

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**TESIS DOCTORAL**

**DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL  
ALUMINIO EN AGUA DE MAR: UNA  
APROXIMACIÓN AL CICLO BIOGEOQUÍMICO**

**MARÍA DOLORES GELADO CABALLERO**

**Las Palmas de Gran Canaria, Septiembre de 1992**

**Título de la tesis:**

***DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ALUMINIO  
EN AGUA DE MAR. UNA APROXIMACIÓN AL CICLO  
BIOGEOQUÍMICO***

**Thesis title:**

***ELECTROCHEMISTRY DETERMINATION OF  
ALUMINUM IN SEA WATER. AN APPROACH TO THE  
BIOGEOCHEMICAL CYCLE***

## Resumen

El aluminio es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, sin embargo, en el agua de mar se encuentra en cantidades del orden de nanomoles. En la presente tesis doctoral se desarrolla un método electroquímico para la determinación del Al en aguas naturales, permitiendo, además, distinguir distintas especies (orgánicas e inorgánicas).

La determinación electroquímica del Al utilizando la técnica de voltametría de redisolución catódica (vcr) se pone a punto en el trabajo, empleando barridos en alta velocidad (avi). El diseño de los instrumentos y su construcción ha sido llevada a cabo en el dpto. de química de la ULPG. La disminución de los tiempos de medida, del ruido producido por fuentes externas, el incremento de las corrientes resultantes y la reducción del tamaño del sistema electroquímico hacen a vrcav ideal para el trabajo a bordo de buques y la medida in situ de gran número de muestras.

El estudio del ciclo biogeoquímico del Al en agua de mar es complejo dada la reactividad del elemento. Sus distribuciones verticales y concentraciones varían de una región oceánica a otra. El comportamiento del Al se ha estudiado en tres regiones diferentes: las aguas que rodean las Islas Canarias, las aguas oceánicas del Atl. Norte y aguas del Golfo León.

24-1991/92

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por el Doctorando las objeciones formuladas por los señores jueces del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de **APTO CON LAODE**

Las Palmas de G. C., a 28 de septiembre de 1992

El Presidente: Dr. D. Juan M. López Fonseca,

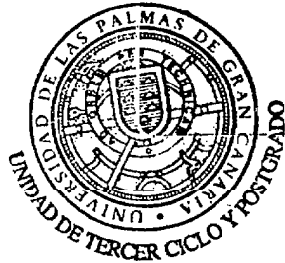
El Secretario: Dr. D. ~~Miguel Sáez de Tangil Navarro~~,

El Vocal: Dr. D. Juan A. Ortega Saavedra,

El Vocal: Dr. D. César Rodríguez Placeres,

El Vocal: Dr. D. Antonio Cruzado Alord...

La Doctoranda: Dña. María Dolores Gelado Caballero,





# **TESIS DOCTORAL**

**DETERMINACION ELECTROQUIMICA DEL ALUMINIO EN AGUA DE MAR  
UNA APROXIMACION AL CICLO BIOGEOQUIMICO**

**MARIA DOLORES GELADO CABALLERO**

**1992**

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

## TESIS DOCTORAL

**DETERMINACION ELECTROQUIMICA DEL ALUMINIO EN AGUA DE MAR  
UNA APROXIMACION AL CICLO BIOGEOQUIMICO**

Tesis Doctoral presentada por Dña. María Dolores Geládo Caballero.  
Dirigida por los Drs. D. Jesús Pérez Peña y D. José Joaquín Hernández Brito.

Los Directores

La Doctorando

Las Palmas de G.C. a 1 de Septiembre de 1992.

JESUS PEREZ PEÑA, CATEDRATICO DE QUIMICA-FISICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA Y JOSE JOAQUIN HERNANDEZ BRITO PROFESOR TITULAR DE QUIMICA-FISICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA,

HACEN CONSTAR QUE La presente Memoria "DETERMINACION ELECTROQUIMICA DEL ALUMINIO EN AGUA DE MAR. UNA APROXIMACION AL CICLO BIOGEOQUIMICO" para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar ha sido realizada en los laboratorios de la Sección de Química-Física bajo nuestra dirección, autorizando con esta fecha su presentación y defensa.

Y para que así conste a los efectos oportunos, en Las Palmas de Gran Canaria, a 3 de Septiembre de 1992.

Fdo. J. Joaquín Hernández Brito

Fdo. Jesús Pérez Peña



Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

DEPARTAMENTO DE QUIMICA

JESUS PEREZ PEÑA, CATEDRATICO DE UNIVERSIDAD Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

**CERTIFICO:** Que la presente Memoria titulada "Determinación Electroquímica del Aluminio en Agua de Mar. Una Aproximación al Ciclo Biogeoquímico" que presenta la Lcda. María Dolores Gelado Caballero para optar al grado de Doctor en Ciencias del Mar por esta Universidad, ha sido realizada en los laboratorios de la Sección de Química Física del Departamento de Química, y autorizo con esta fecha a su presentación según acuerdo por unanimidad del Consejo de Departamento celebrado el día 29 de Junio de 1992.

Y para que así conste firmo el presente certificado en Las Palmas de Gran Canaria, a 4 de Septiembre de mil novecientos noventa y dos.

***A MI FAMILIA***

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo expresar mi gratitud a los Drs. D. José Joaquín Hernández Brito y D. Jesús Pérez Peña, directores de este trabajo, por sus valiosas sugerencias y su espíritu crítico que me han llevado a profundizar y entender la Química y su importancia en el estudio del medio marino.

A Pedro Cardona Castellano y Víctor Siruela Matos cuyos trabajos en el desarrollo de instrumentación electroquímica y de programas de control han hecho posible la adquisición y procesamiento de un gran número de datos que constituyen este trabajo.

A los jefes de las campañas gracias a las cuales he podido obtener los datos de campo que se presentan en este trabajo Dr. Antonio Cruzado, RHODIBER 90, Dr. Santiago Hernández León, EMIAC y Dr. Constant Van den Berg, RV76. A todos los científicos y técnicos que recopilaron los datos físicos.

Al Dr. Javier Arístegui por su información sobre la circulación de mesoescala en las Islas Canarias y junto con él a Gotzon Basterretxea por facilitarme las valiosas estimaciones de la producción primaria durante la campaña EMIAC 91.

A mis compañeros del laboratorio de electroquímica Cayetano y José Alberto que con su ilusión y simpatía han hecho que la convivencia durante estos años sea más agradable.

A Miriam por su apoyo y ayuda para superar los pequeños problemas cotidianos.

A Antonio, indudablemente químico, que durante cinco años me ha enseñado el valor de la paciencia y la amistad.

Y por último, a Joaquín por su estímulo, ayuda y, especialmente, su bondad conmigo en los momentos difíciles.

*"Me gustaría saber", se dijo, "qué pasa realmente en un libro cuando está cerrado. Naturalmente, dentro hay sólo letras impresas sobre papel, pero sin embargo... Algo debe de pasar, porque cuando lo abro aparece de pronto una historia entera. Dentro hay personas que no conozco todavía, y todas las aventuras, hazañas y peleas posibles... y a veces se producen tormentas en el mar o se llega a países o ciudades exóticos. Todo eso está en el libro de algún modo. Para vivirlo hay que leerlo, eso está claro. Pero está dentro ya antes. Me gustaría saber de qué modo."*

Michael Ende  
"La Historia Interminable"

## INDICE

I.- INTRODUCCION .....	3
I.1.- Procesos que afectan a la distribución del aluminio en las aguas superficiales .....	6
I.2.- Procesos que afectan a la distribución del aluminio en las aguas profundas .....	9
I.3.- Técnicas instrumentales para la determinación del aluminio .....	12
II.- PARTE EXPERIMENTAL .....	19
II.1.- Revisión de las técnicas electroquímicas para la determinación del aluminio .....	19
II.2.- Desarrollo de un método de voltametría de redisolución catódica de alta velocidad para la determinación del aluminio .....	21
- Efecto del tipo de barrido en la determinación del aluminio por VRC .....	25
Estudio de los modos pulso diferencial y onda cuadrada en baja velocidad .....	27
Estudio de los modos onda cuadrada y escalera en alta velocidad .....	29
Efecto de la agitación durante barridos a baja y alta velocidad .....	43
- Efecto de los iones mayoritarios del agua de mar en la determinación del aluminio .....	45
Efecto de los iones $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ y $\text{BO}_3^{3-}$ sobre la sensibilidad .....	45
Una aproximación al comportamiento electroquímico en presencia de calcio .....	51
Efecto de los iones $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ y $\text{BO}_3^{3-}$ sobre el pico del ligando .....	59
- Efecto de la concentración del ligando sobre la intensidad de corriente .....	65
- Efecto del pH sobre la intensidad de corriente .....	71
- Efecto del potencial de adsorción sobre la intensidad de corriente .....	76
- Efecto del tiempo de adsorción sobre la intensidad de corriente ..	78



- Un nuevo método para la determinación del aluminio en presencia de oxígeno. . . . .	81
Estudio de la velocidad . . . . .	82
Estudio del tiempo de adsorción y quiescencia para el blanco. . . . .	86
Estudio de la influencia de la concentración del ligando . . . .	88
Calibración . . . . .	91
III.- UNA APROXIMACION AL CICLO BIOGEOQUIMICO DEL ALUMINIO . . . . .	95
III.1.- Muestreo y errores en la determinación . . . . .	99
- Aguas costeras del Archipiélago Canario. . . . .	99
- Atlántico Noreste. . . . .	102
- Golfo de León, Mar Mediterráneo . . . . .	105
- Riesgos de contaminación . . . . .	107
- Reproducibilidad y límite de detección . . . . .	109
III.2.- Resultados experimentales de campo y discusión . . . . .	111
- La distribución del aluminio alrededor de la isla de Gran Canaria .	111
Consideraciones generales . . . . .	111
Distribuciones del aluminio en las aguas superficiales . . . . .	134
Distribuciones del aluminio en las aguas profundas . . . . .	138
Efecto del flujo atmosférico en las aguas superficiales . . . . .	139
Sobre la velocidad de deposición . . . . .	140
Sobre la solubilidad del aluminio particulado . . . . .	142
Tiempo de residencia del aluminio disuelto en la zona de estudio . . . . .	144
Flujos del aluminio desde la capa de mezcla . . . . .	145
- El aluminio en aguas oceánicas del Atlántico Noreste . . . . .	150
Distribuciones observadas para el aluminio en el Atlántico Norte . . . . .	150
Aguas Superficiales . . . . .	152
Aguas Intermedias . . . . .	153
Aguas Profundas y de Fondo . . . . .	154
Distribuciones del aluminio en la columna de agua durante la campaña RV76 . . . . .	154
a) Distribuciones del Al en las aguas superficiales . . . .	168

b) Distribuciones del Al en el agua procedente del Mediterráneo . . . . .	171
c) Distribuciones del Al en aguas profundas y de fondo . . . . .	175
- La distribución del aluminio en el Mar Mediterráneo y en la zona de influencia del Ródano . . . . .	177
Consideraciones generales . . . . .	177
Estructura hidrográfica en la cuenca . . . . .	178
Distribución del aluminio en las aguas influenciadas por el río Ródano . . . . .	182
Complejación del aluminio con ácidos húmicos . . . . .	202
Distribución del aluminio en el mar abierto . . . . .	204
Discusión de las distribuciones del aluminio en el Mar Mediterráneo . . . . .	214
a) Entradas de aluminio atmosféricas versus fluviales . . . . .	214
b) Factores que afectan a las distribuciones . . . . .	215
IV.- CONCLUSIONES . . . . .	227
V.- ANEXOS . . . . .	233
ANEXO I.- Nomenclatura empleada en las tablas, figuras y texto . . . . .	233
ANEXO II.- Sistema polarográfico controlado por ordenador. . . . .	235
ANEXO III.- Complejación de metales pesados con sustancias húmicas en agua de mar . . . . .	238
ANEXO IV.- Tablas y figuras adicionales . . . . .	241
VI.- BIBLIOGRAFIA . . . . .	261

# INTRODUCCION

## I.- INTRODUCCION.

Durante la última década, el estudio de los ciclos biogeoquímicos de los elementos traza ha pasado a ser uno de los focos principales de la actividad investigadora en Oceanografía. Con la mejora de los métodos de muestreo y el desarrollo de técnicas analíticas más sensibles se ha podido esclarecer su comportamiento en el medio marino. Así, hoy se sabe que los elementos traza se presentan en un amplio rango de concentraciones en aguas oceánicas y con una gran diversidad de perfiles. Debido a esta heterogeneidad, dichos elementos son trazadores sensibles de procesos físicos, geoquímicos y biológicos. La naturaleza de los perfiles verticales de los elementos traza permite determinar los procesos más importantes que controlan sus distribuciones.

La distribución vertical y horizontal de algunos de los elementos traza va paralela a la de la mayoría de los micronutrientes que intervienen en los ciclos orgánicos. Estos elementos presentan perfiles verticales denominados *tipo nutriente* siendo sus ciclos el resultado de la eliminación del elemento desde las aguas superficiales por el plancton y el material particulado biogénico y su regeneración a profundidad cuando el detritus es oxidado o resolubilizado. Los gradientes de concentración observados para estos elementos están determinados por la producción, transporte y remineralización de la materia orgánica particulada. Los organismos juegan así un papel importante en la determinación de las distribuciones y de los flujos de los elementos traza en el océano y los sedimentos. Sin embargo, todavía se carece de información suficiente sobre las relaciones nutricionales y bioquímicas complejas entre los organismos y los elementos traza.

Además de los procesos de origen biológico que pueden intervenir en las distribuciones de los elementos trazas, existen otros mucho más difíciles de cuantificar y cuyos mecanismos de actuación son poco conocidos. Algunos metales traza muestran un sustancial enriquecimiento en las aguas superficiales si se comparan con las concentraciones que existen por debajo de la termoclina. Este efecto, cuya magnitud varía geográficamente, fue observado inicialmente para el cobre (Boyle et al., 1977) y posteriormente para otros elementos tales como el manganeso, tierras raras, berilio, aluminio, bismuto y plata (Landing y Bruland, 1980; Elderfield y Greaves, 1982; Measures y Edmond, 1983; Hydes, 1979; Lee, 1982; Martin et al.,

1983). Este comportamiento parece ser el resultado de procesos de transporte costero y/o de entradas eólicas al medio marino, siendo los tiempos de residencia de estos elementos bajos si se comparan con el tiempo de mezcla de los océanos.

El Al es uno de los elementos más valiosos para el estudio de procesos oceánicos. A pesar de que es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre (8.2%) sus concentraciones en las aguas oceánicas son bajas, en el rango de  $10^{-9}$  M. Durante el pasado, esto constituyó un inconveniente para el estudio del ciclo biogeoquímico de este elemento. En las últimas décadas, se han desarrollado métodos analíticos con distintas sensibilidades que permiten su determinación en pequeños volúmenes (10-15 ml.) de muestra. No obstante, las limitaciones de las técnicas de muestreo y los riesgos de contaminación durante éste y el almacenamiento hasta el análisis constituyen factores condicionantes de la fiabilidad de las medidas de los elementos traza en el agua de mar. Así, en 1979, Hydes puso de manifiesto la contaminación de Al producida por las botellas de polietileno en condiciones ácidas, encontrando que en un período de 8 meses, se producía la liberación de  $6 \mu\text{g}$  de Al por metro cuadrado de superficie de la botella. Este efecto se traduce en las correspondientes desviaciones sobre los valores reales de la concentración de Al disuelto.

Los trabajos más recientes sobre la química del aluminio disuelto en los océanos han mostrado que su comportamiento está determinado por factores complejos de forma que no existe un modelo singular que describa sus aspectos biogeoquímicos en todos los sistemas oceánicos.

En la actualidad se cuenta con información de los perfiles verticales del aluminio disuelto en el Océano Artico (Moore, 1981), a altas latitudes del Atlántico Norte (Olafsson, 1983), en el Atlántico Noroeste (Hydes, 1979; Measures et al., 1986), cerca de la Cordillera Oceánica Media del Atlántico (Moore y Millward, 1984; Hydes et al., 1986), en el Atlántico Noreste (Hydes, 1983), en el Atlántico Sur (Measures y Edmond, 1990), en el Mar Mediterráneo (Caschetto y Wollast, 1979; Chou y Wollast, 1989; MacKenzie et al., 1978; Measures y Edmond; 1988), la Cuenca de Panamá (Measures et al., 1984) y el Pacífico Norte Central (Orians y Bruland, 1985; 1986).

El comportamiento general que se deduce a partir de la mayoría de los perfiles estudiados en aguas oceánicas presenta un máximo superficial, un mínimo a una profundidad media y un aumento en las concentraciones de aluminio disuelto con

la profundidad por debajo de los 1000 m. Sin embargo, en algunas regiones no se observa la presencia de ese máximo superficial o bien sólo se detecta un ligero aumento de las concentraciones de aluminio en las aguas intermedias y profundas.

Las concentraciones de Al disuelto varían desde 0.5-2 nM en las aguas profundas del Pacífico Norte hasta 135 nM en las aguas profundas del Mediterráneo. Las concentraciones típicas en el agua profunda del Atlántico Norte son 10-30 nM. Las distribuciones en aguas superficiales del Atlántico Sur varían de 0.5 a 57 nM, en el Atlántico Norte de 15 a 35 nM, en el Pacífico Norte de 1 a 5 nM y en el Mar Mediterráneo de 20 a 60 nM.

Una importante diferencia que pone de manifiesto los distintos estudios realizados es la existencia o no de correlación entre la concentración de aluminio disuelto y de sílice en la columna de agua. Hasta ahora, sólo se ha encontrado una dependencia clara en el Mar Mediterráneo (Mackenzie et al., 1978; Caschetto y Wollast, 1979; Measures y Edmond, 1988; Hydes et al., 1988; Chou y Wollast, 1989) y en el Canal de la Mancha (Kremling y Hydes, 1988), estando ausente en las regiones oceánicas, tanto en el Atlántico (Hydes, 1979; 1983; Hydes et al; 1986; Measures et al., 1984; 1986; Measures y Edmond; 1990; Stoffyn y Mackenzie, 1982) como en el Pacífico (Hydes, 1979; Orians y Bruland, 1985; 1986).

La variabilidad en las distribuciones de Al disuelto, según los distintos regímenes oceánicos, pone de manifiesto la dificultad de definir claramente cuáles son las fuentes y los mecanismos de eliminación del elemento en el medio marino. Si existe una correlación del Al y Si, su comportamiento sería similar al del Ni y Zn cuyas distribuciones están controladas biológicamente. Sin embargo, en aguas abiertas el comportamiento del Al es similar al del Cu cuya distribución está gobernada por procesos inorgánicos. Todo parece indicar, pues, que la cuenca del Mediterráneo presenta una situación anómala.

Para poder entender las características de los diferentes perfiles de distribución del Al en las distintas regiones marinas, es imprescindible revisar ahora cuales son los orígenes y procesos fisicoquímicos que controlan las concentraciones del elemento en la columna de agua. Por ello, a continuación vamos a resumir algunos aspectos del ciclo biogeoquímico del aluminio en el medio marino.

## I.1.- PROCESOS QUE AFECTAN LA DISTRIBUCION DEL ALUMINIO EN LAS AGUAS SUPERFICIALES.

La fuente eólica parece ser el origen dominante del Al disuelto en las aguas superficiales de los océanos abiertos (Hydes, 1979; 1983; Measures et al., 1984; Orians y Bruland, 1985; 1986). Tal hecho parece quedar de manifiesto a partir de los máximos en concentración observados en la capa superficial de muchas regiones oceánicas (Hydes, 1983; Measures et al., 1984), como ya se ha indicado anteriormente.

La alta concentración superficial del aluminio disuelto en los océanos abiertos, con respecto a las aguas intermedias o profundas, es un fenómeno similar al que presentan otros elementos tales como  $^{232}\text{Th}$  (Huh y Bacon, 1985), el  $^{207}\text{Pb}$  (Schaule y Patterson, 1981), el  $^{210}\text{Pb}$  (Nozaki et al., 1980), y Mn (Landing y Bruland, 1980). Estos elementos, que presentan tiempos de residencia pequeños con respecto al tiempo de mezcla de los océanos, tienen una distribución controlada, principalmente, por sus entradas externas. La distribución del Al disuelto recuerda a la del Pb, influenciado por la entrada de polvo atmosférico y el hundimiento de partículas (Schaule y Patterson, 1981; Nozaki et al., 1976). El Al disuelto,  $^{232}\text{Th}$ , Pb y Mn pueden llegar a la superficie de los océanos por lixiviación desde el polvo que entra por la atmósfera o desde el material particulado que aportan los ríos.

En el Océano Atlántico la entrada máxima de aerosol mineral desde la atmósfera se ha estimado en la Cuenca Este entre  $10^{\circ}$ - $30^{\circ}\text{N}$  (Chester, 1982). Los estudios en esta región (Hydes, 1983) muestran que las concentraciones de Al disuelto en las aguas superficiales aumentan con el avance hacia el Sur y la cercanía al continente africano, como resultado del proceso de disolución del Al asociado al polvo del Sáhara.

Incluso en muchas regiones donde el Al puede tener un origen fluvial los aportes atmosféricos parecen ser la fuente dominante y los que controlan las concentraciones del metal disuelto en las aguas superficiales. Así, Orians y Bruland (1986) hacen referencia a este predominio del origen eólico del Al en las aguas superficiales del Pacífico Norte Central. En las aguas de la Corriente de California de baja salinidad, donde las entradas fluviales son máximas, el Al disuelto se encuentra en una concentración mínima y aumenta hacia el giro central con el aumento de la entrada de polvo eólico (Uematsu et al., 1985). Este mismo tipo de distribución ha

sido observada para el Pb (Schaule y Patterson, 1981). También, en el Mar Mediterráneo, cuenca que recibe importantes descargas fluviales, las entradas eólicas de aerosol mineral constituyen la fuente dominante del Al disuelto (Chou y Wollast, 1989; Measures y Edmond, 1988).

Sin embargo, no existe un criterio uniforme en los cálculos realizados por los distintos autores para evaluar los enriquecimientos observados. La carencia de series largas de medida del aerosol mineral en la atmósfera, la elección correcta de la velocidad de deposición seca o húmeda y la imprecisión en valor de la solubilidad en agua de mar del Al asociado a estas partículas, han creado una gran confusión sobre la validez de los distintos modelos para estimar la magnitud de entrada del Al disuelto desde la atmósfera. La solubilidad del Al en el agua de mar ha sido un factor infraestimado hasta la publicación de los resultados de Maring y Duce (1987) y Prospero et al. (1987). Las estimaciones de la carga de aerosol mineral en el Océano Pacífico de Uematsu et al. (1985), en el Atlántico de Chester (1982) y en el Mar Mediterráneo de Löye-Pilot et al. (1986) han permitido explicar las altas concentraciones de Al disuelto en las aguas superficiales de estas regiones.

Los primeras estimaciones de Hodge et al. (1978) indicaban sólo una solubilidad del 1% para el Al particulado atmosférico; sin embargo, el dato puede tratarse como el límite más bajo de la fracción soluble ya que admitiendo este valor la cantidad de partículas necesarias para sostener las concentraciones superficiales de Al disuelto observadas serían demasiado altas.

Prospero et al. (1987) vieron que la deposición atmosférica en el agua de lluvia, que constituye una fracción importante del flujo eólico total (Uematsu et al., 1985), contiene una media de un 5% del Al en la forma disuelta. Maring (1985) encontró que un 5-9% del Al particulado atmosférico se disuelve en el agua de mar superficial. Por otra parte, trabajos más recientes han demostrado que la deposición de polvo atmosférico es un fenómeno que tiene lugar de forma esporádica y localizada, lo que puede llevar consigo una subestimación en la totalidad del flujo global atmosférico (Uematsu et al., 1985; Prospero et al., 1988). Este es de 20 a 40 veces más alto que las estimaciones previas que se conocían (Hydes, 1983) y está más de acuerdo con el rango de concentraciones observadas de Al disuelto en el agua superficial.



Existen, además, factores físico-químicos que pueden modificar la solubilidad del aluminio particulado. La aparición de otras condiciones de pH más ácidas ha sido propuesta por Moore y Millward (1984), a partir de la evidencia de que los flujos de Al particulado en el Mar de los Sargazos se producen paralelamente a los de los componentes biogénicos principales de la "lluvia detrítica" (Deuser et al., 1981). El Al es transportado por partículas o agregados que se hunden en la columna de agua, incluyendo las bolas fecales que lo incorporan tras un pastaje no selectivo del zooplancton sobre el material finamente dividido de origen orgánico e inorgánico. A un pH de 1, Moore y Millward (1984) han estimado una solubilidad del 20% del Al desde el particulado atmosférico. Estas condiciones de lixiviación representarían el límite superior de solubilidad, correspondiente a la fracción del Al que no está unida fuertemente a las matrices minerales de aluminosilicato.

Los enriquecimientos en Al disuelto de las aguas superficiales permiten calcular el tiempo de residencia del elemento. Así, Orians y Bruland (1986) calcularon que el tiempo de residencia del Al en las aguas superficiales del Pacífico Norte Central es de 4 años, suponiendo una disolución del 5% de la entrada de Al particulado eólico, en una capa de mezcla de 100 m, con una concentración de 2.7 nmol/kg de Al disuelto y un flujo atmosférico total de  $135 \text{ nmol Al} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  (Uematsu et al., 1985). Este tiempo de residencia estimado para el Al es similar al de 4-10 años estimado por Maring (1985) para el Al disuelto.

Extrapolando para todas las regiones oceánicas las estimaciones de la solubilidad del polvo con aluminosilicatos de Maring y Duce (1987), 5-10%, y el tiempo de residencia del Al de 3-4 años (Orians y Bruland, 1986), las concentraciones de fondo que cabría esperar para el Al disuelto serían lo suficientemente bajas para poder detectar los procesos locales más importantes que tienen lugar en las aguas superficiales.

Measures y Edmond (1990) han puesto de manifiesto que en la región Atlántica Sur las concentraciones de Al no están influenciadas por la entrada eólica. Por el contrario, Hydes (1983) observó el enriquecimiento en Al de las aguas superficiales del Atlántico Noreste (25°N-35°N) que explicó en base a las entradas atmosféricas del elemento.

Por otra parte, la entrada fluvial del Al disuelto al medio marino parece ser una fuente importante en algunas regiones costeras como la del Mar del Norte

(Kremling, 1985) y la cuenca de Panamá (Measures et al., 1984). Estos aportes de Al de origen fluvial son los determinantes de las concentraciones del metal en las masas de agua que se forman por advección en áreas costeras, p.e. el Agua Profunda del Atlántico Norte que se origina al norte de Islandia.

La eliminación del Al disuelto se produce mediante mecanismos de naturaleza pasiva o de naturaleza activa. Los primeros se deben generalmente a la adsorción inorgánica sobre superficies de partículas (Hydes, 1979, 1983; Orians y Bruland, 1985). Los fenómenos activos de eliminación se deben a la absorción biológica (MacKenzie et al., 1978; Stoffyn y MacKenzie, 1982). Ambos tipos de mecanismos producen, en último término, la eliminación de las partículas desde las aguas superficiales. La presencia de distribuciones de Al disuelto y silicato marcadamente diferentes en el océano abierto parece soportar la idea de que son los mecanismos de adsorción pasiva los que controlan la química del aluminio en estas regiones (Orians y Bruland, 1985).

La intensidad con que se produce la disminución y hundimiento del aluminio desde las aguas superficiales es, sin duda, el resultado del grado en que tiene lugar la productividad biológica y el flujo de partículas resultante (Coale y Bruland, 1985). Así, la presencia de partículas biogénicas puede producir disminuciones en las concentraciones de Al disuelto en la capa superficial, por adsorción del Al sobre las mismas y posterior hundimiento. Por ejemplo, la alta productividad en la región de la Corriente de California, debido a un intenso afloramiento costero, da lugar a un alto flujo de partículas biogénicas que suponen posiciones de adsorción superficial para el Al disuelto, transportándolo así fuera del agua superficial (Orians y Bruland, 1986). No existe ninguna duda de que la adsorción biológica en las aguas superficiales es un proceso rápido y eficiente de eliminación del Al (Moran y Moore, 1988).

## **1.2.- PROCESOS QUE AFECTAN LA DISTRIBUCION DE ALUMINIO EN LAS AGUAS PROFUNDAS.**

El comportamiento del Al en las aguas profundas parece extremadamente complejo de explicar dada la poca uniformidad en los perfiles observados de una región a otra. En este sentido, el hecho más relevante es la diferencia entre el Mar Mediterráneo con un comportamiento tipo nutriente y las

regiones oceánicas abiertas donde el metal presenta un mínimo a profundidad media. Sin embargo, no se ha logrado todavía explicar satisfactoriamente esta anomalía.

Como fuentes potenciales de Al disuelto a las aguas profundas se han propuesto las siguientes:

- disolución de la fase transportadora biogénica.
- disolución de minerales litogénicos (dependiente de la temperatura y presión) tales como arcillas.
- la difusión desde los sedimentos.
- la desorción del Al desde las superficies de las partículas.

Durante algunos años existió una gran controversia sobre la importancia relativa de los procesos de eliminación biológica e inorgánica. Para explicar el aumento de la concentración de Al con la profundidad por debajo de los 1000 m, observado por Hydes (1979) y Moore y Millward (1984) en el Océano Atlántico Noroeste y por Moore (1981) en el Océano Artico Central, se argumentaron dos tipos diferentes de control. Hydes (1979) sugería la combinación de los efectos de difusión desde los sedimentos y la adsorción biológica a profundidades medias. Moore y Millward (1984), por el contrario, intentaron demostrar la existencia de un equilibrio dependiente de la presión entre el Al disuelto y las fases sólidas. Sus estudios mostraban un aumento del Al disuelto con el aumento de la presión, p.e. a una presión equivalente a 1000 m de profundidad se incrementaba hasta un 30% en dos días. Cuando se despresurizaban las muestras, el aluminio se eliminaba rápidamente por adsorción; tras una hora, todo el exceso de Al había sido eliminado. Sin embargo, todo parece indicar que este tipo de equilibrio sólo tiene una importancia real cuando se analizan las concentraciones de Al disuelto en las aguas porosas de los sedimentos. El cambio de presión en el ascenso a superficie de las muestras puede producir una disminución del Al disuelto en el reajuste del sistema a la presión atmosférica.

En las aguas profundas del Océano Pacífico, fuera de la influencia de los fenómenos de adsorción biológica, el tiempo de residencia del Al es de aproximadamente 100-200 años (Orians y Bruland, 1985). Este tiempo es todavía significativamente más pequeño que el de mezcla de los océanos. Por tanto, no es de esperar que tenga lugar un enriquecimiento en Al en las aguas profundas. Esto diferencia al Al de los elementos tipo nutriente que presentan ciclos de regeneración

que ocurren a lo largo de toda la columna de agua. En virtud de este comportamiento en el agua profunda, el aluminio es un trazador potencial de los flujos de masas de agua a través de los océanos.

Los estudios realizados en el Pacífico (Orians y Bruland, 1986) y en el Atlántico Sur (Measures y Edmond, 1990) ponen de manifiesto que:

- no existe remineralización en el ciclo de Al en aguas profundas, como indica, por ejemplo, la correlación inversa entre el Al y Si en la Cuenca Oeste del Atlántico Sur.
- no se produce una entrada diagenética significativa de Al al agua profunda.

Los movimientos de advección parecen también jugar un papel muy importante en el enriquecimiento de las aguas profundas (Measures et al., 1986). Un buen ejemplo es el Agua Profunda del Atlántico Norte que presenta altas concentraciones de Al disuelto originadas por la mezcla de Agua Artica Intermedia con las aguas superficiales de regiones costeras del Mar del Norte que son transportadas al norte de Islandia (Kremling, 1985). Situaciones más complejas pueden darse en la formación del Agua Profunda Antártica que, generalmente, no presenta niveles altos de Al y para la cual recientemente Measures y Edmond (1990) han indicado la posibilidad de enriquecimientos en el metal según el origen de los componentes que dan lugar a esta masa de agua.

El Al particulado de origen alóctono que se incorpora a las aguas profundas en regiones costeras puede incrementar la forma soluble del elemento. Las entradas de material particulado por estuarios, ríos, etc., puede detectarse por la presencia de una capa nefeloide que sufre un proceso de mezcla horizontal hasta la zona oceánica abierta. La concentración de Al disuelto aumenta en estas capas nefeloides tras la disolución desde las partículas.

Las concentraciones de Al particulado suspendido en la columna de agua varían con la intensidad de la resuspensión del sedimento del fondo (Lambert et al., 1984). Las corrientes de agua profunda en las zonas de interfase del límite occidental de los océanos son altas en energía y pueden producir concentraciones de Al particulado suspendido relativamente elevadas si se comparan con las corrientes que se producen en la zona de interfase del límite oriental, de energía más baja. Por

ejemplo, la zona de interfase occidental del Atlántico Norte produce concentraciones de Al particulado suspendido en el agua profunda de 20 a 25 veces mayores que aquéllas que se producen en el límite oriental (Spencer, 1984).

Sin embargo, las distribuciones de Al disuelto en el agua profunda presentan una correlación inversa con las distribuciones de Al particulado (Orians y Bruland, 1986). Esto indica que un intercambio o equilibrio simple entre el Al particulado suspendido y Al disuelto no podría constituir una fuente de Al disuelto al agua profunda.

### **I.3.- TECNICAS INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACION DEL ALUMINIO.**

La determinación de aluminio en aguas naturales ha sido realizada utilizando gran número de técnicas. La variedad de métodos no implica, sin embargo, que todos ellos sean igualmente eficientes cuando se utilizan para el propósito oceanográfico. Las posibles limitaciones se deben a varias características distintivas de la rutina en Oceanografía:

- Los elementos metálicos suelen estar en concentraciones traza en el agua de mar. Para el Al el rango es del orden de nanomoles por litro ( $10^{-9}$  M).
- El almacenamiento y transporte de muestras de agua de mar, tras una campaña oceanográfica, puede perturbar la especiación y contaminar la muestra, por lo cual es conveniente realizar la determinación *in situ* a bordo del buque oceanográfico.
- La determinación *in situ*, plantea problemas instrumentales de todo tipo debido al movimiento del barco, reducido espacio de laboratorio, baja calidad de suministro eléctrico, vibraciones, etc.
- La corta duración de las campañas oceanográficas requiere medir gran número de muestras *in situ* en muy poco tiempo.

Se han empleado diversos métodos para la determinación del aluminio en aguas naturales. En el trabajo de revisión realizado por Playle et al. (1981) se comparan tres métodos para la determinación del Al en aguas: el método espectrométrico de absorción atómica, el espectrofotométrico de ultravioleta-visible y

el fluorimétrico. Ninguno de los métodos estudiados resultó ser aplicable a todas las situaciones. La Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) se ha empleado en estudios de toxicología en el medio acuático (Cronan y Schofield, 1979; Cronan et al., 1978; Freeman y Everhart, 1971). Se supone que está libre de interferencias y es útil en el rango de 0.37-37  $\mu\text{M}$  Al. También, se han realizado determinaciones de Al mediante un método espectrométrico de emisión de plasma acoplado inductivamente (Allain y Mauras, 1979). El método colorimétrico del ferrón -pueden utilizarse otros complejantes como el aluminón y violeta de catecol- (Hunter et al., 1980) presenta múltiples interferencias y es aplicable a concentraciones de 1.85-56  $\mu\text{M}$  Al. Para la determinación del Al en aguas dulces y de mar el método que se ha empleado con más frecuencia es el fluorimétrico. Este se basa en la formación de un compuesto fluorescente del Al utilizando el lugmogalión como reactivo complejante (Hydes y Liss, 1976; Cashetto y Wollast, 1978; Nishikawa et al., 1967; Shigematsu et al., 1970). Presenta pocas interferencias y es aplicable a concentraciones de 1.85-37 nM Al.

Del trabajo realizado por Playle et al. (1981) se pueden deducir las siguientes consideraciones:

- El método del ferrón produce resultados irreales por debajo de concentraciones 1.85  $\mu\text{M}$ .
- Los métodos del lugmogalión y EAA producen resultados similares.
- Cuando se producen diferencias entre los dos métodos anteriores se deben a que la EAA mide el aluminio total mientras que el método del lugmogalión mide el Al "reactivo".
- Debido al paso de digestión el método del lugmogalión mide aproximadamente el Al soluble total.

Recientemente, Bond y Nagaosa (1985) describen la determinación del Al utilizando Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detector electroquímico y espectrofotométrico. Este método ha sido aplicado a la determinación del Al en muestras biológicas, como tejidos de ostras e hígado de bovino, y en aguas dulces. Se compleja el aluminio con la 8-hidroxiquinoleína, eluyéndose posteriormente de la columna con una fase móvil de agua/acetonitrilo. La detección electroquímica se hace a -0.5 V vs Ag/AgCl. La detección espectrofotométrica a 400 nm permite la determinación simultánea de Al, Cu y Fe. A una longitud de onda de 254 nm puede conseguirse una determinación más sensible del Al. El límite de detección de la técnica es de 0.018 nM Al con un eluyente 2:3 agua/acetonitrilo.

Para la determinación *semicuantitativa* del Al se encuentran descritos un gran número de métodos. Uno de los más recientes es el propuesto por Kennedy y Powell (1986) que utiliza el Azurol de Cromo S como complejante. Es adecuado para el análisis del Al lábil en aguas de lagos ácidos o suelos ácidos debido al rápido desarrollo del color, su sensibilidad, su aplicación a temperatura ambiente y por ser un procedimiento experimental rápido. Su aplicación a las aguas oceánicas no es posible debido a la limitada sensibilidad ( $5.5 \mu\text{M}$ ) que presenta.

Para la cuantificación *in situ* del Al en agua de mar, uno de los métodos propuesto recientemente, utiliza la Cromatografía de Gases con un detector de captura electrónica (Measures y Edmond, 1989). Permite la determinación del Al a niveles entre 0.6 y 120 nM. La extracción se realiza sobre 15 ml. de muestra, a los que se añaden 200  $\mu\text{l}$ . de una solución de acetato de sodio 1 M, 1 ml. de tolueno y 20  $\mu\text{l}$ . de 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona. Después de agitar durante 1 hora, se separan las fases. El extracto se lava con 1 ml. de NaOH 1 M, que se elimina tras agitar 30 s. La fase de tolueno se lava tres veces más con 2 ml. de agua destilada, eliminando cuidadosamente la fase acuosa. El extracto puede almacenarse a  $-15^{\circ}\text{C}$  durante varias semanas. La inyección se hace a  $250^{\circ}\text{C}$ , el detector se mantiene a  $350^{\circ}\text{C}$  y el horno a  $130^{\circ}\text{C}$ . El método tiene un límite de detección de 0.6 nM y una precisión relativa de  $\pm 3.8\%$ , para una concentración de Al de 18.5 nM. Los valores obtenidos por esta técnica son comparables a los del método fluorimétrico del lugmogalión (Measures et al., 1986), aunque el proceso es lento y tedioso.

Los métodos discutidos anteriormente presentan algunos de los siguientes inconvenientes:

- Tiempos de tratamiento largos, dificultando el análisis *in situ* de gran número de muestras.
- Procesos de complejación o extracción enérgicos que destruyen la especiación del aluminio en la muestra.
- Límites de detección insatisfactorios para los niveles existentes en agua de mar.
- Dificultades instrumentales graves para la realización de los análisis *in situ* en buques oceanográficos.

Los métodos polarográficos y especialmente la voltametría de redisolución catódica de alta velocidad pueden superar gran parte de estas dificultades, tal y como se expondrá en el capítulo siguiente.



## II.- PARTE EXPERIMENTAL.

### II.1.- REVISION DE LAS TECNICAS ELECTROQUIMICAS PARA LA DETERMINACION DEL ALUMINIO.

La determinación directa del aluminio por técnicas electroquímicas es difícil debido a que el potencial de reducción del Al(III) es muy negativo, aproximadamente  $-1.75$  V frente al electrodo de calomel saturado (ECS), en un electrólito de cloruro de bario  $0.05$  M (Kolthoff y Lingane, 1952). Este potencial está muy próximo a los potenciales de reducción del sodio, bario y potasio, y las altas concentraciones de estos iones en agua de mar interfieren en la determinación del Al. La onda de hidrógeno precede a la del aluminio, pero está bien separada cuando la concentración del ion hidrógeno no excede a la del aluminio (Kolthoff y Lingane, 1952). El aluminio se ha determinado en concentraciones  $2 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-5}$  M mediante polarografía de pulso diferencial, empleando una dilución de electrólito  $\text{KNO}_3$   $0.007$  M y a pH 4 (Ritchie et al., 1980). El pH debe mantenerse en  $4.00 \pm 0.01$  para que exista una relación lineal entre la altura de pico y la concentración de Al. El coeficiente de variación es de un 4% a un nivel de  $10^{-9}$  M de Al, el límite de detección de  $1.9 \cdot 10^{-7}$  M y la sensibilidad de  $4 \cdot 10^{-8}$  M Al, claramente insuficiente para las aguas oceánicas.

Dadas las dificultades inherentes a la determinación de este elemento por los distintos métodos polarográficos directos, se introdujeron técnicas basadas en la formación de un complejo metálico, donde es el ligando el que se reduce sobre el electrodo de trabajo en lugar del aluminio. Los primeros métodos, utilizaron ligandos susceptibles de experimentar reacciones redox, tales como colorantes di-*o*-hidroxiazó (Willard y Dean, 1950). En presencia de un exceso de cromóforo se obtienen dos picos. El primer pico, a potenciales más positivos, se debe a la fracción del compuesto cromóforo que queda sin reaccionar, mientras que el segundo se debe a la reducción del complejo cromóforo-aluminio que se forma. Los potenciales de semionda de estas especies son más positivos que los del hidrógeno o el aluminio por sí solos ( $\approx -0.5$  V a pH 4.5). El límite de detección es aproximadamente de  $10^{-7}$  M. Además, se han empleado otras variantes de estos métodos, utilizando ligandos similares como la solocroma violeta RS tanto en electrodos de mercurio como en electrodos sólidos p.e. pasta de carbono (Specker et al., 1971). La sensibilidad de este método mejora ligeramente la técnica polarográfica directa, aunque sin alcanzar

el límite requerido para los niveles existentes en aguas oceánicas.

Entre los métodos electroquímicos descritos específicamente para la determinación del Al en aguas naturales hay que destacar los propuestos por Wang et al. (1985) y Van den Berg et al. (1986) debido a su alta sensibilidad.

Wang et al. (1985) describen un método voltamétrico de redisolución para la determinación del aluminio que consiste en la oxidación del complejo metálico con la solocroma violeta RS, (SVRS)-Al, a un potencial de  $-0.61\text{ V}$  (Ag/ClAg), después de su adsorción sobre un electrodo de gota colgante de mercurio a un potencial de  $-0.45\text{ V}$  (Ag/ClAg). La concentración óptima de SVRS propuesta por Wang et al. (1985) es de  $1 \cdot 10^{-6}\text{ M}$ . Se emplea como electrólito soporte una disolución reguladora de acetato  $0.2\text{ M}$  a pH 4.5 y un barrido lineal a  $50\text{ mV/s}$  en el modo de pulso diferencial. El límite de detección del método es  $5.5\text{ nM}$  con un tiempo de adsorción de 10 minutos. La respuesta es lineal en el rango de concentración de  $0\text{-}1.11\text{ }\mu\text{M Al}$  y la desviación estándar relativa del 2% para un nivel de  $0.37\text{ }\mu\text{M Al}$ . No presenta interferencias con otros elementos metálicos, excepto con el Fe(III) que se elimina reduciéndolo a Fe(II) con ácido ascórbico. Los ácidos húmicos (AH) interfieren al reducir la superficie disponible de la gota de mercurio, como un surfactante orgánico, disminuyendo la sensibilidad; por debajo de  $500\text{ }\mu\text{g/l}$  de AH, para una concentración de  $0.37\text{ }\mu\text{M Al}$ , no hay efectos detectables.

El método propuesto por Wang et al. (1985) ha sido aplicado al análisis de muestras de nieve, en las que se detectaron altas concentraciones de Al, aproximadamente  $63\text{ nM}$ , debidas a contaminación antropogénica local. Los principales inconvenientes del mismo son la cinética lenta en la reacción del SVRS con el Al y el tratamiento energético de la muestra ( $90^{\circ}\text{C}$ ). La cinética de la reacción es bastante lenta por lo cual es preciso acelerarla calentando durante al menos 10 minutos; otros 15 minutos son necesarios para el enfriamiento de la misma después del período de reacción. El tiempo de análisis se dilata así excesivamente, además de los inconvenientes propios de tal operación y los riesgos de contaminación durante la manipulación y aspiración de gases en la célula durante el enfriamiento. Por otro lado, el calentamiento perturba la especiación del aluminio complejoado en la disolución, contribuyendo seguramente a liberar las formas complejas lábiles o semilábiles. El resultado final puede ser una sobreestimación de las formas inorgánicas del aluminio en la disolución, tal y como también puede suceder en el tratamiento térmico cuando se emplea el método fluorimétrico (Hydes y Liss, 1976).

Finalmente, Van den Berg et al. (1986) describen un método que emplea la Voltametría de Redisolución Catódica (VRC). El aluminio se compleja con el ácido 1,2-dihidroxi-antroquinona-3-sulfónico (ADAS) y el complejo formado se acumula sobre un electrodo de gota de mercurio colgante a un potencial de -0.9 V. El pH de la disolución debe mantenerse entre 7.1-7.3 mediante una disolución reguladora de ácido N,N'-bis-(2-hidroxietil)-2-aminoetano sulfónico (BES). El límite de detección del método es 0.4 nM para un tiempo de adsorción de 3 minutos y 1 nM con una adsorción de 45 s. Las ventajas de este método son una mayor sensibilidad, condiciones poco energéticas y rapidez de la cinética de reacción en la formación del complejo ADAS-Al, el cual puede determinarse inmediatamente a temperatura ambiente. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes tales como:

- La concentración de ligando utilizada satura muy rápidamente la gota, impidiendo tiempos de deposición largos.
- La elevada concentración de complejante reactivo en disolución no permite distinguir entre complejos lábiles del Al disuelto.
- Las corrientes obtenidas son pequeñas (nA) y sensibles al ruido eléctrico desde la red de alimentación del sistema.
- La determinación es muy sensible a la agitación mecánica de la disolución y vibraciones.
- La determinación está afectada críticamente por la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno residual en la disolución.

## **II.2.- DESARROLLO DE UN METODO DE VOLTAMETRIA DE REDISOLUCION CATODICA DE ALTA VELOCIDAD PARA LA DETERMINACION DEL ALUMINIO.**

Teniendo en cuenta los antecedentes e inconvenientes citados, se ideó el desarrollo de un método de voltametría de redisolución catódica (VRC) aplicable a la determinación del Al en aguas naturales. El objetivo final era superar los problemas planteados antes y, además, conseguir:

- Reducción del tiempo de análisis, de forma que se pueda incrementar el número de determinaciones *in situ*.
- Incremento de la sensibilidad de la determinación.

- Determinación de formas de aluminio disuelto lábil e inorgánico.
- Posibilidad de trabajar en presencia de oxígeno disuelto o sobre muestras parcialmente oxigenadas.
- Automatización del procedimiento analítico.
- Adaptación de la técnica a las determinaciones a bordo de buques oceanográficos, eliminando los efectos sobre las medidas relacionados con el movimiento del barco o la baja estabilidad de la corriente.

Con esta finalidad se planteó la utilización de la voltametría de redisolución catódica de alta velocidad (VRC-AV). Se distingue, fundamentalmente, por la velocidad de redisolución de las especies electroactivas sobre la gota de mercurio (dos a tres órdenes de magnitud mayores que en barridos convencionales). La reducción de los tiempos de barrido implica la determinación de la corriente faradaica en períodos muy cortos, en el rango de tiempo donde típicamente aparecen las corrientes de capacitancia. Sin embargo, este incremento en las líneas de base se compensa favorablemente por la disminución del tiempo en el cual es reducida la especie adsorbida, lo que produce mayores corrientes faradaicas. La cinética del proceso de reducción del compuesto puede comenzar a ser un factor crítico a velocidades de barrido muy elevadas, aunque este efecto puede ser, también, empleado para discriminar especies con potenciales de reducción muy semejantes u ondas interferentes como la del oxígeno. La velocidad de difusión de la especie no es un factor limitante de la velocidad del barrido de potencial, debido a que la substancia electroactiva se encuentra justamente adsorbida en la doble capa, lista para la transferencia electrónica.

Como se establecerá en apartados posteriores, estas características de la VRC-AV hacen a la técnica muy adecuada para lograr los objetivos propuestos al principio. En una fase inicial se ensayaron las condiciones y parámetros electroquímicos para el modo de pulso diferencial a baja velocidad utilizando la técnica convencional, para después introducir modificaciones como la onda cuadrada o de escalera e incrementos en la velocidad de barrido.

Los análisis fueron llevados a cabo en dos sistemas electroquímicos distintos, lo que permitió utilizar técnicas voltamétricas diferentes. El primero de los equipos está configurado por un polarógrafo convencional modelo 384B que utiliza una célula modelo PAR 303A, provista de un electrodo de gota de mercurio colgante (HMDE), y un agitador magnético modelo 305, todos de Princeton Applied Research

Corp. Con este instrumento se realizaron medidas en pulso diferencial y onda cuadrada a bajas velocidades. El segundo equipo utilizado es un sistema electroquímico computarizado diseñado en el Departamento de Química de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (Hernández-Brito et al., 1990). Los autores lo han empleado satisfactoriamente para la determinación de distintos metales pesados y aminoácidos mediante la técnica de voltametría de redisolución catódica. El sistema consta de un potenciostato, un electrodo HMDE modelo (303A, PAR), una placa de conversión analógica digital, un ordenador personal, y un registrador HP 7440. El potenciostato puede realizar barridos de potenciales en un rango que va desde -2.0 a +2.0 V. La selección de corriente es multirango entre  $\pm 10$  nA y  $\pm 100$   $\mu$ A. El sistema está provisto, además, de distintos canales de salida con diferentes constantes de tiempo y niveles de ruido, que permiten retrasar las lecturas de corriente y producir registros suavizados de corriente cuando se requiera. El canal más rápido puede detectar procesos en el orden de 10  $\mu$ s con un nivel de ruido de  $\pm 4$  nA, mientras que el canal más lento permitiría las lecturas de procesos en el orden de 30 ms con un ruido de  $\pm 100$  pA. En el anexo I se resumen las abreviaturas que serán utilizadas en el texto, tablas y figuras y en el anexo II se incluye una relación más extensa de las características del sistema electroquímico de alta velocidad.

El complejante elegido para la determinación del Al ha sido el ADAS, basándonos en los trabajos de Van den Berg et al. (1986). Se ha considerado que *este ligando proporciona una mayor sensibilidad y tiene una cinética rápida para la formación del complejo bajo condiciones poco enérgicas (temperatura ambiente), frente a otros ligandos utilizados en métodos electroquímicos previos. La reducción del complejo metálico de Al difiere de la mayoría de metales que se determinan por la técnica de VRC en que, la corriente producida es el resultado de la reducción del ligando sobre la gota y no la del metal complejado. El ligando ADAS es electroactivo y produce en su forma libre un pico de reducción principal a -0.63 V, de acuerdo con los potenciales de onda media de las antroquinonas sustituidas (Kolthoff y Lingane, 1952). El ligando libre es reversible electroquímicamente y su concentración (o altura de pico) aumenta con el tiempo por adsorción sobre la superficie de la gota de mercurio. Se puede observar un segundo pico de reducción a -0.535 V producido, posiblemente, por el grupo quinona del ADAS de cinética más lenta (Van den Berg et al., 1986).*

El ácido 1,2-dihidroxi-antraquinona-3-sulfónico (ADAS o Alizarina Roja S) se presenta en varias formas comerciales: monosodio, monohidratada y amarilla-

marrón o amarilla-naranja. Es soluble en agua dando una disolución amarilla, sin embargo, es casi insoluble en disolventes orgánicos comunes. Cuando se solubiliza en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado produce una disolución naranja;  $\text{pK}_{\text{a}2} (\beta\text{-OH}) = 5.39$  y  $\text{pK}_{\text{a}3} (\alpha\text{-OH}) = 10.72$  ( $25^\circ\text{C}$ ,  $I = 0.5$ ) (Otomo y Tonosaki, 1971). Ha sido utilizado para el análisis de iones metálicos, aunque mediante técnicas diferentes a la voltamétrica. Teniendo en cuenta las posibles interferencias de otras especies metálicas en disolución se consideró interesante recopilar algunas de las referencias previas acerca de las capacidades de complejación para otros metales. El ADAS forma quelatos coloreados solubles o insolubles con muchos iones metálicos (Sandell y Onishi, 1978; Welcher, 1947; Budesinski y Curtis, 1976) y se ha utilizado como reactivo para el Al (Eegriwe, 1929), F (Tanaka et al., 1965) y  $\text{BO}_3^-$ . En disolución acuosa muestra un máximo de absorción a 420 nm ( $\text{pH} < 3.5$ ) o a 515 nm ( $\text{pH} > 3.5$ ) (Hiiro, 1962). Se ha utilizado como un reactivo fotométrico para el Al, bajo un pH de 4.4-4.6, teniendo una  $\epsilon = 1.8 \cdot 10^4$  a 490 nm de longitud de onda (Corbett y Guerin, 1966). Entre otros metales que pueden determinarse fotométricamente con este reactivo están el Be (Govil y Banerji, 1974), Zr (Ishibashi et al., 1968a) y B (Hiiro, 1962). También, se ha utilizado para el análisis de In (Otomo y Tonosaki, 1971), Mo (Ishibashi et al., 1968b), Rh (Saxena y Agarwala, 1977), Zn (Govil y Banerji, 1978) y tierras raras (Akhmedli et al., 1973).

Se ha descrito que el Zn puede complejarse con el ADAS y producir una onda en el rango del potencial de reducción de la especie ADAS-Al, cuya interferencia puede evitarse con el uso de AEDT (Van den Berg et al., 1986).

Para evitar las posibles adsorciones del metal sobre los recipientes de la célula de medida, se emplearon cubetas de teflón. Las medidas de pH se realizaron con un pH-metro Crison modelo 2000 provisto de un sistema de autocalibración. El pH-metro era calibrado diariamente antes de comenzar las medidas con disoluciones reguladoras de 7.02 y 4.00 de Crison.

Todos los reactivos (disoluciones reguladoras, de complejante, etc.) y los patrones de aluminio se prepararon por disolución de los reactivos utilizando agua bidestilada obtenida por un sistema MilliQ. La conductividad del agua bidestilada utilizada nunca era mayor que 18 Mohm-cm. Las disoluciones patrón de aluminio se prepararon por dilución de un patrón de aluminio comercial de espectrofotometría de absorción atómica (Merck, Sigma y BDH). Para evitar la posible desorción de Al desde los frascos de polietileno los patrones del metal no eran acidificados para la

preservación. En su lugar se empleaban disoluciones frescas de Al  $10^{-5}$  M , observándose que su concentración permanecía prácticamente inalterable durante al menos 1 mes. El ADAS se preparó en forma de disolución acuosa  $10^{-3}$  M a partir del ácido 1,2-dihidroxi-antraquinona-3-sulfónico (Sigma). La disolución reguladora de pH 7.1 era 1 M en BES (Sigma) y 0.5 M en NaOH (Merck, calidad suprapuro). Otros tampones, como el ácido N-(2-dihidroxietil)piperacina-N'-(2-etano sulfónico), HEPES, fueron preparados con la misma composición.

Los siguientes apartados desglosarán las experiencias realizadas para la puesta a punto del método. Los resultados obtenidos por las distintas técnicas VRC a baja y alta velocidad se discuten y comparan en cada epígrafe.

### **- EFECTO DEL TIPO DE BARRIDO EN LA DETERMINACIÓN DEL ALUMINIO POR VRC.**

Van den Berg et al. (1986) introdujeron el uso de la técnica de redisolución catódica del complejo ADAS-Al sobre un electrodo de gota de mercurio colgante (HMDE), logrando un aumento de la sensibilidad en la determinación de este metal con respecto al que se obtenía por las técnicas voltamétricas descritas previamente. Sus experimentos fueron realizados con barridos en pulso diferencial. Los métodos voltamétricos desarrollados, hasta el momento, para el Al no utilizan las formas de onda cuadrada o escalera.

Tratando de extender estos estudios, se han realizado trabajos experimentales para establecer las características de la determinación del aluminio utilizando barridos de potencial en forma de onda cuadrada y escalera, además de pulso diferencial, en un amplio rango de velocidades. Uno de los objetivos fundamentales será entender el efecto de la velocidad de reducción de las especies adsorbidas sobre la sensibilidad de la determinación, estableciendo las condiciones electroquímicas idóneas en cada caso.

La voltametría de onda cuadrada es una de las técnicas de pulso más modernas. Desde el punto de vista analítico, su principal ventaja es la posibilidad de realizar el barrido de potencial en la gota a muy elevadas velocidades, eliminando efectos capacitivos, ruidos de fondo o incluso aprovechando la corriente de reoxidación (según el caso) mediante la substracción de la corriente en la base del

pulso. En aquellos casos en que la especie sufre reducción y oxidación en la cima y la base del pulso, respectivamente, la diferencia entre las mismas incrementa significativamente la intensidad de los picos resultantes. La utilización de la onda cuadrada permite un aumento de sensibilidad en la determinación de aquellos sistemas donde la cinética redox de la especie electroactiva sobre la superficie de la gota sea muy rápida y reversible. En onda cuadrada el potencial se hace variar con el tiempo en la forma que se señala en la figura 1.

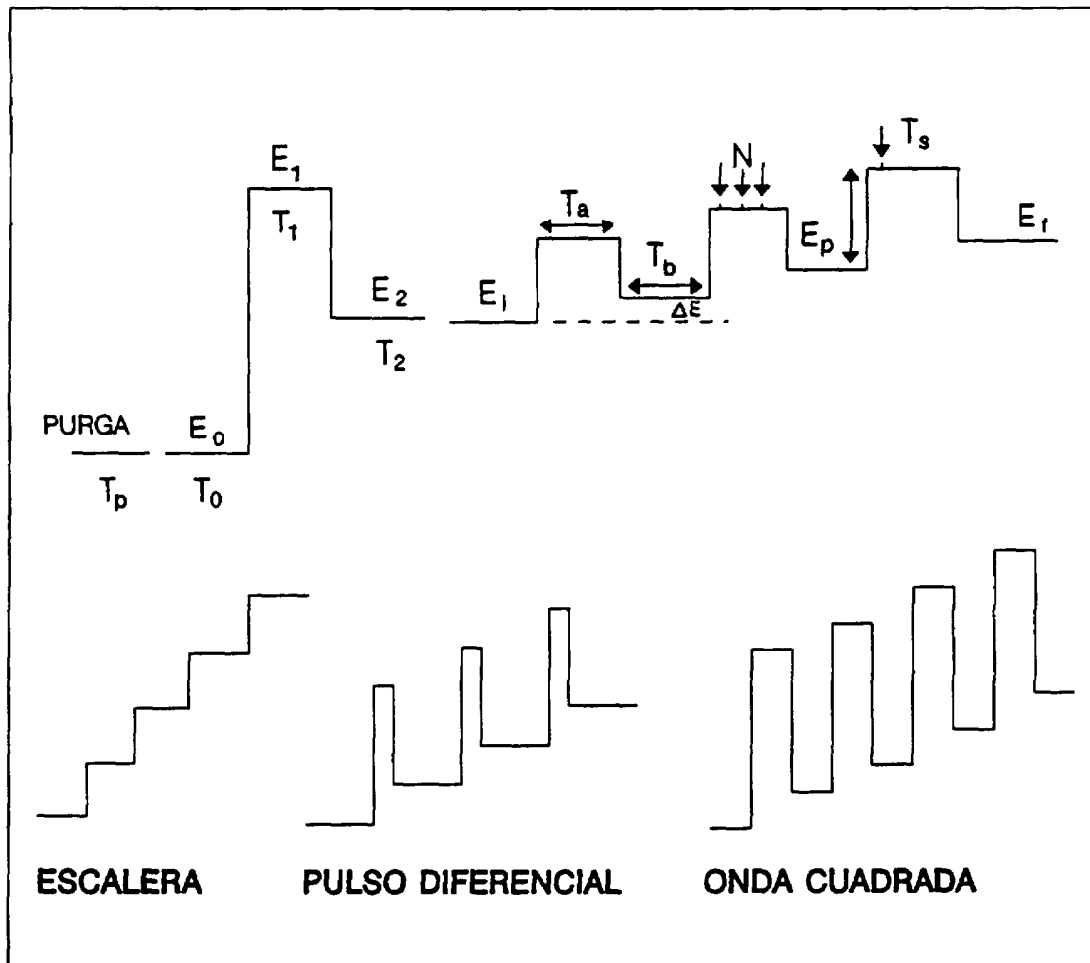


Figura 1.- Variables que controlan la deposición y la forma de barrido de potencial.

El uso de las técnicas con barrido de onda cuadrada para otros metales, distintos al aluminio, ha sido documentada (Barker, 1958; O'Dea et al., 1981; Go et al., 1988; Lovric y Branica, 1987; Lovric y Komorsky-Lovric, 1988; Wojciechowski et al., 1985; Zachowski et al., 1986) proporcionando una mayor sensibilidad para el análisis de elementos trazas.



Por tanto, con el fin de aumentar la sensibilidad del método de VRCPD, inicialmente propuesto para el análisis del Al, se ha estudiado el comportamiento del complejo organometálico cuando se reduce aplicándole onda cuadrada. Los análisis fueron llevados a cabo en un polarógrafo modelo 384 B con una célula PAR 303 A y utilizando un electrodo de gota colgante de mercurio (HMDE) y un agitador magnético modelo 305. En lo sucesivo, a esta configuración del sistema electroquímico abreviadamente la designaremos como "PAR384" para distinguirla de la desarrollada en nuestros laboratorios. Estudios comparativos se realizaron en el sistema electroquímico controlado por ordenador introduciendo, además, las variantes de barrido en onda de escalera (OE) y de alta velocidad (AV).

Estudio de los modos pulso diferencial y onda cuadrada en baja velocidad.

Se procedió a la estandarización de los parámetros electroquímicos óptimos para la determinación del aluminio en agua de mar sintética elaborada según la fórmula de Lyman (Tabla 1). Durante este estudio se empleó el sistema PAR384. Las concentraciones en la cubeta de los reactivos fueron  $10^{-5}$  M en ADAS,  $2 \cdot 10^{-4}$  M en AEDT y  $10^{-2}$  M en BES. Los polarogramas se realizaron utilizando barridos en pulso diferencial y onda cuadrada para comparar las sensibilidades de ambas técnicas en el análisis del aluminio lábil. Los parámetros electroquímicos de trabajo aparecen en la tabla 2. La figura 2 representa dos polarogramas utilizando cada una de las técnicas. La corriente medida como altura de pico aumenta un orden de magnitud cuando se emplea VRCOC con respecto a VRCPD.

COMPONENTE	MASA (g)
NaCl	23.939
MgCl <sub>2</sub>	5.079
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.994
CaCl <sub>2</sub>	1.123
KCl	0.667
NaHCO <sub>3</sub>	0.196
KBr	0.098
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027
SrCl <sub>2</sub>	0.024
NaF	0.003
Agua hasta	1000.000

Tabla 1.- Concentraciones de los componentes del agua de mar. Fórmula de Lyman.

En la figura 3 se comparan las curvas de calibración obtenidas sobre muestras de agua de mar sintética utilizando pulso diferencial y onda cuadrada como formas de barrido. Los resultados obtenidos para las diferentes calibraciones en el

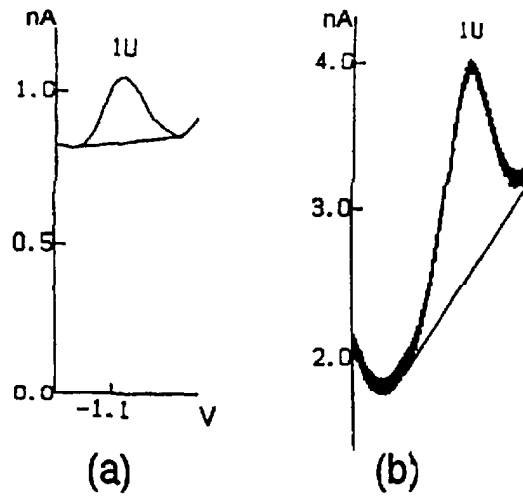


Figura 2.- Polarogramas en pulso diferencial (a) y onda cuadrada (b) a baja velocidad (50 nM).

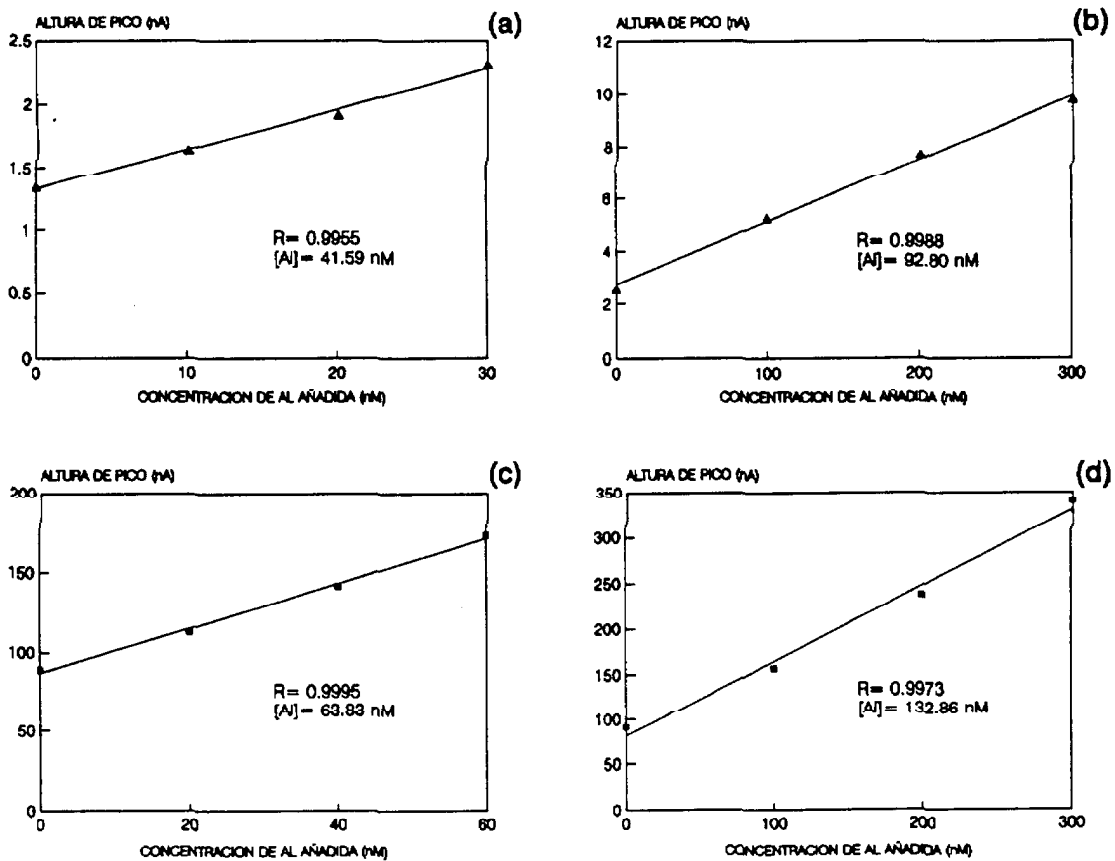


Figura 3.- Curvas de calibración del aluminio en distintas muestras de agua de mar sintética obtenidas mediante VRC de pulso diferencial (a,b) y de onda cuadrada (c,d).

modo VRCOC indican que la precisión de esta técnica es similar a la de pulso diferencial.

De los estudios realizados sobre el efecto de la altura de pulso ( $E_p$ ), incremento de pulso ( $\Delta E$ ) y frecuencia ( $F$ ) en la sensibilidad, se establecieron los siguientes hechos:

- Alturas de pulso inferiores a 25 mV producen picos más pequeños, encontrándose los mayores para el rango de 25-50 mV.
- Incrementos de pulso mayores a 2 mV producen corrientes más pequeñas. El rango óptimo para este parámetro está sobre 1-2 mV.
- La frecuencia óptima se encuentra en el intervalo 100-120 Hz. Conforme disminuye la frecuencia decrece la intensidad de corriente del pico.

La determinación de Al mediante VRCOC presenta una mejor sensibilidad ( $\approx 2.348$  frente a  $5.77 \cdot 10^{-2}$  nA·nM<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup> del PD), reduciéndose, además, el tiempo de barrido. Sin embargo, se pueden obtener polarogramas ligeramente más ruidosos que hacen difícil establecer la línea de base. A pesar de este inconveniente, la determinación del Al por la técnica VRCOC fue satisfactoria y parece recomendable su uso. El límite de detección, expresado como  $\sigma_{n-1}$ , para 10 medidas sucesivas del blanco utilizando PD es de 1.67 nM, con una variación del 3.71% sobre una concentración media de 45.10 nM Al. Para el modo de OC, la variación fue algo superior 7.47% para una concentración media de Al de 55.78 nM, siendo el límite de detección de 4.17 nM. Este aumento del error puede explicarse por la contribución de ruido a la señal del pico.

#### Estudio de los modos onda cuadrada y escalera en alta velocidad.

Se han puesto a punto los métodos que utilizan técnicas de VRCOC y VRCOE con barridos a alta velocidad para la determinación del aluminio. Esto ha sido posible gracias al desarrollo de un equipo electroquímico no comercial, versátil, controlado por un ordenador, que permite la adquisición rápida de un gran número de datos. Este sistema posibilita el uso de múltiples potenciales condicionales (y sus respectivos tiempos de deposición) lo que facilita la resolución de picos muy próximos. Otras ventajas del sistema, como poder elegir los períodos en los que se requiere agitación y/o purga y la sustracción automática de blancos, hacen factible

la mejora en la sensibilidad de las determinaciones de distintos metales y compuestos orgánicos detectables por técnicas voltamétricas. La utilización de este sistema ha sido necesaria debido a que los equipos polarográficos convencionales están diseñados para trabajar en escalas de tiempo donde las corrientes de capacitancia han decaído casi completamente y muestrear las corrientes faradaicas muy pequeñas. Además, emplean múltiples sistemas electrónicos para el filtrado de la señal que tratan de afinar la calidad de la misma. Estos realizan, normalmente, procesos de integración de la señal con una constante de tiempo determinada. Esta constante de tiempo limita, en la práctica, la obtención de señales reales cuando se intenta realizar un barrido de potencial a elevada velocidad con estos sistemas. Cuando se trabaja a muy altas velocidades este tiempo de integración incluye una banda típica donde se promedian las corrientes de capacitancia y faradaica después del pulso. Así, la señal que resulta contiene una mínima información electroquímica.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	PULSO DIFERENCIAL	ONDA CUADRADA
$E_d$ (V)	-0.950	-1.000
$E_c$ (V)	-1.100	-1.100
$E_f$ (V)	-1.500	-1.400
$T_p$ (s)	120	120
$T_s$ (s)	0.2	----
$T_g$ (s)	----	41.6
$T_d$ (s)	0	0
$T_c$ (s)	30	30
$T_q$ (s)	10	10
$\Delta E$ (V)	0.002	0.002
$E_p$ (V)	0.025	----
C	----	1
F (Hz)	----	120

**Tabla 2.-** Parámetros electroquímicos de medida utilizados en el PAR384. Diferencias entre la técnica de VRCPD y VRCOC.

El diseño realizado en nuestro Departamento evita estas operaciones empleando componentes electrónicos con tiempo de respuesta mínimos, a fin de

muestrear en intervalos muy cortos la verdadera corriente que pasa por el sistema. Asimismo, consta de opciones para suprimir el filtrado de la señal. De esta forma, será posible medir puntualmente la evolución de las corrientes de capacitancia y faradaicas después del cambio de potencial, en lugar de hacerlo mediante una amplia banda de integración. Esta configuración está desarrollada para aplicaciones donde sea preciso determinar corrientes instantáneas muy intensas. Es evidente que, el diseño no tendría aplicación analítica para aquellas especies electroquímicas envueltas en procesos físicos de transporte a la superficie del electrodo (voltametría de redisolución anódica) ya que los mismos diluirían el flujo de transferencia de electrones en el tiempo, produciendo corrientes instantáneas muy pequeñas poco relevantes.

A partir del buen comportamiento del ligando en VRCOC a frecuencias relativamente elevadas (100-120 Hz) en aguas naturales, se inició el estudio incrementando los órdenes de magnitud de la velocidad de barrido y utilizando tanto pulsos en forma de escalera como de onda cuadrada. Las primeras experiencias simulaban las condiciones dadas por los parámetros electroquímicos óptimos que se dedujeron de los trabajos en el PAR384, aumentando la velocidad de barrido progresivamente hasta alcanzar límites de 100 a 200 V/s.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ONDA CUADRADA Y ESCALERA ALTA VELOCIDAD
$N_p$	250
$N$	1
$S$ ( $\mu A$ )	50
$N_E$	2
$T_s$	0.01-8.00
$E_0$ (V)	-0.950
$E_1$ (V)	-1.000
$E_r$ (V)	-1.500
$T_p$ (s)	300
$T_0$ (s)	60
$T_1 = T_q$ (s)	5
$\Delta E$ (V)	0.004
$E_p$ (V)	0.040
$V$ (V/s)	0.25-200

Tabla 3.- Parámetros electroquímicos de medida utilizados en el estudio de la velocidad para la técnica VRC-AV.

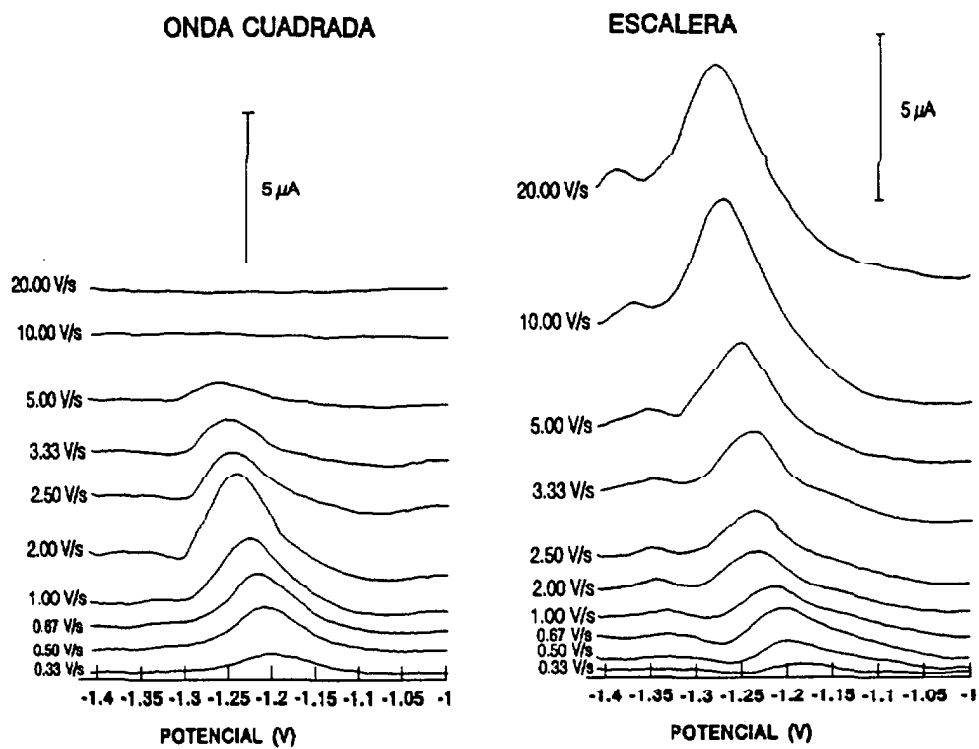


Figura 4.- Polarogramas a distintas velocidades en modo de onda cuadrada y de escalera.

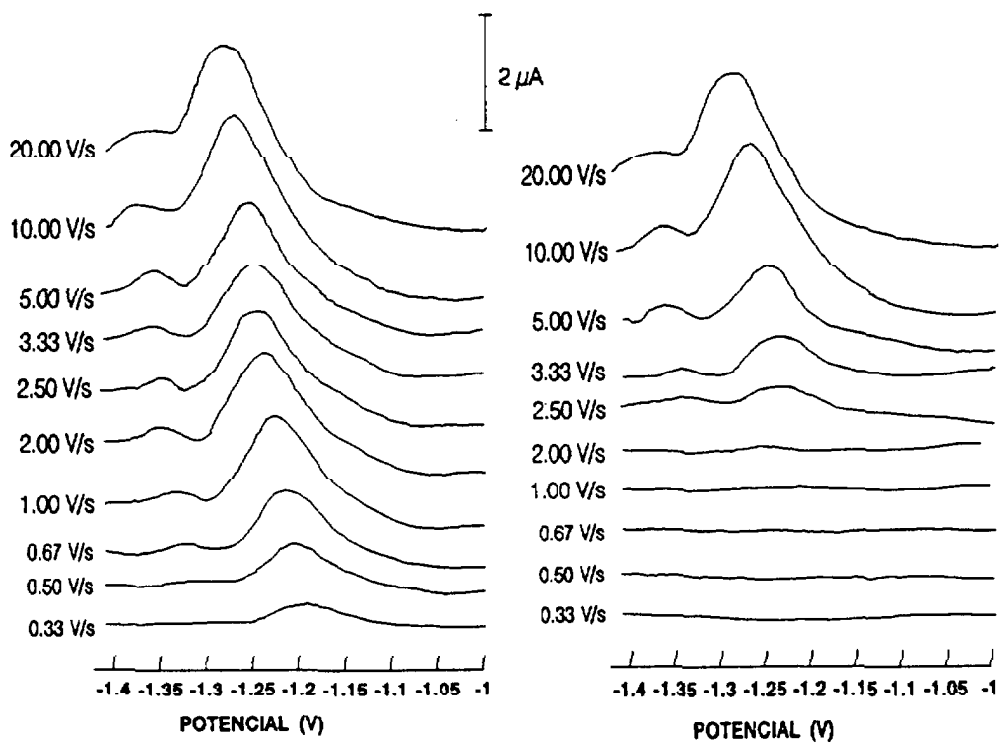


Figura 5.- Componentes del pico en el modo de onda cuadrada.

El estudio de la velocidad de barrido por la técnica de VRC-AV se llevó a cabo con las condiciones experimentales que se indican. Una muestra de agua de mar (10 ml) que contenía ADAS  $1.8 \cdot 10^{-6}$  M, BES  $1 \cdot 10^{-2}$  M y una concentración de Al de  $\approx 47$  nM, era medida sucesivamente a velocidades comprendidas entre 0.25 y 200 V/s. Para ello, se iba modificando el tiempo de lectura para cada barrido; manteniendo constante el resto de los parámetros electroquímicos indicados en la tabla 3.

Inicialmente, se estudiaron las diferencias entre los barridos en forma de escalera y onda cuadrada (Figuras 4 y 5). Para ello, se han seleccionado velocidades entre 0.25 y 20 V/s que permiten observar los rangos óptimos de trabajo para cada una de las modalidades (Figura 6). La onda de escalera es la forma de barrido más eficiente cuando se emplean velocidades por encima de 3 V/s, mientras que el uso de la onda cuadrada se presenta como la forma adecuada de barrido cuando las velocidades varían desde 0.5 a 2.5 V/s. En la figura 4 se han representado algunos polarogramas seleccionados que ilustran los picos a distintas velocidades para onda cuadrada y escalera. Si se elige una velocidad elevada, adecuada para el trabajo con onda de escalera, pueden obtenerse alturas de pico aproximadamente dos veces a las que resultan bajo las mejores condiciones en barridos de onda cuadrada.

Para la onda cuadrada, un incremento de la velocidad supone un ligero desplazamiento de los potenciales del pico hacia valores más negativos, un ensanchamiento y aumento de la altura de los mismos hasta un cierto valor límite en torno a 2.0 V/s. Al mismo tiempo, se observa que las líneas de base incrementan progresivamente. El incremento de la corriente faradaica se ha explicado teniendo en cuenta que una cantidad de sustancia electroactiva constante es reducida en tiempos progresivamente menores. Inicialmente, la corriente de reducción se incrementa al mismo tiempo que la velocidad de barrido. Por el contrario, la corriente en la base (oxidación) no lo hace porque el ADAS no se oxida a estos potenciales. En consecuencia, la resta resultante entre ambas se incrementa, tal y como se observa en la figura 5. Sin embargo, cuando la velocidad de barrido es lo suficiente elevada comienzan a aparecer procesos de reducción en la componente de la base del pulso. Conforme se incrementa la reducción en la misma, la diferencia resultante disminuye paulatinamente, para anularse ya a muy altas velocidades. Aquí, las corrientes en la base y en la cima del pulso se equiparan anulando la resultante. La misma sólo contiene las diferencias correspondientes a las respectivas corrientes de capacitancia, que proceden de saltos de potencial en sentido inverso.

Este cambio en la naturaleza del proceso que tiene lugar en la base del pulso se debe a que el tiempo en la cima del pulso se reduce gradualmente con la velocidad de barrido, siendo insuficiente para reducir todo el material electroactivo que podría redisolverse a ese potencial. La progresiva acumulación de este material en la cima de pulsos sucesivos provoca que, en algunos de ellos, la base del pulso alcance un potencial en donde ya es posible el proceso de reducción. Este mecanismo se intensifica directamente con la velocidad de barrido, hasta alcanzar un valor en el que la reducción en la cima es tan intensa como en la base y su diferencia elimina la información electroquímica del compuesto a determinar.

El desplazamiento del potencial del pico hacia valores más negativos se explica teniendo en cuenta que la cinética del proceso de transferencia electrónica es función del potencial. A potenciales donde el pico se inicia, la cinética es lenta, acelerándose cuando el potencial se hace más negativo, hasta confundirse con las corrientes de capacitancia a potenciales muy negativos (con respecto al potencial de semionda típico). Al reducir el tiempo en la cima, la corriente se muestrea en períodos cada vez más cortos, obteniéndose valores significativos de corriente faradaica sólo a potenciales muy negativos, donde la cinética de reducción es más rápida. La máxima intensidad de corriente faradaica, o lo que es lo mismo, el pico se desplaza

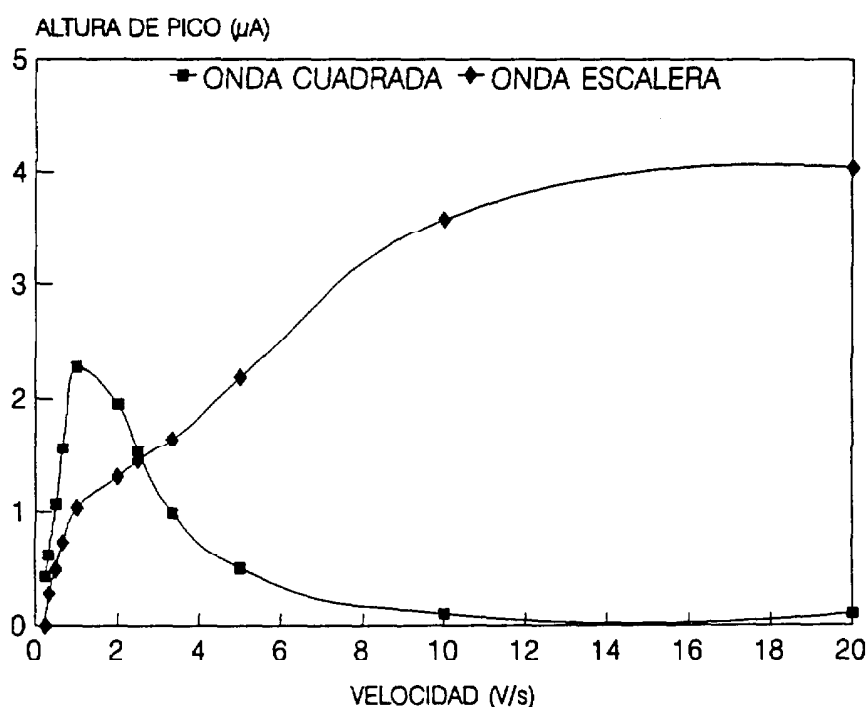


Figura 6.- Efecto de la velocidad de barrido. Diferencias entre las ondas cuadrada y de escalera.



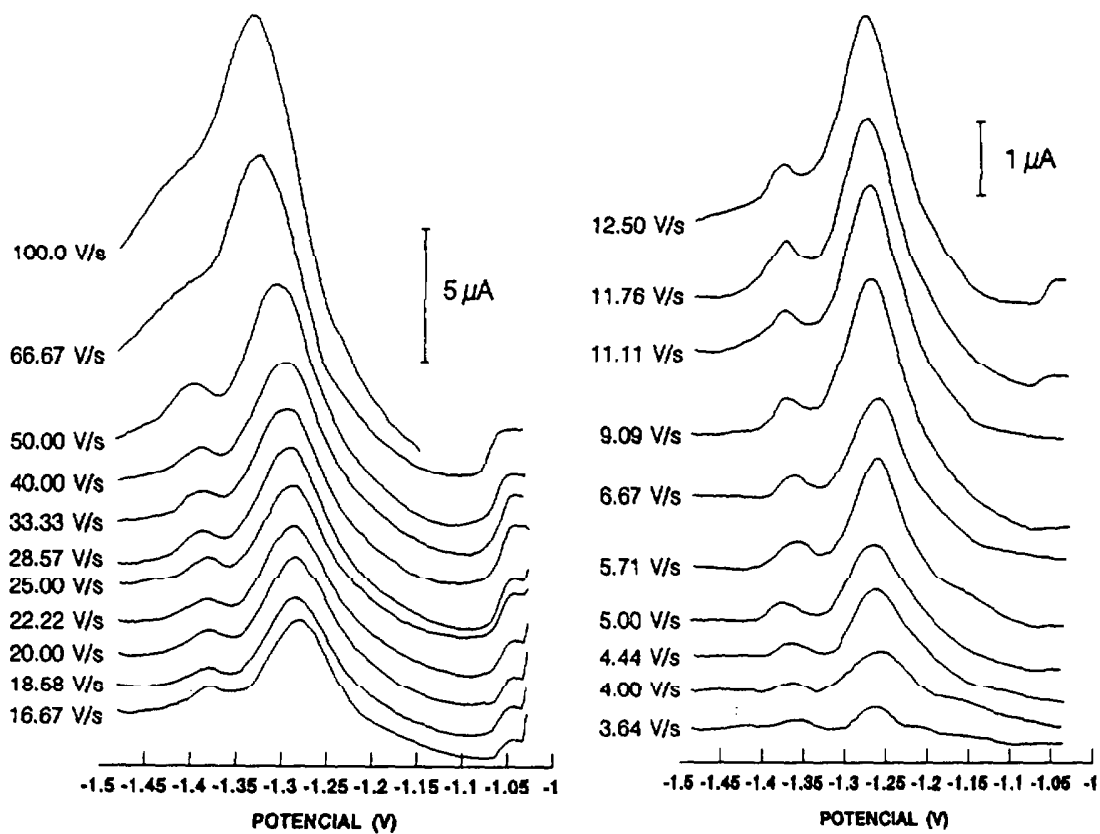


Figura 7.- Polarogramas a distintas velocidades en modo onda de escalera.

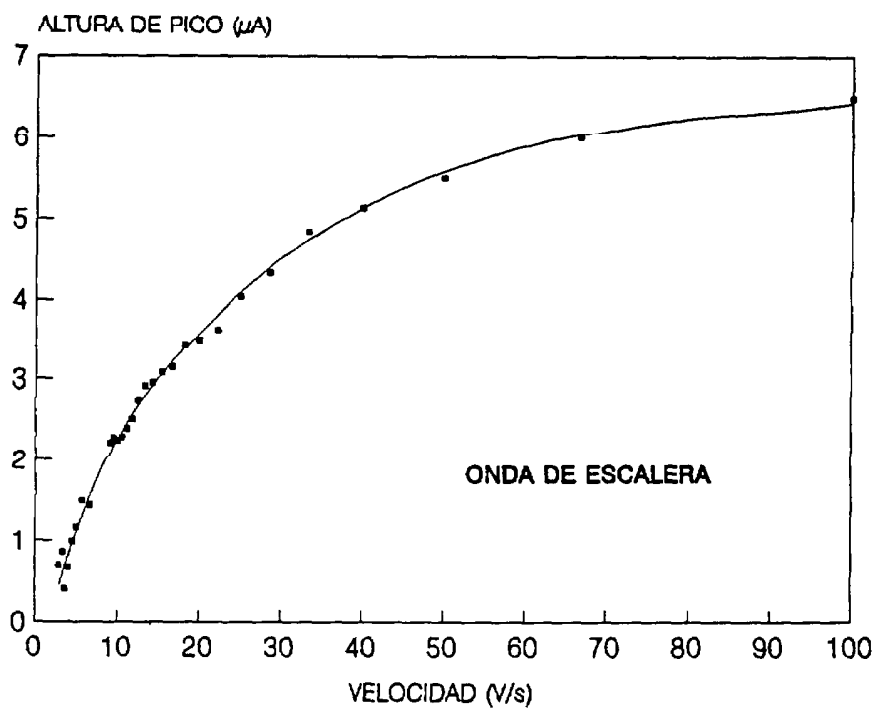


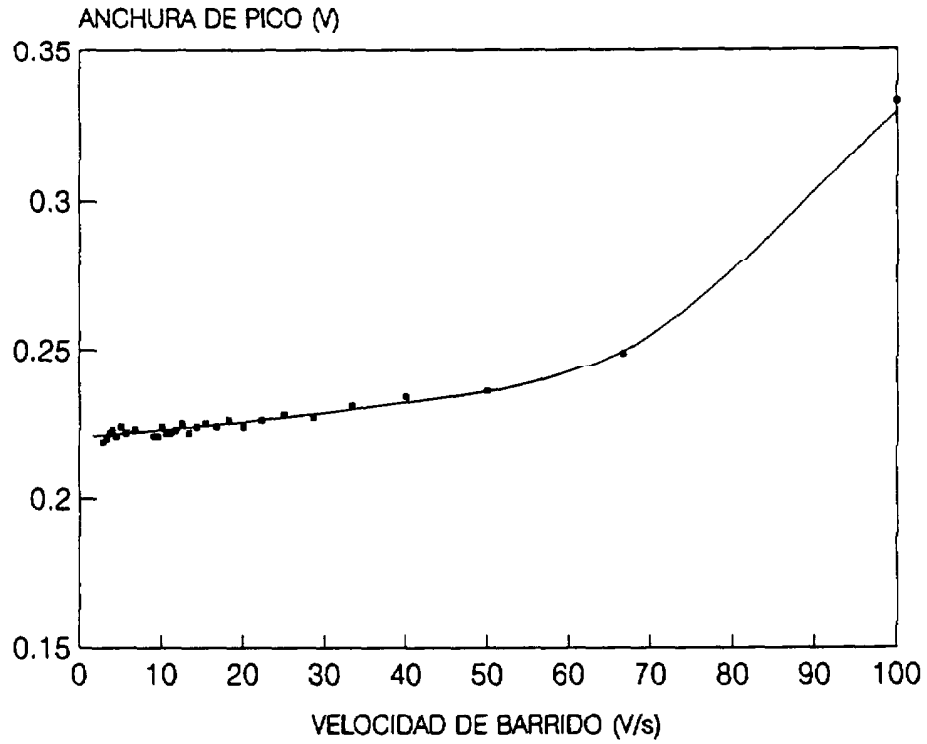
Figura 8.- Variación de la altura de pico con la velocidad de barrido en modo onda de escalera.

progresivamente a potenciales más negativos con la velocidad de barrido, a igual ritmo que lo hace la cinética del proceso de transferencia electrónica con el potencial.

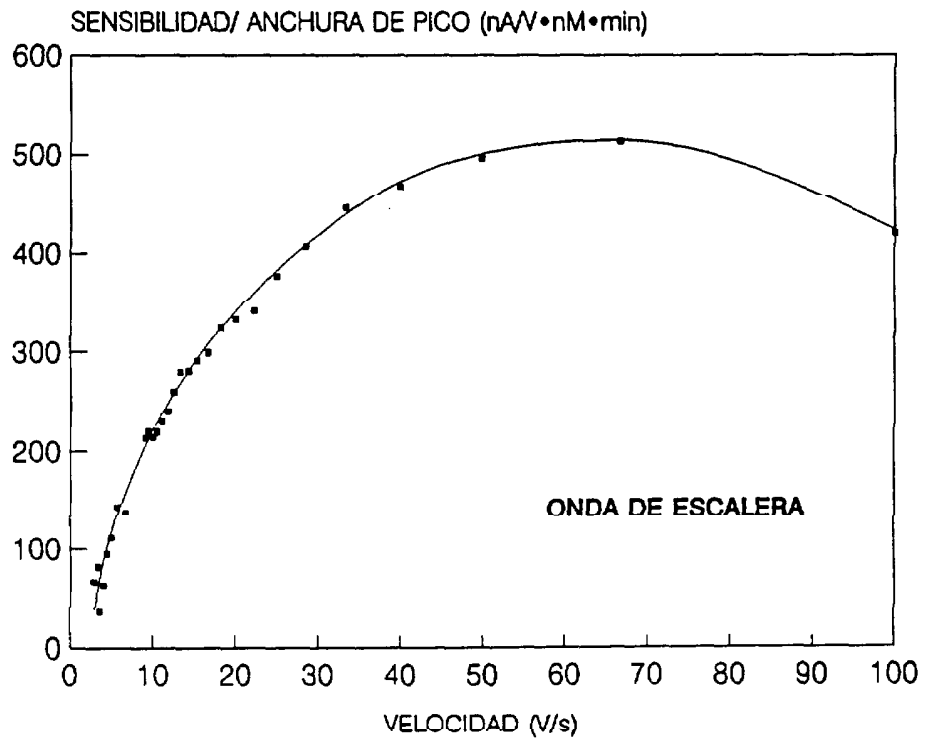
El ensanchamiento de los picos se ha explicado teniendo en cuenta las ideas expuestas anteriormente. La acumulación de material susceptible de ser reducido en pulsos sucesivos y la necesidad de esperar para una reducción completa del mismo por un potencial con cinética elevada, no implica que el proceso de reducción se inicie a los potenciales habituales. A velocidades altas, la eliminación completa del material puede extenderse hasta potenciales bastante más negativos que el potencial medio característico del pico. Como consecuencia, se observa un ensanchamiento del pico con respecto al que presentan las ondas obtenidas con velocidades ordinarias.

Un estudio similar del efecto de la velocidad (desde 3 a 100 V/s) ha sido realizado para el caso de la onda de escalera. La representación de los distintos polarogramas obtenidos (Figura 7) muestra que, de forma general, existe un incremento continuo tanto en las corrientes faradaicas (altura de pico) como en las de capacitancia (líneas de base). El incremento de la velocidad de barrido disminuye el *tiempo de reducción del compuesto orgánico sobre la doble capa*, con lo cual la intensidad de corriente faradaica se incrementará (Figura 8). El tiempo de espera para muestrear la corriente después del pulso será menor conforme aumenta la velocidad, con lo que la componente de capacitancia se incrementa. Tal como se observa en las gráficas, el incremento de la corriente faradaica compensa suficientemente al experimentado por las corrientes de capacitancia en un amplio rango de velocidades de trabajo. Por tanto, las alturas de pico y la sensibilidad de la determinación también se incrementan en varios órdenes de magnitud con la velocidad.

La anchura del pico está afectada por la velocidad. Conforme aumenta ésta se observan picos más anchos, aunque no existen diferencias sustanciales para el rango entre 10-30 V/s elegido para nuestro trabajo habitual (Figura 9). Para velocidades muy elevadas el pico es excesivamente ancho, con lo cual se pierde definición en el mismo, pudiendo solaparse varias ondas y dificultando, así, la determinación (Figura 10). Por otra parte, a velocidades muy elevadas, también, comienzan a surgir indeterminaciones de tipo instrumental, debido a los requerimientos de tiempo del potencióstato para establecer el potencial sobre la doble capa.



**Figura 9.-** Variación de la anchura de pico con la velocidad de barrido en modo onda de escalera.



**Figura 10.-** Variación de la relación sensibilidad/anchura de pico con la velocidad de barrido en modo onda de escalera.

El potencióstato trata de establecer el potencial enviado desde el ordenador sobre la doble capa, respondiendo en tiempos muy cortos a las oscilaciones de la misma. Durante los primeros microsegundos la respuesta es en forma de un incremento exponencial del potencial, oscilando algunos microsegundos más en torno al valor del pulso, para luego equilibrarse en este punto. Dependiendo de factores tales como el salto de potencial, conductividad de la disolución, tamaño de la gota, compuestos orgánicos adsorbidos, diseño de la célula o temperatura, entre otros, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio puede estar en el orden de decenas de microsegundos. Las corrientes que se miden en estas escalas de tiempo no responden al verdadero potencial que se ha pretendido establecer, por lo cual su interpretación debe realizarse cuidadosamente. En estas condiciones, la forma de escalera se aproxima a un barrido lineal, mientras que la onda cuadrada semeja una función senoidal típica de una perturbación de corriente alterna, pero a una frecuencia muy superior.

Para la determinación del Al, la velocidad óptima de trabajo está alrededor de 30 V/s (Figura 10), aunque depende de las características de la disolución y de la presencia de otras especies interferentes que puedan producir picos que se solapen. Cuando se emplean velocidades mayores a 30 V/s, los picos son algo más ruidosos y la reproducibilidad de la medida disminuye. Los estudios fueron verificados en muestras de agua bidestilada obteniéndose los mismos resultados. Las intensidades de corriente obtenidas por la técnica de VRCOE-AV son, aproximadamente, tres órdenes de magnitud superiores a aquéllas de las técnicas con barridos de baja velocidad.

Hay que señalar, además, que no es necesario el uso del AEDT para evitar la interferencia de Zn cuando se trabaja en las condiciones que se han sugerido como óptimas. Esto no sólo se debe al incremento de la velocidad de barrido sino, también, a la reducción de la concentración del ligando (se discute en un apartado posterior).

Las curvas de saturación para el Al obtenidas en muestras de agua de mar, para velocidades de 20 V/s y 28.57 V/s, indican que el método es lineal hasta una concentración de aproximadamente 150 nM de Al (con tiempos de adsorción de 60 s). Por encima de este valor de concentración, habrá que disminuir los tiempos de adsorción a fin de lograr la linealidad en los estándares (Figuras 11 y 12).

