et al. (2005). "Separated status of the natural dust plume and polluted air masses in an Asian dust storm event at coastal areas of China." J. Geophys. Res. 110(D6): D06302.
- Zhu, X. R., J. M. Prospero, et al. (1997). "Diel variability of soluble Fe(II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados." J. Geophys. Res. 102(D17): 21297-21305.
- Zhuang, G., R. Duce, et al. (1990). "The Dissolution of Atmospheric Iron in Surface Seawater of the Open Ocean." J. Geophys. Res. 95(C9): 16207-16216.
- Zhuang, G., Z. Yi, et al. (1992a). "Chemistry of iron in marine aerosols." Global Biogeochemical Cycles 6(2): 161-173.
- Zhuang, G., Z. Yi, et al. (1992b). "Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe (n) in remote marine aerosols." Nature 355(6360): 537-539.

# ANEXOS



## Anexo 4.1

En este anexo se encuentran los resultados detallados de los análisis de mineralogía realizada por CCSEM (Computer-controlled scanning electron microscopy) a dos muestras de filtros de la estación de PG.

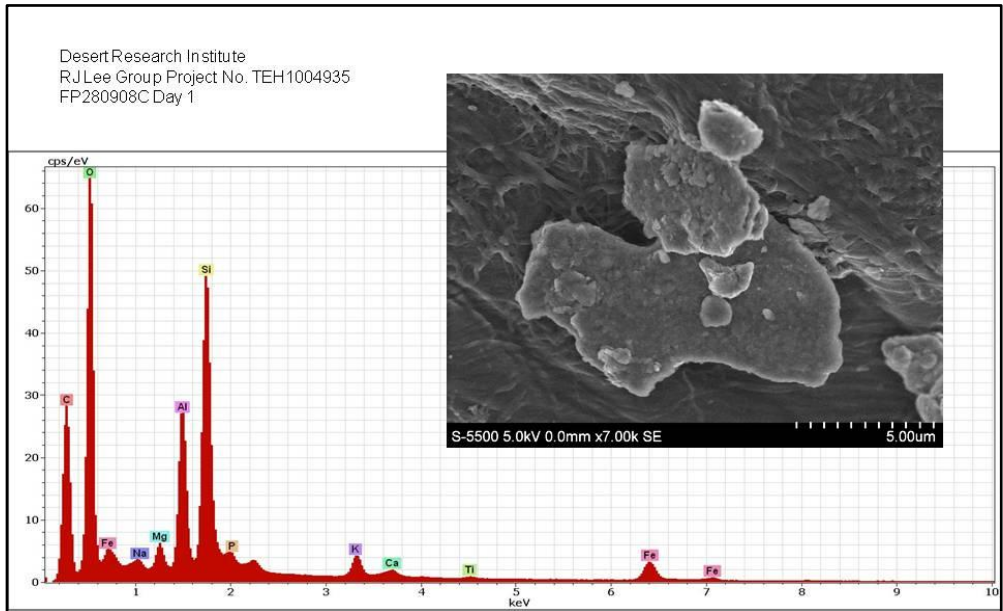
14/03/2008		Tamaño (µm)				
Clases	%Masa	0.2 - 1	1 - 2.5	2.5 - 5	5 - 7.5	7.5 - 10
Si/Mg/Ca/Fe	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Si/Mg	0.3	0.0	42.5	57.5	0.0	0.0
Si/Al/K	5.1	1.4	11.7	24.9	41.1	20.9
Si/Al/Ca	2.5	0.0	7.6	30.3	62.1	0.0
Si/Al/Mg	6.6	1.0	15.4	31.2	52.4	0.0
Si/Al/Na	2.9	1.6	9.9	17.3	27.8	43.4
Si/Al/Fe	1.6	5.1	16.0	78.9	0.0	0.0
Si/Al(Ca,Mg,K,Fe)	8.4	0.6	13.1	25.8	13.0	47.5
Si/Al(Mg,K,Fe)	41.0	0.6	14.2	33.2	31.4	20.6
Si/Al(Ca,Mg,Fe)	4.0	2.8	41.0	45.3	11.0	0.0
Si/Al(Ca,K,Fe)	0.0	59.0	41.0	0.0	0.0	0.0
Si/Al(Ca,Mg)	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0
Si/Al(Ca,Na)	0.2	6.6	47.1	46.3	0.0	0.0
Si/Al(K,Fe)	0.0	9.6	90.4	0.0	0.0	0.0
Si/Al(Mg,Fe)	1.3	4.5	30.1	65.4	0.0	0.0
Si/Al(Mg,K)	0.4	4.7	48.4	46.9	0.0	0.0
Fe/Si	1.4	4.4	10.6	38.3	46.7	0.0
Si/Al	3.8	1.4	6.5	16.7	36.9	38.5
Meezcla Arcillas	9.5	1.0	15.9	42.5	16.2	24.4
Ca/P	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca/Mg/Si	0.0	11.4	88.6	0.0	0.0	0.0
Ca/Si/Al	0.1	7.8	41.1	51.1	0.0	0.0
Ca/Si	1.3	0.5	15.6	44.7	39.1	0.0
Ca/Mg	0.1	13.7	86.3	0.0	0.0	0.0
Ca/S	0.7	1.1	0.0	24.8	74.1	0.0
Si-enriquecido	4.7	1.3	8.0	34.9	55.7	0.0
Ca-enriquecido	1.9	0.0	7.9	7.6	84.5	0.0
Fe-enriquecido	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ti-enriquecido	2.1	0.4	3.1	9.5	0.0	87.0
Misc.	0.2	23.8	25.5	50.8	0.0	0.0
<b>Totales</b>	100.0	1.2	14.6	32.8	31.1	20.3

Classes	%Masa	Tamaño (μm)				
		0.2 - 1	1 - 2.5	2.5 - 5	5 - 7.5	7.5 - 10
Si/Mg	0.4	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0
Si/Al/K	3.5	1.9	20.9	62.4	14.8	0.0
Si/Al/Ca	5.2	0.2	6.5	14.6	7.5	71.2
Si/Al/Mg	8.8	2.1	15.7	49.3	33.0	0.0
Si/Al/Na	1.6	2.6	24.3	22.1	51.1	0.0
Si/Al/Fe	2.7	3.3	31.0	50.8	14.9	0.0
Si/Al(Ca,Mg,K,Fe)	4.1	4.2	33.7	47.4	14.8	0.0
Si/Al(Mg,K,Fe)	33.2	1.1	16.0	41.4	28.6	12.8
Si/Al(Ca,Mg,Fe)	6.0	3.6	31.1	34.9	6.3	24.1
Si/Al(Ca,K,Fe)	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Si/Al(Ca,Mg)	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Si/Al(Ca,Na)	0.1	33.9	66.1	0.0	0.0	0.0
Si/Al(K,Fe)	0.5	3.2	0.0	96.8	0.0	0.0
Si/Al(Mg,Fe)	7.0	1.1	28.0	50.4	20.5	0.0
Si/Al(Mg,K)	0.7	2.9	18.4	78.7	0.0	0.0
Fe/Si	0.3	40.3	22.9	36.8	0.0	0.0
Si/Al	3.0	3.0	36.2	43.0	17.8	0.0
Mezcla Arcillas	14.9	2.2	17.9	43.8	23.7	12.4
Ca/P	0.0	7.8	92.2	0.0	0.0	0.0
Ca/Mg/Si	0.4	0.0	3.1	0.0	96.9	0.0
Ca/Si/Al	0.7	0.0	30.2	69.8	0.0	0.0
Ca/Si	0.7	0.5	12.1	87.5	0.0	0.0
Ca/Mg	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ca/S	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Si-enriquecido	4.7	1.3	18.7	21.4	15.9	42.8
Ca-enriquecido	0.1	5.1	94.9	0.0	0.0	0.0
Fe-enriquecido	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ti-enriquecido	0.3	12.7	22.8	64.5	0.0	0.0
Misc.	1.1	0.4	46.4	10.4	42.8	0.0
<b>Totales</b>	<b>100.0</b>	<b>2.0</b>	<b>20.1</b>	<b>42.1</b>	<b>22.6</b>	<b>13.3</b>

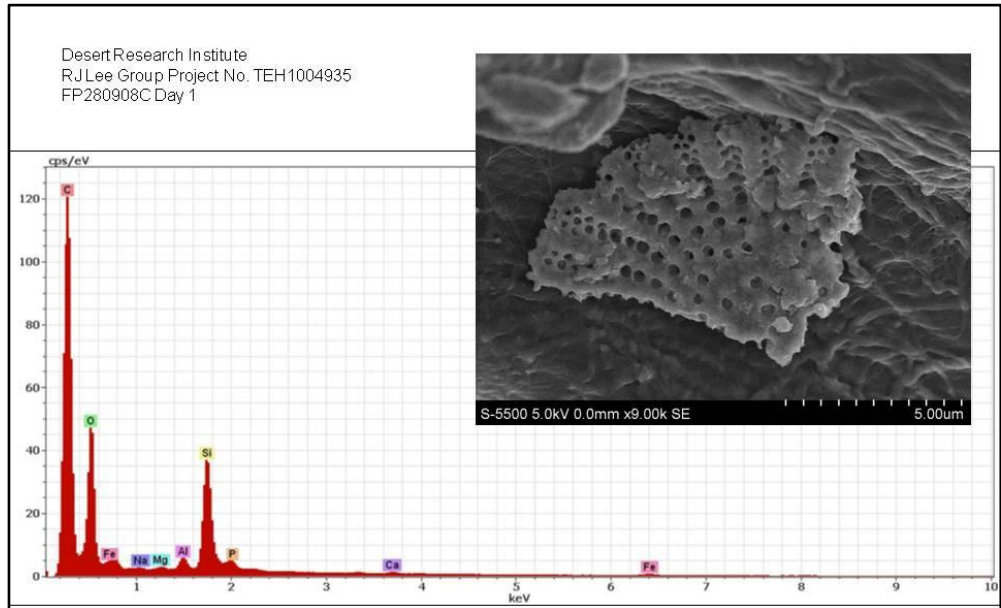
## Anexo 4.2

En este anexo se encuentran las imágenes de microscopía electrónica (CCSEM, Computer-controlled scanning electron microscopy) de 8 minerales y sus espectros de fluorescencia de rayos X (XRF) correspondientes al filtro de papel de la estación de PG del 28/09/2008.

