

**UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**



**TESIS DOCTORAL**

**IMPACTO DE LAS ENTRADAS EÓLICAS EN  
AGUAS DEL OCEANO ATLÁNTICO CENTRAL**

**MARÍA ESTHER TORRES PADRÓN**

Las Palmas de Gran Canaria, 2000

29/1999-00  
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/a aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.

Terminada la lectura y contestadas por el/a Doctorando/a las objeciones formuladas por los señores miembros del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de Sobresaliente  
"CJM LAUDE"

Las Palmas de Gran Canaria, a 14 de marzo de 2000.

El/a Presidente/a: Dr.D. Antonio Cruzado Alorsa,

El/a Secretario/a: Dr.D. Cayetano Collado Sánchez,

El/a Vocal: Dr.D. Pedro Dorta Antequera,

El/a Vocal: Dr.D. Oscar González Díaz,

El/a Vocal: Dr.D. José Luis Pelegrí Llopart,

La Doctoranda: D<sup>a</sup>. María Esther Torres Padrón,



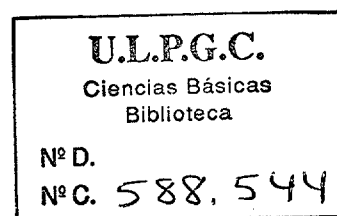
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



**TESIS DOCTORAL**

**IMPACTO DE LAS ENTRADAS EÓLICAS EN  
AGUAS DEL OCÉANO ATLÁNTICO CENTRAL**

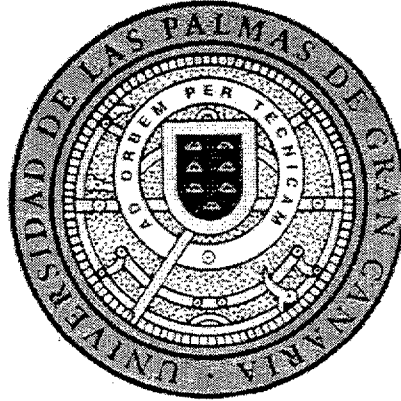
**MARÍA ESTHER TORRES PADRÓN**



**LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
2000**

---

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



**TESIS DOCTORAL**

**IMPACTO DE LAS ENTRADAS EÓLICAS EN  
AGUAS DEL OCÉANO ATLÁNTICO CENTRAL**

Tesis Doctoral presentada por Dña María Esther Torres Padrón.

Dirigida por los Drs. D. José Joaquín Hernández Brito y Dña. M<sup>a</sup> Dolores Gelado Caballero.

Los Directores —

~~EL~~ Doctorando

JOSÉ JOAQUÍN HERNÁNDEZ BRITO, PROFESOR TITULAR DE QUÍMICA-FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA Y MARÍA DOLORES GELADO CABALLERO, PROFESORA TITULAR DE QUÍMICA-FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

HACEN CONSTAR QUE:

La presente Memoria IMPACTO DE LAS ENTRADAS EÓLICAS EN AGUAS DEL OCEANO ATLÁNTICO CENTRAL para optar al grado de Doctor/a en Ciencias del Mar ha sido realizada en los laboratorios 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 23 de Diciembre de 1999.

Fdo. José Joaquín Hernández Brito

Fdo. María Dolores Gelado Caballero

***A LUIS Y ANDREA***

---

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, deseo expresar mi agradecimiento al Dr. D. Jesús Pérez Peña por darme la oportunidad de realizar este trabajo y a los Directores de esta Tesis, Dr. D. José Joaquín Hernández Brito y Dra. Dña. María Dolores Gelado Caballero por haberme introducido en el mundo de la Oceanografía Química, por sus valiosas enseñanzas y porque sus contribuciones han sido decisivas en la finalización de esta Tesis Doctoral.

Quiero agradecer a los investigadores del proyecto CANIGO la oportunidad de trabajar con ellos. Este trabajo ha sido vital para el empuje final de esta Tesis.

Al Dr. D. Cayetano Collado Sánchez, por sus correcciones; a Pedro, Víctor, Dolly, Cayetano y Joaquín, compañeros y amigos con los que he compartido momentos estupendos durante este tiempo. A Antonio Mesa, porque sin él, los pequeños problemas cotidianos se hubieran convertido en grandes problemas.

Al Departamento de Química, en especial a Inma, Antonio y José Manuel porque siempre están cuando les necesité.

A mis compañeros de promoción, Carmelo, Miki y Loly, por todos los ratos que hemos compartido.

A mis compañeros del P.A.S. Laboral, por los ratos de "lucha" que pasamos juntos.