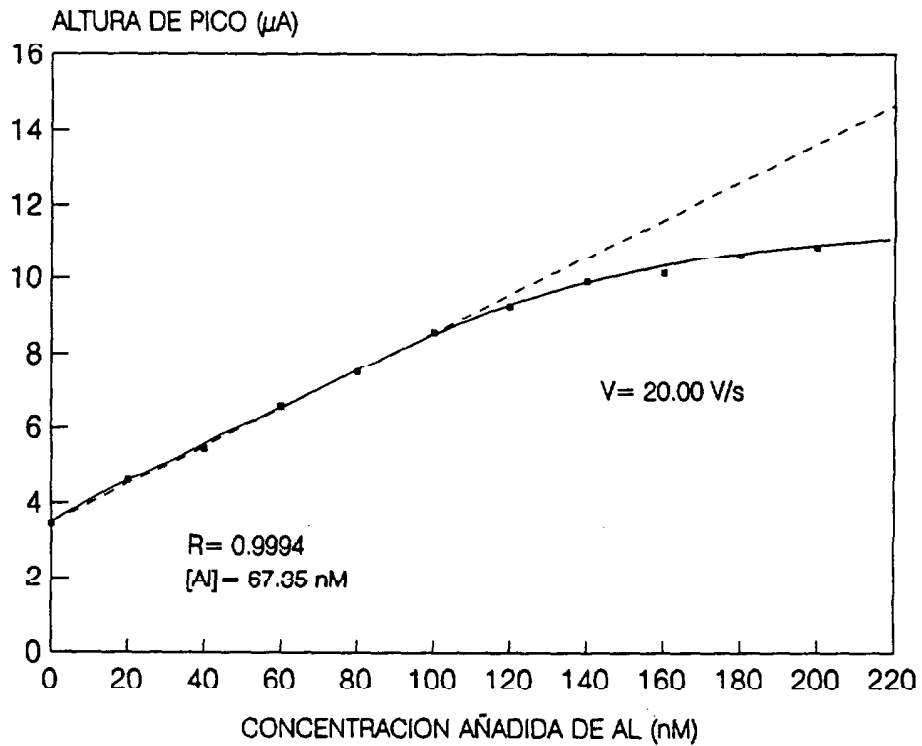


Figura 11.- Curva de saturación del aluminio a 20.00 V/s en modo onda de escalera.

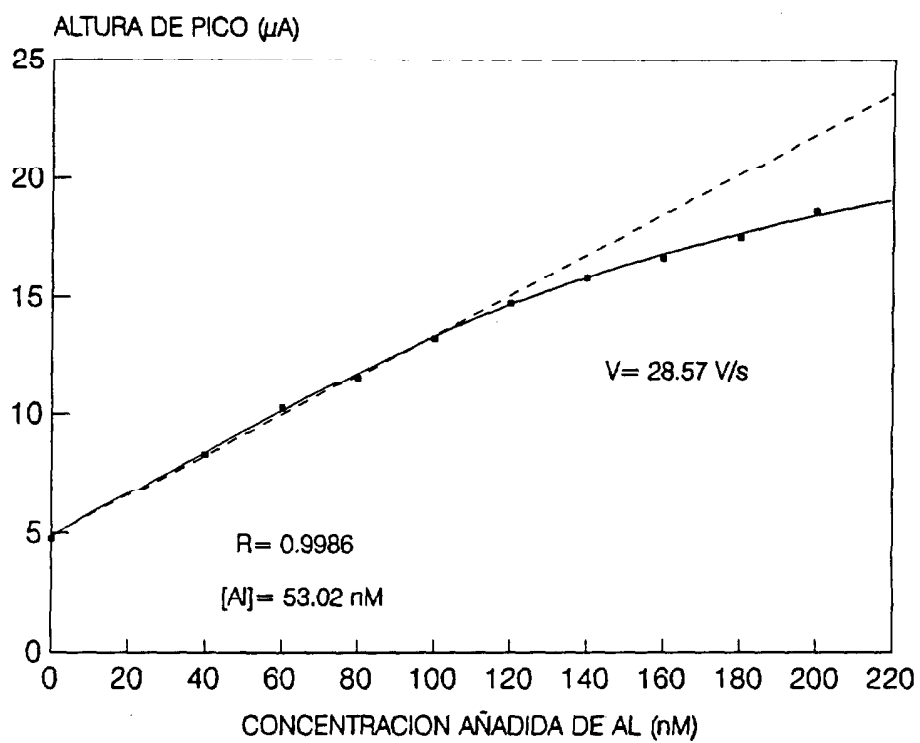
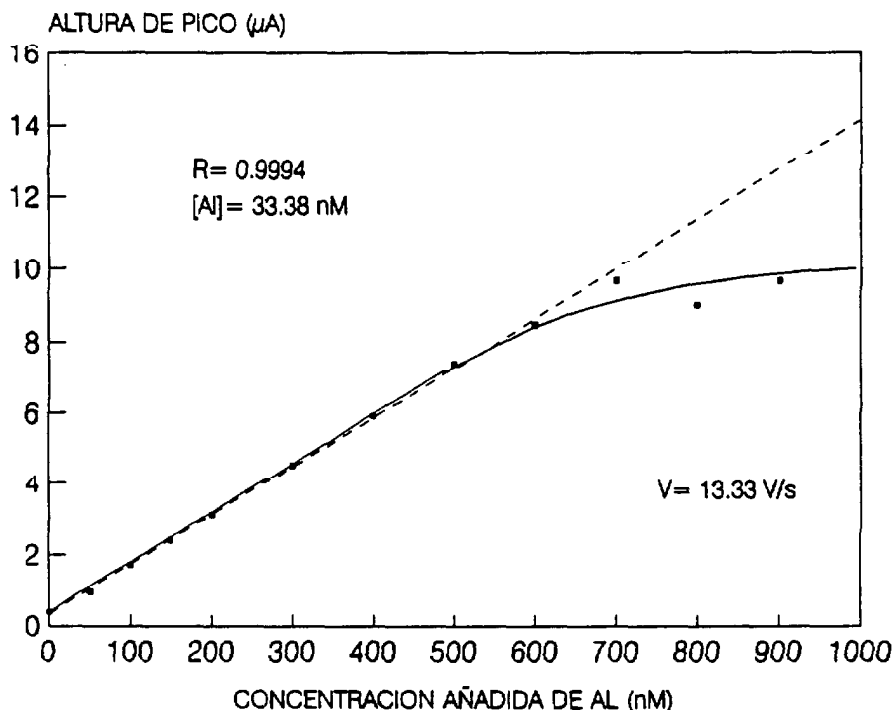


Figura 12.- Curva de saturación del aluminio a 28.57 V/s en modo onda de escalera.



**Figura 13.-** Curva de saturación del aluminio a  $13.33 \text{ V/s}$  en modo onda de escalera.

Se han obtenido, también, las curvas de saturación cuando se emplean concentraciones de ADAS  $10^{-5} \text{ M}$  en muestra y velocidades de unos  $13 \text{ V/s}$ , con tiempos de adsorción menores  $20\text{-}30 \text{ s}$  (Figura 13). Así, se observa que el resultado de la adición es lineal hasta aproximadamente  $600 \text{ nM}$  de  $\text{Al}$ .

Se han llevado a cabo los estudios correspondientes para obtener los valores óptimos de los parámetros altura e incremento de pulso a alta velocidad (ver Figura 14 y Tabla 4). De éstos se deduce que:

- Alturas de pulso pequeñas entre  $2$  y  $5 \text{ mV}$  producen las mayores sensibilidades en la determinación del  $\text{Al}$ . Por encima de  $20 \text{ mV}$  se alcanza un valor constante para la altura de pico.
- Incrementos de pulso mayores a  $5 \text{ mV}$  producen picos muy anchos aunque no afectan excesivamente a la sensibilidad. Parece lo más aceptable utilizar de  $4$  a  $5 \text{ mV}$  de  $\Delta E$ .

Comparativamente, las condiciones óptimas obtenidas para este sistema electroquímico de medida, utilizando  $\text{AV}$ , difieren de las del  $\text{PAR384}$  en que se requieren alturas de pulso menores. Esto puede explicarse en función de la mayor contribución que tienen las corrientes de capacitancia en barridos de alta velocidad.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ONDA ESCALERA ALTA VELOCIDAD
N	1
S ( $\mu A$ )	50
$N_E$	3
$T_s$ (ms)	0.100
$E_0$ (V)	-1.400
$E_1$ (V)	-0.900
$E_2$ (V)	-0.900
$E_r$ (V)	-1.600/-1.700
$T_p$ (s)	300
$T_0$ (s)	5
$T_1$ (s)	30
$T_2 = T_q$ (s)	5
$\Delta E$ (V)	0.001-0.010
$E_p$ (V)	0.001-0.100

Tabla 4.- Parámetros electroquímicos utilizados en la optimización de los valores para la altura e incremento de pulso (VRC-AV).

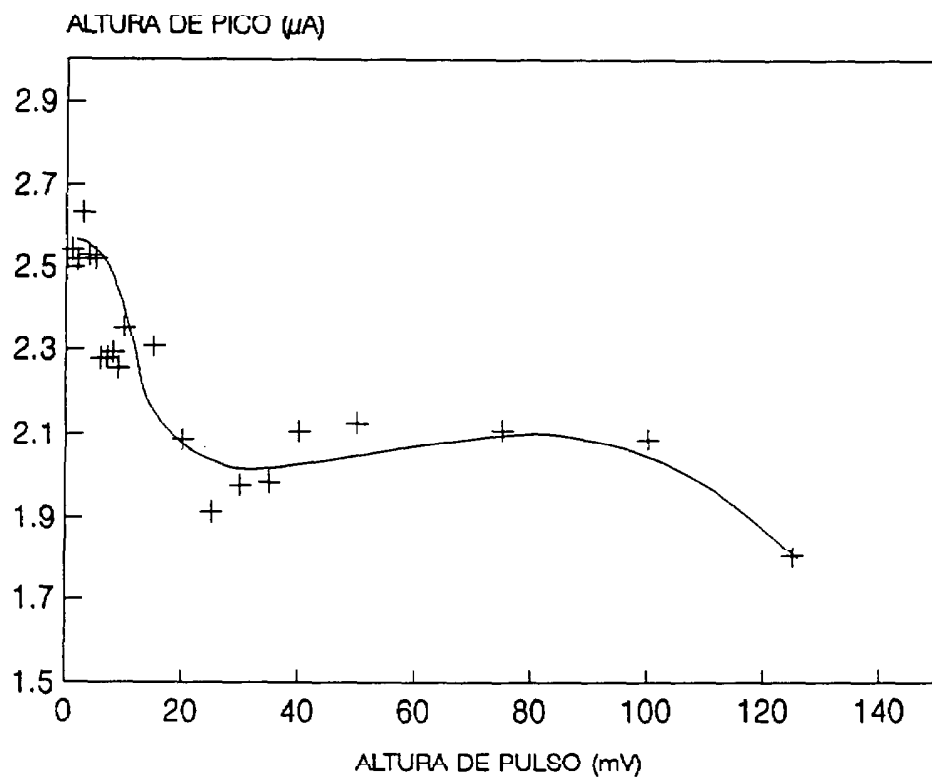


Figura 14.- Efecto de la altura de pulso sobre la altura de pico en barridos en forma de onda cuadrada.

Así, en aquellos barridos de AV realizados con alturas de pulso mayores existe una presencia muy grande de corriente de tipo no-faradaica que eclipsa a la del tipo faradaico, disminuyendo, por tanto, la sensibilidad de la determinación. Cuando decrece la altura de pulso, se reducen los aportes de tipo no faradaico a la corriente total medida, consiguiéndose a la vez una mejora en la reproducibilidad.

Para la técnica VRCOE-AV, se ha obtenido que el método propuesto para el Al tiene un límite de detección de 1.75 nM, (una variación de 3.6% sobre una concentración media de 49.00 nM de Al) para un tiempo de deposición de un minuto. El límite de detección ha sido calculado como la desviación  $\sigma_{n-1}$  de las concentraciones de Al determinadas en diez blancos de agua destilada analizados consecutivamente. Este límite de detección es adecuado para aguas oceánicas del Océano Atlántico y Mar Mediterráneo, donde las concentraciones medias superan los 15 nM.

Para aguas del Océano Pacífico y del Antártico, donde las concentraciones pueden alcanzar valores de 1 nM o incluso menores, sería preciso utilizar variantes del método con concentraciones menores de ligando y depósitos del material electroactivo durante tiempos más largos.

Los aumentos en corriente (altura de pico) que se obtienen con el uso de la técnica VRC-AV, especialmente para el caso de la onda de escalera, permiten la determinación del metal *in situ* a bordo de buques oceanográficos. Esto es el resultado de varias mejoras:

- Una mayor rapidez en la determinación. Esta es consecuencia de la disminución del tiempo de deposición, quiescencia y redisolución del complejo organometálico. Así, esta técnica permite la medida de muchas muestras en períodos cortos entre varias estaciones de trabajo.
- Una menor susceptibilidad a la influencia de ruidos provenientes de otros sistemas eléctricos y vibraciones típicas en buques oceanográficos. Las corrientes que se miden ahora están en el orden de varios microamperios, al menos dos órdenes de magnitud superiores que las correspondientes a baja velocidad.
- La posibilidad de automatizar completamente el sistema. El equipo admite el uso de automuestreadores, para la determinación secuencial de un gran número de muestras.



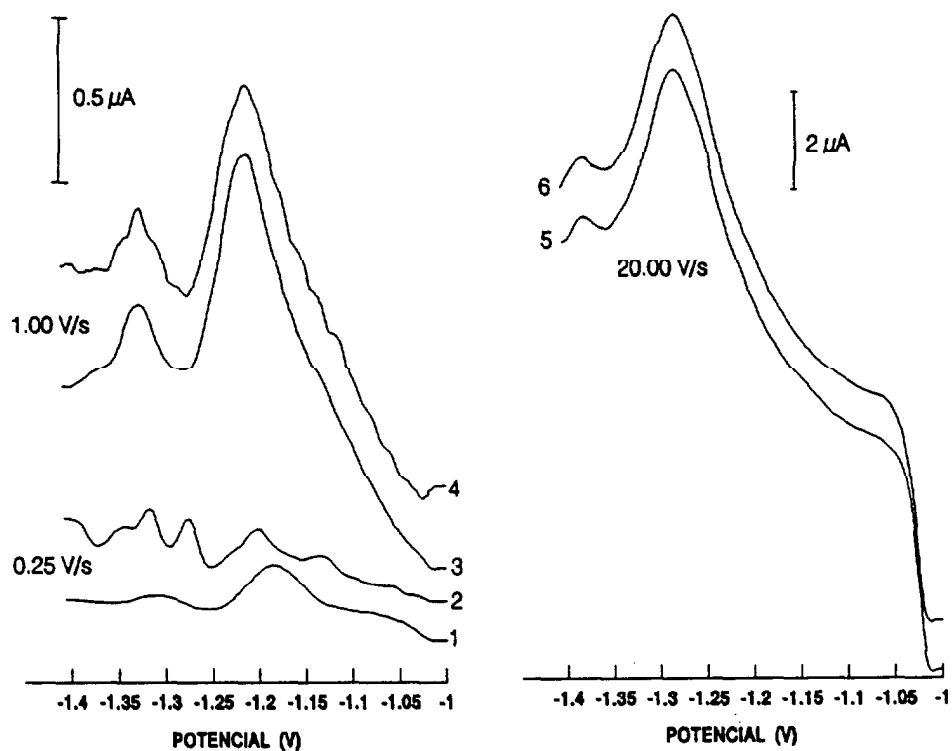
El método habitual empleado para la medida de las muestras de agua de mar de las distintas campañas utiliza velocidades de unos 13-20 V/s y concentraciones del ligando de  $10^{-5}$  M. Estas concentraciones evitan posibles efectos de saturación para las aguas con mayores niveles de Al. Dado que los rangos de concentración de las aguas estudiadas eran, generalmente, elevados (p.e. Mar Mediterráneo) se estandarizó el procedimiento con altas concentraciones de ADAS y una disminución de los tiempos de adsorción. Sin embargo, como se discutirá en apartados posteriores, las concentraciones del ligando pueden reducirse para mejorar la sensibilidad, especialmente en las técnicas de AV.

#### Efecto de la agitación durante barridos a baja y alta velocidad.

Se introducen ahora las experiencias que recogen el efecto que provoca mantener en modo continuo la agitación durante el tiempo de barrido. Se estudiaron las diferencias entre el modo onda cuadrada y onda de escalera a baja y alta velocidad. En la figura 15 se han representado los polarogramas para la onda de escalera a tres velocidades distintas con y sin agitación. Los movimientos convectivos durante el barrido no producen alteraciones en la altura de pico si se emplea una velocidad  $\geq 20$  V/s o bien poco significativas si la velocidad se reduce hasta 1 V/s para el modo onda de escalera. El efecto de la agitación en el modo onda cuadrada es poco importante a velocidades superiores a 1 V/s, aunque el pico comienza a disminuir su altura (tal y como se indicó anteriormente). Para cualquiera de los dos modos estudiados, el ruido se intensifica en los polarogramas de barridos con agitación realizados a velocidades menores a 1 V/s.

La idea básica que puede extraerse de este ensayo es que, gracias al incremento mayor en la corriente de reducción de las especies de interés logrado por AV, los efectos relativamente pequeños del movimiento de la disolución sobre la medida son soslayados. Esto significa que, el período de quiescencia -paso convencional previo al barrido- puede no ser importante en las técnicas VRC-AV. Por otra parte, ratifica la gran sensibilidad de los nuevos métodos para la determinación de metales por estas técnicas, poco influenciadas a las vibraciones externas.

Las propiedades de adsorción de la interfase electrodo-electrolito son función del tipo de electrolito, pH, fuerza iónica, potencial de preconcentración, grado de convección y período de preconcentración. En los apartados siguientes son



**Figura 15.-** Efecto de la agitación durante el barrido de potencial. Las curvas 2,4 y 6 corresponden a soluciones agitadas, mientras que la 1,3 y 5 a las quiescentes.

revisados de forma global los efectos que estos parámetros y las características de las disoluciones ejercen sobre la sensibilidad de la determinación del Al para el método voltamétrico propuesto en este trabajo.

## **- EFECTO DE LOS IONES MAYORITARIOS DEL AGUA DE MAR EN LA DETERMINACION DEL ALUMINIO.**

La determinación del aluminio en agua destilada planteó algunos problemas como una baja sensibilidad de las medidas e interferencias de otras especies electroactivas.

A baja velocidad, el pico del complejo de Al aparece desplazado hacia potenciales más positivos. La onda está poco definida y solapada con otras cuyos potenciales corresponden a la región característica de reducción de los complejos ADAS-Zn. Este solapamiento produce picos anchos y una baja relación de linealidad en las curvas de calibrado. Se ha descrito en la bibliografía consultada la utilización del ácido etilendiamino tetraacético (AEDT) para eliminar interferencias del cinc (Van den Berg et al., 1986). La adición de otro ligando más fuerte elimina el Zn activo electroquímicamente. La utilización de este complejante, sin embargo, no produjo mejoras en la definición del pico. Las curvas de calibración seguían siendo inadecuadas. Cuando, por el contrario, se ensayaba la experiencia en agua de mar se observaba una separación eficiente de los picos que permitía la correcta determinación de las concentraciones de Al en las muestras.

Al objeto de esclarecer estos hechos experimentales y entender la variación de sensibilidad del método en aguas de distinta composición (electrólitos de fondo), se ensayaron los efectos que tenían los iones mayoritarios del agua de mar sobre la determinación electroquímica del aluminio.

### Efecto de los iones $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ y $\text{BO}_3^{3-}$ sobre la sensibilidad.

Las determinaciones se llevaron a cabo en los dos tipos de sistemas electroquímicos disponibles. Los tiempos de lectura para el potenciostato controlado por ordenador se situaron a 100 ms, lo que proporcionó una velocidad equivalente a la utilizada en el PAR384 de 20 mV/s. Se utilizó para la preparación de las muestras agua bidestilada, a la que se le adicionaban los reactivos ya señalados previamente para el método. Así, las cubetas contenían 10 ml. de agua, BES  $10^{-2}$  M, ADAS  $10^{-5}$  M y AEDT  $2 \cdot 10^{-4}$  M, además de una cantidad razonable de Al (20-40 nM) para permitir una mejor identificación del pico de reducción del metal.

Los iones mayoritarios estudiados fueron  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{BO}_3^{3-}$ , teniendo en cuenta sus porcentajes en agua de mar (ver fórmula de Lyman para el agua de mar, Tabla 1). Estos iones se añadieron en forma de soluciones de sus sales (cloruros preferentemente), o de sus ácidos para el  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Las diluciones se prepararon a partir de los siguientes patrones primarios:  $\text{NaCl}$  2.5 M,  $\text{MgCl}_2$  3 M,  $\text{CaCl}_2$  1 M y  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $5 \cdot 10^{-2}$  M; todas utilizando productos Merck calidad suprapuro. El rango de concentraciones se varió desde cero hasta superar la concentración en agua de mar, observándose la evolución y cambios en el pico de reducción del complejo ADAS-Al.

$[\text{Cl}_2\text{Ca}]$ (mM)	ALTURA DE PICO (nA)	$E_{1/2}$ (V)
0	0.55 *	-1.100
2	0.55 *	-1.130
3	0.55 *	-1.130
5	0.74 **	-1.155
6	0.93	-1.155
7	1.02	-1.155
8	1.11	-1.160
12	1.20	-1.160
14	1.39	-1.160
24	1.48	-1.160
28	1.57	-1.160
30	1.76	-1.160

\* picos solapados; \*\* separación

Tabla 5.- Estudio del efecto del  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  en presencia de AEDT.

No se detectó efecto sobre la sensibilidad y definición del pico de reducción ADAS-Al en el rango estudiado para el ion  $\text{BO}_3^{3-}$ , mientras que sí fue evidente cuando se incrementó la presencia del  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución.

En particular, se ha estudiado el caso del calcio con VRCPD y VRCOE-AV en soluciones con concentraciones diferentes del complejante ADAS y con o sin AEDT. Utilizando la técnica de pulso diferencial, se observó que a concentraciones de  $1.6 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-2}$  M de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  en solución se definía el pico del complejo metálico, con un potencial medio de onda de aproximadamente -1.16 V. (Figura 16 y Tabla 5). Las curvas de calibración obtenidas para muestras con concentraciones iniciales de Al diferentes pueden verse en la figura 17.

La experiencia dio los mismos resultados aún en ausencia de AEDT. Esto resulta muy significativo ya que la definición del pico del Al se debe, entonces, exclusivamente al efecto ejercido por el catión sobre la separación del potencial de reducción del complejo ADAS-Al. La figura 18 representa el experimento en ausencia de AEDT, indicándose en la tabla 6 la relación entre la concentración de calcio añadida, altura de pico y potencial de reducción. La figura 19 muestra la curva de calibración obtenida. La concentración de ADAS utilizada en solución fue  $5 \cdot 10^{-6}$  M.

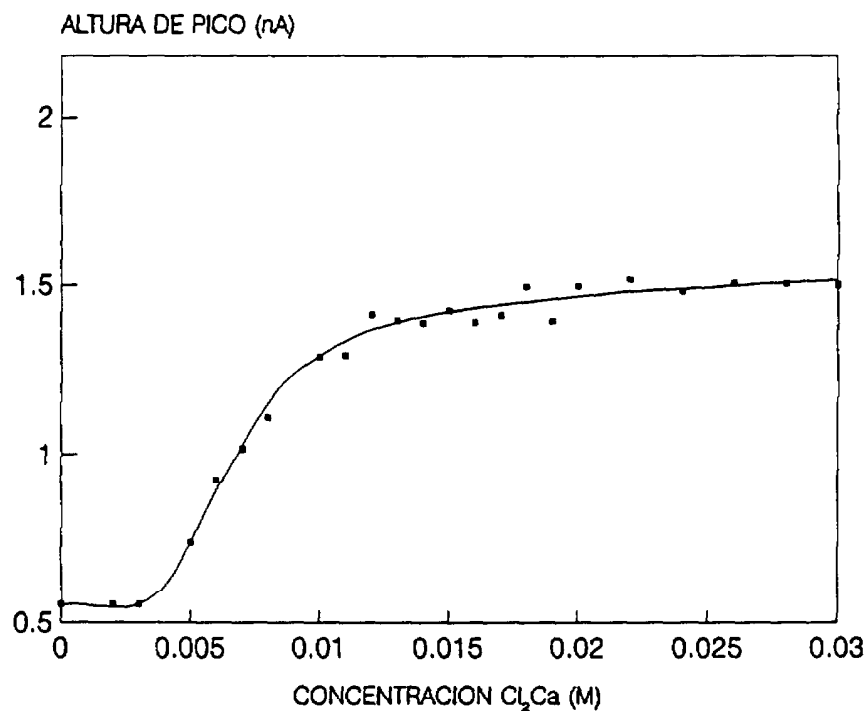


Figura 16.- Efecto del cloruro de calcio sobre la altura de pico del aluminio en agua destilada (VRCPD). [AEDT] =  $2 \cdot 10^{-4}$  M.

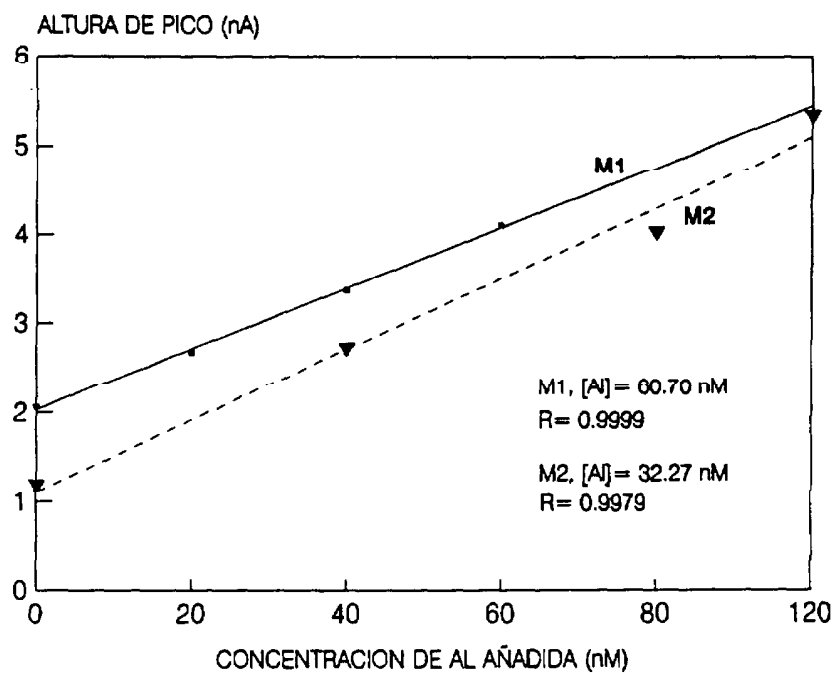


Figura 17.- Curvas de calibración del aluminio en distintas muestras de agua destilada (VRCPD). [AEDT] =  $2 \cdot 10^{-4}$  M.

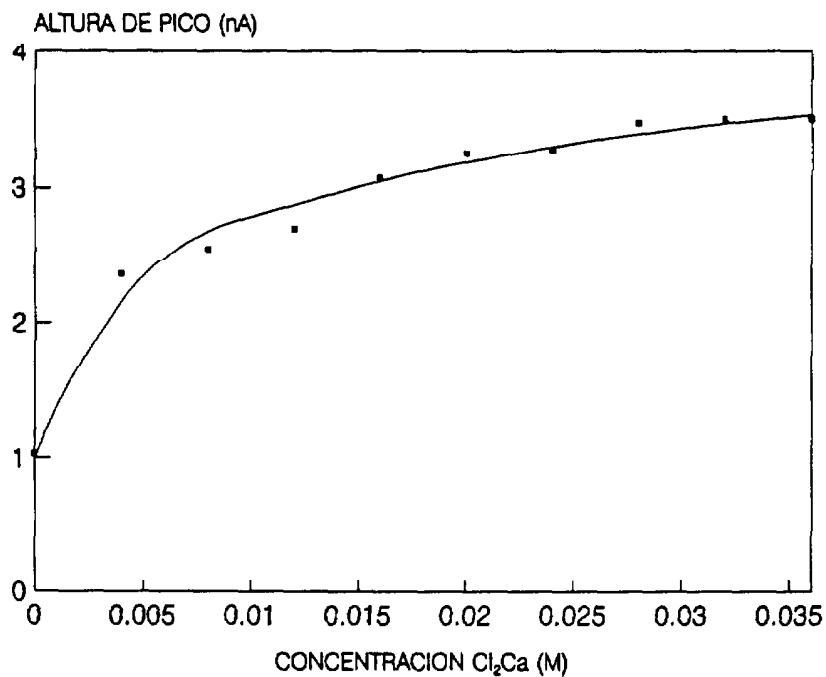


Figura 18.- Efecto del cloruro de calcio sobre la altura de pico del aluminio en agua destilada (VRCPD). Sin AEDT.

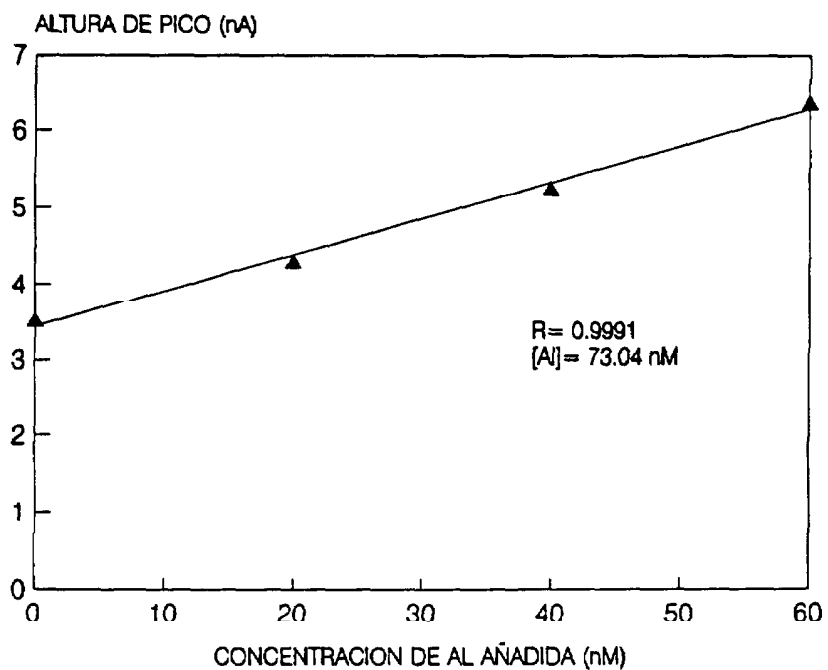


Figura 19.- Curva de calibración del aluminio en agua destilada (VRCPD). Sin AEDT.

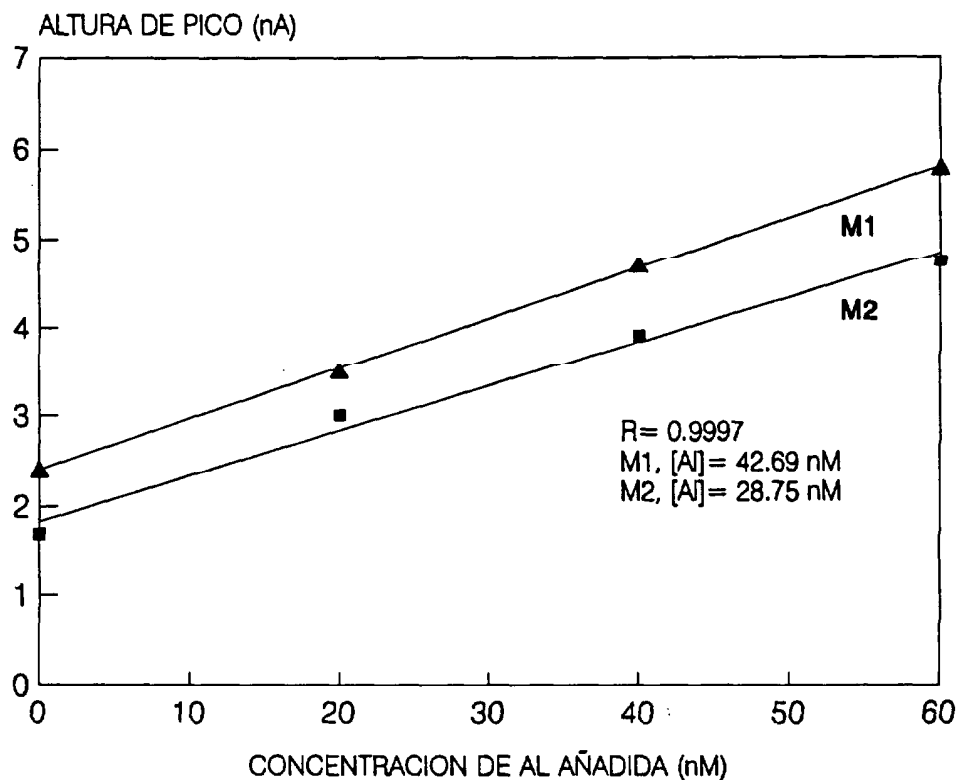


Figura 20.- Curva de calibración en agua destilada a distintas concentraciones de ADAS (M1,  $5 \cdot 10^{-6}$  M; M2,  $1 \cdot 10^{-5}$  M).

[Cl <sub>2</sub> Ca] (mM)	ALTURA DE PICO (nA)	E <sub>1/2</sub> (V)
0	1.03 *	-1.084
4	2.36 **	-1.184
8	2.55	-1.188
12	2.60	-1.186
16	3.08	-1.188
20	3.26	-1.188
24	3.28	-1.186
28	3.48	-1.186
32	3.51	-1.184
36	3.51	-1.186

\* picos solapados: \*\* separación

Tabla 6.- Estudio del efecto del Cl<sub>2</sub>Ca en ausencia de AEDT.

Las curvas de calibración obtenidas a concentraciones de ADAS  $5 \cdot 10^{-6}$  M y  $10^{-5}$  M (Figura 20) presentaron, ambas, coeficientes de correlación de 0.9997 para 42.69 y 28.75 nM de Al, respectivamente. Aunque la sensibilidad era mejor a bajas concentraciones de ADAS, las corrientes siempre estaban en el orden de nA.

Cuando se usa la VRCOE-AV, dada la mayor sensibilidad para la determinación del aluminio provista por esta técnica (se alcanzan valores de corriente en el orden de  $\mu$ A), pueden lograrse medidas eficientes del metal a concentraciones tan bajas de calcio como  $3 \cdot 10^{-3}$  M para  $\approx 30$  nM en Al ó  $7 \cdot 10^{-3}$  M para  $\approx 10$  nM en Al en muestra.

Lógicamente, la conducta cualitativamente homogénea observada para las tres especies estudiadas ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^{+}$ ) pudiera sugerir la posibilidad de una dependencia con la conductividad en la disolución. Es posible, también, que la presencia de estos electrólitos provoque cambios en la estructura de la doble capa, así como posibles interacciones con las especies oxidadas y las resultantes del proceso de reducción produciendo cambios en la forma de los picos voltamétricos.



### Una aproximación al comportamiento electroquímico en presencia de calcio.

Se han realizado diversos estudios para entender el efecto del calcio sobre el pico del ADAS-Al, eligiéndolo como ejemplo de cuál puede ser el papel de este tipo de cationes en la determinación. Se describen, en primer lugar, las características del ligando, con el fin de evaluar las posibles interacciones con los iones metálicos y algunos aspectos de la hidrólisis del Al (III).

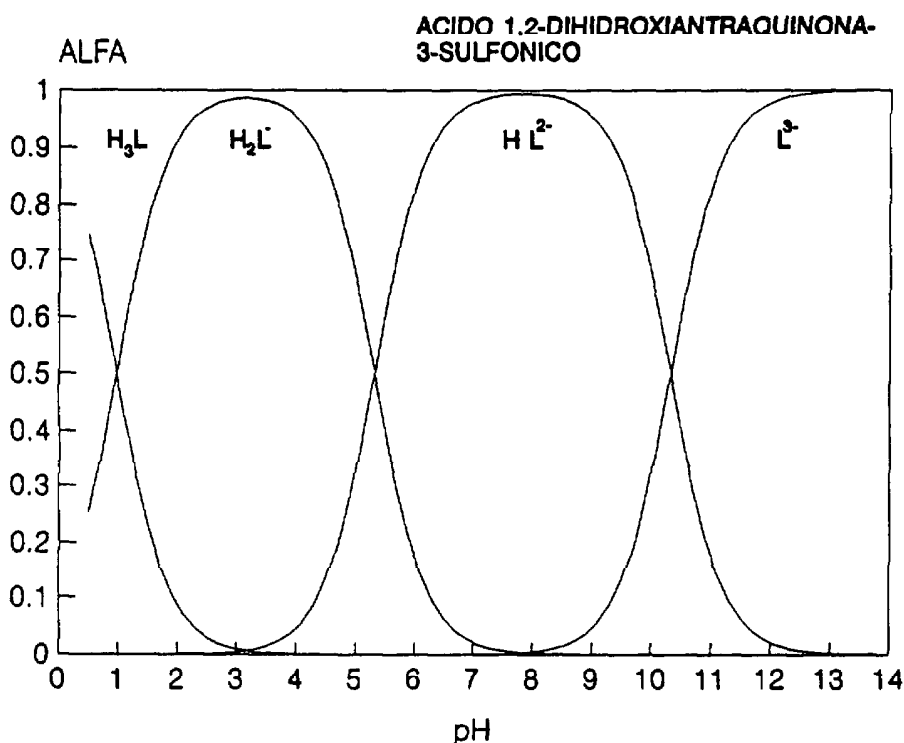


Figura 21.- Especiación del ADAS en función del pH.

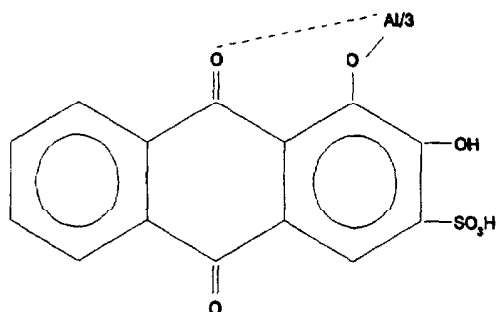
El ligando ADAS es un ácido triprótico débil que se hidroliza en disolución. Dadas las constantes de acidez del ADAS (Tabla 7), la forma predominante al pH de la determinación (7.1) es la monoprótica (Figura 21) y el complejo que se forma incorpora un átomo de Al y tres de ligando con carga total negativa (-3) (Figura 22).

El Al<sup>3+</sup> en disolución es el más duro de los iones trivalentes habituales en el medio ambiente. A causa de su pequeño radio iónico (0.51 Å), polariza fuertemente las moléculas de agua de solvatación, produciendo diversas especies hidrolíticas (Figura 23). Se han descrito las especies hidrolíticas formadas en un

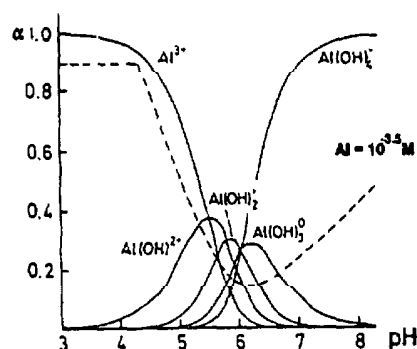
sistema con una concentración total de aluminio (III)  $1 \cdot 10^{-6}$  M en función del pH (Martell y Motekaitis, 1989). La forma  $\text{Al}(\text{OH})_3$  se presenta entre 5.2 y 8.8 mientras que la forma soluble del  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  predomina a pH básico.

**ALIZARINA ROJA S**

**ACIDO 1,2-DIHIDROXI-ANTRAQUINONA-3-SULFONICO**



**Figura 22.-** Estructura del complejo ADAS-Al.



**Figura 23.-** Especiación del Al(III) en función del pH.

Se estudió el efecto del potencial de acumulación del complejo sobre el pico en muestras de agua bidestilada MilliQ que contenían ADAS  $2 \cdot 10^{-6}$  M y BES  $1 \cdot 10^{-2}$  M. Se determinó la variación de la altura de pico adsorbiendo a distintos potenciales a ambos lados del máximo electrocapilar -0.45, -0.5, -0.55, -0.6 y -0.95 V. Las medidas fueron realizadas por la técnica VRCOE-AV, los parámetros electroquímicos empleados aparecen en la Tabla 8.

Los resultados obtenidos de esta experiencia muestran que:

- (1) En ausencia de calcio, la adsorción del complejo metálico es mayor a un potencial de -0.6 V. La altura de pico es sustancialmente menor para los potenciales de adsorción mucho más positivos o negativos que éste.
- (2) Tras añadir calcio a la misma muestra analizada antes ( $10^{-2}$  M en solución), las alturas de pico a los potenciales elegidos no muestran diferencias significativas, salvo a -0.95 V donde el incremento de sensibilidad es mayor. La tabla 8 representa el promedio de 4 medidas realizadas a cada potencial de adsorción.

Equilibrios de hidrólisis	log K	Tª, l
HL/ HL	11.36	20°, 0.00 (a)
	10.90 ± 0.10	20°, 0.10 (a)
	10.85 ± 0.03	25°, 0.05 (b)
	10.32 ± 0.02	25°, 1.00 (c)
H <sub>2</sub> L/ HHL	6.17	20°, 0.00 (a)
	5.77 ± 0.03	20°, 0.10 (a)
	5.49 ± 0.01	25°, 0.05 (b)
	5.32 ± 0.02	25°, 1.00 (c)
H <sub>3</sub> L/ HH <sub>2</sub> L	0.97	20°, 0.00 (a)

(a) Smith y Martell, 1982; (b) Zittel y Florence, 1967; (c) Funahashi et al., 1981.

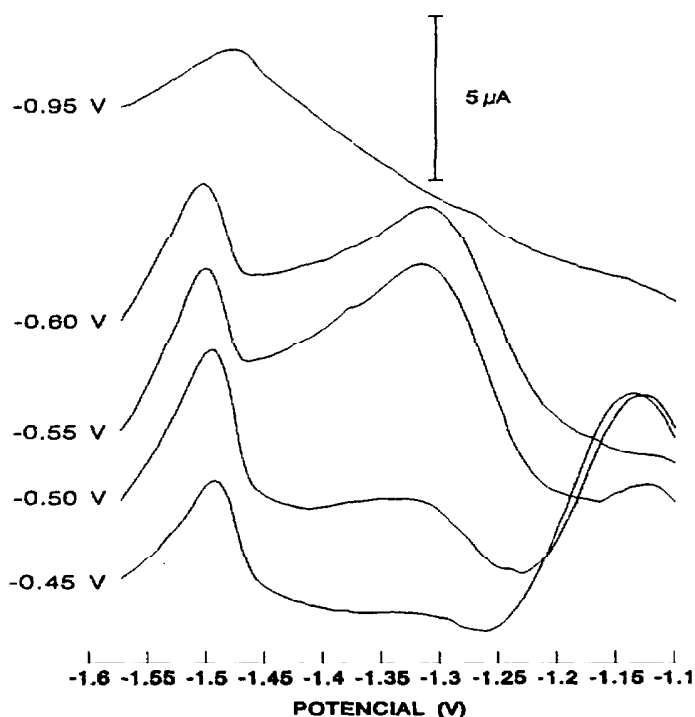
Tabla 7.- Constantes de hidrólisis del ácido 1,2-dihydroxiantraquinona-3-sulfónico (ADAS).

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ONDA ESCALERA ALTA VELOCIDAD
N <sub>p</sub>	331
N	1
S (µA)	50
N <sub>E</sub>	3
T <sub>s</sub> (ms)	0.070
E <sub>0</sub> (V)	-1.400
E <sub>1</sub> (V)	variable
E <sub>2</sub> (V)	-0.900
E <sub>1</sub> (V)	-1.600
T <sub>p</sub> (s)	300
T <sub>0</sub> (s)	5
T <sub>1</sub> (s)	60
T <sub>2</sub> = T <sub>a</sub> (s)	5
ΔE (V)	0.004
E <sub>p</sub> (V)	0.040
V (V/s)	28.57

Tabla 8.- Parámetros electroquímicos para el estudio del efecto del calcio a distintos potenciales de adsorción (VRCOE-AV).

POTENCIAL DE ADSORCIÓN (V)	ALTURA DE PICO ( $\mu\text{A}$ )	
	sin $\text{Cl}_2\text{Ca}$	$10^{-2}$ M en $\text{Cl}_2\text{Ca}$
-0.45	0.270	2.808
-0.50	0.796	2.614
-0.55	3.856	2.163
-0.60	4.670	2.381
-0.95	0.155	4.977

**Tabla 9.-** Variaciones de la altura de pico del aluminio para distintos potenciales de adsorción.



**Figura 24.-** Efecto del potencial de adsorción sobre el pico del aluminio en ausencia de calcio.

En las figuras 24 y 25 aparecen los polarogramas obtenidos, para cada potencial seleccionado, de las ondas presentes en la región de reducción característica del Al.

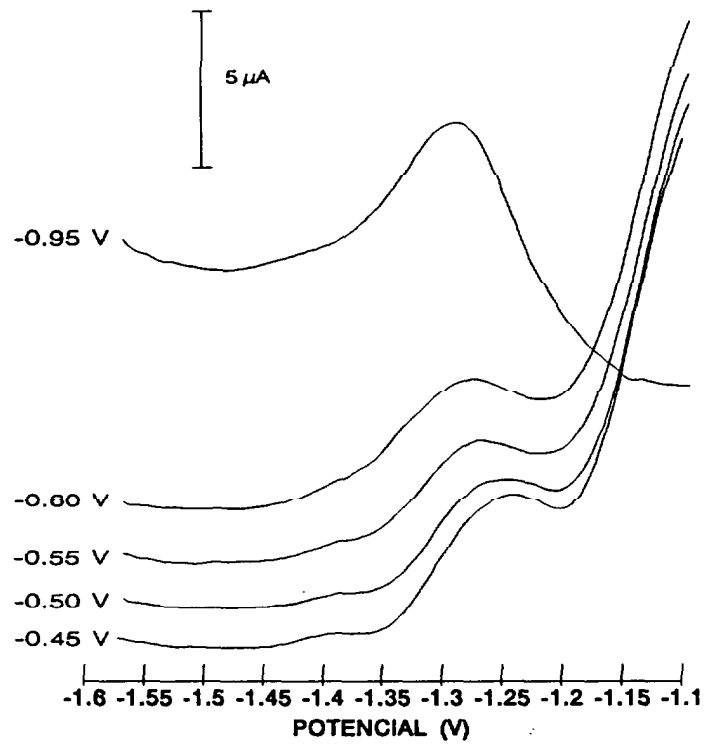


Figura 25.- Efecto del potencial de adsorción sobre el pico del aluminio en presencia de calcio.

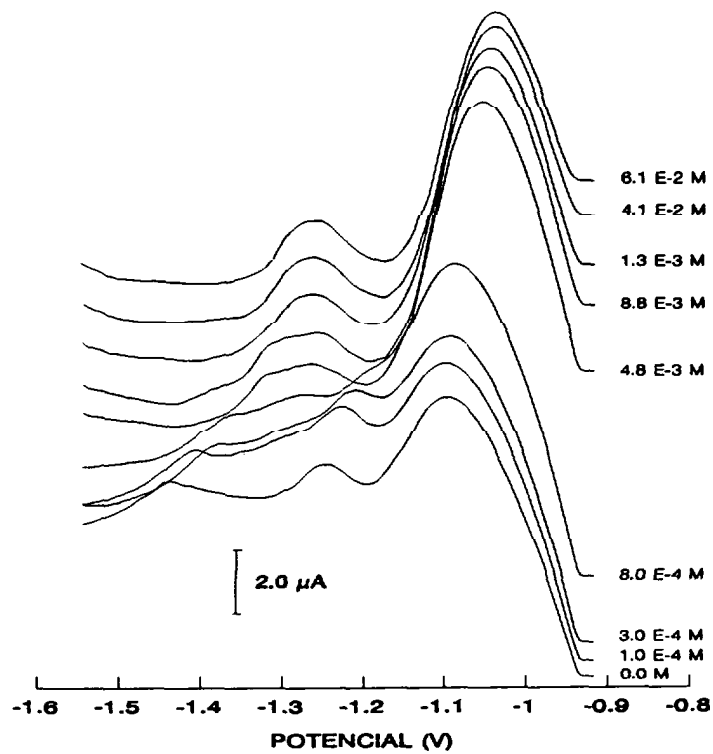


Figura 26.- Efecto del calcio sobre el pico del aluminio para un potencial de adsorción de -0.6 V.

Asimismo, se estudió el comportamiento del pico en una serie de adiciones consecutivas de calcio a la disolución utilizando distintos potenciales de adsorción (-0.6 V y -0.95 V).

A -0.6 V, el pico que aparece en ausencia de calcio ( $E_{1/2} = -1.28$  V) disminuye su altura progresivamente a medida que se incrementa la concentración del ión (Figura 26). A una concentración  $3 \cdot 10^{-4}$  M en  $\text{Ca}^{2+}$  aparece un nuevo pico a  $E_{1/2} = -1.35$  V, que mejora su definición conforme se aumenta la concentración del catión. Para concentraciones entre  $3 \cdot 10^{-3}$  y  $5 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{Ca}^{2+}$ , el pico se estrecha y mejora la línea base que desciende. El incremento de la concentración de calcio parece afectar, además, la localización de otros picos. Así, el pico más negativo (-1.45 V) se desplaza hacia potenciales más positivos y el supuestamente asignado al aluminio parece desdoblarse una componente, también, desviándose hacia potenciales más positivos.

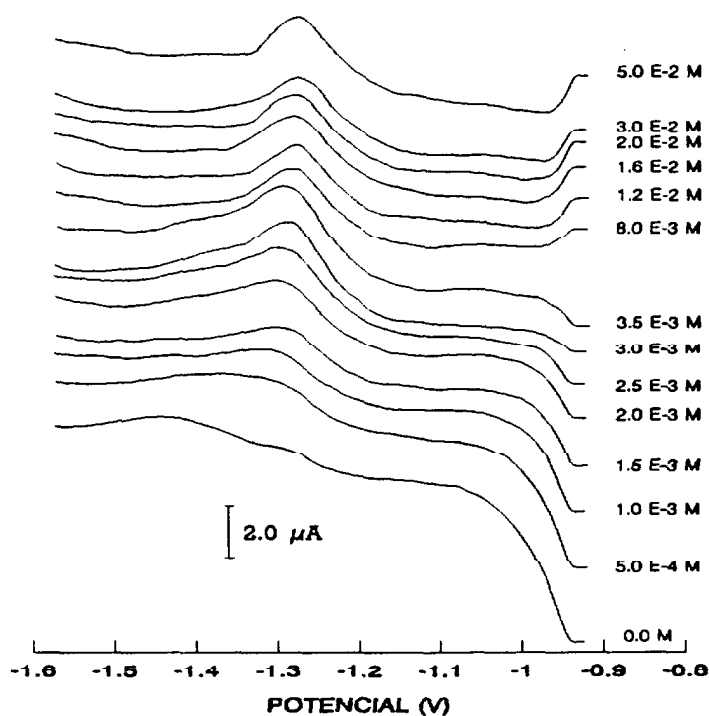


Figura 27.- Efecto del calcio sobre el pico del aluminio para un potencial de adsorción de -0.95 V.

A -0.95 V (Figura 27), se observa un incremento en la definición del pico cuando se aumenta la concentración del catión; desplazándose ligeramente hacia potenciales más negativos, con un pico en apariencia ausente de otras ondas interferentes tales como las indicadas en el caso anterior.

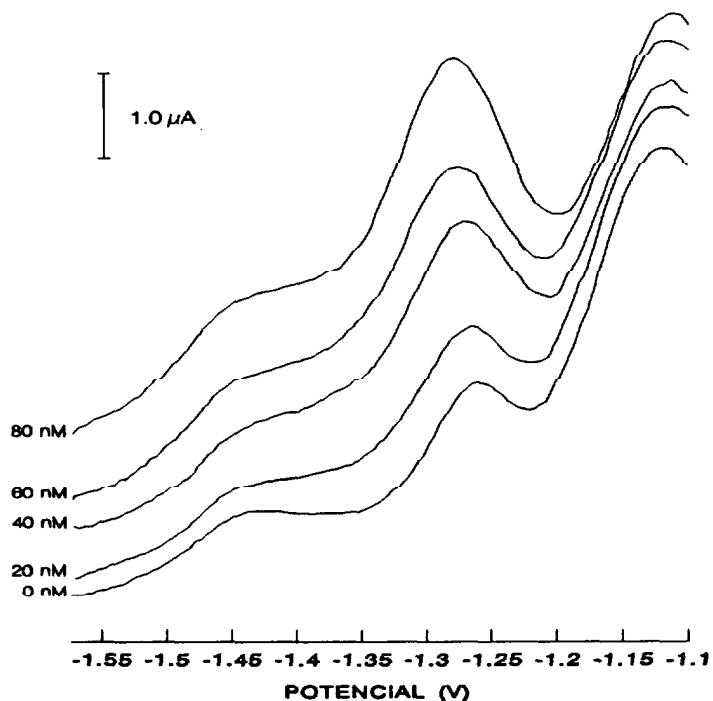


Figura 28.- Polarogramas correspondientes a la curva de calibración del aluminio en ausencia de calcio a -0.6 V.

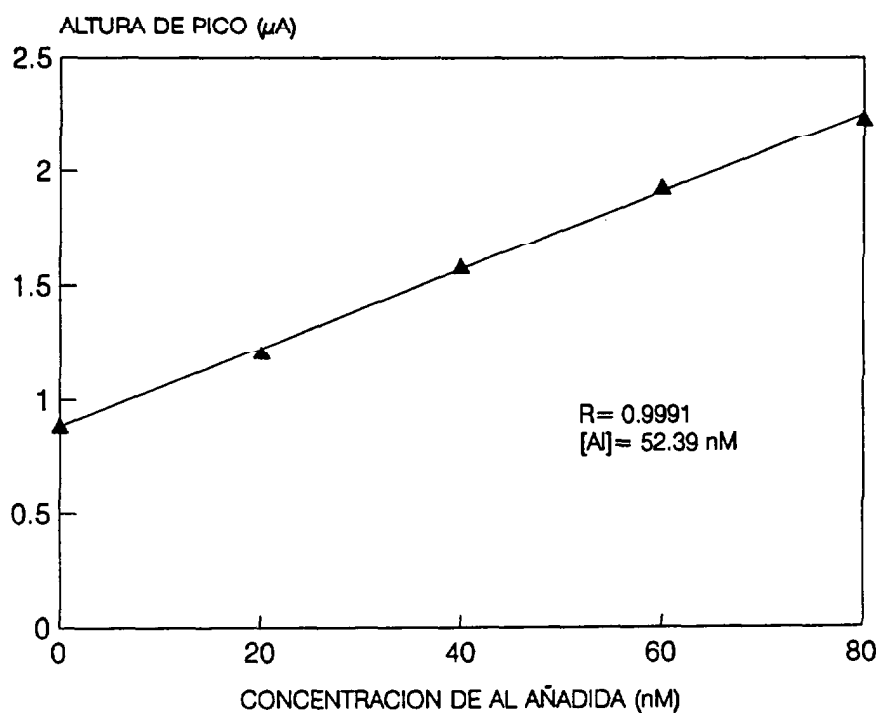


Figura 29.- Curva de calibración del aluminio en ausencia de calcio adsorbiendo a -0.6 V.

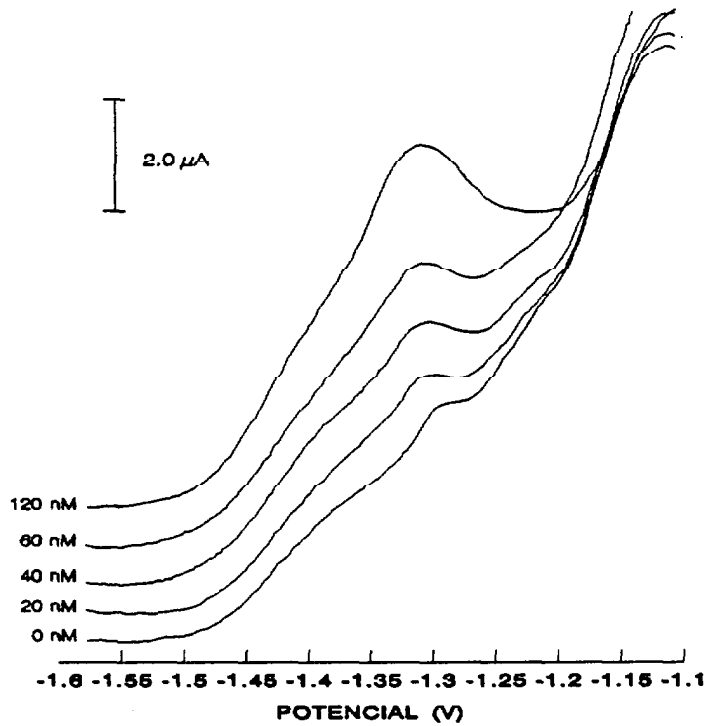


Figura 30.- Polarogramas correspondientes a la curva de calibración del aluminio en presencia de calcio depositando a -0.95 V.

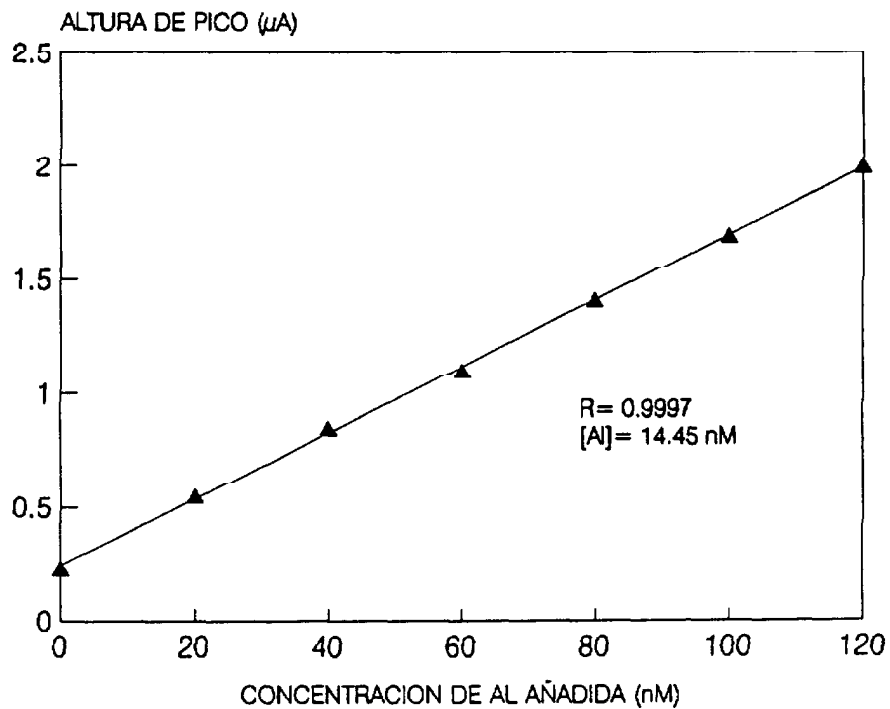


Figura 31.- Curva de calibración del aluminio en presencia de calcio adsorbiendo a -0.95 V.



El estudio de las calibraciones en estas condiciones (Tabla 10) mostró evidencias de que la altura de pico determinada en ausencia de calcio, es el resultado del solapamiento de dos ondas de reducción (Figuras 28 y 29). Así, se realizó una calibración con estándares de Al (desde 20 a 120 nM) para un blanco que contenía  $7 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  y a un potencial de adsorción de -0.6 V (40 s) donde ambos picos eran identificables (Figuras 30 y 31). Si hubieran estado presentes dos complejos distintos de Al, la adición de los estándares del metal provocaría un aumento de los dos picos, aunque, probablemente, con distinta sensibilidad. Esto no tuvo lugar, incrementándose de forma lineal sólo el pico más negativo (que ha sido el identificado como correspondiente al complejo ADAS-Al en otras experiencias). Puede compararse esta calibración con la llevada a cabo en ausencia de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  bajo las mismas condiciones electroquímicas. Aunque la linealidad se mantuvo hasta la adición de 80 nM de Al, la concentración del blanco que se determinó era aproximadamente tres veces mayor que el nivel que cabría esperar (52 nM frente a 16 nM de Al determinados en presencia del ion  $\text{Ca}^{2+}$ ). Esto es, probablemente, debido a la contribución en la altura de pico inicial de otras ondas de reducción distintas del aluminio. La adición de hasta 40 nM de Zn no produjo el incremento del pico más positivo aunque sí una ligera disminución ( $0.5 \mu\text{A}$ ) del pico del aluminio.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ONDA ESCALERA ALTA VELOCIDAD
$N_p$	331
$N$	1
$S (\mu\text{A})$	50
$N_E$	3
$T_s (\text{ms})$	0.100
$E_0 (\text{V})$	-1.400
$E_1 (\text{V})$	-0.600/ -0.950
$E_2 (\text{V})$	-0.900
$E_1 (\text{V})$	-1.600
$T_p (\text{s})$	300
$T_0 (\text{s})$	5
$T_1 (\text{s})$	30
$T_2 = T_c (\text{s})$	0
$\Delta E (\text{V})$	0.004
$E_p (\text{V})$	0.040
$V (\text{V/s})$	20.00

**Tabla 10.-** Parámetros electroquímicos para los estudios de la influencia del calcio sobre los picos de reducción y de las curvas de calibración (VRCOE-AV).

#### Efecto de los iones $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ y $\text{BO}_3^{3-}$ sobre el pico del ligando.

Para completar este apartado, se exponen a continuación algunas experiencias realizadas a fin de estudiar el efecto de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{BO}_3^{3-}$  sobre el pico del ligando. Las ondas de reducción del ADAS libre se alteran y perturban en presencia de algunos electrólitos.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ONDA ESCALERA ALTA VELOCIDAD
$N_p$	683
$N$	1
$S$ ( $\mu A$ )	100
$N_E$	3
$T_s$ (ms)	0.150
$E_0$ (V)	-1.400
$E_1$ (V)	-0.400
$E_2$ (V)	-0.200
$E_1$ (V)	-1.600
$T_p$ (s)	300
$T_o$ (s)	5
$T_1$ (s)	10
$T_2 = T_a$ (s)	0
$\Delta E$ (V)	0.004
$E_p$ (V)	0.040
$V$ (V/s)	13.33

Tabla 11.- Parámetros electroquímicos para el estudio de la influencia de los iones sobre el pico de reducción del ligando libre ADAS (VRCOE-AV).

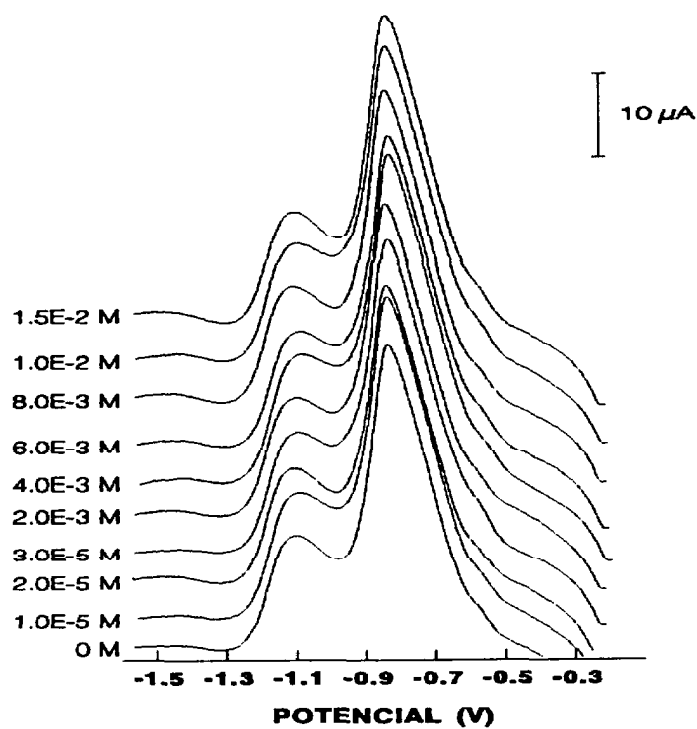


Figura 32.- Efecto del borato sobre el pico del ligando ADAS.

Las concentraciones del ligando se redujeron hasta  $5 \cdot 10^{-6}$  M en la cubeta que contenía 10 ml. de agua bidestilada y  $10^{-2}$  M BES como disolución reguladora de pH 7.1. Debido a la alta concentración de ligando empleada y su fuerte adsorción sobre el electrodo de trabajo, el tiempo de adsorción se disminuyó a 10 s a un potencial de -0.4 V (Tabla 11).

El aumento de la concentración del anión borato en disolución mostró que el pico del ligando permanece invariante en altura y potencial medio (Figura 32). La altura media era  $29.070 \mu\text{A}$ , siendo  $\sigma_{n-1} = 0.474 \mu\text{A}$  y la variación de 1.6%. La variación está dentro del error experimental del método empleado.

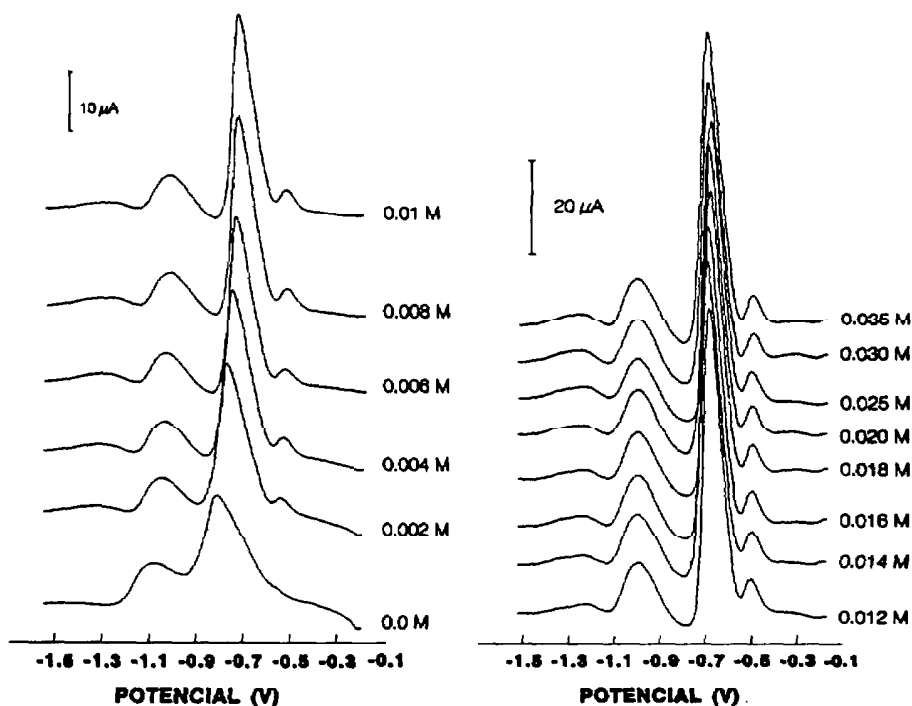


Figura 33.- Efecto del calcio sobre el pico del ligando ADAS.

Los resultados obtenidos para los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  (Figuras 33, 34 y 35) indican que el pico del ligando se modifica en presencia de las disoluciones de sales cloruros de estos cationes. Las variaciones de las ondas del ADAS con el incremento de la concentración de los iones, pueden sintetizarse en tres aspectos:

- Aumento de las alturas de pico; especialmente, la segunda onda de reducción del ADAS que en el blanco es casi imperceptible se define mejor.

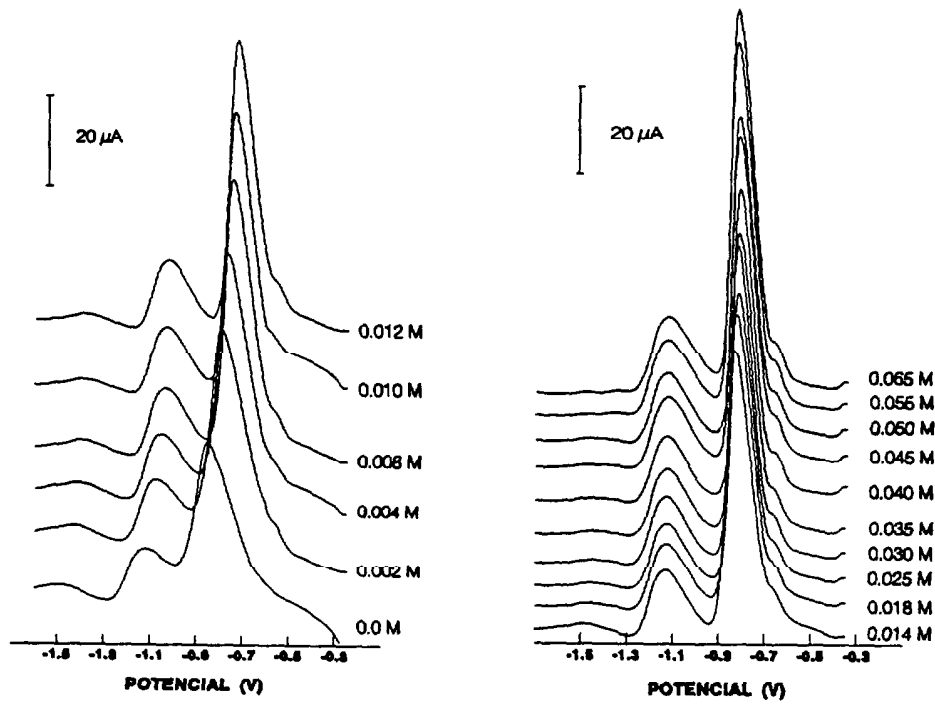


Figura 34.- Efecto del sodio sobre el pico del ligando ADAS.

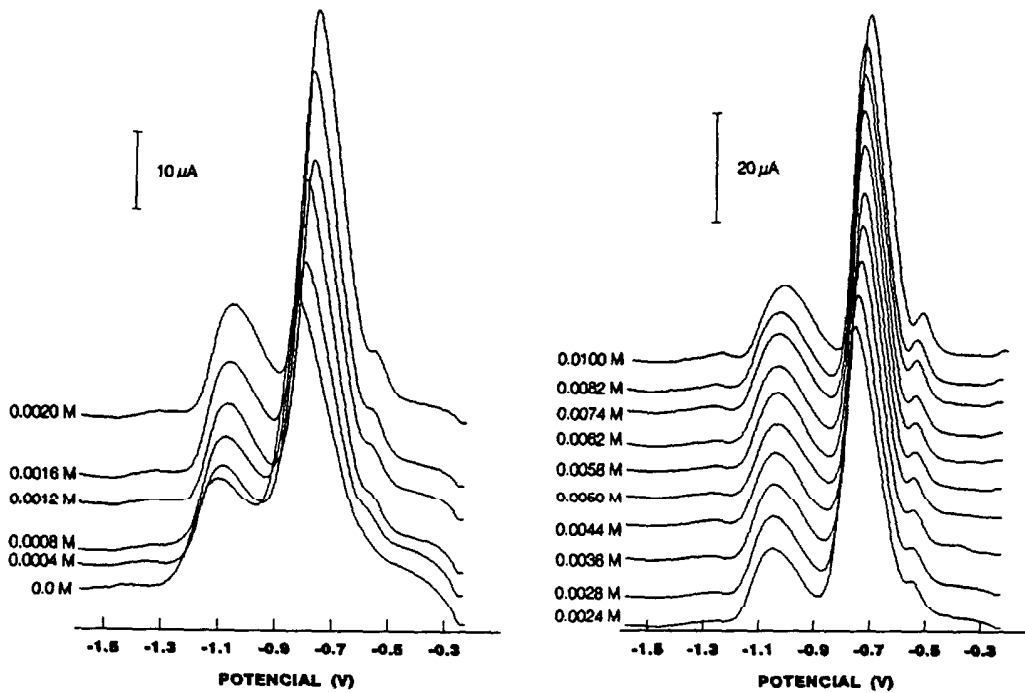


Figura 35.- Efecto del magnesio sobre el pico del ligando ADAS.

- Desviación de los potenciales medios de onda hacia valores más positivos.
- Aumento de la agudeza de los picos.

A concentraciones diferentes para cada catión estudiado, los valores en altura, anchura y potencial medio de pico se estabilizan. Los parámetros citados se hacen constantes a concentraciones 0.01 M en  $\text{Ca}^{2+}$ , 0.005 M en  $\text{Mg}^{2+}$  y 0.02 M en  $\text{Na}^+$  (Figura 36).

Estos resultados podrían sugerir que los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$  interaccionan estabilizando algún producto de la reacción del ligando o favoreciendo la adsorción. Sin embargo, no ha sido posible determinar los mecanismos que controlan estos procesos. La adsorción está controlada por factores complejos (aparición de nuevas especies, fuerza iónica, interacciones químicas, cambio de especiación, carga de la doble capa, etc). El establecimiento de los mecanismos que tienen lugar en la doble capa para el caso del sistema ADAS-AI y su dependencia con las variables anteriores requieren de estudios específicos.

Conviene recordar algunas ideas sobre qué son y cuál es el papel que desempeñan las disoluciones de electrólitos en este tipo de determinaciones. Se entiende por disolución de electrólito el medio entre los electrodos de la célula y está formada por el disolvente y una alta concentración de una sal ionizada, así como por las especies electroactivas presentes; también, puede contener otros componentes como agentes complejantes, disoluciones reguladoras, etc. El uso de estas disoluciones es una característica frecuente en las aplicaciones de las técnicas voltamétricas.

El electrólito soporte aumenta la conductividad de la disolución y, por lo tanto, reduce la resistencia entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y, también, minimiza el error de potencial debido a la resistencia de la disolución no compensada.

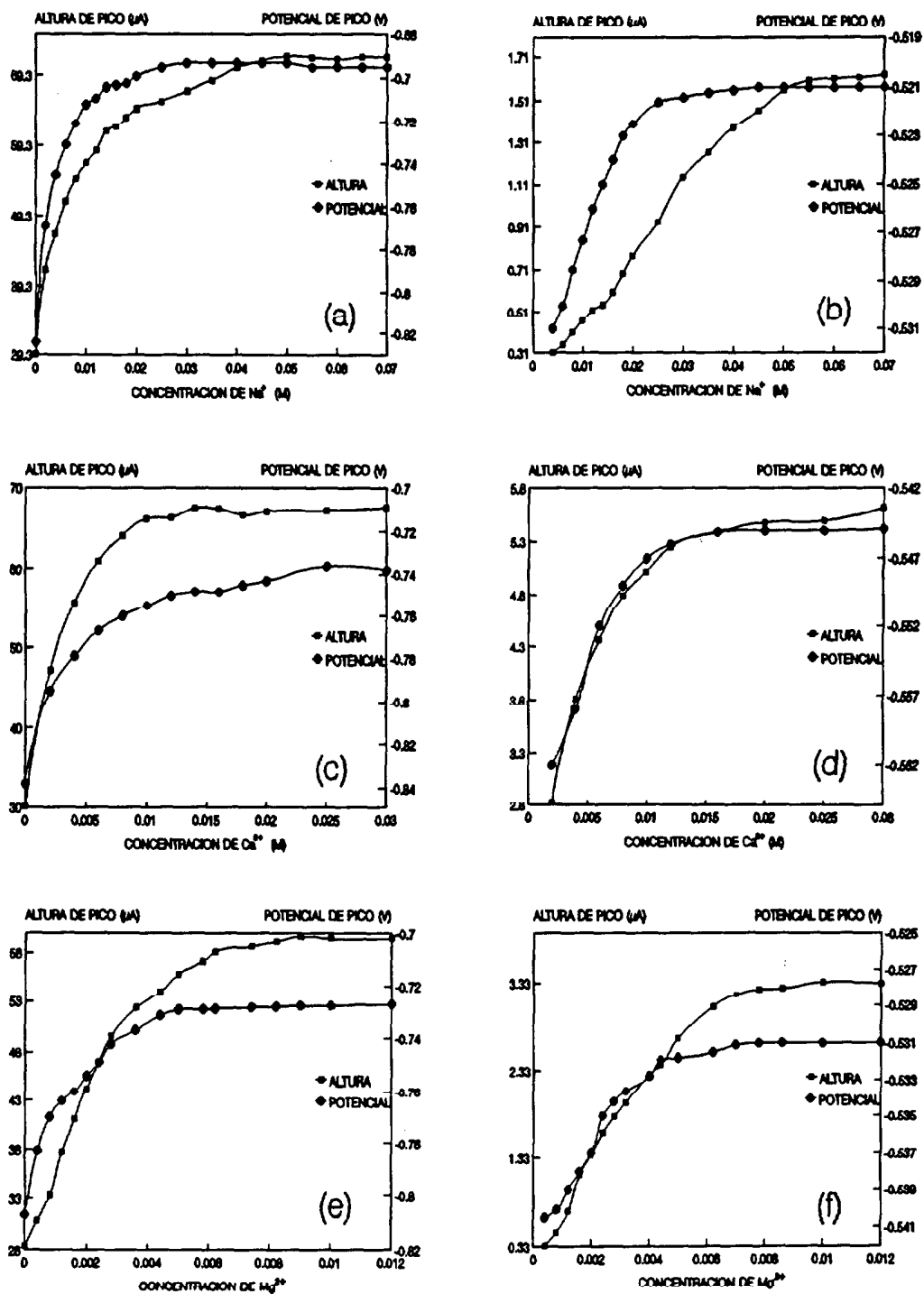


Figura 36.- Efecto del Na, Ca y Mg sobre las ondas del ligando a -0.77 V (a,c,e) y a -0.58 V (b,d,f).

## - EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL LIGANDO SOBRE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en apartados anteriores, se estudió el efecto de la concentración del ligando sobre la sensibilidad del método.

Estos estudios también fueron llevados a cabo utilizando los dos sistemas electroquímicos descritos. Las experiencias se realizaron en agua bidestilada y en agua de mar que había sido irradiada con luz UV durante 3 h, para eliminar las posibles interferencias de otros compuestos orgánicos disueltos.

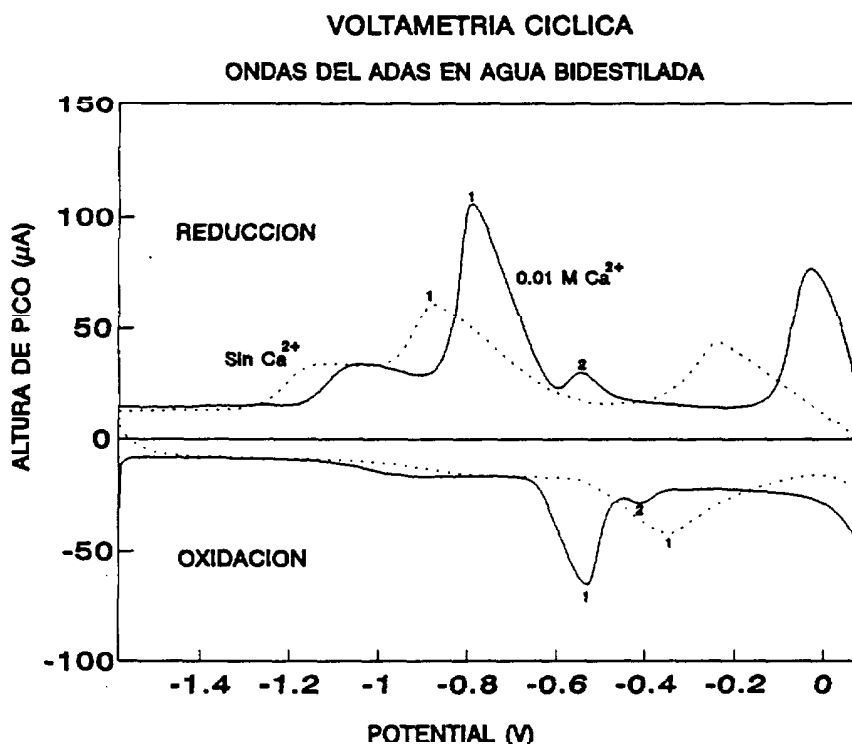


Figura 37.- Ondas de reducción y oxidación del ligando ADAS en agua destilada con y sin calcio.

El ADAS es un ligando electroactivo que posee potenciales de reducción más positivos que el potencial de reducción del complejo ADAS-Al. Sin embargo, se adsorbe en un amplio rango de potenciales que incluye al seleccionado para la deposición del complejo metálico estudiado. Sus altas concentraciones en la muestra pueden interferir al ocupar una gran parte de la superficie del electrodo de mercurio de gota estática, de tal forma que disminuye la sensibilidad en la determinación del Al electroactivo. Van den Berg et al. (1986) indican que la cantidad del complejo ADAS-Al

adsorbido sobre la superficie del electrodo de mercurio, calculada como la cubierta superficial máxima ( $9 \cdot 10^{13}$  moléculas/cm<sup>2</sup>), es aproximadamente dos órdenes de magnitud inferior que la de complejos metálicos con catecol, APDC o dimetilglioxima, como resultado de la adsorción competitiva del ADAS libre. Así, se ha podido comprobar que el incremento del tiempo de adsorción por encima de 100-125 s no produce una mejor sensibilidad en la determinación del Al, como se discutirá después.

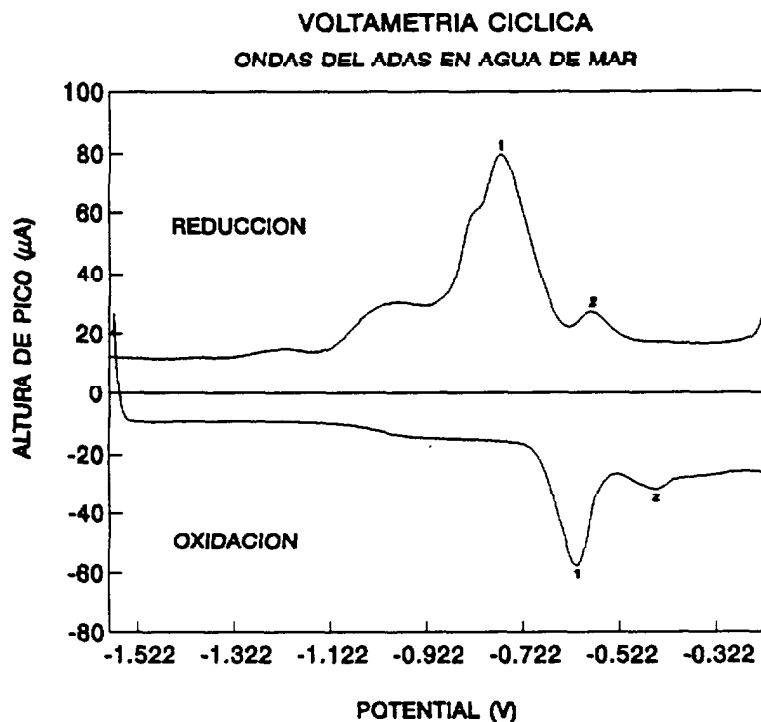
PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	VOLTAMETRIA CICLICA	
	ADAS	ADAS-AL
$N_p$	581	247
$N$	1	1
$S$ ( $\mu A$ )	100	50
$N_E$	3	3
$T_s$ (ms)	0.150	0.150
$E_0$ (V)	-1.400	-1.400
$E_1$ (V)	-0.400	-0.900
$E_2$ (V)	0.100	-1.000
$E_r$ (V)	-1.600	-1.500
$T_p$ (s)	300	300
$T_0$ (s)	5	5
$T_1$ (s)	10	20
$T_2 = T_a$ (s)	0	5
$\Delta E$ (V)	0.004	0.005
$E_p$ (V)	0.040	0.040
$v$ (V/s)	13.33	13.33

Tabla 12.- Parámetros electroquímicos utilizados en los estudios de las ondas del ligando libre (ADAS) y complejo (ADAS-AL) por Voltametría Cíclica.

El ADAS presenta dos ondas a diferentes potenciales medios de reducción, una principal a  $\approx -0.770$  V y otra a  $\approx -0.580$  V, ambas reversibles. Las figuras 37 y 38 presentan los barridos obtenidos utilizando la técnica de voltametría cíclica, para muestras que contenían una concentración de  $10^{-5}$  M del ligando a pH 7.1 en agua bidestilada y agua de mar previamente irradiada con luz UV. El potencial de deposición seleccionado fue -0.4 V limitando el tiempo de agitación a 10 s, dado el exceso del complejante y su gran capacidad de adsorción sobre el electrodo de trabajo. Cuando la muestra no contenía ningún electrólito de fondo, la segunda onda de reducción del ligando ADAS ( $\approx -0.550$  V) era casi indistinguible. La presencia de sales de sodio, magnesio y calcio, como ya se ha señalado, producían una mejor definición de esta onda.

Debido a que se empleó una velocidad alta para el barrido, el pico de reducción principal del ligando ( $\approx -0.770$  V) aparece ligeramente desviado hacia potenciales más negativos que el potencial medio de onda ( $\approx -0.630$  V) descrito para las antraquinonas sustituidas (Kolthoff y Lingane, 1952). El pico de oxidación del barrido reverso para dicha onda aparece desviado unos 160 mV con respecto al de reducción, como consecuencia de la difusión del ADAS reducido fuera de la superficie





**Figura 38.-** Ondas de reducción y oxidación del ligando ADAS en agua de mar irradiada con luz UV.

del electrodo de mercurio. Lo mismo puede decirse de la segunda onda de reducción a  $\approx -0.580$  V desplazada para la oxidación en unos 130 mV. Este pico del ligando, de menor sensibilidad si se compara con la onda principal, parece ser debido a la distinta estabilidad de los dos grupos quinonas del ADAS que no se reducen, por tanto, simultáneamente.

Sin embargo, la onda de reducción correspondiente al ligando complejado con el Al es de tipo irreversible y aparece a un potencial de  $\approx -1.250$  V. Como puede verse en la figura 39, el barrido reverse de oxidación no muestra ninguna onda definida. Esta irreversibilidad se debe a que la reoxidación del ligando, que es realmente la forma electroactiva, tiene lugar a potenciales más positivos ( $\approx -0.610$  V).

A continuación, se exponen las experiencias realizadas para la estimación de la concentración óptima del ligando ADAS a la que se produce la mayor sensibilidad en la determinación del aluminio.

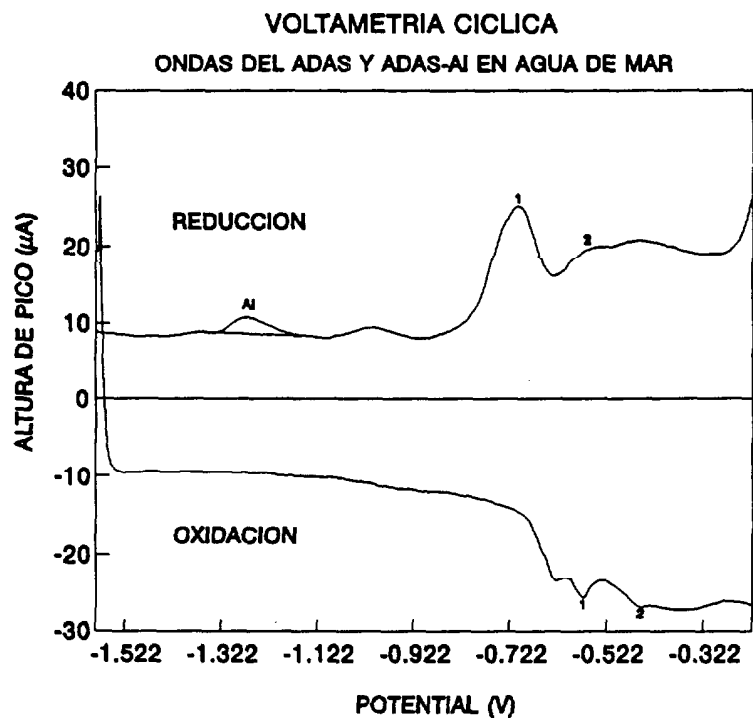


Figura 39.- Onda del ADAS y del complejo ADAS-AI en agua de mar irradiada con luz UV.

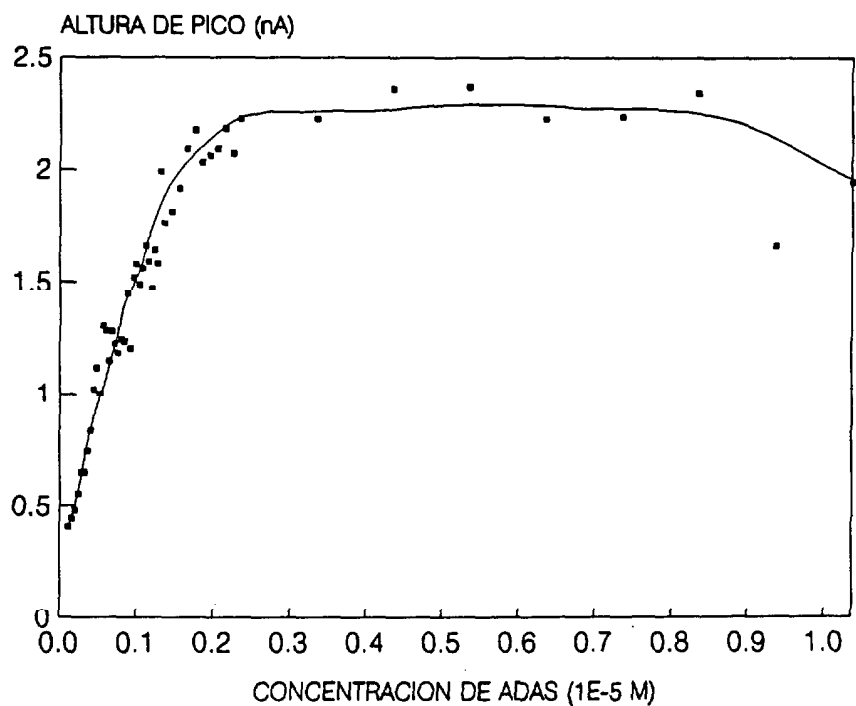


Figura 40.- Efecto de la concentración del ligando sobre la altura de pico del aluminio (VRCPD).

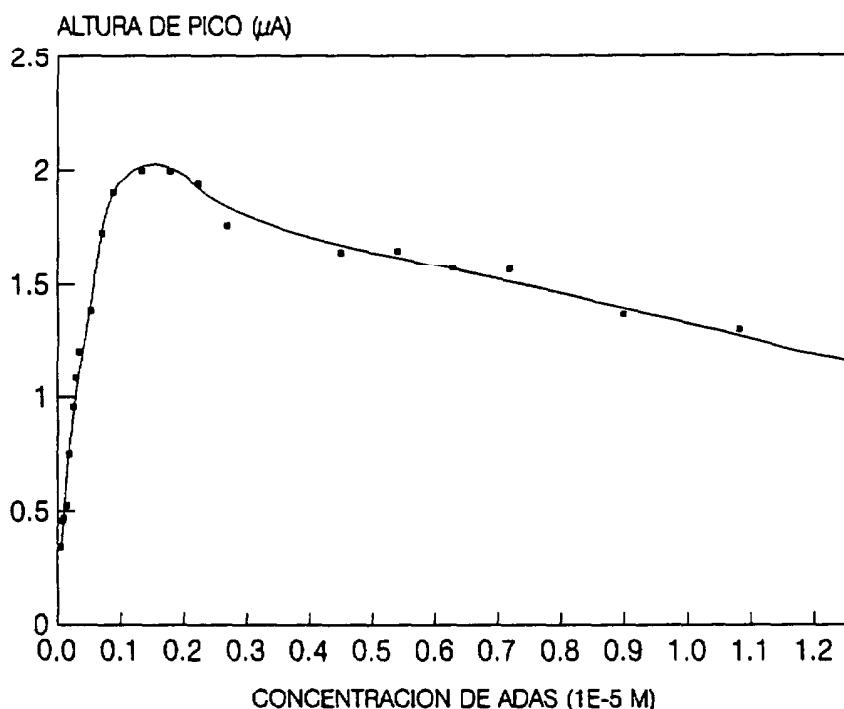


Figura 41.- Efecto de la concentración de ligando sobre la altura de pico del aluminio (VRCOE).

La figura 40 muestra el estudio llevado a cabo con el sistema PAR384 y la técnica de VRCPD. La experiencia se realizó sobre muestras de 10 ml. de agua bidestilada que contenían BES  $1 \cdot 10^{-2}$  M y  $\text{Cl}_2\text{Ca}$   $3 \cdot 10^{-2}$  M. La concentración de ADAS se varió desde  $10^{-8}$  M a  $1.04 \cdot 10^{-5}$  M. El mejor compromiso, entre la mínima cantidad de ligando en muestra y la mayor intensidad de corriente, se obtiene para una concentración  $2 \cdot 10^{-6}$  M en ADAS. Los parámetros electroquímicos utilizados durante las medidas aparecen en la tabla 2. Por debajo de concentraciones  $1.2 \cdot 10^{-7}$  M, el programa presentó dificultades para calcular la altura de pico del Al, aunque éste era registrado en el polarograma.

El estudio por la técnica de VRCOE-AV se llevó a cabo en muestras de agua de mar, en ausencia de AEDT y para una concentración  $1 \cdot 10^{-2}$  M en BES y 47 nM en Al. A partir de la figura 41, puede comprobarse que una concentración  $1.5 \cdot 10^{-6}$  M en ADAS es óptima para las condiciones de trabajo (Tabla 15,  $E_1 = -0.95$  V y  $T_1 = 60$  s). Se han representado los polarogramas obtenidos para algunas de las concentraciones en ADAS (Figura 42). Como puede observarse, cuando el complejante está en menor concentración las interferencias de otros metales decrecen. Se ha comprobado que, con velocidades altas de barrido (desde 20 V/s a 28 V/s), el ADAS es selectivo para el aluminio y no es necesaria la adición de AEDT

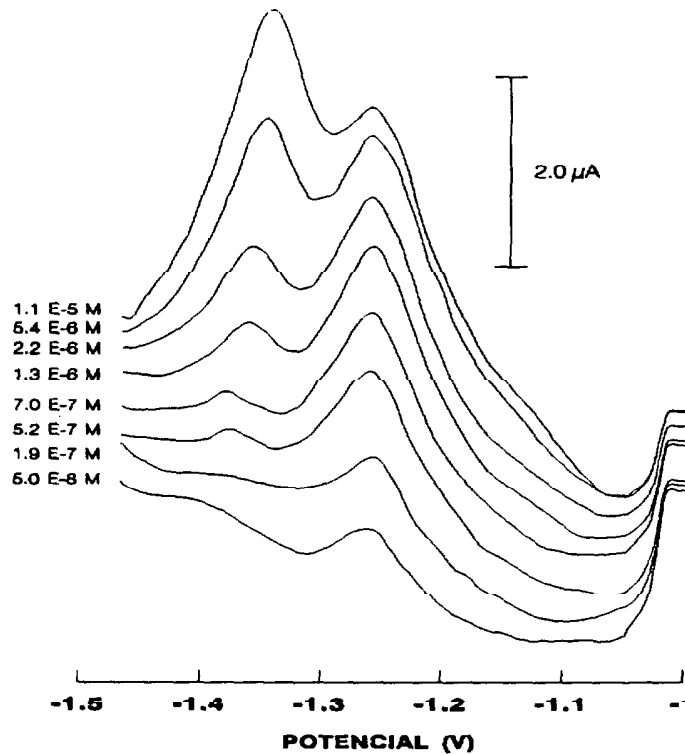


Figura 42.- Polarogramas a diferentes concentraciones de ligando ADAS (VRCOE).

a las muestras para prevenir la interferencia del Zn. Por el contrario, los resultados obtenidos por la técnica de pulso diferencial indican que a baja velocidad el ligando no es específico para el Al, apareciendo muy bien definido el pico de Zn.

Parece, por tanto, que ambos tipos de experiencias revelan que, en agua de mar y en agua bidestilada, la concentración óptima de ligando está alrededor de  $2 \cdot 10^{-6}$  M. Esto es aproximadamente un orden de magnitud inferior a la concentración propuesta por Van den Berg et al. (1986) para el mismo complejante empleando la técnica de VRCPD. Además, cuando se trabaja haciendo uso de técnicas VRC-AV, puede observarse una notable disminución de las interferencias de otros metales que se reducen a potenciales próximos al del complejo ADAS-Al. Así, parece que la cinética de reducción del complejo ADAS-Al es más rápida que la del complejo ADAS-Zn u otras especies reducibles del ácido a estos potenciales. lo que favorece su selectividad conforme aumenta la velocidad de barrido.

## - EFECTO DEL PH SOBRE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE.

Las experiencias sobre la influencia del pH se realizaron utilizando dos variantes para la preparación de las muestras. Una, en la que se alteró el pH de muestras que no contenían previamente ninguno de los tampones BES o HEPES. La segunda, alterando el pH de una muestra que incluía la disolución reguladora, mediante la adición de volúmenes distintos de ácido clorhídrico o hidróxido sódico 0.05 M (BDH, calidad Aristar y Merck, suprapuro, respectivamente). Estos dos enfoques del estudio tienen por objeto comprobar si la disolución reguladora repercute en la sensibilidad de la determinación.

Las muestras fueron preparadas con 10 ml. de agua bidestilada o agua de mar previamente irradiada con luz UV, a los que se añadían 20  $\mu$ l de ADAS  $10^{-3}$  M y 100  $\mu$ l de disolución reguladora 1 M en BES o HEPES. Para la determinación en agua bidestilada además se adicionó un electrólito de fondo,  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ , en una concentración  $\approx 10^{-2}$  M.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ESCALERA ALTA VELOCIDAD
$N_p$	151
$N$	1
$S$ ( $\mu\text{A}$ )	50
$N_E$	2
$T_s$ (ms)	0.100
$E_0$ (V)	-0.950
$E_1$ (V)	-1.000
$E_r$ (V)	-1.600
$T_p$ (s)	300
$T_0$ (s)	40
$T_1 = T_q$ (s)	5
$\Delta E$ (V)	0.004
$E_r$ (V)	0.004
$V$ (V/s)	40.00

**Tabla 13.-** Parámetros electroquímicos óptimos aplicados al estudio de la influencia del pH (VRCOE-AV).

Se ha estudiado, en el rango de 2 a 10 unidades de pH, la variación en altura del pico de reducción del complejo ADAS-Al cuando la misma muestra contiene o no la solución reguladora. Los resultados indican que no hay un incremento apreciable de la sensibilidad si el tampón está presente. Así, se ha observado, en ambos casos, que la mayor sensibilidad en la determinación se logra a un pH de 7.1. En la figura 43 aparece representado el estudio para una muestra de agua de mar con 28.6 nM de concentración en Al total. El pH se incrementó por adición de NaOH sobre una muestra que tenía inicialmente un  $\text{pH} \approx 2$ , requerido para la fotooxidación de la materia orgánica por el método de luz UV. Se han seleccionado algunos polarogramas a distintos pHs de la experiencia anterior que ayudan a ilustrar las variaciones de la corriente (Figura 44).