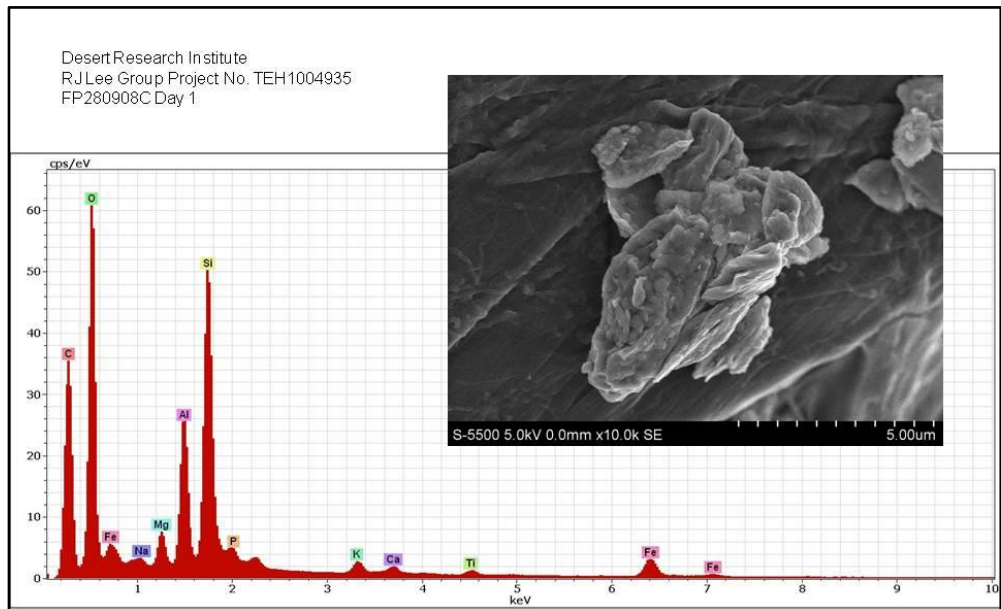
### a) Arcillas (posible esmectita)



b) Restos orgánicos, probablemente de diatomeas.

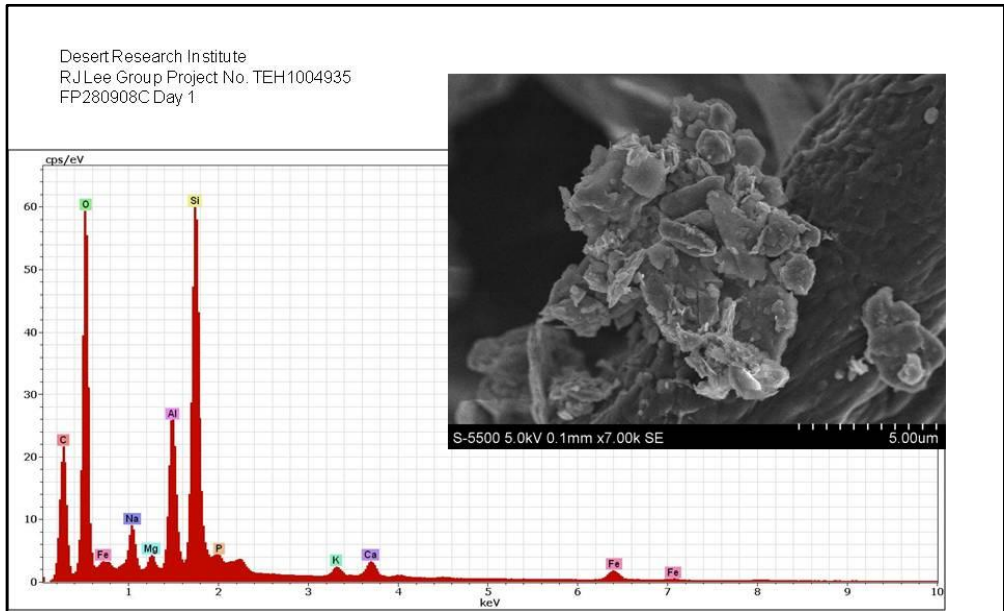


c) Arcillas (probablemente esmectita)

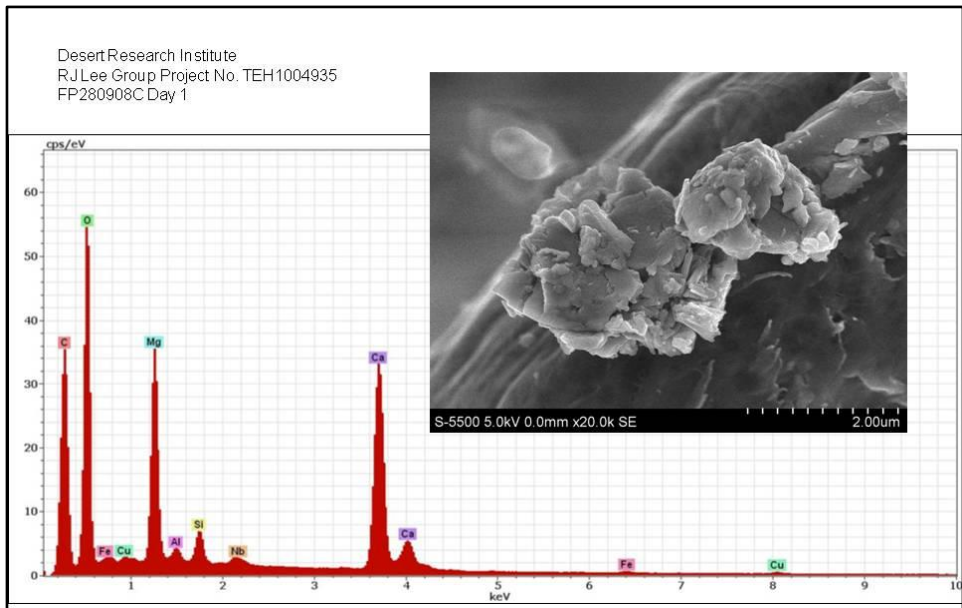




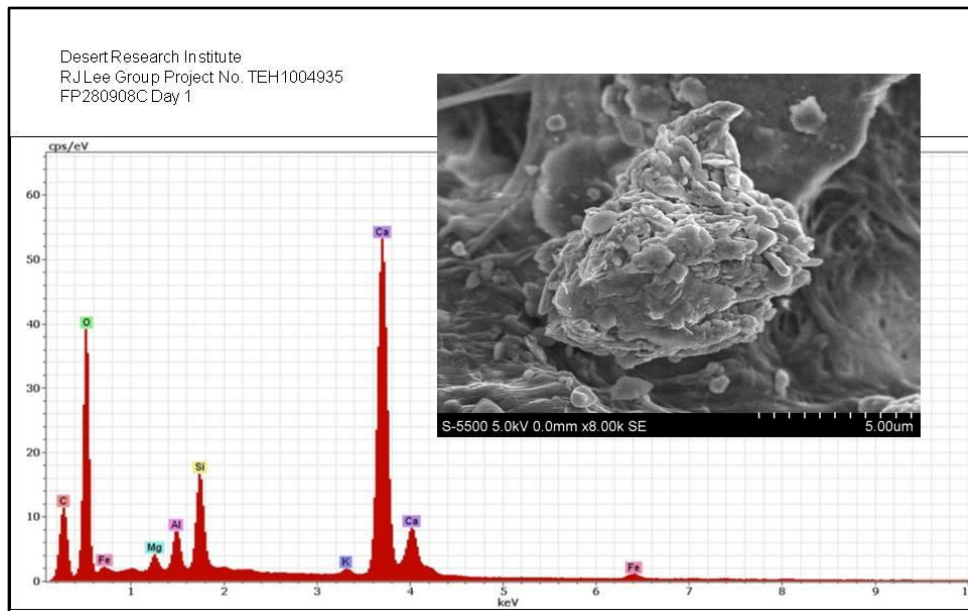
d) Arcillas. (probablemente esmética con algo de NaCl)



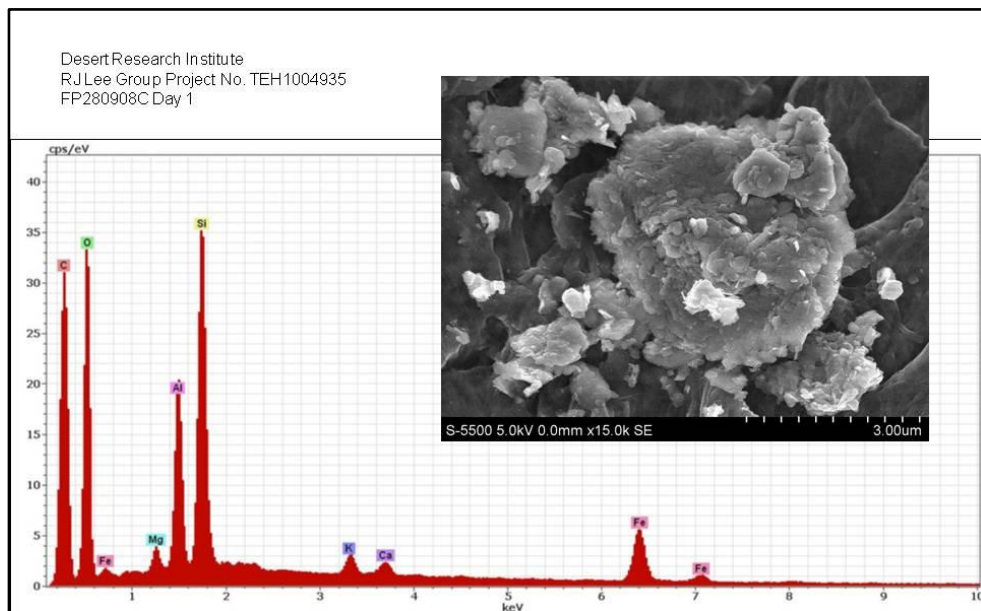
e) Calcita (tipo HMC), posible dolomita.