A mi madre, por su cariño, y hermanos, Nica, Miguel, Elena, Toba y, en especial, a mi hermano José Antonio que siempre estará conmigo. Gracias Jose, por todo.

A Belén, que nos dejó hace poco. A Carmen, Nati, Edu, Ricardo, Gilberto, Juan Jesús, Vicky, Nica, Iván, David, Ruymán, Estefanía, Miguel, Alexis, Davinia, Carolina y Cristina porque, de alguna forma, siempre han estado presente durante esta etapa. Quiero agradecer de forma especial a Ángel y Gloria su cariño y apoyo brindado desde que nos conocemos.

Por último, quiero agradecerles a Luis y Andrea su incondicional apoyo y comprensión, sobre todo en estos últimos meses, en los que ha reinado el "caos" en casa.

Gracias a todos.

*"... Podemos imaginar que esta complicada serie de cosas en movimiento que constituyen el mundo es algo así como una gran partida de ajedrez que está siendo jugada por dioses y nosotros somos los observadores de la partida. No sabemos cuáles son las reglas del juego; todo lo que podemos hacer es observar cómo juegan. Por supuesto, si observamos atentamente durante mucho tiempo, podríamos aprender alguna de sus reglas. Las reglas del juego son las que conocemos por la física fundamental. Sin embargo, aunque conociéramos cada una de las reglas del juego, no podríamos ser capaces de entender por qué se realiza un movimiento particular en la partida, simplemente porque es muy complicado y nuestras mentes son limitadas. Si juegas al ajedrez debes saber que es fácil aprender todas las reglas y, sin embargo, es difícil seleccionar el movimiento adecuado o entender por qué un jugador hace lo que hace cuando juega. En la Naturaleza es mucho más ; pero nosotros podríamos ser capaces de conocer, al menos, todas las reglas del juego. Actualmente, aún no las conocemos todas..."*

R.B. Feynman, R.P. Leighton & M. Sands.  
*The Feynman Lectures on Physics* (1963).



---

## ÍNDICE

I.	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	3
1.	El marco espacial. Situación geográfica del Archipiélago Canario.....	10
2.	Situación meteorológica del Archipiélago Canario.....	11
3.	Generación de una tormenta de polvo desde el continente. Variabilidad espacial y temporal.....	15
3.1.	Generación.....	15
3.2.	Métodos de detección.....	15
3.3.	Variabilidad espacial y temporal de las entradas atmosféricas.....	19
II.	<b>VARIABILIDAD ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS ENTRADAS ATMOSFÉRICAS AL ARCHIPIÉLAGO CANARIO.</b>	
1.	Muestreo eólico.....	25
1.1.	Elección del lugar de muestreo.....	25
1.2.	Material y método de muestreo.....	26
1.2.1.	<i>Efecto de la humedad ambiental</i> .....	27
1.2.2.	<i>Estudio de los blancos en los lugares de muestreo</i> .....	28
1.2.3.	<i>Estudio de variabilidad entre equipos de muestreo</i> .....	29
1.2.4.	<i>Fraccionamiento por tamaños</i> .....	30
1.3.	Determinación de la deposición seca y húmeda.....	32
2.	Resultados y discusión.....	35
2.1.	Medidas atmosféricas.....	36
2.1.1.	<i>Periodo 1992-1995. Lugar de muestreo: Tafira y La Isleta</i> .....	38
2.1.2.	<i>Periodo 1997-1998. Lugar de muestreo: Pico de La Gorra</i> .....	39
2.2.	Fraccionamiento del material atmosférico.....	41
2.3.	Estimación de la deposición seca.....	42
2.4.	Estimación de la deposición húmeda.....	48
2.5.	Deposición total.....	52
2.6.	Discusión.....	53

---

### III. ELEMENTOS TRAZA EN LA ATMÓSFERA CANARIA.

1. Introducción.....	77
2. Muestreo y análisis.....	78
2.1. Eficiencia de la digestión.....	79
2.2. Reproducibilidad de la digestión.....	79
2.3. Análisis de metales.....	80
2.4. Aporte del filtro a la muestra.....	81
3. Resultados.....	83
3.1. Hierro (Fe).....	86
3.2. Manganeso (Mn) .....	89
3.3. Titanio (Ti) .....	91
3.4. Aluminio (Al) .....	92
3.5. Cobalto (Co) .....	93
3.6. Cromo (Cr) .....	95
3.7. Cobre (Cu) .....	97
4. Discusión.....	99