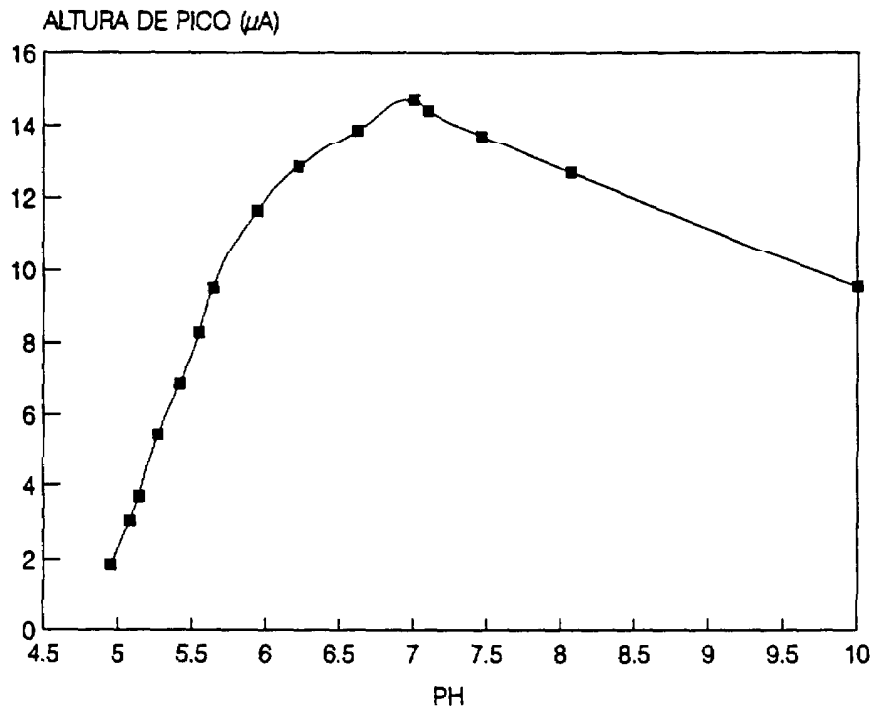


Figura 43.- Efecto del pH sobre la altura de pico en ausencia de disolución reguladora (VRCOE-AV).

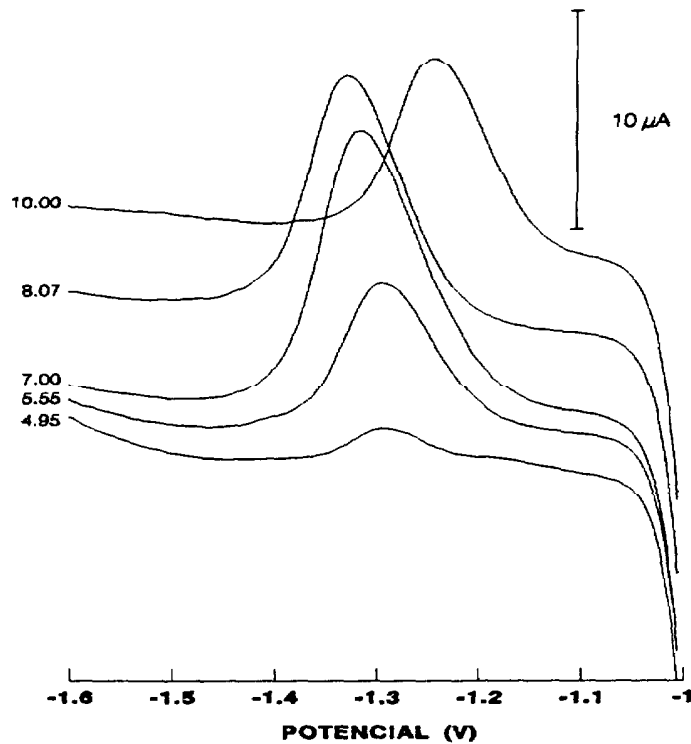


Figura 44.- Polarogramas a varios pHs en ausencia de disolución reguladora (VRCOE-AV).

Por debajo de pH 5 el complejo de Al no pudo ser medido, mientras que en soluciones básicas, conforme aumenta el pH por encima de 8.75, ocurre un desplazamiento paulatino de la onda hacia potenciales más positivos (desde  $\approx -1.31$  a  $-1.23$  V). En estas condiciones, el pico de reducción que aparece en el polarograma es debido a la onda producida por el complejo ADAS-Zn. Todo parece indicar que, en el intervalo de pH 8.75-9.00 puede existir un solapamiento de las dos ondas de reducción. Así, se ha evitado trabajar con soluciones de pH mayores que 7.3 y menores que 7, no sólo por la pérdida de sensibilidad en la medida sino, también, por la posible interferencia de otros complejos de ADAS con ondas de reducción próximas a la del aluminio.

Se presentan, también, algunos datos adicionales para un rango más restringido de trabajo ( $\approx 7.07$ - $7.43$ ), bajo condiciones electroquímicas que producen una ligera disminución de la sensibilidad ( $V = 13.33$  V/s y  $E_p = 0.030$  V). El estudio ha sido realizado alterando el pH del blanco (agua bidestilada) con la adición de volúmenes variables de NaOH. De la representación del pH frente a la intensidad de corriente (Figura 45) puede deducirse que el pH ideal para la medida del Al, bajo las condiciones electroquímicas empleadas, es de 7.1. Para el caso de la solución de BES, en la figura 46 se presentan los polarogramas más significativos.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ESCALERA ALTA VELOCIDAD
$N_p$	210
$N$	1
$S$ ( $\mu A$ )	10
$N_E$	3
$T_s$ (ms)	0.150
$E_0$ (V)	-1.400
$E_1$ (V)	-1.000
$E_2$ (V)	-0.080
$E_t$ (V)	-1.400
$T_p$ (s)	300
$T_0$ (s)	5
$T_1$ (s)	20
$T_2 = T_q$ (s)	5
$\Delta E$ (V)	0.004
$E_p$ (V)	0.030
$V$ (V/s)	13.33

Tabla 14.- Parámetros electroquímicos alternativos para el estudio de la influencia del pH (VRCOE-AV).

La experiencia anterior se repitió utilizando una disolución reguladora de HEPES. Se mantuvieron las mismas condiciones electroquímicas que en el caso del BES (tabla 14). De los resultados obtenidos (Figura 47) se deduce que la sensibilidad mayor se logra a un pH 7.1, valor que coincide con el obtenido en las experiencias previas. Algunos polarogramas se presentan en la figura 48.

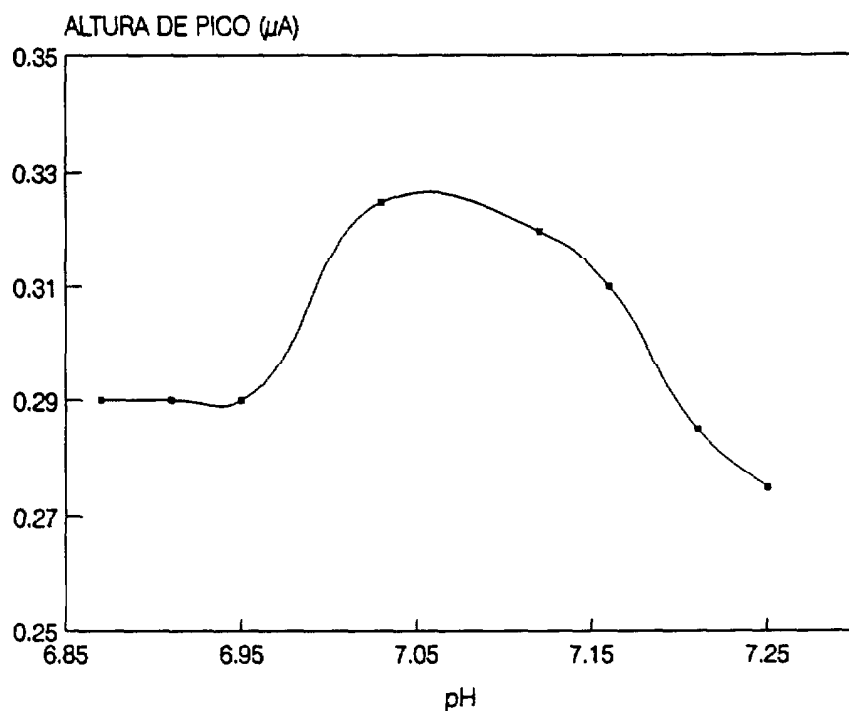


Figura 45.- Estudio del efecto del pH en presencia de tampón BES.

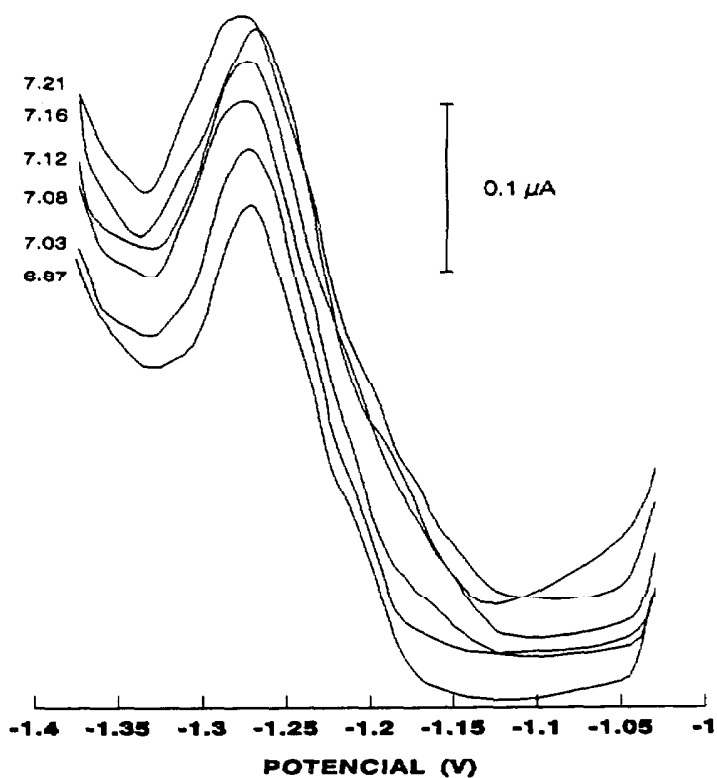


Figura 46.- Polarogramas a varios pHs en presencia de tampón BES.



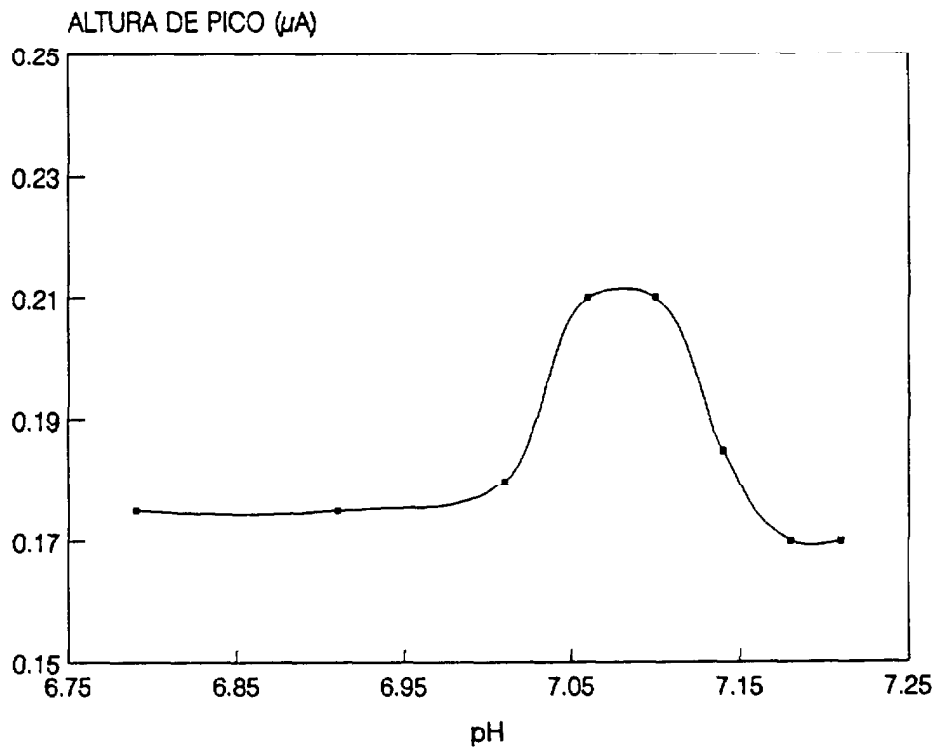


Figura 47.- Estudio del efecto del pH en presencia de tampón HEPES.

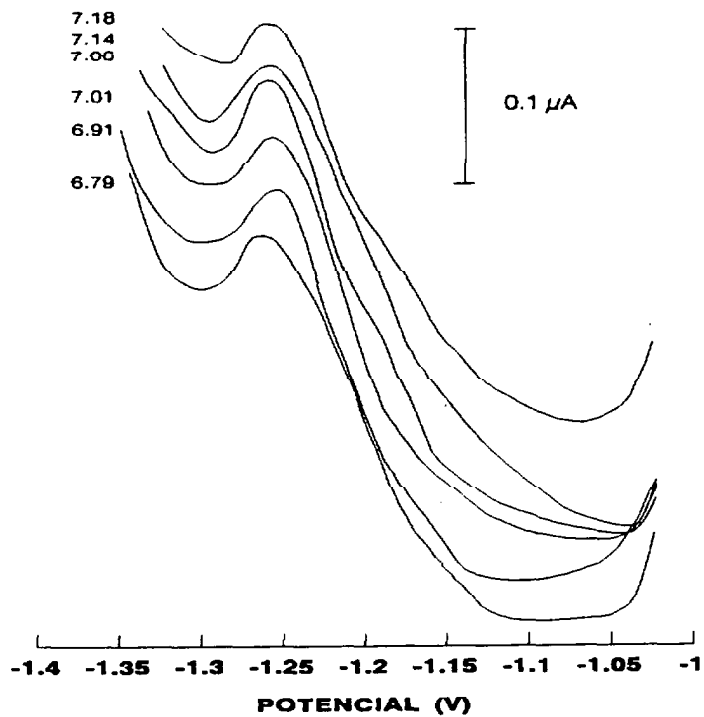


Figura 48.- Polarogramas a varios pHs en presencia de tampón HEPES.

Con el fin de comprobar si el uso de distintas disoluciones reguladoras produce cambios en la sensibilidad de la determinación, se calculó el límite de detección del método para muestras con disoluciones reguladoras de pH 7.1 de BES y HEPES  $1 \cdot 10^{-2}$  M. El blanco se preparó con 10 ml de agua bidestilada que contenían, además del buffer, ADAS  $2 \cdot 10^{-6}$  M y  $\text{Cl}_2\text{Ca}$   $3 \cdot 10^{-2}$  M. Los límites de detección se dan como  $\sigma_{n+1}$ , calculados a partir de la concentración hallada de 10 blancos distintos analizados consecutivamente. Así, se obtuvieron resultados similares de 2.1 nM, bajo las mismas condiciones de trabajo, para los dos tipos de disoluciones reguladoras, siendo la desviación en porcentaje del 6% sobre un nivel de 22.5 a 32 nM Al.

A la vista de los resultados de todas las experiencias anteriores, un pH de 7.1 ha sido el empleado en las determinaciones posteriores, tanto para muestras de agua de mar como para los estudios del método en agua bidestilada MilliQ.

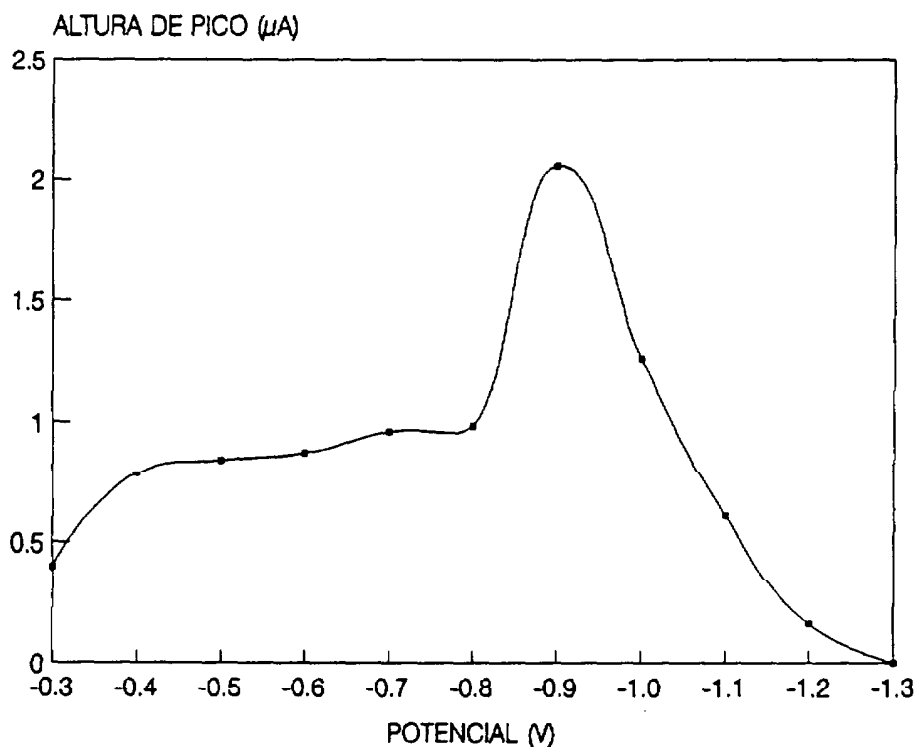
### - EFECTO DEL POTENCIAL DE ADSORCION SOBRE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE.

Se ha estudiado el efecto que tiene el potencial de adsorción ( $E_a$ ) sobre la sensibilidad de la determinación del complejo ADAS-Al. Así, se ha comprobado que la correcta elección de  $E_a$  afecta mucho la intensidad de corriente (altura de pico) para el método voltamétrico propuesto aquí.

Sobre muestras de agua bidestilada MilliQ que contenían BES  $10^{-2}$  M, ADAS  $2 \cdot 10^{-6}$  M y  $\text{Cl}_2\text{Ca}$   $3 \cdot 10^{-3}$  M se determinó el Al, tras un período de deposición de 30s,

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ESCALERA ALTA VELOCIDAD
$N_p$	331
N	1
S ( $\mu\text{A}$ )	50
$N_E$	3
$T_s$ (ms)	0.100
$E_0$ (V)	-1.400
$E_1$ (V)	-0.300...-1.300
$E_2$ (V)	-0.900
$E_r$ (V)	-1.600
$T_p$ (s)	300
$T_0$ (s)	5
$T_1$ (s)	30
$T_2 = T_q$ (s)	0
$\Delta E$ (V)	0.004
$E_p$ (V)	0.040
V (V/s)	20.00

Tabla 15.- Parámetros electroquímicos para los estudios de la influencia del potencial de adsorción sobre la sensibilidad (VRCOE-AV).



**Figura 49.** Efecto del potencial de adsorción sobre la altura de pico del complejo ADAS-Al (VRCOE-AV).

variando  $E_a$  y utilizando una velocidad de barrido de 20 V/s. En la figura 49 puede observarse cómo la altura de pico aumenta hacia los potenciales más negativos de adsorción desde -0.3 a -0.9 V, alcanzándose para este último un incremento muy significativo. Para valores mayores de  $E_a$  la corriente de reducción disminuye y por encima de -1.2 V el ruido enmascara el pico. En la tabla 15 se recogen los parámetros electroquímicos empleados para estos estudios. Se pudo observar que para los potenciales de deposición de -0.7 y -0.8 V se produce la adsorción de otra especie que se reduce a un potencial ligeramente más positivo que el complejo ADAS-Al, presumiblemente ADAS-Zn. El potencial medio de reducción del pico ADAS-Al no sufre variaciones con el cambio de  $E_a$ .

Estos resultados son, en esencia, similares a los obtenidos para la técnica voltamétrica de pulso diferencial. Sin embargo, trabajos previos señalaban que no era posible la determinación del Al cuando se adsorbía a potenciales más positivos que -0.7 V (Van den Berg et al., 1986) como resultado del enmascaramiento por saturación de la superficie de la gota en ADAS libre. Probablemente, la reducción de la concentración de ligando hasta  $2 \cdot 10^{-6}$  M utilizada en nuestras experiencias ha

evitado tal saturación, con lo que fue detectable el pico del Al para  $E_d < -0.7$  V.

### **- EFECTO DEL TIEMPO DE ADSORCION SOBRE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE.**

El estudio del tiempo de adsorción óptimo de un método voltamétrico de redisolución es de vital importancia para su puesta a punto, ya que el límite de detección y su potencial de aplicación a muestras naturales son factores que dependen de él. La primera de las características, el límite de detección, frecuentemente puede ser más bajo conforme se aumenta el tiempo de adsorción. Hay que encontrar un compromiso entre el tiempo de adsorción empleado y la sensibilidad requerida, debido a que, tiempos muy largos de adsorción hacen la técnica inadecuada para la medida de un gran número de muestras. Esto es especialmente importante cuando se trabaja a bordo de buques oceanográficos. Por otra parte, el rango de concentración en que se encuentra el aluminio en el agua de mar varía de unos océanos a otros. Por ejemplo, en las aguas superficiales del Océano Pacífico pueden hallarse concentraciones tan bajas como 0.2 nM Al mientras que en el Atlántico se alcanzan los 30 nM. Es por esto que, la aplicación de una técnica puede estar condicionada a las características biogeoquímicas de las aguas en dos sentidos: la posibilidad de detectar bajos niveles del elemento y la linealidad de la calibración de la muestra por estándares a altas concentraciones del metal. El tiempo de adsorción crítico admisible debe ser aquél que permita tal calibración, la determinación de cantidades trazas del elemento y un rápido análisis de las muestras.

Los resultados preliminares obtenidos por VRCPD, dada la menor sensibilidad de esta técnica, indicaban qué tiempos de adsorción mayores que 60 s podrían requerirse para la determinación de bajas concentraciones de Al. Con el fin de reducir  $T_d$  por debajo de este valor y optimizar así el método, se han empleado barridos de AV utilizando la forma de onda de escalera. A continuación, se revisan estas experiencias.

Los trabajos que se exponen ahora fueron realizados después de hallar la concentración óptima de ligando para la determinación del aluminio. Se ha empleado una velocidad de 20.00 V/s (correspondiente a un tiempo de lectura de 0.1 s). Como ya se ha indicado en el apartado correspondiente, la concentración de ADAS ideal para estas condiciones de trabajo es de, aproximadamente,  $2 \cdot 10^{-6}$  M.

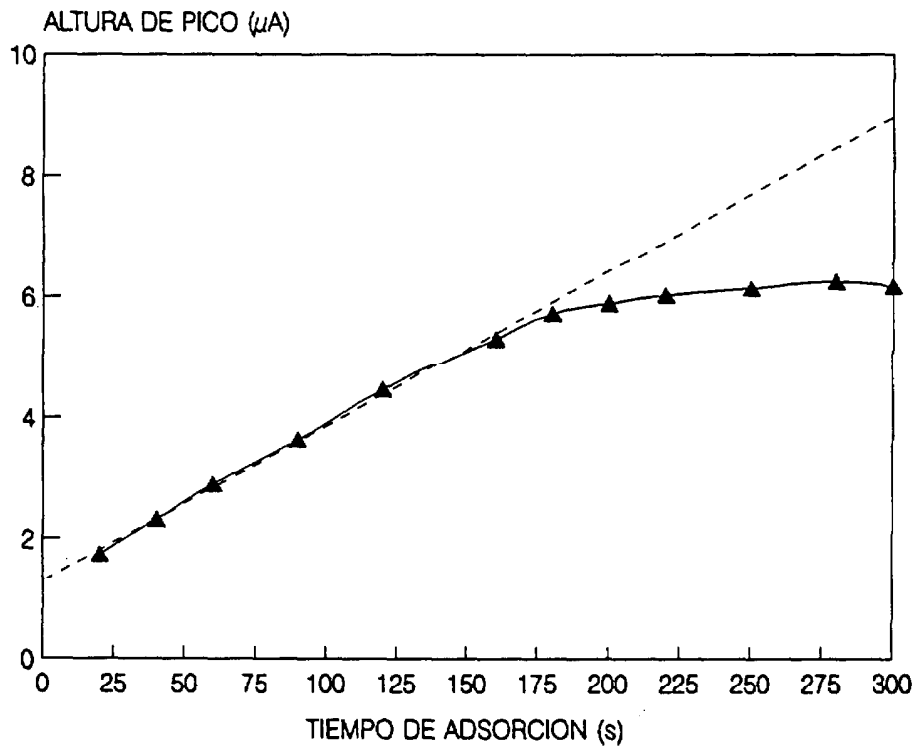


Figura 50.- Efecto del tiempo de adsorción sobre la altura de pico (VRCOE-AV).

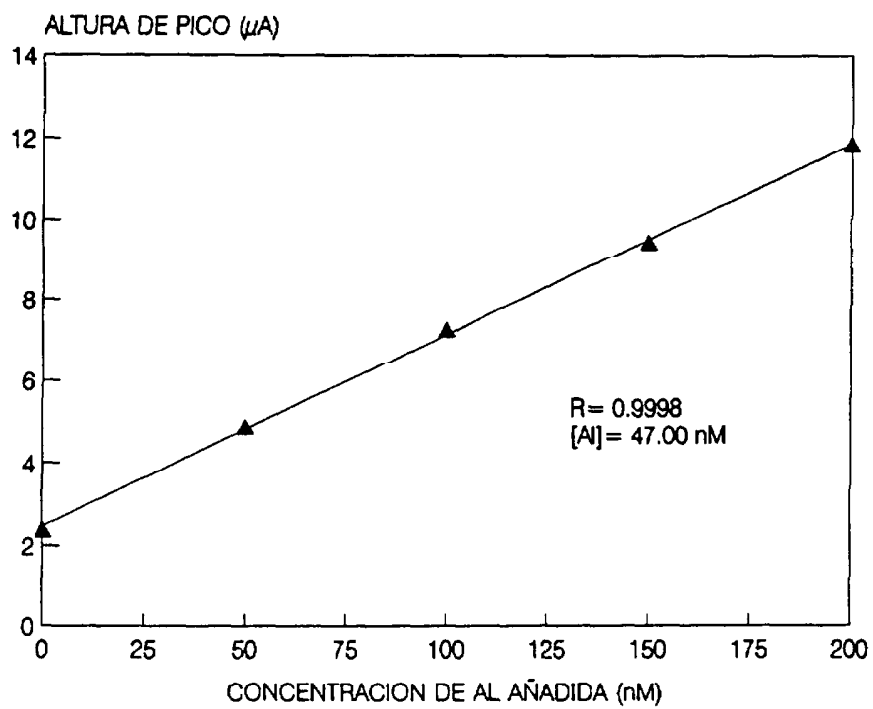


Figura 51.- Curva de calibración en agua de mar para un tiempo de acumulación de 40 s.

Así, las cubetas contenían 10 ml. de muestra,  $1.8 \cdot 10^{-6}$  M en ADAS y  $10^{-2}$  M en BES, no adicionándose AEDT.

Para muestras de agua de mar costeras que contenían, aproximadamente, 47 nM de Al y las concentraciones de reactivos señaladas arriba, se determinó la intensidad de corriente del pico de reducción del Al, cuando se variaban los tiempos de adsorción desde 10 a 300 s. Los parámetros electroquímicos de medida utilizados en estas experiencias están recogidos en la tabla 15 ( $E_1 = -0.95$  V y  $T_1$  variable). Las intensidades de corriente se representaron frente a los tiempos de adsorción y se muestran en la figura 50. La tabla 16 presenta la media calculada para cuatro medidas de intensidad de corriente en cada tiempo de adsorción.

TIEMPO DE ADSORCION (s)	ALTURA DE PICO ( $\mu$ A)
20	1.643
40	2.316
60	2.899
90	3.737
120	4.369
160	5.310
180	5.726
200	5.698
220	6.025
250	6.133
280	6.243
300	6.165

Tabla 16.- Efecto del tiempo de adsorción sobre la altura de pico (VRCOE-AV,  $V = 20.00$  V/s).

Puede observarse que hasta tiempos de adsorción de 100 a 125 s se conserva la linealidad, por encima de éstos, se inicia la saturación. Así, para muestras de agua de mar costeras es posible disminuir los tiempos de adsorción hasta unos 20 s; en la figura 51 se representa una curva de calibración para tiempos de adsorción de 40 s, obteniéndose un buen coeficiente de correlación. En la figura 52 se han representado algunos de los polarogramas obtenidos para la muestra. Puede verse que el aumento del tiempo de adsorción produce un desplazamiento de la línea de base hacia intensidades de corrientes mayores. Los tiempos de adsorción menores favorecen al pico del Al frente al de otras especies próximas.

La procedencia diferente de muestras de agua de mar puede afectar las alturas de pico en función del contenido de otras especies orgánicas complejantes y, por tanto, requerir variaciones en el tiempo de adsorción dentro del rango óptimo.

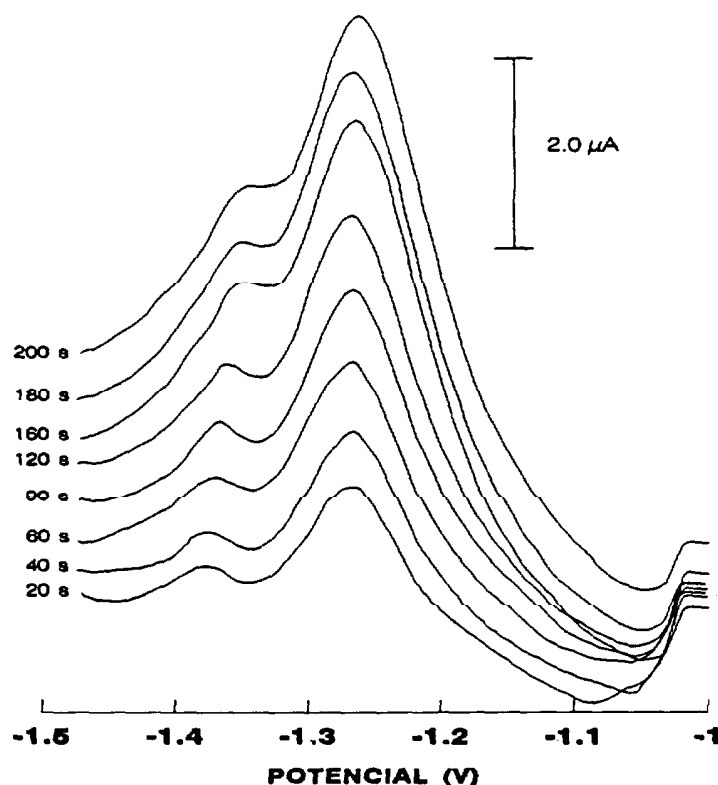
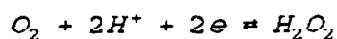


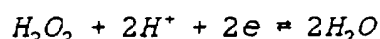
Figura 52.- Polarogramas para distintos tiempos de adsorción (VRCOE-AV).

### - UN NUEVO METODO PARA LA DETERMINACION DEL ALUMINIO EN PRESENCIA DE OXIGENO.

Una de las características que ha sido tradicional en la determinación por técnicas voltamétricas es la necesidad de eliminar el oxígeno presente en las muestras. Este es reducido fácilmente en el electrodo de gota de mercurio y produce dos ondas típicas en solución acuosa que son irreversibles. La primera onda es la debida a la reducción del oxígeno a peróxido



La segunda es el resultado de la reducción posterior del peróxido de hidrógeno



Estas ondas permiten la determinación de la concentración del gas disuelto en las disoluciones. Sin embargo, la presencia de este elemento impide realizar la

determinación de otras especies presentes en la muestra. Su interferencia viene dada por la generación de dos ondas muy anchas que ocupan un rango de potencial muy amplio desde 0 a -2.0 V. Para la eliminación del oxígeno de la disolución se procede, como paso previo al análisis, a la aireación de ésta durante un tiempo que varía de 5 a 10 minutos. Para ello, se emplean gases inertes como el nitrógeno o el argón. La solución es purgada reiterativamente antes de iniciar una nueva medida electroquímica.

Como se ha visto, el uso de barridos de potencial con alta velocidad ha permitido introducir una mejora sustancial en la determinación del Al. Pero, la mayor prestación de la técnica ha sido la posibilidad de realizar medidas fidedignas en soluciones oxigenadas. A este respecto, no existen precedentes y constituye un hallazgo importante y útil para simplificar la medida de las especies metálicas *in situ*.

Para poder realizar la determinación de la especie de interés en disoluciones oxigenadas es necesario hacer el uso de la sustracción de blancos. El blanco representa primeramente la contribución de las ondas de oxígeno al barrido más una pequeña componente debida al ligando y tampón cuando están presentes en la disolución.

El primer objetivo, por tanto, para poner a punto este nuevo método sería la obtención de las condiciones electroquímicas óptimas para la determinación de los blancos. Estas variarán de una especie metálica a otra según el tipo de interferencias existentes, como las debidas al complejante, compuestos orgánicos u otros metales en la disolución. Para el caso del Al, la realización de los blancos resulta relativamente sencilla ya que en la proximidad del potencial de reducción del elemento no se producen ondas apreciables de otras especies. Así, se han utilizado los mismos potenciales de adsorción y quiescencia que en la medida de la muestra variando, eso sí, los tiempos correspondientes a estos potenciales. El blanco siempre se llevó a cabo en presencia del ligando y la disolución reguladora.

#### Estudio de la velocidad.

Como se ha indicado, la posibilidad de realizar medidas en presencia de oxígeno pasa por hacer uso de las técnicas voltamétricas de alta velocidad. Utilizando barridos en forma de escalera, se ha estudiado el efecto de la velocidad sobre la sensibilidad en la determinación del Al. Para cada velocidad experimentada se ha



obtenido una media de cuatro valores de la altura de pico, calculados a partir de dos medidas de la muestra y dos del blanco. En la tabla 17 se recogen los parámetros electroquímicos empleados en estas experiencias.

Como puede verse en la figura 53, la mayor altura de pico se obtiene para las velocidades más altas de 100 y 200 V/s. Además, las curvas correspondientes a los barridos individuales (Figura 54) nos dan una información adicional sobre el efecto del incremento de la velocidad, obteniéndose una definición mejor del pico del aluminio dentro de un rango adecuado de velocidad alta por encima de 4 V/s. Se puede comprobar que, a velocidades por debajo de 100 V/s la onda de reducción del complejo ADAS-AI está mejor resuelta, evitándose el solapamiento de picos próximos. El polarograma obtenido para 200 V/s muestra claramente la interferencia provocada por una onda de reducción próxima ( $\approx -1.43$  V), lo que dificulta la identificación del final del pico ADAS-AI.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ESCALERA- AV	
	MUESTRA	BLANCO
$N_p$	599	599
$N$	1	1
$S$ ( $\mu A$ )	50	50
$N_E$	2	2
$T_s$ (ms)	0.01-1.00	0.01-1.00
$E_o$ (V)	-0.950	-0.950
$E_1$ (V)	-1.000	-1.000
$E_1$ (V)	-1.600	-1.600
$T_o$ (s)	0	0
$T_o$ (s)	60	5
$T_1 = T_q$ (s)	5	1
$\Delta E$ (V)	0.002	0.002
$E_p$ (V)	0.002	0.002
$V$ (V/s)	1.0-100.0	1.0-100.0

**Tabla 17.-** Parámetros electroquímicos para el estudio de la influencia de la velocidad de barrido en las determinaciones en presencia de oxígeno (VRCOE-AV).

La representación de la anchura del pico frente a la velocidad de barrido indica que por encima de una velocidad de aproximadamente 75 V/s, los picos comienzan a ser demasiado anchos, lo que limita la identificación correcta de las ondas (Figura 55). La mayor sensibilidad en relación con el ancho de pico se logra a velocidades entre 25 y 75 V/s (Figura 56). Las consideraciones para elegir una velocidad adecuada de medida dentro de este rango pueden venir dadas por los límites de detección requeridos para el análisis de muestras de distinta procedencia o composición. Así, pueden ser necesarias velocidades mayores para la medida del aluminio en las aguas oceánicas empobrecidas en el metal.

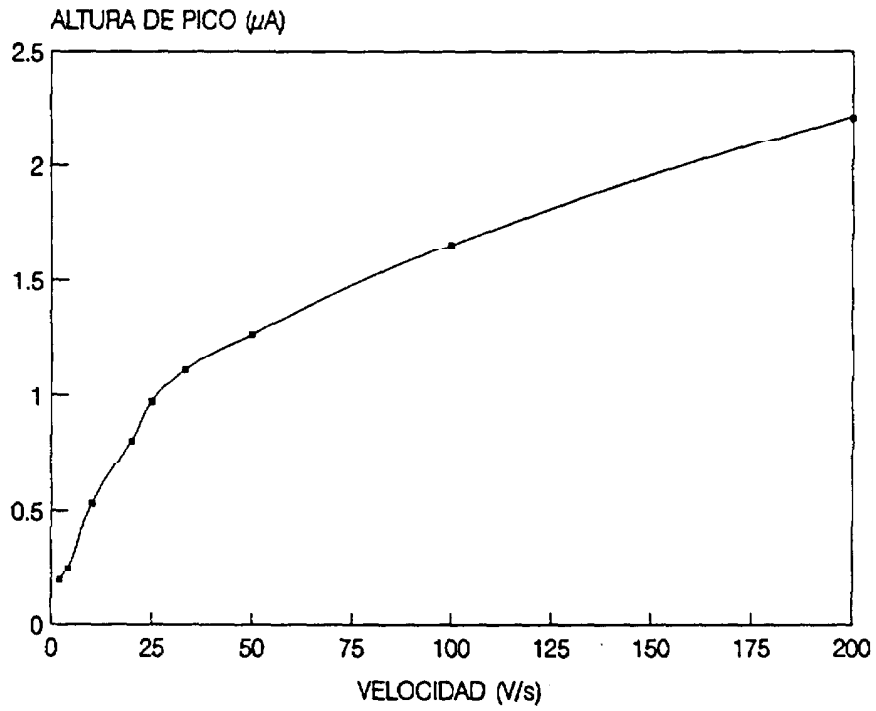


Figura 53.- Efecto de la velocidad de barrido sobre la altura de pico en la determinación del Al en presencia de oxígeno.

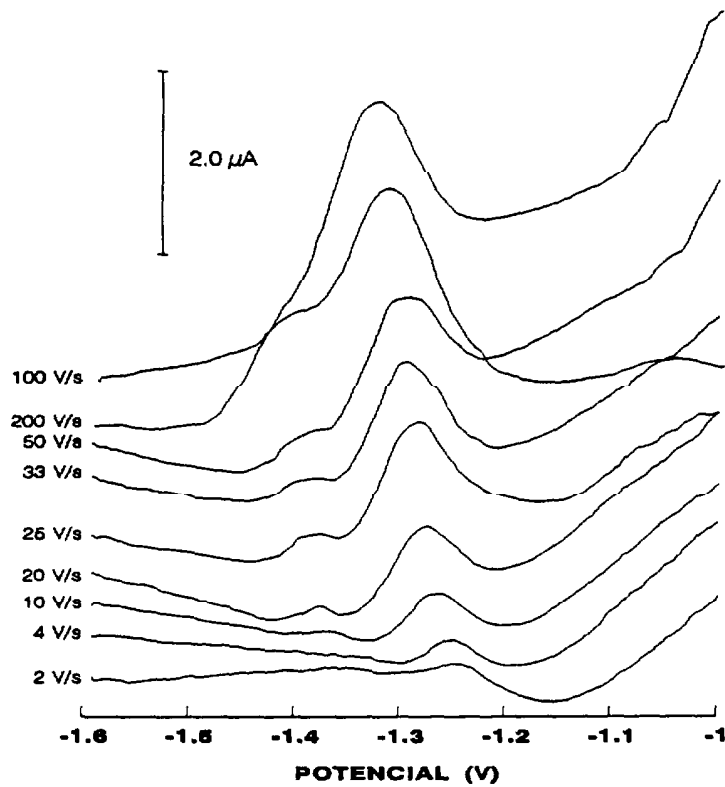


Figura 54.- Polarogramas a varias velocidades de barrido en presencia de oxígeno.

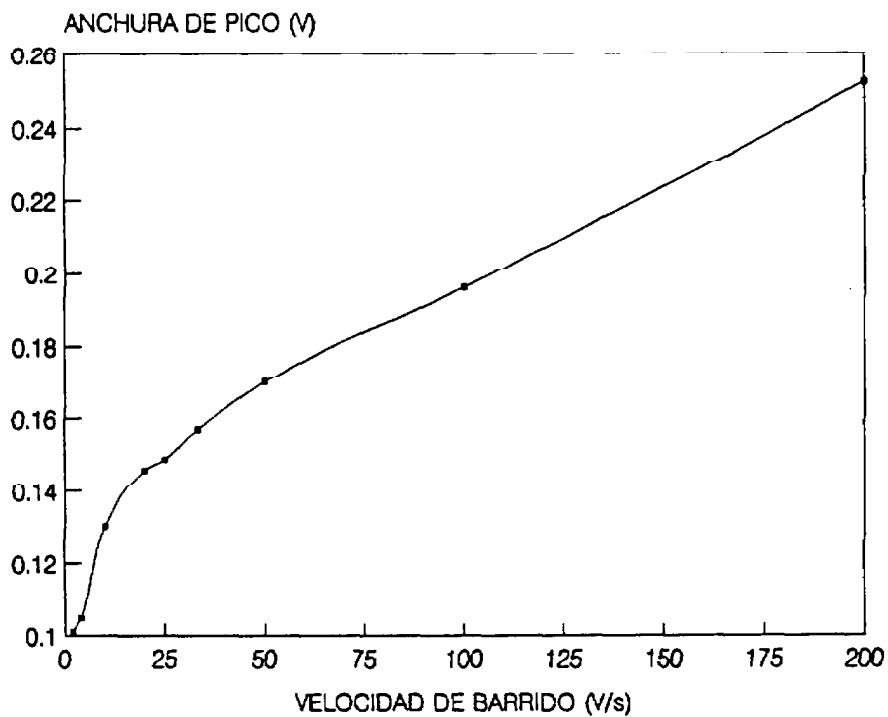


Figura 55.- Efecto de la velocidad de barrido sobre la anchura de pico en presencia de oxígeno.

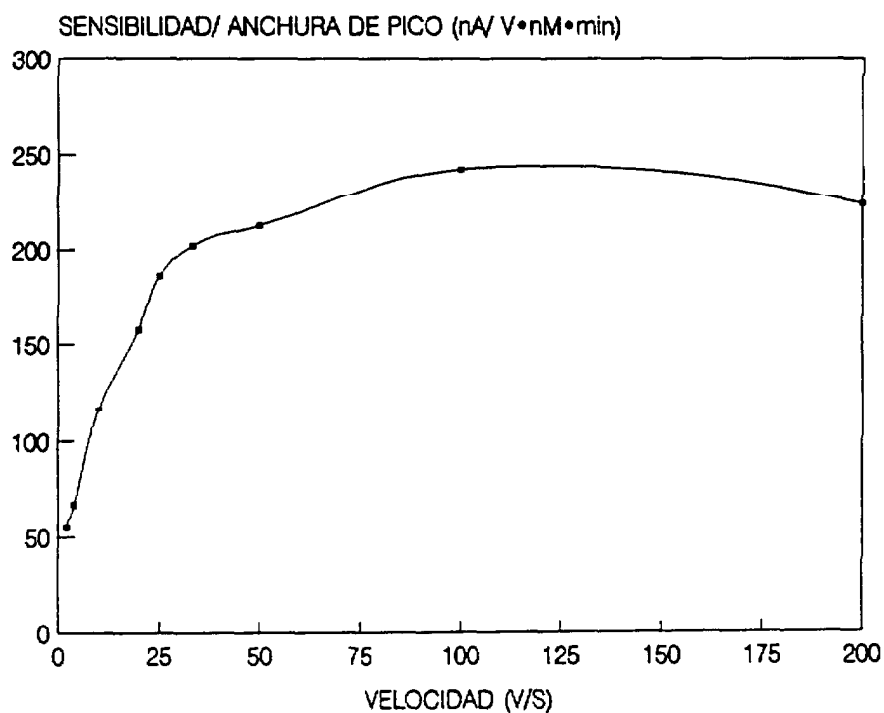


Figura 56.- Efecto de la velocidad de barrido sobre la relación sensibilidad/anchura de pico en presencia de oxígeno.

El método de determinación de especies metálicas en presencia de oxígeno está restringido al empleo de altas velocidades. Esto radica en el hecho de que, sólo con este tipo de barrido se consigue un incremento muy grande de la corriente de reducción de la especie de interés frente al que producen las ondas de reducción del oxígeno. Por tanto, únicamente en estas condiciones la sustracción del blanco es factible como modo de eliminación de tal interferencia.

### Estudio del tiempo de adsorción y quiescencia para el blanco.

Como comentario preliminar, se debe indicar que el tiempo de adsorción debe ser reducido al mínimo para evitar una sustracción mayor de la deseada sobre la altura del pico de reducción del complejo de Al. Esto se debe a que, se han preparado los blancos incluyendo la concentración de ligando ADAS habitual en la determinación.

Las experiencias que se han realizado para la optimización de  $T_a$  muestran que el aumento de éste no mejora la reproducibilidad del blanco y la sensibilidad de la medida tras su sustracción. Es incluso posible disminuir  $T_a$  a 0 s y prescindir de la agitación sin que varíe apreciablemente el valor de medidas reiteradas de la muestra. Sin embargo, para evitar posibles errores en la corriente al someter al potencióstato a cambios bruscos del potencial, desde -0.95 V ( $E_d$ ) a -1.0 V ( $E_0$ ), se ha preferido mantener un tiempo de deposición mínimo (2-5 s) para el blanco.

La elección correcta del tiempo de quiescencia es algo más crítica que en el caso anterior. Se ha estudiado el efecto de  $T_q$  sobre la sensibilidad de las medidas de Al en muestras de agua de mar, en el intervalo de 0 a 5 s. Se pudo comprobar que un  $T_q$  de 1 a 2 s para el blanco produce la mayor altura de pico y la mejor línea de base tras la sustracción de éste a la medida de la muestra (Figuras 57 y 58). En la tabla 18 se han resumido el resto de los parámetros electroquímicos utilizados en la experiencia.

Se debe indicar que el cambio de inclinación de la línea de base para algunos  $T_q$  ensayados no implica imposibilidad para llevar a cabo una buena determinación. Aunque, desde un punto de vista formal, resulta deseable obtener líneas de base rectas a un mismo nivel, se trata más de una consideración estética

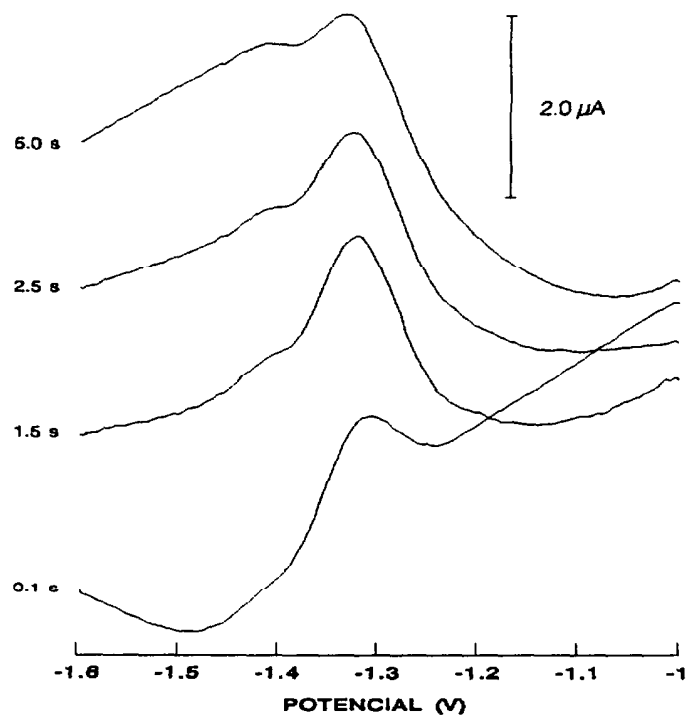


Figura 57.- Efecto del tiempo de quiescencia del blanco la línea base en presencia de oxígeno.

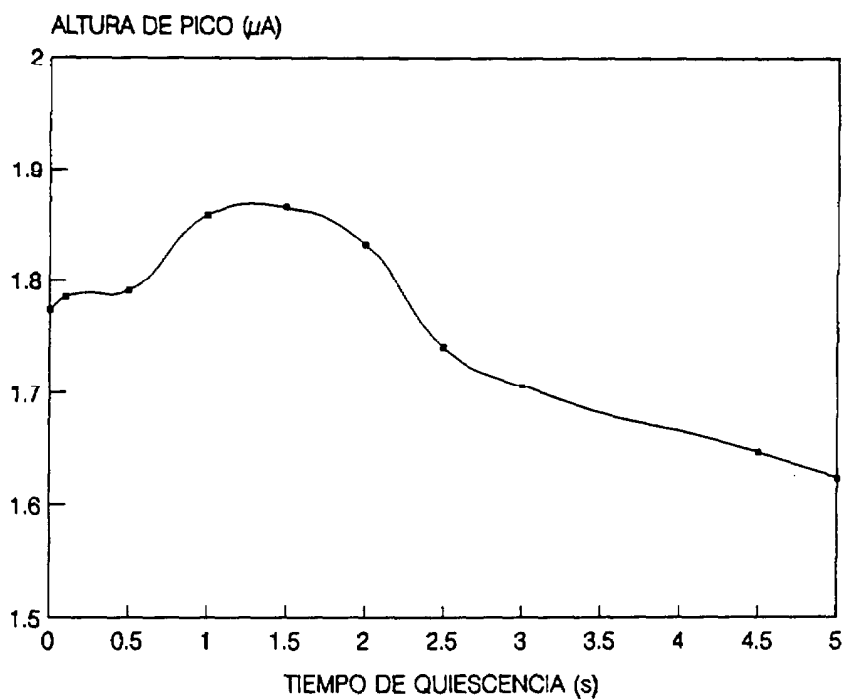


Figura 58.- Efecto del tiempo de quiescencia del blanco sobre la altura de pico en presencia de oxígeno.

para la presentación de un pico que de una limitación real para la determinación de una especie. En cualquier caso, durante el análisis de las muestras puede manipularse  $T_q$  hasta encontrar aquél que produce la mejor línea de base, sin que ello requiera gran esfuerzo o detrimento en la rapidez de la medida. Además, la optimización del blanco puede ser necesaria si hay un cambio brusco en la composición de la solución, por ejemplo un aumento de las concentraciones de los compuestos orgánicos.

PARAMETROS ELECTROQUIMICOS	ESCALERA- AV	
	MUESTRA	BLANCO
$N_p$	599	599
$N$	1	1
$S$ ( $\mu A$ )	50	50
$N_E$	2	2
$T_s$ (ms)	0.020	0.020
$E_o$ (V)	-0.950	-0.950
$E_i$ (V)	-1.000	-1.000
$E_f$ (V)	-1.600	-1.600
$T_p$ (s)	0	0
$T_o$ (s)	60	5
$T_i = T_q$ (s)	5	0-5
$\Delta E$ (V)	0.002	0.002
$E_o$ (V)	0.002	0.002
$V$ (V/s)	50.00	50.00

**Tabla 18.-** Parámetros electroquímicos para el estudio de la influencia del tiempo de quiescencia del blanco en presencia de oxígeno (VRCOE-AV).

La velocidad del barrido, también, determina las características óptimas que debe tener el blanco. El valor de  $T_q$  es más crítico conforme disminuye la velocidad, siendo necesario incrementarlo hasta 5 s para los barridos más lentos ( $\leq 10$  V/s).

Se ha observado, también, que los blancos realizados con agitación durante el barrido son menos reproducibles que aquellos que resultan de haber mantenido quiescente la solución.

#### Estudio de la influencia de la concentración del ligando.

La disminución de la concentración de complejante en la solución puede, también, favorecer la sensibilidad de la determinación de Al en presencia de oxígeno. Se ha estudiado cuál es la concentración óptima de ADAS para este método en el rango de  $\approx 2 \cdot 10^{-7}$  -  $1 \cdot 10^{-5}$  M. Las determinaciones se realizaron en muestras de agua de mar.

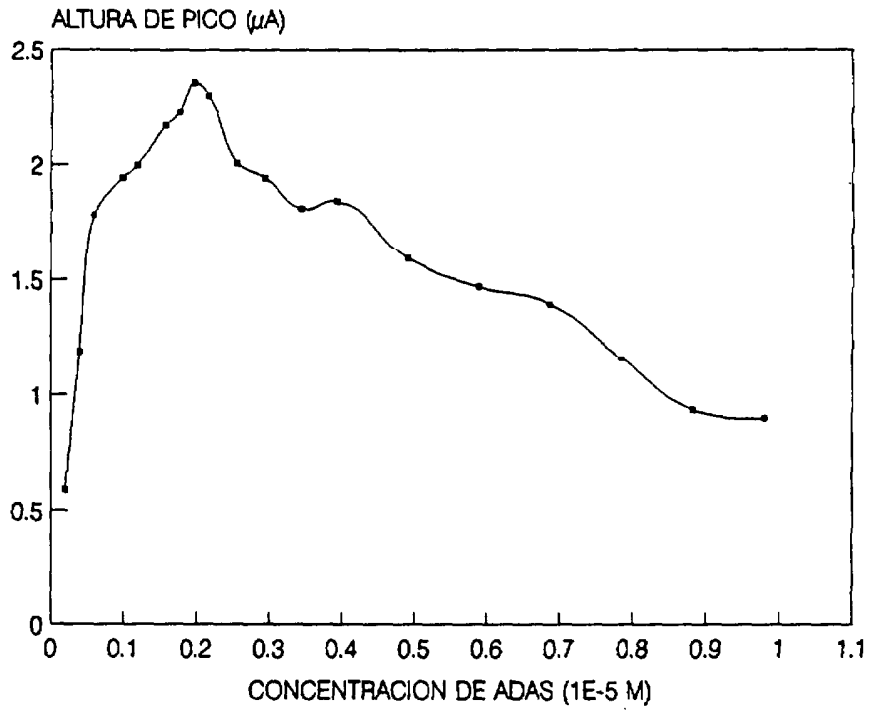


Figura 59.- Efecto de la concentración del ligando ADAS sobre la altura de pico en presencia de oxígeno.

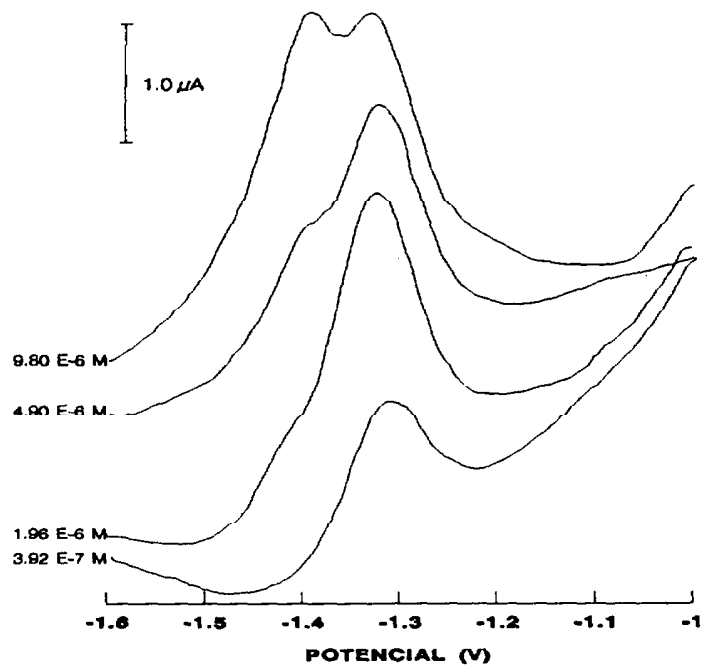


Figura 60.- Polarogramas a distintas concentraciones de ligando.

En la figura 59 se muestran los valores obtenidos para la altura de pico, promedios de sustraer dos curvas de blanco a las dos correspondientes de la muestra para cada concentración de ligando empleada. Como se observa, la mayor sensibilidad resultó para una concentración  $\approx 2 \cdot 10^{-8}$  M en ADAS. Este valor coincide con el obtenido en los trabajos previos expuestos aquí para la determinación del Al en soluciones sin oxígeno por VRCPD y VRC-AV.

PARAMETROS ELECTROQUÍMICOS	ESCALERA- AV	
	MUESTRA	BLANCO
$N_p$	599	599
$N$	1	1
$S$ ( $\mu A$ )	50	50
$N_E$	2	2
$T_s$ (ms)	0.020	0.020
$E_o$ (V)	-0.950	-0.950
$E_1$ (V)	-1.000	-1.000
$E_r$ (V)	-1.600	-1.600
$T_p$ (s)	0	0
$T_o$ (s)	40	2
$T_1 = T_q$ (s)	5	1
$\Delta E$ (V)	0.002	0.002
$E_p$ (V)	0.002	0.002
$V$ (V/s)	50.00	50.00

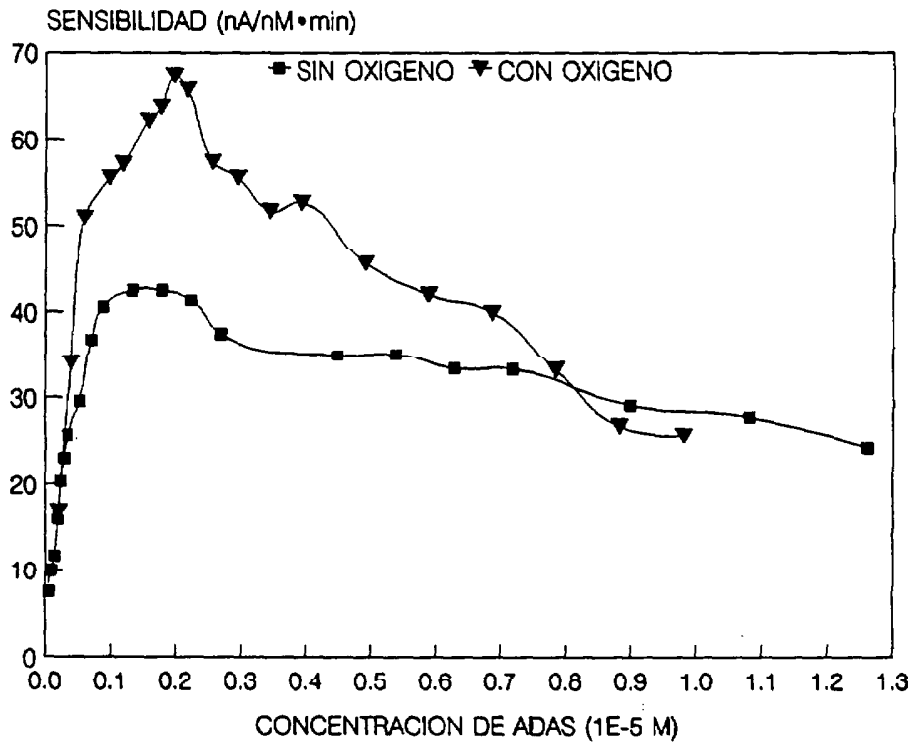
**Tabla 19.-** Parámetros electroquímicos para el estudio de la influencia de la concentración del ligando ADAS en presencia de oxígeno (VRCOE-AV).

La figura 60 muestra la evolución del pico para algunas concentraciones del ligando seleccionadas. Se puede comprobar que, el exceso de ADAS en solución favorece otras ondas de reducción, lo que se traduce en una disminución de la sensibilidad para la determinación del Al.

Aunque la concentración de ADAS que produce las alturas de pico más elevadas es similar al de métodos previos desarrollados, se ha de resaltar que el exceso de ligando tiene una mayor influencia en la definición de la onda del complejo que en casos anteriores. Para disoluciones en ausencia de oxígeno, una concentración  $10^{-5}$  M en ADAS puede emplearse sin que se observen efectos críticos, tales como los que se presentan en disoluciones en presencia de oxígeno.

La representación de la sensibilidad frente a la concentración del ligando para los métodos propuestos con y sin oxígeno en disolución aparece en la figura 61. La pérdida de sensibilidad para concentraciones de ligando superiores a  $10^{-6}$  M ocurre de forma drástica en las soluciones oxigenadas, lo cual se indica por una pendiente muy acusada de la curva tras el máximo. En las soluciones sin oxígeno, sin embargo, la transición hacia el mínimo es menos brusca.





**Figura 61.-** Efecto de la concentración del ligando sobre la sensibilidad en el método VRCOE-AV en presencia y ausencia de oxígeno (a 50 y 20 V/s, respectivamente).

### Calibración.

Tras realizar las curvas de calibración en muestras de agua de mar con y sin oxígeno en solución, bajo las mismas condiciones electroquímicas (Tabla 19), se han obtenido resultados similares en la medida de la concentración de Al. En los dos casos se utilizó la modalidad de sustracción de blancos a fin de homogeneizar los métodos. Los coeficientes de correlación obtenidos para las medidas en presencia o no de oxígeno fueron 0.9987 y 0.9992, respectivamente.

Estas experiencias afirman, sin duda, la utilidad de este nuevo método voltamétrico para la determinación de especies metálicas. Un campo extenso de trabajo en la mejora de las técnicas tradicionales queda abierto. Posiblemente, conduzca a la reducción y automatización de equipos más versátiles para el análisis *in situ*.

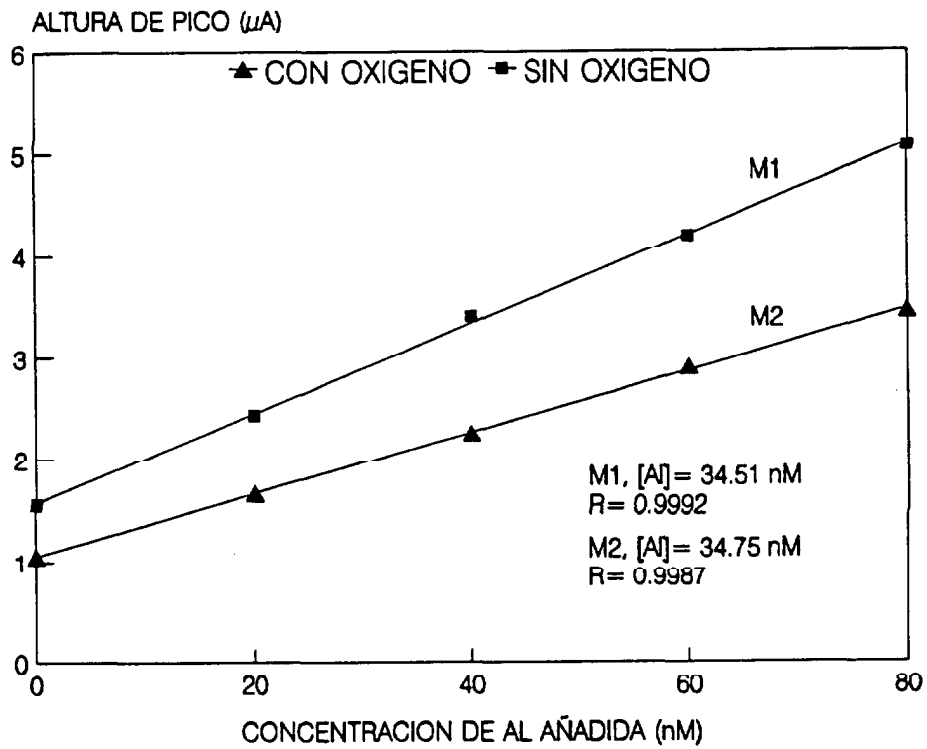


Figura 62.- Curvas de calibración para una muestra de agua de mar en presencia y ausencia de oxígeno (M2 y M1, respectivamente).

## **SEGUNDA PARTE**

### III.- UNA APROXIMACION AL CICLO BIOGEOQUIMICO DEL ALUMINIO.

Las distribuciones de aluminio en los océanos muestran que se trata de uno de los elementos más reactivos que se conoce. La interacción compleja de distintos factores determina las concentraciones del metal disuelto en la columna de agua. Como consecuencia de ello, es difícil establecer un modelo simple que describa su ciclo biogeoquímico en todos los sistemas marinos.

Sus concentraciones varían de un océano a otro. En las aguas profundas del Océano Pacífico, los niveles son 10 veces menores que en el Atlántico Norte y 100 veces menores que en el Mar Mediterráneo. Esto indica, una vez más, la complejidad de las distribuciones del Al y la necesidad de establecer con detalle el origen de los factores que las controlan.

El conocimiento aproximado del ciclo biogeoquímico del Al en el medio marino requiere el análisis de:

- Las principales fuentes de entrada del aluminio que son atmosféricas y fluviales.
- Los procesos fisicoquímicos que controlan las concentraciones disueltas del metal.
- Los procesos biológicos que provocan la eliminación del Al desde las aguas superficiales y su hundimiento en la columna de agua.
- Las alteraciones de las concentraciones de materia orgánica disuelta en las aguas superficiales que pueden alterar la especiación del aluminio.
- Los fenómenos característicos de la circulación de mesoescala que afectan a las aguas superficiales y que pueden modificar el tiempo de residencia del elemento.
- La reactividad del Al en las aguas intermedias y profundas que permitirán o no utilizar este elemento como trazador de los flujos a estas profundidades.

En el océano abierto, y en especial para la región Atlántica Norte, la fuente de Al más importante a las aguas superficiales es eólica. Las partículas minerales transportadas en los eventos de polvo, que se producen en las zonas áridas de los continentes, en contacto con el agua de mar o la lluvia solubilizan el Al asociado a sus matrices. La intensidad de las entradas de Al desde el aerosol está relacionada con la magnitud de los eventos y varía estacionalmente en función del

régimen de vientos predominante. Además, la diferente exposición de las regiones oceánicas al aerosol mineral provoca que haya concentraciones disueltas de Al distintas en las aguas superficiales.

En las regiones costeras, el Al puede entrar desde fuentes fluviales asociado a las partículas y a la materia orgánica transportadas por las escorrentías. Aunque, parece que no sea el origen dominante del Al en las aguas del Mar Mediterráneo sí lo es en las aguas de la costa europea que pueden enriquecer su concentración en el Agua Artica Intermedia (AIW) que se forma al norte de Islandia.

La solubilidad del Al particulado en el agua de mar no es tan grande como la de otros elementos metálicos, p.e. Mn, Ni, Co, Cr, V, Cu, Zn y Pb (Chester et al., 1991). Sin embargo, sus altas concentraciones en el aerosol mineral atmosférico permiten enriquecimientos importantes en las áreas oceánicas afectadas por entradas eólicas. La disolución se produce rápidamente para las partículas ya meteorizadas, aunque el Al fuertemente enlazado a las matrices minerales tiene una cinética más lenta. El valor medio de solubilidad del Al<sub>p</sub> es ≈5%, pero puede variar con el pH (como se discutirá posteriormente, apartado III.2).

Un control biológico de las concentraciones de Al se puede establecer a partir del estudio de su distribución en la capa de mezcla. Las células vivas de fitoplancton y sus productos detríticos eliminan el metal de la disolución, siendo transportado asociado al material particulado hacia abajo en la columna de agua. Así, los niveles de Al en las aguas superficiales sufren variaciones estacionales relacionadas con la estratificación y la productividad de las aguas.

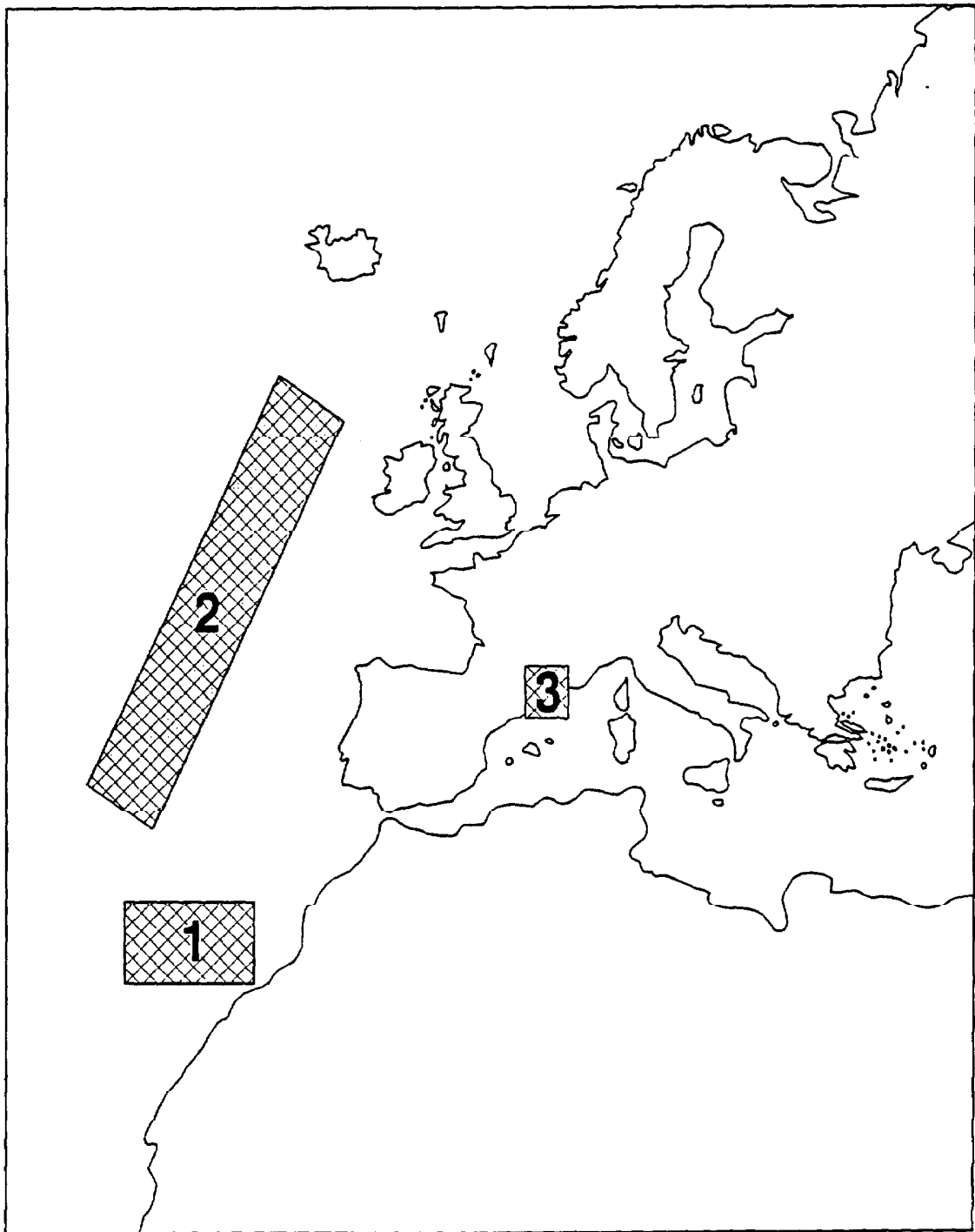
La distribución del Al en los océanos abiertos no presenta correlación con los nutrientes, a excepción de lo observado en el Mar Mediterráneo. Esto indica que, en general, el elemento no es remineralizado en las aguas profundas y se incorpora a los minerales autogénicos del fondo. Se necesita, todavía, encontrar una explicación a las anomalías de los perfiles del Al en las aguas del Mar Mediterráneo. Probablemente, entre éstas pueden estar las distintas características hidrológicas y fisicoquímicas de la Cuenca Mediterránea, con menor profundidad y temperaturas mayores en las aguas profundas y de fondo que la Cuenca Atlántica.

La naturaleza y concentraciones de la materia orgánica disuelta pueden variar, en especial en regiones donde existen entradas fluviales. La afinidad del

aluminio por estos materiales (p.e. ácidos carboxílicos) produce una modificación de la especiación en la forma soluble del elemento en la proximidad de la fuente de entrada.

Aunque se sabe que el Al es un elemento muy reactivo en el agua de mar, los factores que controlan las concentraciones disueltas del metal no están del todo establecidos. Si bien se ha observado un comportamiento aproximadamente conservativo en las masas de agua que circulan con tránsito rápido, parece que este elemento puede disminuir su traza simultáneamente a la pérdida de las propiedades físicas del agua caracterizada (p.e. en el Agua Mediterránea, MW, que circula en el Océano Atlántico). Establecer un estado estacionario general para las concentraciones del Al en las aguas intermedias y profundas puede resultar arriesgado considerando que este elemento sufre procesos de adsorción y hundimiento sobre el material particulado en la columna de agua. Por tanto, la eliminación del metal, al menos, en profundidades intermedias debe ser considerada, en particular cuando se estudia el flujo del MW.

A continuación se exponen los resultados de campo correspondientes a tres regiones marinas con características diferentes que permitirán aproximarnos a un mejor entendimiento del ciclo biogeoquímico del aluminio. El primer caso de estudio ha sido el de aguas oceánicas y costeras en una región fuertemente influenciada por entradas atmosféricas y con una circulación afectada por la presencia de masas de islas (archipiélago Canario). Estos procesos a mesoescala se caracterizan por la aparición de flujos diferenciales, remolinos y áreas de variada turbulencia. El segundo caso de estudio ha sido la cuenca este del Océano Atlántico Norte. Para ello, se realizó una campaña oceanográfica durante la misma época del año que en la zona anterior (marzo), a lo largo del meridiano 20°O y entre los paralelos 55°-30° N (norte de Irlanda y las Islas Canarias). Las estaciones más meridionales representan una zona de transición con el primer caso. Esta zona presenta otros aspectos de interés, como la traza del Agua Mediterránea o la zona de transición norte con las aguas influenciadas por los márgenes continentales europeos. Por último, se estudió el comportamiento del Al en una zona estuarina, el Golfo de León, afectada por entradas procedentes del río Ródano, además de entradas atmosféricas. Se eligió esta zona por la presencia de distribuciones anómalas con respecto a las dos áreas anteriores.



**Figura 63.-** Areas de estudio. Aguas del archipiélago Canario (1), Cuenca Este del Océano Atlántico Norte (2), Golfo de León (3).

### III.1.- MUESTREO Y ERRORES EN LA DETERMINACION

#### - AGUAS COSTERAS DEL ARCHIPIELAGO CANARIO.

Las muestras fueron tomadas durante las campañas realizadas en los meses de Junio de 1990 y Marzo de 1991 a bordo del buque oceanográfico García del Cid del CSIC. Se emplearon botellas Niskin de 6 l y se realizaron perfiles discretos en la zona fótica (150 m) y algunos perfiles profundos. La utilización de botellas Niskin modificadas con goma para su cierre ya ha sido citada por otros autores y no ha mostrado riesgos apreciables de contaminación para el aluminio (Measures et al., 1986; Measures y Edmond, 1989; 1990).

Las mallas de muestreo que se observan en las figuras 64 y 65 fueron diseñadas para permitir una descripción de los fenómenos costeros que tienen lugar en torno a la isla de Gran Canaria. En cada estación se registraron los datos de salinidad, temperatura y densidad utilizando un sensor CTD Seabird Mod. SE-19.

Las muestras fueron almacenadas en botellas de 0.5 l de polietileno y congeladas inmediatamente después de su recogida hasta la llegada al laboratorio. Todos los recipientes empleados eran de polietileno y fueron sometidos a limpieza previa: un primer lavado con jabón Decón al 2% durante 24 h, seguido de un lavado con agua desionizada, depósito durante 24 h en un baño de ácido ClH 0.1 M y un lavado final con agua bidestilada Milli-Q (Mart, 1979). Para las botellas Niskin se siguió un procedimiento similar.

El análisis del Al disuelto y total de las muestras se llevó a cabo en dos instrumentos, un polarógrafo comercial modelo 384B de Pricenton Research Applied y un potencióstato de fabricación propia (ver II.2), conectados a una célula 303A PAR. El método ya ha sido descrito previamente. Para la determinación del Al total, las muestras fueron irradiadas con luz UV en una lámpara de mercurio de 125 W durante 6 horas o de 1 KW durante 3 horas. Previamente, fueron acidificadas con HCl (o HNO<sub>3</sub>) calidad Aristar (1 ml ácido: 1 l agua de mar) a pH $\approx$  1.



# MAPA DE ESTACIONES

## EMIAC 9006

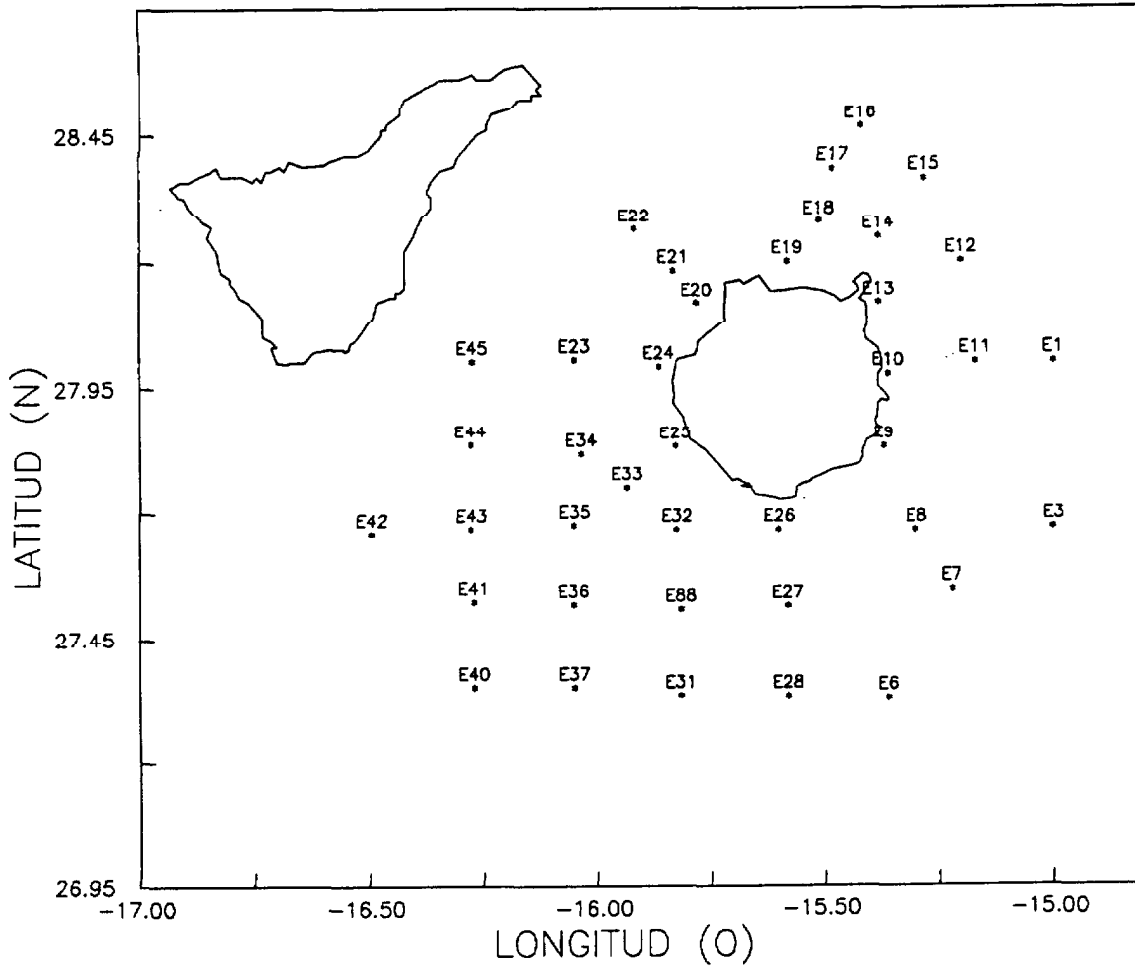


Figura 64.- Mapa de estaciones de la campaña EMIAC 9006 en el archipiélago Canario.

# MAPA DE ESTACIONES

## EMIAc 9103

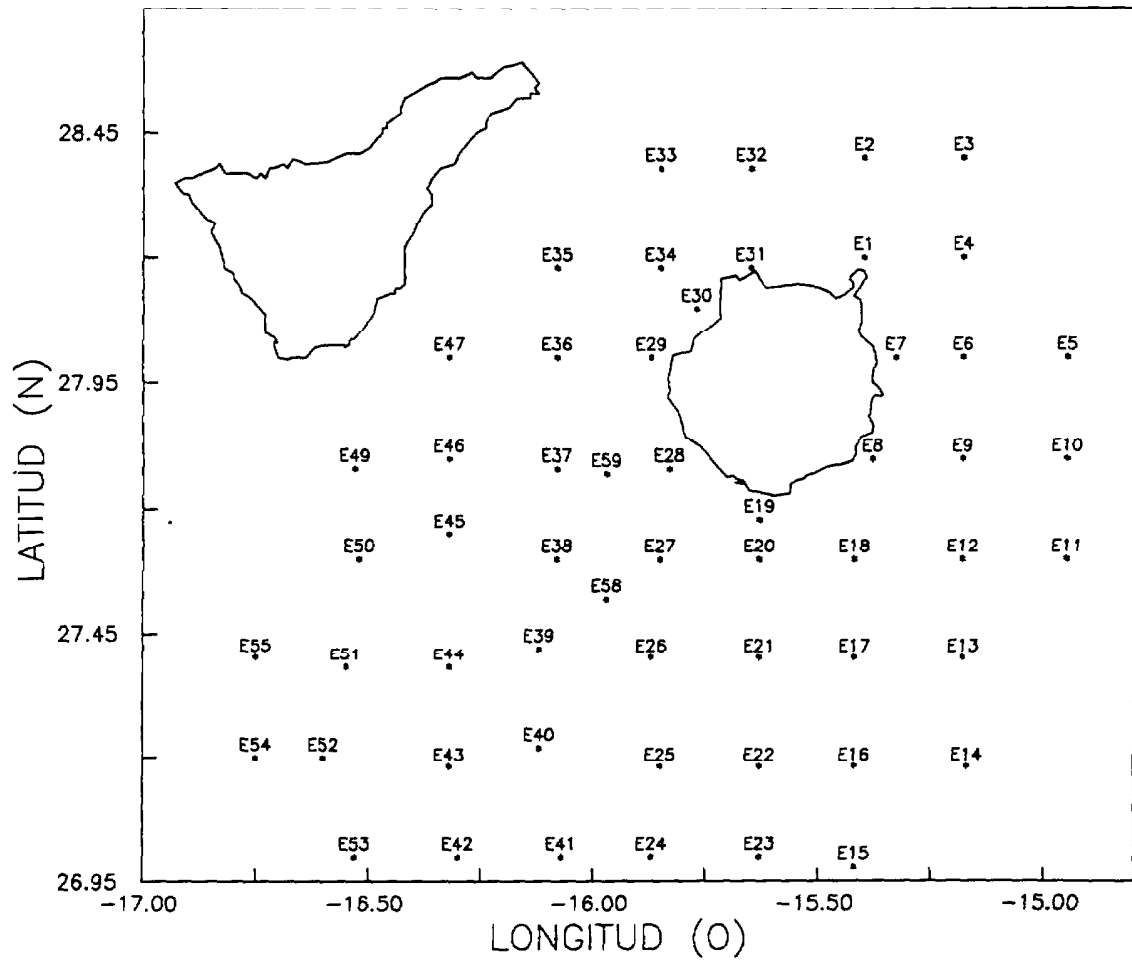


Figura 65.- Mapa de estaciones de la campaña EMIAc 9103 en el archipiélago Canario.

## - ATLANTICO NORESTE.

Las muestras fueron recogidas a lo largo de un transepto norte-sur (53°N-35°N), aproximadamente, sobre el meridiano de 20°O, y se continuó a 30°N, 25°O, en la Cuenca Este del Océano Atlántico Norte (Figura 66). La campaña se llevó a cabo en el buque oceanográfico Challenger del Natural Environment Research Council, NERC, (Reino Unido), durante el mes de Marzo de 1991.

Para la toma de muestras, se utilizaron 12 botellas Go-Flo (General Oceanic) de 12 l. de capacidad, acopladas a una roseta de acero inoxidable. La misma estaba provista de sensores de presión, conductividad, temperatura, oxígeno, transparencia y fluorescencia. El muestreo se realizó a profundidades distintas que variaron en cada estación. Estas profundidades eran elegidas previamente, en función de los perfiles continuos de salinidad y temperatura suministrados por el sensor CTD durante el descenso de la roseta.

Inmediatamente, las muestras eran filtradas en una habitación limpia, diseñada especialmente (NERC) para la manipulación y análisis de metales traza, dentro de un contenedor situado en la cubierta. Se emplearon filtros de diámetro de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  previamente lavados con HCl 0.1 M. Las botellas Go-Flo se colocaban en un soporte exterior sobre la pared del contenedor y, por medio de tubos de polietileno, el agua pasaba directamente al tren de filtración. En ningún momento, se produjo el contacto entre la muestra y el aire.

Las muestras, una vez filtradas, eran almacenadas en botellas de polietileno de 0.5 y 1 l. Estos recipientes habían sido sometidos a los procedimientos de limpieza necesarios para el análisis de metales traza que ya han sido descritos antes. Las botellas que contenían las muestras se colocaban en una cámara de flujo laminar, situada en el laboratorio húmedo. Dentro de la misma, se realizaban las manipulaciones de pipeteado de las alícuotas, adición a las cubetas y de los reactivos, para ser definitivamente medidas.

El agua bidestilada, necesaria para todas las operaciones de laboratorio, era suministrada por un sistema MilliRo-MilliQ (Millipore), emplazado en la habitación limpia.

Para el análisis del Al disuelto en las muestras, se empleó un sistema polarográfico de diseño propio, formado por un potencióstato (ver II.2) y una célula 303A PAR, controlado por un ordenador portátil. El método de análisis empleado fue el descrito en la parte experimental. La determinación del Al a bordo resultó satisfactoria. No se observaron interferencias debidas al ruido de otros equipos eléctricos del barco ni problemas importantes con la estabilidad de la red.

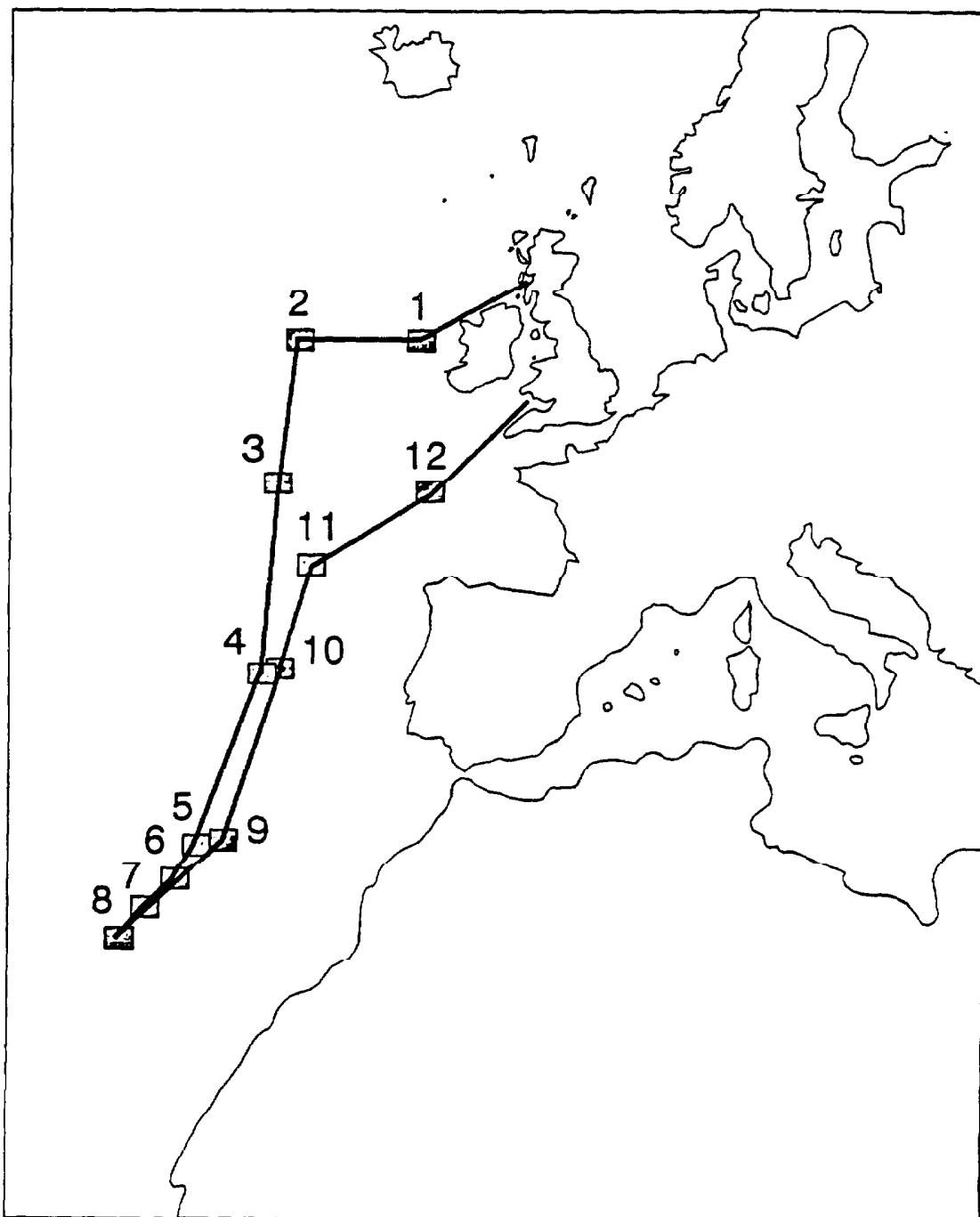


Figura 66.- Mapa de estaciones de la campaña RV76 en el Océano Atlántico Noreste.

## - GOLFO DE LEON, MAR MEDITERRANEO.

La campaña fue realizada a bordo del buque oceanográfico García del Cid (CSIC) en el Mar Mediterráneo, durante el mes de septiembre de 1990. El estudio de esta zona de influencia del río Ródano está enmarcado dentro del desarrollo del programa EROS-2000. Las muestras fueron tomadas en veintidós estaciones en el Golfo de León y otras cinco dentro de la pluma del río Ródano (Figura 67). Para realizar el muestreo se empleó una roseta donde fueron montadas once botellas Niskin (General Oceanic) de 3 y 6 l. de capacidad.

El agua de mar, destinada a la determinación de Al disuelto y total, fue almacenada en botellas de polietileno convencionales, que habían sido sometidas previamente a limpieza con ácido HCl, mediante el procedimiento habitual. Inmediatamente, las muestras fueron congeladas, a bordo del buque, para minimizar los problemas potenciales debido a la contaminación y adsorción sobre las paredes de los recipientes.

Dado el riesgo potencial de contaminación de las muestras, se prescindió de realizar la filtración. Los resultados obtenidos por la medida electroquímica de las muestras no filtradas corresponden, por tanto, a la fracción de Al lábil frente al complejante ADAS utilizado en la técnica voltamétrica.

Las alícuotas destinadas a la determinación del Al total fueron acidificadas con HCl (1 ml. ácido: 1 l. agua de mar) calidad Aristar e irradiadas durante seis horas en una lámpara UV, a fin de oxidar toda la materia orgánica presente.

Las medidas del Al fueron llevadas a cabo en el laboratorio, no habiendo permanecido las muestras más de 15 días almacenadas. Se empleó un sistema polarográfico controlado por ordenador de diseño propio (ver II.2) y el método voltamétrico de redisolución catódica descrito previamente.

# MAPA DE ESTACIONES

## RHODIBER 90

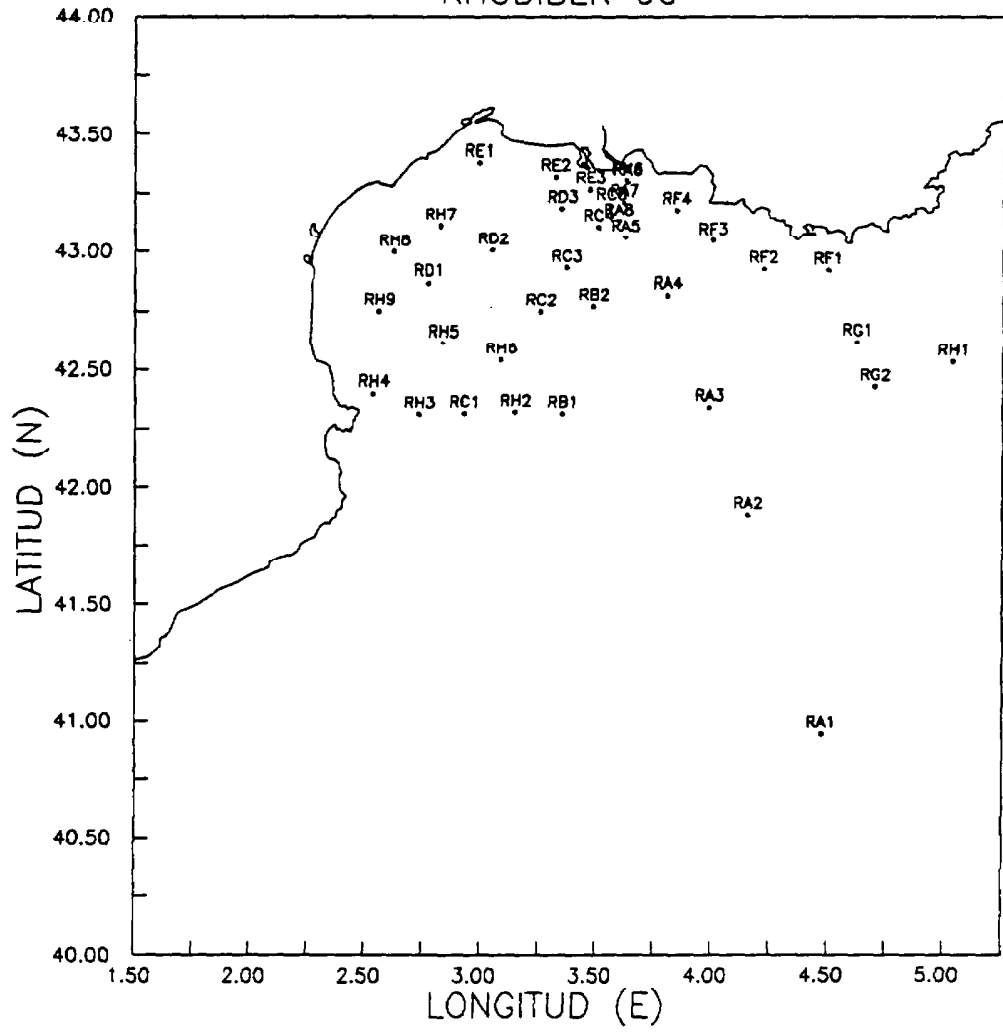


Figura 67.- Mapa de estaciones de la campaña RHODIBER 90 en el Golfo de León.

## - RIESGOS DE CONTAMINACION.

La interpretación de los datos analíticos precisa de una serie de criterios de calidad que permitan fijar los límites de la misma. La determinación de las posibles fuentes de contaminación, la reproducibilidad o límites de detección, entre otros, establecen la bondad del dato analítico para su utilización posterior.

La determinación de aluminio utilizando el procedimiento descrito antes presenta una serie de etapas donde puede contaminarse la muestra. Estas son las siguientes:

- (a) muestreo
  - (b) congelación y almacenaje
  - (c) filtración
  - (d) análisis.
- (a) La contaminación durante el muestreo no parece muy sensible a la utilización de botellas oceanográficas tipo Niskin para el aluminio. Se han realizado determinaciones comparativas con botellas equipadas con resortes de acero cubiertos de teflón y juntas de Viton y otras con goma estándar sin encontrar diferencias significativas en el aluminio lábil. Tampoco se ha encontrado contaminación significativa procedente del cable oceanográfico o del cuerpo de la roseta cuando estaban *construidos en acero*. En los muestreos realizados con botellas Go-Flo (campana RV-76) tampoco se han encontrado fuentes de contaminación o procesos de adsorción en el interior de la misma.

Las manipulaciones para obtener la muestra a bordo del buque oceanográfico son sensibles. Se ha encontrado que, cuando las mismas se realizan en un medio ambiente con elevado material particulado en suspensión o de forma descuidada la contaminación puede alcanzar valores superiores al 50% de la muestra. Las condiciones óptimas para esta operación a partir de las experiencias llevadas a cabo fueron:

- utilización de guantes plásticos para recoger la muestra desde la botella oceanográfica.
- utilización de mangueras para evitar la exposición directa del flujo al medio ambiente del barco.
- almacenamiento y congelación rápida en botella de polietileno.



Tal y como se ha señalado en la introducción no se han acidificado las muestras para su conservación debido a la liberación del aluminio desde el polietileno en medio ácido.

De forma general se ha de señalar que, la contaminación procedente del dispositivo de muestreo es menos sensible que para otros metales traza tales como el hierro, cinc, cobre, etc.