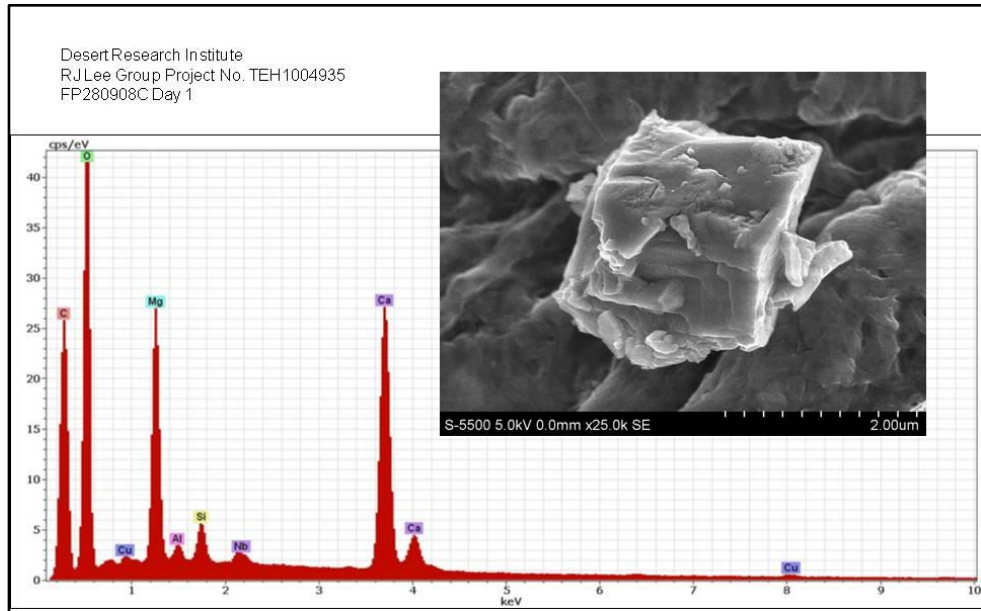
f) Calcita (con alguna contribución de arcillas)



g) Arcillas (posible caolinita con algunas contribuciones de otras arcillas)



h) Calcita (tipo HMC y posiblemente sea una Dolomita).



### **Anexo 4.3**

En este anexo se encuentran las tablas de las correlaciones de Pearson para las estaciones de Pico de la Gorra y Taliarte.

**Correlaciones en la estación de Pico de la Gorra**

	Mn	Fe	Co	Pb	Cu	Cd	Mg	Al	Ca	Na	Zn	Ni	Ti
Mn Pearson Correlation	1	.840**	.792**	.637**	.249	-.058	.786**	.856**	.697**	.444**	.141	.565**	.660**
Sig. (2-tailed)		.000	.000	.000	.072	.525	.000	.000	.000	.000	.145	.000	.000
N	123	122	121	123	53	123	123	123	123	123	109	117	113
Fe Pearson Correlation	.840**	1	.870**	.530**	.301*	.107	.677**	.957**	.660**	.536**	-.065	.577**	.680**
Sig. (2-tailed)	.000		.000	.000	.030	.236	.000	.000	.000	.000	.496	.000	.000
N	122	125	121	125	52	125	125	125	125	124	111	117	115
Co Pearson Correlation	.792**	.870**	1	.697**	.351*	.157	.673**	.875**	.697**	.581**	.070	.730**	.815**
Sig. (2-tailed)	.000	.000		.000	.011	.084	.000	.000	.000	.000	.471	.000	.000
N	121	121	122	122	52	122	122	122	122	122	109	117	112
Pb Pearson Correlation	.637**	.530**	.697**	1	.276*	.265**	.588**	.569**	.709**	.458**	.485**	.597**	.607**
Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000		.046	.003	.000	.000	.000	.000	.000	.000	.000
N	123	125	122	126	53	126	126	126	126	125	112	118	116
Cu Pearson Correlation	.249	.301*	.351*	.276*	1	.254	.226	.324*	.403**	.176	.005	.391**	.122
Sig. (2-tailed)	.072	.030	.011	.046		.066	.104	.018	.003	.208	.971	.005	.385
N	53	52	52	53	53	53	53	53	53	53	53	50	53
Cd Pearson Correlation	-.058	.107	.157	.265**	.254	1	.167	.144	.355**	.365**	.299**	.123	-.022
Sig. (2-tailed)	.525	.236	.084	.003	.066		.062	.108	.000	.000	.001	.184	.814
N	123	125	122	126	53	126	126	126	126	125	112	118	116
Mg Pearson Correlation	.786**	.677**	.673**	.588**	.226	.167	1	.712**	.812**	.456**	.160	.457**	.488**

	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.104	.062		.000	.000	.000	.092	.000	.000
	N	123	125	122	126	53	126	126	126	126	125	112	118	116
Al	Pearson Correlation	.856**	.957**	.875**	.569**	.324*	.144	.712**	1	.701**	.597**	-.035	.593**	.721**
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.018	.108	.000		.000	.000	.715	.000	.000
	N	123	125	122	126	53	126	126	126	126	125	112	118	116
Ca	Pearson Correlation	.697**	.660**	.697**	.709**	.403**	.355**	.812**	.701**	1	.579**	.290**	.480**	.417**
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.003	.000	.000	.000		.000	.002	.000	.000
	N	123	125	122	126	53	126	126	126	126	125	112	118	116
Na	Pearson Correlation	.444**	.536**	.581**	.458**	.176	.365**	.456**	.597**	.579**	1	.166	.440**	.421**
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.208	.000	.000	.000	.000		.082	.000	.000
	N	123	124	122	125	53	125	125	125	125	125	111	118	115
Zn	Pearson Correlation	.141	-.065	.070	.485**	.005	.299**	.160	-.035	.290**	.166	1	.121	.002
	Sig. (2-tailed)	.145	.496	.471	.000	.971	.001	.092	.715	.002	.082		.217	.982
	N	109	111	109	112	53	112	112	112	112	111	112	106	109
Ni	Pearson Correlation	.565**	.577**	.730**	.597**	.391**	.123	.457**	.593**	.480**	.440**	.121	1	.672**
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.005	.184	.000	.000	.000	.000	.217		.000
	N	117	117	117	118	50	118	118	118	118	118	106	118	108
Ti	Pearson Correlation	.660**	.680**	.815**	.607**	.122	-.022	.488**	.721**	.417**	.421**	.002	.672**	1
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.385	.814	.000	.000	.000	.000	.982	.000	
	N	113	115	112	116	53	116	116	116	116	115	109	108	116

**Correlaciones para la estación de Taliarte**

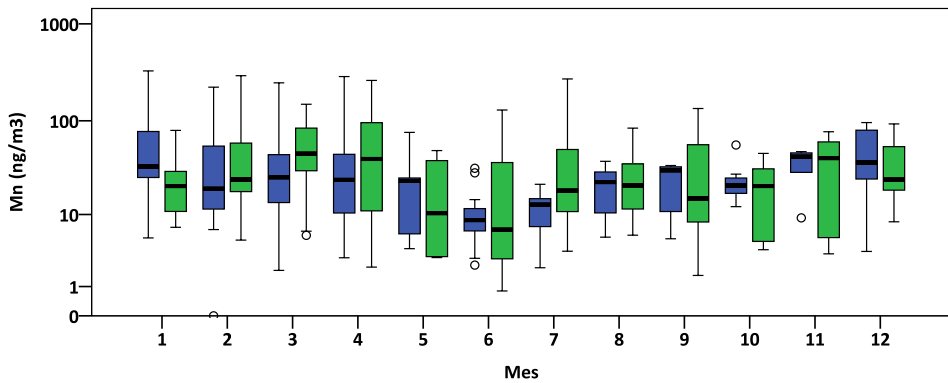
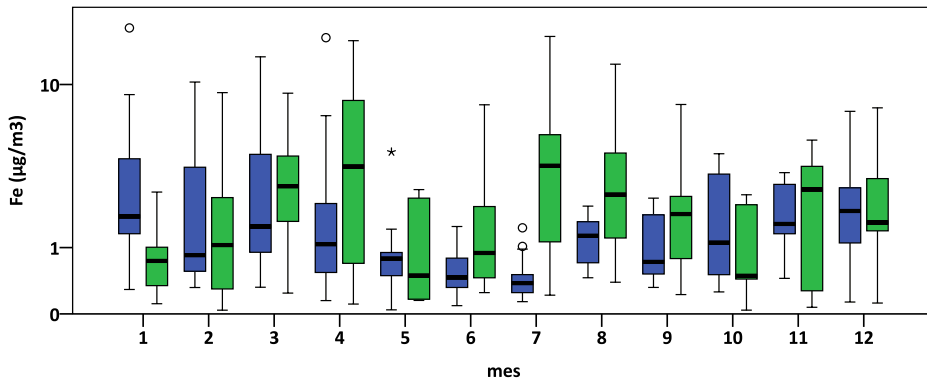
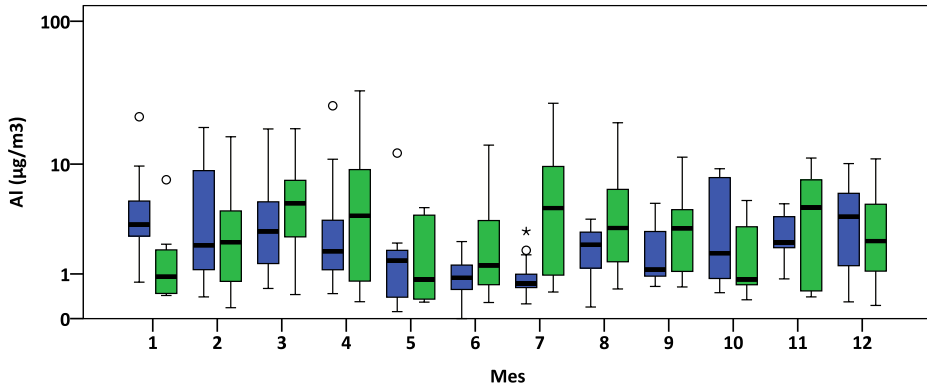
	Mn	Fe	Co	Pb	Cu	Cd	Mg	Al	Ca	Na	Zn	Ni	Ti
Mn Pearson Correlation	1	.926**	.794**	.394**	.330**	.246**	.005	.796**	.205*	.016	.153	.412**	.815**
Sig. (2-tailed)		.000	.000	.000	.000	.004	.953	.000	.022	.848	.091	.000	.000
N	147	147	136	147	147	139	147	145	124	147	123	83	94
Fe Pearson Correlation	.926**	1	.812**	.410**	.239**	.211**	-.030	.867**	.363**	-.040	.268**	.420**	.825**
Sig. (2-tailed)	.000		.000	.000	.002	.009	.710	.000	.000	.616	.002	.000	.000
N	147	160	149	160	160	152	159	158	136	159	136	96	107
Co Pearson Correlation	.794**	.812**	1	.360**	.433**	.273**	-.036	.660**	.490**	.096	.422**	.475**	.739**
Sig. (2-tailed)	.000	.000		.000	.000	.001	.666	.000	.000	.245	.000	.000	.000
N	136	149	149	149	149	142	148	147	131	148	131	93	103
Pb Pearson Correlation	.394**	.410**	.360**	1	.038	.332**	.034	.300**	.135	.097	.211*	.356**	.585**
Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000		.633	.000	.671	.000	.116	.222	.014	.000	.000
N	147	160	149	160	160	152	159	158	136	159	136	96	107
Cu Pearson Correlation	.330**	.239**	.433**	.038	1	.017	-.024	.010	.019	-.025	-.005	.051	.229*
Sig. (2-tailed)	.000	.002	.000	.633		.832	.765	.898	.824	.753	.954	.622	.017
N	147	160	149	160	160	152	159	158	136	159	136	96	107
Cd Pearson Correlation	.246**	.211**	.273**	.332**	.017	1	-.010	.257**	.144	.055	.151	.464**	.126
Sig. (2-tailed)	.004	.009	.001	.000	.832		.904	.001	.103	.499	.088	.000	.198
N	139	152	142	152	152	152	151	151	129	151	129	96	106
Mg Pearson Correlation	.005	-.030	-.036	.034	-.024	-.010	1	-.034	.013	.269**	.192*	.159	.029