### IV. IMPACTO DE LAS ENTRADAS EÓLICAS EN LA CAPA SUPERFICIAL ACOPLAMIENTO ATMÓSFERA-OCÉANO.

1. Introducción.....	121
2. Estudios de laboratorio de la solubilidad del material eólico.....	124
2.1. Nutrientes.....	125
2.1.1. <i>Objetivos propuestos</i> .....	125
2.1.2. <i>Resultados</i> .....	127
2.1.3. <i>Discusión</i> .....	133
2.2. Otros elementos.....	144
2.2.1. <i>Aluminio</i> .....	144
2.2.2. <i>Hierro, Manganeso y Titanio</i> .....	147
3. Estimación de los flujos de entrada de elementos asociados a entradas eólicas.....	149

---

4. Estimación de las entradas a partir de las concentraciones de aluminio en la capa superficial.....	153
5. Balance geoquímico del aluminio en el Atlántico Central.....	160

**V. IMPACTO DE LAS ENTRADAS EÓLICAS EN AGUAS DEL ATLÁNTICO CENTRAL.**

1. Distribución de especies inorgánicas en aguas superficiales.....	167
2. Material y método para la determinación del aluminio.....	170
3. Distribución del aluminio en aguas del Atlántico Central.....	171
3.1. Distribución del aluminio en la Región Canaria.....	173
3.1.1. <i>Introducción</i> .....	173
3.1.2. <i>La estación ESTOC</i> .....	177
3.2. Distribución del aluminio en el frente de las Azores.....	182
4. Impacto de las entradas eólicas en los flujos del material particulado en la columna de agua.....	210
4.1 <i>Introducción</i> .....	210
4.2 <i>Determinación del flujo vertical de material particulado en el océano</i> .....	211
4.3 <i>Acoplamiento de las entradas eólicas y flujos verticales en la columna de agua</i> .....	213

**VI. CONCLUSIONES.....225**

**VII. BIBLIOGRAFÍA.....231**

# INTRODUCCIÓN



## I. INTRODUCCIÓN.

Los ciclos biogeoquímicos de los elementos trazas han sido un tema prioritario en Oceanografía Química durante las últimas décadas puesto que estas especies son sensibles a los cambios físicos, geoquímicos y biológicos que tienen lugar en los océanos. La naturaleza de los perfiles verticales de estos elementos permite determinar los procesos más importantes que controlan sus distribuciones.

En general, la distribución vertical y horizontal de algunos de estos elementos es similar a la mayor parte de los micronutrientes que intervienen en los ciclos biológicos, presentando los perfiles verticales denominados *tipo nutriente*. Sus ciclos están relacionados con los organismos y el material biogénico en superficie y su regeneración profunda asociada a la oxidación y resolubilización del detritus. Sin embargo, la distribución de estas especies es el resultado de una compleja interacción entre las perturbaciones de origen diverso. Por un lado, las fuentes de entrada (fluviales, termales y/o eólicas) podrían modificar los perfiles superficiales. Las condiciones físicas de transporte en el océano (corrientes, turbulencia, mareas, etc.), los procesos de mezcla y homogeneización de las masas de agua y los procesos biogeoquímicos afectarían, directa o indirectamente, a las distribuciones de estos elementos en la columna oceánica.

Entre las fuentes de entrada, la atmósfera constituye una de las más importantes en el aporte de distintos elementos trazas en el océano. El transporte eólico no es un fenómeno que se haya descubierto recientemente. Por el contrario, Darwin (1846) fue uno de los primeros científicos que reconoció que la atmósfera representaba un camino importante en el transporte de material a los océanos. La presencia de polvo eólico en sedimentos marinos fue puesta de manifiesto por Murray y Renard en 1891 en sedimentos alejados de las costas de África y Australia. Posteriormente, Radczewski (1939) identificó material del Desierto del Sahara transportado por el viento en los sedimentos de los fondos oceánicos en las afueras de la costa del oeste africano. Muchos otros autores han ido poniendo de manifiesto el origen eólico de distintos compuestos en los sedimentos oceánicos (Riley & Chester, 1971).

Este transporte y su caída sobre el Océano mundial han provocado la aparición de un mapa de la distribución global del material atmosférico (Figura 1). Centraremos la discusión en el Océano Atlántico. Un área cercana al África Noroeste se denominó el Mar Oscuro ("Dunkelmeer") debido a la considerable reducción de la visibilidad horizontal. Esta área se encuentra entre los 10°-25° de latitud norte

reducción de la visibilidad horizontal. Esta área se encuentra entre los 10°-25° de latitud norte extendiéndose por encima de 35° longitud oeste. La zona se ve modificada dependiendo de la época del año.