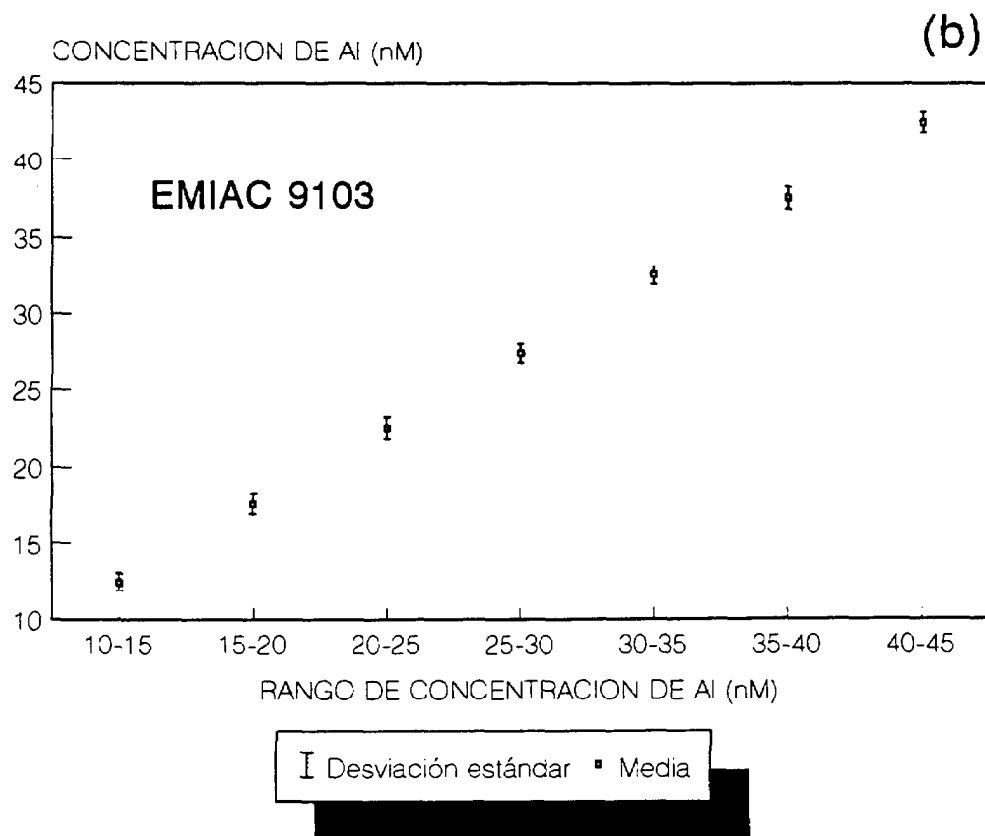
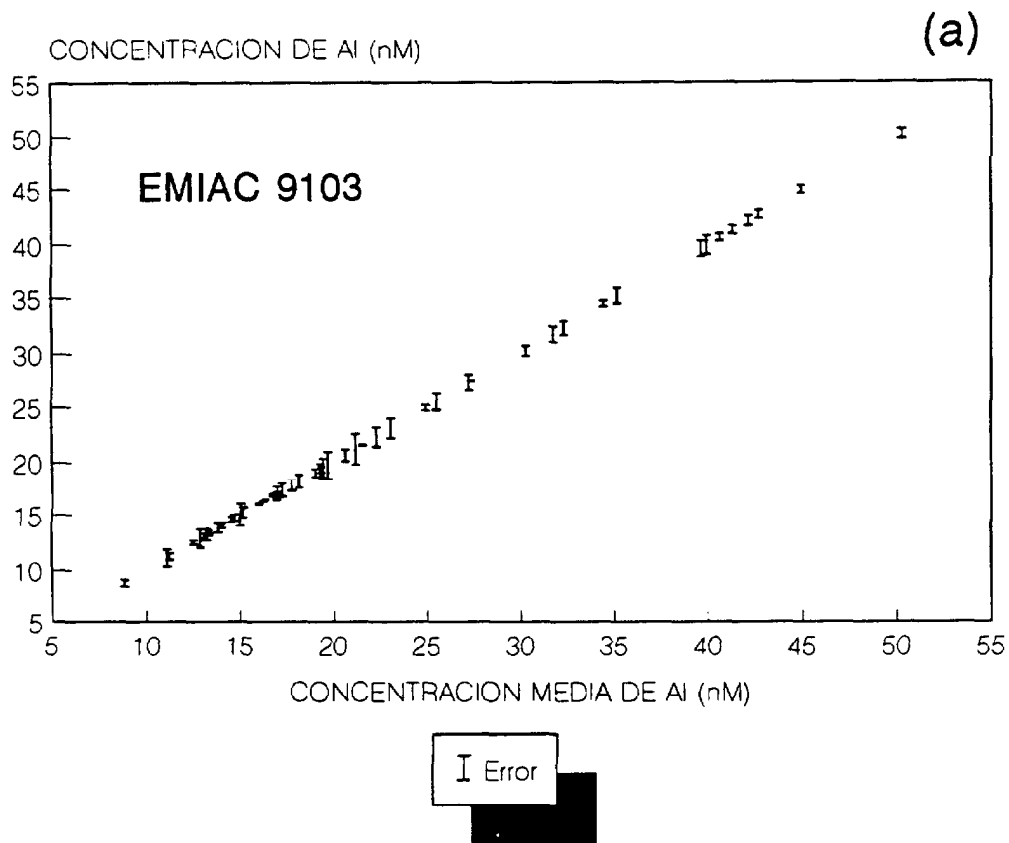
- (b) La congelación afecta a la concentración de aluminio lábil, aunque de forma poco significativa. En estudios realizados con distintas series de muestras analizadas antes y después del proceso de congelación se observa de forma sistemática un aumento medio de la concentración después de la congelación de 1 nM. Ninguna de las muestras de estas series presentó valores más bajos después de la congelación. Los incrementos varían de forma relativamente homogénea, aunque parecen detectarse los incrementos más significativos en las muestras con valores más bajos de aluminio. En operaciones sucesivas de congelación-descongelación se produjeron incrementos poco significativos y erráticos, posiblemente debido a la manipulación de la muestra.
- (c) Se llevaron a cabo determinaciones del Al disuelto en muestras filtradas y no filtradas para determinar el efecto que tenía la filtración por 0.45  $\mu\text{m}$ , no observándose grandes desviaciones. La contaminación se reducía de forma muy aleatoria mediante el lavado previo de los filtros en un medio ácido. Trabajos anteriores (Hydes, 1983) indican que la fracción disuelta del aluminio no presenta grandes cambios antes y después del filtraje, considerándose que las medidas realizadas en muestras no filtradas representan aproximadamente la fracción disuelta inorgánica o débilmente complejada. Por tanto, se suprimió el paso de filtración evitándose, además, el alto riesgo de contaminación que supone el proceso.
- (d) La manipulación necesaria para realizar el análisis es crítica en un medio ambiente con material particulado en suspensión. La contaminación mínima se encontró cuando se realizaba la apertura de la botella en una cámara de flujo o cámara limpia, utilizando guantes plásticos. A bordo de buques oceanográficos (Challenger) se dispuso de una cámara limpia construida en madera y cubierta con material plástico. Asimismo, el electrodo se cubrió con

una lámina de plástico para evitar la entrada de polvo desde el exterior. En ausencia de estas medidas la contaminación del laboratorio puede ser importante.

#### **- REPRODUCIBILIDAD Y LIMITE DE DETECCION.**

Además de las posibles fuentes de contaminación señaladas antes, se estudió la reproducibilidad del método electroquímico para la determinación del aluminio. A partir del análisis de replicados en las mismas condiciones se obtuvo una desviación estándar media de 1.17 nM para 53 muestras estudiadas (aluminio lábil y total). En la figura 68 se representa el intervalo de variación para diferentes muestras replicadas. Para el rango mayoritario de concentraciones estudiado representa un error medio en la determinación analítica entre el 5-10%.

A partir de series de muestras preparadas con agua destilada se halló un límite de detección de 1.75 nM, con una variación de 3.6% sobre una concentración media de 49 nM de aluminio. El mismo se ha calculado a partir de la desviación estándar de 10 blancos analizados consecutivamente.



**Figura 68.-** (a) Reproducibilidad de duplicados de muestras de aluminio lábil en agua de mar  
 (b) Estudio de la desviación estándar a distintos rangos de concentración.

### III.2.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE CAMPO Y DISCUSION.

#### - LA DISTRIBUCION DEL ALUMINIO ALREDEDOR DE LA ISLA DE GRAN CANARIA.

##### Consideraciones generales.

Las aguas que rodean las Islas Canarias han sido consideradas, por algunos autores, como oligotróficas (De León y Braun, 1973; Braun et al., 1986; Real et al., 1981). Sin embargo, recientemente se ha observado que el efecto persistente de los vientos Alisios en el borde suroeste de Gran Canaria puede favorecer la mezcla y permitir que los nutrientes remineralizados alcancen las aguas superficiales, manteniendo una producción primaria y secundaria tan alta como la que se encuentra en el corto período de producción de las aguas oceánicas (Arístegui et al., 1989). Los máximos de fitoplancton se producen a finales del invierno y principios de la primavera. Las aguas costeras son más productivas y concentran mayor abundancia de zooplancton. Esto ha sido descrito como consecuencia de un efecto de masa de isla que se caracteriza por la presencia de núcleos de biomasa en las áreas de cizallamiento del viento, al sureste y suroeste de la isla (Hernández-León, 1986; 1987; 1988 a; 1988 b).

La dinámica oceanográfica en los canales que resultan entre las islas que constituyen el archipiélago Canario es sumamente compleja. Alrededor de la isla de Gran Canaria se han podido identificar una serie de fenómenos de circulación costera caracterizados por la aparición de remolinos que pueden girar en sentido ciclónico o anticiclónico (Arístegui et al., 1992). Parece que estos remolinos pueden localizarse situados al suroeste y sureste de la isla de Gran Canaria. Estos fenómenos podrían ser una característica común de la circulación de mesoescala del área y evolucionan espacialmente al desprenderse de su área de formación próxima a la costa (Arístegui, comunicación personal). Cuando los remolinos tienen un giro ciclónico dan lugar al ascenso hasta la superficie de nutrientes remineralizados en el fondo, actuando a modo de afloramiento, y pueden caracterizarse por una alta productividad, un bajo grado de respiración, estando la clorofila concentrada principalmente en los márgenes de los núcleos (Arístegui et al., 1992).

El área fue estudiada en dos épocas distintas: junio (1990) y marzo (1991). Para las muestras recogidas durante junio, el análisis del aluminio presentó

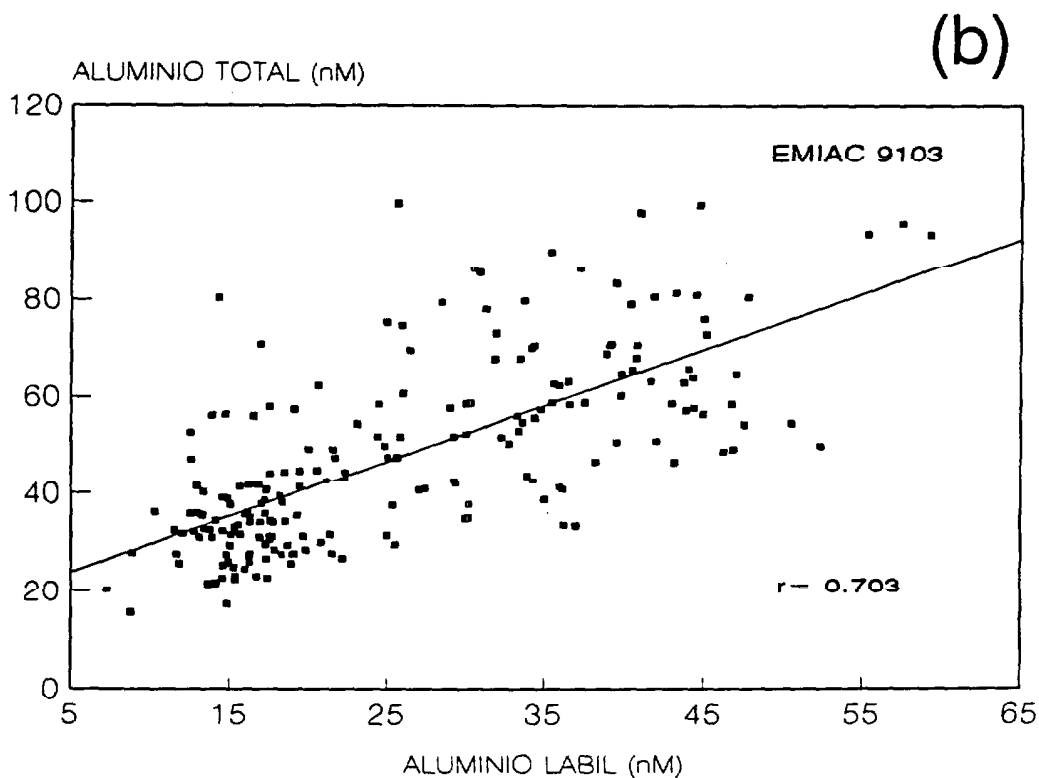
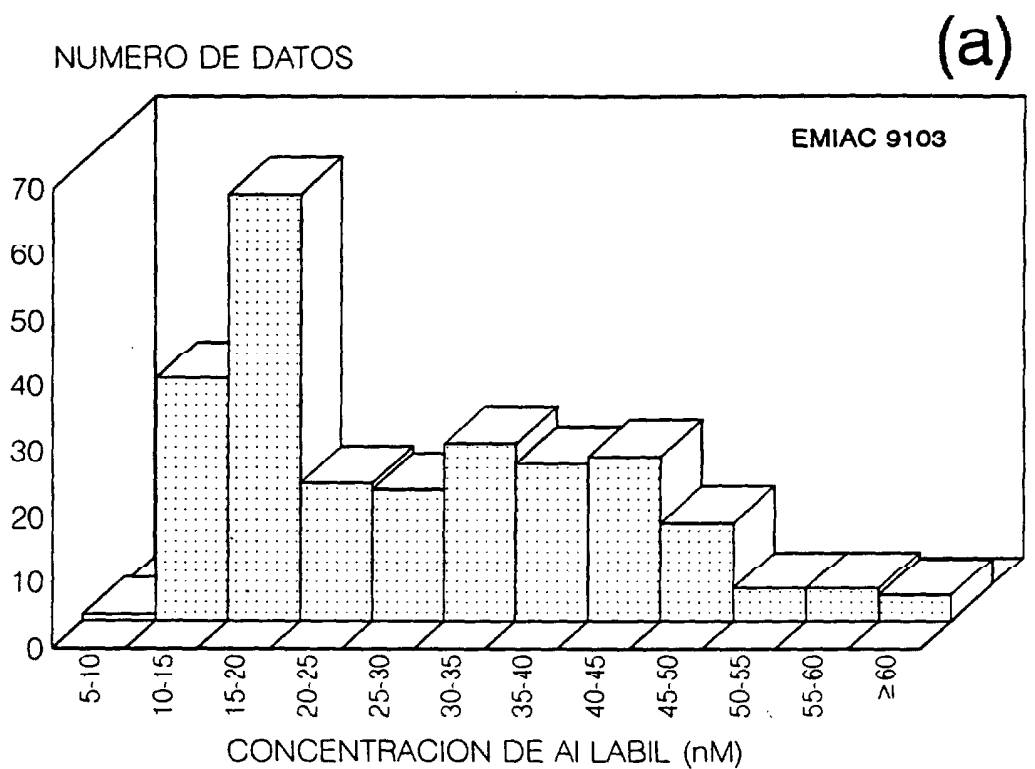
muy elevadas concentraciones del metal disuelto, por encima del nivel observado en marzo. Algunos de los perfiles de la campaña EMIAC 9006 han sido recogidos aquí (ver anexo IV). La campaña se realizó una semana después de un evento de polvo sahariano, pudiéndose así explicar las altas concentraciones encontradas. Sin embargo, la incertidumbre generada por la posible contaminación durante la filtración no permite una discusión profunda del comportamiento del aluminio en esta época.

Se han medido las concentraciones de Al lábil y total para las muestras correspondientes a las profundidades discretas de 5, 25, 50, 75, 100 y 150 m en las estaciones indicadas anteriormente. En la figura 69 se representan las frecuencias de las concentraciones de aluminio lábil disuelto medidas durante la campaña EMIAC 9103. El mayor número de datos corresponde a concentraciones comprendidas entre 10-20 nM, de acuerdo con los valores citados para el Atlántico Norte (Hydes, 1983). Algunos perfiles característicos de las fracciones de Al lábil aparecen en las figuras 70-80.

Las isolíneas de concentración del aluminio a 5, 25, 50, 75, 100 y 150 m se obtuvieron empleando un programa numérico de ordenador (SURFER). Algunas de las distribuciones características se han representado en las figuras 81-87, junto con la distribución del aluminio integrado en una capa de 150 m. En la figura 88 se ha representado la isoterma de 17.8 °C durante la campaña EMIAC 9103.

Las concentraciones de Al encontradas alrededor de la isla de Gran Canaria durante marzo pueden exceder en algunas estaciones los valores estimados para aguas oceánicas del Atlántico Norte que varían entre 10-30 nM en superficie. Estos enriquecimientos en Al en las aguas superficiales deben estar relacionados con los aportes de material particulado vía atmosférica que llegan al área. Las fuentes posibles de material particulado son dos: la generación de material desde las islas y la entrada de polvo procedente, fundamentalmente, del Sáhara. La proximidad del archipiélago al continente africano hace de esta área un punto de deposición frecuente de gran número de partículas. Especialmente, durante mayo y octubre (Dorta Antequera, 1991) se producen las entradas más acusadas del aire procedente del Sáhara, aunque las invasiones se presentan a lo largo de todo el año. Sin embargo, también las islas pueden constituir focos relevantes de material particulado. En la zona de estudio, puede resultar muy difícil discriminar qué aportes se deben a la entrada de polvo atmosférico originado dentro de la región archipelágica y cuáles son los debidos exclusivamente a la llegada de Al particulado procedentes del

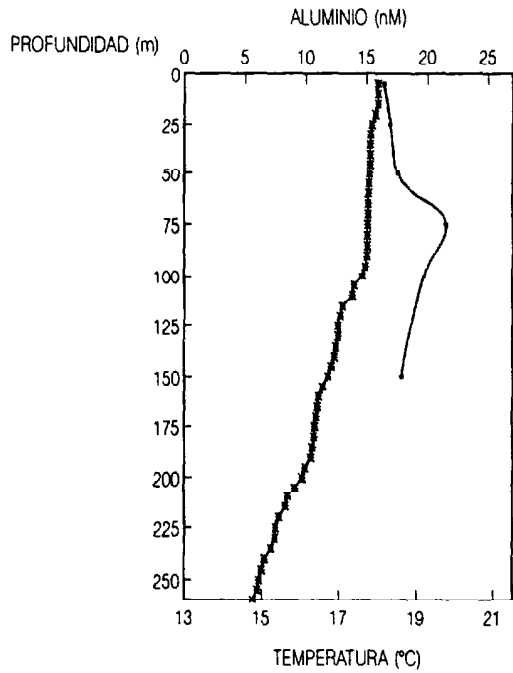
continente (el desierto del Sáhara y las regiones limítrofes a él). Todo parece indicar que los aportes desde el continente africano son eventos aislados bien localizados en el tiempo, que actuarían a modo de pulsos. La magnitud de los arribos desde ambas fuentes debe ser estimada ya que no existen trabajos previos al respecto en la zona de estudio.



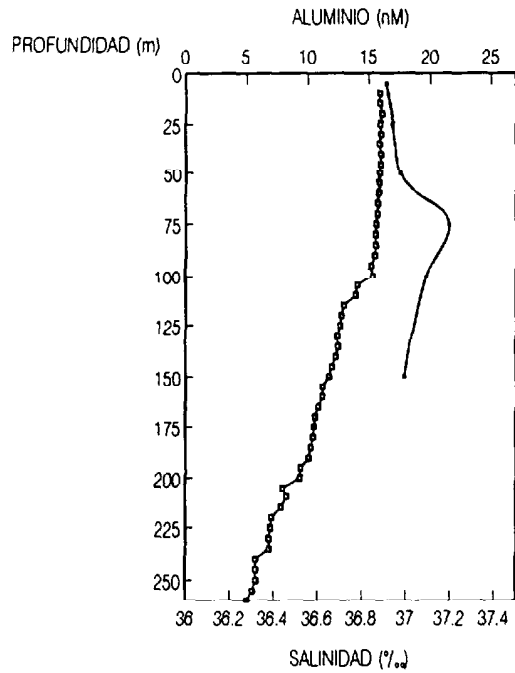
**Figura 69.-** (a) Frecuencia de las concentraciones de aluminio lábil  
 (b) Correlación entre la fracción lábil y total del aluminio disuelto.

ESTACION E6

ESTACION E6



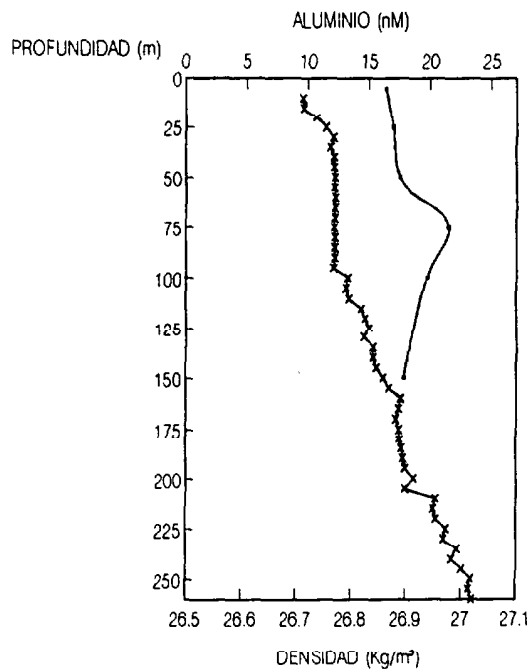
— ALUMINIO \* TEMPERATURA



— ALUMINIO \* SALINIDAD

EMIAC 9103

ESTACION E6



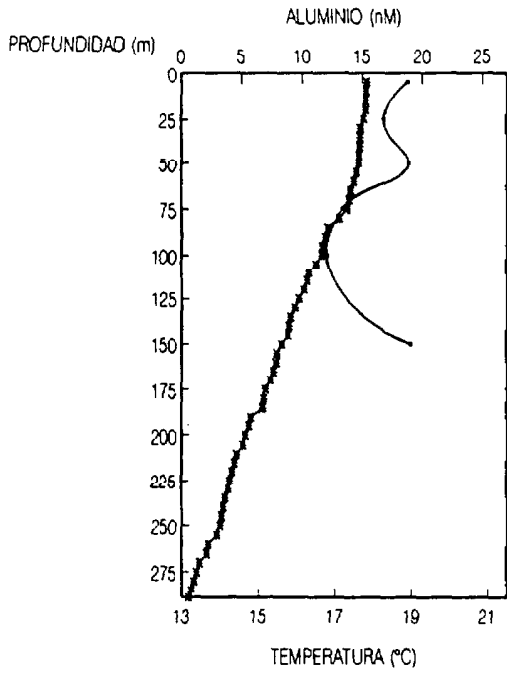
— ALUMINIO \* DENSIDAD

Figura 70.-

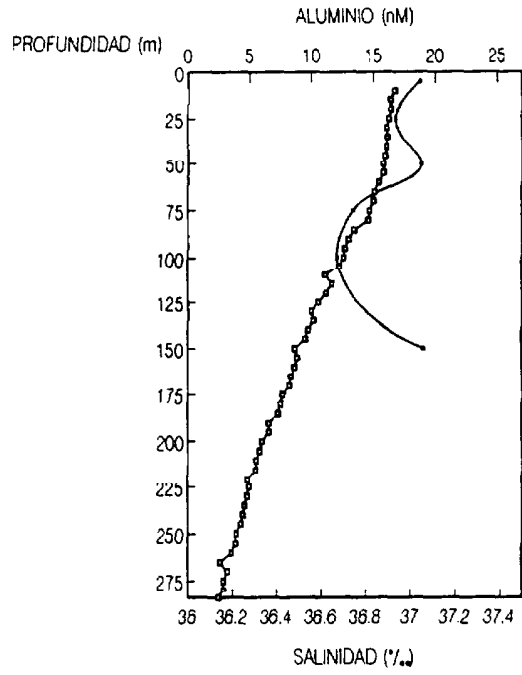


ESTACION E13

ESTACION E13



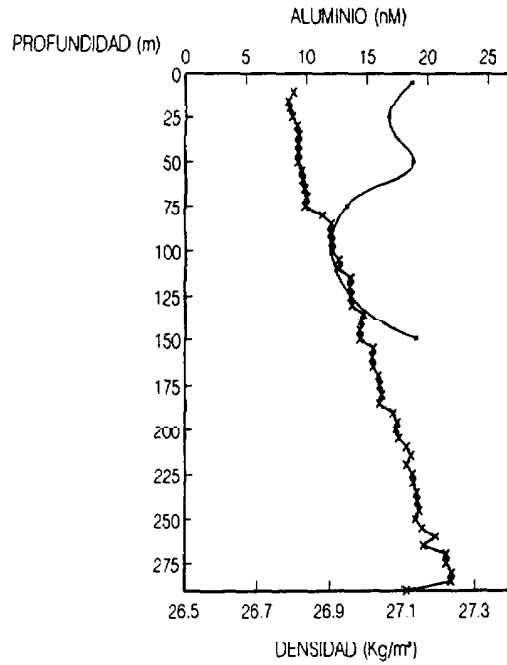
— ALUMINIO - - TEMPERATURA



— ALUMINIO - - SALINIDAD

EMIAC 9103

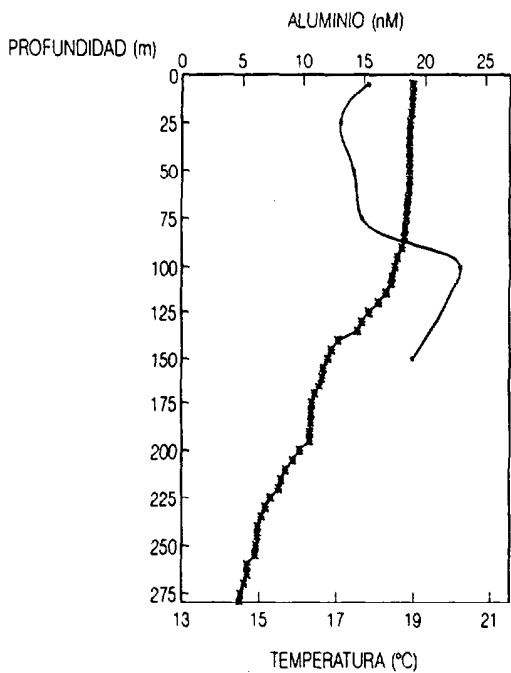
ESTACION E13



— ALUMINIO - - DENSIDAD

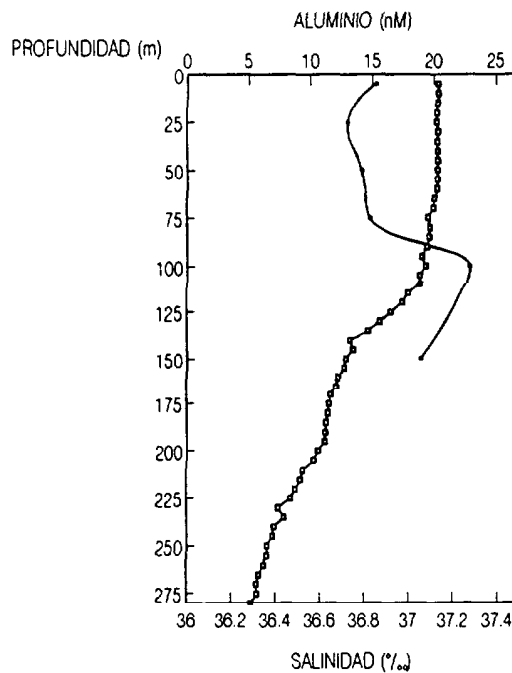
Figura 71.-

EMIAC 9103  
ESTACION E22



→ ALUMINIO \* TEMPERATURA

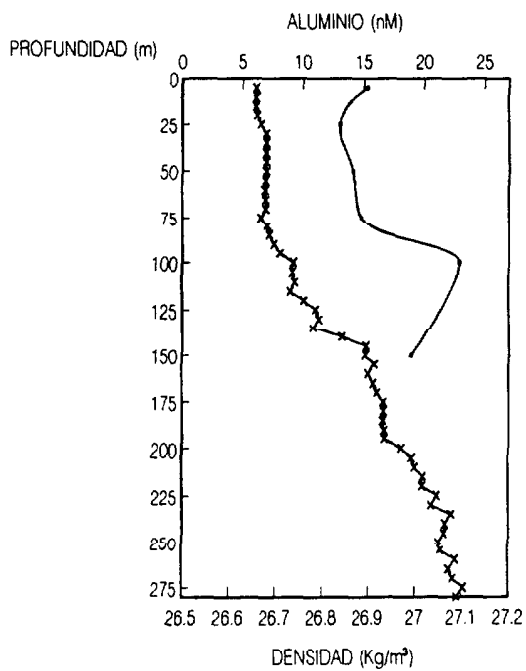
EMIAC 9103  
ESTACION E22



→ ALUMINIO \* SALINIDAD

EMIAC 9103

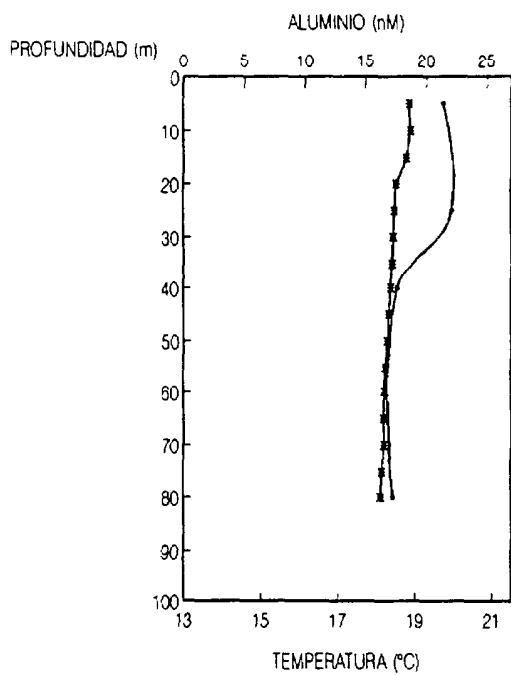
ESTACION E22



→ ALUMINIO \* DENSIDAD

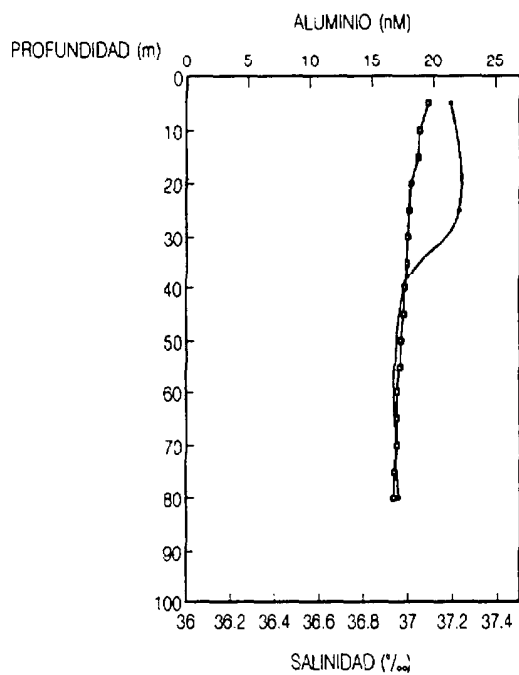
Figura 72.-

EMIAC 9103  
ESTACION E28



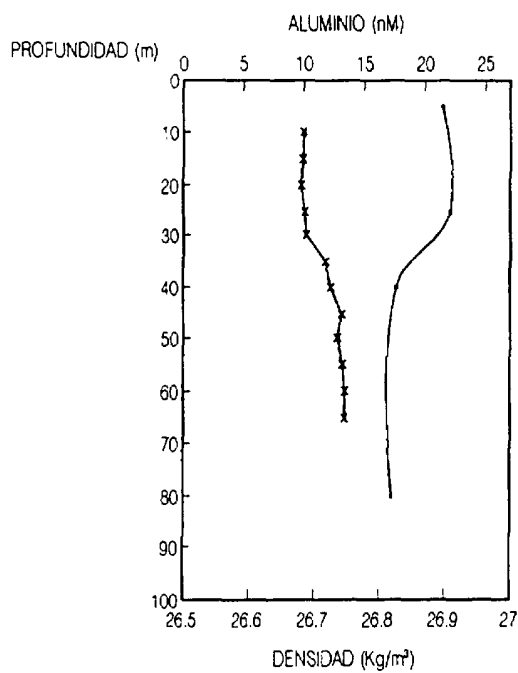
→ ALUMINIO \* TEMPERATURA

EMIAC 9103  
ESTACION E28



→ ALUMINIO \* SALINIDAD

EMIAC 9103  
ESTACION E28

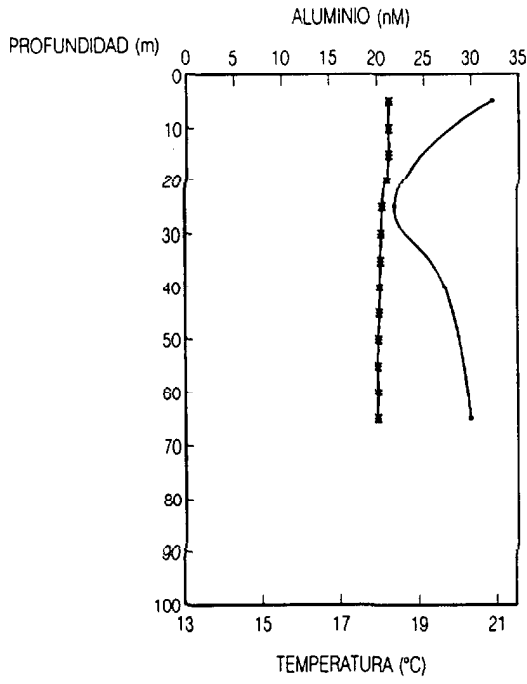


→ ALUMINIO \* DENSIDAD

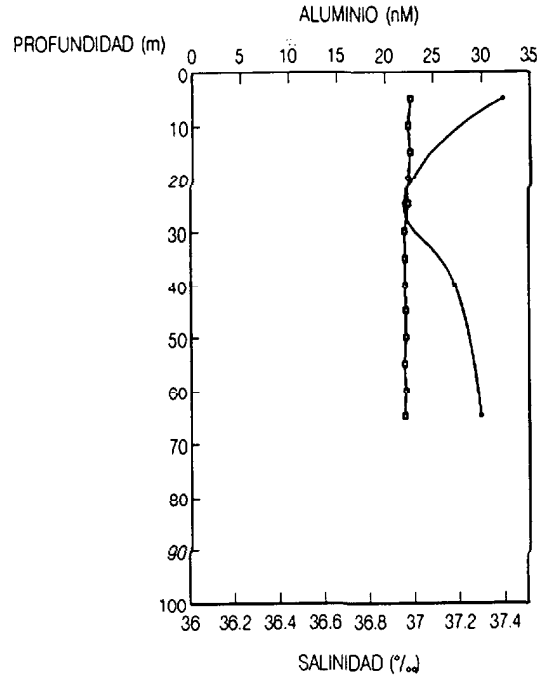
Figura 73.-

ESTACION E30

ESTACION E30



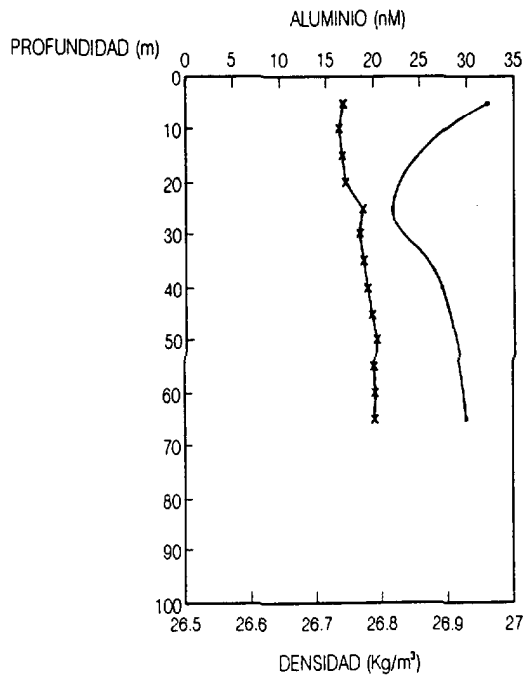
→ ALUMINIO \* TEMPERATURA



→ ALUMINIO \* SALINIDAD

EMIAC 9103

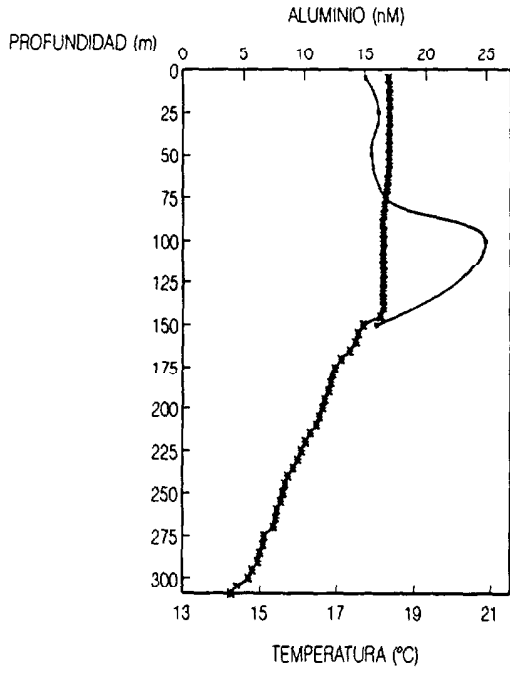
ESTACION E30



→ ALUMINIO \* DENSIDAD

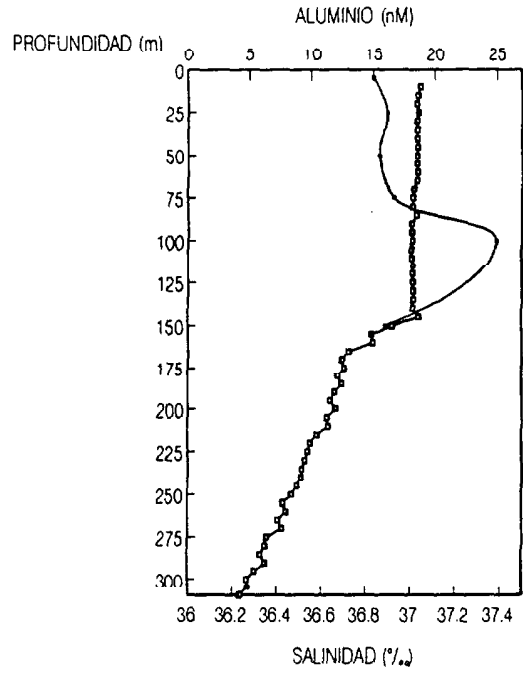
Figura 74.-

ESTACION E32 EMIAC 9103



→ ALUMINIO \* TEMPERATURA

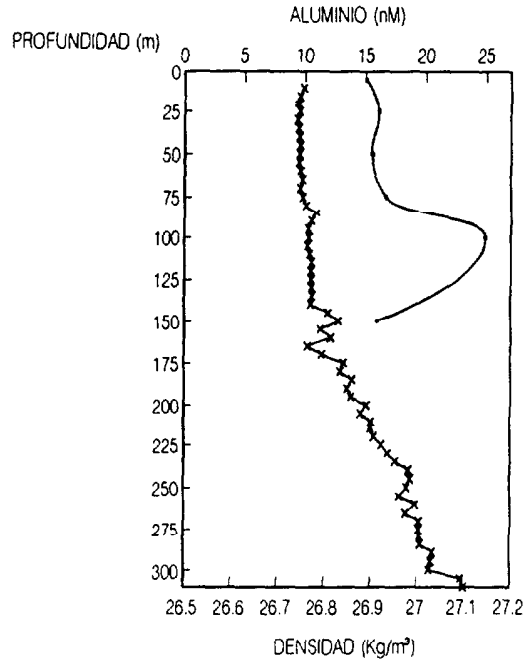
ESTACION E32 EMIAC 9103



→ ALUMINIO □ SALINIDAD

EMIAC 9103

ESTACION E32

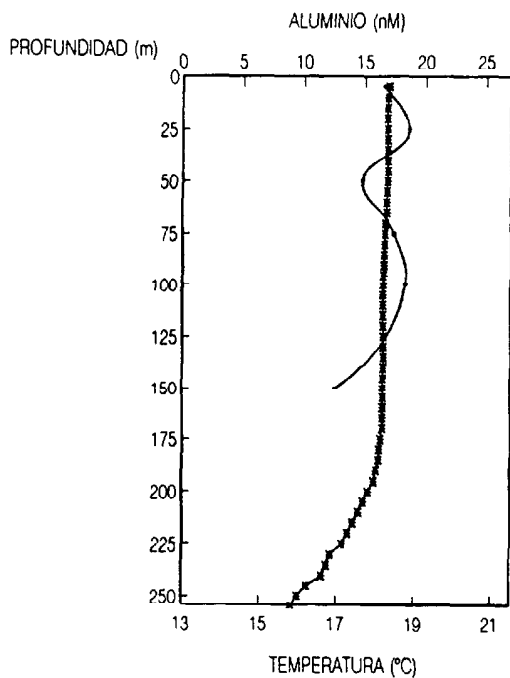


→ ALUMINIO \* DENSIDAD

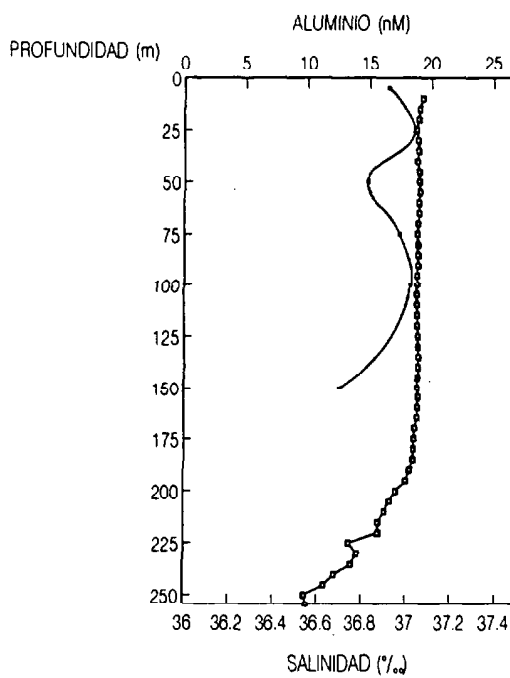
Figura 75.-

ESTACION E33

ESTACION E33



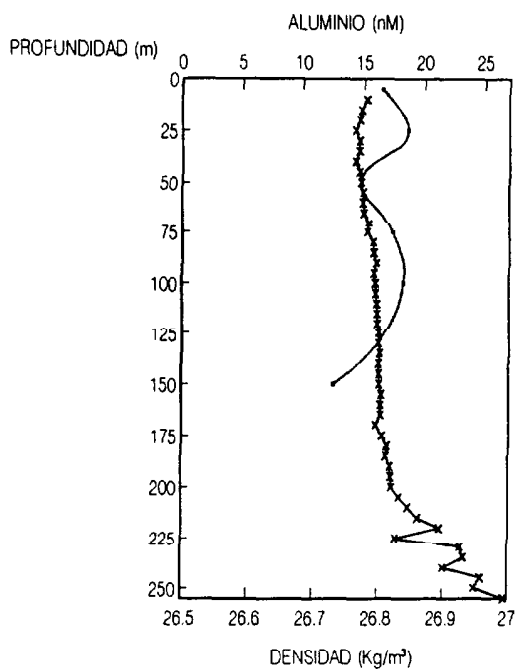
→ ALUMINIO \* TEMPERATURA



→ ALUMINIO \* SALINIDAD

EMIAC 9103

ESTACION E33

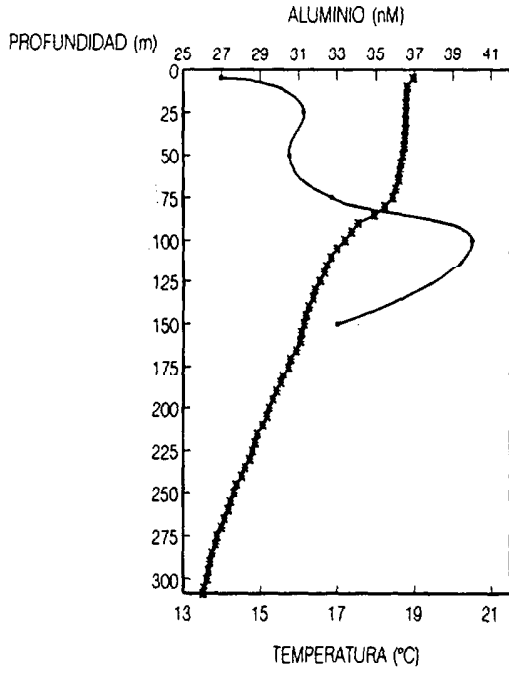


→ ALUMINIO \* DENSIDAD

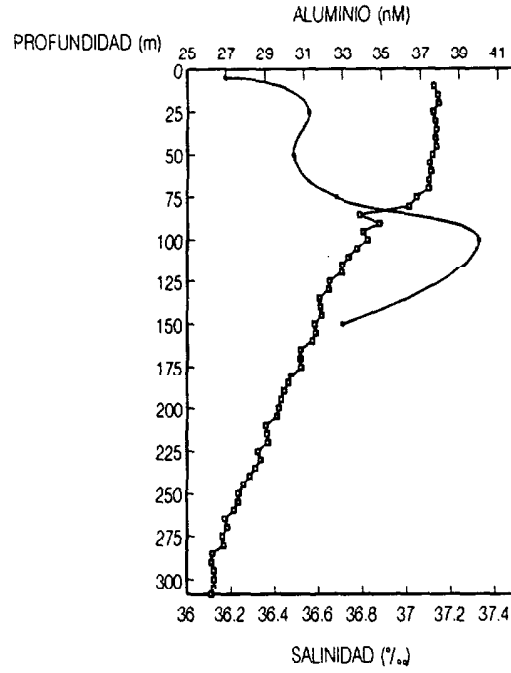
Figura 76.-

ESTACION E39

ESTACION E39



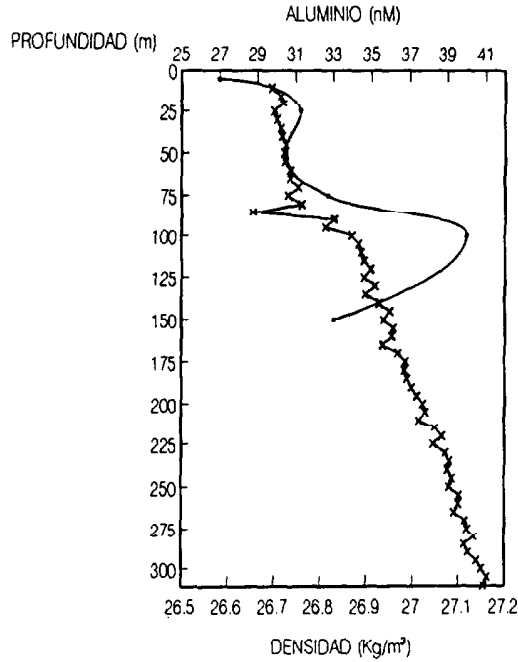
→ ALUMINIO \* TEMPERATURA



→ ALUMINIO \* SALINIDAD

EMAC 9103

ESTACION E39



→ ALUMINIO \* DENSIDAD

Figura 77.-

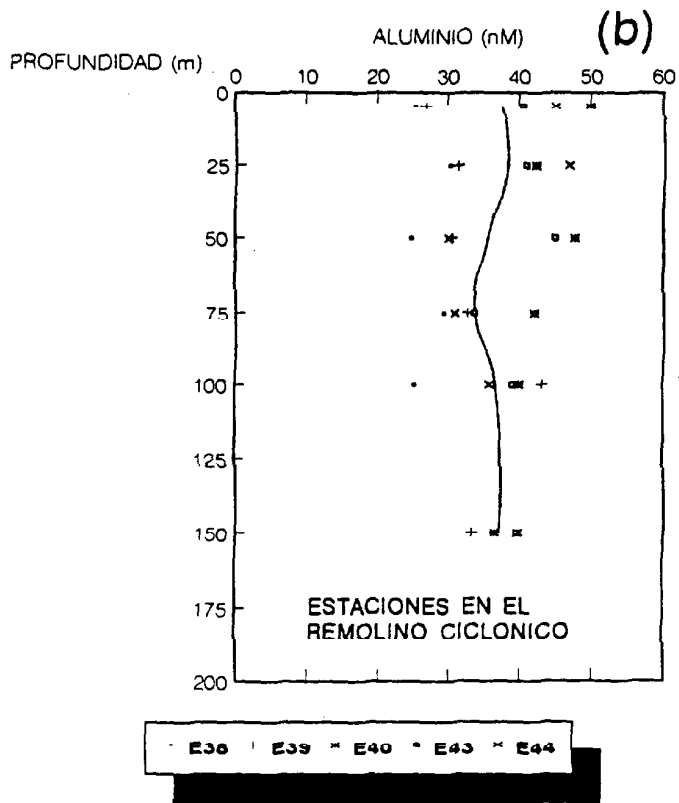
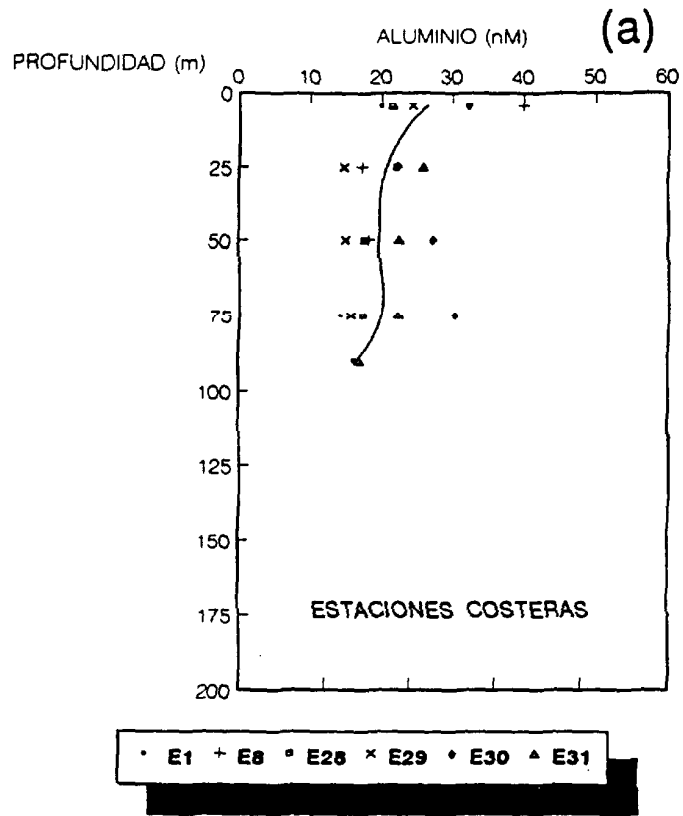


Figura 78.-



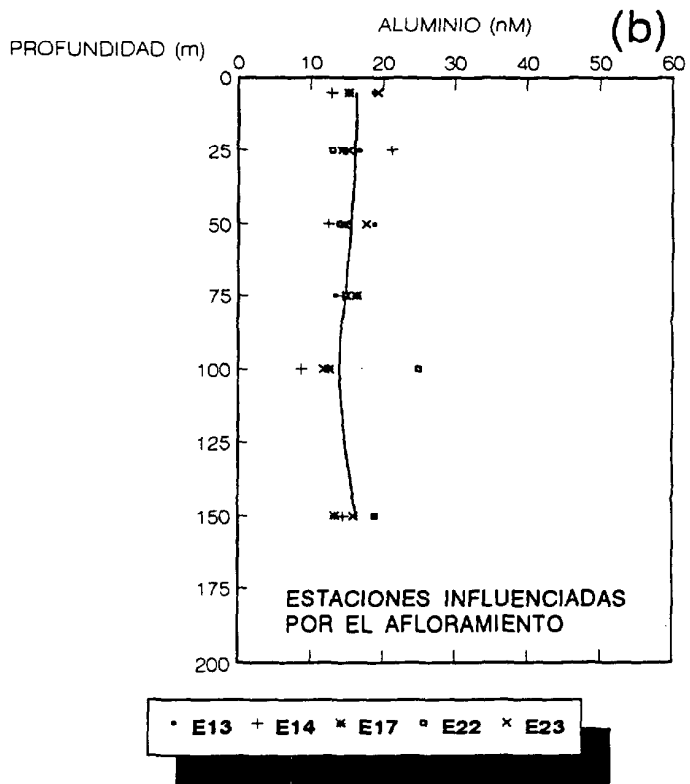
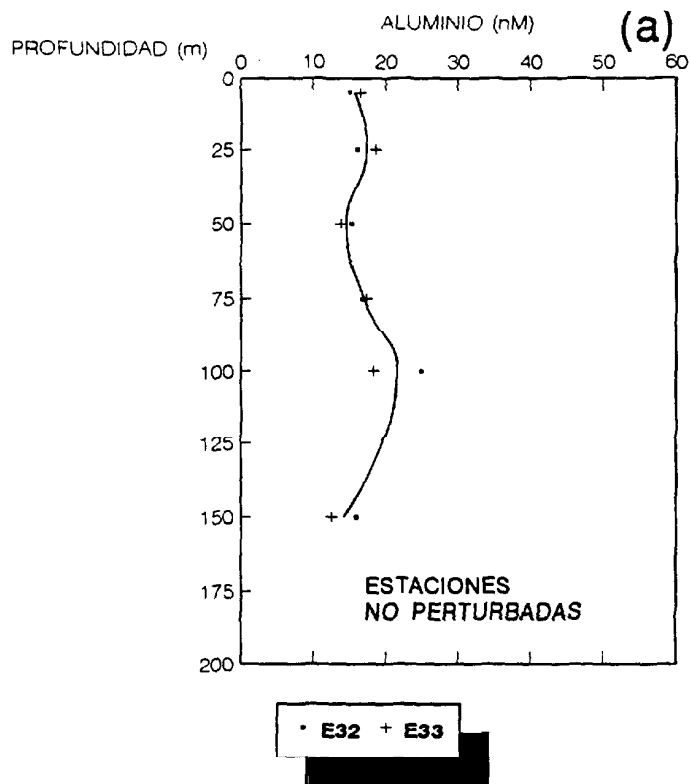
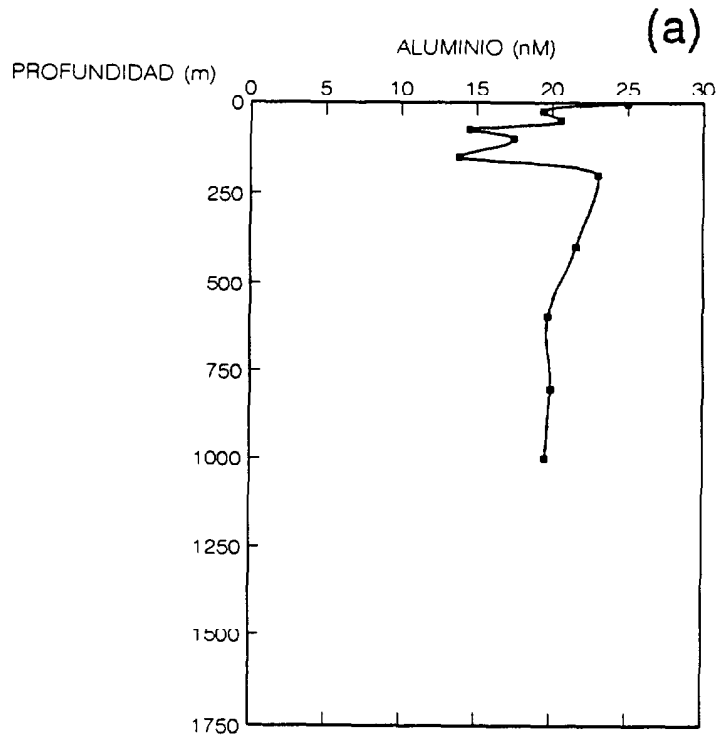


Figura 79.-

ESTACION 3



ESTACION 20

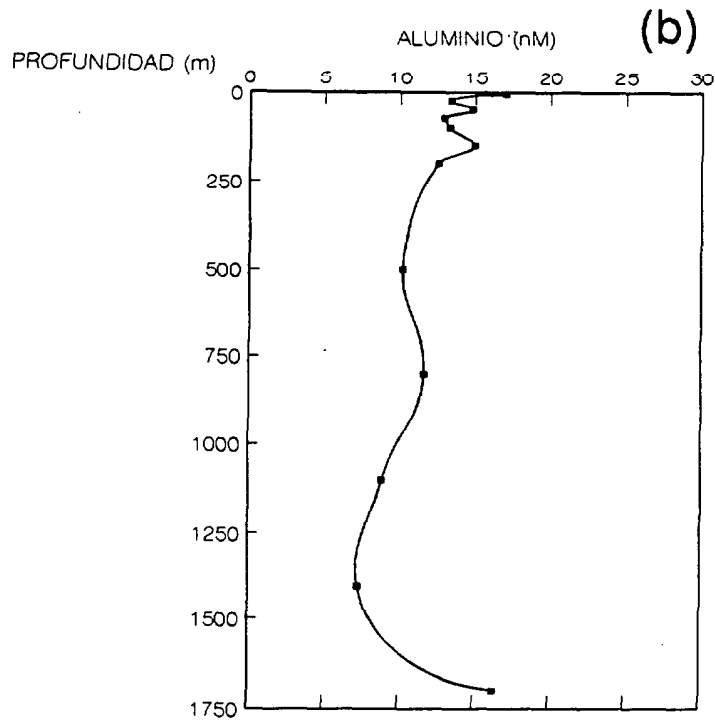
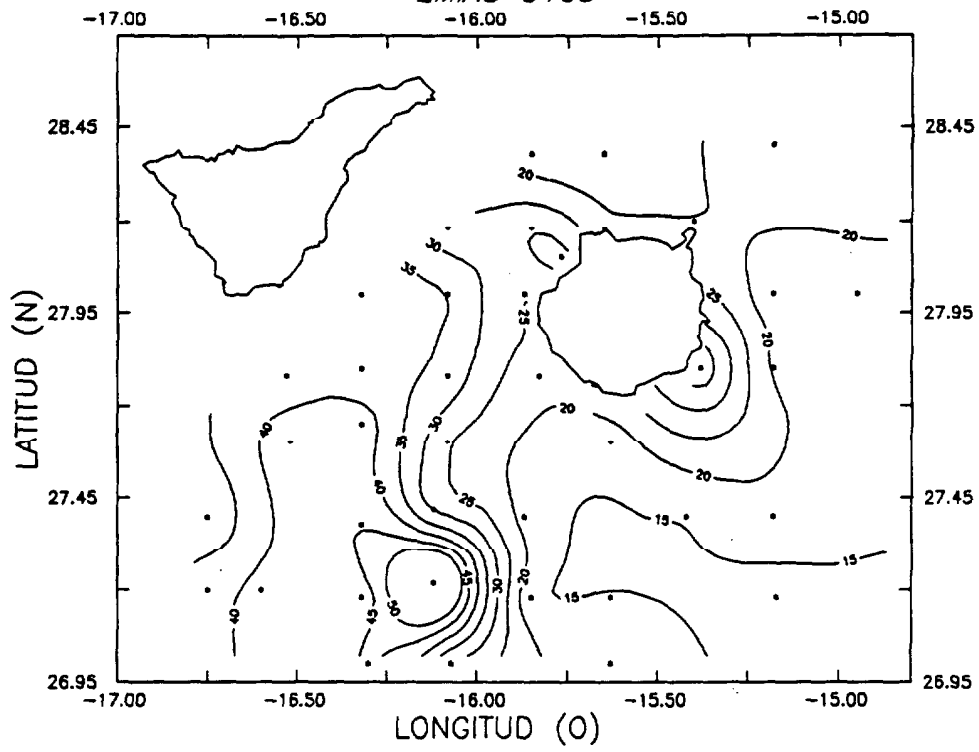


Figura 80.-

ALUMINIO LABIL (nM) a 5 m

EMIAc 9103



ALUMINIO LABIL (nM) a 25 m

EMIAc 9103

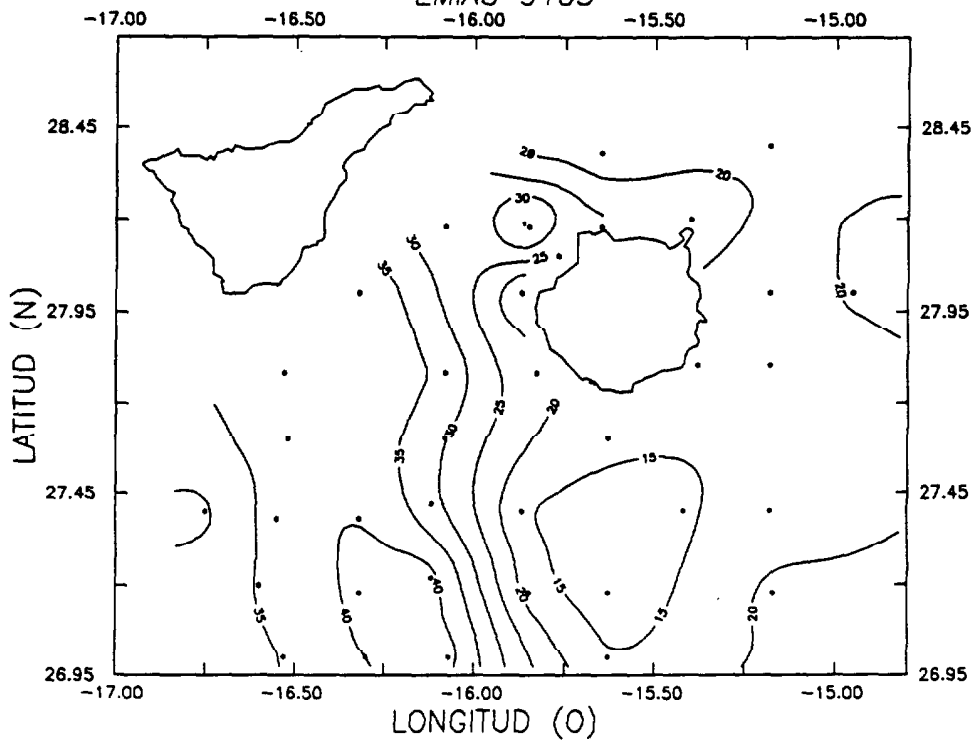
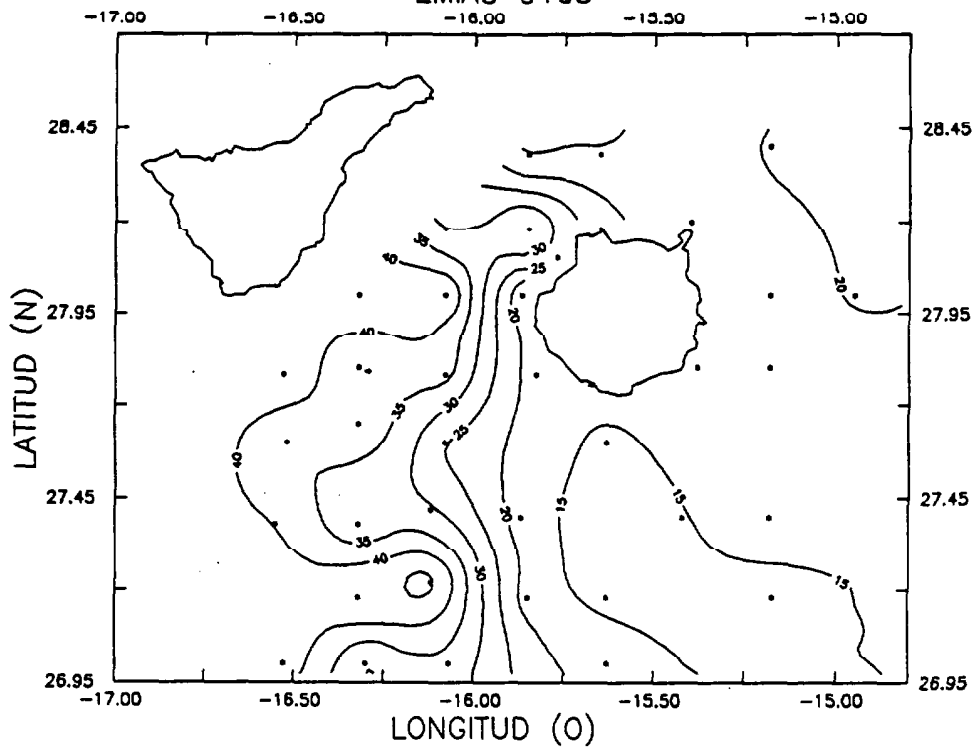


Figura 81.-

ALUMINIO LABIL (nM) a 50 m

EMIAc 9103



ALUMINIO LABIL (nM) a 75 m

EMIAc 9103

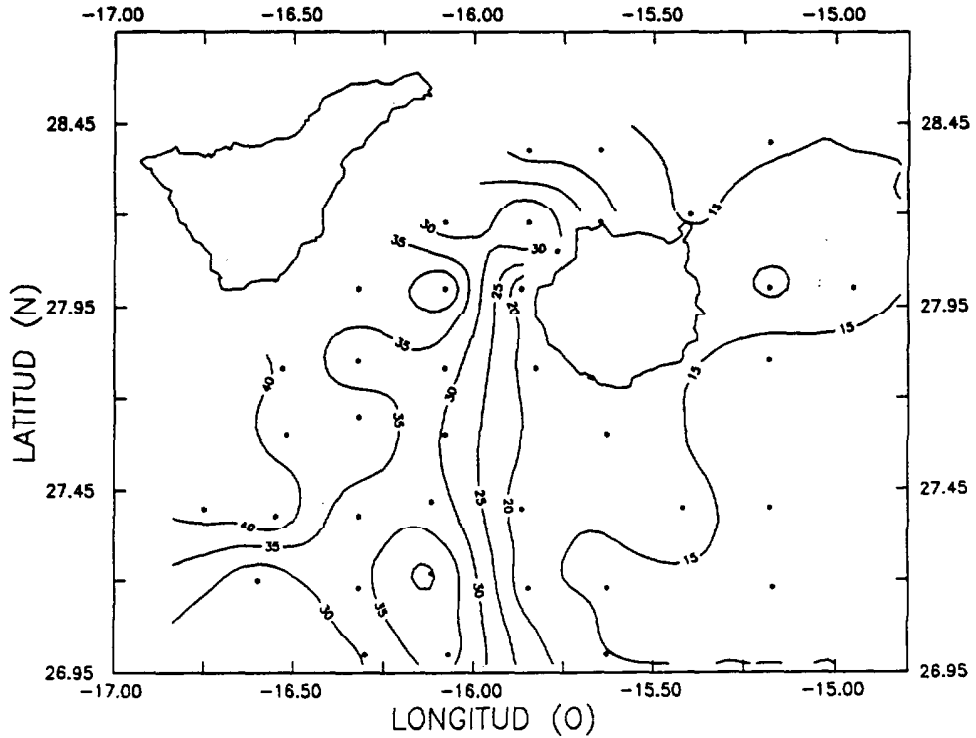
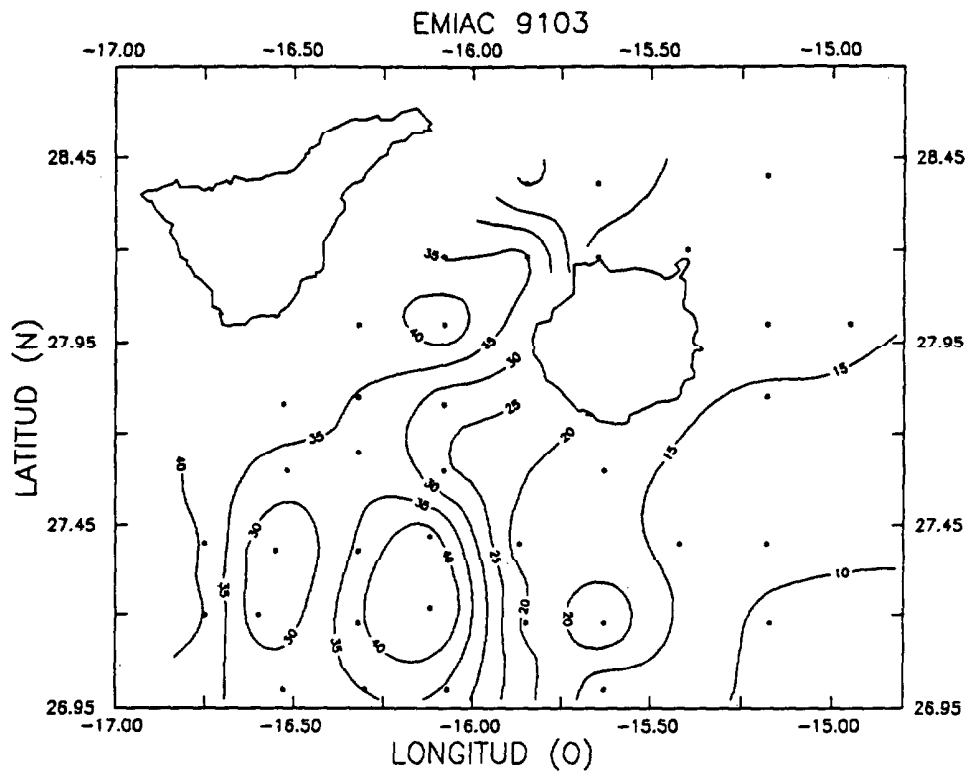


Figura 82.-

ALUMINIO LABIL (nM) a 100 m



ALUMINIO LABIL (nM) a 150 m

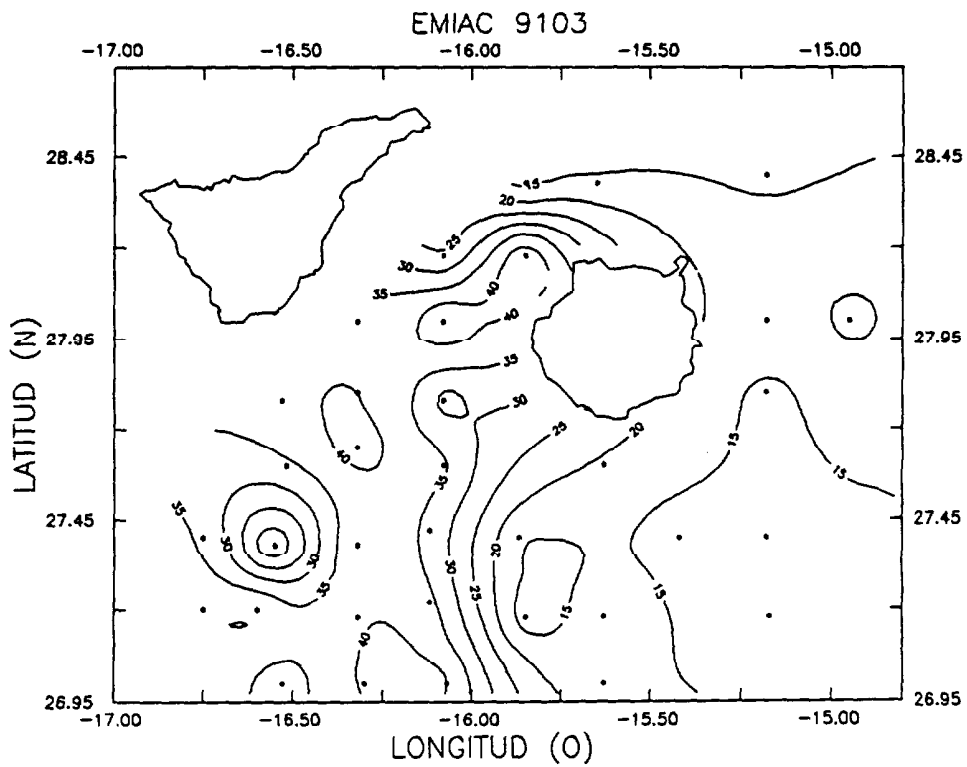
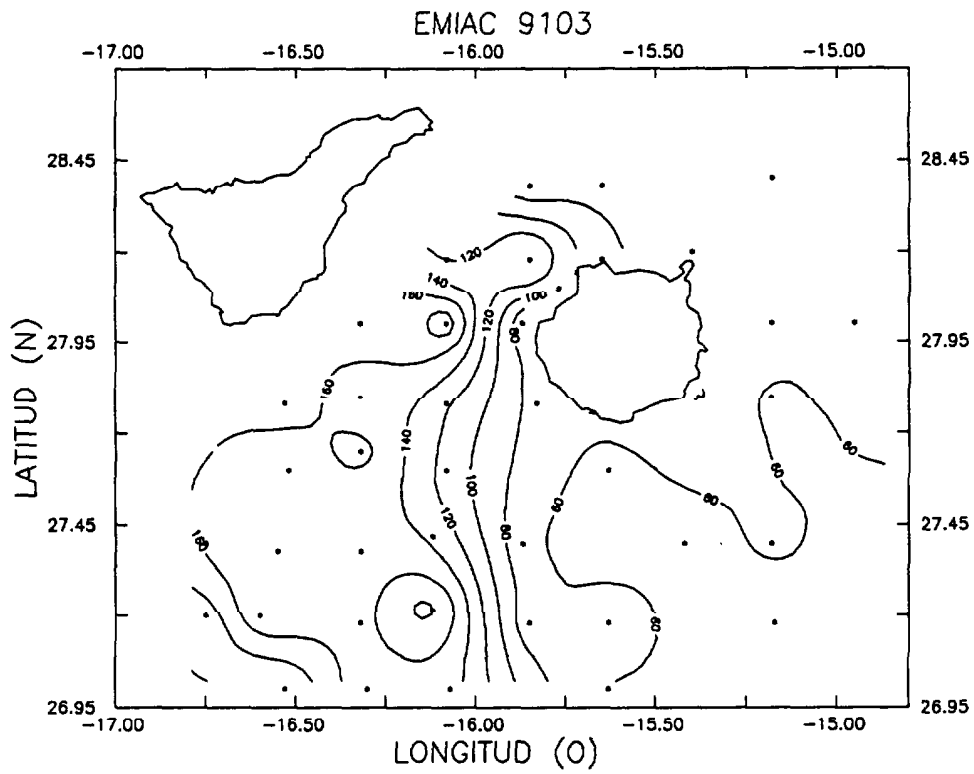


Figura 83.-

ALUMINIO LABIL INTEGRADO (ng/ m<sup>2</sup>)



ALUMINIO LABIL INTEGRADO (ng/ m<sup>2</sup>)

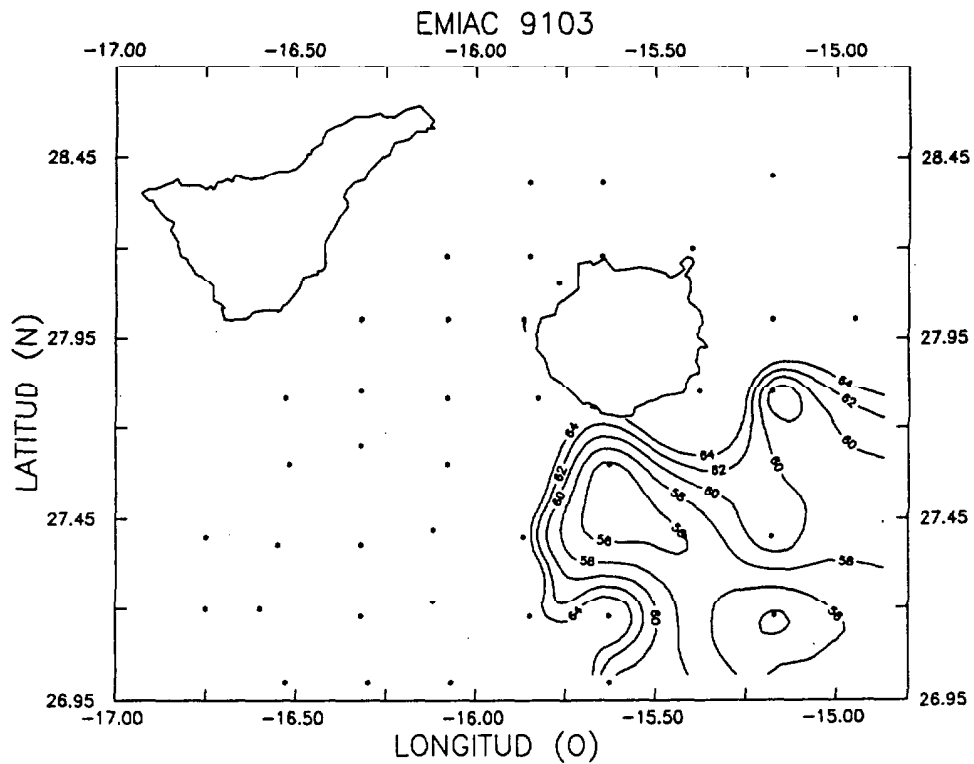
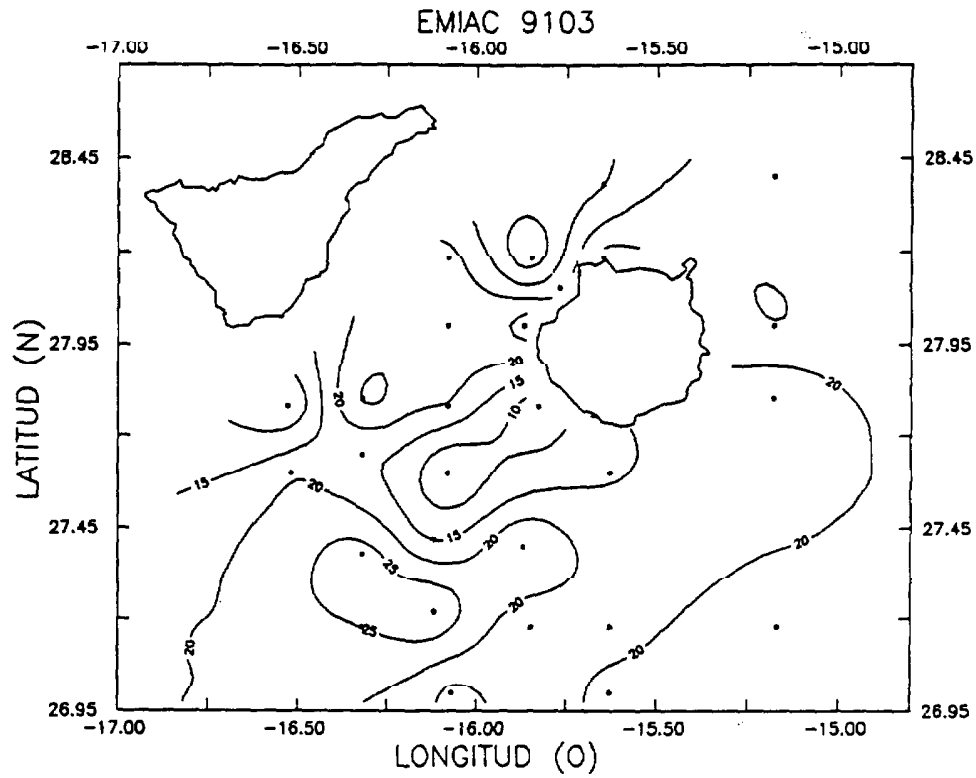


Figura 84.-

ALUMINIO COMPLEJADO (nM) a 5 m



ALUMINIO COMPLEJADO (nM) a 25 m

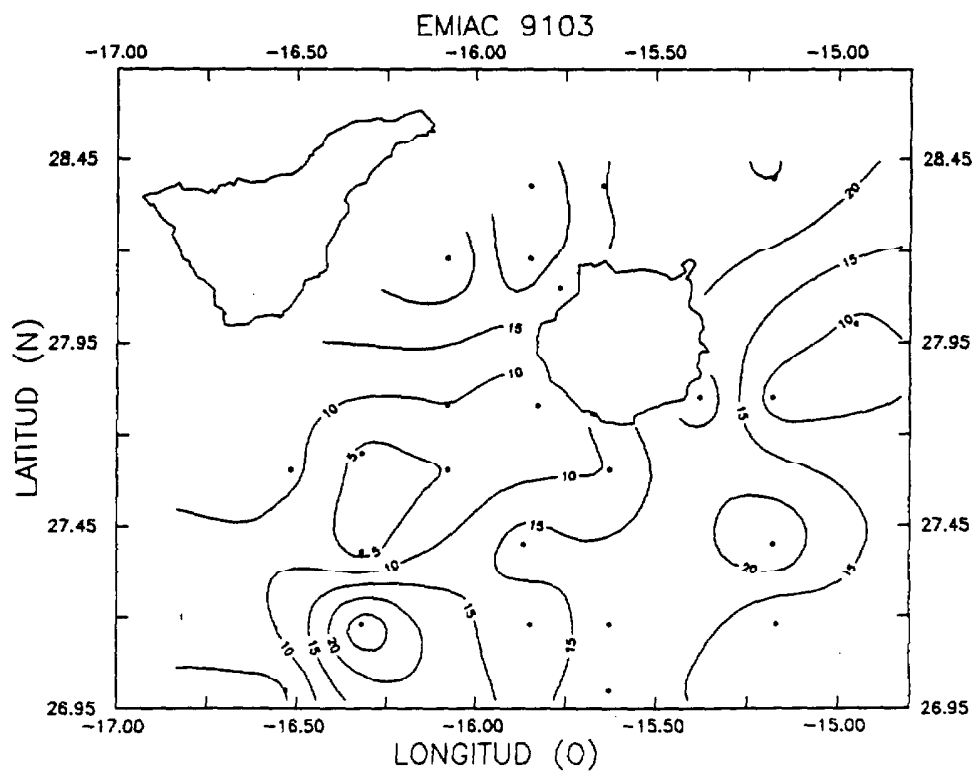
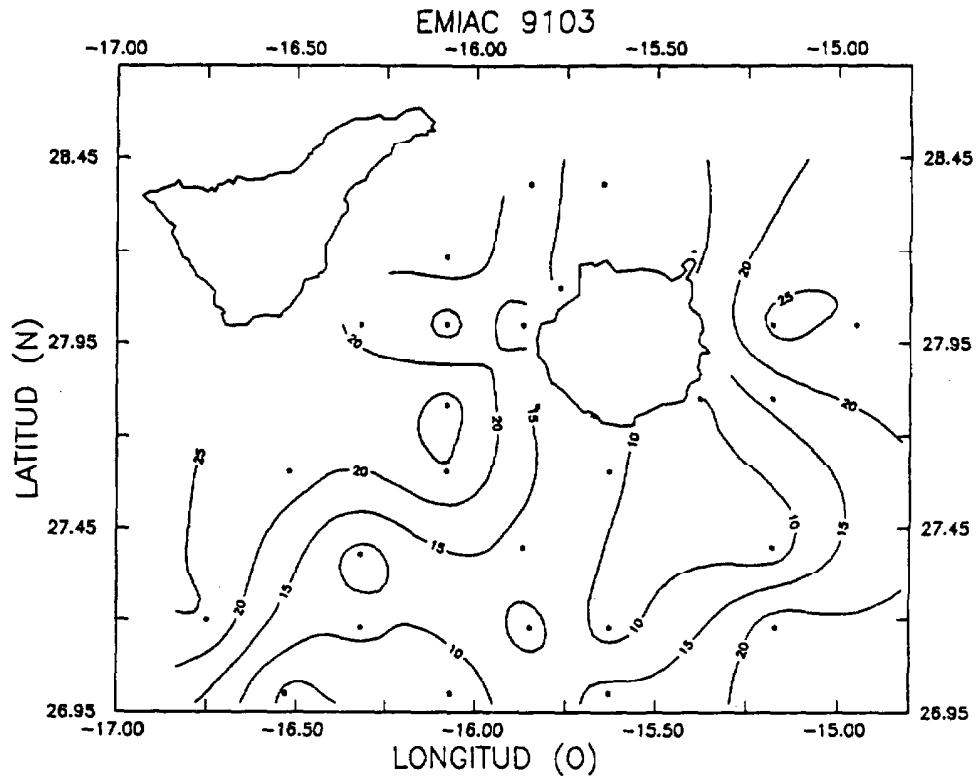


Figura 85.-

ALUMINIO COMPLEJADO (nM) a 50 m



ALUMINIO COMPLEJADO (nM) a 75 m

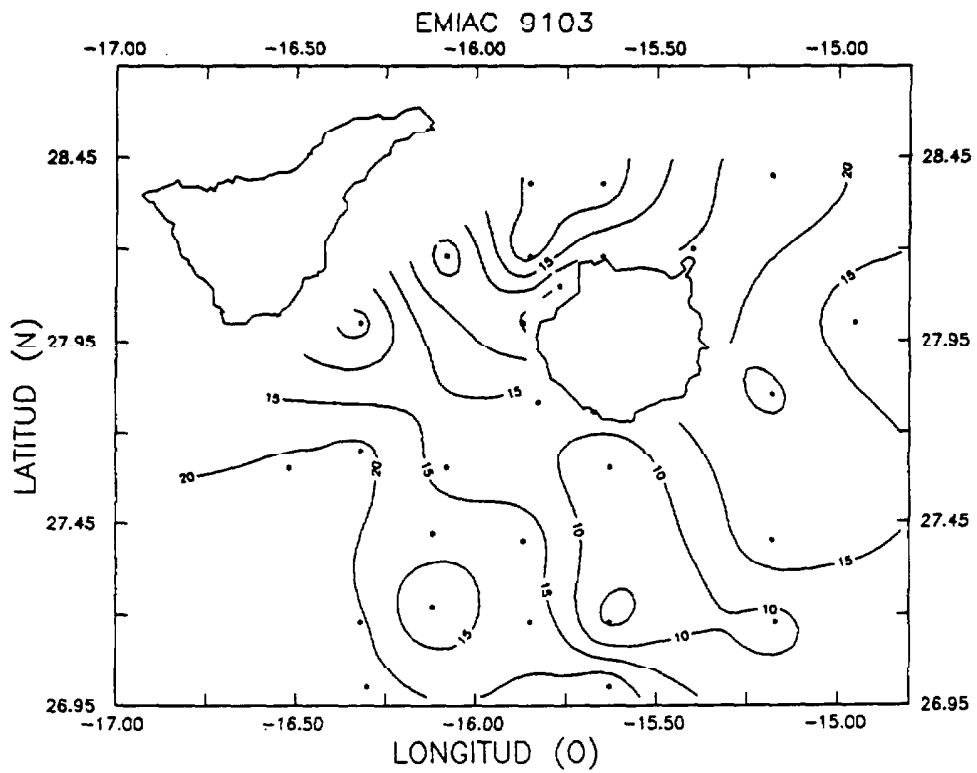
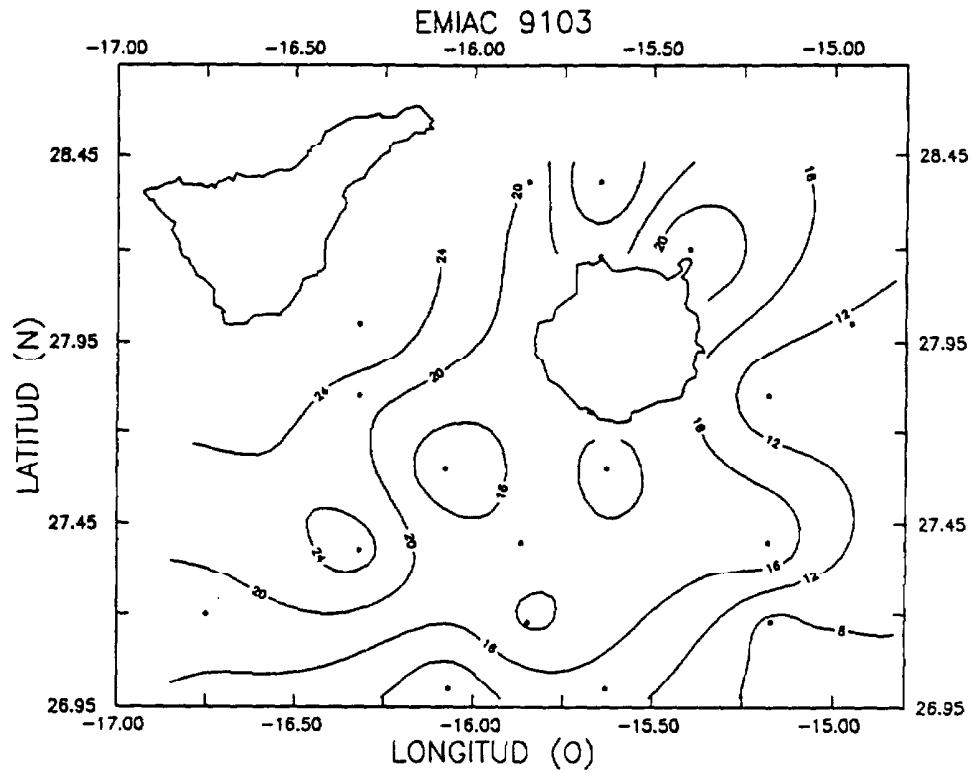


Figura 86.-



ALUMINIO COMPLEJADO (nM) a 100 m



ALUMINIO COMPLEJADO (nM) a 150 m

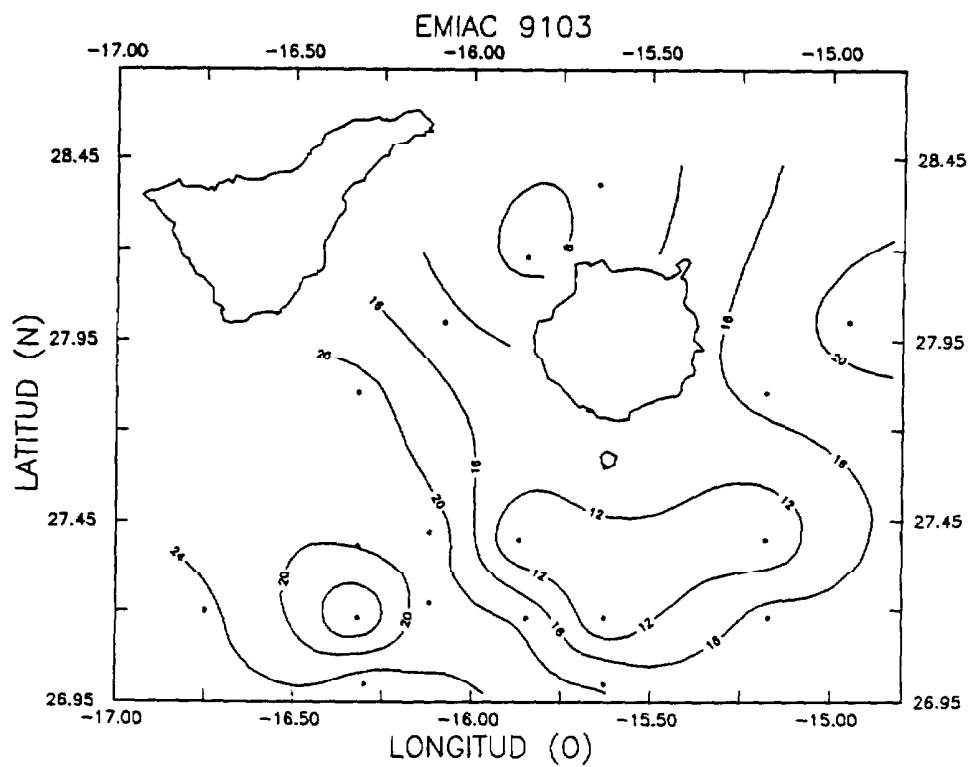


Figura 87.-

ISOTERMA DE 17.8° C

EMIAc 9103

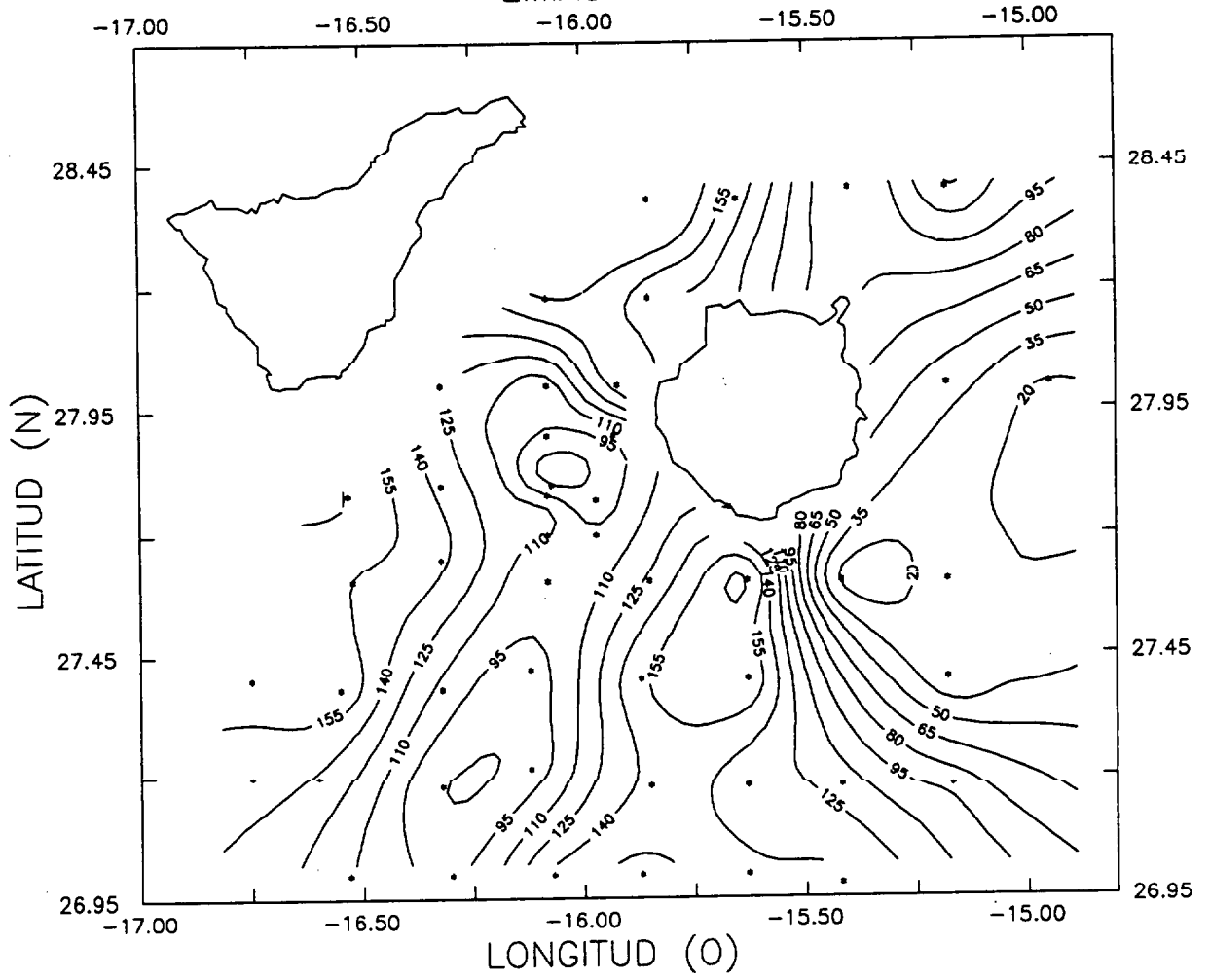


Figura 88.-

## Distribuciones del aluminio en las aguas superficiales.

Se han dividido las distribuciones en cuatro grupos:

- Estaciones costeras
- Estaciones en el remolino ciclónico
- Estaciones en el flujo del agua oceánica no perturbada
- Estaciones en la influencia de filamentos de agua procedentes del afloramiento sahariano.

Las mayores concentraciones ( $\approx 40$  nM) de aluminio disuelto lábil fueron obtenidas en las estaciones más próximas al núcleo ciclónico, en particular en la E40, y disminuyen hacia los bordes (p.e. E38), aunque sus valores siguen siendo mayores que en las aguas no perturbadas (Figuras 78b y 79a).

Las estaciones costeras muestran los valores más elevados de aluminio en superficie ( $\approx 30$  nM) que disminuyen con la profundidad (Figuras 73, 74 y 78a). Estas estaciones están, probablemente, influenciadas por los aportes de partículas procedentes de la isla de Gran Canaria (p.e. escorrentías) y los efectos de turbulencia en las zonas de cizallamiento de la corriente. El incremento del tiempo de residencia del material particulado puede estar favorecido por la turbulencia, ocasionando una mayor solubilización del aluminio en la zona superficial. Esto puede explicar también los niveles mayores observados en los núcleos de los remolinos ciclónicos.

Las concentraciones disminuyen hasta los niveles medios observados en las aguas oceánicas del Atlántico Noreste ( $\approx 15-20$  nM) en las estaciones E32 y E33 situadas al noroeste antes de entrar al canal entre Tenerife y Gran Canaria (Figuras 75, 76 y 79a). La comparación entre éstas y las estaciones afectadas por los efectos de las islas (Figura 78) ponen de manifiesto la compleja perturbación que sufre la distribución del aluminio como consecuencia de los fenómenos de circulación característicos del área de estudio. Estos se traducen en una elevación de los rangos de concentración del aluminio disuelto, probablemente debida a la entrada de material particulado y a un incremento de su tiempo de residencia.

Filamentos de agua procedentes del afloramiento sahariano pueden penetrar por el borde SE del área de estudio. En la figura 79a se agrupan las estaciones influenciadas por estas aguas. Como puede observarse, las concentraciones de aluminio disminuyen hasta  $\approx 15-20$  nM en los primeros metros,

pero pueden ser tan bajas como 10 nM a 100 metros. Esto parece indicar que esta masa de agua ha sufrido una intensa eliminación del aluminio que puede relacionarse con la alta producción biológica que la caracteriza. Probablemente, el envejecimiento de los agregados biogénicos y el hundimiento de éstos a lo largo del tránsito de los filamentos son los responsables de la disminución en la concentración de aluminio disuelto.

El hecho de que no se detecte una igual disminución de la concentración del aluminio disuelto en las aguas del remolino ciclónico debe estar relacionado, no sólo con la turbulencia, sino también con las características de las células del fitoplancton y los agregados biogénicos resultantes. Estos son más frescos, pequeños y posiblemente menos efectivos en los procesos de asimilación de las formas disueltas y empaquetamiento de las especies coloidales y particuladas del metal. Además, las altas concentraciones de aluminio disuelto observadas deben indicar que el flujo de entrada atmosférico del material particulado es superior al flujo de eliminación desde la capa de mezcla en este estadio. Es de esperar que la producción de carbono orgánico particulado con el tiempo aumente la eliminación del aluminio en la disolución. Sin embargo, estos remolinos pueden generarse en secuencia, lo que dificulta establecer en qué momento el flujo de salida del metal desde la capa de mezcla iguala o contrarresta las entradas superficiales.