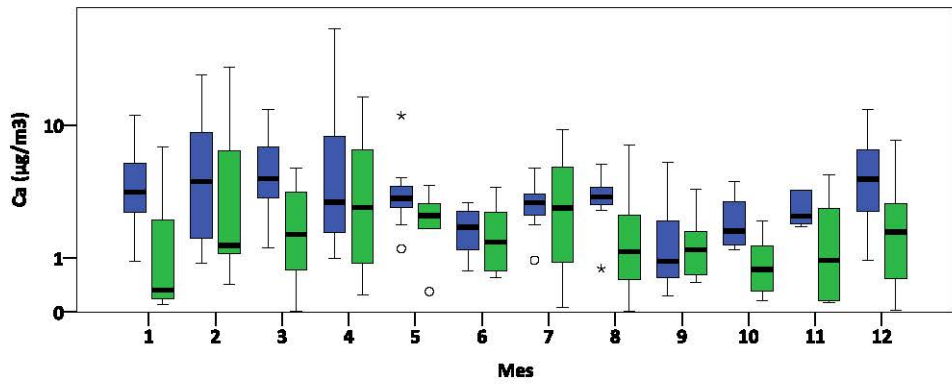
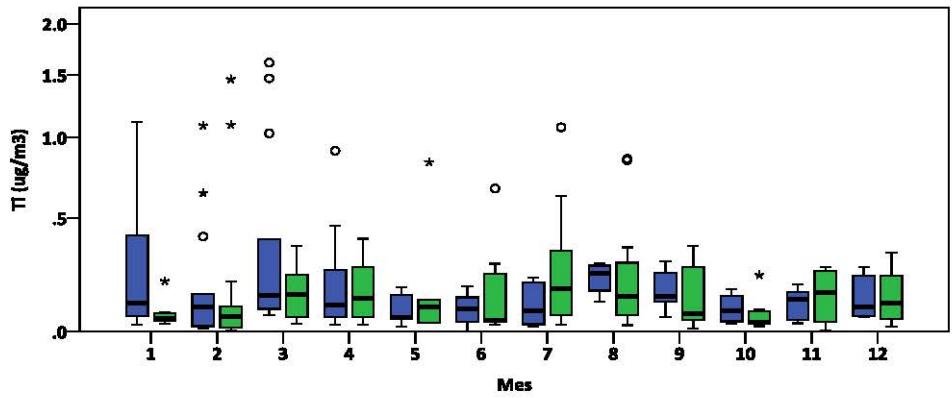
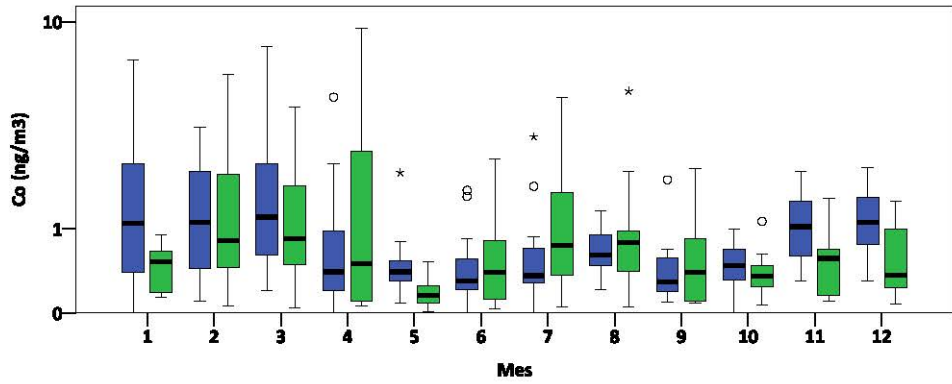
	Sig. (2-tailed)	.953	.710	.666	.671	.765	.904		.674	.883	.001	.026	.123	.765
	N	147	159	148	159	159	151	159	157	136	159	135	95	106
Al	Pearson Correlation	.796**	.867**	.660**	.300**	.010	.257**	-.034	1	.758**	-.114	-.065	.391**	.684**
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.898	.001	.674		.000	.154	.452	.000	.000
	N	145	158	147	158	158	151	157	158	135	157	135	96	107
Ca	Pearson Correlation	.205*	.363**	.490**	.135	.019	.144	.013	.758**	1	.174*	.933**	.037	.296**
	Sig. (2-tailed)	.022	.000	.000	.116	.824	.103	.883	.000		.043	.000	.722	.002
	N	124	136	131	136	136	129	136	135	136	136	134	94	105
Na	Pearson Correlation	.016	-.040	.096	.097	-.025	.055	.269**	-.114	.174*	1	.310**	-.036	-.037
	Sig. (2-tailed)	.848	.616	.245	.222	.753	.499	.001	.154	.043		.000	.727	.703
	N	147	159	148	159	159	151	159	157	136	159	135	95	106
Zn	Pearson Correlation	.153	.268**	.422**	.211*	-.005	.151	.192*	-.065	.933**	.310**	1	.047	-.057
	Sig. (2-tailed)	.091	.002	.000	.014	.954	.088	.026	.452	.000	.000		.652	.565
	N	123	136	131	136	136	129	135	135	134	135	136	94	105
Ni	Pearson Correlation	.412**	.420**	.475**	.356**	.051	.464**	.159	.391**	.037	-.036	.047	1	.482**
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.622	.000	.123	.000	.722	.727	.652		.000
	N	83	96	93	96	96	96	95	96	94	95	94	96	95
Ti	Pearson Correlation	.815**	.825**	.739**	.585**	.229*	.126	.029	.684**	.296**	-.037	-.057	.482**	1
	Sig. (2-tailed)	.000	.000	.000	.000	.017	.198	.765	.000	.002	.703	.565	.000	
	N	94	107	103	107	107	106	106	107	105	106	105	95	107

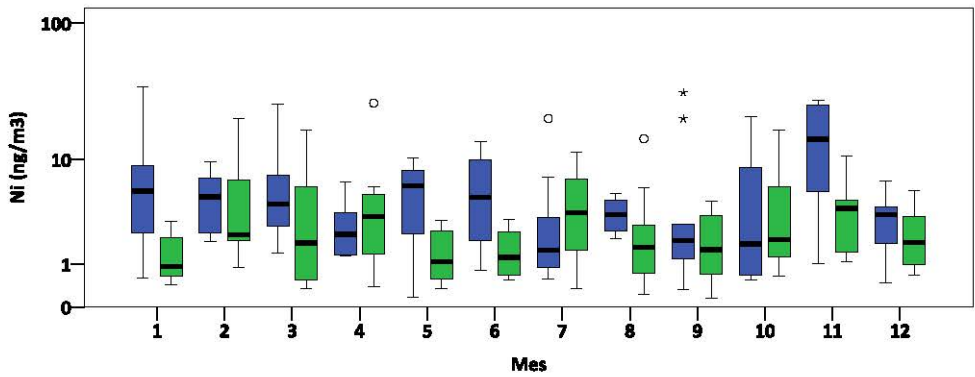
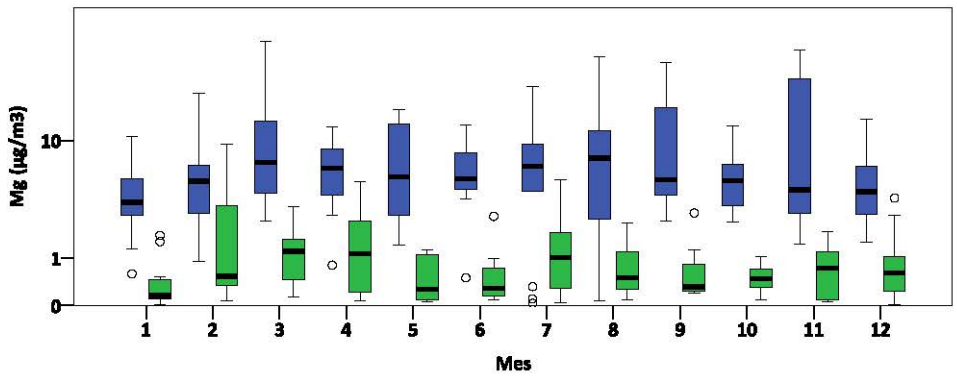
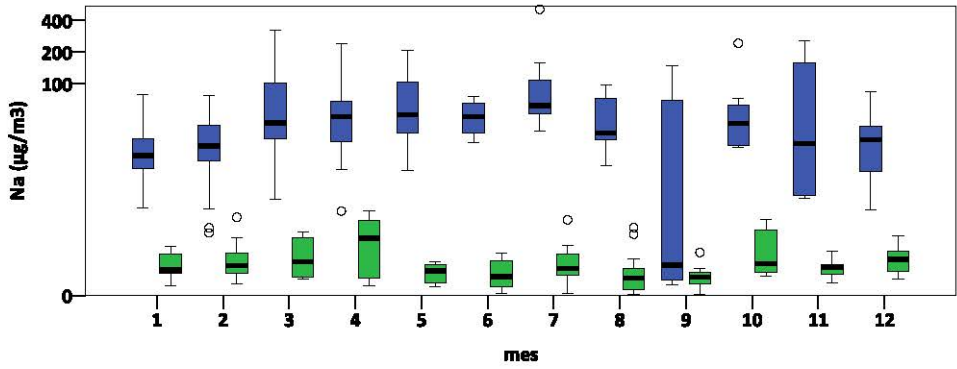