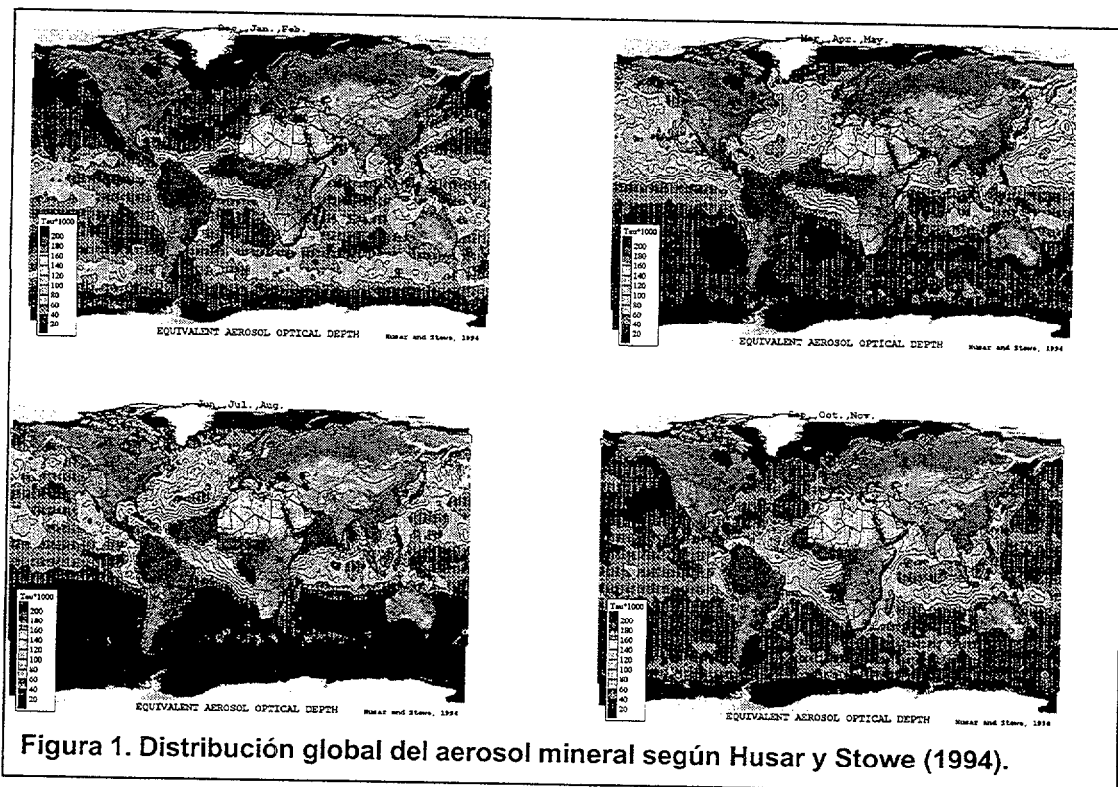


Figura 1. Distribución global del aerosol mineral según Husar y Stowe (1994).

Las regiones áridas del África del Norte, en particular el Sahara y el Sahel, suministran grandes cantidades de material eólico al océano incluso a zonas muy alejadas (Chester & Johnson, 1971; Schütz, 1980; Prospero & Carlson, 1981; Graham & Duce, 1982; Loye-Pilot et al., 1986; D'Almeida, 1987; Swap et al., 1992). La producción anual de material eólico desde esta área se estima en 400-700 Tg año<sup>-1</sup> (Schütz & Leber, 1981; D'Almeida, 1987; Pye, 1987), que representa el 50% del suministro anual a los océanos del mundo. Una tercera parte de esta mitad es transportado desde el noroeste de África al Océano Atlántico (Duce, 1986). Este transporte se produce a partir de tormentas de polvo generadas en las áreas fuente, las cuales provocan nubes de polvo que viajan durante un periodo más o menos variable por la acción de los vientos predominantes.

En los años setenta, la sequía sahariana provocó un gran interés sobre la cantidad, origen e impacto ecológico del polvo que salía del territorio sahariano y alcanzaba las áreas circundantes. Diversas organizaciones como la UNEP (*United Nations Environment Programme*), SIES (*Secretariat for International Ecology, Sweden*), SCOPE (*Scientific Committee on Problems of the Environment*) y la ICSU

(*International Council of Scientific Unions*) contribuyeron a las investigaciones relacionadas con estas cuestiones (Morales, 1979).