La representación de las isolíneas para la cantidad de Al lábil integrada en la capa de mezcla (150 m) muestra que los valores mayores se localizan sobre los núcleos de los remolinos ciclónicos que afectaban la zona de muestreo en marzo de 1991 (Figura 84). Hacia los límites de los remolinos, las concentraciones de Al lábil disminuyen, como puede observarse también en las representaciones de las isolíneas a 5, 25, 50, 75, 100 y 150 m (Figuras 81-83). Según se ha observado, es en la estela de estos remolinos donde se miden valores más altos de clorofila y donde se distribuye el zooplancton (Torres-Curbelo, 1991). La magnitud en que la producción primaria y secundaria puede controlar las concentraciones de Al disuelto debe variar estacionalmente. En este sentido, se ha descrito que el pastaje del zooplancton desempeña un importante papel en el control de la abundancia del fitoplancton en el área (Aristegui et al., 1989) y, también, podría suponerse como un factor que induzca los procesos de adsorción y hundimiento del aluminio.

La disminución de la concentración de Al lábil desde el núcleo del remolino ciclónico más meridional es marcada en dirección al margen este de la zona

de muestreo. Esto puede estar influenciado por la presencia de agua del afloramiento (con concentraciones pequeñas en Al) que penetra por el SE. Las concentraciones de Al lábil entre 5-75 m disminuyen más lentamente hacia el SO, afectadas todavía por las perturbaciones de la circulación entre islas (Figuras 81 y 82). Sin embargo, las representaciones de las isolíneas de Al lábil a las profundidades de 100 y 150 m muestran fuertes disminuciones en la concentración sobre las estaciones 51 y 52 (Figura 83). Esto puede indicar un incremento de la intensidad de los procesos de adsorción y hundimiento en el límite de la capa de mezcla, asociada a una mayor presencia de agregados biológicos.

El aumento de la concentración de Al en los núcleos ciclónicos puede ser debido al incremento del tiempo de residencia de las partículas aluminosilicatadas cuando son "capturadas" dentro de la circulación del remolino. Un mayor tiempo de residencia debe favorecer la solubilidad del Al más fuertemente enlazado en las matrices minerales, cuya cinética es más lenta que la fracción asociada a partículas ya meteorizadas.

En el límite de los remolinos ciclónicos se acumulan gran cantidad de agregados biológicos, resultado de la alta productividad dentro de estas estructuras físicas. La presencia de un alto flujo de partículas biogénicas que suponen sitios de adsorción superficial para el Al disuelto deben transportarlo fuera del agua superficial y, así, favorecer su descenso en la columna de agua. Este fenómeno ya ha sido descrito previamente para otras áreas productivas como la Corriente de California donde existe un intenso afloramiento costero (Orlans y Bruland, 1986). La intensidad con que se produce la disminución y hundimiento del aluminio desde las aguas superficiales es, sin duda, el resultado del grado en que tiene lugar la productividad biológica y el flujo de partículas biogénicas resultante. Esta proporcionalidad entre el grado de desaparición del metal traza desde las aguas superficiales y el grado de productividad primaria, se ha observado también para el  $^{234}\text{Th}$ , metal reactivo a las partículas y con una química de hidrólisis similar a la del Al (Coale y Bruland, 1985).

Por otra parte, el Al particulado de origen atmosférico puede sufrir adsorción física o química sobre las células y detritus o asimilación biológica (especialmente, siendo incorporado en las bolas fecales del zooplancton) disminuyendo su tiempo de residencia en los márgenes en relación con las partículas que permanecen suspendidas dentro del remolino. Varios estudios realizados en el océano abierto (Wallace et al., 1981; Deuser et al., 1983; Fowler y Knauer, 1986) han

mostrado que las partículas atmosféricas que llegan a las aguas superficiales son eliminadas rápidamente, en unas pocas semanas, junto con las grandes partículas orgánicas como resultado del empaquetamiento biológico (Fowler y Knauer, 1986). Buat-Ménard et al. (1989) sugieren un tiempo medio de residencia de 40 días para las partículas minerales en las aguas superficiales del Mediterráneo que está de acuerdo con los resultados de estudios en el Atlántico Norte (Wallace et al., 1981; Deuser et al., 1983). Este tiempo de residencia medio correspondería a una velocidad media aparente de hundimiento de  $\approx 5 \text{ m-día}^{-1}$  que excede a la que tendrían las partículas minerales individuales ( $< 5 \mu\text{m}$ ) en base a cálculos de Stokes.

La velocidad de hundimiento de los minerales aluminosilicatados adsorbidos en agregados orgánicos y/o incorporados en bolas fecales puede llegar a decenas y centenas de  $\text{m-día}^{-1}$ . Davies y Buat-Ménard (1990) han observado que los flujos de salida desde la capa de mezcla del Al particulado y las bolas fecales están correlacionados ( $r = 0.91$ ) y esa correlación es mucho mayor que la existente entre el flujo de Al particulado y el de carbono orgánico. Esto parece indicar que el pastaje por el zooplancton y la consiguiente producción de bolas fecales pueden ser el proceso más eficiente de eliminación de las partículas minerales en las aguas superficiales. Este tipo de comportamiento se ha visto, también, para los radionúclidos como el  $^{141}\text{Ce}$  y  $^{144}\text{Ce}$  (Fowler et al., 1987) y para el  $^{234}\text{Th}$  (Bergametti et al., 1989).

Aunque se carecen de datos acerca de la correlación entre el Al y los flujos de bolas fecales en la zona de estudio, se ha encontrado que las concentraciones de Al disuelto medidas durante marzo de 1991 eran bastante bajas en los lugares donde la biomasa del zooplancton era mayor (Torres-Curbelo, 1991). Se han observado valores máximos de la actividad metabólica de la meiofauna del sedimento entre marzo y mayo, ligeramente retrasados con respecto al máximo de la actividad metabólica del zooplancton, como consecuencia del suplemento de bolas fecales y material orgánico particulado muerto que se hunde al fondo después del máximo de zooplancton (Aristegui et al., 1989). El incremento de la actividad de la meiofauna puede servir como indicativo de que ha tenido lugar un eficiente hundimiento del material particulado y, posiblemente, del aluminio asociado a él.

Cuando se observan las distribuciones a las profundidades de 25, 50 y 75 m de la fracción de Al complejada orgánicamente no lábil (Figuras 85 y 86) puede comprobarse que las mayores concentraciones del metal se localizan en los bordes de las estructuras ciclónicas. Este patrón inverso de comportamiento frente a la

fracción lábil puede estar relacionado con el aumento de los compuestos orgánicos, probablemente originados de la actividad metabólica en los límites de los remolinos. Sin embargo, a 5 m (Figura 85) los máximos aparecen sobre los núcleos lo que puede indicar que en la superficie hay una mayor producción central de compuestos orgánicos complejantes que se desplaza hacia los bordes de los remolinos a medida que aumenta la profundidad. Este comportamiento puede estar relacionado con una distinta distribución por talla de las células, permaneciendo las más pequeñas en los lugares más turbulentos, mientras que las grandes se hundirán hacia los márgenes menos afectados por el movimiento del agua.

Sin embargo, como puede observarse en las gráficas de correlación entre la fracción lábil y el Al total (Figura 69b) el comportamiento general en el área de estudio es una relación directa en las variaciones de ambas formas. Por tanto, las diferencias entre el metal total y la fracción lábil disuelta disminuyen en los núcleos de los remolinos, lo que puede indicar que el Al en esta zona se encuentra débilmente complejado a las especies orgánicas, predominando las formas inorgánicas. Esto puede ser indicativo de la naturaleza de la materia orgánica disuelta existente, probablemente, poco oxidada y con baja capacidad complejante para el aluminio.

#### Distribuciones del aluminio en las aguas profundas.

En la figura 80 se presentan dos perfiles verticales profundos del aluminio bajo situaciones diferentes. La estación E20 situada al sur de la isla de Gran Canaria, en general, presenta concentraciones medias más pequeñas que la E3 al noreste. Estas concentraciones empobrecidas en aluminio disuelto parecen indicar la presencia de agua procedente del afloramiento sahariano que ha sufrido una intensa eliminación del metal durante el proceso productivo. Ambas estaciones muestran enriquecimiento superficial, más intenso en la E3 ( $\approx 25$  nM). Las concentraciones disminuyen por debajo de la capa de mezcla, lo que sugiere la actuación de procesos de asimilación y eliminación biológica superficial del metal. Por debajo de 250 metros las concentraciones permanecen prácticamente constantes en ambas estaciones, aunque son mucho más elevadas en la estación E3. La muestra de fondo de la estación E20 presentó un aumento en la concentración con un nivel igual al superficial.

La necesidad de disponer de los datos de parámetros fisicoquímicos (salinidad, temperatura, densidad,...) para toda la columna de agua no permite interpretar con mayor profundidad las diferencias entre las dos distribuciones

señaladas anteriormente. Aún así, estos dos tipos de distribuciones del aluminio disuelto dan una visión preliminar de la complejidad del comportamiento biogeoquímico de este elemento en la zona. En apartados posteriores se discute con más detalle los factores que controlan la distribución del aluminio a estas profundidades.

### Efecto del flujo atmosférico en las aguas superficiales.

El aluminio disuelto lábil medido en las aguas superficiales para algunas estaciones de las campañas EMIAC está en concentraciones mucho más elevadas que las encontradas en aguas oceánicas del Atlántico (como se verá en el estudio realizado durante la campaña RV76 en el Atlántico Noreste). Esto *no es incoherente* si los valores de concentración pueden ser explicados en base a los aportes vía atmosférica de Al particulado que soporta la zona de estudio por su proximidad al continente africano.

El efecto del flujo atmosférico en las aguas superficiales seguiría el siguiente esquema general:

- 1.- Llegada del flujo atmosférico a la superficie del mar tras deposición húmeda o seca. Se produce la disolución de la fracción soluble del aerosol mineral.
- 2.-
  - a.- La *fracción soluble* se origina por contacto con el agua de mar o la lluvia. Los elementos reactivos en la forma disuelta son adsorbidos sobre las partículas suspendidas. En las aguas superficiales, estas partículas son principalmente de origen orgánico, bien sean células de fitoplancton o partículas minerales que están recubiertas por películas orgánicas. El proceso de adsorción se considera, generalmente, reversible, pudiendo los elementos adsorberse y desorberse cierto número de veces.
  - b.- La *fracción particulada* suspendida en el agua superficial es pastada por el zooplancton y, posteriormente, excretada con las bolas fecales. Estos agregados tienen un diámetro  $\geq 100 \mu\text{m}$  y, por tanto, se hunden rápidamente. Las bolas fecales son una componente importante del flujo de material particulado que se exporta desde la capa de mezcla. Junto con el pastaje del zooplancton, los procesos físicos o la utilización del



material fecal por especies mayores inducen la aparición de procesos de disgregación y agregación que son reversibles y provocan la formación y ruptura de grandes partículas (Fowler y Knauer, 1986). Estos procesos de agregación-disgregación no son exclusivos de la capa de mezcla y continúan a través de toda la columna de agua.

Un problema que surge cuando se estudia el grado en que el Al particulado, que entra vía atmósfera al medio marino, contribuye al enriquecimiento en Al disuelto en la masa de agua superficial, es la validez de las estimaciones previas que existen de dicho enriquecimiento. Dos parámetros condicionan esencialmente la estimación:

- 1.- La *velocidad de deposición* supuesta para el aerosol mineral en las aguas superficiales desde la atmósfera.
- 2.- La *solubilidad* estimada para el Al asociado al material particulado cuando se pone en contacto con el agua de mar.

Antes de establecer los tiempos de residencia del elemento es, por tanto, conveniente realizar algunas precisiones sobre estos dos parámetros.

#### Sobre la velocidad de deposición.

Se han utilizado diferentes modelos para calcular la concentración de flujo de material particulado al océano. Cada uno de éstos toma en consideración distintas variables y presentan limitaciones distintas que deberán tenerse en cuenta a la hora de utilizar las estimaciones del flujo que proporcionan.

Un primer modelo está basado en los elaborados por Buat-Ménard y Chesselet (1979) y Chester et al. (1979). Considera que la velocidad de deposición total del Al particulado es  $1 \text{ cm s}^{-1}$ . Esto está de acuerdo con datos previos para la deposición de la sal de mar (Blanchard, 1963), deposición seca de partículas sobre el agua superficial (Sehmel y Sutter, 1974), distribución de talla de los metales traza en partículas atmosféricas (Duce et al. 1976) y caída de radioisótopos, tales como  $^7\text{Be}$  (Silker, 1974) y  $^{210}\text{Pb}$  (Turekian et al., 1977), desde la atmósfera.

Un segundo modelo es el propuesto por Duce et al. (1976). Las velocidades de deposición seca se calculan a partir de los datos de Cambry et al. (1975) siendo de  $1.5 \text{ cm s}^{-1}$ . Este modelo, además, introduce otro parámetro que es

el debido a la eliminación por lluvia. Se considera que este factor produce un efecto de dos veces el de caída seca. Así, la velocidad de deposición atmosférica resulta ser tres veces el flujo de caída seca.

Junge (1972) supone que, para todo el océano, los particulados atmosféricos estarían uniformemente distribuidos a una altura de 5000 m y que serían eliminados por lluvia 40 veces por año. Sobre este modelo se han desarrollado variantes posteriores (Bruland et al., 1974; Duce et al., 1976; Prospero, 1979).

Como puede verse, el modelo propuesto por Junge presupone que la lluvia elimina totalmente las partículas. Sin embargo, esta condición no se cumple para todas las regiones y parece que no se aproximaría a la realidad si se pretende aplicar en nuestra área de estudio donde son escasas las precipitaciones. Lo mismo puede decirse de modelo de Duce en el que la deposición húmeda tiene una componente de mayor peso que la deposición seca en el flujo total.

Existen modelos más complejos que han sido descritos en la literatura, como por ejemplo el diseñado por Schutz (1979) para describir el transporte de partículas minerales por los vientos Alisios. Este modelo requiere un conocimiento preciso de las condiciones atmosféricas locales y de las concentraciones del material particulado. Esto dificulta su aplicación a regiones donde no se dispone de tales datos, como es el caso de nuestra zona de estudio.

Las partículas atmosféricas entran en el agua de mar tras eventos esporádicos pero muy intensos (Bergametti et al., 1989; Löye-Pilot et al., 1986). La variación temporal del flujo de deposición de Al atmosférico es muy alta y está asociada con el transporte de polvo desde los continentes áridos. Las partículas que constituyen el aerosol mineral tienen un radio generalmente menor a 5  $\mu\text{m}$ .

Las velocidades de deposición seca de los metales traza desde la atmósfera varían con el tamaño de partícula (Arimoto y Duce, 1986). Los metales traza, como el Al y Fe, asociados con partículas grandes (diámetro medio  $\geq 2.5 \mu\text{m}$ ) se pueden considerar que tienen velocidades de deposición seca  $1\text{-}1.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  (Chester y Bradshaw, 1991). En las áreas próximas a los focos que originan estas partículas, como sería la zona en estudio de las Islas Canarias, puede suponerse un valor medio de  $1.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Ya que en la actualidad se carece de los datos necesarios de la cantidad de aerosol mineral atmosférico que entra en la zona de las Islas Canarias, es posible considerar como primera aproximación la cantidad registrada por Savoie y Prospero (1977). Esta estimación se realizó a partir de una serie limitada de datos de únicamente 3 meses de recolección en la isla de Sal (16°45'N, 22°57'O) obteniéndose una carga media de aerosol mineral de, aproximadamente,  $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  de aire. La dirección de los vientos en esta región cambia estacionalmente siendo los eventos de tormentas de polvo esporádicos. Por ello, un período de muestreo de 3 meses puede ser poco representativo de las condiciones dominantes para toda el área de estudio. Además, las cargas de aerosol particulado que afectan el margen este del Atlántico Norte sometido a los Alisios sufren variaciones estacionales, e incluso variaciones diurnas, pudiendo cambiar la concentración de mineral en los aerosoles que proceden de la costa oeste de Africa hasta en dos órdenes de magnitud de un día a otro (Savoie y Prospero, 1977).

Para la región entre 10°N-30°N, Chester (1982) considera que se produce una entrada máxima de  $360000 \text{ ng Al}_p\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ , cantidad que está de acuerdo con los valores más altos de  $\text{Al}_p$  que han sido determinados en esta región afectada por los Alisios (Chester et al., 1976; Krishnaswami y Sarin, 1976). Esta estimación para el flujo atmosférico fue calculada utilizando el modelo de Duce. Los flujos calculados que resultan de aplicar otros modelos como el de Buat-Ménard,  $80000 \text{ ng Al}_p\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ , y el de Junge,  $51000 \text{ ng Al}_p\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$  son ligeramente inferiores.

Recientemente, Chester et al. (1991) han recalculado el flujo atmosférico para esta región del Atlántico en  $145500 \text{ ng Al cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ , suponiendo que la deposición total es el resultado de 9 meses de deposición seca ( $1.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) y sólo 3 meses de deposición seca y húmeda conjunta (modelo de Duce,  $4.5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

#### Sobre la solubilidad del aluminio particulado.

Hydes (1979) determinó perfiles de Al disuelto en el Atlántico Noroeste que mostraban un marcado enriquecimiento superficial que interpretó se debía a entrada atmosférica. Estos resultados fueron discutidos por Moore (1981) ya que parecían no estar de acuerdo con los datos publicados sobre la solubilidad del Al en partículas atmosféricas del 1% (Hodge et al., 1978 y Duce et al., 1976). Sin embargo, trabajos posteriores (Moore y Millward, 1984) parecen indicar que las medidas previas

de solubilidad del Al desde partículas atmosféricas eran indicativas tan sólo del límite inferior de la cantidad de aluminio que pasa a la disolución.

El trabajo de Moore y Millward (1984) y las previas observaciones realizadas por Deuser et al. (1981) ponen de manifiesto que el Al se hunde rápidamente transportado por bolas fecales ya que las partículas arcillosas son ingeridas por el zooplancton. Debido a ello, se recalculó el valor de la solubilidad de Al desde el particulado atmosférico en condiciones de pH inferior al del agua de mar. Se ha estimado que, el límite superior de solubilidad del Al desde el particulado atmosférico es de un 20% (Moore y Millward, 1984) que es bastante superior al primer valor estimado de un 1%. Esta solubilidad se calculó a  $\text{pH} = 1$ , condición bastante extrema con respecto a la que encuentran las partículas atmosféricas cuando llegan al medio marino.

En un trabajo posterior de Hydes (1983), realizado en el Atlántico Noreste a  $25^{\circ}\text{N}$ - $35^{\circ}\text{N}$ , el autor encuentra similares enriquecimientos en la masa de agua superficial. El grado de enriquecimiento en la capa superficial en relación con el agua inmediatamente debajo de la termoclina aumentaba en el desplazamiento nortesur. Esto está de acuerdo con el movimiento hacia el área de transporte máximo de polvo sahariano debido a los vientos Alisios del Atlántico (Chester, 1982; Prospero et al., 1979). Los altos valores de Al encontrados en superficie para algunas estaciones de su trabajo fueron explicados considerando una entrada máxima de  $360000 \text{ ng Al}_p \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  y un 1% de solubilidad del material, que produciría un incremento en Al disuelto de  $8.8 \text{ nM}$  por año para una masa de agua aislada con una profundidad de 150 m. Los tiempos de residencia del Al disuelto estimados en esas estaciones variarían entre 2.2 y 2.8 años. Esto está de acuerdo con el tiempo de residencia de las aguas superficiales por encima de la termoclina que se ha estimado en 80 años (Broecker, 1974).

Maring y Duce (1987) sugieren que el 8-10% del Al en los aerosoles atmosféricos originados en la corteza que entran al Pacífico Norte es soluble en el agua de mar. Esta fracción tiene períodos de solubilización distintos:

- a.- entre el 5 y 6% se disuelve muy rápidamente y es, probablemente, la porción correspondiente a los minerales primarios ya meteorizados.
- b.- entre el 3 y 4% del material particulado se disuelve después de 60 horas y proviene de la matriz del aluminosilicato.

Estas estimaciones están de acuerdo con la de Orians y Bruland (1986) que encontraron que del 5-10% del aluminio particulado es intercambiable en el Océano Pacífico. Measures y Edmond (1988) han calculado que se requiere una disolución en el agua de mar del 5-10% del flujo atmosférico para poder explicar los niveles de Al disuelto en las aguas profundas del Mediterráneo. Chester et al. (1991) señalan una solubilidad < 5 % de la deposición total para el Al, según sus recientes experimentos que les han permitido calcular la solubilidad de diferentes metales traza en agua de mar.

### Tiempo de residencia del aluminio disuelto en la zona de estudio.

Supondremos, dada la escasez de precipitaciones en el archipiélago Canario, que el flujo de deposición atmosférica total en el área es el resultado exclusivamente de la deposición seca. Dada la proximidad a los focos de emisión de las partículas que constituyen el aerosol, la velocidad de deposición de éstas es de  $\approx 1.5 \text{ cm s}^{-1}$ . En base a las medidas del aerosol más próximas a la región dadas por Savoie y Prospero (1977) y considerando que el 8% de la masa de polvo mineral es aluminio (Prospero, 1981)  $\approx 2.4 \mu\text{g m}^{-3}$  del metal estarían en la atmósfera. El flujo atmosférico de Al particulado que entra en las aguas superficiales sería de  $\approx 113530 \text{ ng cm}^{-2} \text{ año}^{-1}$ .

Aceptando que el Al es liberado rápidamente, un 5% del flujo atmosférico total depositado puede considerarse una buena estimación de la entrada soluble del metal a las aguas superficiales. Se ha calculado, que para los 150 m primeros de la columna de agua considerada como una masa aislada, el tiempo de residencia del Al varía entre 0.8 años (p.e E3 y E20, en general, aguas oceánicas) y 2 años (aguas afectadas por los fenómenos de circulación costera). Los valores mayores están de acuerdo con la estimación de un tiempo de residencia para el Al disuelto de 1.4-1.8 años que resultaría para las tres estaciones 10399, 10400 y 10401 (entre  $\approx 25^{\circ}\text{-}30^{\circ}\text{N}$  y  $25^{\circ}\text{-}30^{\circ}\text{O}$ ) estudiadas por Hydes (1983) en el Atlántico Noreste, si se suponen las mismas condiciones que en nuestros cálculos. El incremento de Al disuelto en las aguas superficiales por año, según nuestras hipótesis, es 1.5 veces mayor que el encontrado por Hydes (1983) a pesar de que él utilizó la estimación máxima del flujo atmosférico dada por Chester (1982) pero, sin embargo, infraestimó la solubilidad de Al asociado al aerosol mineral en el agua de mar.

Orians y Bruland (1986) calcularon un tiempo de residencia del Al disuelto en las aguas superficiales del Pacífico Norte Central de 3-4 años. Este tiempo de residencia es similar al de 4-10 años estimado por Maring (1985) para el Al disuelto y, también, al encontrado para  $^{210}\text{Pb}$  (Nozaki et al., 1976) y el Pb común (Schaule y Patterson, 1983). Este mayor tiempo de residencia del Al en las aguas del Pacífico Norte en relación al encontrado en el Atlántico Noreste, puede venir determinado por la disminución de la concentración del metal a medida que transcurre la circulación meridional. Los enriquecimientos de Al en las aguas superficiales del Pacífico originados por entradas atmosféricas en relación a su concentración en las aguas profundas pueden ser mayores que los detectados en el Atlántico Noreste.

A partir de la relación entre los tiempos de residencia del  $^{234}\text{Th}$  y Al disuelto en las aguas del Pacífico Norte Central, Orians y Bruland (1986) encuentran que el tiempo de residencia del Al disuelto puede disminuir en aguas afectadas por afloramientos a 100 días (Corriente de California) y si son éstos más intensos hasta 35 días. En la estación E14, durante la campaña EMIAC 9103, se ha encontrado concentraciones bajas de Al, con un mínimo en la masa de agua superficial a 100 m de 8.7 nM. Esto podría ser indicativo de la intrusión de filamentos de agua que proceden del afloramiento sahariano, para la cual se ha calculado un tiempo de residencia de Al disuelto de  $\approx 44$  días que está de acuerdo con el dado por Orians y Bruland.

#### Flujos de aluminio desde la capa de mezcla.

Las concentraciones de Al disuelto están controladas esencialmente por los fenómenos de adsorción sobre la superficie de las partículas en el agua de mar. Este tipo de control de la distribución de los elementos químicos en el medio marino ha sido ya establecido (Balistrieri y Murray, 1979; Brewer y Hao, 1979). No parece que sea frecuente que se alcance un equilibrio de solubilidad con las fases insolubles (Murray y Brewer, 1977) siendo la adsorción de las especies disueltas sobre las partículas el proceso dominante en el agua de mar.

A partir de nuestros resultados, las partículas en el agua de mar deben desempeñar un doble papel. En períodos cortos tras su entrada a la superficie, cuando son "frescas", se solubilizan rápidamente y contribuyen al incremento de la concentración de Al en la capa de mezcla. A medida que envejecen se van

recubriendo de una película orgánica y los procesos de adsorción comienzan a predominar controlando las concentraciones del metal en la disolución. Esto explicaría las observaciones que muestran una disminución del Al en los límites donde existe una mayor producción secundaria. Una explicación similar se ha dado a las relaciones pequeñas encontradas entre metales traza y carbono orgánico particulado en el Mar de los Sargazos debidas a la baja afinidad de los metales cuando la materia orgánica particulada es de origen reciente (Wallace et al., 1977). Estos resultados en aguas que son oligotróficas junto con las observaciones del papel que desempeña la producción de bolas fecales en los procesos de eliminación de partículas minerales (Buat-Ménard et al., 1989; Davies y Buat-Ménard, 1990) en el Mediterráneo, parecen indicar que los mecanismos que predominan en el control de la distribución del Al no son diferentes cualitativamente de los que existen en aguas eutróficas.

Existen evidencias de que las partículas en el agua de mar pierden rápidamente las características de carga superficial que presentan en las disoluciones puras y adquieren propiedades débilmente electronegativas, como consecuencia de la formación de películas orgánicas macromoleculares (Neihof y Loeb, 1974; Loeb y Neihof, 1977; Hunter y Liss; 1979). Sin embargo, una limitación importante al estudio de la química superficial en el agua de mar es el desconocimiento de las características de las películas orgánicas que se forman sobre las partículas.

Huizenga y Kester (1979) sugieren que los principales sitios reactivos sobre la materia orgánica disuelta en el agua de mar son grupos funcionales ácidos carboxílicos. Suponiendo que las partículas que son recubiertas con compuestos orgánicos específicos en el agua de mar deben tener una composición similar a los compuestos orgánicos en disolución, la adsorción del Al debe realizarse por interacción con los grupos superficiales -COOH. Esto está de acuerdo con lo que se conoce de la química de hidrólisis del Al(III), ion metálico "duro", con gran afinidad por bases "duras" tales como  $\text{RO}^-$  ( $\text{R} = \text{alquil o H}$ )  $> \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- \gg -\text{COO}^-$ . Los ligandos conocidos del Al(III), en orden aproximado de disminución de dureza y disminución de afinidad para el Al, son los glicoles, catecoles, ácidos hidroxil-alifáticos y ácidos hidroxil-aromáticos. Otros agentes quelantes complejos son el ácido cítrico, ácido glucónico y ácido tartárico.

Baliestreri et al. (1981) han hecho una primera aproximación a un modelo que determina las constantes de equilibrio de un metal con la materia particulada marina combinando la información proporcionada por un modelo de química

superficial con la de observaciones de campo. Sus resultados sugieren, también, que las propiedades adsorptivas de la materia particulada marina están controladas por los recubrimientos orgánicos.

Por otra parte, las células de fitoplancton "frescas" parecen jugar un papel menor en el control de las concentraciones de Al disuelto en la capa de mezcla. A medida que se produce el envejecimiento del material biogénico, la producción de detritus y bolas fecales aumenta la afinidad del metal disuelto por las superficies y, en consecuencia, la adsorción y hundimiento del Al desde las aguas superficiales. Esto está de acuerdo con las medidas de menores concentraciones de Al en las aguas procedentes del afloramiento sahariano, donde las células son mayores pero más viejas, y una mayor concentración en las aguas productivas de Canarias, donde las células son más pequeñas y "frescas".

Se puede demostrar que prácticamente todo el Al particulado que entra en la capa de mezcla se hunde adsorbido a partículas en función de la producción primaria y el carbono orgánico particulado (COP) de la zona. El flujo primario total ( $F_t$ ) en la columna de agua puede considerarse la suma de dos componentes (Buat-Ménard y Chesselet, 1979):

$$F_t = F_a + F_b$$

donde  $F_t$  es el flujo primario total de los elementos asociados a partículas que se hundieren desde la superficie a las aguas profundas,  $F_a$  la componente debida al hundimiento de pequeñas partículas ( $\leq 50 \mu\text{m}$  de diámetro) y  $F_b$  la componente debida al hundimiento de las partículas grandes ( $\geq 50 \mu\text{m}$  de diámetro).

$F_a$  se puede calcular a partir de la ecuación:

$$F_a = C_a \cdot V_a$$

donde  $C_a$  es la concentración media de Al particulado pequeño en el agua superficial y  $V_a$  la velocidad de hundimiento de las partículas pequeñas que puede considerarse de  $80 \text{ m}\cdot\text{año}^{-1}$  (Buat-Ménard y Chesselet, 1979).

$F_b$  se puede evaluar utilizando la ecuación:



$$F_b = F_{COP} \cdot R$$

donde  $F_{COP}$  es el flujo de carbono orgánico particulado transportado fuera de la capa de mezcla ( $\approx 150$  m) y  $R$  la relación Al/C en partículas grandes.  $F_{COP}$  puede estimarse como el 5% de la producción primaria en superficie (Wallace et al., 1977). Para calcular  $R$  se supondrá que las partículas orgánicas que salen de la capa de mezcla tienen la misma composición elemental que la materia suspendida total en las aguas.

Para calcular  $F_i$  se han considerado los valores para el Al particulado y COP de  $2128 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  y  $34.1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , respectivamente, dados por Chester (1982) como promedios del Atlántico Norte ( $30^\circ$ - $10^\circ$ N, margen este). Se suponen dos masas de agua distintas: agua "no perturbada" (ANP), en general, agua oceánica no afectada por la circulación entre islas, con una producción primaria relativamente baja, y agua "perturbada" (AP) donde la producción primaria media es mayor como consecuencia de la presencia de los remolinos ciclónicos y el agua del afloramiento sahariano. La producción primaria media en estas aguas es diferente,  $\approx 420 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$  en el ANP y  $\approx 900 \text{ mg C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$  en el AP (Aristegui y Basterretxea, comunicación personal), por lo que se han calculado los flujos que resultarían en cada una de las masas. La tabla 20 recoge los valores estimados para el flujo primario total a partir de sus componentes en la zona de estudio y se comparan con el estimado a partir de los datos de Chester (1982) para la región entre  $10^\circ$ - $30^\circ$ N del margen este del Atlántico Norte.

A partir de los valores obtenidos para  $F_i$ , comparados con nuestra estimación del flujo atmosférico de  $\text{Al}_p$  ( $\approx 113530 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ ) que entra en las aguas superficiales, la atmósfera aportaría aproximadamente un 60% de la materia particulada necesaria para mantener el flujo de salida del aluminio en la masa de agua no perturbada. Sin embargo, en aquellas zonas donde la productividad es mayor todo el  $\text{Al}_p$  de origen atmosférico es prácticamente eliminado por los agregados orgánicos de la capa de mezcla. El exceso de  $\text{Al}_p$  que abandona la capa de mezcla en las aguas de los remolinos ciclónicos parece indicar un retraso en la eliminación de las partículas antiguas que han quedado suspendidas durante períodos menos productivos. La existencia de procesos de advección lateral pueden, también, contribuir a este exceso.

Este modelo no toma en consideración la naturaleza de la materia

	$C_a$ ng·cm <sup>-3</sup>	$V_a$ cm·a <sup>-1</sup>	$F_a$ ng·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>	
	2128·10 <sup>-3</sup>	8000	17024	
Masas de agua	Producción Primaria ng C·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>	$F_{cop}$ ng C·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>	$F_b$ ng·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>	$F_i$ ng·cm <sup>-2</sup> ·a <sup>-1</sup>
ANP	1533·10 <sup>4</sup>	766500	47830	64854
AP	3300·10 <sup>4</sup>	1650000	102960	119984
10°-30°N*	1825·10 <sup>4</sup>	912500	56940	73964

**Tabla 20.-** Estimaciones de los flujos de aluminio particulado. (\*) A partir de los datos de Chester (1982)

orgánica que se hunde. Como ya se ha indicado, el envejecimiento de los agregados biológicos puede influir en la capacidad de adsorción y, por tanto, en el flujo de salida del metal desde la capa de mezcla.

## - EL ALUMINIO EN AGUAS OCEANICAS DEL ATLANTICO NORESTE.

Como ya se ha indicado, la gran variación en las distribuciones observadas para el Al hace necesario profundizar en los factores que las controlan. A partir de los perfiles del metal obtenidos en la campaña oceanográfica RV-76 es posible dibujar un comportamiento general caracterizado por la presencia de un máximo superficial, seguido de un mínimo a profundidades medias y una ausencia o sólo ligeros incrementos de la concentración en profundidad. En ocasiones, los valores en el fondo aumentan a niveles similares a los de la capa de mezcla y no siempre se observa enriquecimiento superficial en todas las regiones oceánicas. Una descripción más detallada se recoge en los siguientes epígrafes. Antes de proceder a la discusión de los datos experimentales se recopilan las referencias bibliográficas precedentes del elemento en la zona de estudio.

### Distribuciones observadas para el aluminio en el Atlántico Norte.

Las citas de las distribuciones del aluminio en el Atlántico Norte pueden resumirse en la siguientes:

Hydes (1979) encontró en el Atlántico Noroeste un perfil para el Al con las siguientes características:

- aguas superficiales enriquecidas (38 nM)
- mínimo pronunciado a  $\approx 1200$  m (20 nM)
- por debajo de esta profundidad, las concentraciones de Al aumentan linealmente
- en las aguas del fondo, los valores son comparables a los de la capa de mezcla.

Hydes (1983) estudió la evolución del Al a lo largo de un radial en la Cuenca Este del Atlántico Norte ( $25^{\circ}$ - $35^{\circ}$ N,  $\approx 10^{\circ}$ - $25^{\circ}$ O), observando:

- altas concentraciones en las aguas superficiales (16-33 nM)
- niveles bajos por debajo de la termoclina estacional ( $< 10$  nM)
- altas concentraciones (25 nM) a la profundidad de  $\approx 1000$  m donde aparece el flujo del Agua Mediterránea
- no hay aumento de las concentraciones del Al ( $\leq 10$  nM) con la profundidad.

Moore y Millward (1984) presentan un perfil en la Cordillera Atlántica Media (38°09'N, 45°13'O) con las siguientes características:

- no hay enriquecimiento en las aguas superficiales (13 nM)
- las concentraciones aumentan hasta 1000 m (25 nM)
- mínimo a  $\approx$  1800 m (20 nM)
- en el fondo se pueden alcanzar valores mayores (30 nM)

Los valores en las aguas profundas están de acuerdo con los de Hydes (1979). Sin embargo, los datos de Moore y Millward (1984) tienen una pobre resolución del máximo a 1000 m y una disminución constante por encima de esta profundidad a valores superficiales tan bajos como 13 nM.

Measures et al. (1984) presentaron un perfil de Al en la Cuenca de Panamá con los siguientes detalles:

- enriquecimiento en las aguas superficiales (30-75 nM)
- la concentración disminuye ( $\approx$  5 nM) a 250 m de profundidad
- ligero incremento en los niveles (10 nM) a  $\approx$  1000 m
- disminución de las concentraciones en las aguas profundas y de fondo (1-6 nM).

Este perfil es similar a los del Atlántico Noreste (Hydes, 1983) pero con concentraciones en el agua de fondo y profundas menores.

Measures et al. (1986) muestrearon cinco estaciones entre Wood Hole y Bermudas ( $\approx$  30°-40°N, 70°-55°O) donde el Al mostró:

- altas concentraciones en la capa de mezcla (30-43 nM)
- disminución fuerte a través de la termoclina estacional (14-24 nM)
- máximo ( $\approx$  25 nM) en el Agua Modo Subtropical (18°C), a profundidades entre 250 y 500 m
- por debajo, los valores disminuyen pronunciadamente (9.4-11 nM) lo que marca el final del Agua Antártica Intermedia (AAIW), Agua del Mar de Labrador (LSW) y Agua Mediterránea (MW) que se encuentran en régimen de mezcla ( $\approx$  1000 m)
- las concentraciones empiezan a aumentar uniformemente hasta el fondo (25-26 nM).

Estos perfiles reproducen las características principales en distribución encontradas por Hydes (1979) y Moore y Millward (1984) en estaciones muy próximas.

Hydes et al. (1986) presentan perfiles en la Cordillera Atlántica Media

(41°59'N, 24°59'O/ 42°36'N, 29°22'O) en los que:

- las aguas superficiales tienen concentraciones menores que el resto de la columna
- la concentración de Al aumenta con la profundidad hasta 1000 m, con un valor de  $\approx 20-25$  nM
- un mínimo (10-15 nM) a 1800 m
- por debajo de esta profundidad, las concentraciones de Al aumentan hacia el fondo.

El aumento con la profundidad hasta 1000 m es similar al encontrado para la Cuenca Oeste del Atlántico Norte (Hydes, 1979). El mínimo en la distribución del Al a 1800 m está de acuerdo con lo observado por Moore y Millward (1984) en la misma área de estudio.

A partir de las diferencias esenciales entre las distribuciones observadas para el Al en el Atlántico Norte, las preguntas fundamentales que deben contestarse son:

- ¿cuál es el origen de los máximos y mínimos en las aguas superficiales?
- ¿por qué se producen mínimos a profundidad media?
- ¿cuál es el origen de los incrementos de Al en el agua del fondo?

Para poder responder a cada una de las cuestiones anteriores, se hace necesario revisar brevemente cuáles son las masas de agua principales, desde el punto de vista de sus relaciones con la concentración de Al disuelto, que caracterizan el Atlántico Norte. Las fluctuaciones en las concentraciones del metal deben estar relacionadas con el origen y formación de las masas de agua, así como con el tiempo de tránsito hasta alcanzar una localización determinada. Se expondrán, también, algunas propiedades físicas que permiten su identificación (Pickard y Emery, 1982).

### Aguas Superficiales

Ocupan aproximadamente los 1000 m primeros de la columna de agua, incluyen la capa de mezcla (50-200 m). Con respecto a la temperatura sufren pocos cambios estacionales, siendo alta a bajas latitudes y disminuyendo a las más altas latitudes. El máximo de salinidad se produce a 20°N ( $37.3^\circ/\text{‰}$ ) y disminuye con el aumento de la latitud ( $34^\circ/\text{‰}$ ). Las concentraciones de Al son, en general, altas y variables, con un ciclo estacional relacionado con la magnitud de las entradas eólicas

y fluviales (aguas costeras) y la intensidad de la adsorción y hundimiento asociada a partículas biogénicas y minerales. La concentración de Al disuelto media es de 37 nM,  $\approx 10$  veces más a la encontrada en el Océano Pacífico (Orians y Bruland, 1985).

### Aguas Intermedias

*Agua Mediterránea (MW).*- En los diagramas T-S puede distinguirse por un máximo de salinidad a 10°C. El máximo en  $S^\circ/\infty$  está bien marcado en la Cuenca Este del Atlántico Norte y se va perdiendo por mezcla con las aguas adyacentes a lo largo de su tránsito. Fluye entre 1000-1500 m en direcciones N, O y S. Antes de la dilución de las propiedades químicas y físicas de esta masa de agua, las concentraciones de Al son altas  $\approx 25$  nM.

*Agua Intermedia Antártica (AAIW).*- Se muestra como una lengua de muy baja temperatura y salinidad que puede detectarse hasta 25°N en el Atlántico. En los diagramas T-S se caracteriza por un mínimo de salinidad de  $34^\circ/\infty$  a 2°C. Presenta mínimos en la concentración de Al disuelto que se intensifican en la Cuenca Este (2-4 nM). Estos son consecuencia de su formación en áreas donde las entradas eólicas son escasas y la productividad muy alta, lo que favorece la eliminación del metal desde la disolución.

*Agua Intermedia Artica (AIW).*- Dos áreas de formación pueden distinguirse, una al norte de Islandia y otra al sur de Groenlandia y Spitsbergen. Las aguas superiores del norte de Islandia tienen una conexión hidrográfica con la costa Europea (Mar de Irlanda, Mar del Norte, Mar Báltico y la costa de Noruega). El tránsito de las aguas costeras europeas hasta el norte de Islandia es rápido, inferior a décadas. Así, las aguas que llegan al norte de Islandia están enriquecidas en Al de origen fluvial. Sin embargo, la componente AIW formada en el sur de Spitsbergen es baja en Al, probablemente por un tránsito lento a lo largo del cual el Al costero se pierde por adsorción y hundimiento sobre agregados biogénicos. Esta última componente se dirige hacia la Cuenca Oeste, al Mar del Labrador donde sufre un régimen de mezcla.

## Aguas Profundas y del Fondo

*Agua del Mar del Labrador (LSW).*- Las concentraciones en Al son bajas ( $\approx 10$  nM) ya que aquí se mezclan masas de agua que ya están muy disminuidas en los niveles del metal disuelto. Una componente del alto Artico llega vía la Corriente Este de Groenlandia, con niveles bajos de Al comparables a los determinados por Moore (1981) en las aguas superficiales del Artico. Agua Mediterránea que ha perdido sus altas concentraciones de Al durante el tránsito contribuye a la mezcla.

*Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW).*- Aparece a una profundidad entre 2000-3000 m. Posee una salinidad mayor que las AAIW y AABW entre las que fluye. Se origina a partir de la AIW formada en invierno al norte de Islandia. Presenta enriquecimientos en Al a altas latitudes (14-17 nM), que no son de origen Artico sino costero. En la Cuenca Oeste, este enriquecimiento puede observarse hasta una latitud de 30°N mientras que en la Cuenca Este se pierde debido al tránsito más lento de esta masa de agua.

*Agua del Fondo Antártica (AABW).*- Se trata de agua de muy baja temperatura y salinidad ( $34.7^\circ/\infty$ ) que puede detectarse hasta 45°N. Fluye hacia el norte por debajo de 3000 m. Presenta valores muy bajos de Al en la Cuenca Oeste (5-6 nM) que pueden incrementarse hacia el margen oriental tras la mezcla con NADW.

*Agua del Fondo Artica (ABW).*- Tienen altas concentraciones de Al disuelto ( $\approx 20$  nM), similares a los valores encontrados en la NADW. Estos enriquecimientos en las cuencas del alto Artico parecen ser de origen local por los aportes de masas de aguas costeras, al igual que para la AIW.

### Distribuciones del aluminio en la columna de agua durante la campaña RV76.

La distribución del aluminio en la columna de agua, así como las diversas variables fisicoquímicas (temperatura, salinidad, densidad y oxígeno disuelto) han sido recogidas en las figuras 89-98. En el apartado de material y métodos se indican las técnicas utilizadas para la determinación.

Las mayores concentraciones de Al se obtuvieron en la masa de agua superficial en la práctica totalidad de las estaciones, aunque no sistemáticamente en los primeros metros de la columna de agua (10-25 m). Sólo tres estaciones (4, 8 y 11) parecen presentar un perfil típico de enriquecimiento superficial ( $\approx 23$  nM) en la capa de mezcla. En general, las distribuciones de Al disuelto en la misma presentan un máximo próximo a la termoclina, salvo en la estación 11, donde el máximo se encuentra en la superficie.

Se observa que en las estaciones donde la termoclina está más cercana a la superficie, el máximo de Al se agudiza y asciende hacia profundidades menores. Durante el transepto de ida, la termoclina estaba más alta (150-200 m) en las estaciones a latitudes menores que  $\approx 36^\circ\text{N}$ , salvo las más próximas a la costa (1 y 2). Los acúmulos de Al disuelto en este caso se observaron entre 25 y 100 m (estaciones 6, 8 y 9) siendo la acumulación más intensa ( $\approx 26$  nM) para la estación situada en la posición más meridional (estación 8).

Cuando se estudia la tendencia de la concentración de Al a lo largo del transepto ( $\approx 53^\circ\text{-}35^\circ\text{N}$ ) se observa un incremento del Al desde el norte al sur. La representación de los valores integrados de Al en la capa superficial de 200 m (Figura 99a) indica, también, el mismo tipo de comportamiento que las series individuales con tendencia positiva de N-S (Figura 99b). Esto está de acuerdo con el avance hacia regiones donde se producen entradas mayores de partículas atmosféricas, más próximas al continente africano. Por tanto, las estaciones meridionales del transepto deben estar más expuestas a la influencia de los vientos procedentes del desierto del Sáhara y, en consecuencia, pueden ser más sensibles a presentar enriquecimiento superficial.

Los perfiles obtenidos en todas las estaciones indican que en el límite inferior de la capa de mezcla se produce una fuerte disminución de las concentraciones de Al disuelto.

La primera de las estaciones estudiadas, situada más al norte y sobre la plataforma europea, presenta un perfil (Figura 91) netamente diferente del resto de las estaciones estudiadas. Se observa un incremento de la concentración de Al desde la superficie hacia el fondo. Los valores encontrados en superficie son menores que los de fondo. Esto parece indicar que en ese lugar se está produciendo la inyección de agua rica en Al al fondo, debido a los aportes terrígenos. Se ha de indicar que la



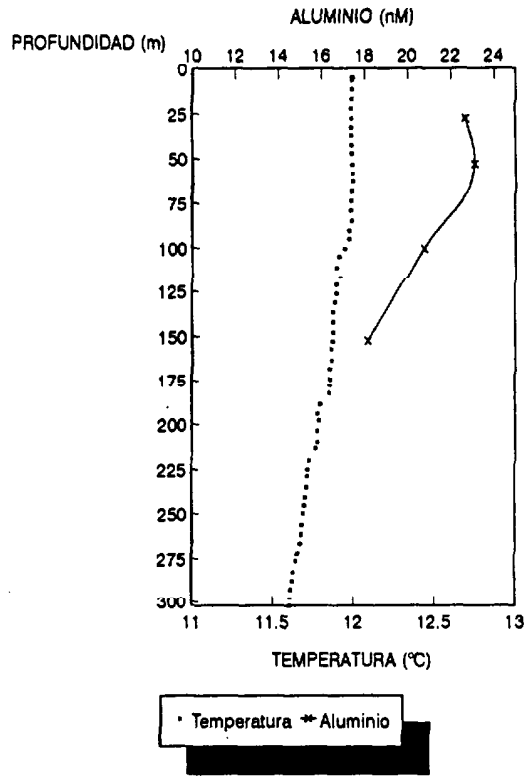
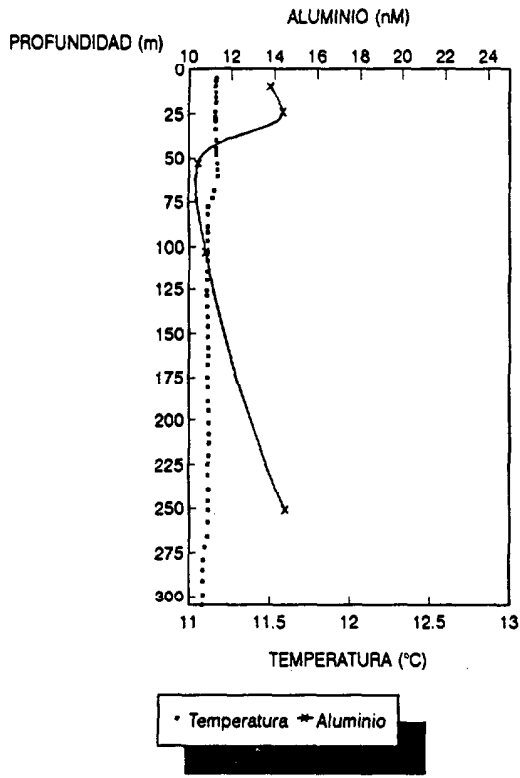
estación se encuentra en el borde de la plataforma continental.

La intrusión de MW produce una alteración en la distribución del aluminio en las aguas intermedias marcada por un máximo, que se correlaciona con el aumento de la salinidad ( $\approx 35.5^\circ/\text{‰}$ ) y de la temperatura ( $\approx 10^\circ\text{-}11^\circ\text{C}$ ). De forma acusada, se observa este fenómeno en la estación 4 ( $\approx 28 \text{ nM}$  a 1000 m). Más diluída aparece en la estación 11 ( $\approx 22 \text{ nM}$ ) también a 1000 m. En general, el flujo del MW puede aparecer entre 800-1500 m, con máxima definición a una profundidad 1000 m.

Se discuten, a continuación, por separado las ideas básicas que pueden extraerse de los resultados observados en las aguas superficiales, intermedias, profundas y de fondo.

ESTACION 3

ESTACION 11



RV-76

RV-76

ESTACION 4

ESTACION 10

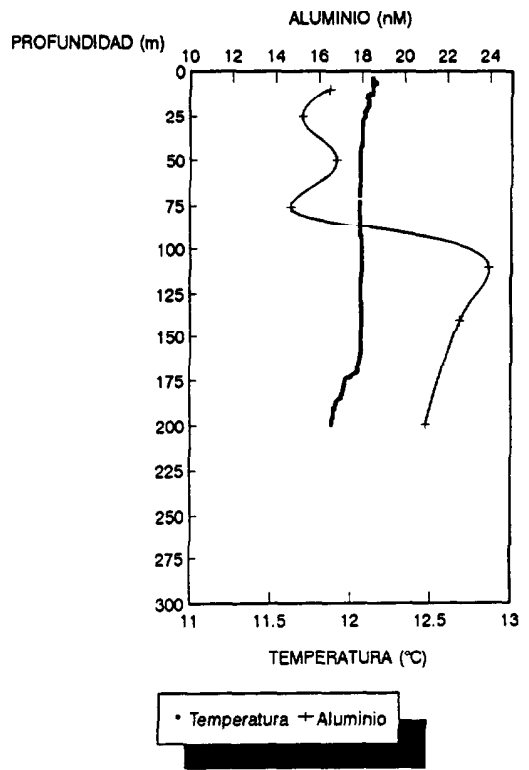
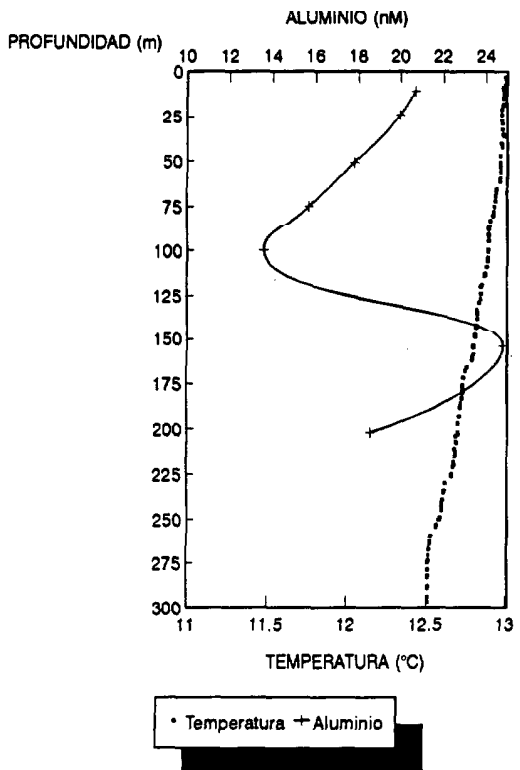
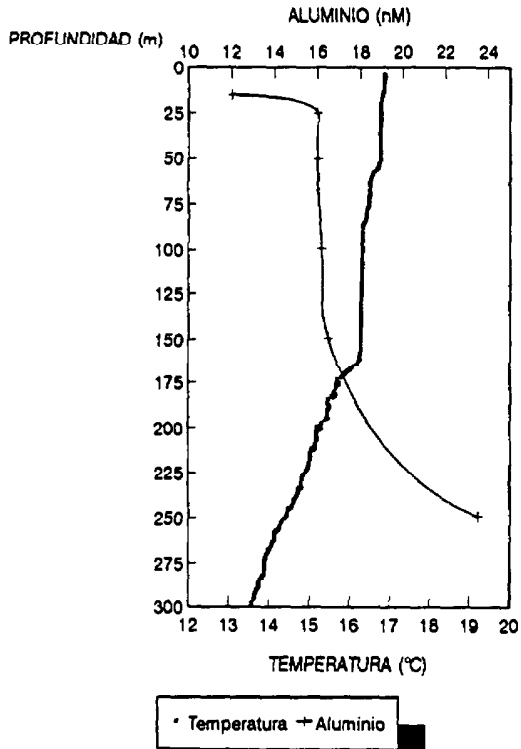


Figura 89.-

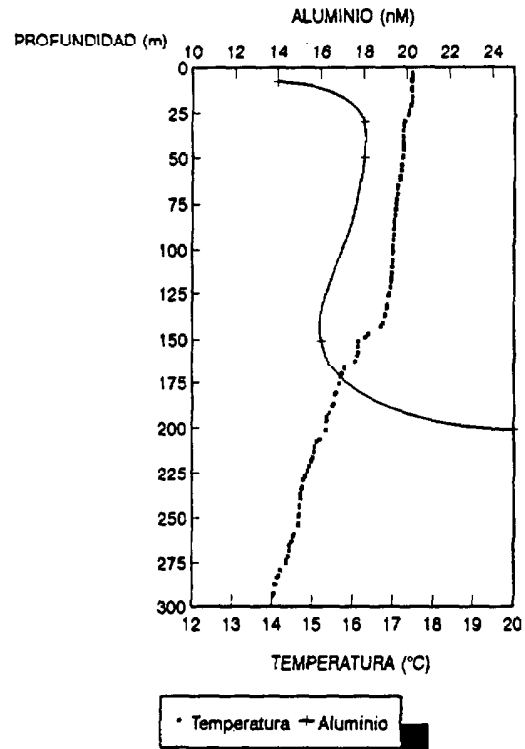
ESTACION 5

RV-76



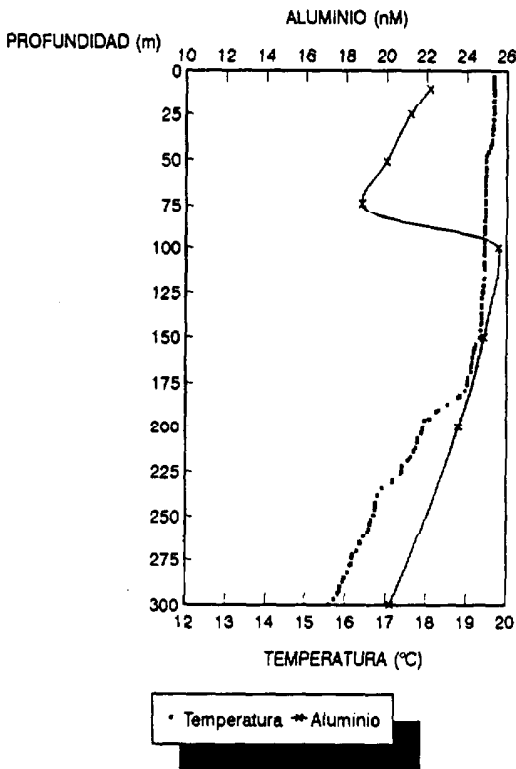
ESTACION 6

RV-76



ESTACION 8

RV-76



ESTACION 9

RV-76

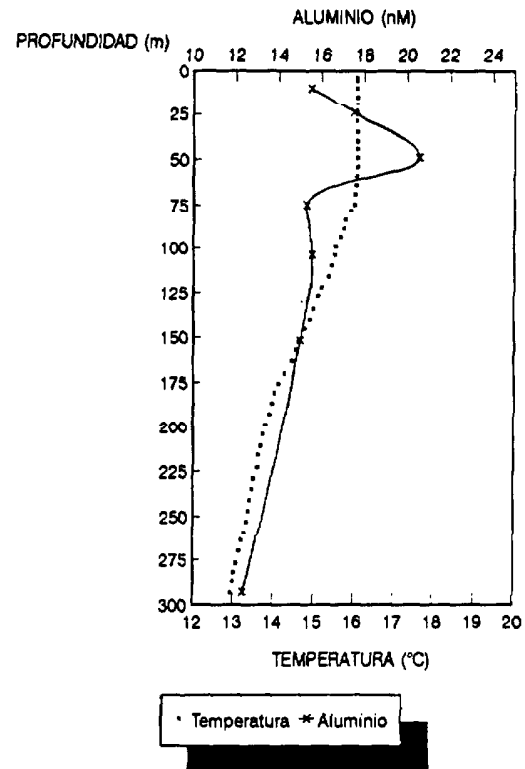
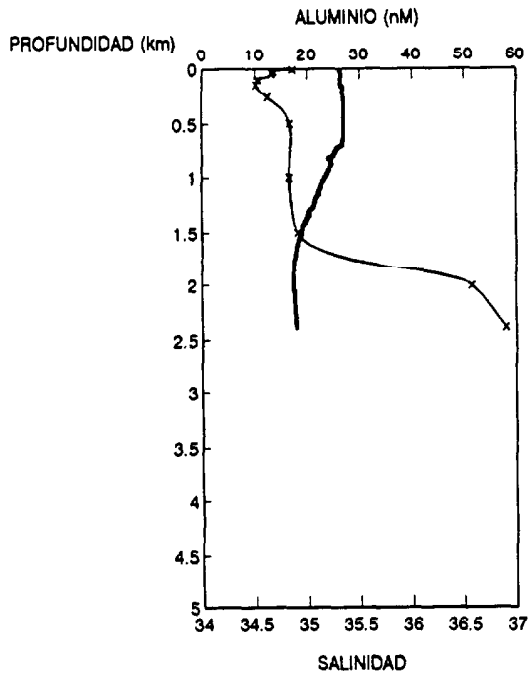


Figura 90.-

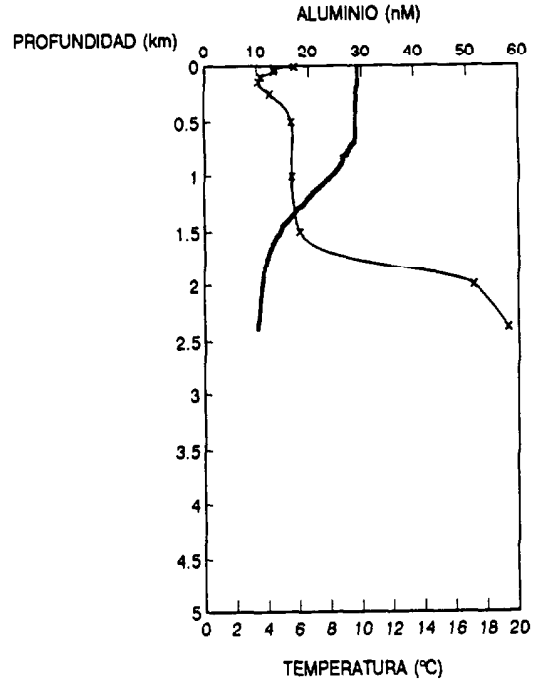
ESTACION 1

ESTACION 1



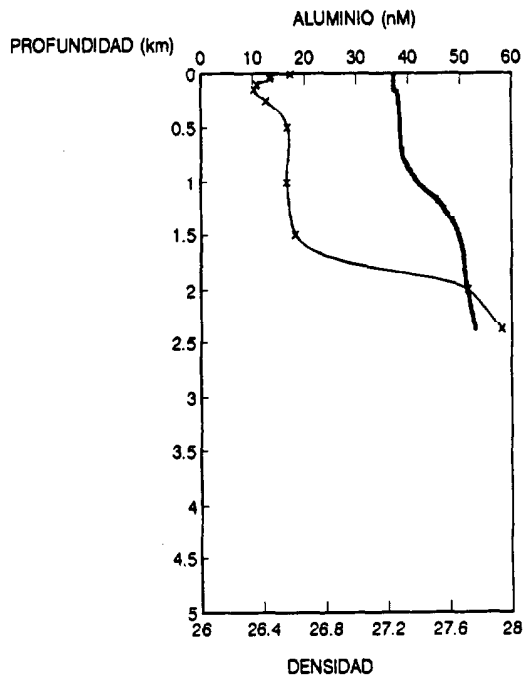
• Salinidad \* Aluminio

ESTACION 1

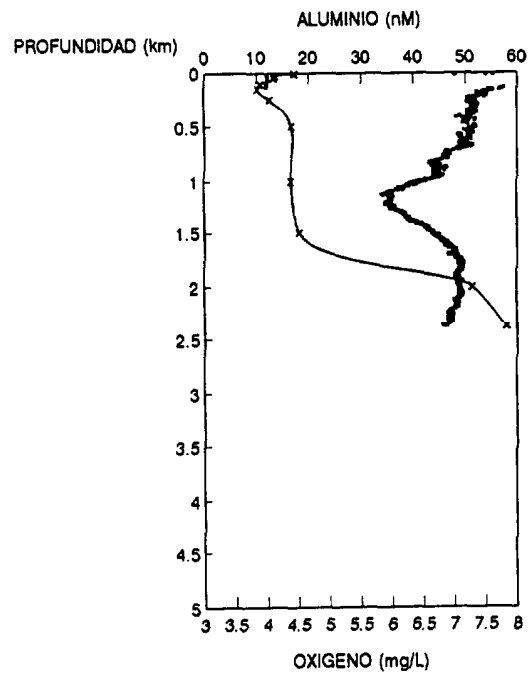


• Temperatura \* Aluminio

ESTACION 1



• Densidad \* Aluminio

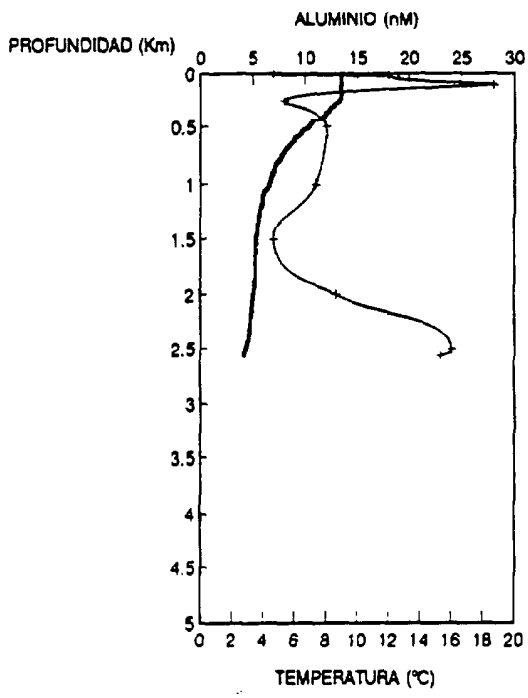
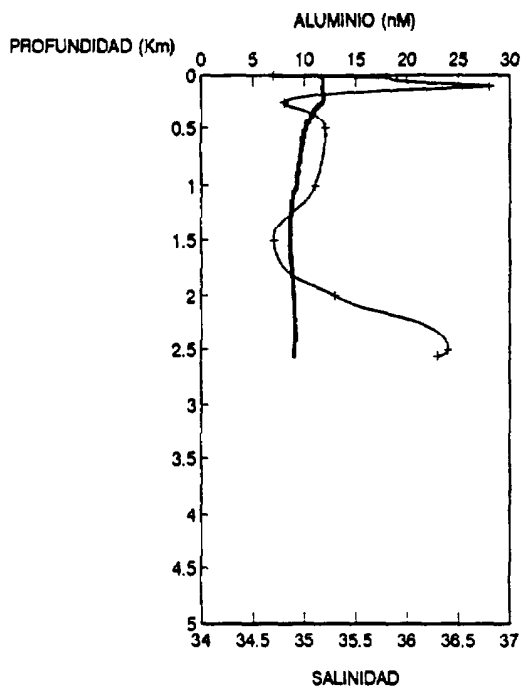


• Oxígeno \* Aluminio

Figura 91.-

ESTACION 2 RV-76

ESTACION 2 RV-76

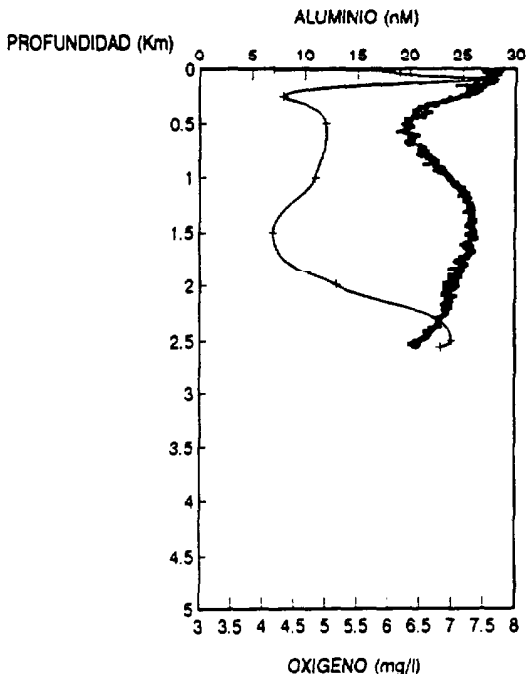
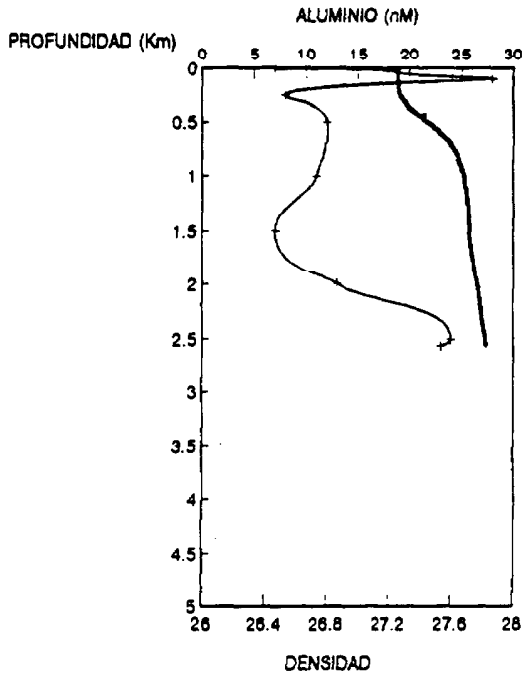


• Salinidad + Aluminio

• Temperatura + Aluminio

ESTACION 2 RV-76

ESTACION 2 RV-76

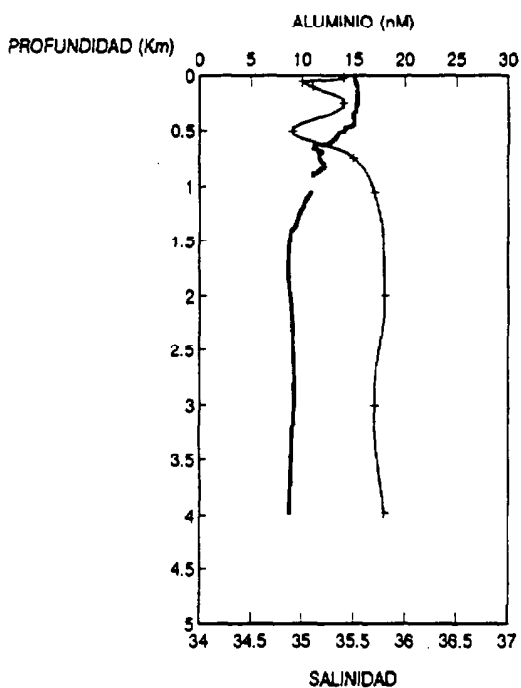


• Densidad + Aluminio

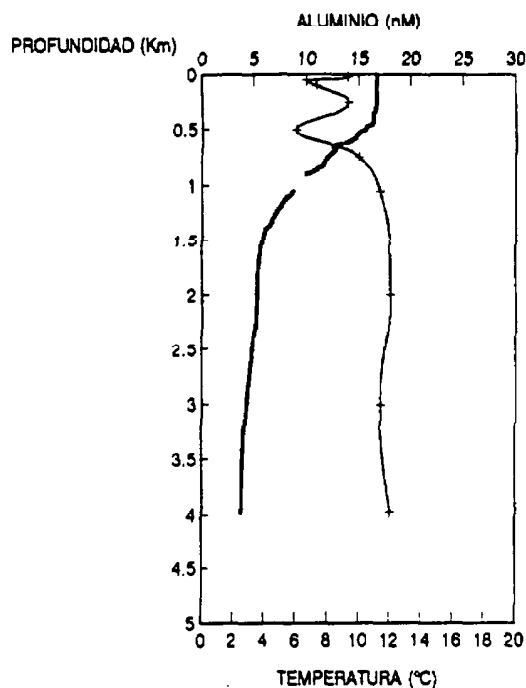
• Oxigeno + Aluminio

Figura 92.-

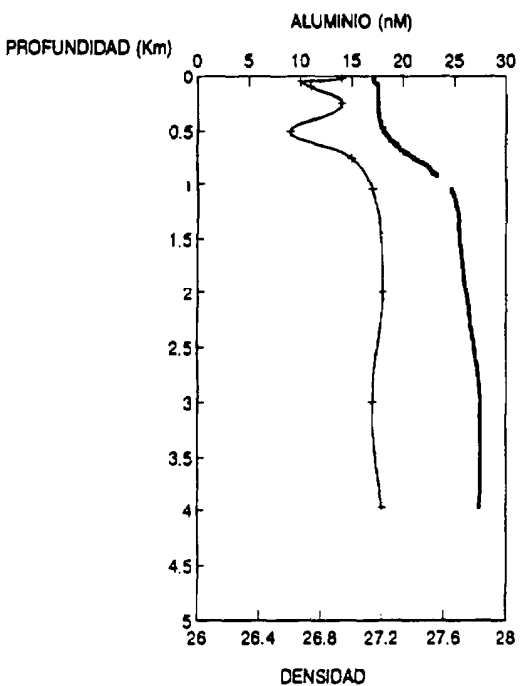
© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital. 2003



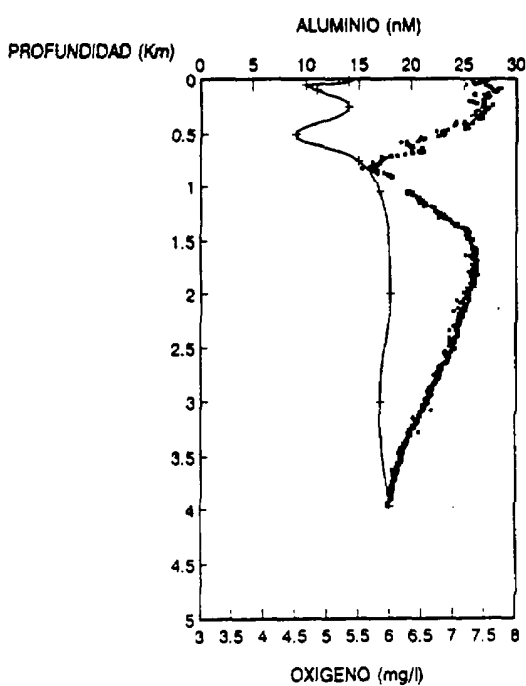
• Salinidad + Aluminio



• Temperatura + Aluminio



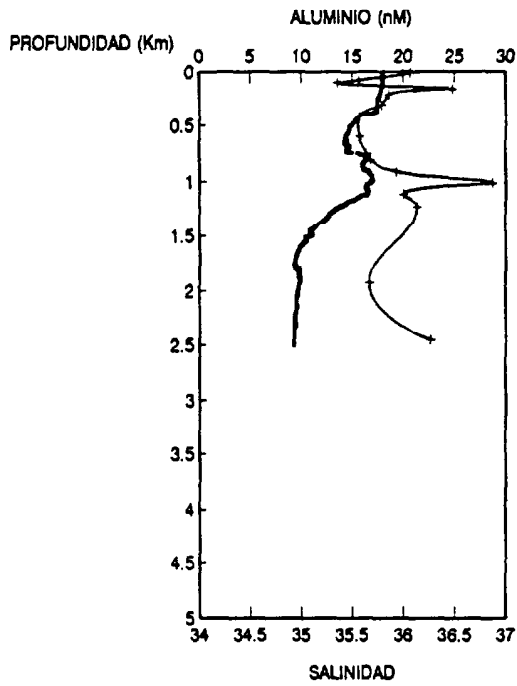
• Densidad + Aluminio



• Oxigeno + Aluminio

Figura 93.-

ESTACION 4 RV-76

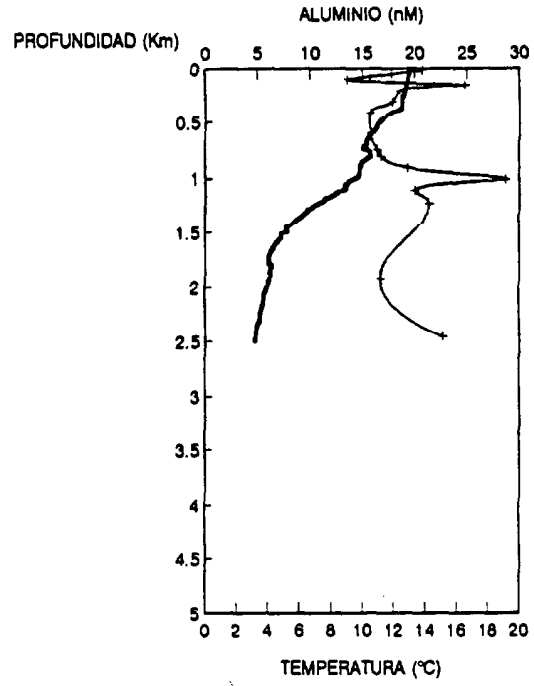


• Salinidad → Aluminio

RV-76

ESTACION 4

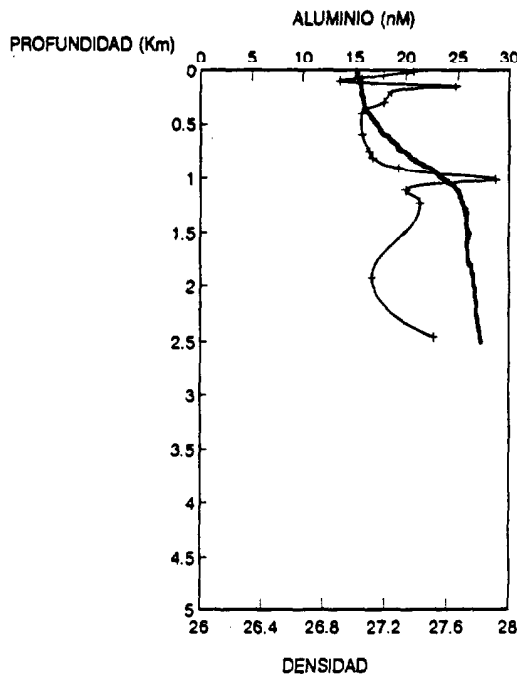
ESTACION 4 RV-76



• Temperatura → Aluminio

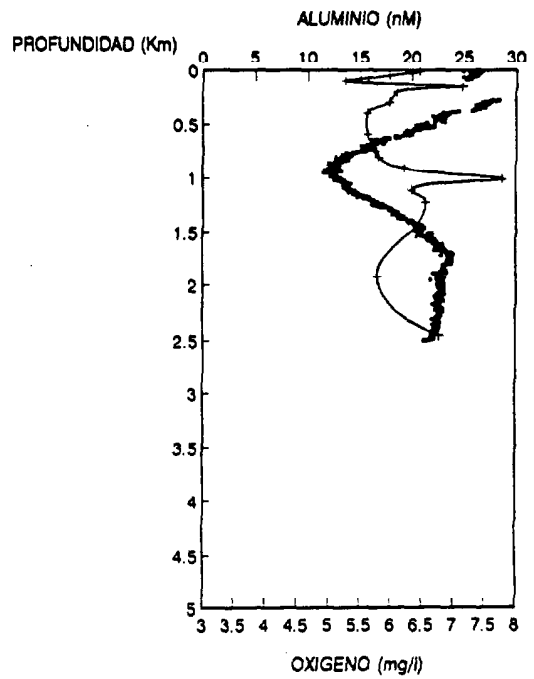
RV-76

ESTACION 4



• Densidad → Aluminio

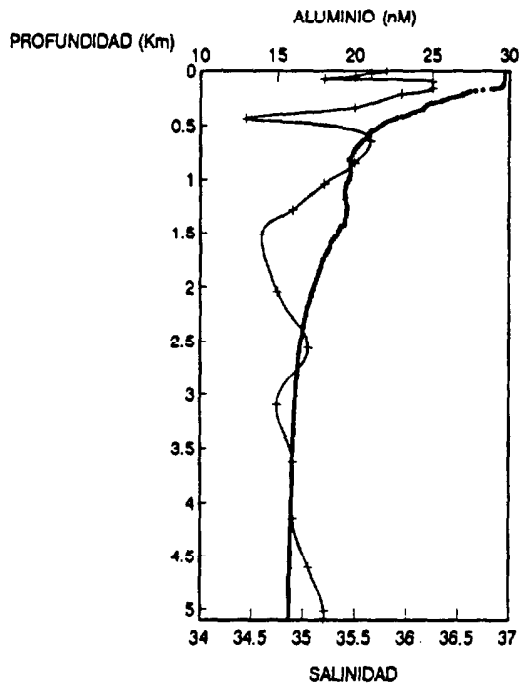
Figura 94.-



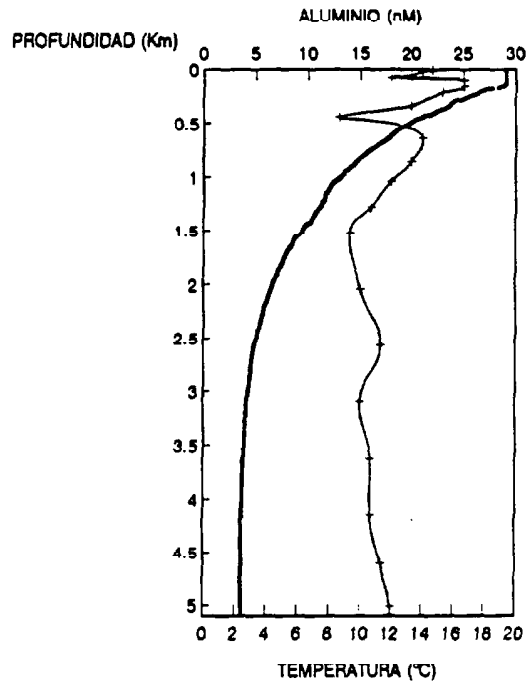
• Oxígeno → Aluminio

ESTACION 8

ESTACION 8



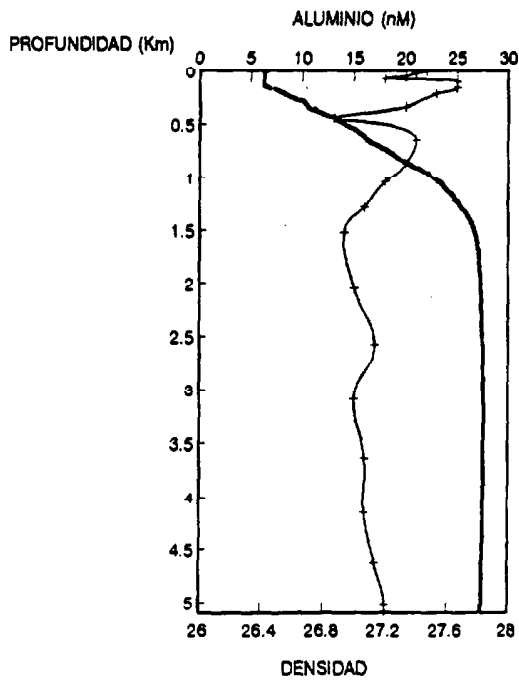
• Salinidad ↔ Aluminio



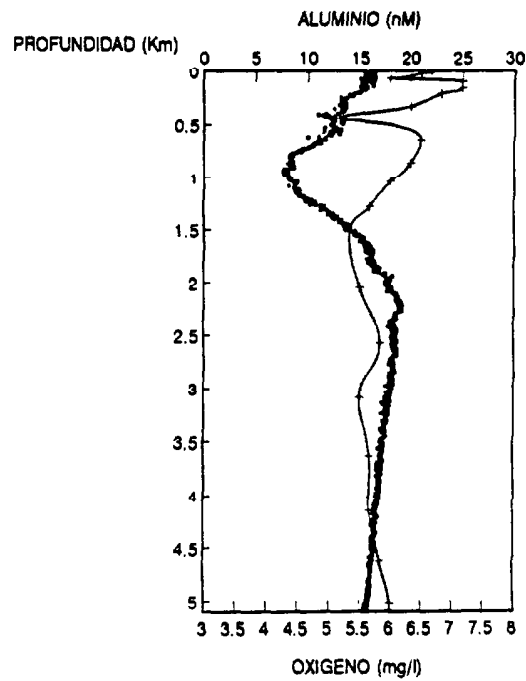
• Temperatura ↔ Aluminio

ESTACION 8

ESTACION 8



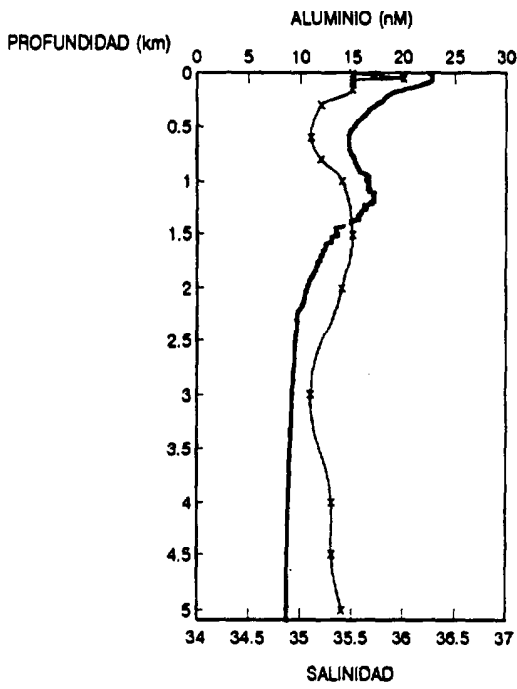
• Densidad ↔ Aluminio



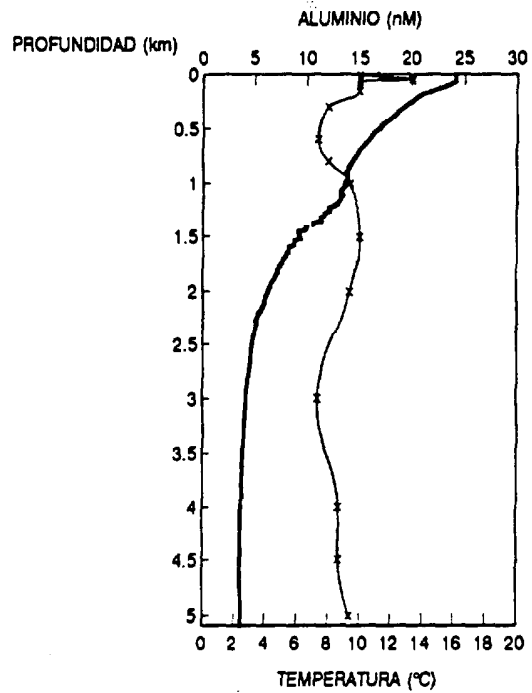
• Oxígeno ↔ Aluminio

Figura 95.-

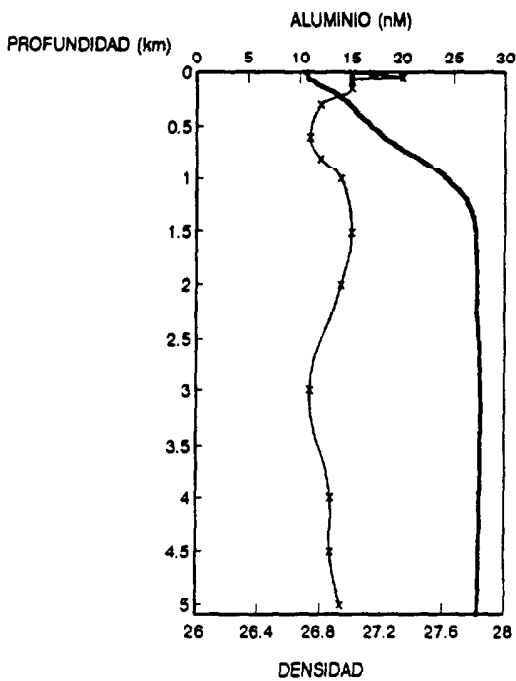




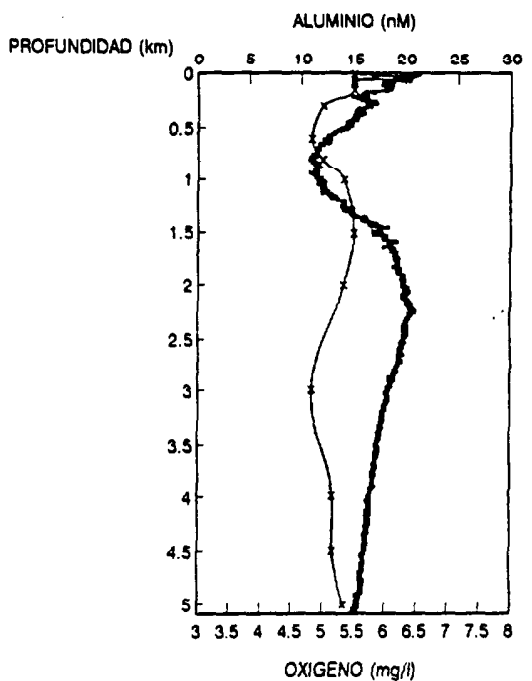
• Salinidad \* Aluminio



• Temperatura \* Aluminio

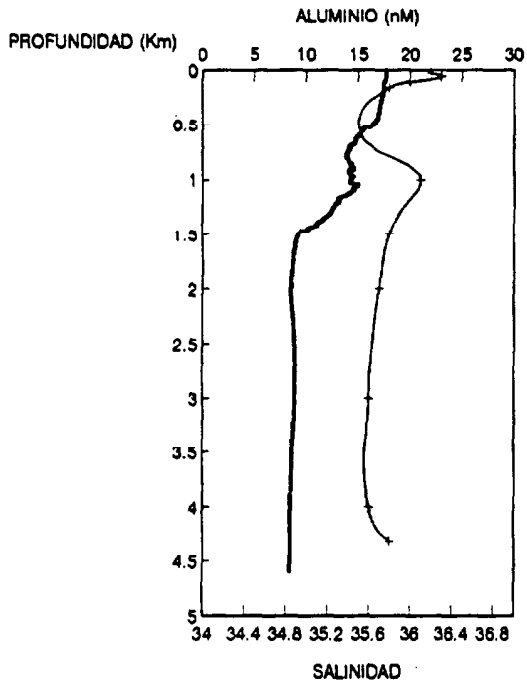


• Densidad \* Aluminio



• Oxígeno \* Aluminio

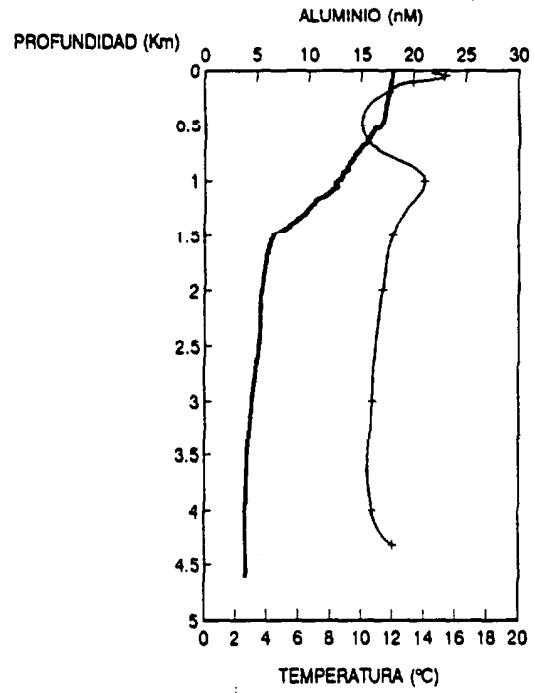
Figura 96.-



• Salinidad ↔ Aluminio

RV-76

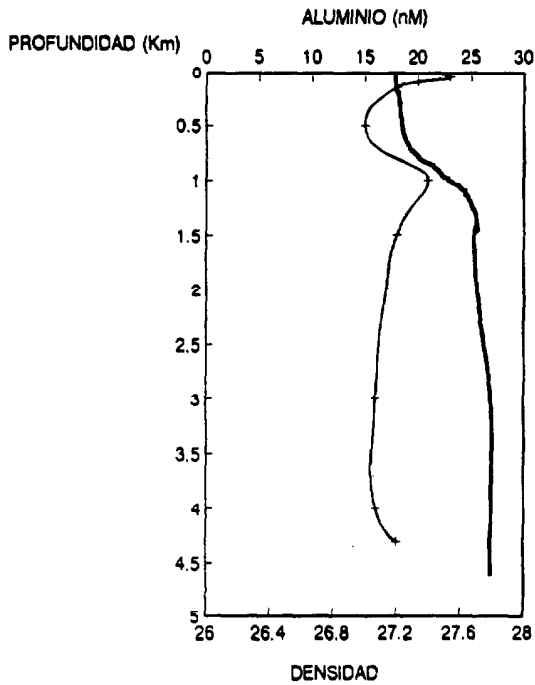
ESTACION 11



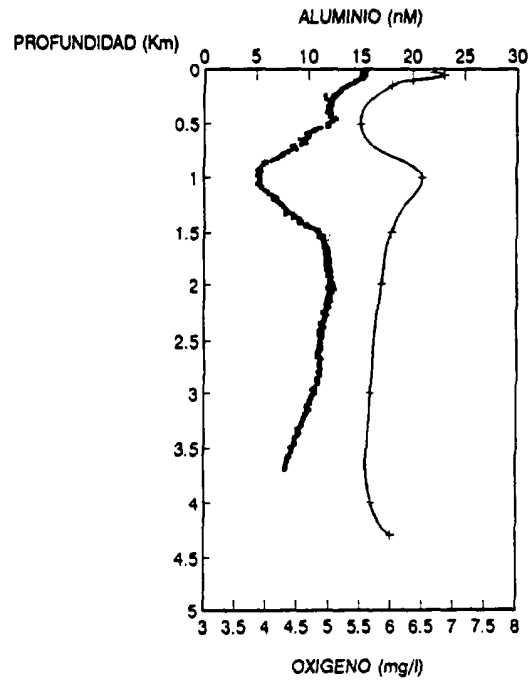
• Temperatura ↔ Aluminio

RV-76

ESTACION 11

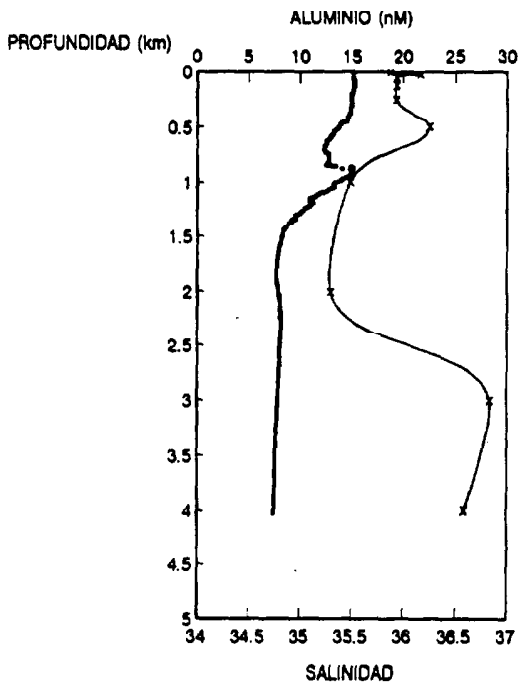


• Densidad ↔ Aluminio

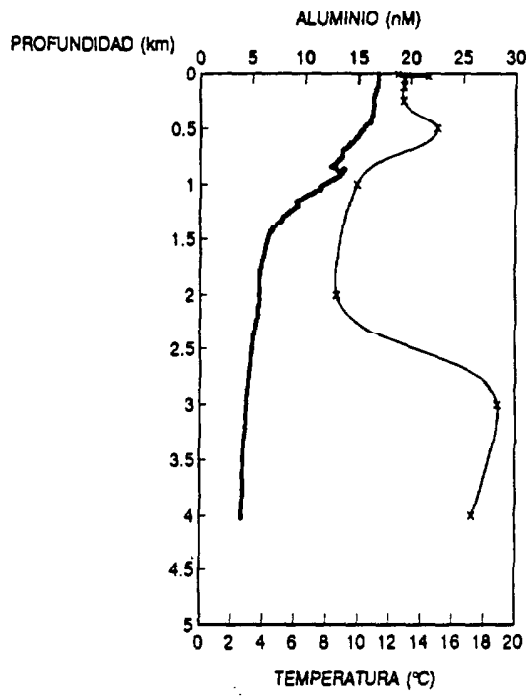


• Oxígeno ↔ Aluminio

Figura 97.-



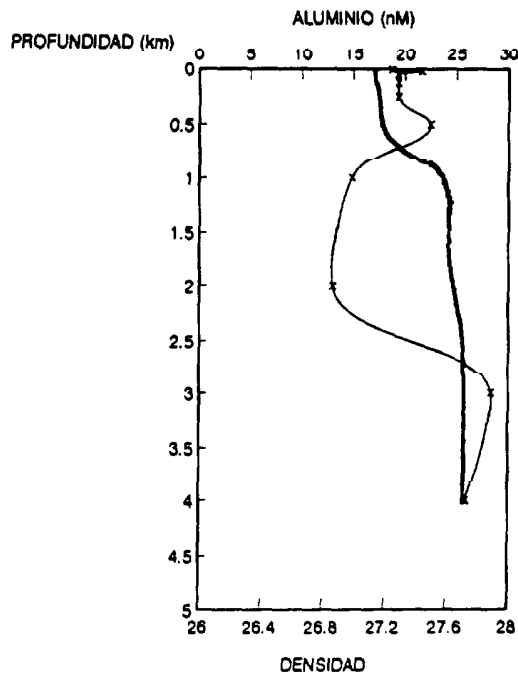
• Salinidad ↔ Aluminio



• Temperatura ↔ Aluminio

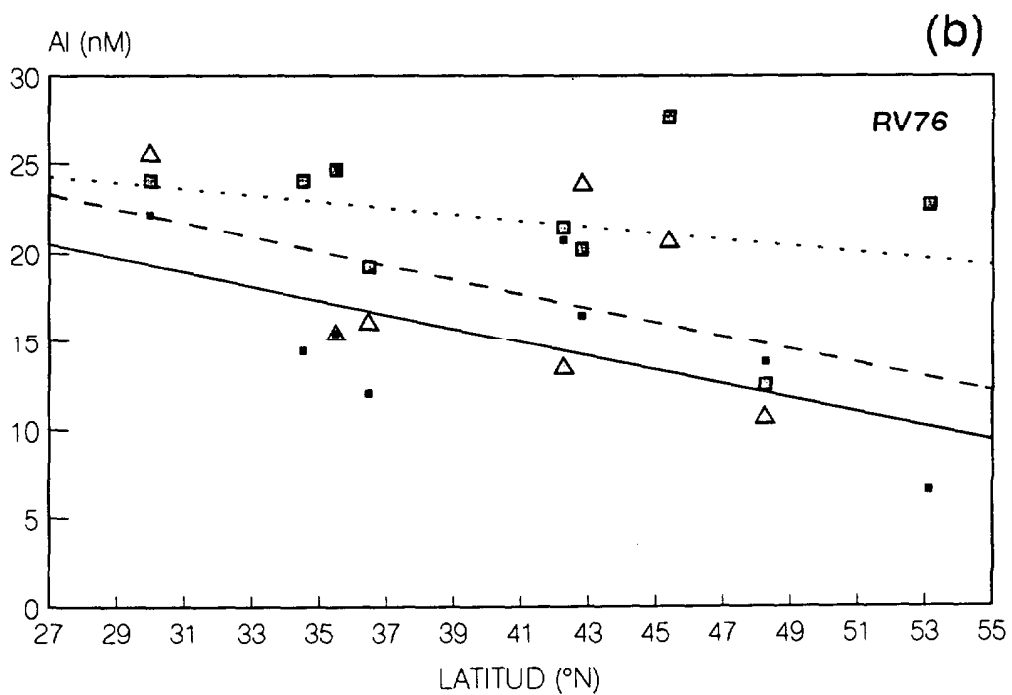
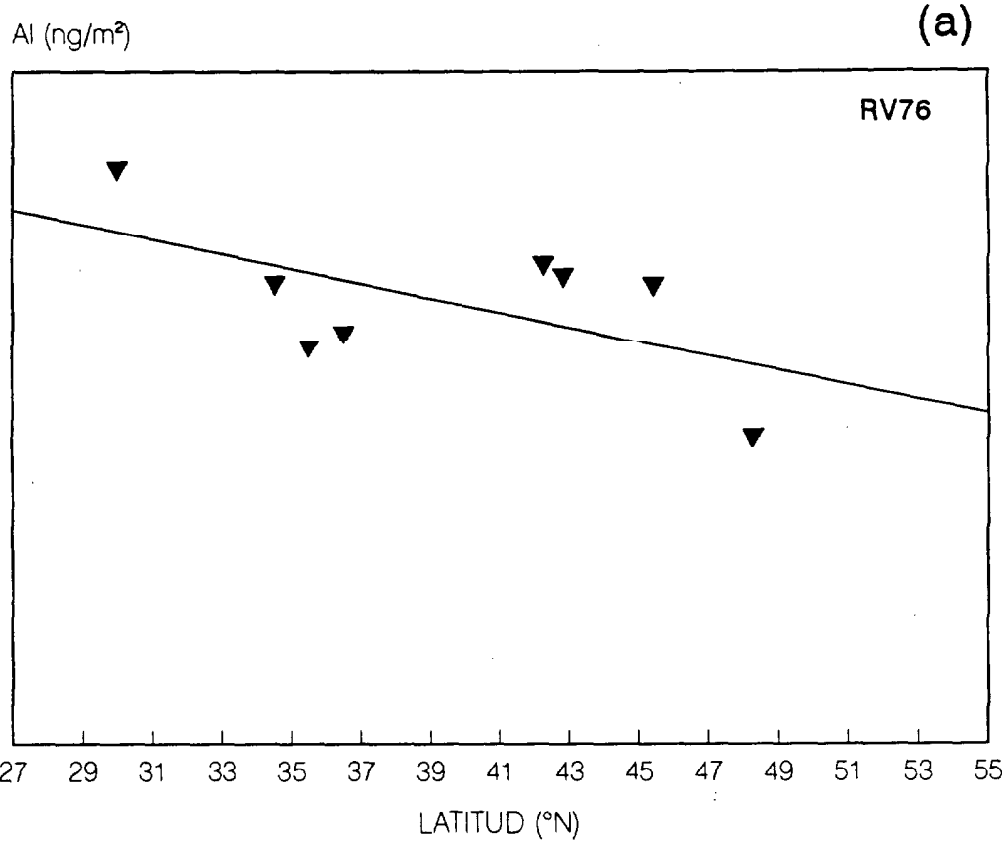
RV-76

ESTACION 12



• Densidad ↔ Aluminio

Figura 98.-



PROFUNDIDAD (m)

—●— 10 —■— 50 —▲— 100

Figura 99.- Tendencia de la concentración de aluminio a lo largo del transepto 53°-35° N en la capa superficial de 200 m (a) y a profundidades discretas (b).