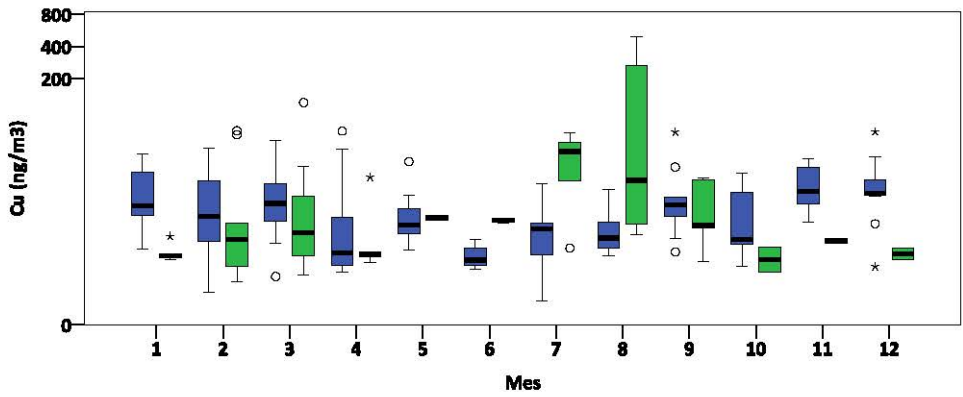
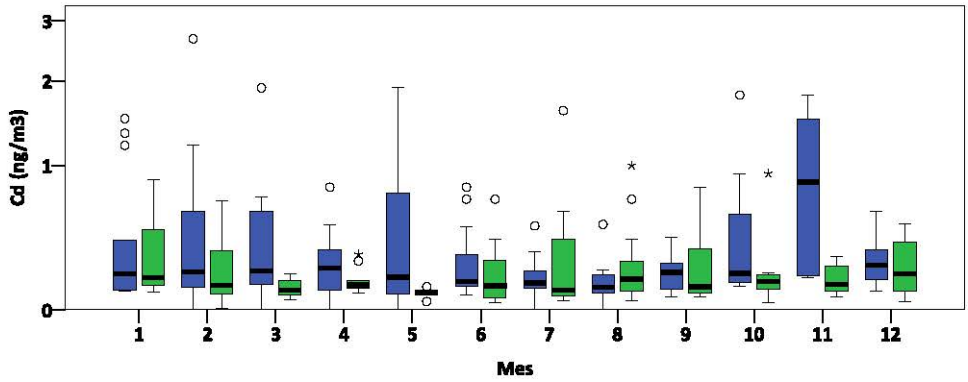
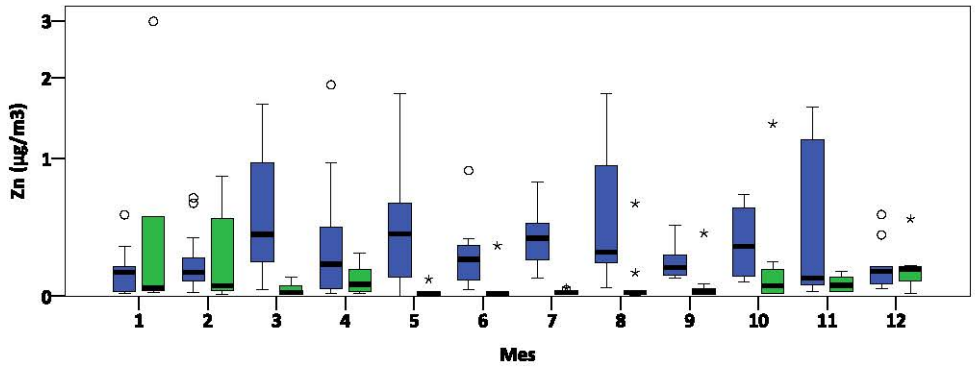
## Anexo 4.4

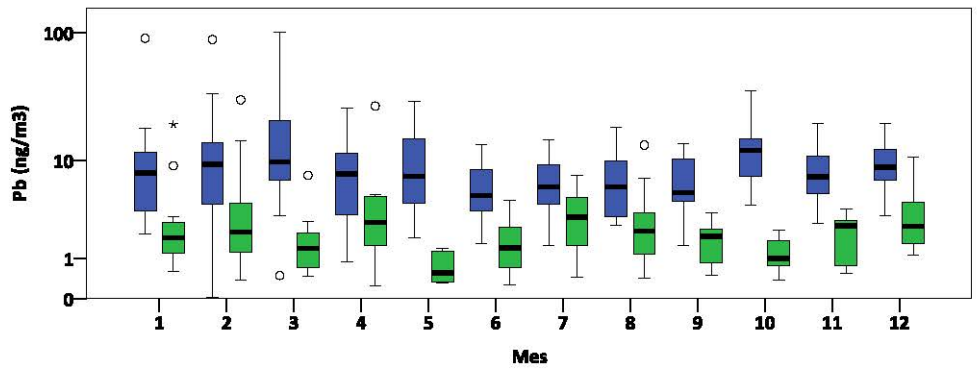
En este anexo se encuentran las representaciones por meses de las concentraciones de los 13 elementos medidos en las estaciones de PG (cajas verdes) y TL (cajas azules).







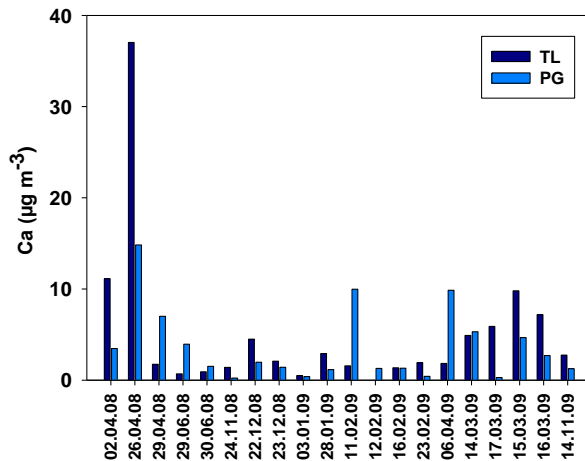
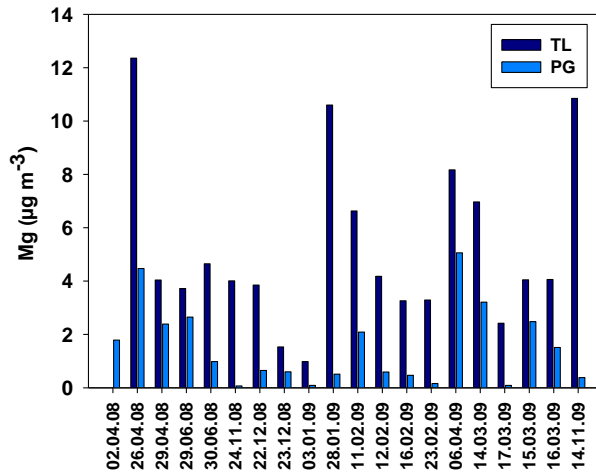


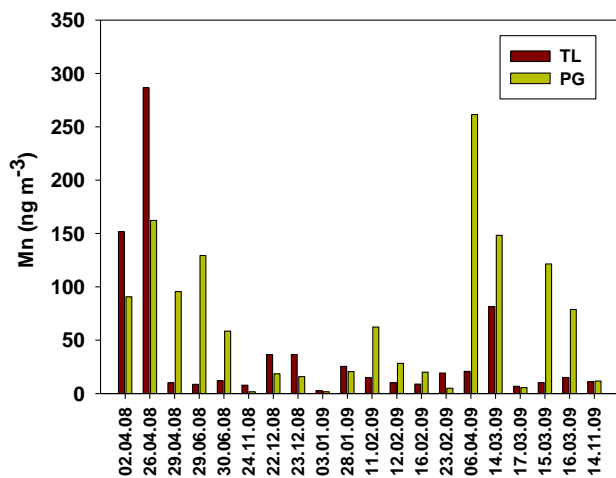
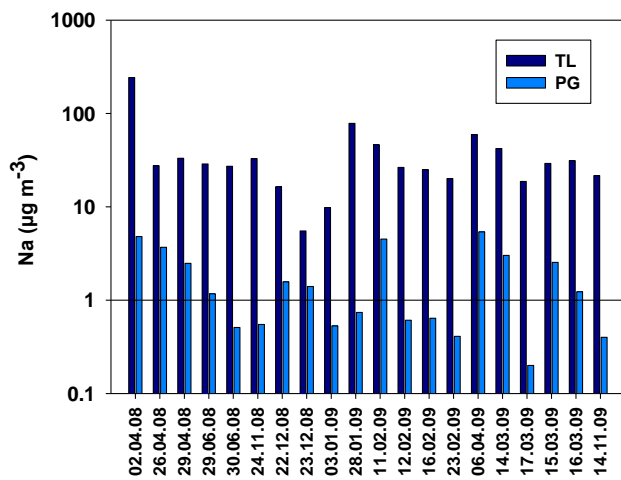


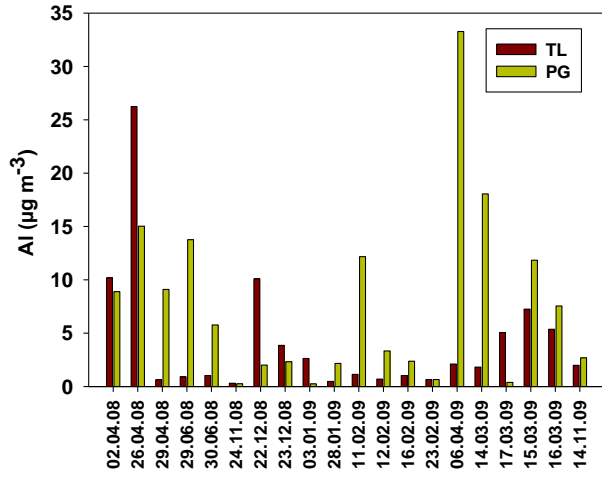
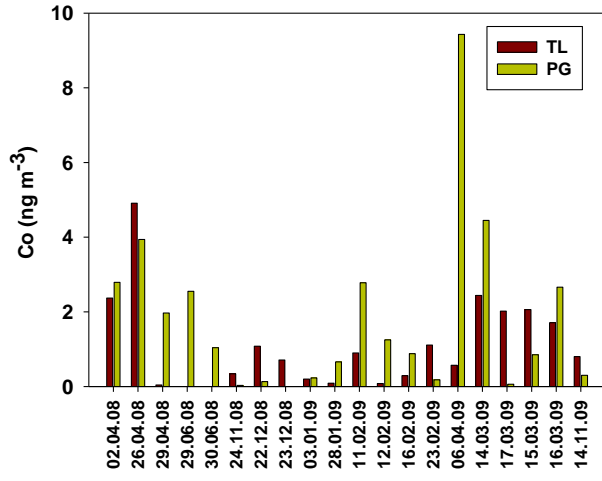
## Anexo 4.5

En este anexo se encuentran las concentraciones medidas para las 20 muestras donde coinciden los períodos de muestreo para las estaciones de TL y PG.