Los distintos trabajos revelaron que el material transportado por el viento provocaba una contribución significativa a los sedimentos marinos profundos. Esta contribución depende, además de entre otros factores, de la cantidad de material en las distintas atmósferas marinas, la cual varía de forma significativa de un área a otra. Las concentraciones más altas del polvo atmosférico se encontraron en los vientos alisios del noreste sobre el Océano Atlántico Norte. Estos vientos reciben un aporte importante de material desde el Desierto del Sahara, material que se ha demostrado, llega a alcanzar, incluso, las Islas Barbados y las Bermudas (Bricker & Prospero, 1969). Pero además de contribuir de forma significativa a los sedimentos marinos del fondo, la entrada de material particulado sahariano estaría fuertemente relacionada con la variación en la distribución de los distintos elementos traza y micronutrientes en la columna de agua afectando, de forma dominante, sobre los ciclos biogeoquímicos de estas especies en el océano. La importancia de estas entradas de material particulado atmosférico radicaría en ser éste uno de los caminos principales en la entrada inicial de algunos elementos trazas como el aluminio (Maring y Duce, 1987; Gelado-Caballero et al., 1996), el manganeso (Guieu et al., 1994) o el plomo (Schaule y Patterson, 1983) y como fuente inicial en aguas superficiales oceánicas abiertas de elementos como el nitrógeno, el fósforo o el hierro, micronutrientes esenciales para el crecimiento biológico en medios marinos (Duce, 1986 ; Bergametti et al., 1992).

Uno de los elementos trazas más interesantes para su estudio biogeoquímico es el aluminio, indicador de la presencia de material crustal. En aguas oceánicas, las concentraciones de este elemento son bajas ( $10^{-9}$  M), a pesar de ser el tercer elemento más abundante de la corteza terrestre. Este hecho se produce como consecuencia de su alta reactividad (interacción con superficies de adsorción) y su corto tiempo de residencia en aguas oceánicas, que oscila entre 100 y 200 años para aguas profundas (Orians y Bruland, 1985) y entre 4 y 5 años para aguas superficiales (Orians y Bruland, 1986) en zonas oligotróficas y de días a meses en áreas eutróficas. Además, el aluminio se ve afectado por los distintos procesos físicos (estratificación, presencia de masas de aguas de distinto origen, etc.) que tienen lugar en la columna de agua, actuando como trazador de masas de agua en aguas intermedias y profundas (Gelado-Caballero et al., 1996), hecho éste en el que se profundizará a lo largo de esta Tesis.

Por otro lado, y a pesar de existir infinidad de datos sobre ellos, los elementos micronutrientes tales como el fósforo, el nitrógeno y el hierro no han sido



suficientemente estudiados con respecto a su relación con las entradas atmosféricas. Su interés se ha centrado, sobre todo, en su relación con los ciclos biológicos y, en los últimos años, como trazadores de masas de agua. Sin embargo, parece que presentan, también, cambios significativos ante la presencia de los distintos procesos atmosféricos (Duce, 1986; Duce et al., 1991).

El polvo mineral (crystal y aerosol desértico) es uno de los constituyentes principales de los aerosoles atmosféricos. Las regiones áridas y semiáridas del planeta, los principales contribuyentes, cubren el 36% de la superficie continental. El aerosol mineral afecta a la radiación solar, la formación de nubes, la conductividad en el aire, los ecosistemas terrestres y marítimos e, incluso, la salud humana. Goudie (1978) y Péwé (1981) han relacionado las tormentas de polvo con el creciente problema de la desertización. El origen del particulado atmosférico podría ser de particular importancia en el tipo y magnitud del efecto de estas entradas de material en los sistemas acuáticos.

Para poder comprender la importancia del transporte biogeoquímico de materiales desde el continente a los océanos y desde el mar a los continentes vía atmósfera, es necesario un seguimiento cuantitativo de los procesos por el que las partículas pasan a la atmósfera marina y desde ésta, a la superficie oceánica. A partir de aquí, la partícula atmosférica va a sufrir el hundimiento y distintos procesos físico-químicos hasta alcanzar el fondo y pasar a formar parte de los sedimentos marinos. Estas partículas pueden tener origen diverso, natural y/o antropogénico (erosión de suelos, actividad volcánica, emisiones desde la biomasa terrestre y la actividad humana a través de las prácticas agrícolas e industriales, desiertos, etc.). La descarga de estas partículas en el océano se produce por *deposición seca* y por *deposición húmeda*. Se define la *deposición seca* como aquellos procesos de deposición que tienen lugar en ausencia de precipitaciones y que puede ser más o menos continua en el tiempo mientras que la *deposición húmeda* tiene lugar junto con las precipitaciones de forma discontinua. (Buat-Menard & Duce, 1986).