### a) Distribuciones del Al en las aguas superficiales.

En general, se observa una elevada variabilidad en la masa de agua superficial. Tanto los perfiles como las concentraciones respectivas de las estaciones muestreadas no responden a un modelo simple controlado por un único mecanismo. Se pueden, sin embargo, establecer algunas características que a continuación se reseñan.

- Cuando se compara la estación 3 y la 11, situadas a muy corta distancia y muestreadas el 11/3 y el 28/3, respectivamente, se ha incrementado la estratificación superficial. La temperatura en superficie ha aumentado un grado aproximadamente. La concentración de aluminio ha aumentado de forma simultánea hasta una profundidad aproximada de 150 m (Figura 89). Esto parece señalar un enriquecimiento superficial asociado al incremento de la estratificación. Las estaciones 5, 6, 8 y 9 parecen confirmar esta tendencia (Figura 90).
- Las estaciones 4 y 10 (Figura 89) presentan un perfil de temperatura en los primeros 300 metros bastante homogéneo, con una pequeña estratificación a 175 m. En ambas, se observa un enriquecimiento superficial (muy claro en la 4) que se reduce progresivamente en la zona fótica, aumentando de forma muy acusada por debajo de la misma. Esto parece indicar la acción combinada de una entrada atmosférica en forma de pulsos y una asimilación biológica en la zona fótica. La sedimentación progresiva del pulso de material particulado incrementa las concentraciones de metal disuelto en su descenso mientras que la actividad biológica los reduce de nuevo. Estos procesos conjuntamente conducirían a una distribución del aluminio disuelto en la zona fótica oscilante y que depende de la intensidad de las entradas y asimilación, así como de la velocidad a que ocurren ambos procesos.
- En todas las estaciones se observa un mínimo en la distribución de aluminio que coincide con el límite inferior de la capa de mezcla. La profundidad del mismo ( $\approx 500$  m) oscila ligeramente, siendo menor para las estaciones 1 y 2 ( $\approx 250$  m). La presencia de este mínimo (fuera de la zona fótica) parece indicar una intensificación de los procesos de adsorción sobre el material particulado. Esta zona se corresponde con

la profundidad donde la concentración de oxígeno comienza a disminuir. Ello sugiere una actividad bacteriana fuerte en procesos de degradación de la materia orgánica. Esta degradación de los tejidos blandos y regeneración de nutrientes no parece que libere gran cantidad de aluminio, sino que por el contrario activa sus procesos de adsorción. Entre los factores que pueden activar estos procesos es preciso destacar el envejecimiento de las partículas litogénicas y su recubrimiento superficial de compuestos orgánicos que pueden cambiar el punto cero de carga (carga superficial más negativa), los grupos superficiales activos (se incrementan las bases duras), propiedades coloidales, etc.

A partir de la discusión anterior, se puede proponer la siguiente aproximación a los factores que pueden controlar la distribución del aluminio en aguas superficiales:

- 1) La fuente principal de Al en el Atlántico Norte es eólica asociada a los pulsos de polvo procedentes de los continentes, en especial desde el africano (desierto del Sáhara). Todo parece indicar que en las aguas superficiales el Al disuelto está sujeto a variaciones asociadas a los flujos de deposición atmosféricos, a las variaciones en la producción del fitoplancton o sus productos detríticos y a la estratificación de la columna de agua. Así, otros autores también han encontrado que las concentraciones de Al disuelto se incrementan durante el verano (Measures et al., 1986) cuando la capa de mezcla es poco profunda.
- 2) La secuencia que se propone es la siguiente:
  - Entrada de un pulso de material particulado que disuelve aluminio en superficie. El hundimiento del material particulado y la correspondiente asimilación biológica en la zona fótica hunde el máximo en la capa de mezcla, a una velocidad relacionada inversamente con el grado de estratificación de la columna.
  - Estos pulsos se diluyen en la termoclina permanente, probablemente como consecuencia de que los procesos de adsorción comienzan a predominar sobre los de disolución del material particulado. Al mismo tiempo, es posible que el envejecimiento de estas partículas produzca

su recubrimiento por películas orgánicas que dificultan su disolución y que activan huecos para la adsorción de ácidos duros como el aluminio.

- 3) En las aguas costeras o sobre la plataforma continental, el Al puede tener un origen fluvial y sus concentraciones pueden variar como resultado de las fluctuaciones en estos aportes. Esto provoca que las concentraciones sean más altas y variables que en el océano abierto. La advección de aguas costeras (p.e. de la costa Europea) a las regiones donde tiene lugar la formación convectiva de masas de agua (p.e. AIW y NADW) produce la inyección de aguas ricas en Al. Las aguas costeras europeas están enriquecidas en Al, en particular, durante la primavera cuando se produce la escorrentía.
- 4) Los enriquecimientos superficiales encontrados para el aluminio durante la campaña RV76 son menores a los observados por Hydes (1979; 1983) y Measures et. al. (1984; 1986), probablemente debido a una menor estratificación de la capa de mezcla y la consiguiente menor acumulación del aluminio en la época del año en que el muestreo se llevó a cabo (marzo).
- 5) La evolución estacional de las concentraciones de Al disuelto puede responder a la siguiente secuencia:
  - Durante el invierno, el Al está disminuido en la capa de mezcla y a lo largo de la estación se va acumulando progresivamente.
  - En primavera ocurre un máximo de fitoplancton y, en consecuencia, las concentraciones de Al disuelto comienzan a disminuir por procesos de eliminación asociados a los agregados biogénicos. Este proceso continúa hasta la formación de la termoclina estacional.
  - En el verano cuando la capa de mezcla es poco profunda, se produce un enriquecimiento progresivo en Al, resultado del flujo eólico que se distribuye en un volumen pequeño de agua y que, además, está disminuido en nutrientes.
  - Tras la rotura de la termoclina estacional, a principios del otoño puede producirse un pico de fitoplancton sostenido por la difusión de los nutrientes acumulados en la termoclina permanente, tras un período de tormenta-calma y cuando los pastadores han disminuido, lo que puede provocar un ligero descenso en las concentraciones de Al disuelto.

## b) Distribución del Al en el agua procedente del Mediterráneo.

Los datos obtenidos para el Al en aguas intermedias afectadas por el flujo de MW parecen indicar que la traza del metal se diluye a medida que la masa de agua se aleja de la influencia del Estrecho de Gibraltar.

La concentración en el flujo del MW ( $\approx 1000$  m) presenta su valor más elevado en la estación 4 (28 nM), situada a  $42^\circ\text{N}$  (Figura 94).

A medida que nos alejamos de esta latitud en dirección norte o sur las concentraciones en el flujo del MW van disminuyendo y se localizan los máximos a profundidades ligeramente superiores ( $\approx 800$  m). En la estación 3 ( $48^\circ15'50''\text{N}$ ,  $19^\circ59'40''\text{O}$ ) se presenta a  $\approx 800$ - $1000$  m un ligero incremento de la salinidad  $35.2^\circ/\text{‰}$ ; sin embargo, las concentraciones de Al son de 17 nM y no difieren demasiado de las encontradas por debajo de esta profundidad. Esto parece indicar una dilución de las propiedades químicas de la masa de agua en su avance hacia posiciones más nororientales. A latitudes más bajas que  $42^\circ\text{N}$  se observa, nuevamente, una dilución de la traza de Al en la masa de Agua Mediterránea. Esta situación se presenta en las estaciones 6 (20 nM) y 8 (22 nM). Cuando se muestreó durante el transepto de vuelta la estación 9, el flujo de MW prácticamente no se detectó en las concentraciones de Al (15 nM).

Los diagramas T-S han sido representados para estas estaciones incorporando los datos de aluminio lábil disuelto (Figuras 100-102).

La dilución de las propiedades químicas de esta masa de agua Mediterránea parece ir pareja a la de la salinidad y temperatura. Por tanto, además de una posible eliminación del metal por mecanismos biológicos, parece que los procesos de mezcla con las masas de agua adyacentes entre las que circula el MW son los responsables de la pérdida de las propiedades físico-químicas que la caracterizan a su salida del Estrecho de Gibraltar. El ascenso del máximo de Al a profundidades menores a  $1000$  m en los puntos de muestreo más distantes del origen de la MW puede, también, indicar la progresiva mezcla con las aguas superiores. Confirmar estas tendencias y establecer el comportamiento conservativo o no del aluminio en la mezcla requiere un muestreo con mayor número de estaciones y profundidades en la zona de dilución del MW.



ESTACION 4

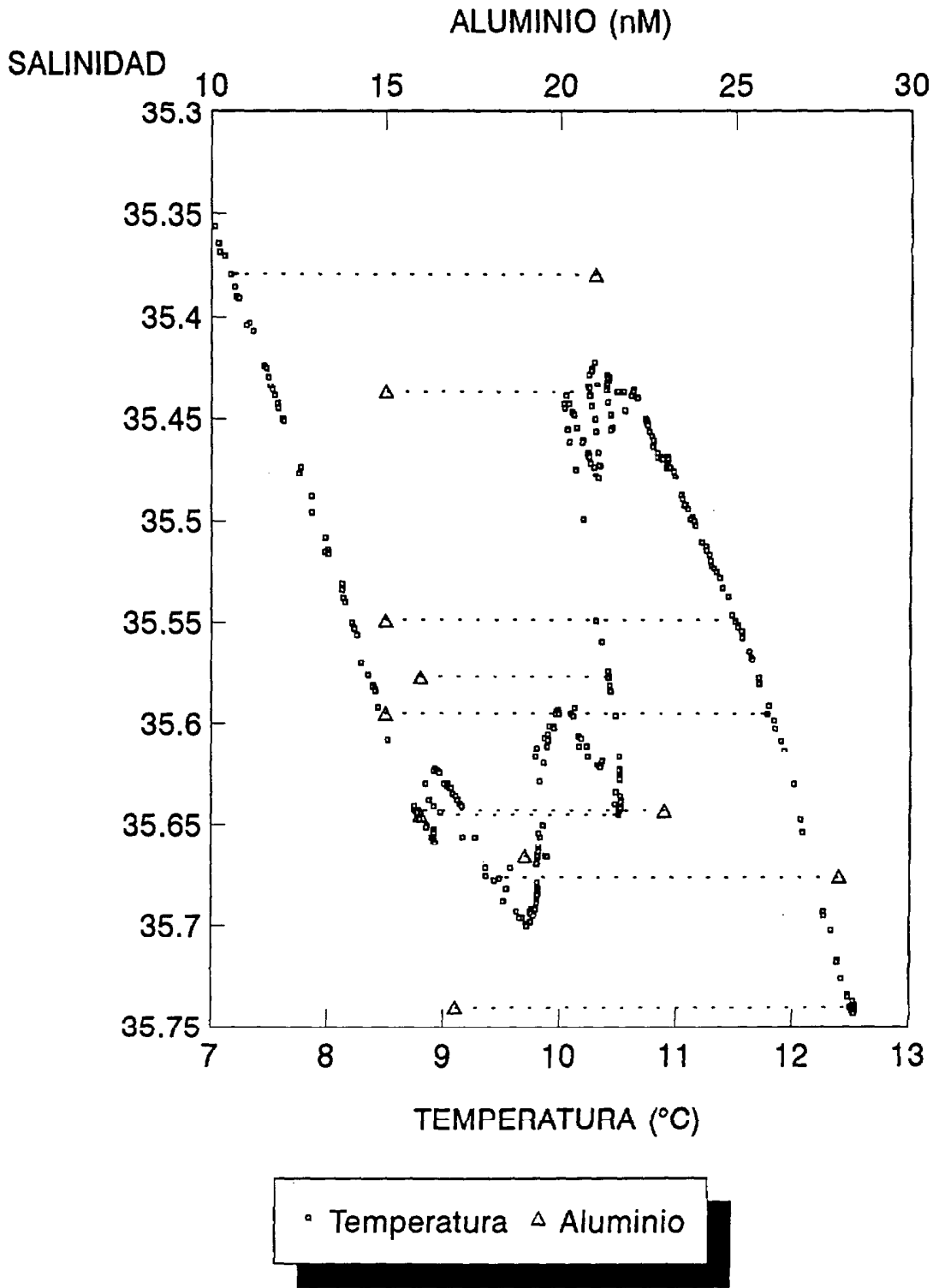
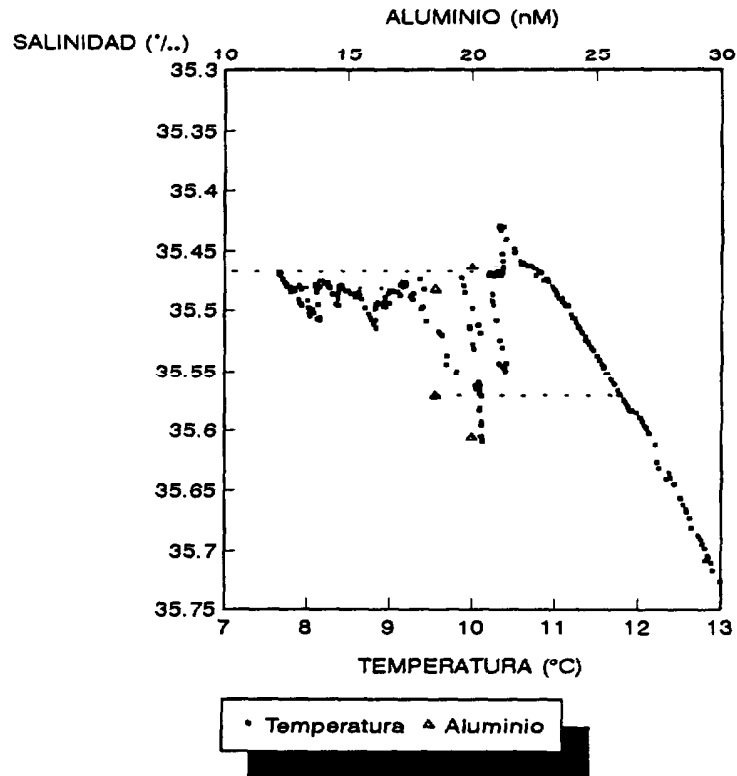


Figura 100.-

ESTACION 6



ESTACION 8

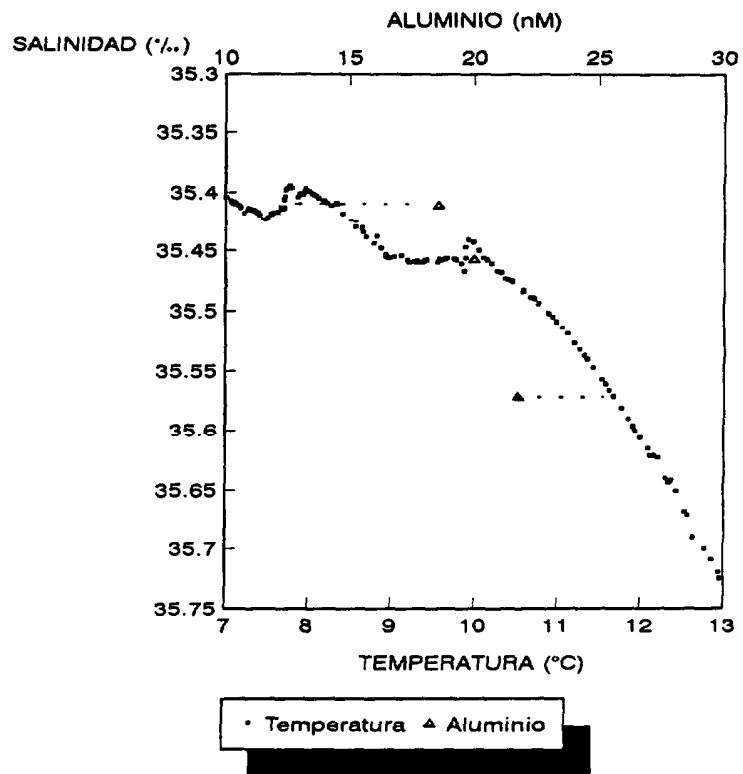
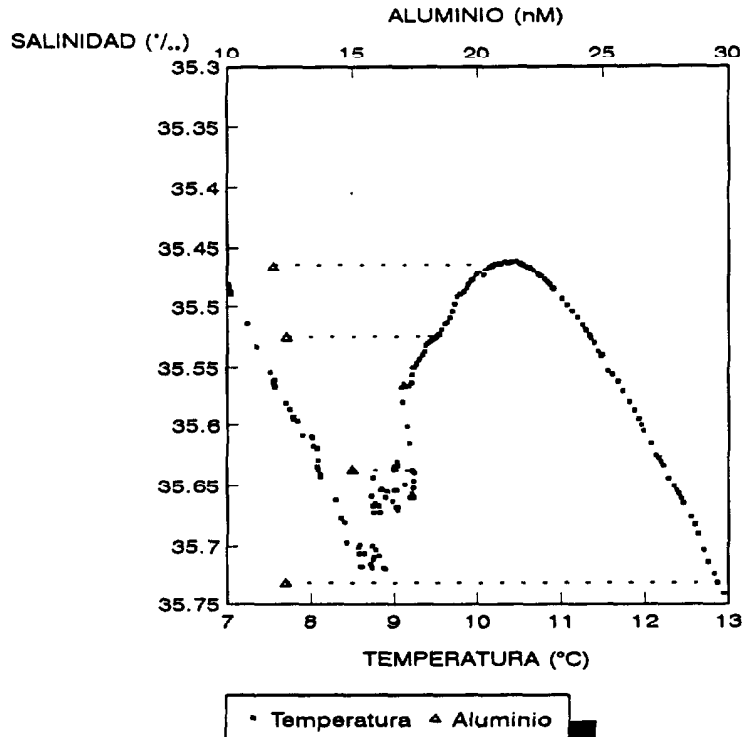


Figura 101.-

ESTACION 9



RV-76

ESTACION 11

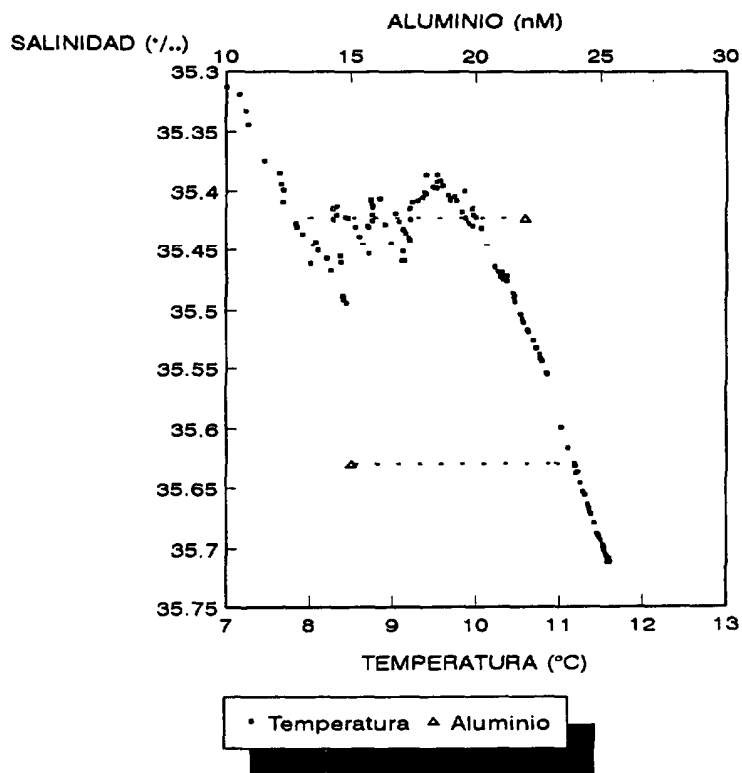


Figura 102.-

c) Distribuciones del Al en las aguas profundas y de fondo.

Con respecto a las distribuciones de aluminio en aguas profundas se han de resaltar las siguientes características observadas:

- Por debajo de 2000 m aparece una masa de agua relativamente constante en su contenido en aluminio ( $\approx 18 \text{ nM}$ ) y que se extiende hasta las proximidades del fondo.
- En las estaciones situadas en la plataforma europea (1, 2 y 12) se observa un fuerte enriquecimiento en aluminio disuelto, que se acentúa en las proximidades del fondo (Figuras 91, 92 y 98).
- En la estación 4, situada en la Cuenca Ibérica, se observa un ligero enriquecimiento en las muestras próximas al fondo (Figura 94).

Los datos más recientes de Measures y Edmond (1990) en el Atlántico Sur indican que hay poca adición o eliminación del Al en el NADW durante el tiempo de tránsito para cruzar el Atlántico. Esto parece indicar que no existen procesos diagenéticos de liberación del aluminio o adsorción significativa sobre material particulado en esta masa de agua (Measures y Edmond, 1990; Orians y Bruland, 1986). En este caso el Al podría utilizarse como un trazador conservativo del NADW.

A partir de esta hipótesis, las aguas profundas y de fondo tienen concentraciones de aluminio que están marcadas por el origen de una determinada masa y los procesos de mezcla a que está sometida. Las concentraciones en los flujos de salida dependen del balance entre los aportes fluviales y/o eólicos y la eliminación biogénica.

El flujo del NADW puede también detectarse por el aumento de la concentración de oxígeno a profundidades de 1800-2500 m, como se observa en las estaciones 4 y 9 (Figuras 94 y 96). El nivel de Al medido en esta masa de agua es de  $\approx 16 \text{ nM}$  que está de acuerdo con medidas previas (Measures y Edmond, 1990). Las concentraciones de Al, en general, parecen mantenerse constantes con la profundidad.

Los valores en concentración encontrados en aguas abiertas del

Atlántico Noreste son inferiores a los registrados para las aguas costeras próximas a la isla de Gran Canaria. El rango de concentraciones de Al determinado está de acuerdo con el encontrado (10-30 nM) por otros autores (Hydes, 1983; Hydes et al., 1986) para esta área. Las diferencias entre las concentraciones en el archipiélago Canario y las aguas oceánicas abiertas pone de manifiesto la importancia de los fenómenos de circulación costera en el control del comportamiento biogeoquímico del aluminio.

## **- LA DISTRIBUCION DEL ALUMINIO EN EL MAR MEDITERRANEO Y EN LA ZONA DE INFLUENCIA DEL RODANO.**

### Consideraciones generales.

La característica general del Mar Mediterráneo Occidental es bastante oligotrófica, con bajas concentraciones en nutrientes entre los 50 a 120 m superficiales de la columna de agua (Cruzado, comunicación personal).

Las concentraciones de Al disuelto fueron determinadas en el Golfo de León y en la pluma del río Ródano, para un total de veintidós estaciones. Las concentraciones obtenidas en el río y su pluma de dispersión son anormalmente bajas, debido a que el método electroquímico utilizado es sensible a las especies de aluminio inorgánico. Esto parece indicar una fuerte complejación del aluminio con la materia orgánica en esta zona.

Los perfiles de aluminio disuelto fuera del estuario presentan una distribución tipo nutriente en la columna de agua. Las concentraciones en la capa de mezcla superficial son relativamente bajas respecto a las que existen en aguas profundas. Esta distribución es inusual para este elemento, teniendo en cuenta perfiles determinados en aguas oceánicas (Hydes, 1979; 1983; Hydes et al., 1986; Measures et al., 1984; 1986). Se ha observado una covariación entre Al y nutrientes en el Canal de la Mancha (Kremling y Hydes, 1988) y en el Mar Mediterráneo (Mackenzie et al., 1978; Caschetto y Wollast, 1979; Stoffyn y Mackenzie, 1982; Measures y Edmond, 1988; Hydes et al., 1988; Chou y Wollast, 1989). Sin embargo, Stoffyn y Mackenzie (1982) indican que la correlación entre el Al y Si se rompe por debajo de 1500 m.

Esta anomalía del aluminio en el Mar Mediterráneo es objeto de la atención reciente de gran número de publicaciones (Cascetto y Wollast, 1979; Chou y Wollast, 1989; Hydes et al., 1988; Measures y Edmond, 1988; Stoffyn y Mackenzie, 1982). En el presente trabajo, se introducen nuevas hipótesis que podrían aportar datos para explicar dicha anomalía, teniendo en cuenta el efecto del pH y la temperatura en los procesos de disolución de silicatos aluminicos en la columna de agua.

Concentraciones excepcionalmente elevadas han sido encontradas en la proximidad del fondo, siendo explicadas por procesos de redisolución de

sedimentos o material coloidal. De la misma forma, algunos valores muy elevados han permitido detectar la existencia de capas nefeloides.

### Estructura hidrográfica de la cuenca.

La estructura hidrográfica encontrada durante la campaña RHODIBER 90 (septiembre) corresponde a una situación típica de verano con una fuerte estratificación (Cruzado, comunicación personal).

El río Ródano se considera el principal contribuyente de sedimentos al Mar Mediterráneo Noroccidental (Leveau y Coste, 1987). Los altos contenidos en materia suspendida en el río corresponden con los períodos de mayor descarga (Cauwet et al., 1990). La descarga de agua anual se estima en  $53 \text{ Km}^3 \cdot \text{año}^{-1}$  y la de sedimento de 2.8 millones de toneladas  $\cdot \text{año}^{-1}$ . Otros datos relevantes relativos al flujo de carbono se estiman en  $0.056\text{-}0.112$  millones de toneladas  $\cdot \text{año}^{-1}$  de carbono orgánico particulado,  $0.095\text{-}0.132$  millones de toneladas  $\cdot \text{año}^{-1}$  de carbono orgánico disuelto (Cauwet et al., 1990) y una productividad primaria aproximada de  $247 \text{ mg C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{día}^{-1}$  (Minas et al., 1988).

El Golfo de León está hidrográficamente dominado por la Corriente Liguro-Provenzal que fluye desde el noroeste al suroeste (Lacombe y Tchernia, 1972; Bethoux, 1980; Millot, 1990).

El Mediterráneo, en su conjunto, es una cuenca semicerrada y sólo ligeramente sometida a la influencia de la marea. Como consecuencia de esto, en la zona de influencia del Ródano no se produce un fuerte gradiente de la salinidad. Las variaciones en la salinidad dependen más de los eventos de Mistral que pueden modificar el área de influencia de la pluma del Ródano. Este viento más frío favorece la evaporación del agua superficial y produce una transferencia de calor desde la superficie del mar a la atmósfera. Un evento anormalmente largo tuvo lugar durante los días 22 a 25/9/90 interrumpiéndose el muestreo. Este produjo la disminución de la temperatura media de las estaciones muestreadas a continuación, entre ellas las situadas dentro del río. En las figuras 103 y 104 que muestran la distribución de la temperatura y la salinidad en superficie pueden observarse los efectos del viento. Así, aparece una disminución de la temperatura hacia el suroeste de la Costa de Francia y una distribución de las salinidades menores (pluma del Ródano) hacia el mismo

margen.

En el Mar Mediterráneo Occidental se han identificado tres masas de agua (Lacombe y Tchernia, 1972; Bethoux, 1980; Millot, 1987, 1990):

- el agua superficial de origen Atlántico (100-150 m de profundidad)
- el Agua Intermedia Levantina, LIW, (entre 200 y 800 m de profundidad) que representa la principal componente de la Corriente Liguro-Provenzal
- el Agua Profunda del Mediterráneo Occidental, DWMW.

La estructura típica para la columna de agua en el Golfo de León presenta en superficie agua de origen Atlántico con una importante pycnoclina en torno a 60 m ( $\Delta\sigma/\Delta Z = 0.1$ , siendo  $\sigma$  la densidad y  $Z$  la profundidad). El mínimo de temperatura entre 100-150 m marca la capa de transición entre la capa superficial y la capa de Agua Levantina Intermedia (LIW:  $T_{\max} = 13.4^{\circ}\text{C}$ ,  $S_{\max} = 38.55^{\circ}/_{\infty}$ ) que se extiende aproximadamente entre los 200-800 metros. Deriva del Agua Levantina (LW:  $T = 15.5^{\circ}\text{C}$  y  $S = 39.1^{\circ}/_{\infty}$ ) que se origina en el este del Mediterráneo (Font, 1987; Millot, 1987). El LIW se mezcla con el agua profunda que tiene las características del Agua Mediterránea Occidental Profunda (DWMW:  $T = 12.7^{\circ}\text{C}$ ,  $S = 38.40^{\circ}/_{\infty}$  y  $\sigma = 29.10 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a 2000 m) (Font, 1987; Bethoux y Prieur, 1983). La señal de el LIW disminuye rápidamente hacia mar abierto, donde la columna de agua prácticamente se homogeniza (Durrieu de Madron et al., 1990).

La influencia del Ródano provoca una disminución de la salinidad en la masa de agua superficial a valores  $\leq 37.9^{\circ}/_{\infty}$ . Cruzado y Velásquez (1989) clasifican las aguas con salinidades  $< 38.2^{\circ}/_{\infty}$  como las influenciadas directamente por el río Ródano y con  $38.25^{\circ}/_{\infty}$  las aguas de mar abierto. Se trata a continuación por separado estas áreas.



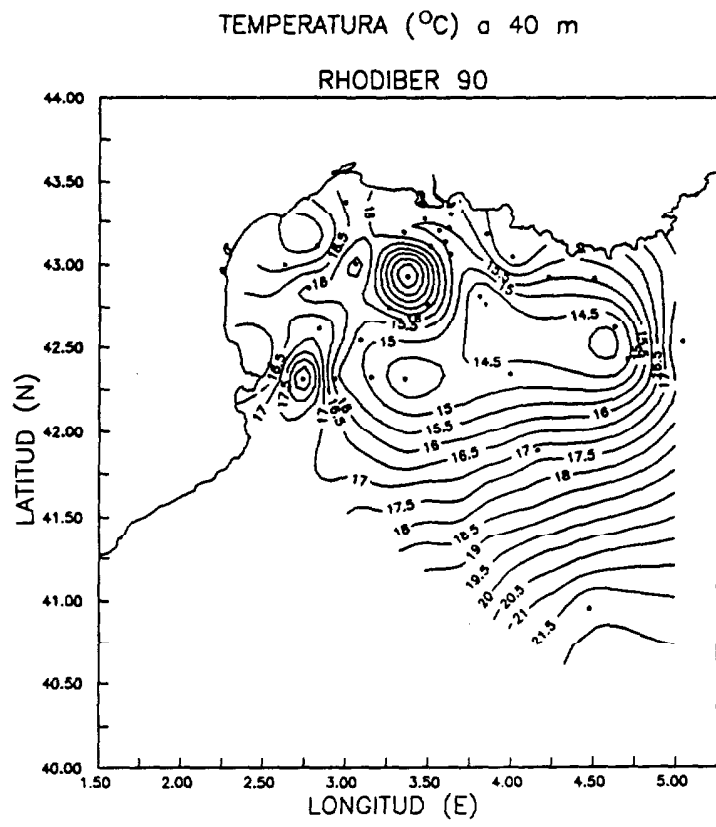
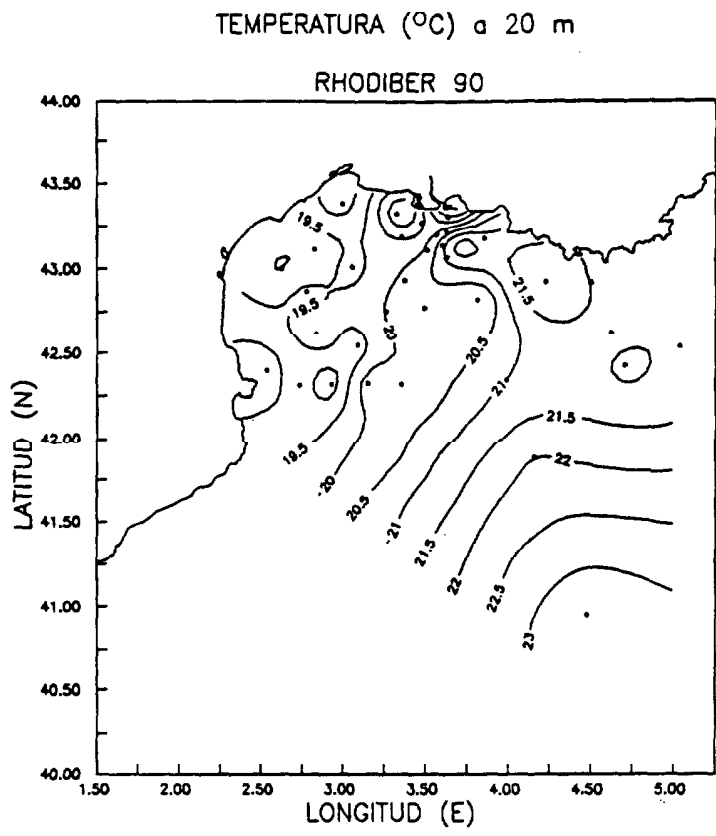


Figura 103.-

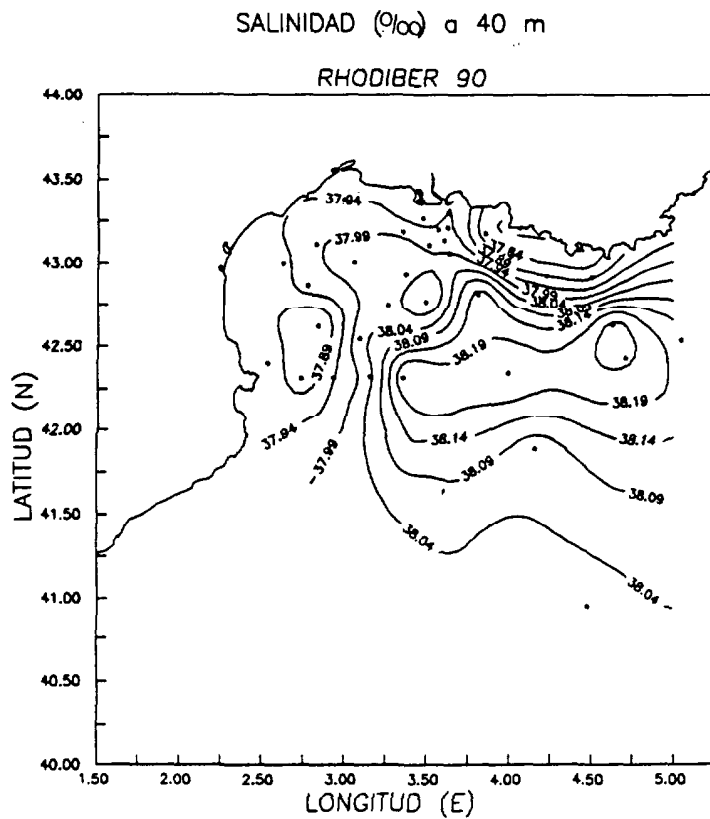
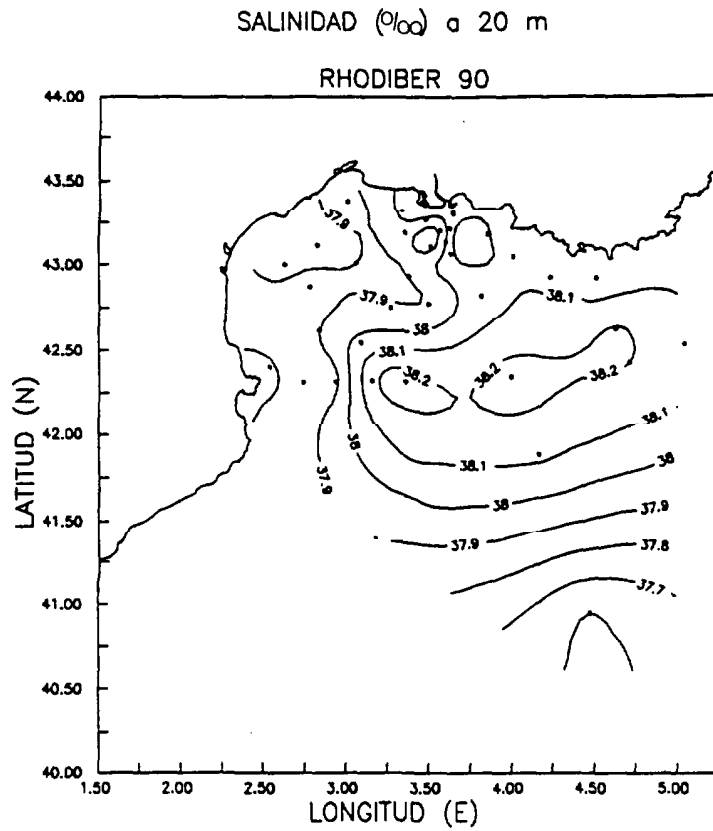


Figura 104.-

## Distribución del aluminio en aguas influenciadas por el río Ródano.

Las figuras 105-117 presentan las concentraciones obtenidas para el aluminio afectadas por los flujos de los ríos (Ródano y Pequeño Ródano). De la estructura que presentan las distribuciones verticales de Al en las estaciones costeras pueden extraerse las siguientes características generales:

- En todas las estaciones se observa que las concentraciones de Al aumentan de superficie a fondo, donde llegan a alcanzar valores de  $\approx 30-150$  nM.
- Sólo algunas estaciones mostraron enriquecimiento superficial (RF3, RC2 y RA6). En éstas, las concentraciones de Al disminuyen desde la superficie hasta el límite inferior de la termoclina estacional.
- La mayoría de las estaciones presentaron un máximo relativo en la parte alta de la termoclina (RC3, RC4, RD1, RD2, RD3, RE1 y RF4), desde donde las concentraciones de Al comienzan a disminuir hasta  $\approx 40$  m, por debajo de la termoclina estacional. Este máximo relativo, sin embargo, se puede encontrar en ocasiones en el límite de la termoclina (RA5, RA7 y RA8).
- El agua de río se pudo detectar con claridad en las muestras de superficie de las estaciones RC2, RC4, RD2, RD3 y RE1, siendo la RC4 la estación que presentó la más baja salinidad en superficie ( $\approx 35.5^\circ/\text{‰}$ ). Las concentraciones de Al fueron muy variables ( $\approx 10-60$  nM) y los valores mayores se midieron en las estaciones RA6 y RC2. El mínimo de Al en superficie se encontró en la estación RD3.

El comportamiento del Al que se deduce a partir de las características de los perfiles dadas arriba se discute a continuación.

Las disminuciones de las concentraciones de Al en la capa de agua superficial parecen indicar que la actividad biológica y la adsorción sobre el material particulado pueden controlar la distribución vertical del elemento.

Como ya se ha comentado en otros apartados, la evolución de los máximos superficiales de Al, encontrados en los primeros metros de la columna de agua, deben estar relacionados con el balance entre la cantidad de Al que entra por vía atmosférica y la cantidad que es eliminada por la actividad biológica en la zona

fótica. El enriquecimiento superficial, p.e. observado en la estación RA6, puede indicar una entrada muy reciente de Al de origen cólico. Esto máximo se va hundiendo en la termoclina con el tiempo, p.e. en las estaciones RA7 y RA8, pudiendo indicar su mayor profundidad que el evento de entrada que lo originó no es reciente.

Los aumentos de la concentración de Al en las capas de agua intermedia se producen por debajo de la haloclina y continúan hasta el fondo. Esto sugiere que en las capas de agua más profundas de las estaciones costeras hay una intensa liberación del Al asociado a agentes complejantes de naturaleza orgánica, probablemente como consecuencia de procesos de degradación de la materia orgánica disuelta (MOD) de origen alóctono.

Cuando se comparan los valores de Al dados para esta zona por Chou y Wollast (1989) utilizando la técnica espectrofluorimétrica con los obtenidos en nuestra campaña mediante técnicas electroquímicas (VRC con ADAS como complejante), se observa que estas últimas proporcionan resultados inferiores para la fracción disuelta del elemento. Las diferencias en la distribución del aluminio en la superficie pueden explicarse a partir de las fracciones que son detectadas por los diferentes métodos de análisis empleados. La determinación fluorimétrica del Al utilizando el lumogalión (Hydes y Liss, 1976) es el método convencionalmente empleado y con él se han llevado a cabo una gran parte de las medidas del elemento en el agua de mar documentadas en la bibliografía. En el mismo, es necesario emplear condiciones enérgicas, tales como calentamiento a 80°C durante varias horas en medio ácido para favorecer la formación del complejo metálico sensible a la determinación. Parte del aluminio enlazado orgánicamente es liberado, por lo cual se incorporan en la medida no sólo las fracciones inorgánicas y lábiles, sino también parte de las refractarias. Incluso el Al débilmente asociado a partículas puede liberarse durante el tratamiento de la muestra.

El método electroquímico empleado, proporciona una medida de la fracción lábil del aluminio capaz de complejarse con el ADAS rápida e inmediatamente a la adición del ligando, sin previa equilibración de la muestra, sin acidificación ni radiación con UV. Esta fracción no incluye el aluminio adsorbido o fuertemente enlazado a la materia orgánica o retenido en el material particulado. Esta especificidad del método permite distinguir entre estas fracciones. Las diferencias entre los valores que resultan de emplear el método espectrofluorimétrico o el electroquímico son mayores cuanto mayor es la presencia de especies que complejen fuertemente al Al,

tales como bases duras (compuestos húmicos, fúlvicos, etc). Así, en la región oceánica las concentraciones obtenidas están de acuerdo con las observadas por Chou y Wollast (1989).

Las distribuciones de Al disuelto a 5, 10, 20 y 40 m (Figuras 118 y 119) muestran que la pluma del río en superficie se caracteriza por bajas concentraciones de metal lábil, inferiores a las obtenidas en las estaciones de mar abierto. La influencia del Ródano se dirige, en los primeros metros (5-10 m), hacia el suroeste de la costa de Francia. Sin embargo, a 20 y 40 m las concentraciones de Al muestran una pluma más centrada en torno a la desembocadura del río. Conforme aumenta la profundidad, progresivamente se incrementa la forma lábil, especies inorgánicas o sólo muy débilmente asociadas a compuestos orgánicos (Figura 120). Estos cambios en la especiación del Al son perceptibles teniendo en cuenta las anteriores consideraciones realizadas acerca del método electroquímico y la escasa alteración de las muestras durante el análisis VRC. Las diferentes especies que constituyen la forma disuelta del metal en el agua de mar han sido poco estudiadas y no son detectables cuando se utilizan los métodos espectrofluorimétricos o de absorción atómica.

Para explicar estos cambios en la especiación del aluminio se ha considerado que en la pluma del Ródano superficial predominan las especies asociadas a materia orgánica disuelta (ver anexo III). Estas especies se diluyen en el agua oceánica, rica en sales minerales ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.). En este punto se plantean posibles procesos que afectan la especiación del aluminio:

- Desplazamiento de complejos orgánicos por otros inorgánicos y disolución de compuestos coloidales (p.e. mediante la acción de fluoruros).
- Floculación de especies, tales como humatos aluminicos, por reacción con iones alcalinos y alcalinotérreos.
- Degradación de los compuestos orgánicos disueltos, p.e. ácidos húmicos, mediante procesos bacterianos y liberación de las especies de aluminio lábil.

Los resultados obtenidos por debajo de 40 metros indican un enriquecimiento con respecto a la región de mar abierto (Figura 120), por lo que parece que los procesos de liberación de especies de aluminio lábil tienen lugar de forma significativa. Asimismo, la relación salinidad con la concentración de aluminio

total presenta un comportamiento típicamente conservativo, por lo que parecen poco importantes los procesos de eliminación de la fracción disuelta. En estudios anteriores (Chou y Wollast, 1989) realizados en estaciones distintas, verano e invierno, se ha encontrado un comportamiento similar.

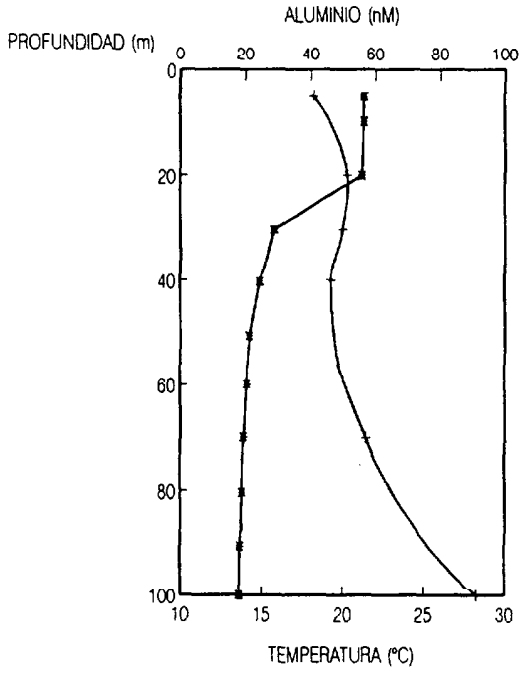
La liberación de Al lábil se produce por debajo de la haloclina. En esta zona pueden ocurrir procesos de regeneración de nutrientes debidos a la actividad bacteriana de oxidación de la materia orgánica. Esto parece reforzar la hipótesis de que la degradación de materia orgánica disuelta provoca la liberación de especies de aluminio lábil.

Los cambios en la reactividad de la fracción lábil del Al disuelto no habían sido detectados en trabajos anteriores (Chou y Wollast, 1989) que establecen una mezcla del metal en la pluma del río Ródano reflejando simplemente la dilución del agua dulce en agua de mar, sin una eliminación o producción significativa del elemento. Este comportamiento conservativo puede ser característico del Al disuelto total, pero nuestros resultados indican que no es extensible a las formas inorgánicas o débilmente asociadas a compuestos orgánicos disueltos.

Los procesos fisicoquímicos que conducen a un comportamiento no conservativo del aluminio, tales como intercambio iónico sobre material particulado y/o coloidal, floculación de compuestos orgánicos en altas concentraciones de cationes alcalinos y alcalinotérreos o disolución de silicatos, óxidos u oxihidróxidos silicoaluminicos, no parecen presentar una resultante neta que se manifieste en los diagramas Al-salinidad (Chou y Wollast, 1989). Sin embargo, Sholkovitz (1976; 1978) obtiene en experimentos de laboratorio la eliminación del 98% y 20% del Fe y Al, respectivamente, cuando se produce la mezcla agua de río con agua de mar.

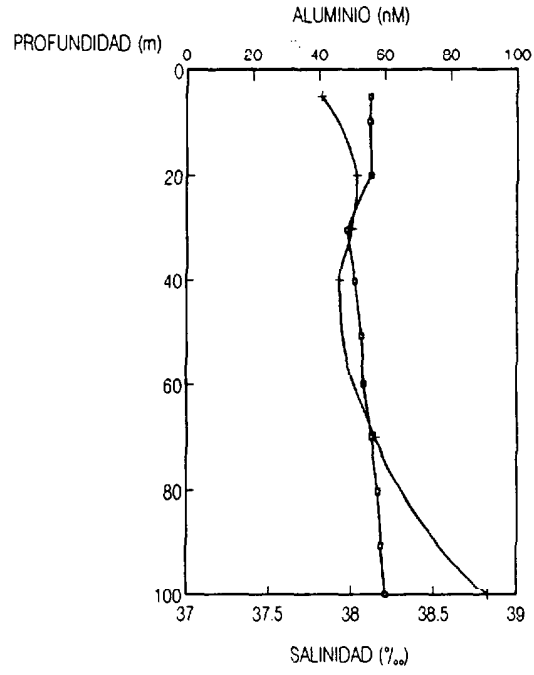
La relevancia de este proceso para el caso del Al en el Ródano no ha sido evaluada; sin embargo, si éste se produce debe compensarse mediante algún otro proceso de forma que la resultante simule un trazador conservativo. Estos mecanismos pueden involucrar la disolución parcial de Al particulado o la degradación y solubilización de los flóculos en las proximidades de la termoclina mediante la catálisis biológica. Futuros estudios podrían establecer la existencia de tales procesos y el acoplamiento de la cinética de los mismos con aquellos procesos hidrodinámicos de mezcla en el estuario.

RHODIBER 90  
ESTACION RA5



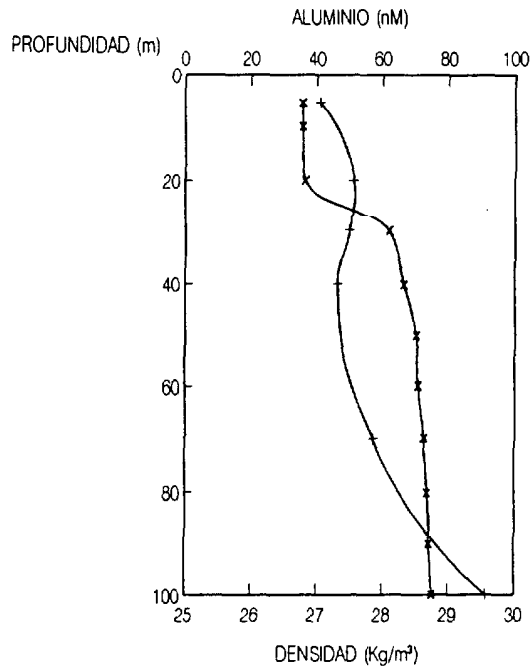
+ ALUMINIO \* TEMPERATURA

RHODIBER 90  
ESTACION RA5



+ ALUMINIO \* SALINIDAD

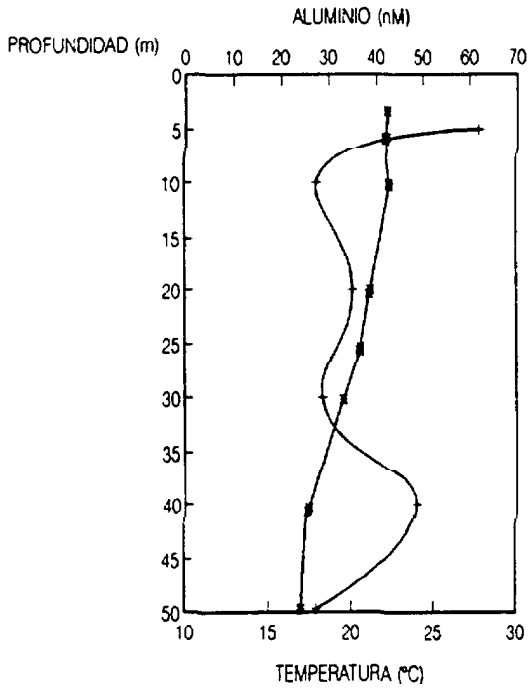
RHODIBER 90  
ESTACION RA5



+ ALUMINIO \* DENSIDAD

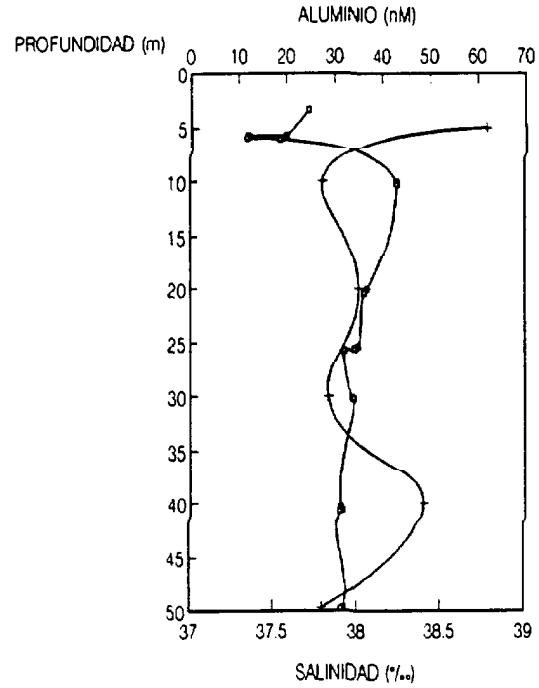
Figura 105.-

RHODIBER 90  
ESTACION RA6



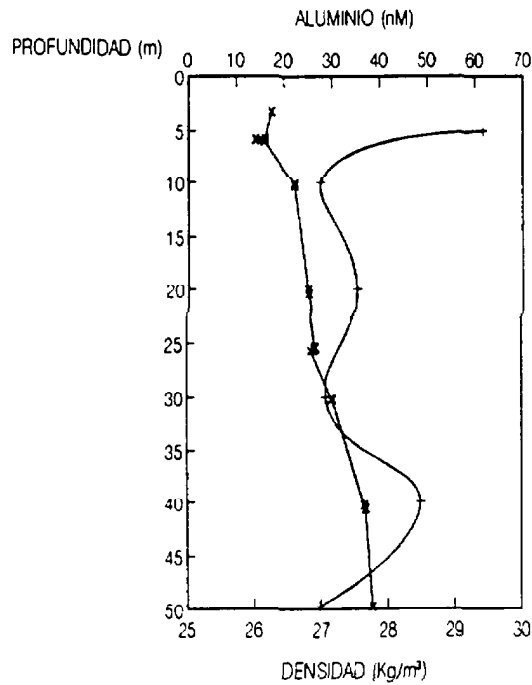
+ ALUMINIO \* TEMPERATURA

RHODIBER 90  
ESTACION RA6



+ ALUMINIO \* SALINIDAD

RHODIBER 90  
ESTACION RA6



+ ALUMINIO \* DENSIDAD

Figura 106.-



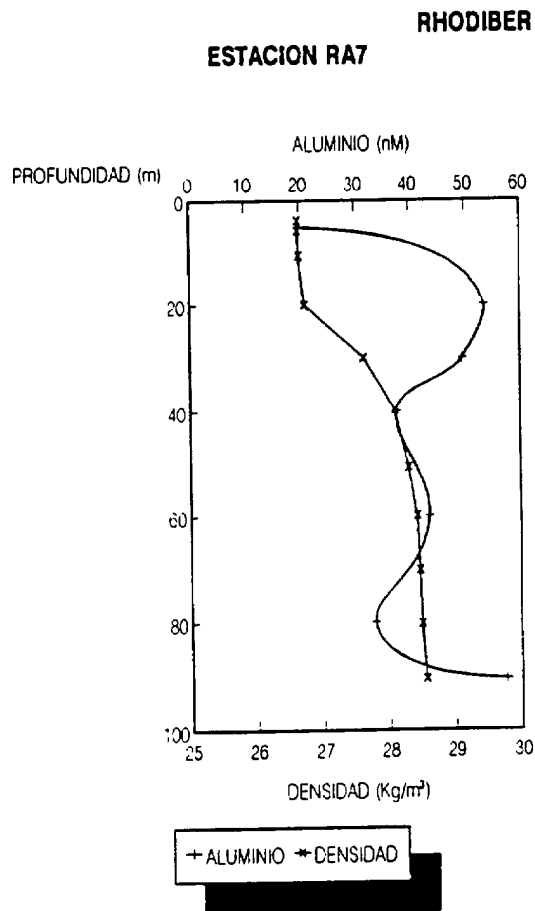
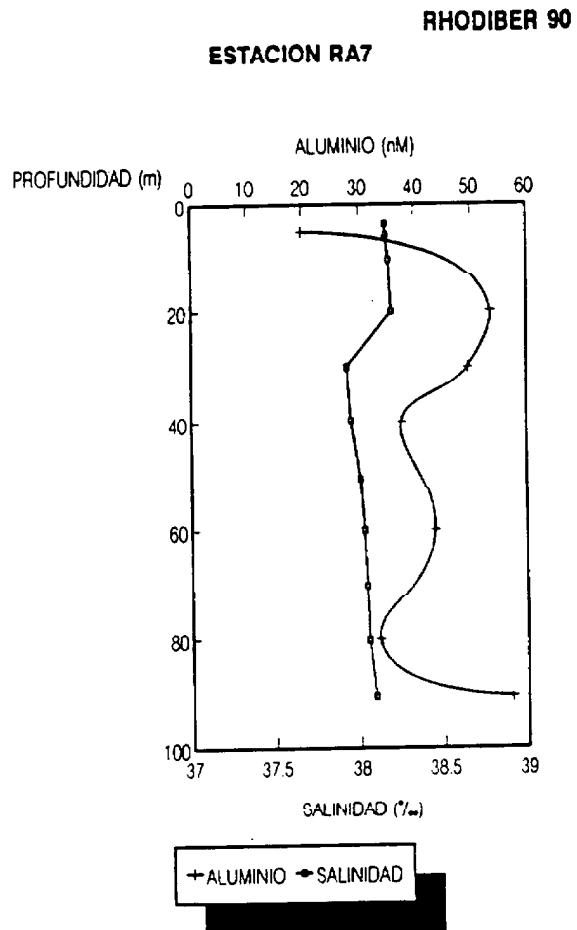
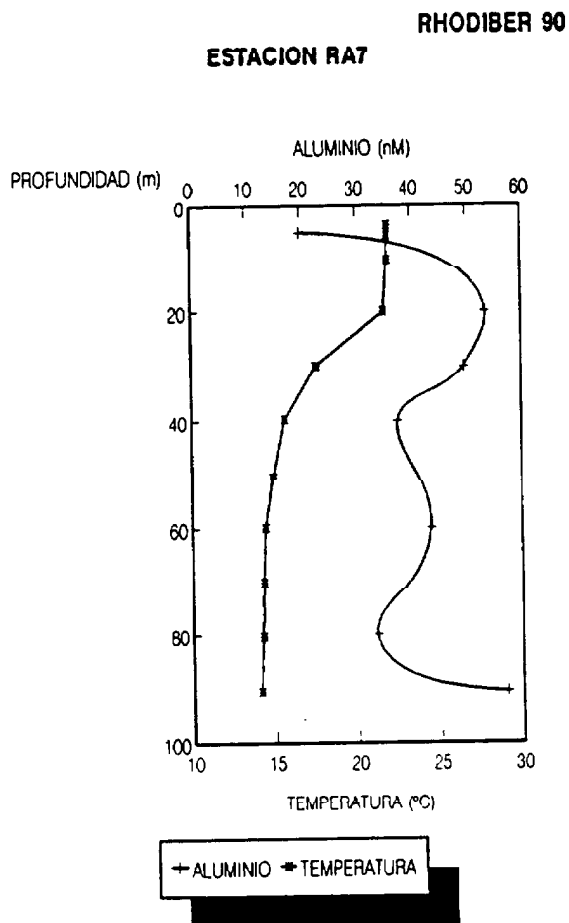
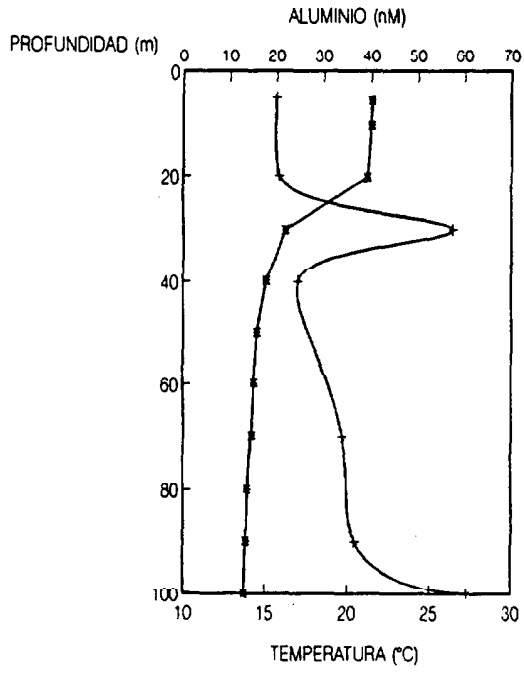


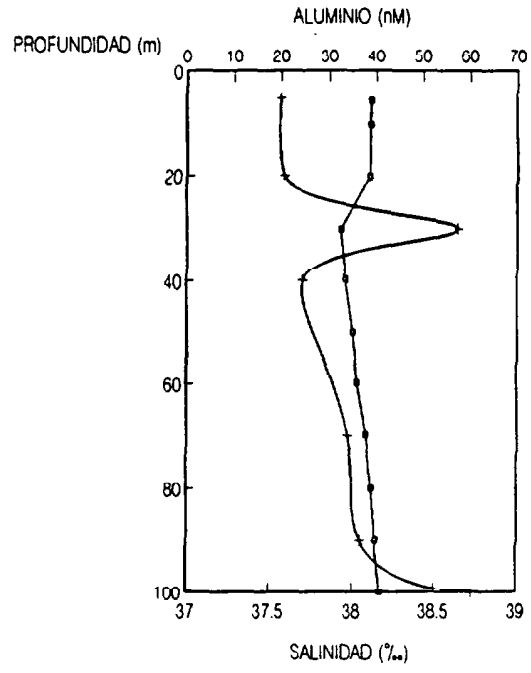
Figura 107.-

RHODIBER 90  
ESTACION RA8



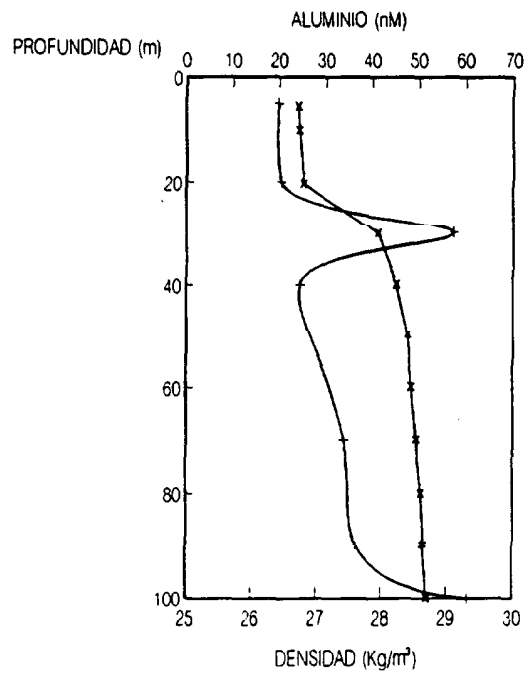
→ ALUMINIO → TEMPERATURA

RHODIBER 90  
ESTACION RA8



→ ALUMINIO → SALINIDAD

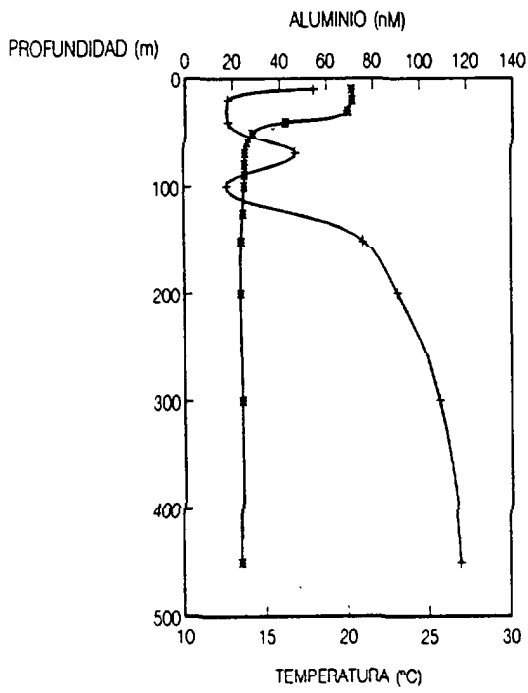
RHODIBER 90  
ESTACION RA8



→ ALUMINIO → DENSIDAD

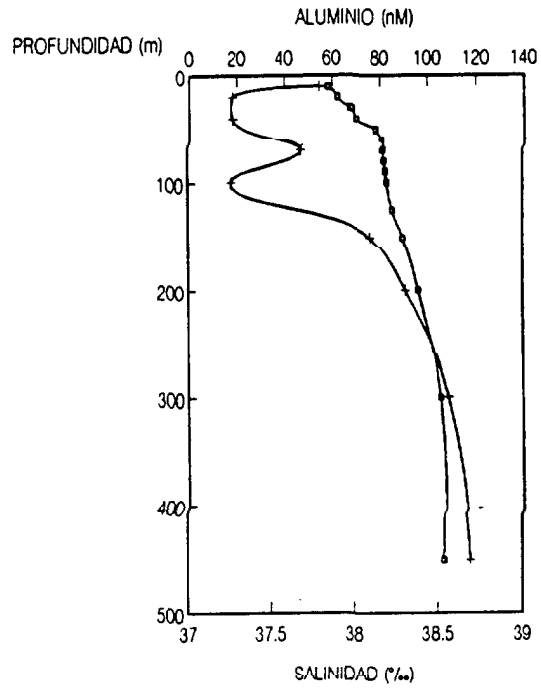
Figura 108.-

**RHODIBER 90**  
**ESTACION RC2**



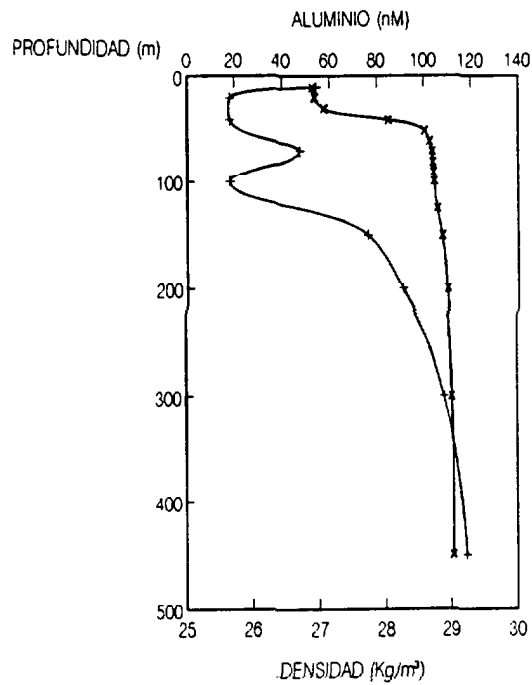
+ ALUMINIO \* TEMPERATURA

**RHODIBER 90**  
**ESTACION RC2**



+ ALUMINIO \* SALINIDAD

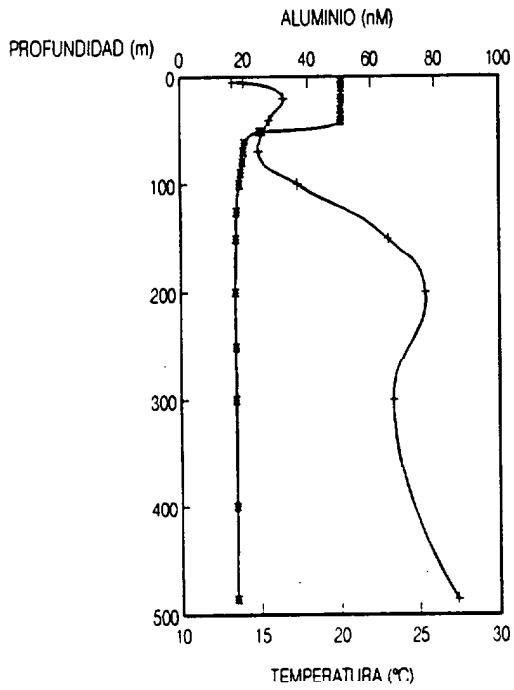
**RHODIBER 90**  
**ESTACION RC2**



+ ALUMINIO \* DENSIDAD

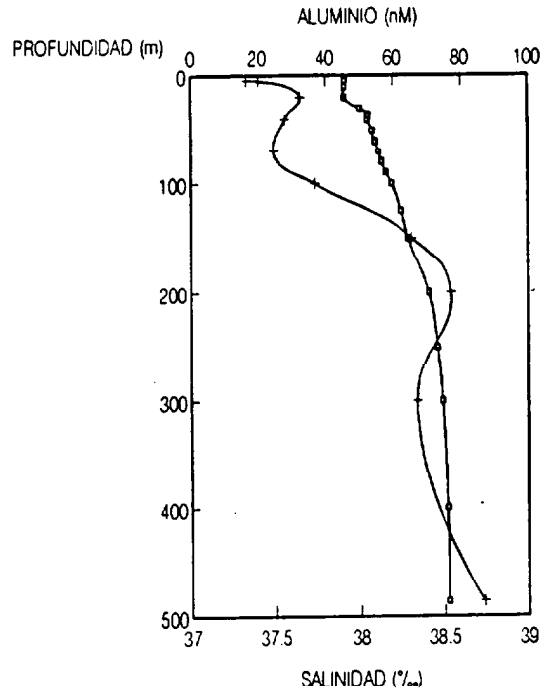
Figura 109.-

RHODIBER 90  
ESTACION RC3



+ ALUMINIO \* TEMPERATURA

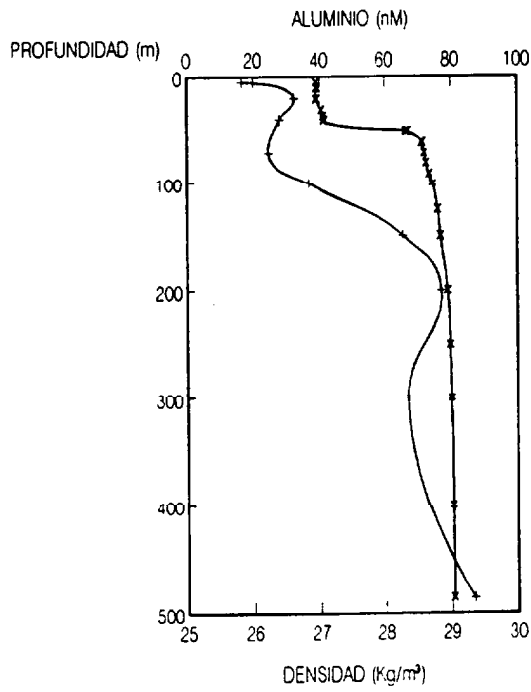
RHODIBER 90  
ESTACION RC3



+ ALUMINIO • SALINIDAD

RHODIBER 90

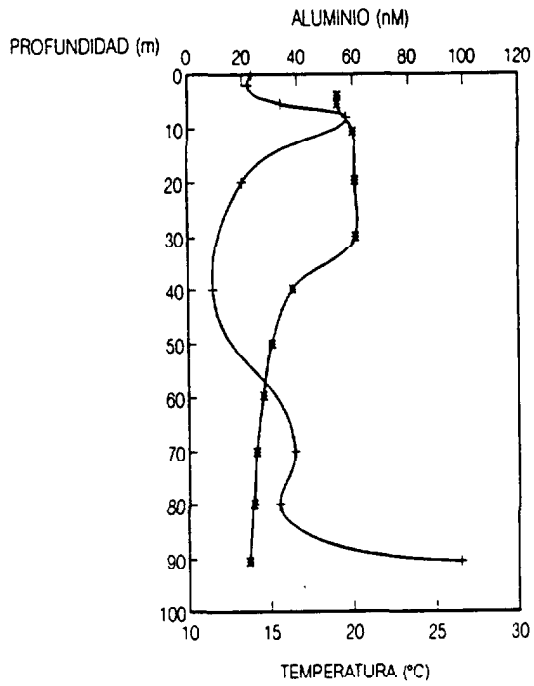
ESTACION RC3



+ ALUMINIO \* DENSIDAD

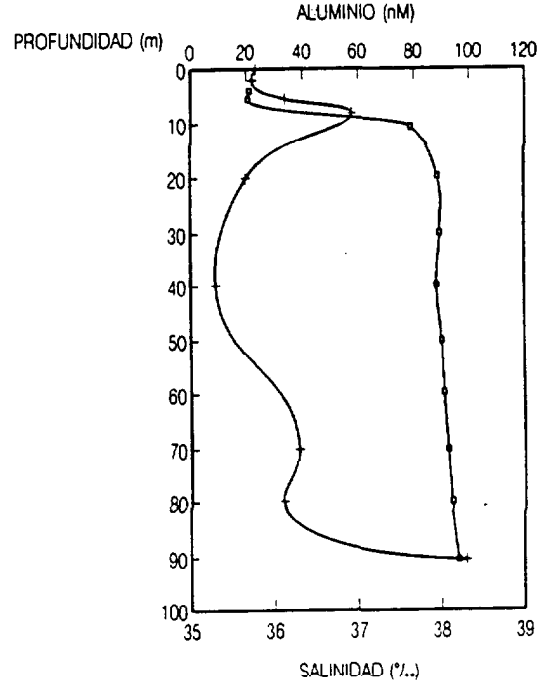
Figura 110.-

**RHODIBER 90**  
**ESTACION RC4**



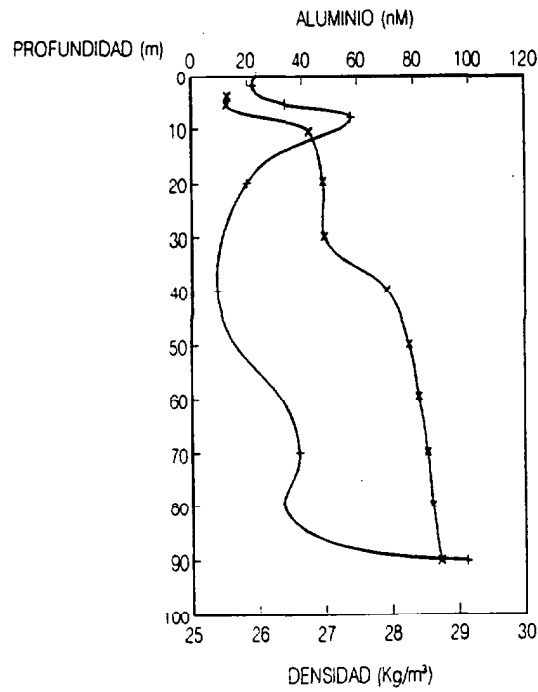
→ ALUMINIO → TEMPERATURA

**RHODIBER 90**  
**ESTACION RC4**



→ ALUMINIO → SALINIDAD

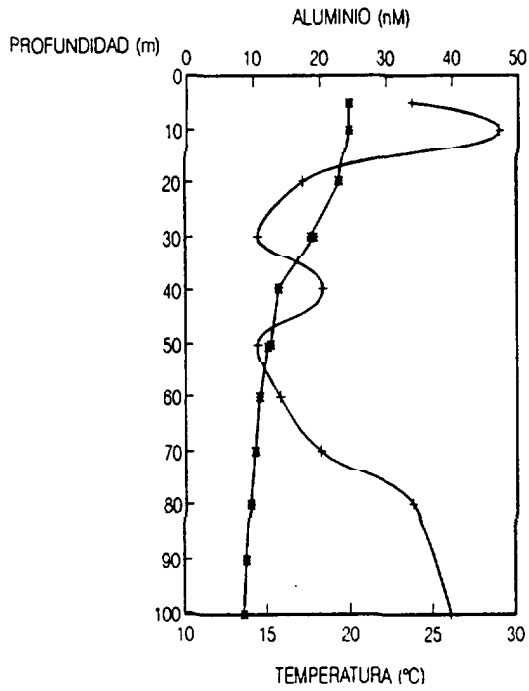
**RHODIBER 90**  
**ESTACION RC4**



→ ALUMINIO → DENSIDAD

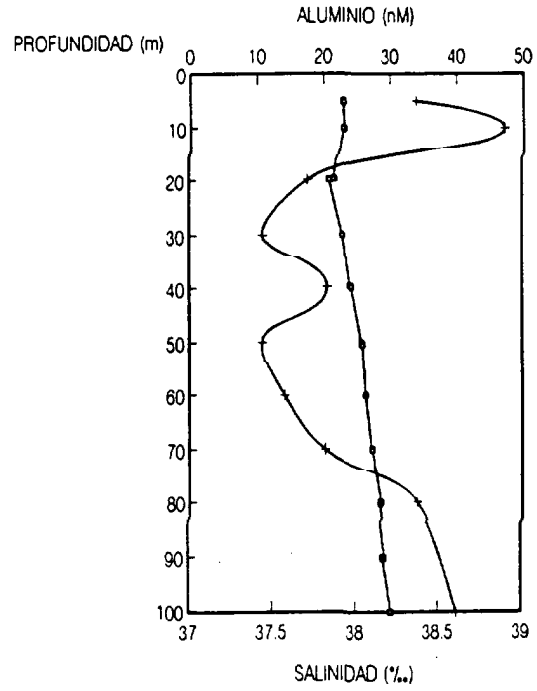
Figura 111.-

RHODIBER 90  
ESTACION RD1



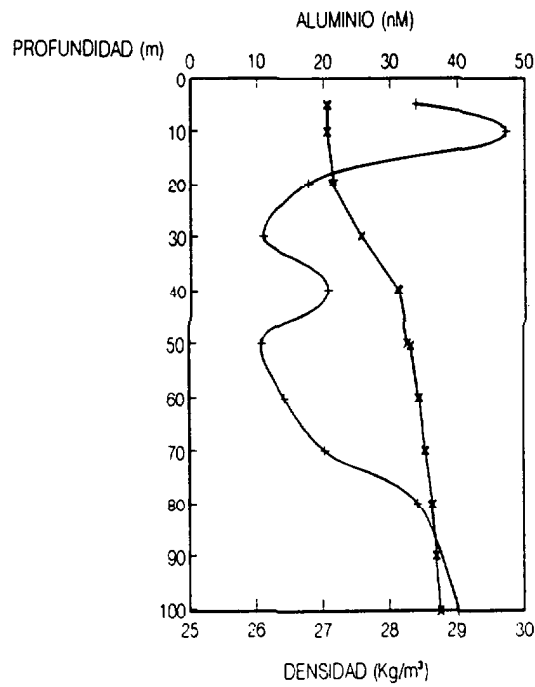
□ ALUMINIO × TEMPERATURA

RHODIBER 90  
ESTACION RD1



□ ALUMINIO × SALINIDAD

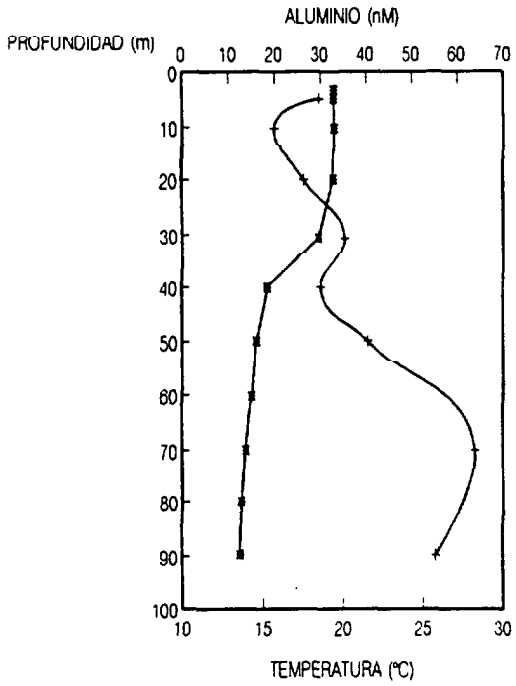
RHODIBER 90  
ESTACION RD1



□ ALUMINIO × DENSIDAD

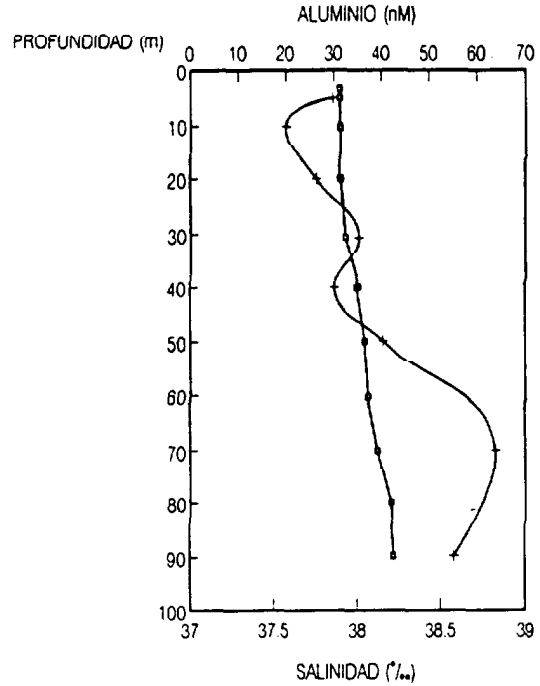
Figura 112.-

RHODIBER 90  
ESTACION RD2



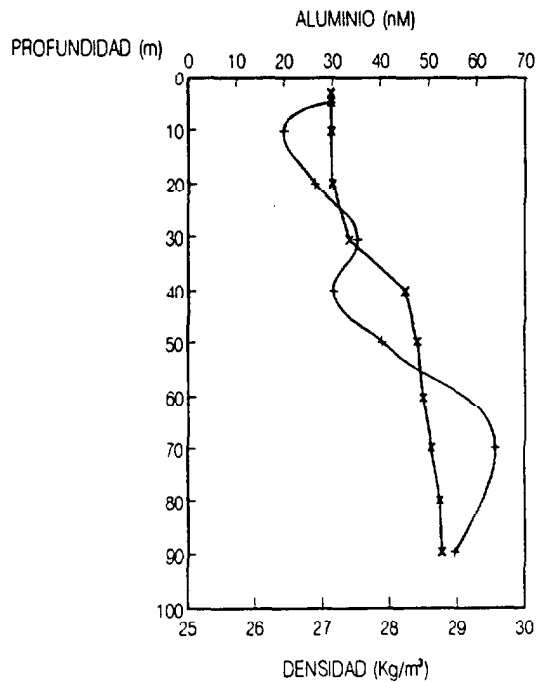
+ ALUMINIO x TEMPERATURA

RHODIBER 90  
ESTACION RD2



+ ALUMINIO x SALINIDAD

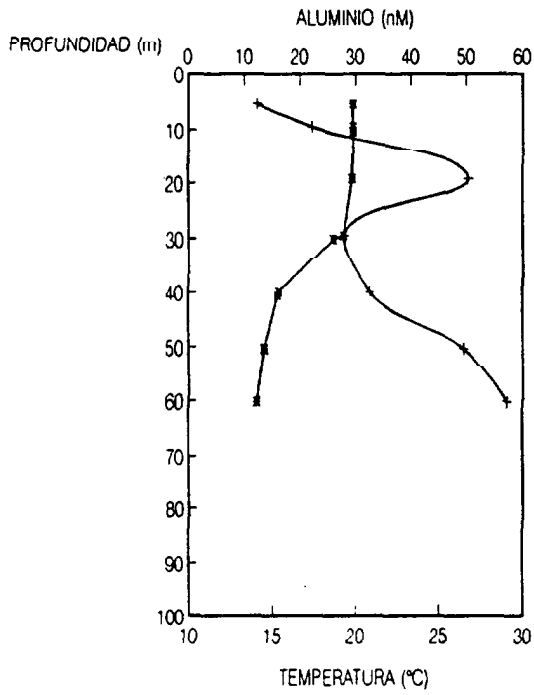
RHODIBER 90  
ESTACION RD2



+ ALUMINIO x DENSIDAD

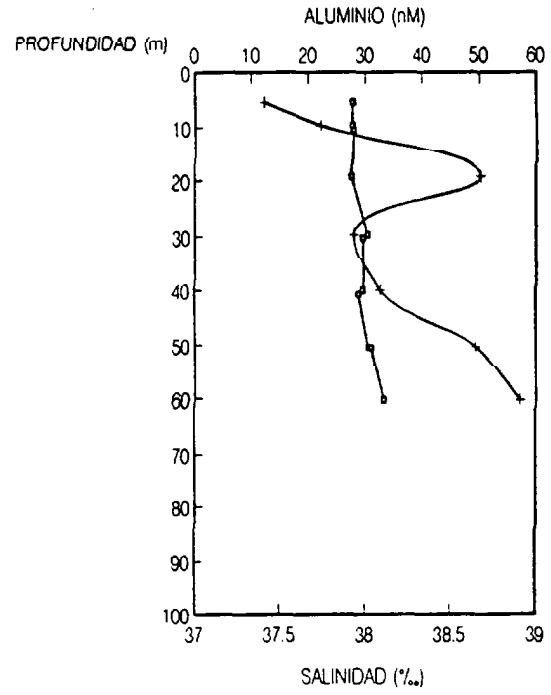
Figura 113.-

RHODIBER 90  
ESTACION RD3



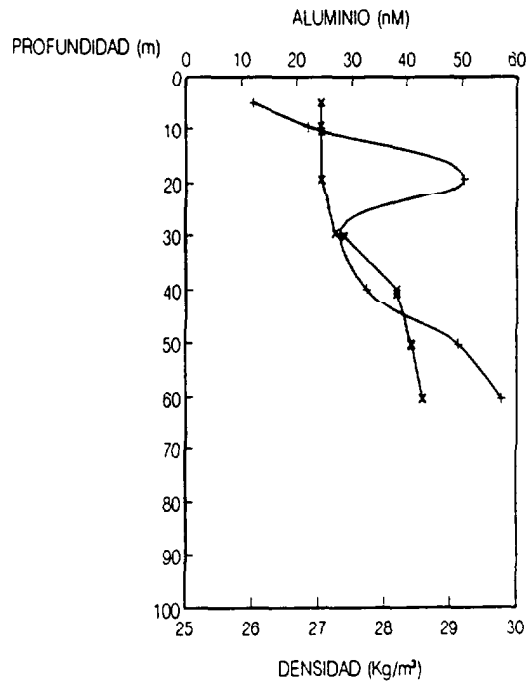
+ ALUMINIO \* TEMPERATURA

RHODIBER 90  
ESTACION RD3



+ ALUMINIO \* SALINIDAD

RHODIBER 90  
ESTACION RD3



+ ALUMINIO \* DENSIDAD

Figura 114.-



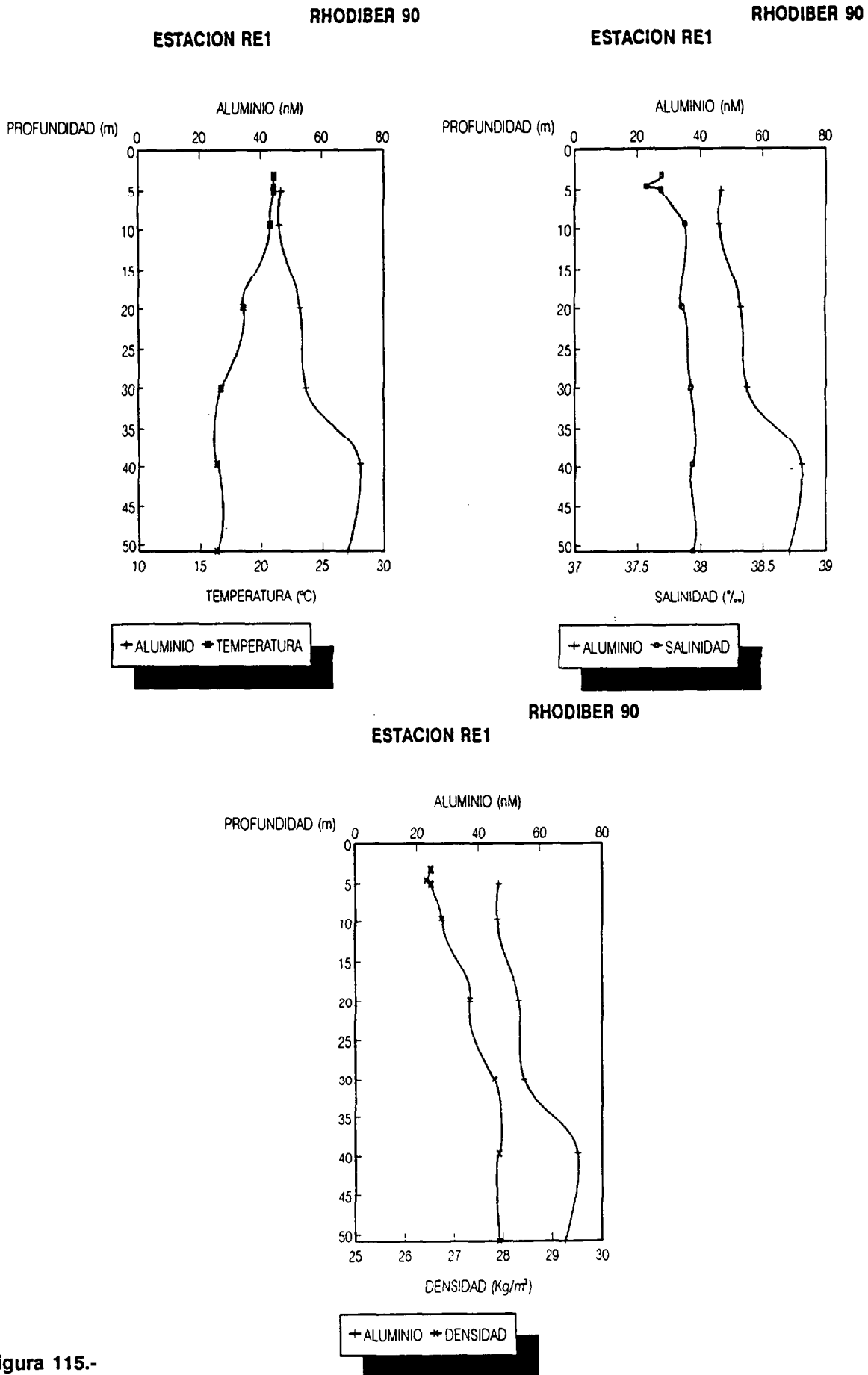


Figura 115.-

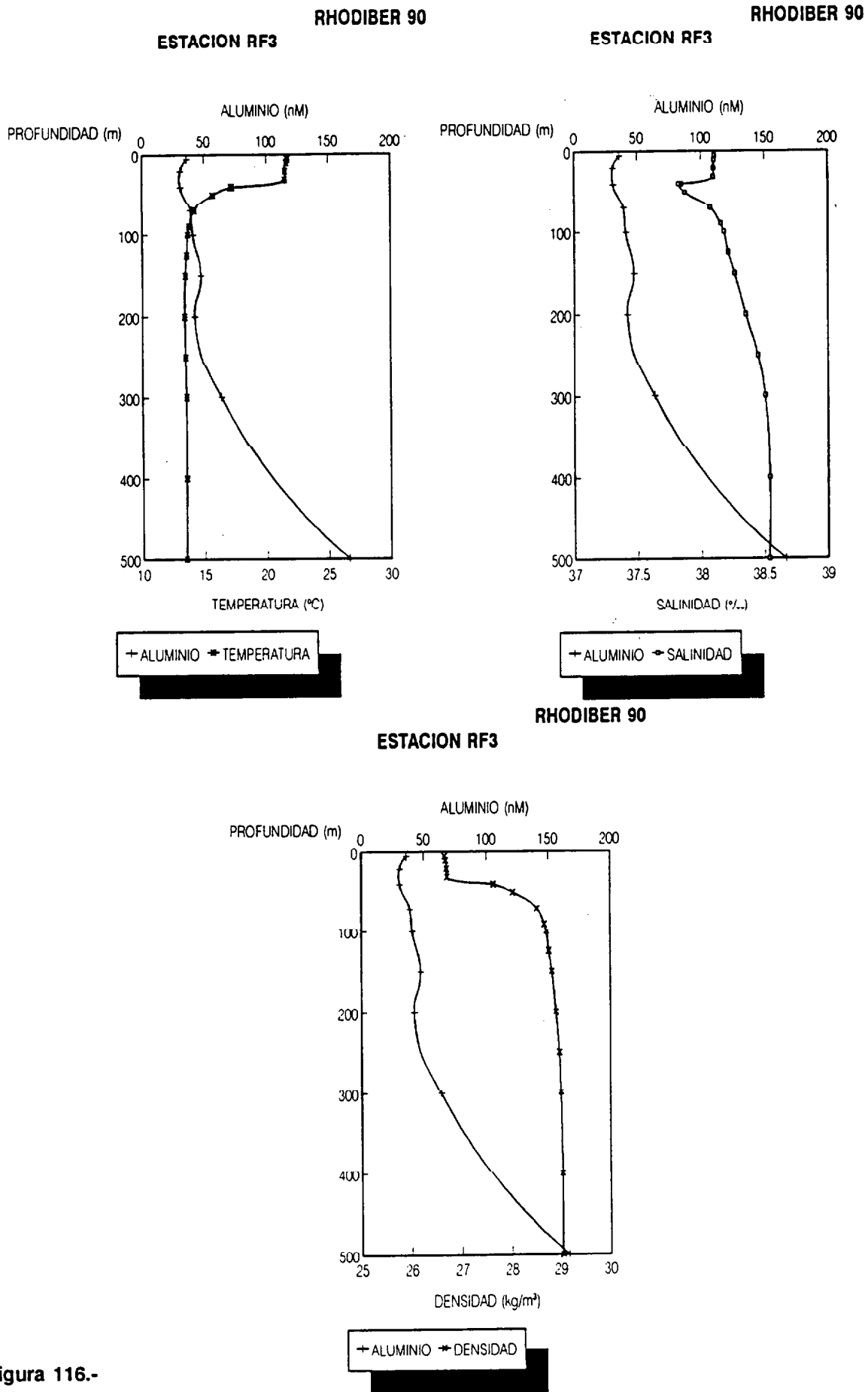
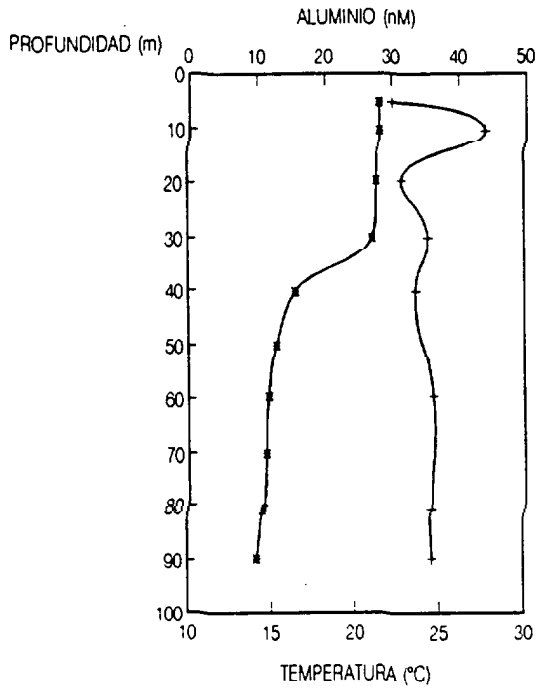


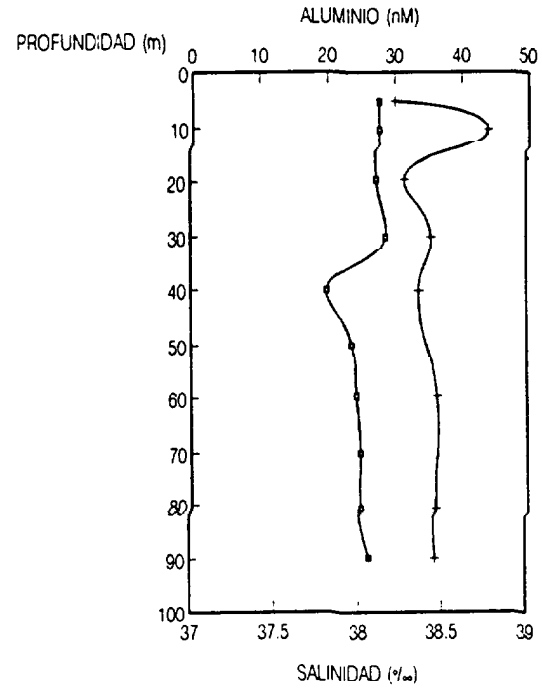
Figura 116.-

RHODIBER 90  
ESTACION RF4



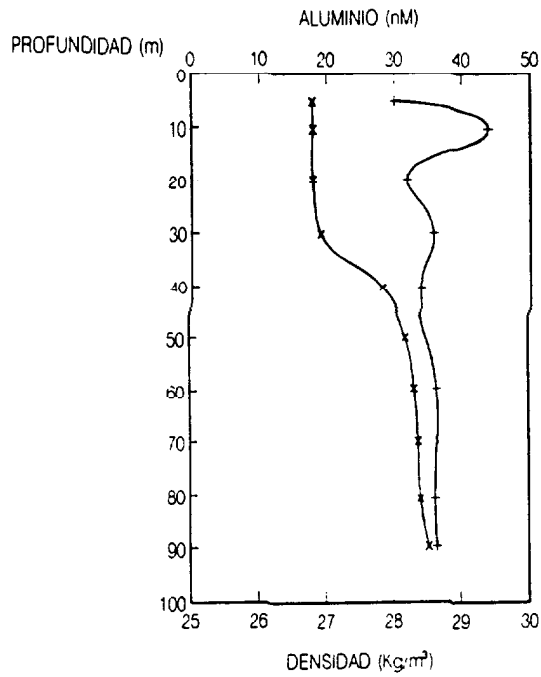
ALUMINIO TEMPERATURA

RHODIBER 90  
ESTACION RF4



ALUMINIO SALINIDAD

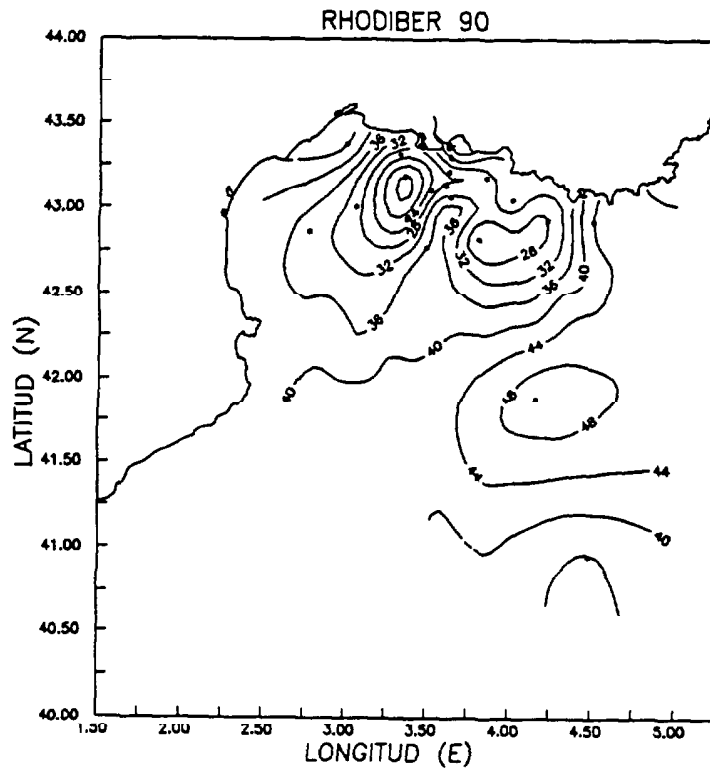
RHODIBER 90  
ESTACION RF4



ALUMINIO DENSIDAD

Figura 117.-

ALUMINIO LABIL (nM) a 5 m



ALUMINIO LABIL (nM) a 10 m

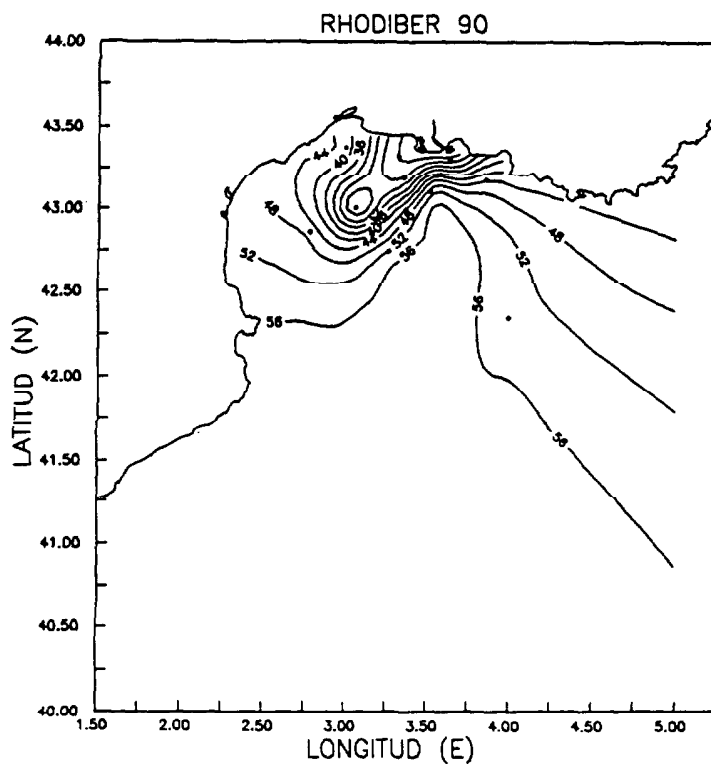
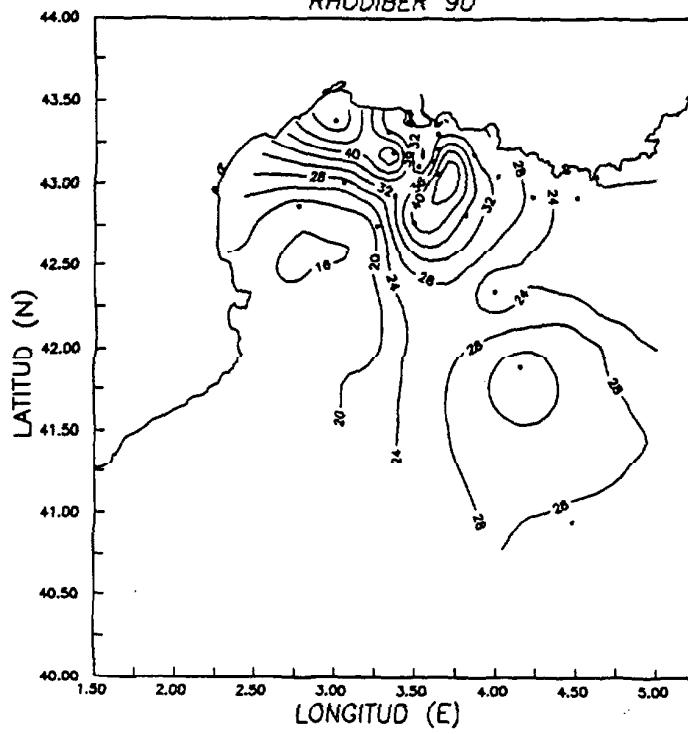


Figura 118.-

ALUMINIO LABIL (nM) a 20 m

RHODIBER 90



ALUMINIO LABIL (nM) a 40 m

RHODIBER 90

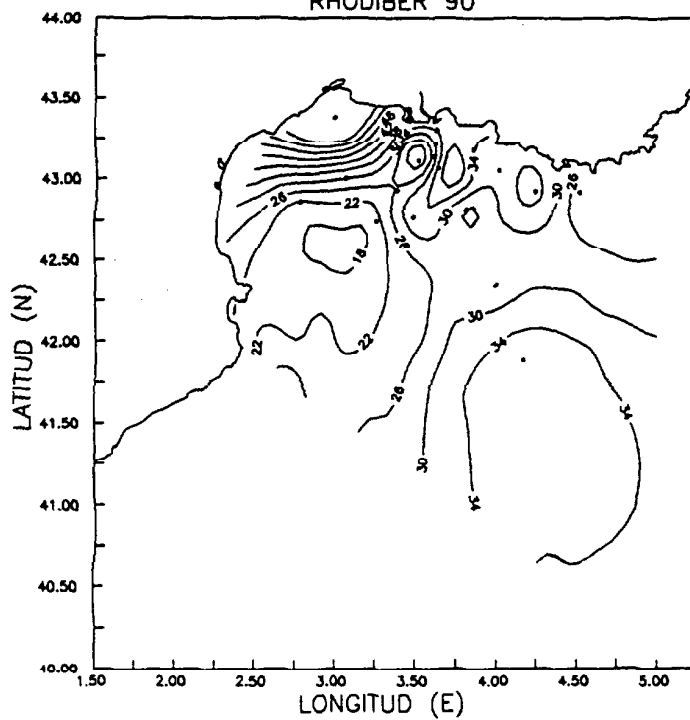
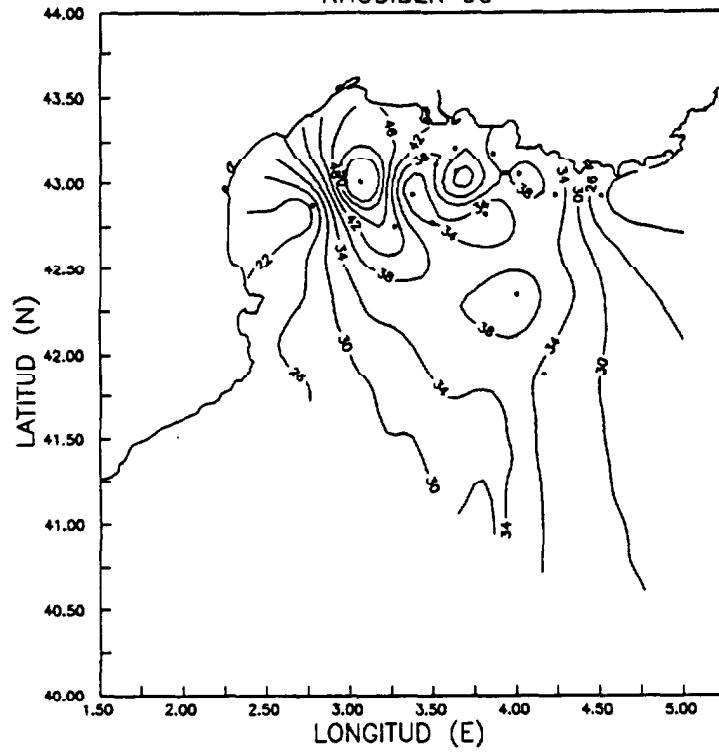


Figura 119.-

ALUMINIO LABIL (nM) a 70 m

RHODIBER 90



ALUMINIO LABIL (nM) a 100 m

RHODIBER 90

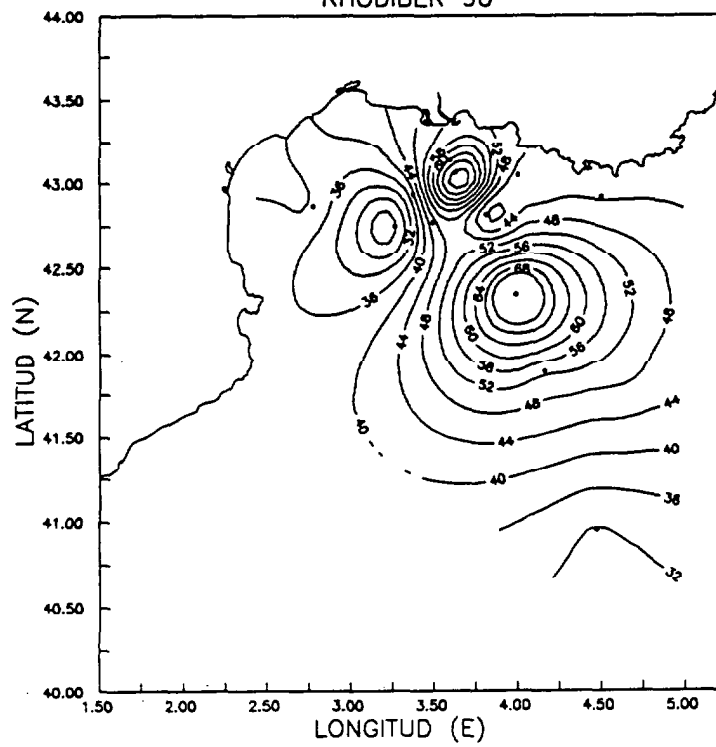


Figura 120.-

## Complejación del aluminio con ácidos húmicos.

Los compuestos húmicos no responden a una fórmula química concreta. Son compuestos químicos orgánicos de elevado peso molecular que se clasifican de una forma operacional atendiendo a su reactividad en medio ácido (ver anexo III). Constituyen la fracción más importante de ligandos que complejan a los metales traza en estuarios y medio marino (Raspor et al., 1984).