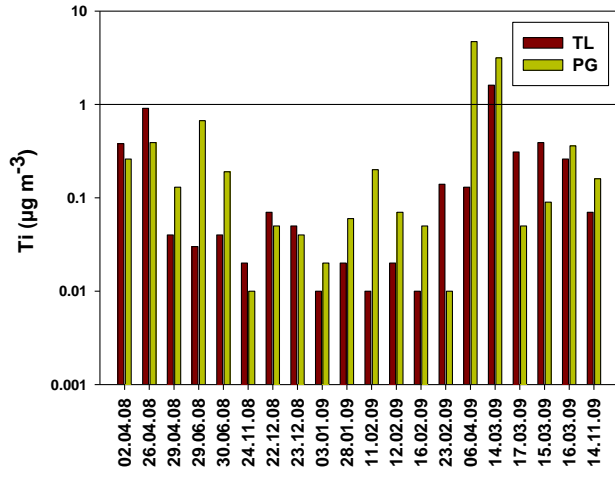
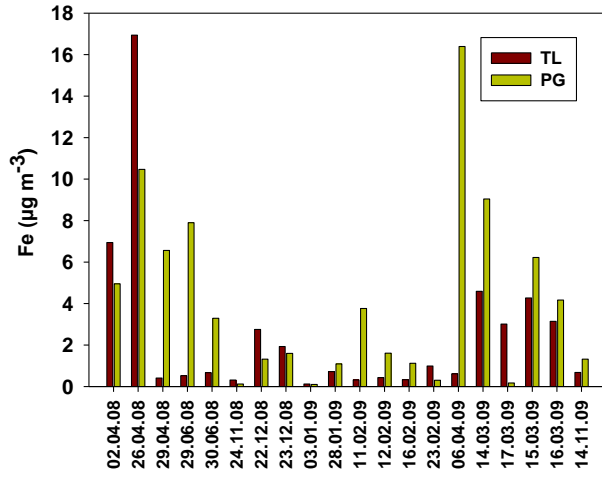
\*Se utilizó la escala logarítmica para el eje de concentraciones para metales como Na, Ti, Zn, Pb y Cu, debido a las diferencias que existían en concentraciones entre estaciones que hacía que para algunas muestras no se distinguían los valores.

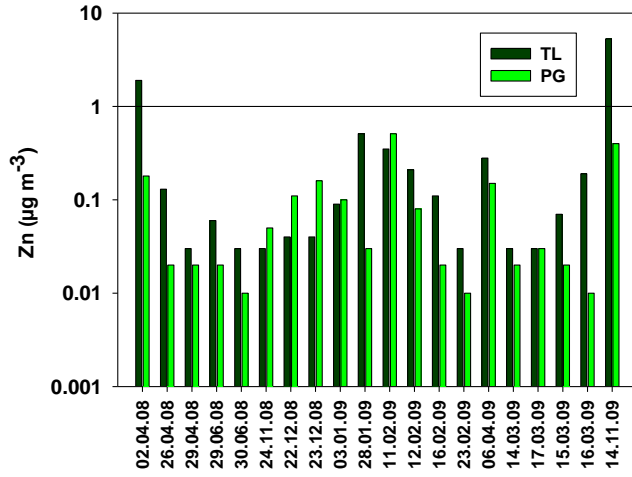
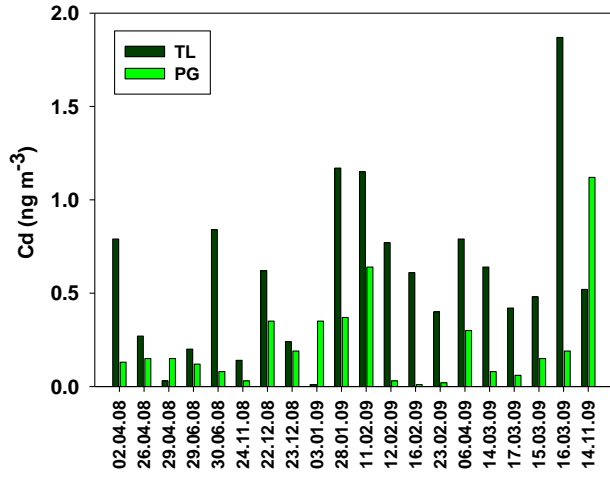


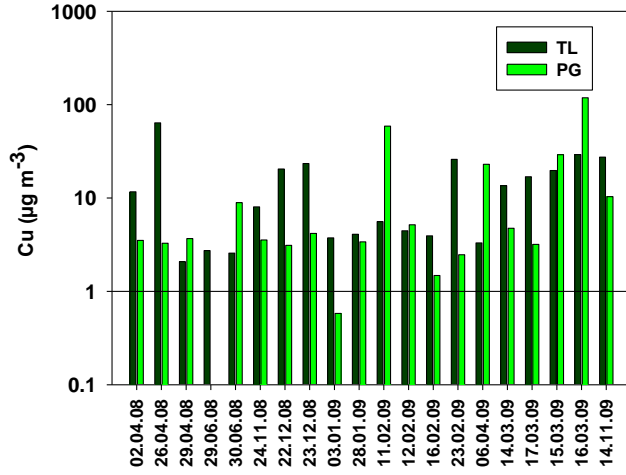
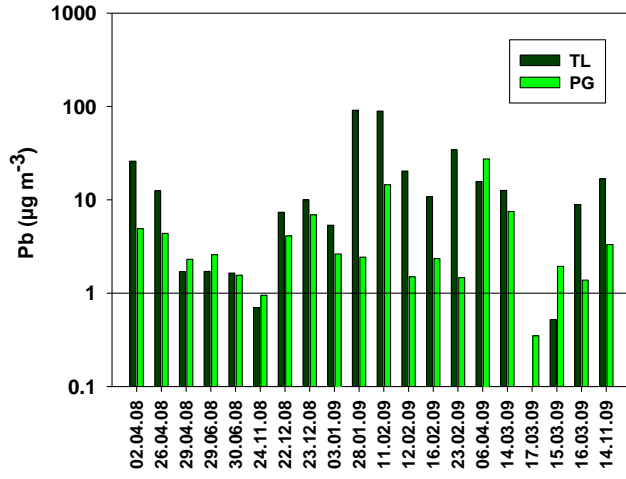