Es necesario tener en cuenta, una vez se ha realizado la deposición, los procesos que sufre el material particulado hasta su depósito en el fondo formando parte de los sedimentos marinos. Por ello, y según Zuur y Nyffeler (1992) se pueden considerar, fundamentalmente, cuatro procesos que contribuyen al cambio de las partículas en la columna de agua. Se puede hablar de procesos por el que la masa de una partícula es transferida al fluido que la rodea, produciendo una *disolución* de ésta. Como contrapartida a este proceso, existe el *crecimiento*, esto es, cualquier forma de adsorción del material disuelto por las partículas. Los procesos de *fragmentación* en partículas más pequeñas y la *agregación* son los otros dos

procesos a destacar. En la disolución y crecimiento, el número de partículas no varía en el tiempo, mientras que hay un cambio en la masa del material particulado. Por el contrario, en la fragmentación y agregación, la masa del material particulado se mantiene constante, variando el número de partículas.

Además de las fuertes implicaciones de estas entradas atmosféricas sobre el ciclo de los elementos trazas, en general y del caso particular del aluminio, la deposición atmosférica de este material en la vida marina requiere una especial atención e investigación ya que es conocido que los procesos biológicos están implicados en el transporte vertical del material mineral y orgánico. El zooplancton está relacionado, de forma activa, con el mecanismo de las bolas fecales a las que se asocia el mineral arcilloso atmosférico, depositándose en forma de fangos marinos. Más recientemente, se han publicado trabajos que relacionan la actividad de los protozoos con la entrada de hierro procedente de la digestión ácida producida en las vacuolas de estos organismos a partir de fases de hierro refractarias (Barbeau, 1996). Asimismo, la entrada de algunos elementos trazas y micronutrientes asociada con las entradas atmosféricas dentro de las aguas oceánicas podría, bajo ciertas condiciones, contribuir a la producción de las aguas superficiales.

Por último, para modelizar de forma efectiva el transporte atmósfera-océano de una partícula y su transporte en éste, se tendrá que identificar los principales factores que afectan a su descarga desde la atmósfera y conocer la distribución de ésta en la columna de agua. A este respecto, los métodos que se utilizan actualmente se refieren al uso de captadores de alto volumen para la colección del material en la atmósfera y de las trampas de sedimentos en la columna de agua. El uso de captadores se expondrá posteriormente a lo largo de este trabajo. Por otra parte, el uso de trampas de sedimentos a diferentes profundidades ha permitido un avance considerable en el estudio y entendimiento de los flujos de los principales componentes particulados desde la superficie a las aguas oceánicas profundas (Berger et al., 1989). Asimismo, el estudio cada vez más exhaustivo del océano en cuanto a distribuciones espaciales y temporales de las distintas especies químicas y el uso de elementos trazadores de estas entradas, como el aluminio, ayudarán a comprender mejor el efecto de estas entradas atmosféricas sobre los ciclos biogeoquímicos de los elementos de interés.

Un tema que no se tratará en este trabajo pero que se debe mencionar es el impacto esencial que este transporte de aerosol mineral desde fuentes continentales tiene en la variabilidad del clima global, bien por un calentamiento de la atmósfera o por cambios en el ciclo del carbono orgánico. Estos cambios en el suministro de polvo al fondo oceánico tienen escalas de tiempo de  $10^3$  a  $10^6$  años, suministrando

una valiosa información en los cambios climáticos del pasado. Uno de los principales objetivos en el estudio de estas entradas es, por tanto, la evaluación de las condiciones climáticas pasadas (Paleoclimatología). Los sedimentos marinos, como lugar final de depósito del aerosol mineral atmosférico, se han utilizado como indicadores del paleoclima considerando su cantidad, tamaño de partícula y composición mineralógica. Para el desarrollo de la Paleoclimatología es necesario relacionar los distintos procesos con los estudios químicos, físicos y meteorológicos en la actualidad así como el transporte y deposición del material mineral en la superficie oceánica.

El Océano Atlántico Central y, en especial, la Región Canaria (13-19°N; 27-30°O) es el objeto de estudio del presente trabajo de investigación. Esta región es un área poco estudiada y sin embargo, es de especial interés con respecto a la distribución de los elementos trazas y micronutrientes debido a la presencia de marcados procesos climáticos y oceanográficos característicos que podrían manifestar las claves que regulan la composición de estas especies en el océano abierto. Las Islas Canarias están localizadas en un área afectada por los cambios estacionales meridionales del anticiclón subtropical (Huetz de Lemps, 1969). Además, están afectadas por el paso de masas de aire frío polar. Por estas razones, la climatología durante el invierno y el verano es extremadamente variable, con situaciones complejas que favorecen el transporte de material sahariano a las islas durante la primavera. Durante el verano, el anticiclón subtropical se mueve hacia el norte, dominando a las islas durante este periodo y prevaleciendo el tiempo seco. El Archipiélago Canario es una zona particularmente interesante en la que estudiar las entradas de polvo africano, que procedente del desierto del Sahara, alcanzan el Atlántico Norte. Se han realizado muy pocos estudios en las regiones del Atlántico subtropical, mientras que el Atlántico Tropical y el área mediterránea está bien documentada (Prodi y Fea, 1979; Chester et al., 1984; Bergametti, 1987; Loye-Pilot et al., 1989). Así, para esta zona, se puede encontrar algún trabajo referente al muestreo de polvo mineral por Arimoto et al. (1995) en la isla de Tenerife o los publicados por Coudé-Gaussen et al. (1987) y Bergametti et al. (1989) en la isla de Fuerteventura con el fin de caracterizar las propiedades químicas y mineralógicas de las partículas desérticas relacionadas a las trayectorias de las masas de aire y sus regiones fuentes. Aunque existe algún trabajo descriptivo referente a estas entradas eólicas (Gelado-Caballero et al., 1996), no se ha profundizado en el efecto de éstas en la producción primaria de la zona ni en su implicación en el ciclo biogeoquímico del aluminio en el océano.