Se realizaron una serie de experimentos en el laboratorio, utilizando disoluciones obtenidas a partir de agua destilada y ácidos húmicos (Aldrich). Los resultados indican que para concentraciones de 1-5 mg/l de ácido húmico se produce una reducción en la altura de pico del complejo ADAS-Al entre el 25%-75%.

Cuando las muestras recogidas en la zona inmediata al río eran acidificadas e irradiadas por UV durante 6 horas, la concentración de aluminio aumentaba de 22 nM a 700 nM (p.e. la muestra superficial de la estación RN6). Los puntos muestreados en el río y en la zona de mezcla presentan concentraciones de aluminio total por encima de 1000 nM, mientras que los valores de aluminio disuelto lábil eran menores que 100 nM.

La diferencias entre los valores de aluminio lábil y total en las muestras recogidas en el río indican que el aluminio orgánico puede representar una fracción superior al 80% en esta zona.

Los datos de concentración de Al total parecen corroborar la idea de que existe un control dominante de la especiación del Al en aguas estuarinas por sustancias orgánicas del tipo ácido húmico. Las concentraciones de Al total son superiores a las del Al lábil disuelto determinable por complejación con ADAS y las diferencias entre ambas fracciones aumentan marcadamente en las estaciones donde la influencia del río Ródano se deja sentir. Aunque Chou y Wollast (1989) no han estimado que el proceso de mezcla estuarina altere la distribución entre la fase disuelta y particulada, nuestras observaciones muestran que en la fase disuelta se producen cambios en las especies que forma el Al. Así, se ha detectado un aumento del Al complejado orgánicamente en las estaciones próximas al río Ródano. Las especies orgánicas se deben encontrar en mayores concentraciones en las aguas estuarinas como resultado de los aportes terrígenos. Además, el comportamiento de estas especies, bajo las condiciones del método electroquímico utilizado, difiere

significativamente del encontrado para las aguas abiertas. Se ha detectado que estas especies de composición compleja presentan una fuerte afinidad por el Al disuelto y disminuyen el grado en que el metal está disponible para complejarse con el ligando ADAS.

Cauwet et al. (1990) observaron que las variaciones del flujo de material suspendido en el Delta del Ródano pueden relacionarse con la profundidad, distancia de la fuente y la estación del año en relación con el régimen del río. Los autores observaron que la rápida acumulación de la materia orgánica particulada en la zona estuarina produce un alto contenido en carbono orgánico en el sedimento y posteriormente la diagénesis, en aguas disminuidas en oxígeno, libera iones solubles (p.e. metales trazas asociados a la MOD) y moléculas. Gadel et al. (1990) han estudiado la composición de los flujos orgánicos en la zona de influencia del Ródano concluyendo el siguiente esquema general:

- La capa de agua superficial turbia se caracteriza por la presencia de materia orgánica relativamente fresca, rica en productos que contienen nitrógeno derivado de pirólisis. Estos compuestos pueden indicar el aumento de la actividad fitoplanctónica.
- La capa de agua intermedia se distingue por materia orgánica degradada en suspensión, rica en hidrocarburos aromáticos y pobre en compuestos que contienen nitrógeno que todavía no ha alcanzado la capa nefeloide del fondo.
- La capa de agua de fondo presenta material orgánico que está fuertemente degradado, con una relación C/N mayor pero con un bajo contenido en carbono hidrolizable.

Los resultados de Cauwet et al. (1990) y Gadel et al. (1990) sugieren que los procesos de degradación de la MOD se incrementan con la profundidad, siendo mayores en las proximidades del fondo. Esto parece corroborar que la disolución del Al asociado fuertemente a compuestos orgánicos alóctonos se produce en las aguas estuarinas del fondo junto, posiblemente, con la liberación de otros metales. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales donde de las concentraciones de metales traza sean determinadas simultáneamente a las de MOD en regiones estuarinas como el Delta del Ródano.



### Distribución del aluminio en mar abierto.

En las figuras 121-127 se presentan los perfiles de Al en mar abierto. Las características generales que pueden extraerse a partir de estas distribuciones verticales son:

- El rasgo común a todas las estaciones estudiadas es que el Al disuelto lábil en la columna de agua presenta una distribución tipo nutriente, con concentraciones muy pequeñas en la capa de mezcla que se incrementan conforme aumenta la profundidad.
- Las estaciones RA1, RA2, RA3 y RF1 mostraron enriquecimiento superficial ( $\approx 45-60$  nM) tras el cual las concentraciones de Al comienzan a disminuir a través de la termoclina.
- Las estaciones RA4 y RB2 presentan a 20 m un máximo superficial ( $\approx 40$  nM) relativo a la termoclina estacional.
- Las concentraciones de Al presentan un mínimo relativo en el límite de la capa de mezcla que aparece a profundidades variables ( $\approx 40-150$  m), más alto en la columna de agua cuanto más superficial es la termoclina. Por ejemplo, se observa a 40 m en la estación RA4 que tenía la termoclina estacional situada a 20 m.
- A partir de esta profundidad, las concentraciones de Al aumentan hacia el fondo, alcanzándose el máximo para toda la columna de agua donde la salinidad toma un valor de  $\approx 38.4$  ‰ y la temperatura es de  $12.7^{\circ}\text{C}$ .
- En las aguas del fondo no se observa un patrón general para todas las estaciones. Las muestras de fondo de las estaciones RA1 y RA4 presentaron enriquecimiento y, sin embargo, en las RA2, RB2, RF1 y RF2 se midieron concentraciones menores que en las aguas profundas adyacentes.
- A la profundidad de 100 metros, en la estación RF2 se presenta una concentración anormalmente alta de Al disuelto (171 nM). Esta concentración es muy superior a todas las encontradas en la columna de agua, incluso las del fondo ( $\approx 50$  nM).

El comportamiento tipo nutriente del Al en el Mar Mediterráneo ha sido observado por otros autores (Caschetto y Wollast, 1979; Chou y Wollast; 1989; Mackenzie et al., 1978; Hydes et al., 1988; Measures y Edmond, 1988; Stoffyn y Mackenzie, 1982) y no se corresponde con la distribución del elemento en las aguas

oceánicas. No se ha encontrado una explicación completamente satisfactoria a esta anomalía. Las distribuciones encontradas durante la campaña RHODIBER 90 confirman esta anomalía cuando se las compara con las obtenidas en el Océano Atlántico (campañas RV-76, EMIAC 90 y EMIAC 91).

El máximo en la concentración de Al a 100 m observado sólo en la estación RF2 responde a la presencia de una capa nefeloide. Esta transporta desde el continente, por difusión horizontal, material terrígeno en suspensión, encontrándose entre éste una gran cantidad de Al particulado que se puede solubilizar en el agua de mar produciendo un incremento de los niveles de la forma disuelta del metal.

Las distribuciones de salinidad y temperatura a 20 y 40 m (Figura 103 y 104) muestran que en la parte central del Golfo de León, sobre la estación RA3, se produce un ascenso de agua profunda. Esta agua de alta salinidad ha sido considerada por Cruzado y Velásquez (1989) como el resultado de una mezcla de Agua Intermedia Levantina (LIW) y Agua de Invierno del Mediterráneo Occidental (WMWW). Las aguas de salinidades más bajas,  $\leq 38.1\text{‰}$ , que aparecen en las estaciones RA1 y RA2 (Figuras 121 y 122) están de acuerdo con las previas observaciones de Cruzado y Velásquez (1989) que las identificaron como Agua Atlántica Norte Modificada (MNAW).

Los niveles mayores de aluminio en mar abierto fueron encontrados en la estación RA3 a  $\approx 250$  metros de profundidad, debido al afloramiento de aguas más profundas. En la figura 120 puede observarse un máximo de la concentración de Al a 100 m en esta estación, siendo el valor más alto de los encontrados en las distribuciones horizontales representadas de 5 a 150 m. Este afloramiento puede deberse a que la masa de agua superficial se encuentra con la pendiente de la plataforma continental. Se puede observar la presencia de este pequeño remolino ciclónico en la figura 128 que representa las isolíneas de densidad a 40 m. El efecto del ascenso de agua fría ha podido identificarse en la elevación de la nutriclina a  $\approx 30$  m en las estaciones RA3 y RA4 (Cruzado, comunicación personal) y en los valores mayores de oxígeno en la superficie,  $\approx 20$  m, cerca de la estación RA4 (Aristegui, comunicación personal).

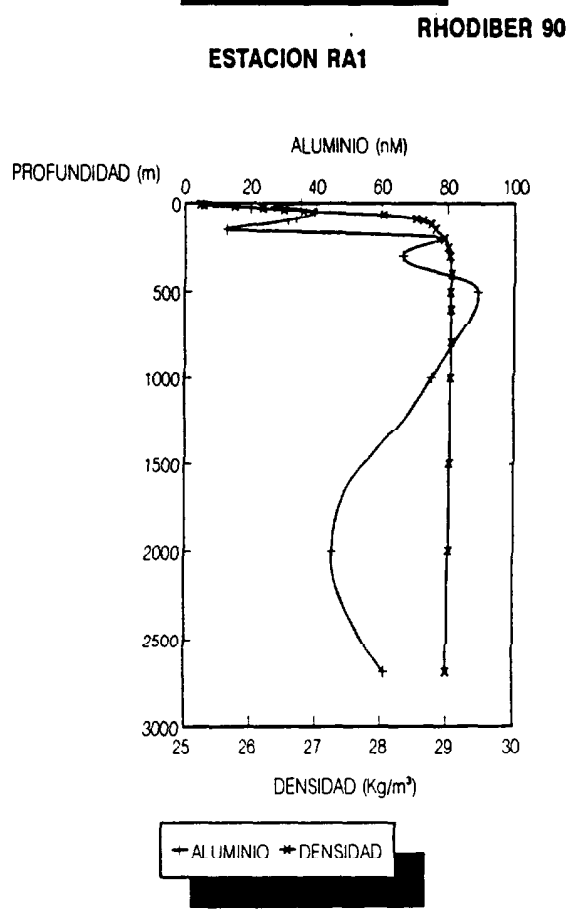
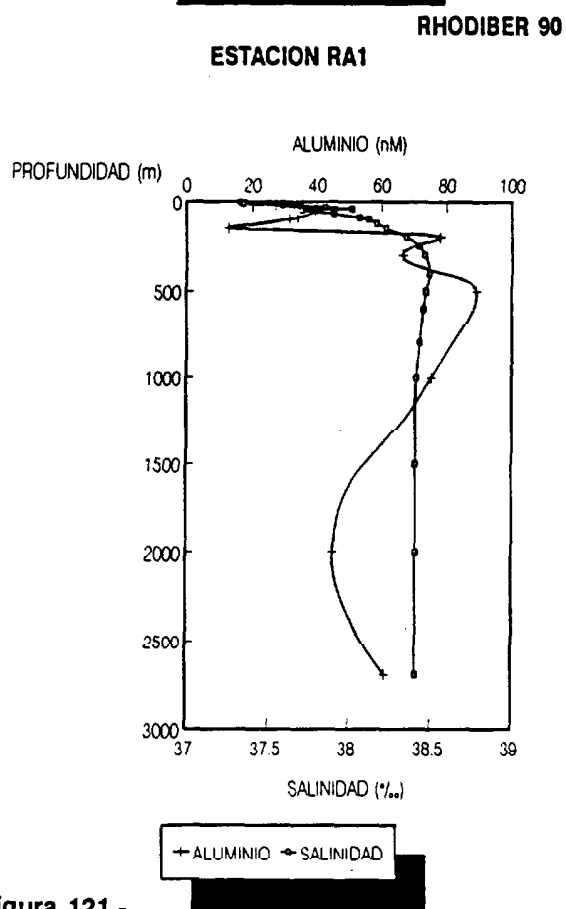
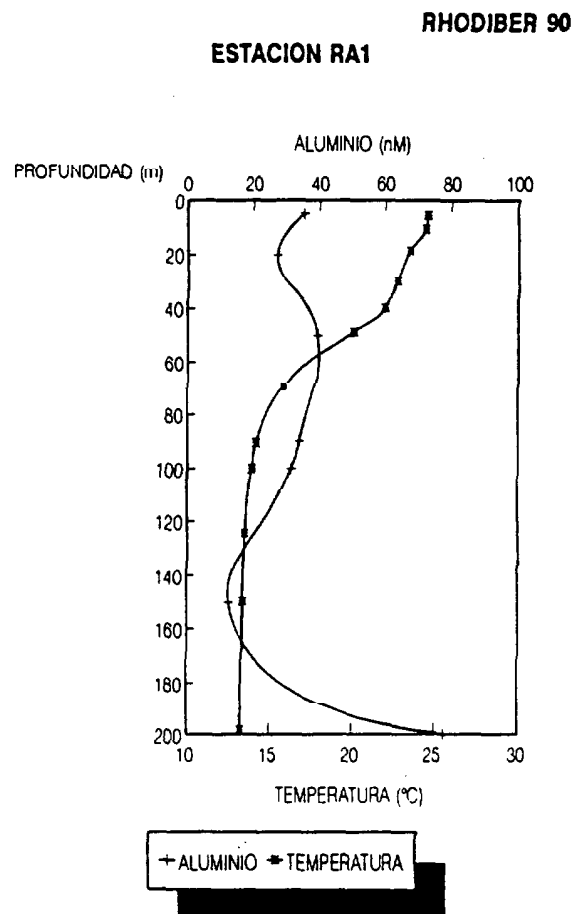
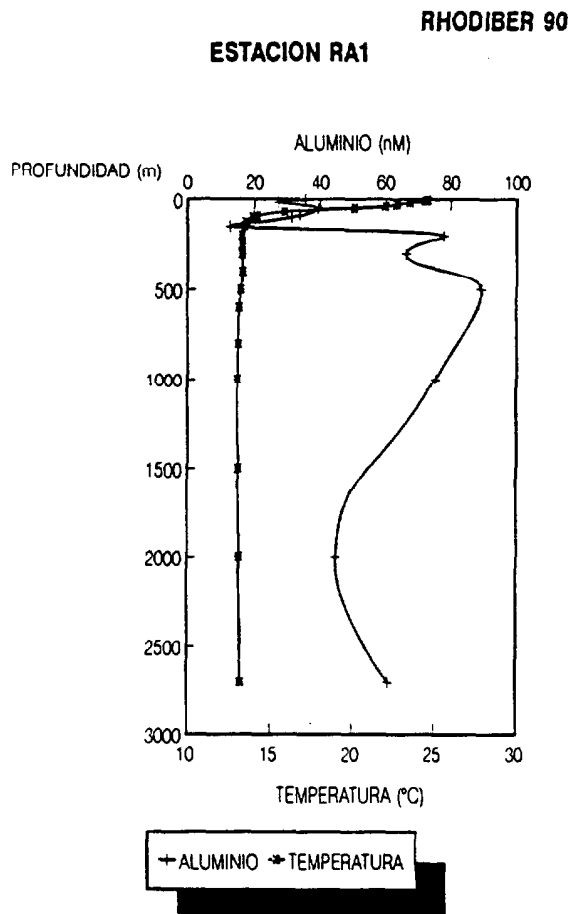


Figura 121.-

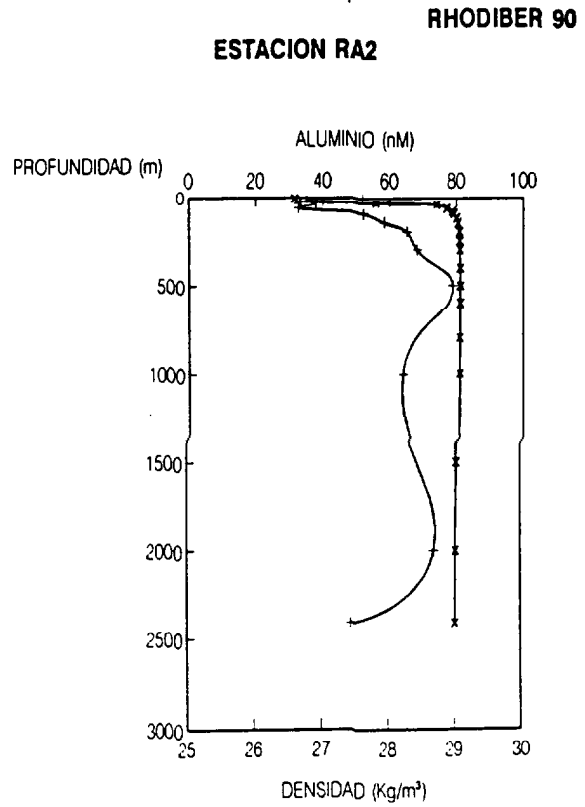
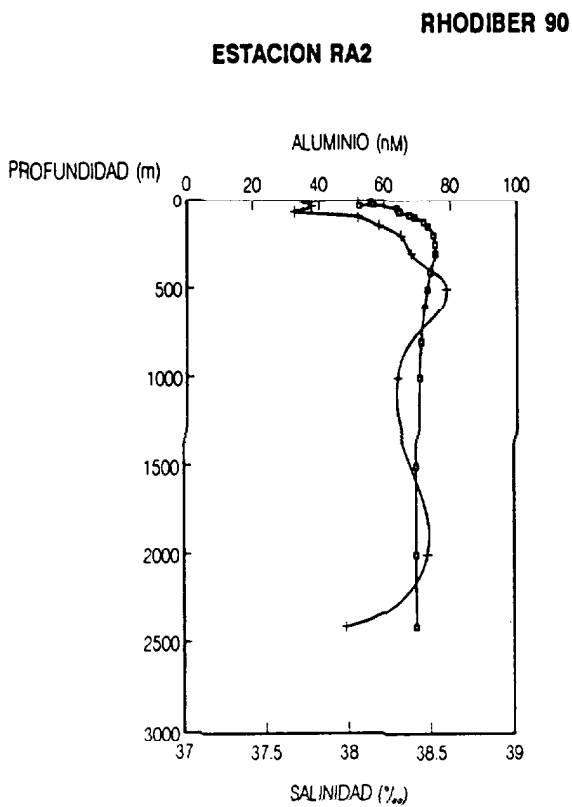
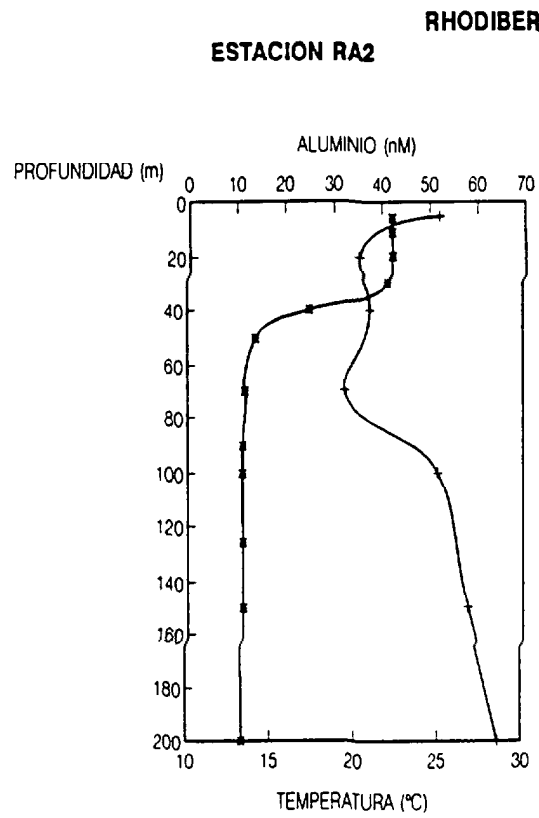
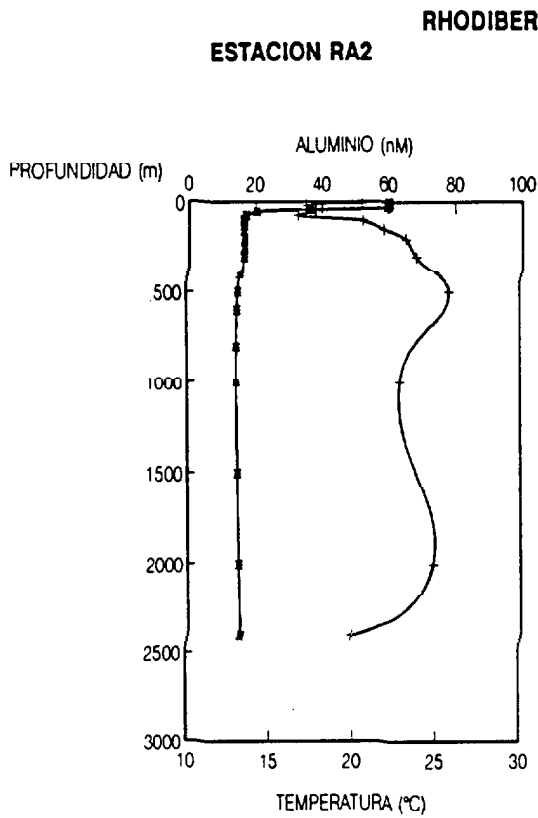


Figura 122.-

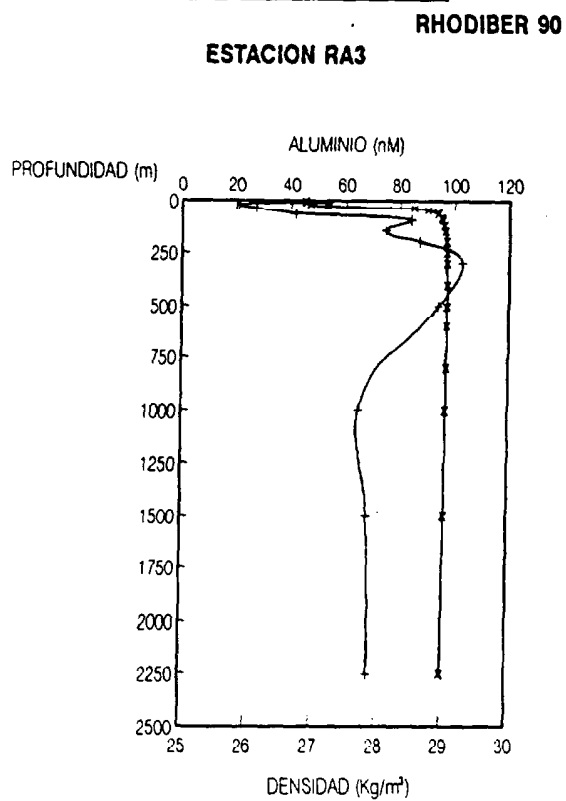
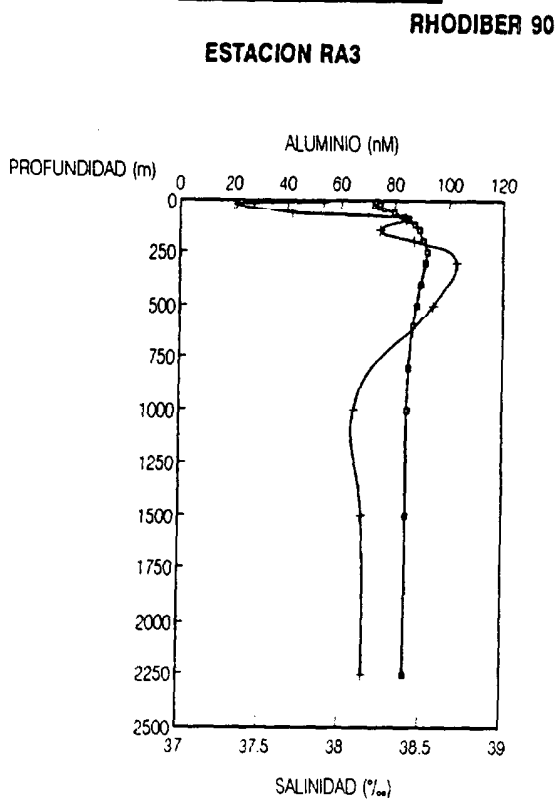
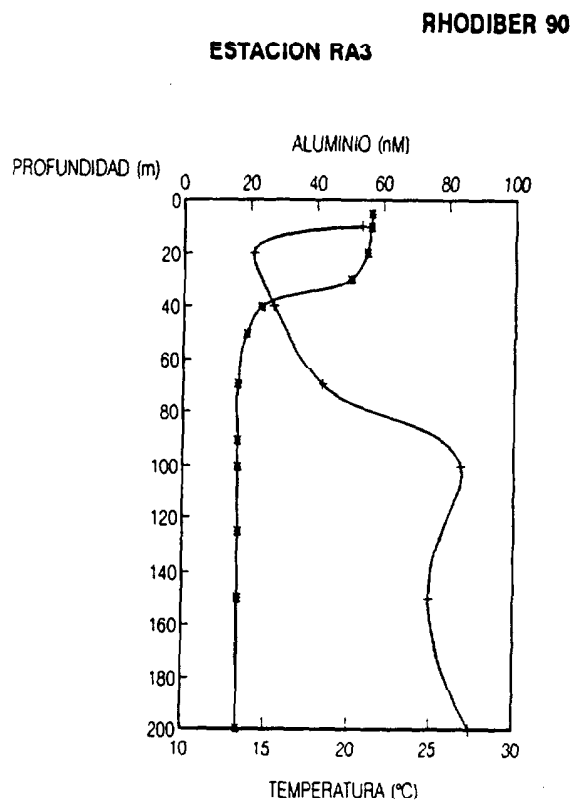
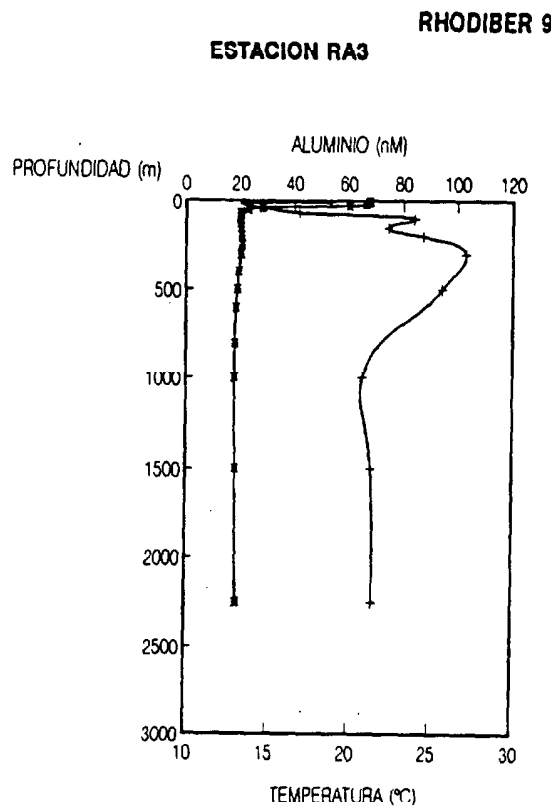
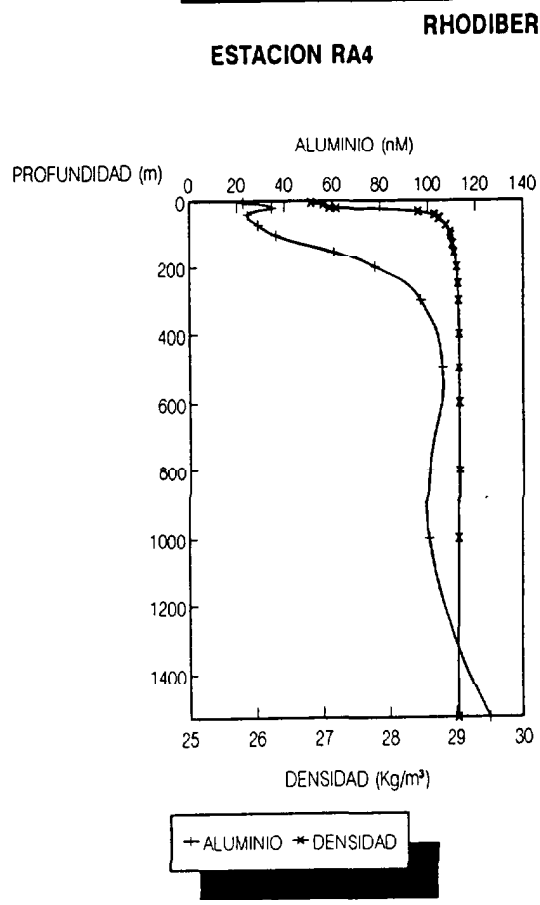
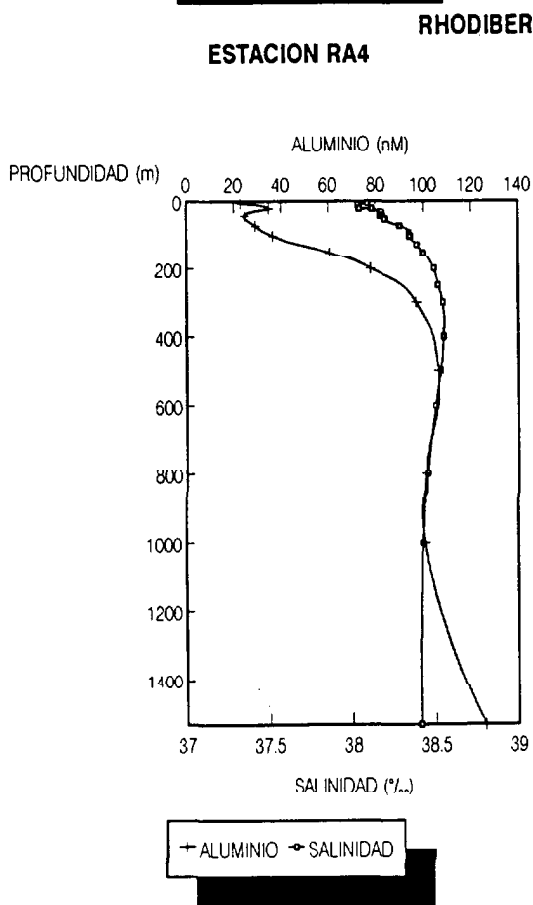
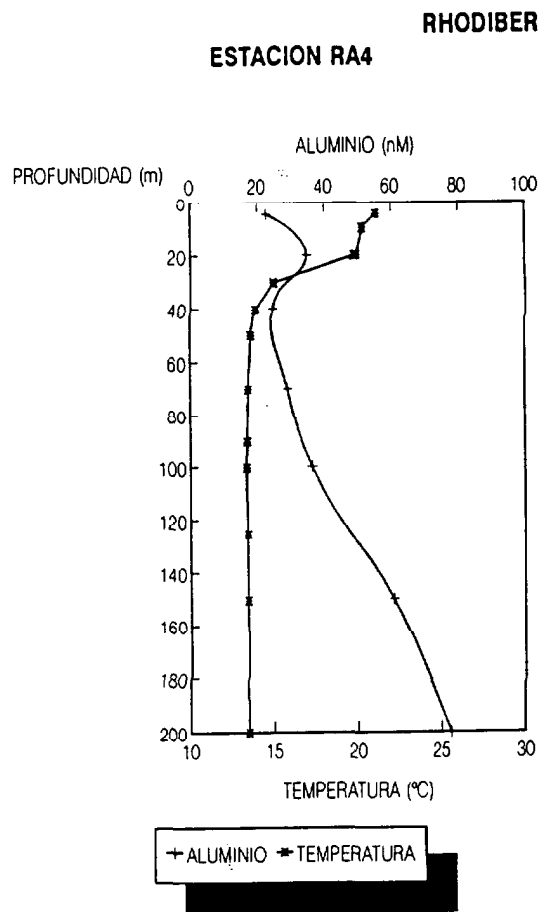
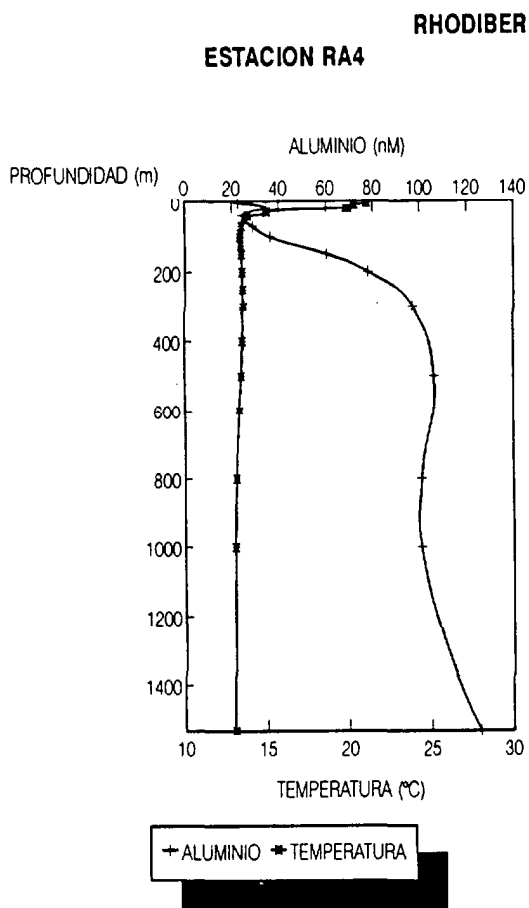
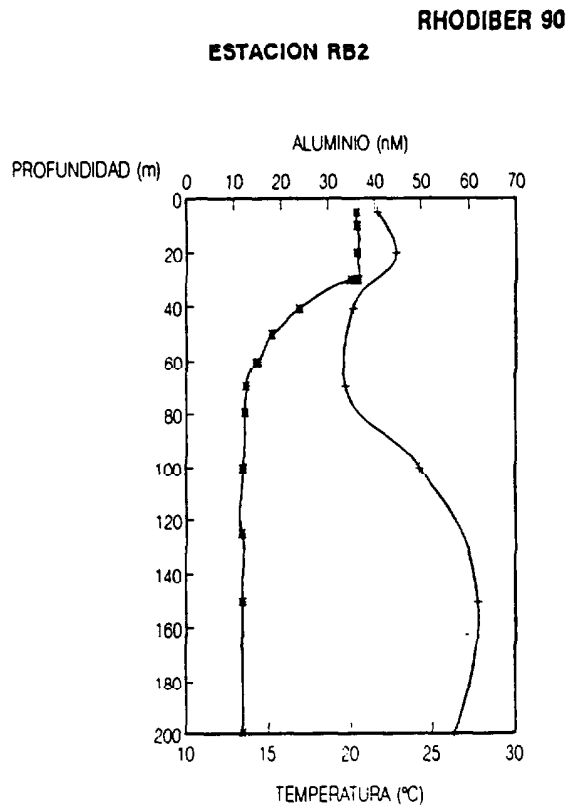
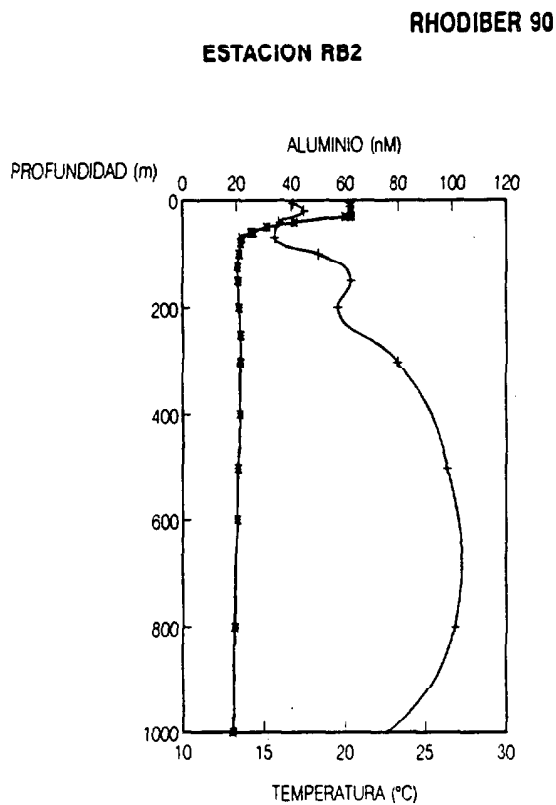


Figura 123.-



**Figura 124.-**

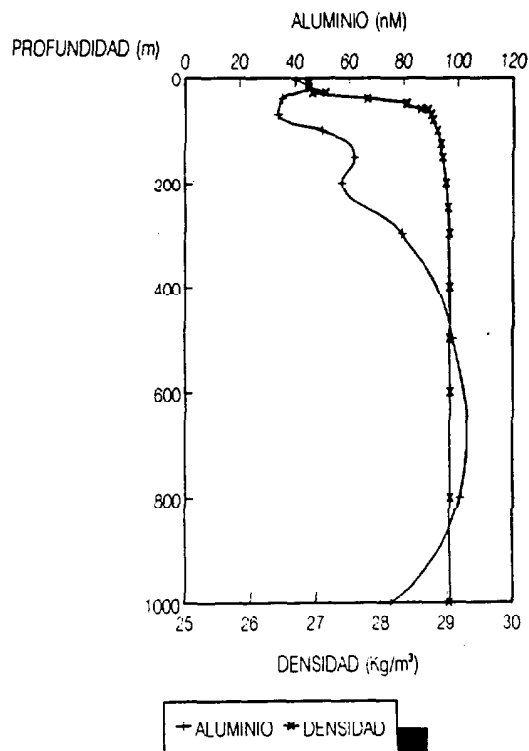
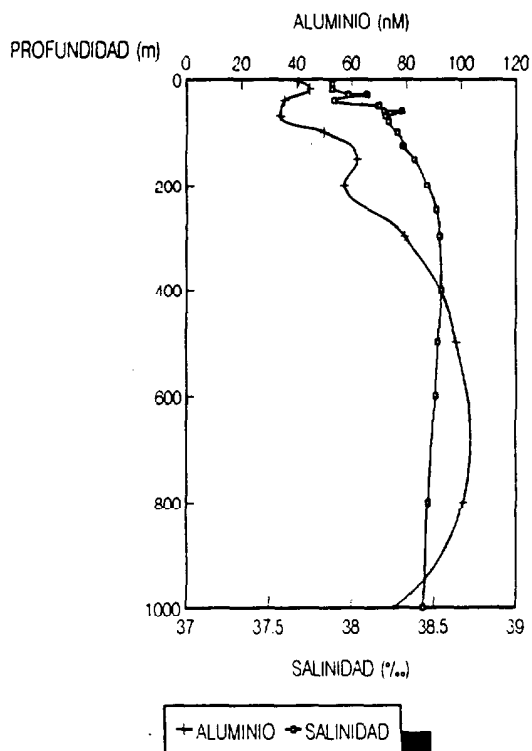


**RHODIBER 90**

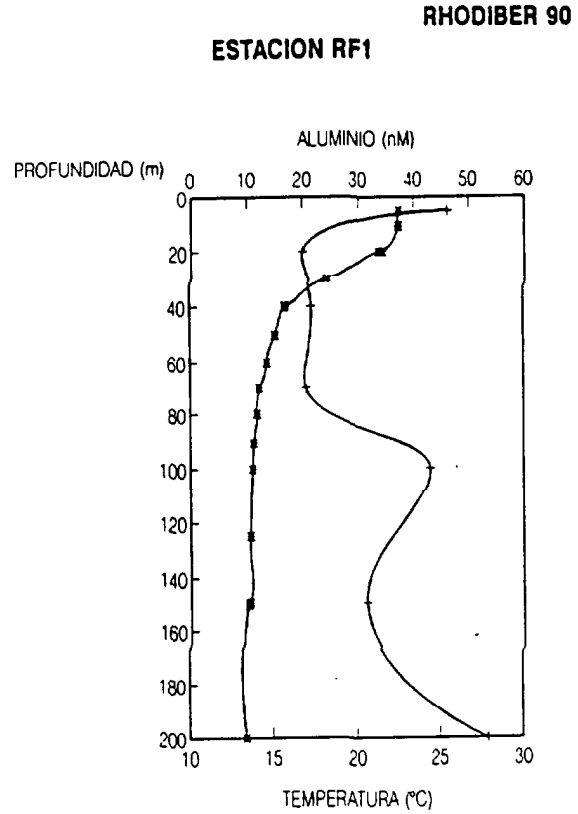
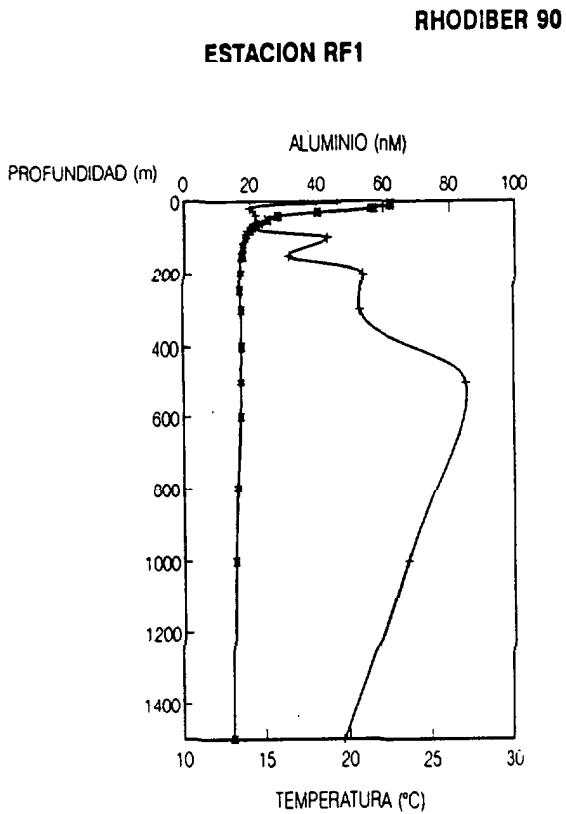
**ESTACION RB2**

**RHODIBER 90**

**ESTACION RB2**

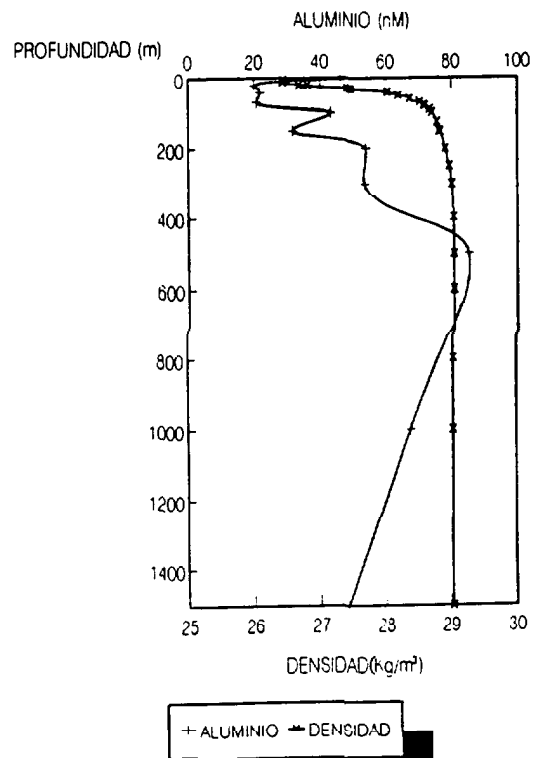
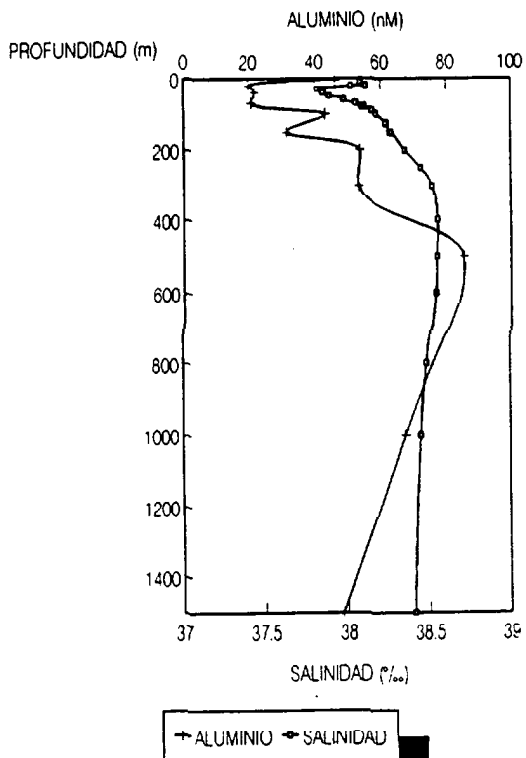


**Figura 125.-**



**RHODIBER 90**  
**ESTACION RF1**

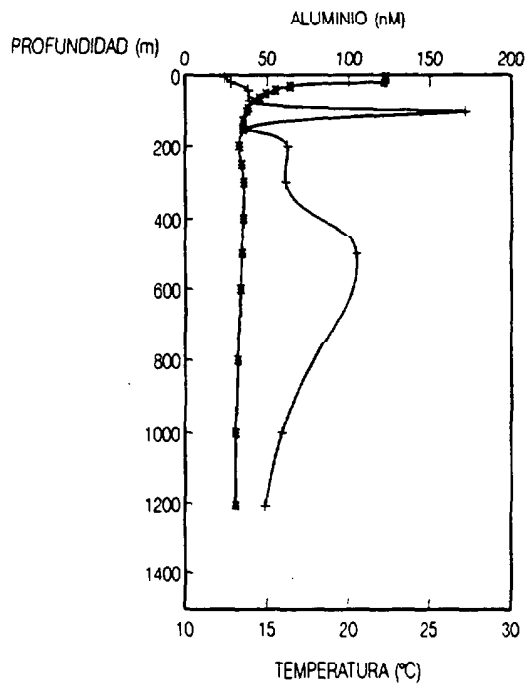
**RHODIBER 90**  
**ESTACION RF1**



**Figura 126.-**



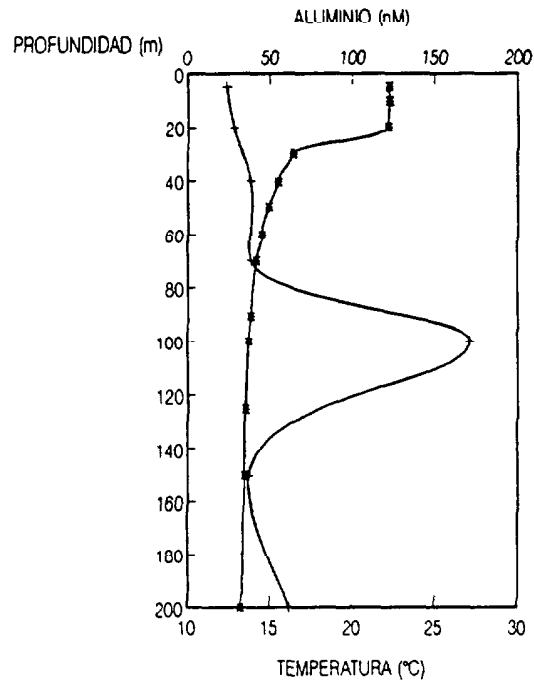
**ESTACION RF2** **RHODIBER 90**



+ ALUMINIO • TEMPERATURA

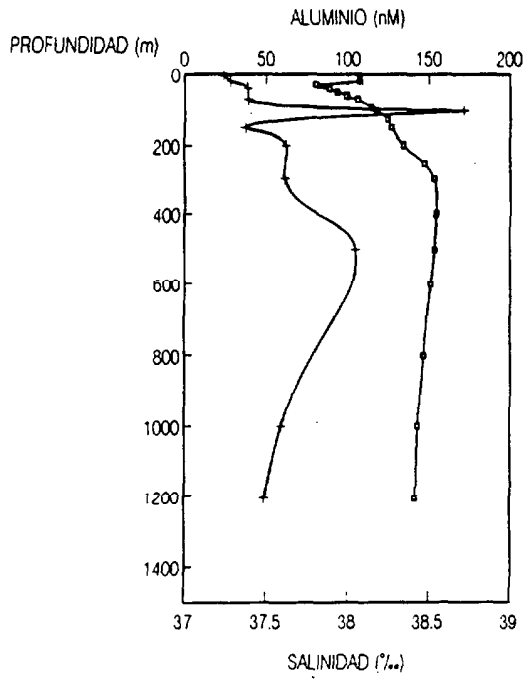
**ESTACION RF2** **RHODIBER 90**

**ESTACION RF2** **RHODIBER 90**

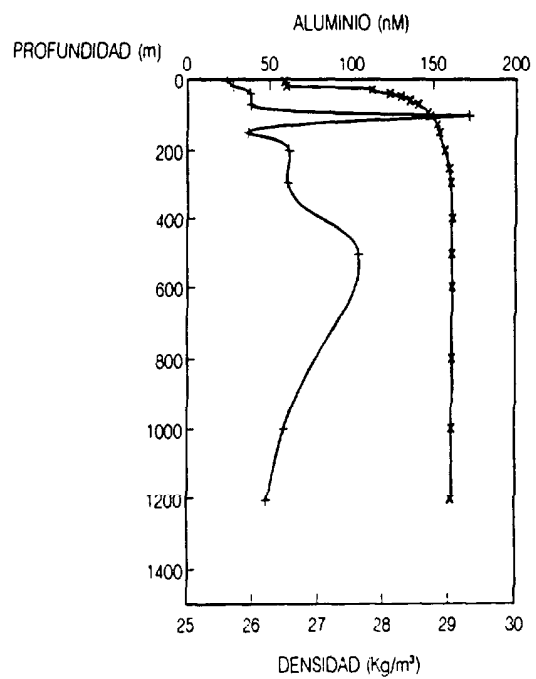


+ ALUMINIO • TEMPERATURA

**ESTACION RF2** **RHODIBER 90**



+ ALUMINIO • SALINIDAD



+ ALUMINIO • DENSIDAD

**Figura 127.-**

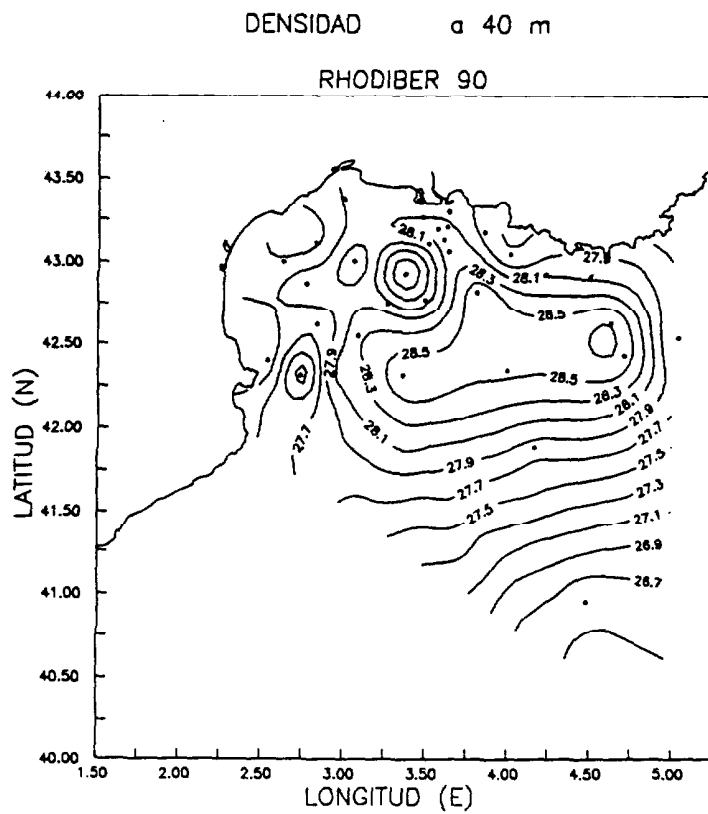
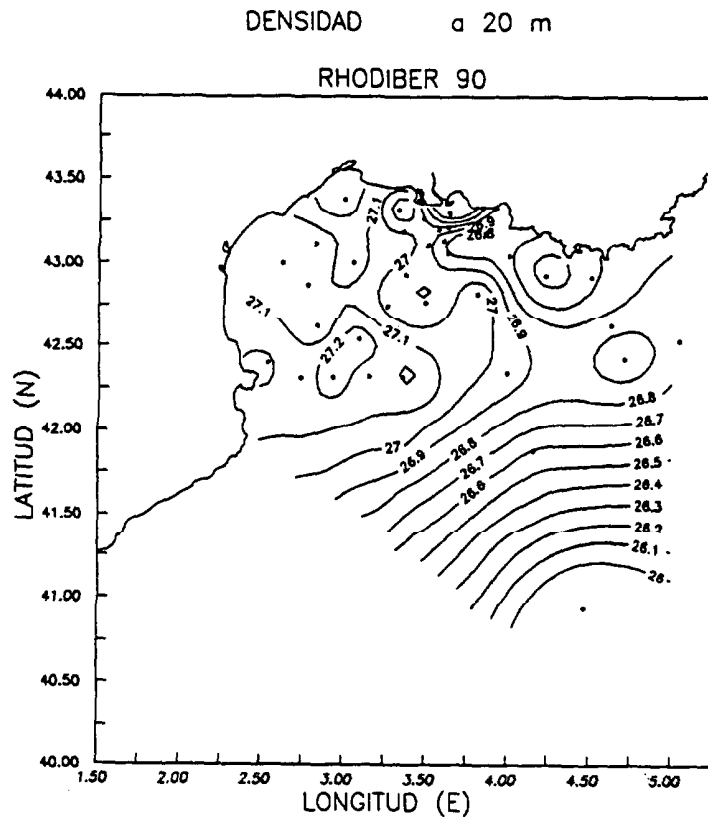


Figura 128.-

## Discusión de las distribuciones del aluminio en el Mar Mediterráneo.

### *a) Entradas de aluminio atmosféricas versus fluviales.*

La importancia de la entrada a los océanos del aluminio particulado desde el aerosol mineral se ha discutido previamente. En áreas costeras y semicerradas, como es el caso del Mar Mediterráneo, las entradas atmosféricas del metal pueden ser tan importantes o más que las debidas a los aportes fluviales (Chou y Wollast; 1989; Guieu, 1991; Guieu et al., 1991; Martin et al., 1989a; 1989b). El enriquecimiento debido a la deposición del aerosol mineral en las aguas superficiales del Mediterráneo se ha estudiado intensamente (Buat-Ménard y Chesselet, 1979; Löye-Pilot et al., 1986; GESAMP, 1989) y desvela la importancia de las entradas atmosféricas de Al al medio marino. Estas fluctuaciones pueden explicarse como consecuencia del origen diferente de las masas de aire (Löye-Pilot et al., 1986; Löye-Pilot y Morelli, 1988).

Las entradas de aluminio de origen fluvial al Mediterráneo suponen una pequeña fracción del flujo total del elemento en su forma soluble, tal y como se observa a partir de las estimaciones realizadas. La descarga anual media del Ródano es de  $1712 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Martin et al., 1989a). Utilizando las concentraciones de aluminio disuelto medias obtenidas en la boca del río de  $600 \text{ nM}$ , la entrada fluvial supondría  $3.2 \cdot 10^7 \text{ moles} \cdot \text{año}^{-1}$ . En la zona de mezcla ( $1500 \text{ Km}^2$ ), el enriquecimiento de origen fluvial en la capa de dilución ( $40 \text{ m}$ ) sería  $533 \text{ nM}$  por año. En la zona de influencia del río ( $18260 \text{ km}^2$ ) el enriquecimiento sería de  $44 \text{ nM}$  por año. Los cálculos para toda la Cuenca Occidental del Mediterráneo ( $280000 \text{ Km}^2$ ) sólo significan  $3 \text{ nM}$  por año. Estos datos pueden compararse con los enriquecimientos debidos a los aportes atmosféricos que son de  $65 \text{ nM}$  por año, a partir de los datos de flujo de polvo para toda la cuenca,  $3.9 \cdot 10^9 \text{ Kg} \cdot \text{año}^{-1}$ , (Löye-Pilot, et al. 1986). Estas estimaciones macroscópicas significan que las entradas fluviales sólo afectan de forma significativa la zona de la desembocadura y el área afectada por la misma en el Golfo de León, pero no a la Cuenca Occidental Mediterránea en su conjunto ( $4\%$  de las entradas totales del aluminio disuelto), donde las entradas atmosféricas suponen un porcentaje superior al  $90\%$ .

Esta transición entre la importancia relativa de las diferentes entradas en el Golfo de León puede observarse a partir de las distribuciones horizontales (Figura 118). Estas indican que existe un gradiente positivo en superficie de las

concentraciones de Al desde las aguas costeras a las aguas oceánicas. Los datos de aluminio disuelto en las aguas oceánicas superficiales obtenidos durante la campaña RHODIBER 90 parecen poner de manifiesto que la influencia de la deposición atmosférica es detectable con más intensidad a medida que aumenta la distancia a la desembocadura del río. La solubilización del Al en el agua de mar a partir de material particulado meteorizado tiene una cinética relativamente rápida ( $< 60$  h) y no es de extrañar que los enriquecimientos en el metal puedan ser detectados en períodos cortos tras un evento de polvo. Sin embargo, en presencia de asimilación biológica o especies químicas con una alta capacidad de complejación frente al metal, como las que originan los aportes de ríos (p.e. sustancias húmicas), el Al disuelto "nuevo" puede no detectarse en la forma lábil.

*b) Factores que afectan a las distribuciones.*

Las distribuciones de aluminio están afectadas simultáneamente por factores físicos, químicos y biológicos que se superponen, cada uno con un grado específico y son mutuamente dependientes. El solapamiento de estos factores y sus variaciones en las escalas espaciales y temporales producen como resultado una distribución compleja dependiente de gran número de parámetros. Con respecto al Mar Mediterráneo, estos mecanismos deben operar de una forma diferencial en relación con otras áreas, produciendo como resultado final una distribución del aluminio anómala. Se analiza, a continuación, la influencia de cada uno de estos factores, destacando la necesidad de enlazar cada uno con la actividad de los demás para encontrar una explicación razonable a estas distribuciones atípicas.

Consideraremos el tratamiento de los factores que afectan la distribución del aluminio en el marco de un sistema abierto que no está en estado estacionario. Las concentraciones del metal dependen no sólo de las variables físico-químicas, que son diferentes de un océano a otro, sino también de los flujos de entrada y salida que sufren cambios estacionales. Los flujos de entrada atmosférica y fluvial están sujetos al régimen de vientos y de descarga de los ríos, respectivamente, y varían según la época del año en cada región. Los flujos de salida dependen de la actividad biológica, que también es distinta en cada área de estudio y función de la disponibilidad de nutrientes y de luz.

Las concentraciones de aluminio medidas en septiembre durante la campaña RHODIBER 90, son menores que las observadas en diciembre por Chou y

Wollast (1989). Esto puede ser una evidencia de que el aluminio está controlado por la actividad biológica que es mayor durante el verano y la primavera. Las menores concentraciones de aluminio fueron encontradas en los primeros 40 metros de la columna de agua. Procesos de eliminación asociados a la actividad biológica o a la adsorción sobre partículas y agregados tienen lugar en la zona fótica. La fuerte disminución del aluminio en esta zona puede indicar que, al menos durante las épocas más productivas, se produce un desequilibrio entre la velocidad de entrada y eliminación de este elemento en las aguas superficiales. Chou y Wollast (1989) encontraron que el mínimo de sílice y aluminio se corresponde con el máximo de oxígeno ( $\approx 35$  m) sugiriendo una estrecha relación entre la distribución de estos elementos y la producción primaria. Este tipo de relación se ha propuesto para explicar la distribución de aluminio en otras regiones (Orians y Bruland, 1986; Hydes et al., 1988).

Otras publicaciones recientes también resaltan el papel de los organismos en el proceso de transporte del material particulado inorgánico a través de la columna de agua (Buat-Ménard et al., 1989; Fowler et al., 1987; Ruiz-Pino et al., 1990). Las partículas procedentes de la deposición atmosférica tienen radios muy pequeños, generalmente menores a  $5 \mu\text{m}$  (Schutz, 1979; Buat-Ménard, 1986) y pueden ser pastadas masivamente en la capa de mezcla, siendo empaquetadas y transportadas en la columna de agua con una velocidad de hundimiento muy superior que la debida a su tamaño original. Existen evidencias de que este proceso puede ser especialmente eficiente en el Mediterráneo (Buat-Ménard et al., 1989; Davies y Buat-Ménard, 1990; Fowler et al., 1987; Ruiz-Pino et al., 1990). Estos fenómenos producen una aceleración de los flujos del material particulado con contenido en aluminio (biogénico o litogénico) desde la capa superficial a las aguas profundas.

Una vez superada la zona de la termoclina, el material particulado continua su proceso de sedimentación, sufriendo simultáneamente los procesos de alteración bacteriana de las fracciones orgánicas refractarias y procesos de alteración superficial. La disolución del material coloidal empaquetado puede incrementarse a medida que se hunden en la columna de agua si las condiciones fisicoquímicas son favorables. Las propiedades superficiales de este material están afectadas por el incremento de presión, cambio de pH, disminución de la temperatura y procesos biológicos (formación de películas orgánicas, etc.). Estos factores alterarían, también, la compactación (disgregación) y la cinética de disolución o adsorción (tanto del material biogénico como de las partículas de origen atmosférico).

Las diferencias entre las distribuciones de Al encontradas en el Océano Atlántico y el Mar Mediterráneo pueden deberse al grado en que ocurren los siguientes procesos diferenciales en esta última cuenca:

- *entradas de Al particulado* (asociadas a eventos de polvo procedentes del continente africano).
- *transporte por advección y mezcla* (mayor ventilación, circulación específica, etc.).
- *transporte biológico* (asimilación, adsorción-desorción, empaquetamiento de agregados biogénicos y bolas fecales, etc.).
- *regeneración biológica* (catalizada por la temperatura, pH, composición, etc.).
- *procesos fisicoquímicos superficiales* (disolución, adsorción, desorción, etc., catalizados-inhibidos por la temperatura, pH, composición, etc.).

La cuenca del Mar Mediterráneo, como se ha indicado anteriormente, está sometida a fuertes entradas eólicas. Las series temporales relativas al transporte de material particulado de origen eólico muestran una enorme variación tanto temporal como espacial. Existen evidencias de que el 30-40% del material particulado transportado anualmente puede ser introducido en pulsos de 2-3 días en el Mar Mediterráneo (Bergametti et al., 1989). Este material particulado atmosférico puede incorporar grandes cantidades de nutrientes, los cuales activarían los procesos biológicos de asimilación del aluminio.

La naturaleza de la anomalía en la distribución del Al en el Mar Mediterráneo podría responder (Measures y Edmond, 1988) a la advección de masas de agua formadas en áreas sometidas a entradas elevadas de material particulado de origen eólico, en una cuenca de concentración con circulación restringida como ésta. Las masas de agua WMDW y LIW se forman en este tipo de áreas. Sin embargo, sus concentraciones en Al son diferentes; nuestros resultados indican una concentración de  $\approx 100$  nM para el WMDW y  $\approx 75$  nM para el LIW. La pérdida de Al observada en el LIW puede ser el resultado de los procesos de eliminación del metal durante su tránsito desde el Mediterráneo Oriental o a la mezcla con el agua superficial Atlántica. Esta última masa de agua se ha determinado que a su entrada en el Mar Mediterráneo tiene una concentración de 13 nM (Measures y Edmond, 1988). A partir de los datos de Al obtenidos en la Cuenca Oeste del Mediterráneo, el MNAW se caracteriza por una concentración de  $\approx 38$  nM, lo que indica el enriquecimiento sufrido

a lo largo del tránsito. Las diferencias fundamentales entre las aguas profundas del Océano Atlántico y del Mar Mediterráneo responderían a la diferente ventilación (más rápida en el caso del Mediterráneo) y al origen de las masas de agua. Se sugiere, así, comparar los enriquecimientos del NADW debidos a su origen con los procesos de enriquecimiento profundo en el agua del Mediterráneo.

Este razonamiento no explica de forma plenamente satisfactoria la estrecha relación Si/Al en la disolución encontrada en el Mar Mediterráneo en diferentes épocas del año (Wallace et al., 1977) y tampoco porqué se produciría este comportamiento conservativo en el Mediterráneo, mientras que predomina la eliminación del Al en las aguas profundas oceánicas (Orlans y Bruland, 1985; 1986).

La hipótesis de Wallace et al. (1977) y de Stoffyn y Mackenzie (1982) es suponer, por el contrario, una asimilación biológica en superficie y la liberación del metal en aguas profundas. Esto explicaría las relaciones Si-Al en disolución y el enriquecimiento profundo, pero no el porqué este mecanismo de regeneración en profundidad no opera en aguas oceánicas con fuertes entradas atmosféricas como el Atlántico Norte. Asimismo, no suministra información acerca de la naturaleza de los procesos de eliminación por adsorción y hundimiento en las aguas oceánicas abiertas.

Las distribuciones determinadas en la campaña RHODIBER 90 en la zona de mar abierto parecen estar de acuerdo con la hipótesis de una asimilación biológica (Figuras 121-127). Se observan concentraciones de Al pequeñas en superficie que se incrementan en profundidad, manteniendo una correlación Si-Al significativa. Sin embargo, la explicación de las distribuciones profundas debe incorporar razones que puedan justificar la regeneración y las elevadas concentraciones de aluminio. A continuación, se aportan argumentos que podrían aclarar algunos puntos oscuros que se han expuesto antes.

Desde el punto de vista físico y químico existen algunas diferencias significativas entre las aguas profundas del Mar Mediterráneo y del Océano Atlántico que podrían dar lugar a procesos diferenciales en estas cuencas. Entre éstas, se podrían señalar la temperatura, pH, distribución de carbonatos, salinidad, ventilación, estratificación, etc. Considerando aquellos procesos más significativos que pudieran afectar a los flujos de materia a través de la interfase sólido-disolución (material particulado biogénico o litogénico) se recogen los siguientes:

- a) Incremento de la cinética de disolución del aluminio particulado causado por el incremento del pH y de la temperatura.

El agua de mar se encuentra insaturada en aluminio soluble con respecto a los equilibrios termodinámicos de sus fases sólidas (biogénicas o litogénicas). Se debe esperar que sean las cinéticas de disolución las que controlen el flujo de materia entre las fases sólidas y las especies solubles.

Admitiendo que la cinética de disolución del material particulado biogénico pueda estar controlada por la reacción química superficial (el paso físico de transporte es más rápido), tanto la temperatura, pH, presión, como la fuerza iónica deben afectar a la misma. Berner y Holdren (1979) y Stumm y Wieland (1990) indican que la disolución de muchos minerales encontrados en condiciones naturales procede de acuerdo con este mecanismo. Con arreglo a la teoría del complejo activado (Stone y Morgan, 1990), el paso lento en el proceso de disolución es la formación del precursor del complejo superficial activado. La barrera de potencial establecida para superar este paso lento depende directamente de la temperatura, por lo que un incremento de la temperatura supone un incremento de la velocidad de disolución.

Por otra parte, el incremento de la probabilidad de formación de precursores para la disolución del Al aumenta con el pH por encima del punto cero de carga (ZPC), lo cual puede acelerar la cinética de disolución.

Ambos hechos sugieren que puede producirse un incremento de la velocidad de disolución del material biogénico en el Mediterráneo profundo con respecto al Atlántico.

La concentración de  $H^+$  y  $OH^-$  es determinante de la carga superficial de muchos compuestos tales como óxidos e hidroxioxidos de Si, Al o Fe entre otros. En el caso de los silicatos aluminicos, el punto cero de carga (ZPC) varía dependiendo de la relación Si/Al. La alúmina pura presenta un ZPC aproximado de 9.2, mientras que el del  $SiO_2$  es de 2.3. Para muchos silicatos naturales amorfos con alta reactividad superficial, como es el caso de las alofanas, el ZPC se encuentra en torno a  $pH=7$ , lo cual supone que una oscilación del pH en una unidad respecto al ZPC cambia el signo de la carga superficial. Es evidente que, tanto el cambio en la intensidad de la carga superficial como el signo de la misma (función del pH) pueden activar o inhibir procesos de disolución. La naturaleza y energía libre del complejo activado dependerá



de la carga superficial. A título de ejemplo, se puede reseñar que la velocidad de disolución de la sílice es mínima para el pH correspondiente al ZPC aumentando significativamente en el resto de la escala (Wirth y Gieskes, 1979).

En materiales de origen biogénico, con porcentajes Si/Al del orden de 200-1000 (compárense con silicatos alumínicos litogénicos con porcentajes Si/Al  $\approx$  1) el ZPC debe estar en la zona ácida, presentando carga superficial negativa en el rango de pH típico del agua de mar. En este caso, el efecto del pH en la cinética de disolución debería asemejarse cualitativamente al reseñado para la sílice (Wirth y Gieskes, 1979), salvo que la naturaleza de las superficies difiera considerablemente. Un incremento del pH en la zona básica incrementa la velocidad de disolución.

En las aguas profundas del Océano Atlántico y Pacífico, el efecto combinado de un pH más ácido y temperaturas más bajas relentizan la cinética de disolución, alterando su escala temporal y activando los procesos de eliminación. Parece significativo encontrar una correlación entre los mínimos en la concentración de aluminio en el agua atlántica ( $\approx$  1000 m) y el máximo en la distribución de CO<sub>2</sub> (mínimo de oxígeno). El máximo de CO<sub>2</sub> disminuye el pH sensiblemente ( $\approx$  7.5  $\pm$  0.3).

De acuerdo con esta línea de argumentación, se podría explicar la progresiva pérdida de la señal química del aluminio en la masa de Agua Mediterránea que fluye en el Océano Atlántico. La misma se inserta en un agua más estratificada y con una ventilación sensiblemente menor, lo que habrá conducido a un progresivo consumo del oxígeno (producción de CO<sub>2</sub>) y, en consecuencia, a una tendencia a la disminución del pH original. Un estudio preciso de la pérdida de la señal química de la masa de Agua Mediterránea en su dilución inicial podría permitir la ponderación cuantitativa de ambos efectos.

De forma empírica, ha sido descrita la dependencia de la temperatura y la relación Si/Al en la materia particulada biogénica con su cinética de disolución (Van Bennekom et al., 1991). El incremento de la temperatura acelera la velocidad de disolución, mientras que una baja relación Si/Al tiene un efecto contrario. Esto podría ser congruente con las distribuciones inversas que se observan en el Mar Mediterráneo y Mar de Wedell. La extrapolación de estos resultados sugiere varias ideas con carácter general:

El material biogénico se disuelve mucho más rápido que el litogénico,

debido a su relación Al/Si.

- En aguas ricas en Al (p.e. el Mar Mediterráneo) la relación Al/Si es más elevada, lo que implica una disolución profunda menor (comparada con el Océano Atlántico). Una disolución más lenta (para igual T y pH) de un material con elevada relación Al/Si, con respecto al Atlántico, produce una relación Al/Si en disolución más elevada. Los valores absolutos dependerían del grado de ralentización por efecto de la composición, aunque podrían compensarse por la temperatura y el pH.

Los argumentos anteriores soportan favorablemente la disolución preferencial del material biogénico en aguas profundas del Mediterráneo, lo cual explicaría el incremento de la concentración de Al y de la relación Al/Si. Asimismo, se han aportado razones de porqué este proceso no ocurre en el Océano Atlántico. Habría, ahora, que explicar la ausencia de procesos de eliminación en el Mar Mediterráneo y, por el contrario, su manifestación en aguas oceánicas. Se presentan algunas otras ideas en favor de la inhibición de estos procesos en la cuenca del Mediterráneo.

- b) Inhibición de los procesos de eliminación del aluminio desde la disolución causada por el pH y la temperatura.

Con respecto a un posible efecto inverso de la temperatura en el proceso de adsorción, se pueden encontrar razonamientos fisicoquímicos que, bajo determinadas hipótesis, suministran argumentos favorables para el desarrollo de estudios experimentales que cuantifiquen su importancia.

Desde una perspectiva termodinámica y considerando que la naturaleza de los procesos de adsorción que tienen lugar responden a un proceso de quimisorción, salvo algunas excepciones, éste es un proceso exotérmico. Un proceso espontáneo requiere un  $\Delta G$  negativo. El cambio en la entropía,  $\Delta S$ , es normalmente negativo, debido a que el movimiento traslacional del adsorbato se reduce en el proceso de adsorción. En el caso de que las hipótesis fueran aplicables, se debería esperar que a temperaturas muy bajas (2-3°C), tales como las que se presentan en aguas profundas del Océano Atlántico, la adsorción estuviera favorecida con respecto a las aguas relativamente cálidas del Mar Mediterráneo (12°C). La cuantificación de estos procesos requiere disponer de los datos de entalpías de adsorción.

Desde una perspectiva cinética, el proceso de adsorción dependerá de la probabilidad de acoplamiento (s) que se puede definir como la relación:

$s = \text{velocidad de adsorción de partículas por la superficie} / \text{velocidad de colisión de las partículas con la superficie.}$

Es complejo establecer la importancia de la temperatura sin postular acerca de la existencia de un proceso de activación previo o no. La desorción sí es un proceso que siempre debe ser activado. De forma general, para una velocidad de primer orden se puede expresar la dependencia con la temperatura según la ecuación de Arrhenius:

$$K_d = A \cdot e^{-E_d / R \cdot T}$$

donde  $E_d$  es la energía de activación de la desorción. El tiempo de vida medio tendría una dependencia dada por

$$t_{1/2} = t_0 \cdot e^{E_d / R \cdot T}$$

siendo  $t_0$

$$t_0 = \ln 2 / A$$

A partir de ejemplos simples y utilizando la ecuación anterior, se obtiene nuevamente que el proceso de desorción está favorecido por un incremento de temperatura. Se podría sugerir, pues, que en aguas más cálidas se favorece la desorción con respecto al mismo proceso en aguas más frías.

Los aspectos citados antes permiten suponer, al menos de forma cualitativa, un incremento comparativo de la velocidad de disolución biogénica en aguas profundas del Mar Mediterráneo y un incremento comparativo de la cinética de adsorción en aguas profundas del Océano Atlántico. Desde el punto de vista químico, los razonamientos aportados podrían ser útiles en la interpretación de la anomalía del Al y de las bajas concentraciones del silicato disuelto en aguas profundas mediterráneas comparadas con las correspondientes en aguas oceánicas.

Finalmente, habrá que tener en cuenta que las distribuciones de Al lábil en el agua de mar están afectadas, además, por las variaciones en la especiación del elemento. Por tanto, el conocimiento de los factores fisicoquímicos no es suficiente para definir un modelo de comportamiento simple del aluminio. Ya que se trata de un sistema abierto, las entradas de otras variables tales como la composición de la materia orgánica alóctona y/o autóctona deben ser evaluadas en cada caso específico. En las zonas donde se incrementan las concentraciones de materia orgánica disuelta con afinidad por los metales traza ocurren fuertes cambios en la especiación, con disminuciones extremas de las formas inorgánicas, como es el caso del Al. Los resultados obtenidos parecen indicar que bajo estas condiciones tiene lugar una transformación desde aluminio no-reactivo al ADAS a aluminio reactivo al ADAS durante el proceso de dilución en la zona estuarina. Hay una gran escasez de datos que se refieran a la especiación del Al en el agua de mar. Nuestros trabajos en la actualidad van dirigidos a intentar explicar el papel que desempeñan las sustancias húmicas y otros compuestos orgánicos comunes en el medio marino en las reacciones del Al disuelto y la determinación de los factores fisicoquímicos que las controlan.

Por último resaltar que otros mecanismos, especialmente biológicos, que no se han mencionado anteriormente, pueden ser importantes en determinadas condiciones. A título de ejemplo, bajo ciertas circunstancias de estrés medioambiental (altas concentraciones de metales pesados, temperatura, salinidad o material particulado en la zona fótica) las comunidades fitoplanctónicas son capaces de segregar compuestos orgánicos de elevado peso molecular. Estos compuestos presentan grupos funcionales (carboxílicos, amino, hidroxílicos, etc.) que pueden complejar elementos metálicos, fijándolos a este material coloidal. Este mecanismo de defensa frente a concentraciones crecientes de metales pesados es igualmente efectivo frente al material particulado en la columna de agua. Estos compuestos orgánicos actúan como aglutinantes, favoreciendo la coagulación (macroflóculos) y posterior sedimentación. Asimismo, pueden alterar las cinéticas de los procesos de disolución y adsorción de los sólidos que se hunden en la columna de agua.

Terminamos con una reflexión final y es que, nos encontramos aún en los albores de la Ciencia Oceanográfica que, aunque respondiendo a los principios básicos de las Ciencias Clásicas, adquiere entidad propia debido a la enorme complejidad de procesos de distinta naturaleza, simultáneos y mutuamente interdependientes en las diversas escalas espaciales y temporales que se presentan

en el océano y sus interfases.

## **CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos y la discusión de los mismos, podemos proponer las siguientes conclusiones:

- 1.- Se ha puesto a punto un nuevo método electroquímico para la determinación del aluminio en agua de mar. Se basa en la formación de un complejo con el ADAS a una concentración  $2 \cdot 10^{-6}$  M y a un pH de 7.1 que presenta un pico de reducción a alta velocidad proporcional a la concentración de aluminio.
- 2.- La puesta a punto de este método utilizando altas velocidades de barrido ha sido posible gracias al desarrollo de un sistema polarográfico controlado por ordenador diseñado y construido en el Departamento de Química de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. La velocidad máxima de barrido está limitada por un tiempo crítico de  $10 \mu\text{s}$  necesario para establecer la comunicación entre el electrodo y las interfases.
- 3.- La voltametría de redisolución catódica de onda cuadrada para el complejo ADAS-Al presenta un límite máximo de velocidad de barrido en torno a 0.5-2.5 V/s. Por encima del mismo, la reducción de la especie electroactiva ocurre tanto en la cima como en la base del pulso, por lo que la diferencia resultante no contiene información electroanalítica. A mayores velocidades es más adecuado utilizar barridos de potencial en forma de escalera.
- 4.- El incremento de la velocidad de barrido utilizando forma de escalera produce un aumento del cociente corrientes faradaicas/corrientes de capacitancia, así como un desplazamiento del pico hacia potenciales más negativos y un ensanchamiento del mismo. A velocidades superiores a 70 V/s el ensanchamiento del pico e incremento de las corrientes de capacitancia desfavorecen las condiciones de la determinación.
- 5.- La utilización de la voltametría de redisolución catódica de alta velocidad para la determinación del aluminio en agua de mar proporciona una mejora en la sensibilidad y una reducción sustancial del tiempo de análisis con respecto a las técnicas electroquímicas convencionales con barridos a baja velocidad.

- 6.- La presencia de iones mayoritarios ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) incrementa y mejora la definición del pico ADAS-Al. El efecto parece inespecífico y dependiente de la concentración del ión en la disolución. Las elevadas concentraciones de estos iones en agua de mar contribuyen a la mejor definición de la onda en este medio. En aguas naturales la adición de estos electrólitos mejora sensiblemente la determinación.
- 7.- Es posible la determinación del aluminio disuelto en agua de mar en presencia de oxígeno utilizando voltametría de redisolución catódica de alta velocidad y sustracción del blanco. La sensibilidad es ligeramente menor que en la disolución purgada, pero suficiente para la determinación del aluminio en aguas del Atlántico y del Mediterráneo.
- 8.- La agitación de la disolución durante la reducción de la especie electroactiva no incorpora ruido en las determinaciones a elevada velocidad. En estas condiciones es posible prescindir del tiempo de quiescencia en la rutina analítica. Esta característica es potencialmente aplicable a la determinación del aluminio en sistemas de flujo continuo tal como cromatografía líquida.
- 9.- El método electroquímico desarrollado permite la determinación *in situ* a bordo de buques oceanográficos, con mínima perturbación causada por vibraciones o agitación mecánica. Las características citadas, así como la rapidez en el análisis, son especialmente adecuadas para su utilización en la rutina oceanográfica.
- 10.- A partir de las distribuciones estudiadas en el Atlántico Norte, las aguas costeras del archipiélago Canario y el Mar Mediterráneo, las entradas eólicas parecen ser el origen principal del aluminio en el agua de mar. Los aportes fluviales afectan sólo a las zonas inmediatas a la descarga, donde se pueden producir cambios locales muy importantes en la especiación del aluminio disuelto.
- 11.- En aguas oceánicas, la estratificación creciente de la capa de mezcla superficial favorece el enriquecimiento en aluminio. La secuencia de máximos y mínimos en la misma parece estar fuertemente condicionada por los pulsos de entrada eólica y los procesos biológicos. Estos producen la asimilación del aluminio disuelto y el empaquetamiento del particulado acelerando los flujos del



elemento en la columna de agua.

- 12.- Las concentraciones de aluminio en las aguas intermedias y profundas están relacionadas con el origen de las masas de agua y sus tiempos de tránsito. El flujo del Agua Mediterránea en la Cuenca Este del Atlántico Norte se distingue por altas concentraciones del metal ( $\approx 25 \text{ nM}$ ). La traza del Al se pierde simultáneamente a las propiedades físico-químicas de la masa de agua durante su tiempo de tránsito. Las aguas costeras europeas contribuyen al enriquecimiento en profundidad del aluminio en el Atlántico Norte. Las masas de agua formadas en áreas a donde son transportadas éstas, tal como el Agua Profunda del Atlántico Norte, tienen una traza alta en el metal.
- 13.- El aluminio presenta una distribución anómala en el Mar Mediterráneo frente a las aguas oceánicas. La misma podría responder no sólo a factores físicos tales como un menor gradiente de densidad y temperatura (especialmente en invierno) en la columna de agua o una mayor entrada de origen eólico, sino también a factores químicos que afectan los procesos de eliminación-liberación del aluminio disuelto. Así, la temperatura y el pH presentan un perfil vertical en el Mediterráneo que pudiera activar la liberación o inhibir la adsorción del aluminio disuelto en las aguas intermedias y profundas.
- 14.- Los procesos de circulación a mesoescala que ocurren en las aguas costeras, tales como los remolinos observados alrededor de la isla de Gran Canaria, modifican las distribuciones oceánicas del aluminio. En núcleos ciclónicos se observa un aumento de las concentraciones del aluminio lábil, mientras que la fracción complejada se incrementa hacia el margen de la estructura. Se sugiere un aumento del tiempo de residencia de las partículas en los núcleos y una mayor producción de compuestos orgánicos capaces de complejar al aluminio disuelto hacia los márgenes. Los filamentos de agua procedentes del afloramiento sahariano que alcanzan el SE de la islas Canarias se caracterizan por concentraciones muy bajas en aluminio. Estas son el resultado de una intensa eliminación debida a la alta productividad de las aguas.

# ANEXOS

## ANEXO I.- NOMENCLATURA EMPLEADA EN LAS TABLAS, FIGURAS Y TEXTO.

C: número de ciclos -Sistema PAR384-.

$E_{0,1,2,\dots,n}$ : potenciales aplicados en los pasos 0,1,2,...,n (V). Equivalentes al  $E_c$ , potencial condicional, y  $E_d$ , potencial de deposición, en el Sistema PAR384.

$E_f$ : potencial final del barrido (V).

$E_i$ : potencial inicial del barrido (V).

$E_p$ : altura del pulso (V).

$\Delta E$ : incremento de potencial entre pulsos (V).

F: frecuencia (Hz) -Sistema PAR384-.

HMDE: electrodo de gota colgante de mercurio.

N: número de lecturas en el pulso.

$N_E$ : número de pasos durante el barrido.

$N_p$ : número de pulsos durante el barrido.

S: escala de corriente (nA- $\mu$ A).

SMDE: electrodo de gota estática de mercurio.

$T_{0,1,2,\dots,n}$ : tiempo en los pasos 0,1,2,...,n del barrido (s). Equivalentes a  $T_c$ , tiempo condicional, y  $T_d$ , tiempo de deposición, en el Sistema PAR384.

$T_a$ : tiempo en la cima del pulso (s).

$T_b$ : tiempo en la base del pulso (s).

$T_i$ : tiempo inicial (s).

$T_q$ : tiempo de quiescencia (s).

$T_p$ : tiempo de purga (s).

$T_s$ : tiempo para comenzar las lecturas en el pulso (s).

$T_g$ : tiempo de gota (s) -Sistema PAR384-.

V: velocidad de barrido (V/s).

VRC: voltametría de redisolución catódica.

VRCPD: voltametría de redisolución catódica en pulso diferencial.

VRCCOC: voltametría de redisolución catódica en onda cuadrada.

VRCCOE: voltametría de redisolución catódica en onda de escalera.

VRC-AV: voltametría de redisolución catódica con barrido a alta velocidad.

## ANEXO II.- SISTEMA POLAROGRAFICO CONTROLADO POR ORDENADOR.

Se ha desarrollado un sistema polarográfico controlado por ordenador para determinar metales pesados usando voltametría de redisolución catódica. El sistema consta de un potenciostato diseñado en nuestro Departamento, una célula polarográfica 303A PAR (EG&G), un ordenador personal equipado con una placa de adquisición digital (PIO-96) y un registrador HP7440. El potenciostato ha sido diseñado para operar en el rango comprendido entre -2.5 a +2.5 V. con una selección de corriente multirango entre  $\pm 100$  nA y  $\pm 1000$   $\mu$ A. Existen varios canales de salida con diferentes constantes de tiempo y niveles de ruido. El canal más rápido (máximo nivel de ruido) puede detectar procesos en el orden de 10  $\mu$ s con un nivel de ruido de  $\pm 4$  nA (agua de mar), mientras que para procesos con un retraso de 30 ms el ruido es de  $\pm 100$  pA. El programa de ordenador controla los tipos de ondas que se aplican, técnicas y un conjunto de operaciones para adquirir y procesar la señal. Ha sido desarrollado en lenguaje C, ya que presenta rutinas de bajo nivel muy rápidas y rutinas de alto nivel muy potentes para el cálculo. Las primeras son utilizadas en procesos de tiempo crítico como la adquisición de los datos, mientras que las segundas para el tratamiento y procesamiento de los mismos.

### INSTRUMENTACION

El diseño de la interfase entre el electrodo y el ordenador controla las características de la medida. El rango de potencial utilizado, la relación ruido/señal, velocidad, resolución, precisión, etc, son parámetros que deben estar equilibrados para obtener una medida óptima. El sistema de medida consta de las siguientes partes:

- 1.- Un ordenador personal Compaq 386s a 16 MHz, con un coprocesador matemático. El ordenador incorpora una placa digital PIO-96 (Metraby) con 8 puertos de 8 bytes. Cada ciclo de entrada/salida tiene un tiempo mínimo de 300 ns y el tiempo de espera puede ser seleccionado. Las conexiones de las señales digitales se realizaron utilizando cables planos de 50 hilos.
- 2.- Un electrodo PAR 303A equipado con un microprocesador para su control. El control digital de la purga, gota, agitación, así como el suministro de potencia se realizó utilizando la conexión RS232 del

electrodo. Las señales analógicas de salida fueron muestreadas a través de los conectores anteriores, para evitar los sistemas de filtrado que se incorporan en la RS232. El blindaje del cable se conectó a la masa virtual del sistema para reducir la entrada de ruidos parásitos a través del mismo.

3.- Las interfases realizan el tratamiento analógico de la señal y su conversión a componentes digitales. La interfase se compone de las siguientes partes:

a) Un potencióstato que controla el potencial y lo aplica al electrodo. Un conmutador externo permite el muestreo externo de la señal. Este potencióstato utiliza operacionales JFET de National Semiconductors (LF356N), siendo sus características principales elevada velocidad de respuesta ( $12 \text{ V}/\mu\text{s}$ ), bajo ruido ( $12 \text{ nV}/\text{Hz}$ ) y alta resistencia de entrada ( $10^{12}$  ohmios). La salida del potencióstato al contraelectrodo se realiza mediante un interruptor CMOS MC14066B de Motorola, cuyas características principales son una elevada velocidad de respuesta y bajo ruido.

b) Un convertidor corriente/voltaje (I/E) para transformar la corriente que pasa a través del electrodo de trabajo a potenciales, amplificada por un factor que depende de la escala elegida. Los operacionales utilizados son OP-37 de Motorola con alta velocidad ( $20 \text{ V}/\mu\text{s}$ ) y bajo ruido ( $3 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ ), capaz de medir corrientes del orden de nA en tiempos de  $\mu\text{s}$ . La utilización de otros JFET y resistencias de película metálica de baja tolerancia permiten una aceptable relación ruido/señal. Asimismo, se ha incorporado una serie de escalas de corriente (17) entre  $\pm 100\text{nA}$  a  $\pm 1000 \mu\text{A}$  (seleccionables desde el programa o manualmente) para obtener la máxima resolución del convertidor A/D. La salida del I/E puede conmutarse (manualmente o desde programa) a una serie de filtros con distintas constantes de tiempo opcionales.

c) La unidad de conversión transforma señales digitales recibidas del ordenador (placa digital PIO-96) y señales analógicas recibidas desde el electrodo. El convertidor digital analógico (D/A) es un DAC-16B de Harris, de 16 bits con alta velocidad y resolución. El convertidor

analógico digital es un AD 7672 de Analog Devices.