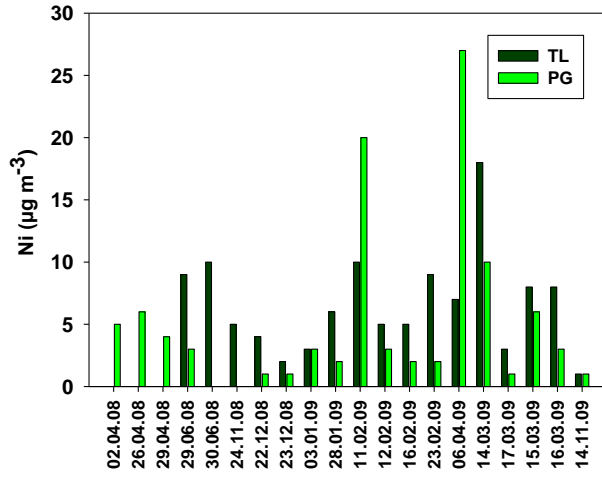






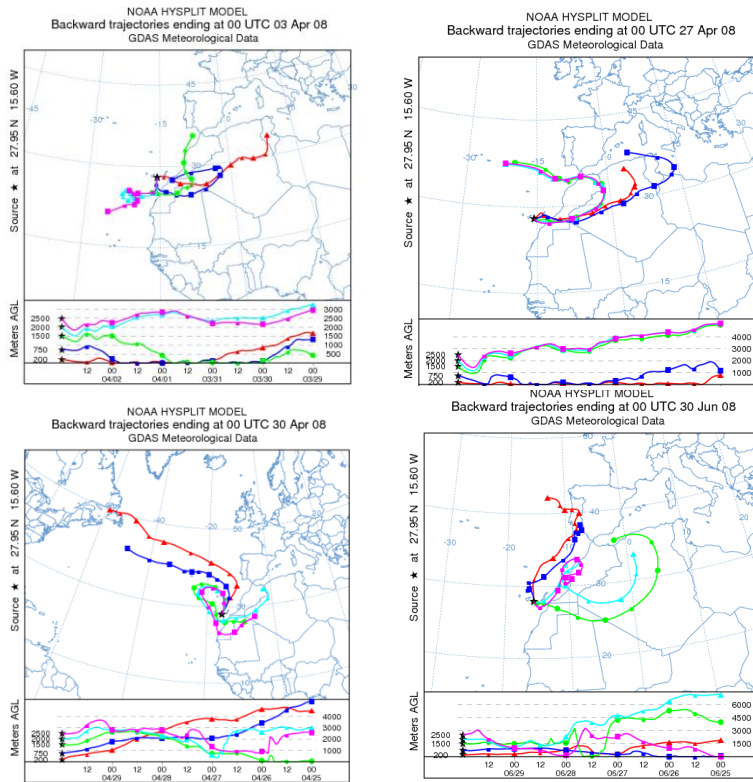




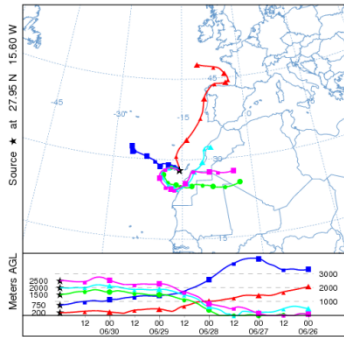


## Anexo 4.6

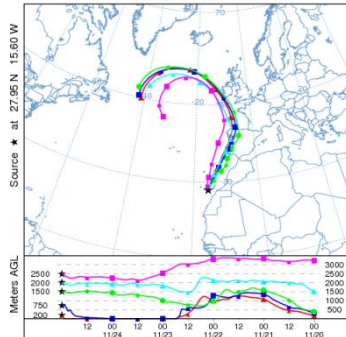
En este anexo se encuentran las retrotrayectorias obtenidas utilizando el modelo Hysplit para realizar la figura 4.4. Corresponden a los días en que coinciden análisis para las estaciones de TL y PG. Se analizan las alturas de 200, 750, 1500, 2000 y 2500m. Como el muestreo es desde las 18:00 horas del día etiquetado (n) hasta las 06:00 horas del día siguiente (n+1), se analiza la retrotrayectoria de las 00:00 horas del día n+1. Del 15 de marzo de 2009 no existen datos en la base de datos utilizados para el modelo.



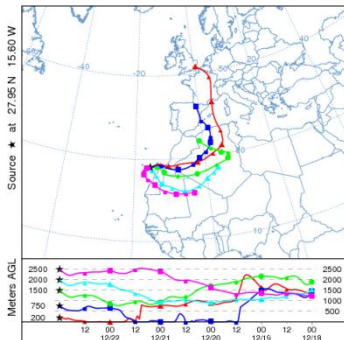
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 00 UTC 01 Jul 08  
GDAS Meteorological Data



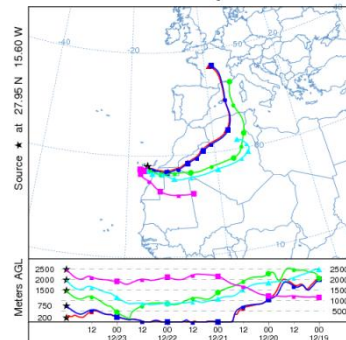
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 00 UTC 25 Nov 08  
GDAS Meteorological Data



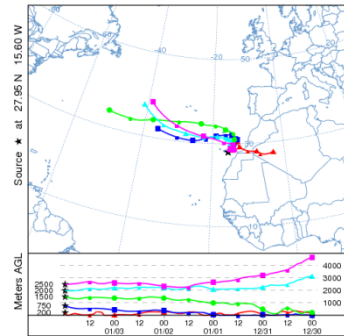
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 00 UTC 23 Dec 08  
GDAS Meteorological Data



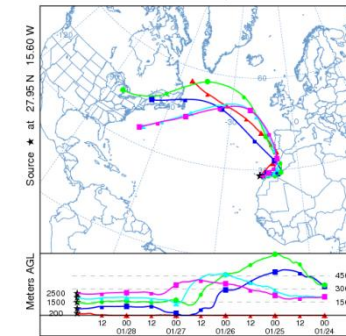
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 00 UTC 24 Dec 08  
GDAS Meteorological Data

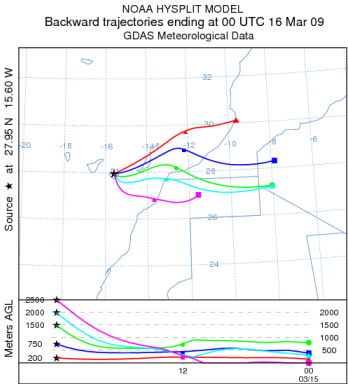
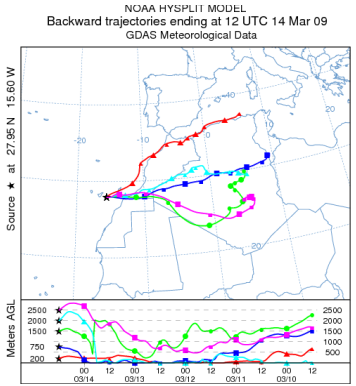
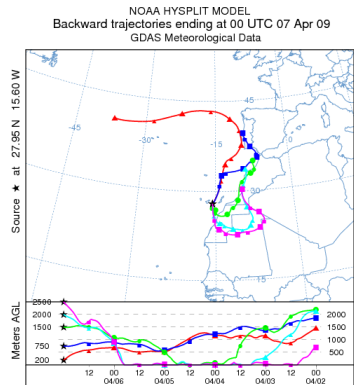
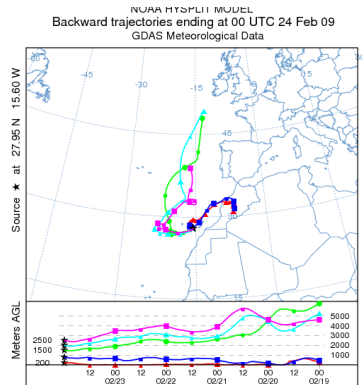
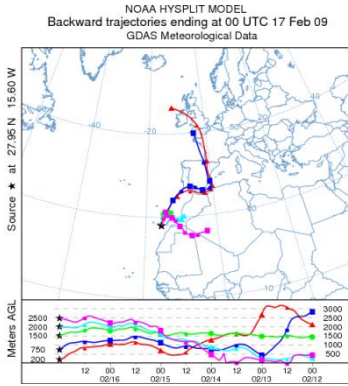
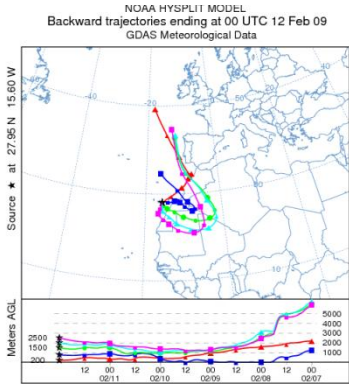


NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 00 UTC 04 Jan 09  
GDAS Meteorological Data

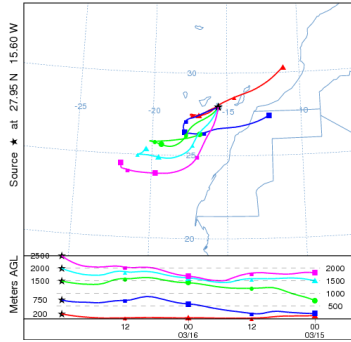


NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 00 UTC 29 Jan 09  
GDAS Meteorological Data

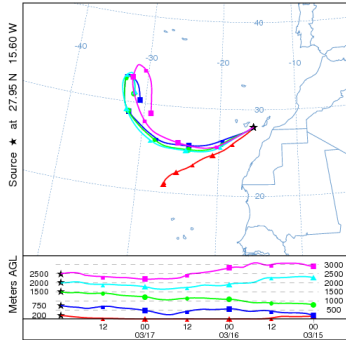




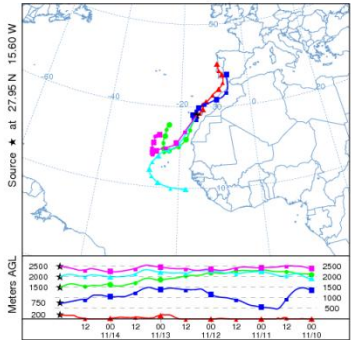
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 00 UTC 17 Mar 09  
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 00 UTC 18 Mar 09  
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectories ending at 0000 UTC 15 Nov 09  
GDAS Meteorological Data





## **Anexo 5.1**

En este anexo se encuentran todos los datos de la correlación de Pearson realizada para los datos de concentración de metales solubles y Al total (primera tabla) y las correlaciones para los datos utilizados para comprobar el efecto de componentes ácidos en los porcentajes de solubilidad.

	Al-sol	Co-sol	Fe-sol	Mn-sol	Ti-sol	Cu-sol	Al-total
A-lsol Pearson Correlation	1	.400**	.798**	.347**	.504**	.543**	.441**
Sig. (2-tailed)		.004	.000	.003	.000	.000	.000
N	72	50	66	69	60	48	69
Co-sol Pearson Correlation	.400**	1	.353*	.858**	.299*	.292	.362**
Sig. (2-tailed)	.004		.014	.000	.048	.084	.010
N	50	50	48	50	44	36	50
Fe-sol Pearson Correlation	.798**	.353*	1	.314*	.489**	.510**	.494**
Sig. (2-tailed)	.000	.014		.010	.000	.000	.000
N	66	48	66	66	58	48	66
Mn-sol Pearson Correlation	.347**	.858**	.314*	1	.328*	.150	.364**
Sig. (2-tailed)	.003	.000	.010		.010	.307	.002
N	69	50	66	69	60	48	69
Ti-sol Pearson Correlation	.504**	.299*	.489**	.328*	1	.147	.446**
Sig. (2-tailed)	.000	.048	.000	.010		.329	.000
N	60	44	58	60	60	46	60
Cu-sol Pearson Correlation	.543**	.292	.510**	.150	.147	1	.176
Sig. (2-tailed)	.000	.084	.000	.307	.329		.232
N	48	36	48	48	46	48	48
Al-total Pearson Correlation	.441**	.362**	.494**	.364**	.446**	.176	1
Sig. (2-tailed)	.000	.010	.000	.002	.000	.232	
N	69	50	66	69	60	48	69