Por otro lado, la presencia del afloramiento africano provoca un gradiente importante de productividad y materia orgánica entre el área costera sahariana y las aguas oligotróficas oceánicas que nos rodean. Además, centradas en el Archipiélago Canario se localizan la presencia de estructuras mesoscalares que producen una importante variación en la distribución de micronutrientes y elementos trazas, como el aluminio. Por otra parte, el agua intermedia de la columna de agua de la región canaria se ve afectada por la inclusión de agua procedente del Mediterráneo y del Antártico, provocando variaciones importantes en las distribuciones de estos elementos. El conjunto de estas condiciones hidrodinámicas determina el tiempo de residencia del material en la columna de agua, la disolución de los elementos, su posible complejación y hundimiento en ella.

El objetivo principal de este trabajo es la caracterización del ciclo biogeoquímico de elementos de origen eólico, como el aluminio, y de importancia ecológica tales como los micronutrientes. El aluminio se estudia, además, como trazador de la presencia de material crustal en la superficie oceánica y como trazador de masas de agua en aguas intermedias y profundas del océano. Para ello, será necesario determinar los procesos físico-químicos que afectan a la solubilidad del aluminio y de otros elementos como el fósforo, hierro y nitrógeno, que forman parte del material eólico así como la variabilidad espacial y temporal de estas especies químicas presentes en el aerosol atmosférico. Desde el punto de vista oceanográfico, se fijará el papel que juegan estas entradas atmosféricas en el desarrollo de los organismos vivos y si éstas pudieran ser fuentes "extras" de entrada de especies nutrientes al océano, formando parte de la nueva producción o bien pudieran actuar como "secuestradores" de dichas especies, produciendo una desaparición de éstas del medio.

Como paso final, se intentará modelizar, de forma cualitativa, el comportamiento de una partícula atmosférica de origen sahariano, con diámetro y composición conocidas y su implicación en la distribución del aluminio y nutrientes en su recorrido desde que abandona el Sahara hasta que se deposita en los sedimentos marinos de una columna de agua hipotética de la Región Canaria.

Estos objetivos generales se pueden desglosar en los siguientes aspectos:

- Estudio exhaustivo de las condiciones meteorológicas a cualquier nivel para comprender los procesos de levantamiento y transporte de polvo mineral dentro del área sahariana y en áreas colindantes, así como conocer la carga que soporta en función de las condiciones de estudio. Se realizará un estudio temporal de las entradas atmosféricas independientemente de su origen aunque haciendo