## **PROGRAMA**

El programa de control ha sido desarrollado usando Turbo C versión 2.0 en un entorno MSDOS. Está estructurado en módulos de entrada de parámetros, comunicación con la interfase, tratamiento y presentación de los datos y almacenamiento.

El módulo de entrada de parámetros permite seleccionar el tipo de barrido (onda cuadrada, pulso diferencial, forma de escalera), así como cada una de las variables necesarias (tiempo de purga, agitación, deposición, velocidades de barrido, etc). El módulo de comunicación ha sido programado en lenguaje ensamblador para acelerar el tránsito de información. La presentación de los datos permite diferentes opciones (suma de componentes, diferencia, derivadas, etc) así como un menú para caracterizar el pico (altura, anchura, potencial, etc). El tratamiento de señales es versátil, llevando a cabo composiciones de diferentes polarogramas, eliminación de corrientes de fondo, filtrado, etc. Finalmente, la señal puede ser almacenada en distintos formatos (binario, ASCII) permitiendo así su tratamiento mediante otros programas gráficos existentes en el mercado.

El tratamiento detallado del desarrollo instrumental y del programa de control han sido una parte de los objetivos de las Tesis Doctorales de Víctor Fermín Siruela Matos y Pedro Cardona Castellano, miembros del equipo investigador de la Sección de Química-Física del Departamento de Química de la ULPGC.

### **ANEXO III.- COMPLEJACION DE LOS METALES PESADOS CON SUSTANCIAS HUMICAS EN AGUA DE MAR.**

Los metales traza en aguas naturales están distribuidos en fase disuelta y en fase sólida. Los metales pesados en fase disuelta pueden estar como iones hidratados, complejos lábiles principalmente con los constituyentes inorgánicos aniónicos del agua y complejos no-lábiles con componentes de la materia orgánica disuelta (MOD). Entre los componentes complejantes de la MOD, los ácidos húmicos y fúlvicos se consideran los de mayor importancia en la especiación de los metales pesados traza en aguas naturales.

Las reacciones entre iones metálicos y materia orgánica en aguas naturales son de gran importancia en los procesos medioambientales, debido a que estas reacciones pueden afectar la biodisponibilidad de los iones metálicos (Bernhard et al., 1986). Por lo general, los metales peligrosos parecen ser más tóxicos para la biota acuática en la forma iónica simple que cuando se enlazan a ligandos orgánicos (Sunda y Lewis, 1978; Sunda et al., 1984), aunque la materia orgánica natural puede incrementar el efecto tóxico del cadmio en ciertos casos (Laegreid et al., 1983; Winner, 1984). Los sitios de enlace para los metales en forma iónica son los ácidos carboxílicos, grupos hidroxílicos y fenólicos, así como grupos carbonilos y quinónicos adecuadamente situados.

Las sustancias húmicas (SH) son ubicuas y se encuentran en cualquier lugar donde la materia orgánica está siendo descompuesta o ha sido transportada como es el caso de los sedimentos. Por lo tanto, están presentes en los suelos, sedimentos y en aguas donde hay materia orgánica. Son más abundantes en los efluentes de cuencas donde drenan turbas ácidas, depósitos de bosques y suelos sódicos ricos en materia orgánica, y son menos abundantes en las aguas dulces duras y en las aguas profundas de los océanos y las capas de hielo polares. Las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de las sustancias orgánicas disueltas en aguas dulces y aguas marinas costeras son muy similares, pero estas propiedades son significativamente diferentes de las de sustancias disueltas en aguas oceánicas profundas (Zeep, 1988).

Las sustancias húmicas contienen una gran variedad de grupos funcionales que incluyen COOH, OH fenólico, OH enólico, quinona, hidroxiquinona, lactona, éter y OH alcohólico. Los elementos mayores en los ácidos húmicos (AH) y



fúlvicos (AF) son carbono y oxígeno. El contenido de C de los ácidos húmicos varía desde un 50 a 60%; el contenido en O varía desde un 30 a 35%. Los ácidos fúlvicos tienen contenidos menores en C (40-50%) pero mayores contenidos en O (44-50%). Los porcentajes de hidrógeno, nitrógeno y azufre varían desde un 4 a 6, 2 a 6 y 0 a 2%, respectivamente.

La actividad superficial de las SH se debe a la presencia simultánea de sitios superficiales hidrofílicos e hidrofóbicos (Chen y Schnitzer, 1978). La presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno (-COOH, -OH, >C=O) hace que las SH sean principalmente hidrofílicas. El AF, que es rico en grupos funcionales que contienen oxígeno, es soluble incluso a valores de pH < 2, mientras que el AH es soluble a valores de pH > 2 (Aiken et al., 1985). Los anillos aromáticos, ésteres de ácidos grasos e hidrocarburos alifáticos proporcionan sitios hidrofóbicos en la SH (Schnitzer, 1976).

La importancia de la medida de la capacidad de complejación de los metales con la MO está en relación con su posible correlación con los efectos biológicos que producen los metales en sus diferentes especies químicas en el medio marino. Esta correlación no es sencilla de establecer y no es siempre una relación directa y simple. Además, el término capacidad de complejación no es un parámetro bien definido ya que depende del método utilizado para su determinación.

La capacidad de complejación de la MO con los metales puede estimarse por técnicas diferentes (Hart, 1981; Neubecker y Allen, 1983; Buffle, 1988) que incluyen la solubilización, el intercambio iónico y la diálisis, pero la técnica que se utiliza más frecuentemente es la valoración amperométrica (Turner et al., 1987). Los métodos electroquímicos tienen la ventaja de permitir discriminar entre iones metálicos lábiles e iones metálicos enlazados en complejos inertes. Sin embargo, se ha cuestionado la fiabilidad del método amperométrico para estimar la capacidad de complejación (Turner et al., 1987; Shuman et al., 1982; Bhat et al., 1982). No cabe duda de que la interpretación de las curvas de valoración amperométricas es difícil debido no sólo a la técnica de medida sino también a la complejidad de las interacciones de la materia húmica con los iones metálicos.

Öhman y Sjöberg (1988) han estudiado la capacidad del Al para formar complejos con ligandos orgánicos presentes en las aguas naturales. De sus resultados pueden extraerse el siguiente comportamiento:

- Los complejos solubles de Al más fuertes se forman con ácidos carboxílicos, ácidos  $\alpha$ -hidroxi-carboxílicos y 3-hidroxi-4-pironatos.
- En disoluciones ácidas se pueden formar complejos relativamente fuertes con ácidos aromáticos policarboxílicos y fenoles o-carboxílicos aromáticos.
- En disoluciones neutras o alcalinas, pueden darse complejos fuertes de Al con polifenoles.
- Los complejos solubles de Al más débiles se producen con los ácidos  $\alpha$ -hidroxi-carboxílicos, ácidos monocarboxílicos y aminoácidos.
- Complejos altamente insolubles se forman con las tropolonas.

La alta fuerza de los complejos de Al con los ácidos carboxílicos está bien establecida a todos los pHs. Esto estaría de acuerdo con nuestra sugerencia de que el Al puede cambiar desde especies lábiles a fuertemente enlazadas a MOD que se encuentra en las regiones estuarinas.

## ANEXO IV.- TABLAS Y FIGURAS COMPLEMENTARIAS.

**Tabla 21.- Localización de las estaciones y CTD de la campaña RV76**

CTD	Fecha	Estación	Comienzo - Final	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
001	7/03/91	1	14:30:00 - 16:30:43	55 0.70N	12 0.19O	2352
002	9/03/91	2	08:22:38 - 11:28:23	53 8.25N	19 59.93O	2564
003	11/03/91	3	08:49:00 - 13:21:04	48 16.27N	19 59.97O	4370
004	13/03/91	4	08:30:26 - 10:05:06	42 16.93N	20 2.67O	987
005	15/03/91	4	11:09:30 - 15:00:26	42 16.87N	20 1.73O	3328
006	17/03/91	5	14:13:00 - 14:43:18	36 29.00N	19 59.30O	299
007	18/03/91	6	08:23:41 - 10:00:27	34 30.79N	21 25.49O	1179
008	19/03/91	7	16:12:34 - 16:35:24	31 21.13N	23 56.03O	109
009	20/03/91	8	08:11:49 - 09:50:13	29 59.95N	25 1.41O	1178
010	22/03/91	8	08:06:44 - 08:29:58	30 0.05N	25 0.27O	154
011	22/03/91	8	15:38:40 - 16:38:11	30 4.58N	24 58.92O	990
012	22/03/91	8	17:30:41 - 17:52:05	30 5.57N	24 59.03O	155
013	23/03/91	8	08:26:46 - 14:39:52	30 0.19N	25 0.07O	5310
014	25/03/91	9	09:38:48 - 14:39:40	35 29.99N	19 59.60O	5122
015	25/03/91	9	16:47:51 - 17:14:24	35 29.89N	19 57.83O	196
016	27/03/91	10	15:18:40 - 15:44:35	42 51.22N	19 58.87O	202
017	28/03/91	11	08:41:48 - 13:14:28	45 25.44N	20 0.31O	4511
018	30/03/91	12	08:13:30 - 12:44:05	48 1.14N	13 9.88O	4489
019	30/03/91	13	16:42:18 - 18:58:31	48 18.08N	12 28.57O	1993

Tabla 22.- Localización de las estaciones de la campaña RHODIBER-90

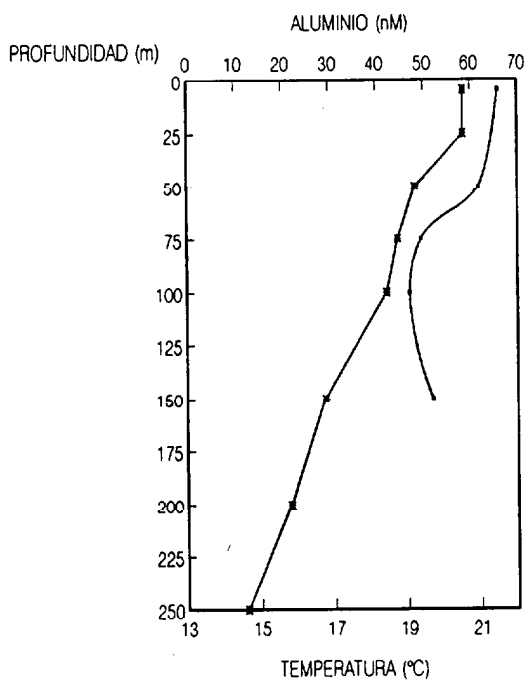
Estación	Fecha	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
RA1	15/09/90	40 56.9 N	05 58.2 E	2624
RA2	16/09/90	41 53.1 N	05 32.8 E	2260
RA3	16/09/90	42 20.6 N	05 19.4 E	2205
RA4	16/09/90	42 49.1 N	05 04.8 E	1485
RA5	17/09/90	43 03.8 N	04 50.2 E	107
RA6	18/09/90	43 17.9 N	04 50.8 E	62
RA7	17/09/90	43 12.7 N	04 49.8 E	92
RA8	17/09/90	43 08.0 N	04 48.0 E	98
RE1	17/09/90	43 22.8 N	03 59.8 E	53
RE2	17/09/90	43 19.2 N	04 26.0 E	35
RE3	18/09/90	43 16.0 N	04 38.0 E	51
RF1	19/09/90	42 55.2 N	06 00.3 E	1746
RF2	19/09/90	42 55.5 N	05 38.1 E	602
RF3	19/09/90	43 02.9 N	05 20.4 E	526
RF4	19/09/90	43 10.7 N	05 07.9 E	93
RG1	20/09/90	42 37.4 N	06 09.9 E	2450
RG2	20/09/90	42 25.7 N	06 16.2 E	2523
RB1	25/09/90	42 18.9 N	04 28.5 E	2000
RB2	25/09/90	42 46.3 N	04 39.3 E	924

**Tabla 22.- Localización de las estaciones de la campaña RHODIBER90**

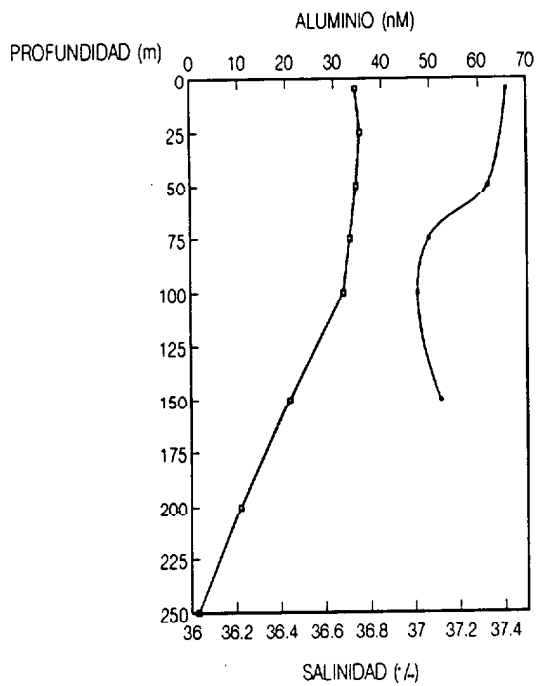
Estación	Fecha	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
RC1	26/09/90	42 18.9 N	03 54.7 E	1219
RC2	26/09/90	42 45.0 N	04 21.0 E	419
RC3	27/09/90	42 55.9 N	04 29.9 E	480
RC4	27/09/90	43 06.4 N	04 40.7 E	87
RC5	28/09/90	43 11.9 N	04 45.1 E	90
RD1	29/09/90	42 52.1 N	03 42.2 E	100
RD2	28/09/90	43 00.4 N	04 04.5 E	86
RD3	27/09/90	43 11.2 N	04 28.2 E	70
RN6	28/09/90	43 18.4 N	04 50.4 E	43
RH1	20/09/90	42 32.1 N	06 42.9 E	2573
RH2	26/09/90	42 19.3 N	04 12.2 E	1764
RH3	26/09/90	42 18.7 N	03 38.9 E	730
RH4	26/09/90	42 24.0 N	03 23.0 E	125
RH5	26/09/90	42 37.1 N	03 47.1 E	577
RH6	27/09/90	42 32.7 N	04 07.2 E	1159
RH7	29/09/90	43 06 7 N	03 46.0 E	90
RH8	29/09/90	42 50.0 N	03 30.1 E	85
RH9	29/09/90	42 45.0 N	03 25.0 E	93

ESTACION E1

ESTACION E1



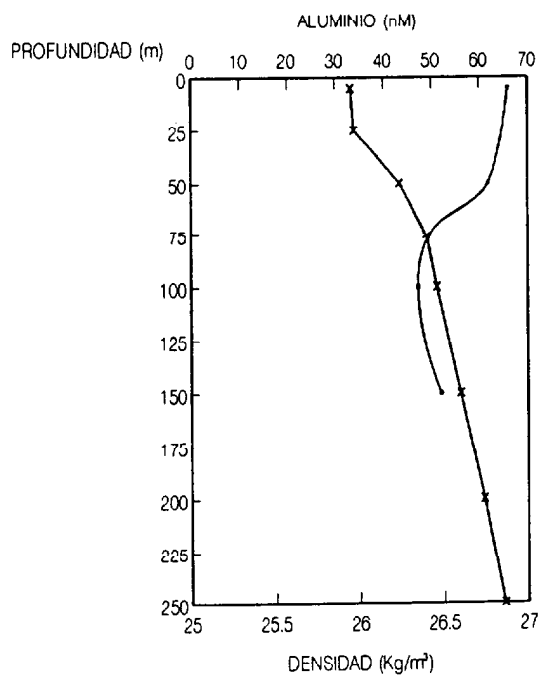
— ALUMINIO \* TEMPERATURA



— ALUMINIO □ SALINIDAD

EMIAC 9006

ESTACION E1

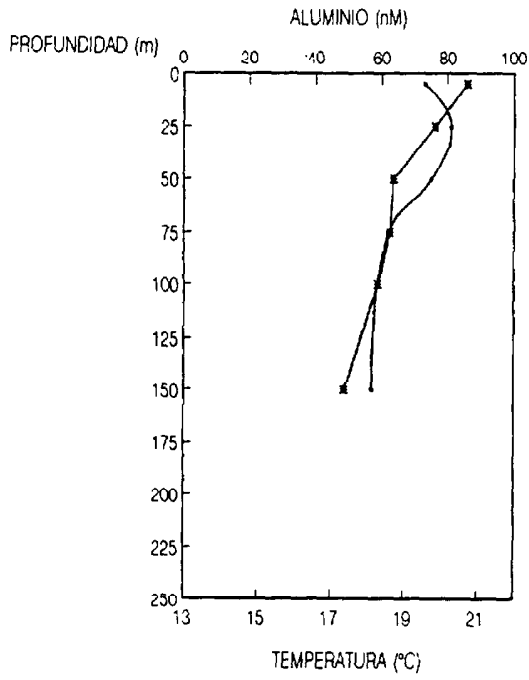


— ALUMINIO \* DENSIDAD

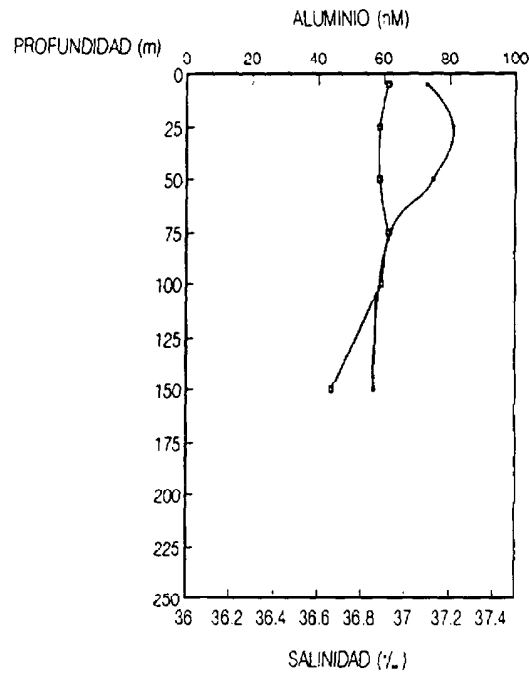
Figura 129.-

ESTACION E12

ESTACION E12



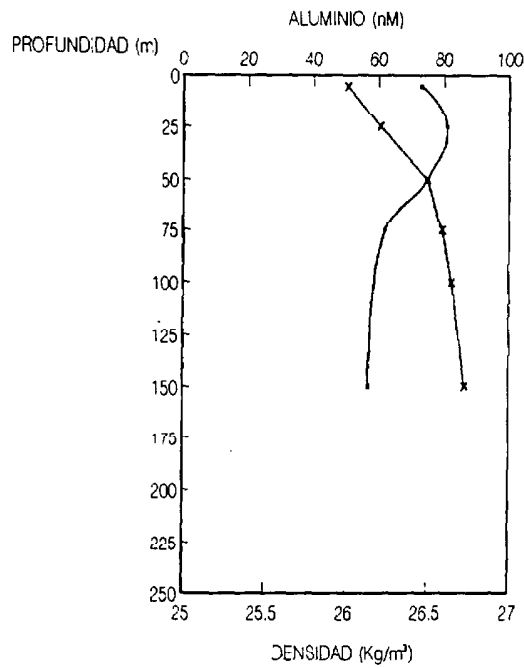
→ ALUMINIO → TEMPERATURA



→ ALUMINIO → SALINIDAD

EMIAC 9006

ESTACION E12



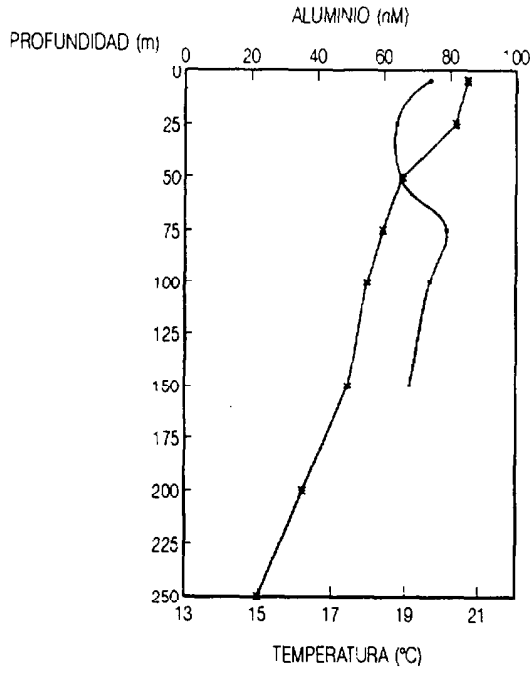
→ ALUMINIO → DENSIDAD

Figura 130.-

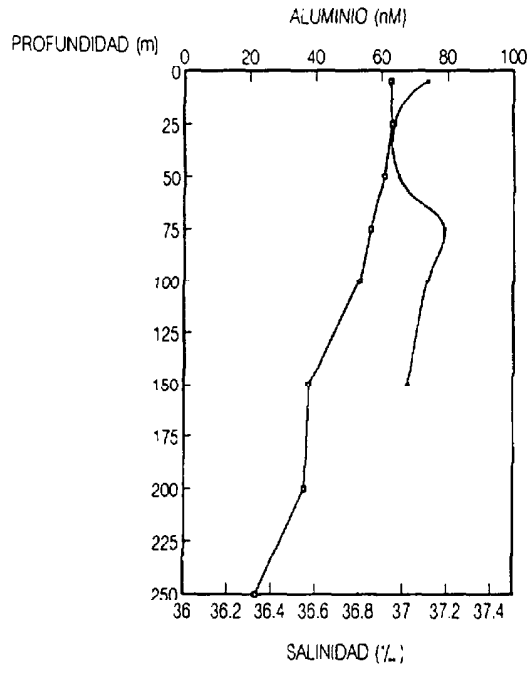


ESTACION E15

ESTACION E15



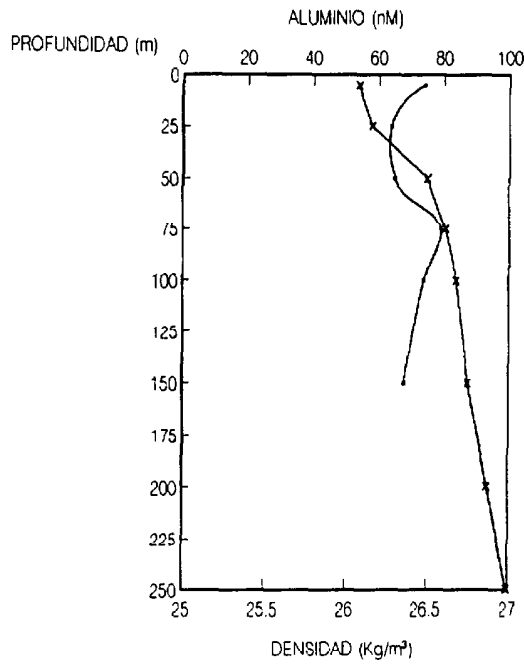
← ALUMINIO → TEMPERATURA



← ALUMINIO → SALINIDAD

EMIAC 9006

ESTACION E15

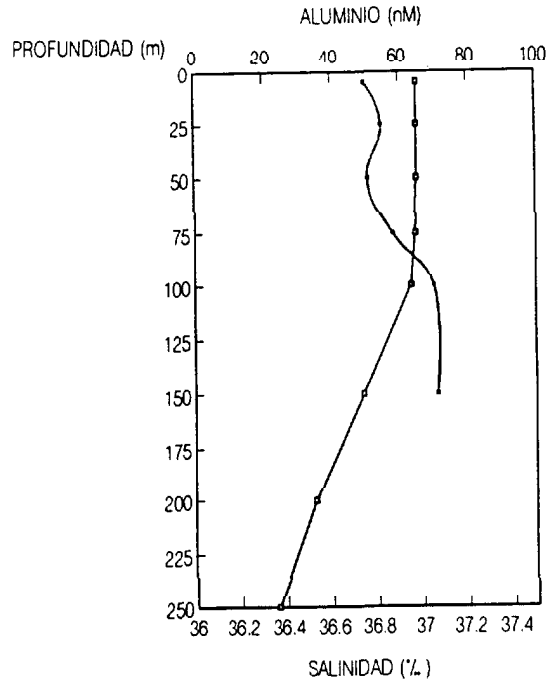
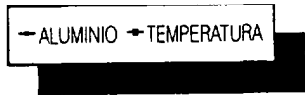
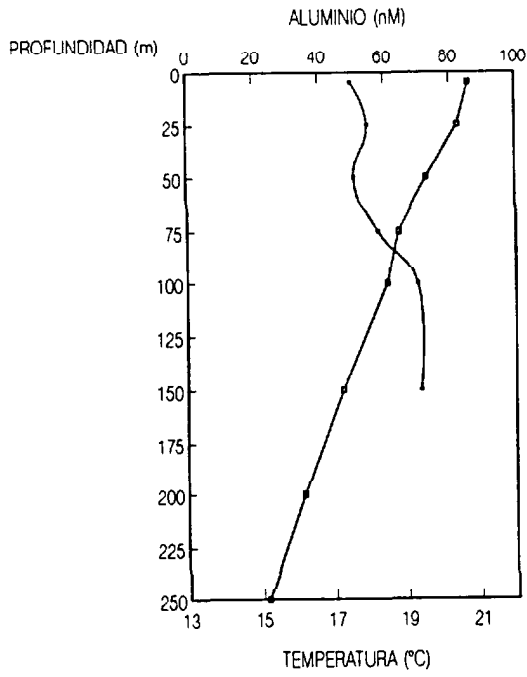


← ALUMINIO → DENSIDAD

Figura 131.-

ESTACION E16

ESTACION E16



EMIAc 9006

ESTACION E16

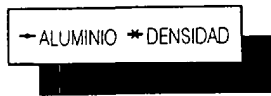
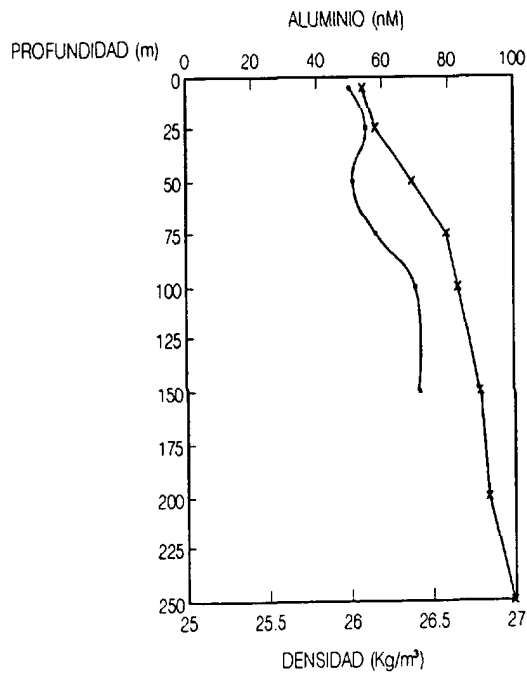
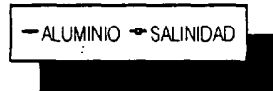
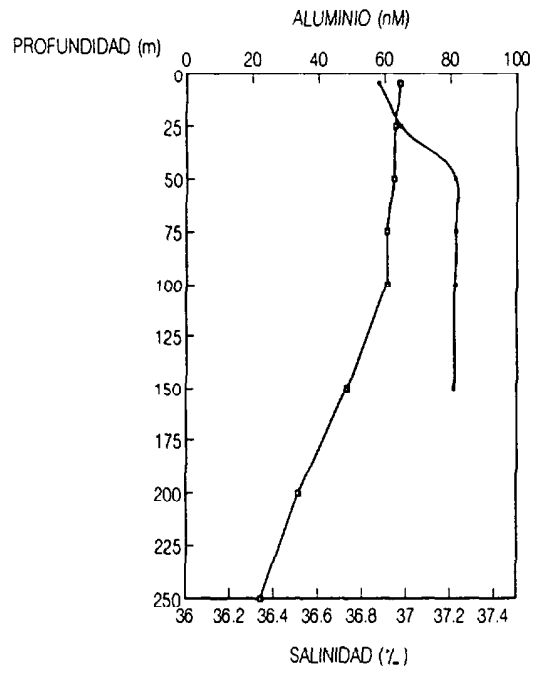
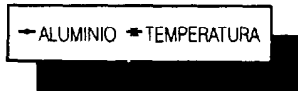
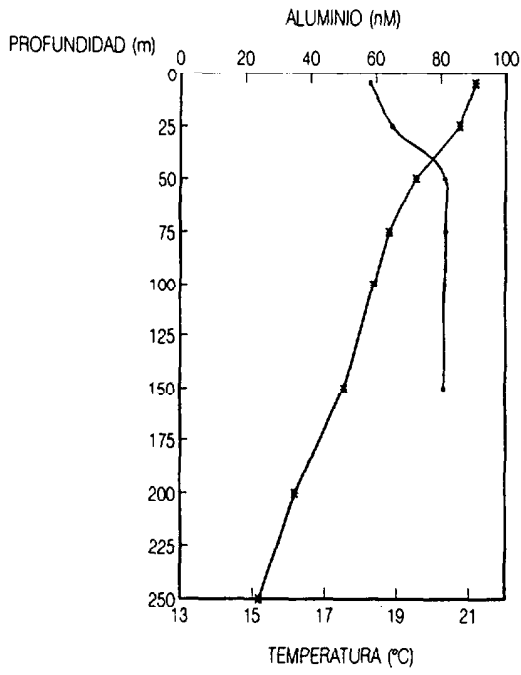


Figura 132.-

ESTACION E18

ESTACION E18



EMAC 9006

ESTACION E18

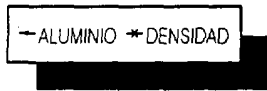
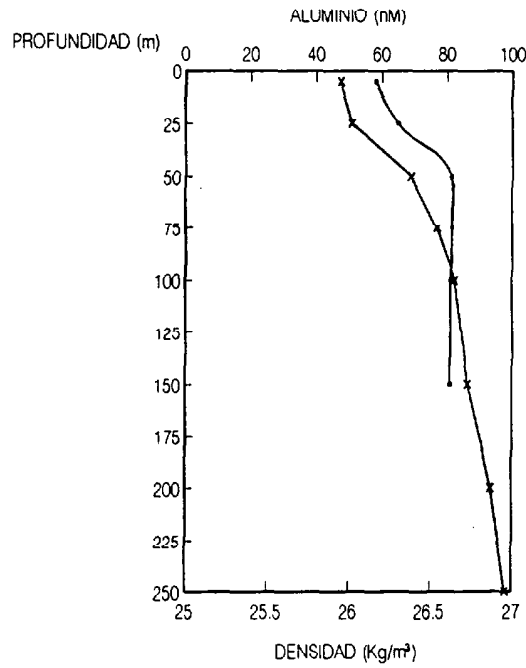
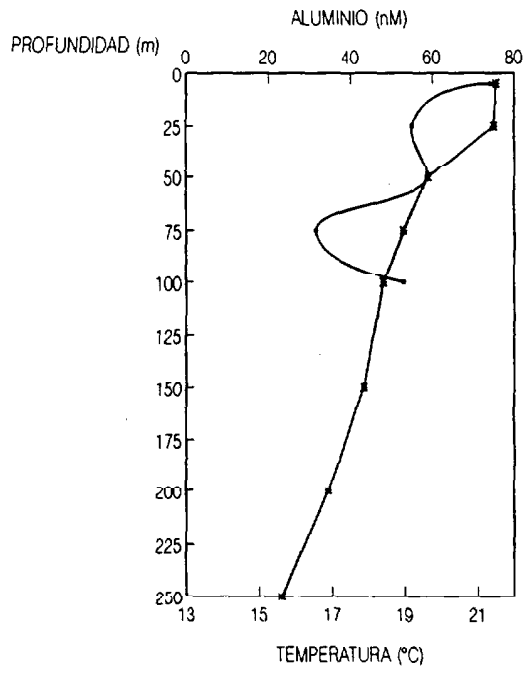


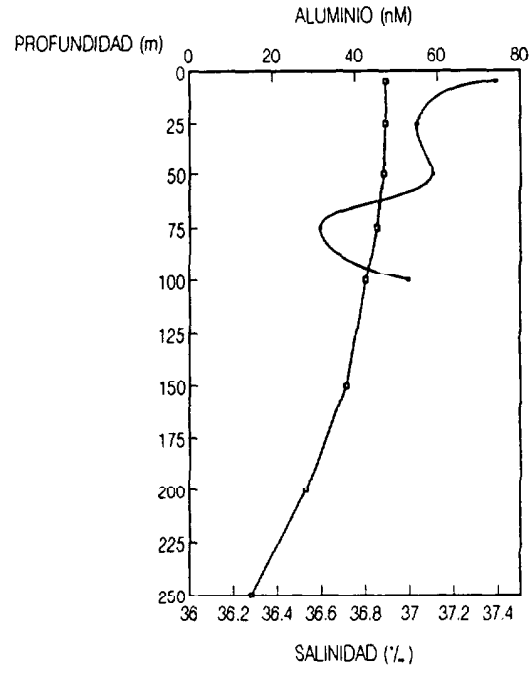
Figura 133.-

ESTACION 21

ESTACION 21



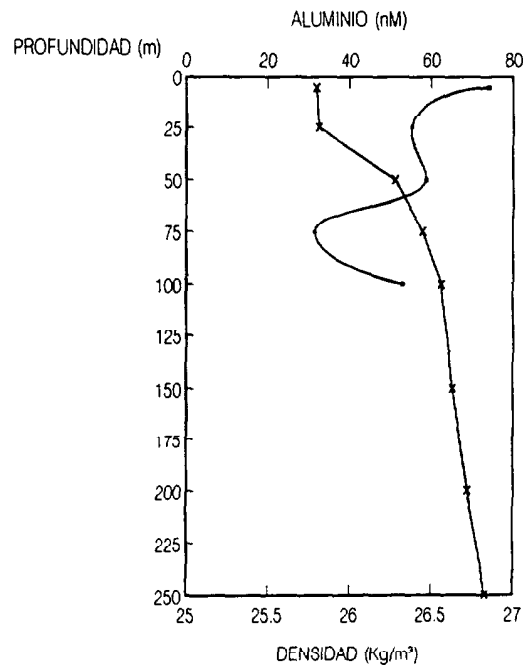
→ ALUMINIO \* TEMPERATURA



→ ALUMINIO \* SALINIDAD

EMIAC 9006

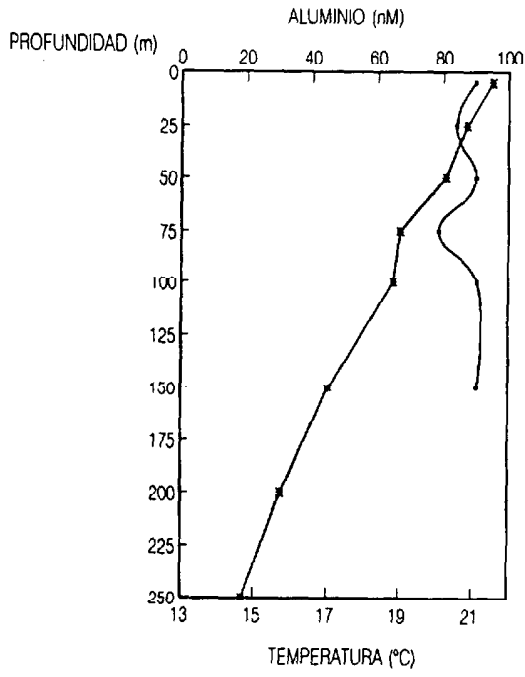
ESTACION 21



→ ALUMINIO \* DENSIDAD

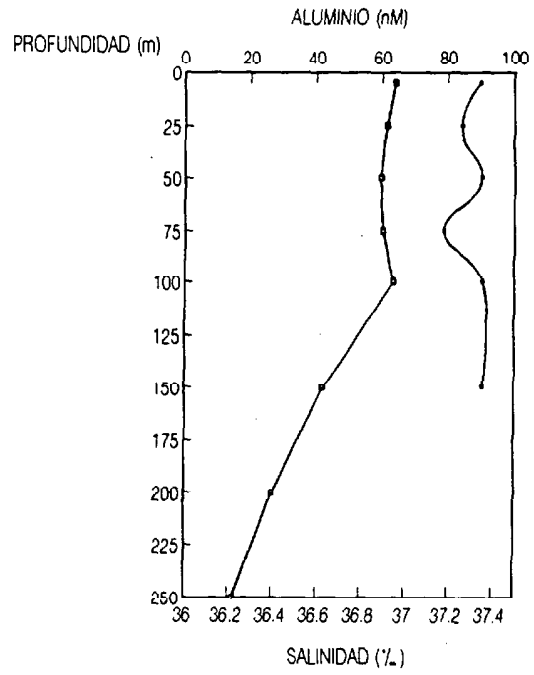
Figura 134.-

ESTACION E32



→ ALUMINIO \* TEMPERATURA

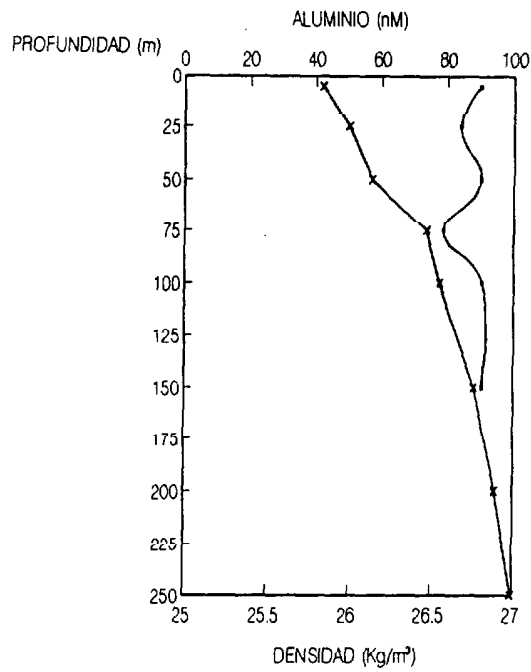
ESTACION E32



→ ALUMINIO \* SALINIDAD

EMIAC 9006

ESTACION E32

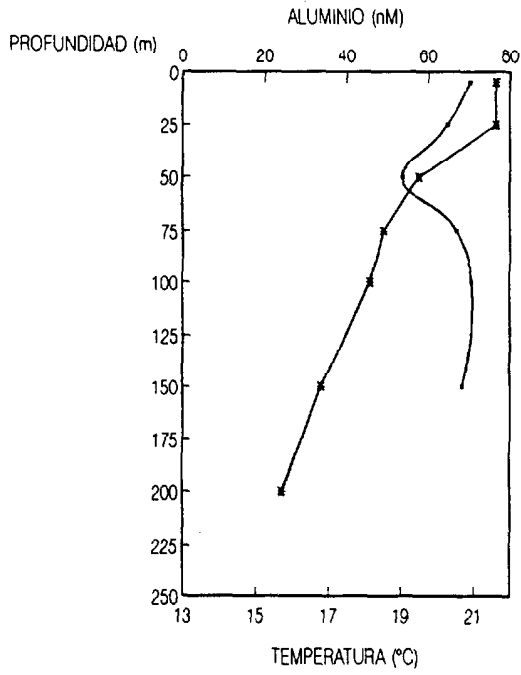


→ ALUMINIO \* DENSIDAD

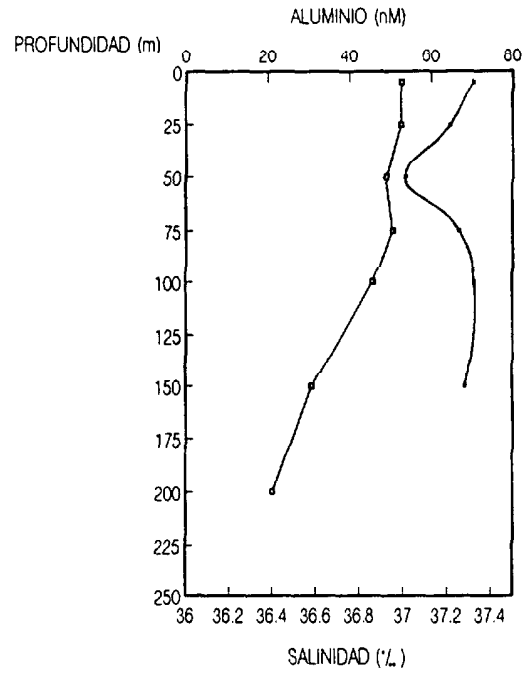
Figura 135.-

ESTACION E35

ESTACION E35



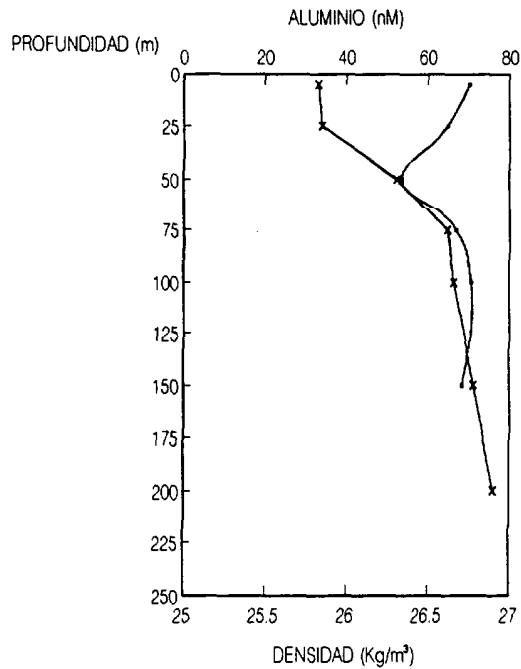
→ ALUMINIO \* TEMPERATURA



→ ALUMINIO \* SALINIDAD

EMIAC 9006

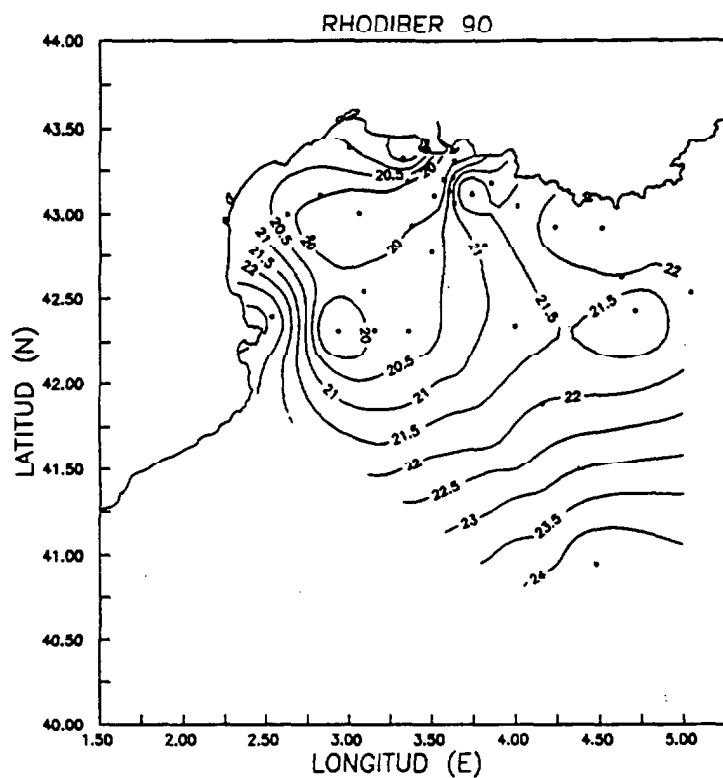
ESTACION E35



→ ALUMINIO \* DENSIDAD

Figura 136.-

TEMPERATURA (°C) a 5 m



TEMPERATURA (°C) a 10 m

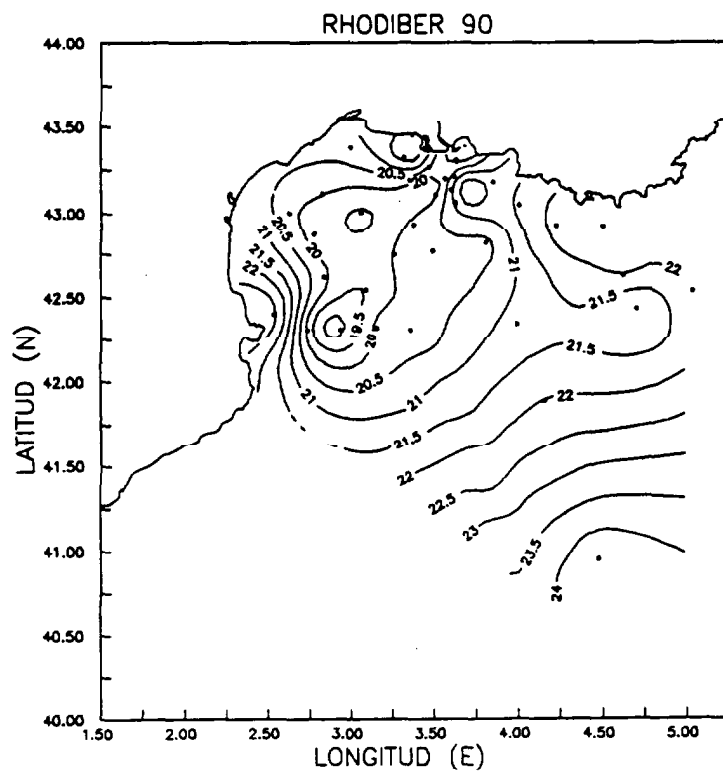


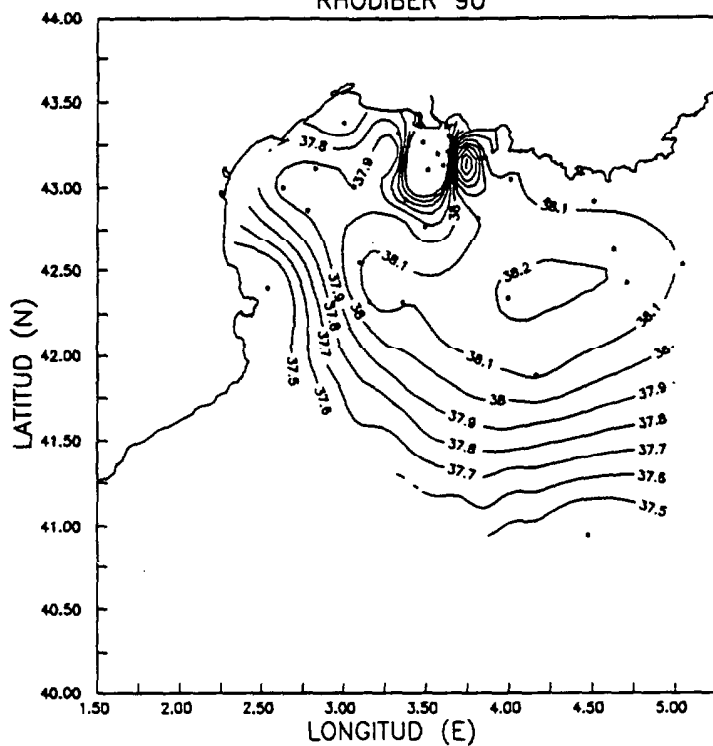
Figura 137.-





SALINIDAD (‰) a 5 m

RHODIBER 90



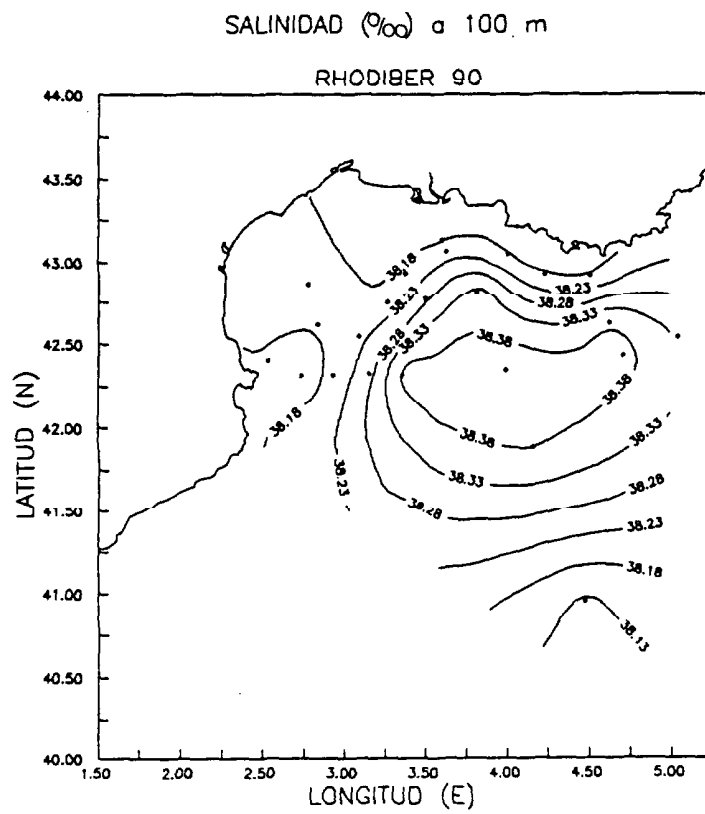
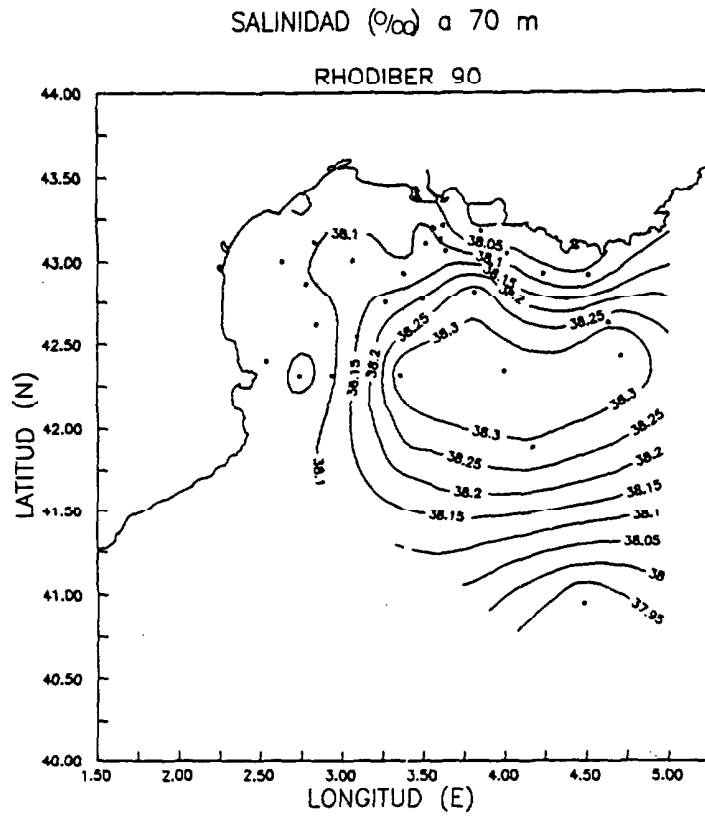


Figura 140.-

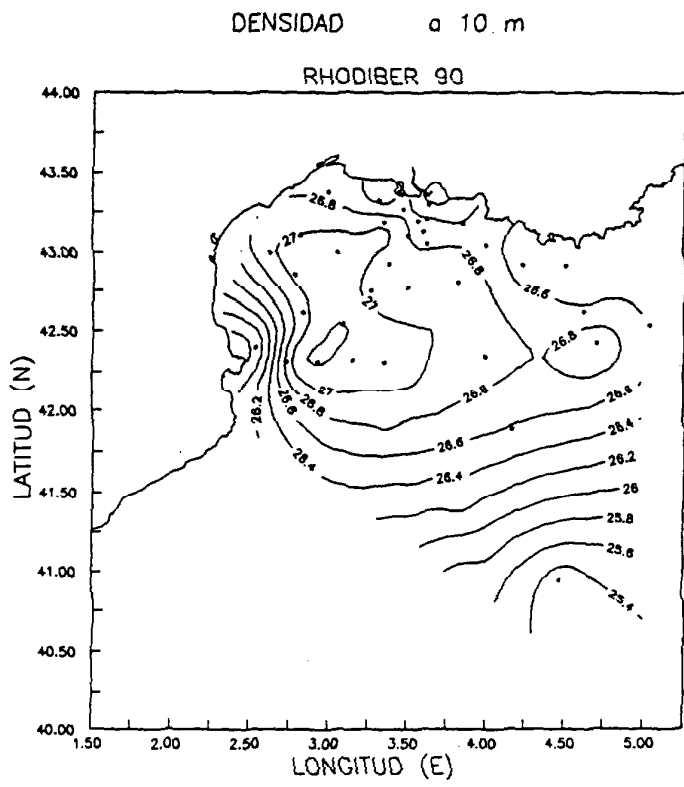
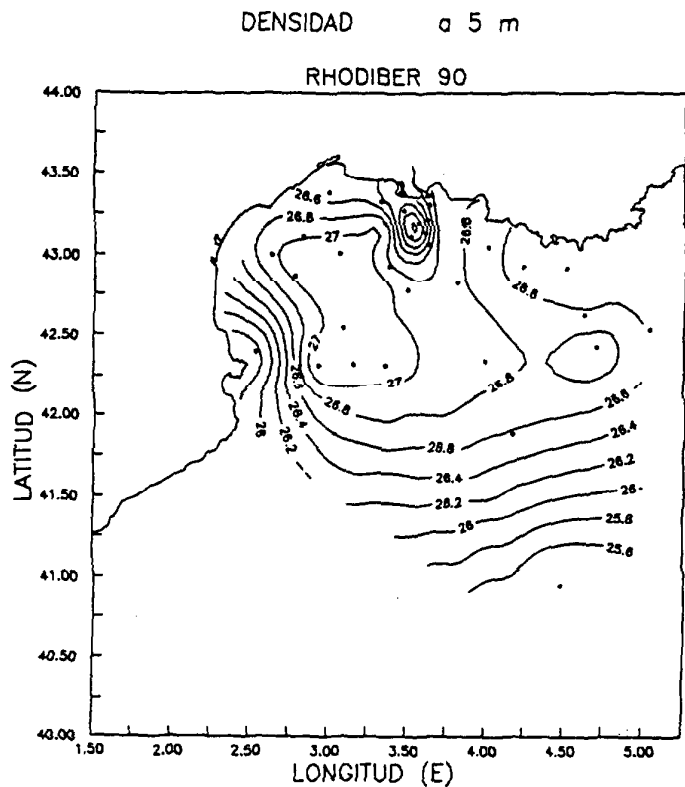


Figura 141.-



## **BIBLIOGRAFIA**

## **BIBLIOGRAFIA**

- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. y MacCarthy, P. (Editores), 1985. *Humic Substances in Soil, Sediment and Water*. Wiley, New York.
- Akhmedli, M.K., Ayubova, A.M. y Babaeva, T.R., 1973. *Anal. Abstr.*, 27: 2502.
- Allain, P. y Mauras, Y., 1979. *Anal. Chem.*, 51: 2089.
- Arimoto, R. y Duce, R.A., 1986. Dry deposition models and air/sea exchange of trace elements. *J. Geophys. Res.*, 91: 2787-2792.
- Arístegui, J., Hernández-León, S., Gómez, M., Medina, L., Ojeda, A. y Torres, S., 1989. Influence of the north trade winds on the biomass and production of neritic plankton around Gran Canaria island. *Topics Mar. Biolog.*, 53 (2-3): 223-229.
- Arístegui, J., Hernández-León, S., Montero, M.F., Ballesteros, S. y Basterretxea, G., 1992. The biological pump in island-induced eddies. En: P.G. Falkowski, A.D. Woodhead y K. Vivirito (Editores), *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea*. Plenum Press, New York, NY, pp. 506.
- Balistrieri, L., Brewer, P.G. y Murray, J.W., 1981. Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, 28A: 101-121.
- Balistrieri, L. y Murray, J.W., 1979. The surface of goethite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ) in seawater. En: E.A. Jenne (Editor), *Chemical modeling in aqueous systems-speciation, sorption, solubility and kinetics*. ACS Symposium Series 93. American Chemical Society, pp. 275-298.
- Barker, G.C., 1958. *Anal. Chim. Acta*, 18: 118.
- Bella, D.A., 1972. Environmental considerations for estuarine benthic system. *Water Res.*, 6: 1409-1418.

- Benschoten, J.E.V. y Edzwald, J.K., 1990a. Chemical aspects of coagulation using aluminium salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum Chloride. *Water Res.*, 24: 1519-1526.
- Benschoten, J.E.V. y Edzwald, J.K., 1990b. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-II. Coagulation of fulvic acid using alum and polyaluminum chloride. *Water Res.*, 24: 1527-1535.
- Bergametti, G., Gomes, L., Remoudaki, E., Desbois, M., Martin, M. y Buat-Ménard, P., 1989. Present transport and deposition patterns of African dusts to the Northwestern Mediterranean. En: M. Leinen y M. Sarntheim (Editores), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric transport*. (NATO ASI Ser., 282). Kluwer, Dordrecht, pp. 227-252.
- Berner, R.A., y Holdren, R.R., 1979. Mechanism of feldspar weathering. II Observations of feldspars from soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 1173-1186.
- Bernhard, M., Brinckman, F.E. y Sadler, P.J. (Editores), 1986. *The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes*. Dahlem Workshop Report 33, Springer, Berlin.
- Bertsch, P.M. y Anderson, M.A., 1989. Speciation of aluminum in aqueous solutions using ion chromatography. *Anal. Chem.*, 61: 535-539.
- Bethoux, J.P., 1980. Mean water fluxes across sections in the Mediterranean Sea, evaluated on the basis of water and salt budget and observed salinities. *Oceanol. Acta*, 3: 79-88.
- Bethoux, J.P. y Prieur, L., 1983. Hydrologie et circulation en Méditerranée nord-occidentale. *Petrole et Technique*, 299: 24-34.
- Bhat, G.A., Weber, J.W., Tuschall, J.R. y Brezonik, P.L., 1982. Exchange of comments on evaluation of the copper anodic stripping voltammetry complexometric titration for complexing capacities and conditional stability constants. *Anal. Chem.*, 54: 2116-2117.

- Blanchard, D.C., 1963. The electrification of atmosphere by particles from bubbles in the sea. En: Sears (Editor), *Progress in Oceanography*, Vol. 1, Macmillan, New York, NY, pp. 173-202.
- Bond, A.M. y Nagaosa, Y., 1985. Determination of aluminium, copper, iron and manganese in biological and other samples as 8-quinolinol complexes by high-performance liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection. *Anal. Chim. Acta*, 178: 197-208.
- Bourg, A.C.M., 1987. Trace metal adsorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments. *Cont. Shelf Res.*, 7: 1319-1332.
- Boyle, E.A., Chapnick, S.D., Bai, X.X. y Spivack, A., 1985. Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 74: 405-419.
- Boyle, E.A., Huested, S.S. y Jones, S.P., 1981. On the distribution of copper, nickel and cadmium in the surface water of the North Atlantic and Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, 86: 8008-8066.
- Boyle, E.A., Sclater, F.R. y Edmond, J.M., 1977. The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37: 36-54.
- Braun, J.G., De Armas, J.D., Real, F., Escáñez, J.E., Villamandos, J.E. y Santamaría, M.T.G., 1986. Oceanographical conditions in Canary Islands waters. I. Oxygen and nutrients. *International Council Exploration Sea. Hydrography Committee, C.M. 1986/C:26*, 1-8.
- Brewer, P.G. y Hao, W.M., 1979. Ocean elemental scavenging. En: E.A. Jenne (Editor), *Chemical modeling in aqueous systems-speciation, sorption, solubility and kinetics*. ACS Symposium Series 93. American Chemical Society, pp. 261-274.
- Broecker, W.S., 1974. *Chemical Oceanography*. Harcourt Brace Jovanovitch.
- Bruland, K.W., 1983. Trace elements in sea-water. En: J.P. Riley y G. Skirrow (Editores), *Chemical Oceanography*, vol. 8. Academic Press Inc., London, pp. 157-220.



- Bruland, K.W., Bertine, K., Koide, M. y Goldberg, E.D., 1974. History of metal pollution in southern California coastal zone. *Environ. Sci. Technol.*, 8: 425-431.
- Brumleve, T.R., O'Dea, J.J., Osteryoung, R.A. y Osteryoung, J., 1981. Differential normal pulse voltammetry in the alternating pulse mode for reversible electrode processes. *Anal. Chem.*, 53: 702-706.
- Buat-Ménard, P., 1986. Air to Sea transfer of anthropogenic trace metal. En: P. Buat-Ménard (Editor), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical cycling*. Reidel Publishing Company, pp. 477-491.
- Buat-Ménard, P. y Chesselet, R., 1979. Variable influence of atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42: 399-411.
- Buat-Ménard, P., Davies, J. Remoudaki, E., Miquel, J.C., Bergametti, G., Lambert, C.E., Ezat, U., Quétel, C., La Rosa, J. y Fowler, S.W., 1989. Non-steady-state biological removal of atmospheric particles from Mediterranean surface waters. *Nature*, 340 (6229): 131-134.
- Budesinsky, B.W. y Curtis, K.E., 1976. Aromatic ortho-dihydroxy compounds as reagents inorganic analysis. En: H.A. Flaschka y A.J. Jr. Barnard (Editores), *Chelates in Analytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, pp. 194.
- Buffle, J., 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach*. Ellis Horwood, Chichester.
- Cambay, R.S., Jefferies, D.F. y Topping, G., 1975. An estimate of the input of atmospheric trace elements into the North Sea and the Clyde Sea (1972-73). *U.K. At. Energy Authority Rep. (AERE-R7733)*, 30 pp.
- Campbell, P.G.C., Bisson, M., Bougie, R., Tessier, A. y Villeneuve, J.P., 1983. Speciation of aluminum in acidic freshwaters. *Anal. Chem.*, 55: 2246-2252.
- Caschetto, S. y Wollast, R., 1978. Dissolved aluminium in interstitial waters of recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 43: 425-428.

- Caschetto, S. y Wollast, R., 1979. Vertical distribution of dissolved aluminium in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 7: 141-155.
- Cauwet, G., Gadel, F., de Souza Sierra, M.M., Donard, O. y Ewald, M., 1990. Contribution of the Rhone River to organic carbon inputs to the northwestern Mediterranean Sea. *Cont. Shelf Res.*, 10: 1025-1037.
- Chen, F.R., Davis, J.G. y Fripiat, J.J., 1992. Aluminum coordination and Lewis acidity in transition aluminas. *J. Catal.*, 133: 263-278.
- Chen, Y. y Schnitzer, M., 1978. The surface tension of aqueous solutions of soil humic substances. *Soil Sci.*, 125: 7-15.
- Chester, R., 1982. Particulate aluminium fluxes in the Eastern Atlantic. *Mar. Chem.*, 11: 1-16.
- Chester, R., 1986. The marine mineral aerosol. En: Buat-Ménard (Editor), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. Reidel Publishing Company, pp. 443-447.
- Chester, R., 1990. *Marine Geochemistry*. Unwin Hyman, Londres, 698 pp.
- Chester, R., Berry, A.S. y Murphy, K.J.T., 1991. The distributions of particulate atmospheric trace metals and mineral aerosols over the Indian Ocean. *Mar. Chem.*, 34: 261-290.
- Chester, R. y Bradshaw, G.F., 1991. Source control on the distribution of particulate trace metals in the North Sea atmosphere. *Mar. Pollut. Bull.*, 22: 30-36.
- Chester, R., Cross, D., Griffiths, A.G. y Stoner, J.H., 1976. The concentration of "aluminosilicates" in particulates from some surface waters of the World Ocean. *Mar. Geol.*, 22: M59-M67.
- Chester, R., Griffiths, A.G. y Hirst, J.M., 1979. The influence of soil-sized atmospheric particulates on the elemental chemistry of deep-sea sediments of the northeastern Atlantic. *Mar. Geol.*, 32: 141-154.

- Chou, L. y Wollast, R., 1989. Distribution and geochemistry of aluminium in the Mediterranean sea. En: J.M. Martin y H. Barth (Editores), *Water Poll. Res. EROS 2000. CEC. Rept., no. 13*. Commission of the European Communities, pp. 232-241.
- Coale, K.H. y Bruland, K.H., 1985.  $^{234}\text{Th}$ : $^{238}\text{U}$  disequilibria within the California Current. *Limnol. Oceanogr.*, 30/1: 22-33.
- Corbett, J.A. y Guerin, B.D., 1966. *Analyst*, 91: 490.
- Cronan, C.S., Reiners, W.A., Reynolds, R.C. Jr. y Lang, G.E., 1978. *Science*, 200: 309.
- Cronan, C.S. y Schofield, C.L., 1979. *Science*, 204: 304.
- Cruzado, A. y Velásquez, Z., 1989. Nutrient distribution in the Gulf of Lions, Winter 1989. En: J.M. Martin y H. Barth (Editores), *Water Poll. Res. EROS 2000. CEC. Rept., no. 13*. Commission of the European Communities, pp. 67-78.
- Cruzado, A. y Velásquez, Z.R., 1990. Nutrients and phytoplankton in the Gulf of Lions, northwestern Mediterranean. *Cont. Shelf Res.*, 10: 931-942.
- Davies, J.E. y Buat-Ménard, P., 1990. Impact of atmospheric deposition on particulate manganese and aluminium distribution in the northwestern Mediterranean surface water. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. Global Planet. Change Sect.* 89: 35-45.
- De León, A.R. y Braun, J.G., 1973. Ciclo anual de la producción primaria y su relación con los nutrientes en aguas canarias. *Bol. Inst. Esp. Ocean.*, 167: 1-24.
- Deuser, W.G., Brewer, P.G., Jickells, T.D. y Commeau, R.F., 1983. Biological control of removal of abiogenic particles from the surface ocean. *Science*, 219: 388-391.
- Deuser, W.G., Ross, E.H. y Anderson, R.F., 1981. Seasonality in the supply of sediments to the deep Sargasso Sea and implications for the rapid transfer of matter to the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, 28A: 495-505.

- Dorta Antequera, P., 1991. Características climatológicas de las olas de calor estivales en el archipiélago Canario. *Alisios*, 1: 7-20.
- Duce, R.A., Arimoto, R., Ray, B.J., Unni, C.K. y Harder, P.J., 1983. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 1. Concentrations, sources, and temporal variability. *J. Geophys. Res.*, 88: 5321-5342.
- Duce, R.A., Hoffman, G.L., Ray, B.J., Fletcher, I.S., Wallace, G.T., Fashing, J.L., Piotrowicz, S.R., Walsh, P.R., Hoffman, E.J., Miller, J.M. y Hoppter, J.L., 1976. Trace metals in the marine atmosphere: sources and fluxes. En: H. Windom y R.A. Duce (Editores), *Marine Pollutant Transfer*. Heath, Lexington, MA, pp. 77-119.
- Durrieu de Madron, X. Nyffeler, F. y Godet, C.H., 1990. Hydrographic structure and nepheloid spatial distribution in the Gulf of Lions continental margin. *Cont. Shelf Res.* (en prensa).
- Eckert, J.M. y Sholkovitz, E.R., 1976. The flocculation of iron, aluminium and humates from river water by electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 847-848.
- Egriwe, E., 1929. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 76: 440.
- Elbaz-Poulichet, F., Guan, D.M. y Martin, J.M., 1991. Trace metal behaviour in a highly stratified Mediterranean estuary: the Krka (Yugoslavia). *Mar. Chem.*, 32: 211-224.
- Elderfield, H. y Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296: 214-219.
- Flegal, A.R. y Patterson, C.C., 1983. Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N and 20°S. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 64: 19-32.
- Florence, T.M., 1962. Determination of aluminium in thorium compounds by linear-sweep oscillographic polarography. *Anal. Chem.*, 34: 496-499.

- Florence, T.M. y Izard, D.B., 1961. Rapid determination of aluminium in beryllium metal by cathode ray polarography. *Anal. Chim. Acta*, 25: 386-389.
- Florence, T.M., Miller, F.J. y Zittel, H.E., 1966. Voltammetric determination of aluminium by oxidation of its solochrome violet RS complex at the rotated pyrolytic graphite electrode. *Anal. Chem.*, 38: 1065-1067.
- Font, J., 1987. The path of the Levantine Intermediate Water to the Alboran Sea. *Deep Sea Res.*, 34: 1745-1755.
- Fowler, S.W., Buat-Ménard, P., Yokoyama, Y., Ballestra, S., Holm, E. y Nguyen, H.V., 1987. Rapid removal of Chernobyl fallout from Mediterranean surface waters by biological activity. *Nature*, 329: 56-58.
- Fowler, S.W. y Knauer, G.A., 1986. Role of large particles in the transport of elements and organic compound through the oceanic water column. *Prog. Oceanogr.*, 16: 147-194.
- Freeman, R.A. y Everhart, W.H., 1971. *Trans. Am. Fish. Soc.*, 100: 644.
- Funahashi, S., Kato, Y., Nakayama, M. y Tanaka, M., 1981. Mechanism of Molybdenum (VI) complex formation. Reactions of molybdate with 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonate and nitrilotriacetate. *Inorg. Chem.*, 20: 1752-1756.
- Gadel, F., Puigbó, A., Alcañiz, J.M., Charrière, B. y Serve, L., 1990. Tracers and constituents indicating the nature of organic fluxes, their origin and the effect of environmental conditions. *Cont. Shelf Res.*, 10: 1039-1062.
- Garnier, J.M., Martin, J.M., Mouchel, J.M. y Thomas, A.J., 1991. Surface reactivity of the Rhone suspended matter and relation with trace element sorption. *Mar. Chem.*, 36: 267-289.
- GESAMP, 1989. Atmospheric input of trace species to the world ocean. *Report no. 14 GESAMP XIX/4*. UNESCO, Atenas.

- Go, W.S., O'Dea, J.J. y Osteryoung, J., 1988. Square wave voltammetry for the determination of kinetic parameters. The reduction of zinc (II) at the mercury electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 255: 21-44.
- Gómez-Cabrera, M.M., 1991. Biomasa y Actividad Metabólica del Zooplancton en relación con un Efecto de Masa de Isla en aguas de Gran Canaria. Tesis Doctoral. Universidad de Las Palmas de G.C.
- Govil, P.K. y Banerji, S.K., 1974. Beryllium complex of alizarin red S (C.I. Mordant Red 3): a spectrophotometric study. *Anal. Abstr.*, 25: 1464.
- Govil, P.K. y Banerji, S.K., 1978. *Anal. Abstr.*, 35: 2B29.
- Greter, F.L., Buffle, J. y Haerdi, W., 1979. Voltammetric study of humic and fulvic substances. Part I. Study of the factors influencing the measurement of their complexing properties with lead. *J. Electroanal. Chem.*, 101: 221-229.
- Guieu, C., 1991. Apports atmosphériques à la Méditerranée Nord-Occidentale. Tesis Doctoral. Université Pierre et Marie Curie, 216 pp.
- Guieu, C., Martin, J.M., Thomas, A.J. y Elbaz-Poulichet, F., 1991. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions. Total concentrations, partitioning and fluxes. *Mar. Poll. Bull.*, 22: 176-183.
- Hart, B.T., 1981. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. *Environ. Technol. Lett.*, 2: 95-110.
- Harvey, G.R., Boran, D.A., Chesal, L.A. y Tokar, J.M., 1983. The structure of marine fulvic and humic acids. *Mar. Chem.*, 12: 119-132.
- Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L. y Swift, R.S., 1989. *Humic Substances II. In Search of Structure*. John Wiley and Sons, Chichester, 764 pp.
- Hernández-Brito, J.J., Cardona-Castellano, P., Pérez-Peña, J. y Gelado-Caballero, Ma.D., 1990. Development of a computerized electrochemical system for stripping voltammetry. *Electroanal.*, 2: 401-408.

- Hernández-León, S., 1986. Efecto de masa de isla en aguas del Archipiélago Canario según estudios de biomasa y actividad del Sistema de Transporte de Electrones en el mesozooplancton. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna.
- Hernández-León, S., 1987. Actividad del sistema de transporte de electrones en el mesozooplancton durante un máximo primaveral en aguas del Archipiélago Canario. *Inv. Pesq.*, 51: 491-499.
- Hernández-León, S., 1988 a. Ciclo anual de la biomasa del mesozooplancton sobre un área de plataforma del Archipiélago Canario. *Inv. Pesq.*, 52: 3-16.
- Hernández-León, S., 1988 b. Gradients of mesozooplankton biomass and ETS activity in the wind shear area as evidence of an island mass effect in the Canary Islands waters. *J. Plankton Res.*, 10: 1141-1154.
- Hernández Moreno, J.M., Cubas, V.A., Hernández Brito, J.J., Fernández Caldas, E. y Herbillon, A., 1987. Ammonium oxalate reactivity of synthetic hydroxides and silica-alumina gels. En: L.G. Schultz, H. van Olphen y F.A. Mumpton (Editores), *Proceedings of the International Clay Conference*. The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana, pp. 237-243.
- Hiiro, K., 1962. *Nippon Kagaku Zasshi*, 83: 711.
- Hodge, V., Johnson S.H. y Goldberg, E.D., 1978. Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. *Geochem. J.*, 12: 7-20.
- Honjo, S., 1978. Sedimentation of material in the Sargasso Sea at a 5367 m deep station. *J. Mar. Res.*, 36: 469-492.
- Huh, C.A. y Bacon, M.P., 1985. Thorium-232 in the eastern Caribbean Sea. *Nature* 316: 718-721.
- Huizenga, D.L. y Kester, D.R., 1979. Protonation equilibria of marine dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.*, 24: 145-150.

- Hunter, K.A. y Liss, P.S., 1979. The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters. *Nature*, 282: 823-825.
- Hunter, K.A. y Liss, P.S., 1982. Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.* 27: 322-335.
- Hunter, J.B., Ross, S.L. y Tannahill, J., 1980. *Water Pollut. Control*, 79: 413.
- Hydes, D.J., 1979. Aluminium in seawater: Control by inorganic processes. *Science*, 205: 1260-1262.
- Hydes, D.J., 1983. Distribution of aluminium in waters of the North East Atlantic 25°N to 35°N. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 967-973.
- Hydes, D.J., De Lange, G.J. y De Baar, J.W., 1988. Dissolved aluminium in the Mediterranean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2107-2114.
- Hydes, D.J. y Liss, P.S., 1976. Fluorimetric method for the determination of low concentrations of dissolved aluminium in natural waters. *Analyst*, 101: 922-931.
- Hydes, D.J. y Liss, P.S., 1977. The behaviour of dissolved aluminium in estuarine and coastal waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.*, 5: 755-769.
- Hydes, D.J., Statham, P.J. y Burton, J.D., 1986. A vertical profile of dissolved trace metals (Al, Cd, Cu, Mn, Ni) over the median valley of the Mid Atlantic Ridge, 43°N: implications for hydrothermal activity. *Sci. Total Environ.*, 49: 133-145.
- Ishibashi, N., Kohara, H. y Fukamachi, K., 1968a. *Bunseki Kagaku*, 17: 1524.
- Ishibashi, N., Kohara, H. y Abe, K., 1968b. *Bunseki Kahaku*, 17: 154.
- Junge, C.E., 1972. Our knowledge of the physico-chemistry of aerosols in the undisturbed marine environment. *J. Geophys. Res.*, 77: 5183-5200.
- Kennedy, J.A. y Powell, H.K.J., 1986. Colorimetric determination of aluminium (III) with chrome azurol S and the reactivity of hydrolysed aluminium species. *Anal. Chim. Acta*, 184: 329-333.



- Kolthoff, I.M. y Lingane, J.J., 1952. *Polarography, Vol.II*, Interscience, New York, pp. 513-703.
- Kremling, K., 1985. The distribution of cadmium, copper, nickel, manganese, and aluminium in surface waters of the open Atlantic and European shelf area. *Deep-Sea Res.*, 32: 531-555.
- Kremling, K. y Hydes, D.J., 1988. Summer distribution of dissolved Al, Cd, Co, Cu, Mn and Ni in surface waters around the British Isles. *Cont. Shelf Res.*, 1: 89-105.
- Krishnaswami, S. y Sarin, M.M., 1976. Atlantic surface particulates: composition, settling rates and dissolution in the deep-sea. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32: 430-440.
- Lacombe, H. y Tchernia, P., 1972. Caractères hydrologiques et circulation des eaux en Méditerranée. En: D.J. Stanley (Editor), *The Mediterranean Sea*. Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA, pp. 25-36.
- Laegreid, M., Alstad, J., Klaveness, D. y Seip, H.M., 1983. Seasonal variations of cadmium toxicity towards the alga *Selenastrum capricornutum* Prinz in two lakes with different humus content. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 357-361.
- Lambert, C.E., Bishop, J.K.B., Biscave, P.E. y Chesselet, R., 1984. Particulate aluminium, iron and manganese chemistry at the deep Atlantic boundary layer. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 70: 237-248.
- Landing, W.M. y Bruland, K.W., 1980. Manganese in the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49: 45-56.
- Lee, D.S., 1982. Determination of bismuth in environmental samples by flameless atomic adsorption with hydride generation. *Anal. Chem.*, 54: 1682-1686.
- Leveau, M. y Coste, B., 1987. Impact des apports rhodaniens sur le milieu pélagique du Golfe du Lion. *Bull. Ecol.*, 18: 114-122.

- Lewis, T.E., 1989. *Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum*. Lewis Publishers, INC. Chelsea, Michigan, 344 pp.
- Loeb, G.I. y Neihof, R.A., 1977. Adsorption of an organic film at the platinum-seawater interface. *J. Mar. Res.*, 35: 283-291.
- Lovic, M. y Branica, M., 1987. Square-wave voltammetric peak current enhancements by adsorption and reversibility of the redox reaction. *J. Electroanal. Chem.*, 226: 239-251.
- Lovic, M. y Komorsky-Lovic, S., 1988. Square-wave voltammetry of an adsorbed reactant. *J. Electroanal. Chem.* 248: 239-253.
- Löye-Pilot, M.D., Martin, J.M. y Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature*, 321: 427-428.
- Löye-Pilot, M.D. y Morelli, J., 1988. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 5: 577-585.
- Mackenzie, F.T., Stoffyn, M. y Wollast, R., 1978. Aluminium in seawater: control by biological activity. *Science*, 199: 680-682.
- Mackin, J.E., 1986. Control of dissolved Al distributions in marine sediments by clay reconstitution reactions: experimental evidence leading to a unified theory. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50: 207-214.
- Mackin, J.E., 1989. Relationships between Si, Al, and Fe deposited on filter-covered glass substrates in marine sediments and in suspensions of sediments and standard clays. *Mar. Chem.*, 26: 101-118.
- Mackin, J.E. y Aller, R.C., 1983. The infinite dilution diffusion coefficient for  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47: 959-961.
- Mackin, J.E. y Aller, R.C., 1984a. Dissolved Al in sediments and waters of the East China Sea: Implications for authigenic mineral formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 48: 281-297.

- Mackin, J.E. y Aller, R.C., 1984b. Diagenesis of dissolved aluminum in organic-rich estuarine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 299-313.
- Mackin, J.E. y Aller, R.C., 1984c. Processes affecting the behaviour of dissolved aluminum in estuarine waters. *Mar. Chem.*, 14: 213-232.
- Mackin, J.E. y Swider, T.K., 1987. Modeling the dissolution behaviour of standard clays in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 51: 2947-2964.
- Mantoura, R.F.C. y Riley, J.P., 1975. The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. *Anal. Chim. Acta*, 78: 193-200.
- Maring, H.B., 1985. The impact of the atmospheric aerosols on trace metal chemistry in the open ocean surface sea water. Tesis Doctoral. University of Rhode Island.
- Maring, H.B. y Duce, R.A., 1987. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater, 1. Aluminum. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 84: 381-392.
- Mart, L., 1979. Prevention of contamination and other accuracy risk in voltammetric trace metal analysis of natural waters. Part 1: Preparatory steps, filtration and storage of water samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 296: 350-357.
- Martell, A.E. y Motekaitis, R., 1989. Coordination chemistry and speciation of Al(III) in aqueous solution. En: T.E. Lewis (Editor), *Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum*. Lewis Publishers, Inc., pp. 3-17.
- Martin, J.M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Löye-Pilot, M.D. y Han, G., 1989a. River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: an overview. *Mar. Chem.*, 28: 159-182.
- Martin, J.M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Löye-Pilot, M.D. y Han, G., 1989b. River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: a summary. En: J.M. Martin y H. Barth (Editores), *Water Poll. Res. EROS 2000. CEC. Rept.*, no. 13. Commission of the European Communities, pp. 423-434.

- Martin, J.H., Knauer, G.A. y Gordon, R.M., 1983. Silver distribution and fluxes in north-east Pacific waters. *Nature*, 305: 306-309.
- Measures, C.I. y Edmond, J.M., 1983. The geochemical cycle of  $^{9}\text{Be}$ ; a reconnaissance. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 66: 101-110.
- Measures, C.I. y Edmond, J.M., 1988. Aluminium as a tracer of the deep outflow from the Mediterranean. *J. Geophys. Res.*, 93: 591-595.
- Measures, C.I. y Edmond, J.M., 1989. Shipboard determination of aluminum in seawater at the nanomolar level by electron capture detection gas chromatography. *Anal. Chem.*, 61: 544-547.
- Measures, C.I. y Edmond, J.M., 1990. Aluminium in the south Atlantic: steady state distribution of a short residence time element. *J. Geophys. Res.*, 95: 5331-5340.
- Measures, C.I., Edmond, J.M. y Jickells, T.D., 1986. Aluminium in the Northwest Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50: 1423-1429.
- Measures, C.I., Grant, B., Khadem, M., Lee, D.S. y Edmond, J.M., 1984. Distribution of Be, Al, Se and Bi in the surface waters of the western North Atlantic and Caribbean. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 71: 1-2.
- Millot, C., 1987. Circulation in the Western Mediterranean Sea. *Oceanol. Acta*, 10: 143-149.
- Millot, C., 1990. The Gulf of Lions' hydrodynamics. *Cont. Shelf Res.*, 10: 885-894.
- Minas, H.J., Minas, M., Coste, B., Gostan, J., Nival, P. y Bonnin, M.C., 1988. Production de base et de recyclage; une revue de la problématique en Méditerranée nord-occidentale. En: H.J. Minas y P. Nival (Editores), *Océanographie pélagique Méditerranéenne. Oceanologica Acta*, publicación especial, nº 9, pp. 155-162.
- Monaco, A., Courp, T., Heussner, S., Carbonne, J., Fowler, S.W. y Deniaux, B., 1990. Seasonality and composition of particulate fluxes during ECOMARGE-I, western Gulf of Lions. *Cont. Shelf Res.*, 10: 959-987.

- Moore, R.M., 1981. Oceanographic distributions of zinc, cadmium, copper and aluminium in waters of the central Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 2475-2482.
- Moore, R.M., 1983. The relationship between distributions of dissolved cadmium, iron and aluminium and hydrography in the central Arctic ocean. En: C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton y E.D. Golberg (Editores), *Trace Metals in Seawater*. Plenum Press, New York.
- Moore, R.M. y Millward, G.E., 1984. Dissolved-particulate interactions of aluminium in ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 235-241.
- Moran, S.B. y Moore, R.M., 1988. Temporal variations in dissolved and particulate aluminum during a spring bloom. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 27: 205-215.
- Moran, S.B. y Moore, R.M., 1989. The distribution of colloidal aluminum and organic carbon in coastal and open ocean waters off Nova Scotia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 2519-2527.
- Morris, A.W., Howland, R.J.M. y Bale, A.J., 1986. Dissolved aluminium in the Tamar estuary, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 189-197.
- Murray, J.W. y Brewer, P.G., 1977. The mechanisms of removal of iron, manganese, and other trace metals from seawater. En: G.P. Glasby (Editor), *Marine manganese deposits*. Elsevier, pp. 291-325.
- Neihof, R.A. y Loeb, G., 1974. Dissolved organic matter in seawater and the electric charge of immersed surfaces. *J. Mar. Res.*, 32: 5-12.
- Neubecker, T.A. y Allen, H.E., 1983. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Res.*, 17: 1-14.
- Nishikawa, Y., Hiraki, K., Morishige, K. y Shigematsu, T., 1967. *Jpn. Analyst*, 16: 692.

- Nissenbaum, A., Baedecker, M.J. y Kaplan, I.R., 1971. Studies of dissolved organic matter from interstitial water of a reducing marine fjord. En: H.R. von Gaerther y H. Wehner (Editores), *Advances in Organic Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 427-440.
- Nozaki, Y., Thompson, J. y Turekian, K.K., 1976. The distribution of  $^{210}\text{Pb}$  y  $^{210}\text{Po}$  in the surface waters of the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 32: 304-312.
- Nozaki, Y., Turekian K.K. y Von Damm, K., 1980.  $^{210}\text{Pb}$  in the GEOSECS water profiles from the North Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 49: 393-400.
- O'Dea, J., Osteryoung J. y Osteryoung, R.A., 1981. Theory of square wave voltammetry for kinetic systems. *Anal. Chem.*, 53: 695-701.
- Öhman, L-O. y Sjöberg, S., 1985. On the insignificance of aluminium-borate complexes in aqueous solution. *Mar. Chem.*, 17: 91-97.
- Öhman, L-O. y Sjöberg, S., 1988. Thermodynamic calculations with special reference to the aqueous aluminum system. En: J.R. Kramer y H.E. Allen (Editores), *Metal Speciation. Theory, Analysis and Application*. Lewis Publishers, INC, Michigan, pp. 1-40.
- Olafsson, 1983. Mercury concentrations in the North Atlantic in relation to cadmium, aluminium and oceanographic parameters. En: C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton y E.D. Goldberg (Editores), *Trace Metals in Seawater*. Plenum Press, New York, pp. 475-485.
- Orians, K.J. y Bruland, K.W., 1985. Dissolved aluminium in the central North Pacific. *Nature*, 316: 427-429.
- Orians, K.J. y Bruland, K.W., 1986. The biogeochemistry of aluminium in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 78: 397-410.
- Otomo, M. y Tonosaki, K., 1971. *Talanta*, 18: 438.

- Paces, T., 1978. Reversible control of aqueous aluminum and silica during the irreversible evolution of natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 1487-1493.
- Pickard, G.L. y Emery, W.J., 1982. *Descriptive Physical Oceanography. An Introduction*. Pergamon Press, Oxford, 249 pp.
- Playle, R., Glead, J., Jonasson, R. y Kramer, J.R., 1982. Comparison of atomic absorption spectrometric, spectrophotometric, and fluorimetric methods for determination of aluminum in water. *Anal. Chim. Acta*, 134: 369-373.
- Prospero, J.M., 1979. Mineral and sea salt aerosol concentrations in various oceanic regions. *J. Geophys. Res.*, 84: 725-737.
- Prospero, J.M., 1981. Eolian transport to the world ocean. En: C. Emiliani (Editor), *The Sea*. J. Wiley and Sons, New York, NY, pp. 801-876.
- Prospero, J.M., Ness, R.T., y Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminium derived from the Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *J. Geophys. Res.*, 92: 723-731.
- Prospero, J.M., Savoie, D.L., Carlson, T.N. y Nees, R.T., 1979. Monitoring Saharan aerosol transport by means of atmospheric turbidity measurements. En: C. Morales (Editor), *Saharan Dust*. Wiley, Chichester, pp. 171-186.
- Raspor, B., Nürnberg, H.W., Valenta, P. y Branica, M., 1984a. Significance of dissolved humic substances for heavy metal speciation in natural waters. En: C.J.M. Kramer y J.C. Duinker (Editores), *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr.W. Junk Publishers, Netherlands, pp. 317-327.
- Raspor, B., Nürnberg, H.W., Valenta, P. y Branica, M., 1984b. Studies in seawater and lake water on interactions of trace metals with humic substances isolated from marine and estuarine sediments.II. *Mar. Chem.*, 15: 217-320.
- Raspor, B. y Valenta, P., 1988. Adsorption of humic substances isolated from marine and estuarine sediments. *Mar. Chem.*, 25: 211-226.

- Real, F., De Armas, J.D. y Braun, J.G., 1981. Distribución espacial de la clorofila a y del carbono orgánico particulado en aguas costeras superficiales de las Islas Canarias. *Bol. Inst. Esp. Ocean.*, 292: 109-115.
- Ritchie, G.S.P., Posner, A.M. y Ritchie, I.M., 1980. The determination of trace levels of aluminium by differential pulse polarography. *Anal. Chim. Acta*, 117: 233-239.
- Royset, O., 1986. Flow-injection spectrophotometric determination of aluminium in water with pyrocatechol violet. *Anal. Chim. Acta*, 185: 75-81.
- Ruiz-Pino, D.P., Lambert, C.E., Jeandel, C. y Buat-Ménard, P., 1990. Modelling the biogenic transport of atmospheric particles in the Mediterranean Sea. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol. Global Planet. Change Sect.* 89: 47-64.
- Sandell, E.B. y Onishi, H., 1978. *Photometric Determination of Traces of Metals*. John Wiley and Sons, New York.
- Savoie, D.L. y Prospero, J.M., 1977. Aerosol concentration statistics for the tropical North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, 82: 5954-5963.
- Saxena, K.K. y Agarwala, B.V., 1977. Spectrophotometric determination of rhodium (III) using 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid (nitroso-R salt) and 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonate (Alizarin Red S). *Chem. Abstr.*, 86: 132958d.
- Schaule, B.K. y Patterson, C.C., 1981. Lead concentrations in the northeast Pacific: evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 54: 97-116.
- Schaule, B.K. y Patterson, C.C., 1983. Perturbations of the natural lead depth profile in the Sargasso Sea by industrial lead. En: C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton y E.D. Goldberg (Editores), *Trace Metals in Seawater*. Plenum Press, New York, pp. 487-503.
- Scheinberg, H.I., 1982. Scatchard plots. *Science*, 215: 312-313.



- Schink, D.R., 1967. Budget for dissolved silica in the Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31: 987-999.
- Schnitzer, M., 1976. The chemistry of humic substances. En: J.O. Nriagu (Editor), *Environmental Biochemistry*, Vol. 1. Ann Arbor Science, pp. 89-107.
- Schutz, L., 1979. Sahara dust transport over the North Atlantic Ocean - model calculations and measurements. En: C. Morales (Editor), *Saharan Dust*. Wiley, Chichester, pp. 233-242.
- Sehmel, G.A. y Sutter, S.L., 1974. Particle deposition rates on a water surface as a function of particle diameter and air velocity. *Res. Atmos.*, VIII: 911-920.
- Shigematsu, T., Nishikawa, Y., Hiraki, K. y Nagama, N., 1970. *Jpn. Analyst*, 19: 551.
- Shiller, A.M., 1988. Enrichment of dissolved gallium relative to aluminum in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1879-1882.
- Sholkovitz, E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 831.
- Sholkovitz, E.R., 1978. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 41: 77-86.
- Shuman, M.S., Brezonik, P.L. y Tuschall, J.R., 1982. Exchange of comments on evaluation of the copper anodic stripping voltammetry complexometric titration for complexing capacities and conditional stability constants. *Anal. Chem.*, 54: 998-1001.
- Silker, W.B., 1974. Air to sea transfer of marine aerosol. En: *Symposium on Atmospheric Surface Exchange of Particle and Gaseous Pollutants* (libro de resúmenes). Pacific Northwest Laboratories, Battelle.
- Specker, H., Monien, H. y Lendermann, B., 1971. *Chem. Anal. (Warsaw)*, 17: 1003.

- Spencer, D.W., 1984. Aluminium concentrations and fluxes in the ocean. En: *Global Ocean Flux Study, Proceedings of Workshop*, pp. 206-220, National Academy Press, Washington, D.C.
- Spencer, D.W., Brewer, P.G., Fleer, A.P., Honjo, S., Krishnaswami, S. y Nozaki, Y., 1978. Chemical fluxes from a sediment trap experiment in the deep Sargasso Sea. *J. Mar. Res.*, 36: 493-523.
- Stevenson, F.J., 1982. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, Inc., 443 pp.
- Stoffyn, M., 1979. Biological control of dissolved aluminum in seawater: experimental evidence. *Science*, 203: 651-652.
- Stoffyn-Egli, P., 1982. Dissolved aluminium in interstitial waters of recent terrigenous marine sediments from the North Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 46: 1345-1352.
- Stoffyn, M. y Mackenzie, F.T., 1982. Fate of dissolved aluminium in the oceans. *Mar. Chem.*, 11: 105-127.
- Stone, A.T. y Morgan, J.J., 1990. Kinetics of chemical transformations in the environment. En: W. Stumm (Editor), *Aquatic Chemical Kinetics*. Wiley Interscience, pp. 1-41.
- Stumm, W.S. y Wieland, E., 1990. Dissolution of oxide and silicate minerals: Rates depend on surface speciation. En: W. Stumm (Editor), *Aquatic Chemical Kinetics*. Wiley Interscience, pp. 367-400.
- Sunda, W.G., Klaveness, D. y Palumbo, V., 1984. Bioassays of cupric ion activity and copper complexation. En: C.J.M. Kramer y J.C. Duinker (Editores), *Complexation of Trace Metals in Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr.W. Junk Publishers, Netherlands, pp. 393-409.
- Sunda, W.G. y Lewis, J.A.M., 1978. Effect of complexation by natural organic ligands on the toxicity of copper to a unicellular alga, *Monochrysis lutheri*. *Limnol. Oceanogr.*, 23: 870-876.

- Tanaka, Y., Hiratsuka, S. y Tanaka, Y., 1965. *Bunseki Kagaku*, 14: 810.
- Torres-Curbelo, S., 1991. Regeneración de amonio en aguas de Canarias mediante estudios de actividad GDH en zooplancton y ETS en meiofauna. Tesis Doctoral. Universidad de Las Palmas de G.C.
- Turekian, K.K., Nozaki, Y. y Benninger, L.K., 1977. Geochemistry of atmospheric radon products. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5: 227-255.
- Turner, D.R., Varney, M.S., Whitfield, M., Mantoura, R.F.C. y Riley, J.P., 1987. Electrochemical studies of copper and lead complexation by fulvic acid. II. A Critical comparison of potentiometric and polarographic measurements. *Sci. Total Environ.*, 60: 17-34.
- Uematsu, M., Duce, R.A. y Prospero, J.M., 1985. Deposition of atmospheric mineral particles in the North Pacific Ocean. *J. Atmos. Chem.*, 3, 123-138.
- van Bennekom, A.J. y Jager, J.E., 1978. Dissolved aluminium in the Zaire River plume. *Neth. J. Sea Res.*, 12: 358-367.
- van Bennekom, A.J., Bruma, A.G.J. y Nolting, R.F., 1991. Dissolved aluminium in the Weddel-Scotia confluence and effect of Al on the dissolution kinetics of biogenic silica. *Mar. Chem.*, 35: 423-434.
- van Benschoten, J.E. y Edzwald, J.K., 1990. Chemical aspects of coagulation using aluminum salts. I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Wat. Res.*, 24: 1519-1526.
- Van den Berg, C.M.G., Murphy, K. y Riley, J.P., 1986. The determination of aluminium in seawater and freshwater by cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 188: 177-185.
- van Geen, A., Rosener, P. y Boyle, E., 1988. Entrainment of trace-metal-enriched Atlantic-shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea. *Nature*, 331: 423-426.

- Vermeulen, A.C., Geus, J.W., Stol, R.J. y De Bruyn, P.L., 1975. Hydrolysis-precipitation studies of aluminum (III) solutions. I. Titration of acidified aluminum nitrate solutions. *J. Coll. Inter. Sci.*, 51: 449-458.
- Wallace, G.T., Jr., Hoffman, G.L. y Duce, R.A., 1977. The influence of organic matter and atmospheric deposition on the particulate trace metal concentration of Northwest Atlantic surface seawater. *Mar. Chem.*, 5: 143-170.
- Wallace, G.T., Mahoney, O.M., Dulmage, R., Storty, F. y Dudek, N., 1981. First-order removal of particulate aluminium in oceanic surface layers. *Nature*, 293: 729-731.
- Wang, J., Farias, P.A.M. y Mahmoud, J.S., 1985. Stripping voltammetry of aluminum based on adsorptive accumulation of its solochrome violet RS complex at the static drop electrode. *Anal. Chim. Acta*, 172: 57-64.
- Weisel, C.P., Duce, R.A. y Fasching, J.L., 1984. Determination of aluminum, lead, and vanadium in North Atlantic seawater after coprecipitation with ferric hydroxide. *Anal. Chem.*, 56: 1050-1052.
- Welcher, F.J., 1947. *Organic Analytical Reagents, Vol. 3*. Van Nostrand, Princeton, N.J, p. 423.
- Willard, H.H. y Dean, J.A., 1950. Polarographic determination of aluminum. *Anal. Chem.*, 22: 1264.
- Willey, J.D., 1975. Reactions which remove dissolved alumina from seawater. *Mar. Chem.*, 3: 227-240.
- Windom, H., Byrd, J. Smith, R., Hungspreugs, M., Dharmvanij, Thumtrakul, W. y Yeats, P., 1991. Trace metal-nutrient relationships in estuaries. *Mar. Chem.*, 32: 177-194.
- Winner, R.W., 1984. The toxicity and bioaccumulation of cadmium and copper as affected by humic acid. *Aquat. Toxicol.*, 5: 267-274.
- Wojciechowski, M., Go, W. y Osteryoung, 1985. *J. Anal. Chem.*, 57: 101A.

- Wollast, R. y Chou, I., 1985. Kinetic study of the dissolution of Albite with continuous flow-through fluidized bed reactor. En: J.I. Driver (Editor), *The Chemistry of Weathering*. NATO ASI SERIES C., 149, pp. 75-96.
- Wüst, G., 1961. On the vertical circulation of the Mediterranean Sea. *J. Geoph. Res.*, 66: 3261-3271.
- Zachowski, E.J., Wojciechowski, M. y Osteryoung, J., 1986. The analytical application of square-wave voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 183: 47-47.
- Zeep, R.G., 1988. Environmental photoprogresses involving natural organic matter. En: F.H. Frimmel y R.F. Christman (Editores), *Humic Substances and their Role in the Environment*. Wiley, Chichester, pp. 193-214.
- Zutic, V. y Stumm, W., 1984. Effect of organic acids and fluoride on the dissolution kinetics of hydrous alumina. A model study using the rotating disc electrode. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1493-1503.
- Zutic, V. y Tomaic, J., 1988. On the formation of organic coatings on marine particles: interactions of organic matter at hydrous alumina/seawater interfaces. *Mar. Chem.*, 23: 51-67.