		Al-sol	Co-sol	Fe-sol	Mn-sol	Ti-sol	Cu-sol	Al-total
A-sol	Pearson Correlation	1	.400**	.798**	.347**	.504**	.543**	.441**
	Sig. (2-tailed)		.004	.000	.003	.000	.000	.000
	N	72	50	66	69	60	48	69
Co-sol	Pearson Correlation	.400**	1	.353*	.858**	.299*	.292	.362**
	Sig. (2-tailed)	.004		.014	.000	.048	.084	.010
	N	50	50	48	50	44	36	50
Fe-sol	Pearson Correlation	.798**	.353*	1	.314*	.489**	.510**	.494**
	Sig. (2-tailed)	.000	.014		.010	.000	.000	.000
	N	66	48	66	66	58	48	66
Mn-sol	Pearson Correlation	.347**	.858**	.314*	1	.328*	.150	.364**
	Sig. (2-tailed)	.003	.000	.010		.010	.307	.002
	N	69	50	66	69	60	48	69
Ti-sol	Pearson Correlation	.504**	.299*	.489**	.328*	1	.147	.446**
	Sig. (2-tailed)	.000	.048	.000	.010		.329	.000
	N	60	44	58	60	60	46	60
Cu-sol	Pearson Correlation	.543**	.292	.510**	.150	.147	1	.176
	Sig. (2-tailed)	.000	.084	.000	.307	.329		.232
	N	48	36	48	48	46	48	48
Al-total	Pearson Correlation	.441**	.362**	.494**	.364**	.446**	.176	1
	Sig. (2-tailed)	.000	.010	.000	.002	.000	.232	
	N	69	50	66	69	60	48	69

		Cl/ TSP	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Nss-SO <sub>4</sub>	Nss-SO <sub>4</sub> / TSP	SO <sub>4</sub> / TSP	%Al	%Fe	%Ti	% Cu	% Mn	Ca sol	Ca total	Cu total	Pb total	TSP
Cl	Correlación de Pearson	.148	-.196	.669	.418	-.068	.096	.172	.039	.250	-.160	.231	.640	.46	-.167	.718	.295
	Sig. (bilateral)	.501	.347	.000	.038	.763	.664	.423	.865	.288	.586	.428	.000	.016	.446	.000	.183
	N	23	25	26	25	22	23	24	21	20	14	14	26	26	23	26	22
Cl/TSP	Correlación de Pearson	1	-.246	-.479	-.583	.538	.603	.452	.744	.095	.362	.316	-.559	-.666	-.573	-.208	-.648
	Sig. (bilateral)		.247	.015	.003	.007	.001	.034	.000	.708	.168	.271	.004	.000	.005	.318	.001
	N		24	25	24	24	25	22	19	18	16	14	25	25	22	25	24
NO <sub>3</sub>	Correlación de Pearson		1	-.027	-.026	-.309	-.289	.441	-.007	-.321	.353	.031	.063	-.047	-.228	-.174	.046
	Sig. (bilateral)			.894	.898	.152	.170	.031	.976	.156	.180	.916	.756	.818	.284	.386	.836
	N			27	26	23	24	24	21	21	16	14	27	27	24	27	23
SO <sub>4</sub>	Correlación de Pearson			1	.954	-.098	-.011	-.352	-.431	-.056	-.107	-.162	.899	.801	.257	.714	.731
	Sig. (bilateral)				.000	.647	.957	.084	.045	.809	.692	.565	.000	.000	.216	.000	.000
	N				27	24	25	25	22	21	16	15	28	28	25	28	24
Nss-SO <sub>4</sub>	Correlación de Pearson				1	-.008	-.064	-.551	-.521	-.236	-.135	-.257	.868	.764	.366	.644	.742
	Sig. (bilateral)					.969	.765	.005	.015	.316	.617	.376	.000	.000	.079	.000	.000
	N					24	24	24	21	20	16	14	27	27	24	27	23
Nss-SO <sub>4</sub> /TSP	Correlación de Pearson					1	.926	.007	.578	-.387	.084	-.167	-.090	-.282	-.081	-.027	-.531
	Sig. (bilateral)						.000	.977	.012	.125	.756	.586	.677	.181	.726	.902	.009
	N						24	21	18	17	16	13	24	24	21	24	23
SO <sub>4</sub> /TSP	Correlación de Pearson						1	.161	.631	-.221	.126	-.124	-.052	-.274	-.196	.016	-.538
	Sig. (bilateral)							.475	.004	.379	.643	.674	.804	.184	.383	.939	.007
%	N							22	19	18	16	14	25	25	22	25	24

Al	Correlación de Pearson						1	.51	.224	.334	.169	-.288	-.354	-.376	-.141	-.348
	Sig. (bilateral)							.019	.343	.224	.564	.162	.082	.084	.501	.123
	N							20	20	15	14	25	25	22	25	21
%Fe	Correlación de Pearson							1	-.035	.497	-.099	-.442	-.499	-.265	-.189	-.715
	Sig. (bilateral)								.891	.071	.761	.039	.018	.273	.400	.001
	N								18	14	12	22	22	19	22	18
%Ti	Correlación de Pearson								1	-.111	-.224	.002	.069	-.104	-.064	.078
	Sig. (bilateral)									.706	.483	.992	.766	.680	.782	.765
	N									14	12	21	21	18	21	17
%Cu	Correlación de Pearson									1	-.266	-.022	-.248	-.306	-.033	-.207
	Sig. (bilateral)										.489	.936	.354	.310	.905	.442
	N										9	16	16	13	16	16
%Mn	Correlación de Pearson										1	-.297	-.334	-.257	.258	-.076
	Sig. (bilateral)											.282	.224	.375	.354	.795
	N											15	15	14	15	14
Ca sol	Correlación de Pearson											1	.835	.410	.698	.615
	Sig. (bilateral)												.000	.042	.000	.001
	N												28	25	28	24
Ca total	Correlación de Pearson												1	.639	.672	.834
	Sig. (bilateral)													.001	.000	.000
	N													25	28	24
Cu total	Correlación de Pearson													1	.280	.475
	Sig. (bilateral)														.174	.030



## Anexo 5.2

En este anexo se encuentran todos los resultados de las muestras que coincidían en el período de muestreo en las estación de PG y TL.

		Total Al	%Al sol	%Co sol	%Fe sol	%Mn sol	%Ti sol	%Cu sol
<b>02/04/08</b>	PG	8.9	1.4	11.5	1.6	28.9	1.5	
	TL	9.9	1.9	>100	1.0	>100	0.7	>100
<b>20/12/08</b>	PG	10.8	1.8	69.9	0.9	37.9	1.2	63.4
	TL	5.9	2.3	11.9	1.0	3.5	1.7	50.2
<b>21/12/08</b>	PG	6.8	2.7	53.9	1.2	31.7	1.8	43.8
	TL	10.3	1.6	10.6	0.6	22.6	0.8	36.1
<b>22/12/08</b>	PG	2.0	5.3	93.3	2.8	51.4	3.6	>100
	TL	4.0	2.4	33.6	1.7	40.0	3.1	50.3
<b>23/12/08</b>	PG	2.3	9.6		4.0	>100	4.6	>100
	TL	2.8	3.1	20.7	2.0	36.7	3.6	71.0
<b>03/01/09</b>	PG	0.3	8.5		11.4	80.2	5.6	101.4
	TL	0.3	11.6	>100	22.7	>100	9.7	97.8
<b>11/02/09</b>	PG	1.8	1.3	>100	5.7	21.0	1.0	48.2
	TL	0.7	7.7	>100	13.3	51.8	5.2	>100
<b>12/02/09</b>	PG	3.3	3.8	>100	2.6	27.9	0.9	65.4
	TL	0.8	4.0	>100	5.7	>100	0.2	60.4
<b>16/02/09</b>	PG	2.4	4.9	>100	2.8	34.5	1.0	69.7
	TL	0.7	2.0		5.1	77.4	1.9	62.4
<b>23/02/09</b>	PG	0.7	4.2	72.9	8.0	51.7	1.1	56.8
	TL	1.9	2.0	>100	4.5	>100	0.4	24.4
<b>17/03/09</b>	PG	0.4	3.5	0.1	5.1	10.0	1.9	10.7
	TL	5.2	2.6	3.7	2.5	12.6	4.2	55.0
<b>06/04/09</b>	PG	8.1	0.8	>100	1.0	13.1	0.0	62.8
	TL	1.2	12.8	>100	19.1	97.2	0.9	>100
<b>07/04/09</b>	PG	2.4	0.4		1.3	10.2	0.5	81.5
	TL	0.4	14.8	>100	15.5	>100	1.1	82.6
<b>14/11/09</b>	PG	2.7	2.6	0.5	>100	21.0	1.6	26.0
	TL	2.0	1.8	1.5	>100	20.9	1.5	>100

### Anexo 5.3

En este anexo se encuentran todos los datos de la correlación de Pearson entre variables atmosféricas y las solubilidades obtenidas para el experimento para ver las posibles variaciones diurnas (n=18).

		PTS	Temp	Humedad	Velc. Viento	Bar	%Al sol	%Fe sol
TSP	Pearson Correlation	1	.981 **	-.977 **	-0.02	.489 *	-0.253	-0.285
	Sig. (2-tailed)		0	0	0.937	0.039	0.31	0.252
	N	18	18	18	18	18	18	18
Temp	Pearson Correlation	.981 **	1	-.938 **	0.069	0.46	-0.173	-0.33
	Sig. (2-tailed)	0		0	0.786	0.055	0.492	0.181
	N	18	18	18	18	18	18	18
Humedad	Pearson Correlation	-.977 **	-.938 **	1	0.126	-.572 *	0.262	0.147
	Sig. (2-tailed)	0	0		0.618	0.013	0.293	0.56
	N	18	18	18	18	18	18	18
Velc. Viento	Pearson Correlation	-0.02	0.069	0.126	1	-.469 *	-0.09	-0.32
	Sig. (2-tailed)	0.937	0.786	0.618		0.05	0.722	0.196
	N	18	18	18	18	18	18	18
Bar	Pearson Correlation	.489 *	0.46	-.572 *	-.469 *	1	-0.147	0.379
	Sig. (2-tailed)	0.039	0.055	0.013	0.05		0.56	0.121
	N	18	18	18	18	18	18	18
%Al sol	Pearson Correlation	-0.253	-0.173	0.262	-0.09	-0.147	1	0.245
	Sig. (2-tailed)	0.31	0.492	0.293	0.722	0.56		0.327
	N	18	18	18	18	18	18	18
%Fe sol	Pearson Correlation	-0.285	-0.33	0.147	-0.32	0.379	0.245	1
	Sig. (2-tailed)	0.252	0.181	0.56	0.196	0.121	0.327	
	N	18	18	18	18	18	18	18

## Anexo 5.4

En este anexo se encuentran todos las gráficas de experimento para comprobar el efecto del almacenamiento y conservación de las muestras para el Mn y Ti en función de la concentración de partículas y para los 4 elementos en función del tiempo.