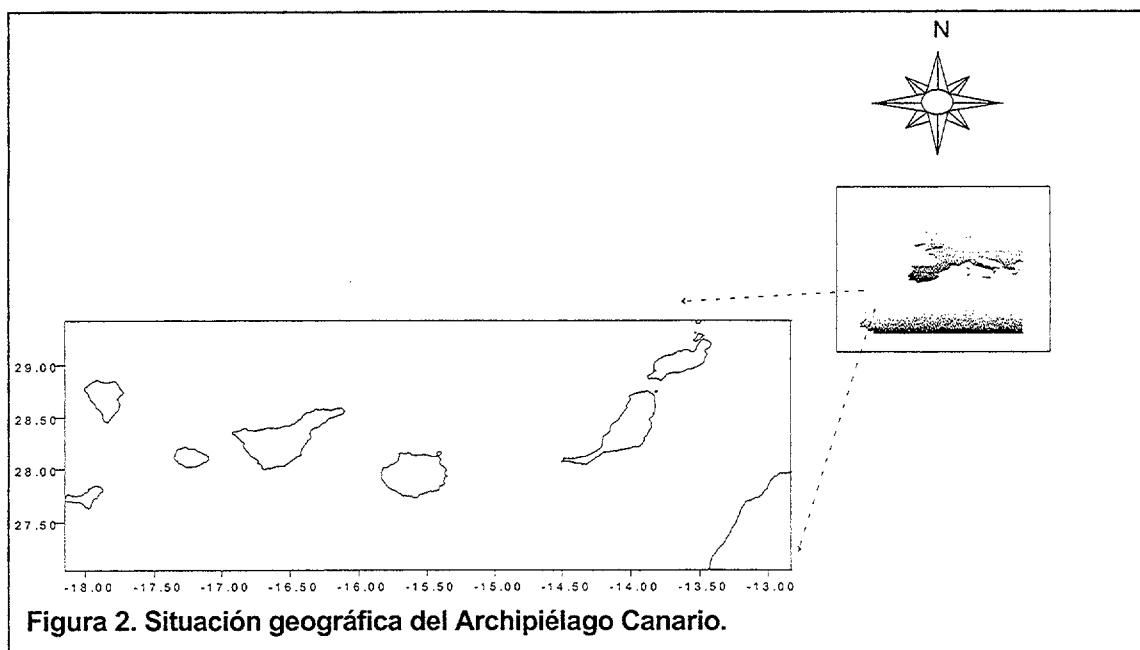
hincapié en los cortos periodos de entradas saharianas que se presentan con frecuencia en el Archipiélago Canario. A partir de los datos obtenidos se podrá realizar un balance de la descarga de materia particulada que recibe la superficie oceánica en las aguas que rodean las Islas Canarias.

- Evaluación de la carga y fluctuación del aerosol atmosférico en el área de Canarias así como la caracterización del material atmosférico sahariano (estructura, distribución de tallas de partículas, composición química, etc.)
- Estudio de las entradas de elementos traza (aluminio, hierro, manganeso, titanio, etc.) presentes en el material particulado y su contribución e implicación en los ciclos biogeoquímicos de aquéllos en el océano.
- Estudio de la variación espacial y temporal de las concentraciones de aluminio disuelto en la Región Canaria.
- Caracterización del ciclo biogeoquímico del aluminio en el área de estudio.

### **1. El marco espacial. Situación geográfica del Archipiélago Canario.**

El Archipiélago Canario forma en su conjunto una cadena de islas de origen volcánico, con una longitud entre sus extremos de unos 500 kilómetros. Su situación es próxima al borde continental africano del Noroeste, del que está separado unos 100 kilómetros (Figura 2).

Esta proximidad a África es determinante para el Archipiélago puesto que no podemos hablar de ningún aspecto natural (geológico, botánico y faunístico) sin que este factor no sea tenido en cuenta. Sin embargo, las Islas Canarias poseen marcadas diferencias respecto a África. Dentro del campo geológico, las islas pueden considerarse totalmente independientes del continente africano, tanto en el tiempo, puesto que se formaron separadamente, como en su naturaleza, exclusivamente volcánica. El Archipiélago Canario se ha levantado sobre corteza oceánica generada en el proceso de apertura del Atlántico, por lo que se pueden considerar islas oceánicas. Con respecto a la flora y fauna, el archipiélago ha mantenido una evolución independiente protegidas de la total desertización por sus especiales condiciones climáticas.



El Archipiélago Canario ocupa una banda de unos 100.000 Km<sup>2</sup> (200 x 500 Km) del sector Noreste del Atlántico Central, situada entre los 27°37' y 29°25' de longitud N y 13°20' y 18°10' al Oeste de Greenwich. Los puntos extremos son la Punta de Mosegos (Alegranza) por el Norte; la Punta de la Restinga (El Hierro) por el Sur; Punta de Orchilla (el Hierro) por el Oeste y el Roque del Este (al NE de Lanzarote), al Este.

## 2. Situación meteorológica del Archipiélago Canario.

El clima de la zona en la que se sitúa las Islas Canarias es el resultado de una serie de factores dinámicos y geográficos que crean una gran diversidad climática. Dinámicamente, Canarias se encuentra en el contacto de dos dominios climáticos: la circulación del oeste de las latitudes medias y las altas presiones subtropicales, con una circulación del noreste en los niveles de aire más próximos a la superficie.

La localización geográfica del Archipiélago permite que hasta él puedan llegar varios tipos de masas de aire, con diversas procedencias (Figura 3). Las masas de aire más importantes son la masa de Aire Polar Marítima, cuyo origen se encuentra en el norte del Atlántico y es la responsable de la mayor parte de las precipitaciones invernales en las Islas; la masa de Aire Polar Continental, la cual procede de la desnaturalización del aire polar marítimo o ártico marítimo tras un largo recorrido por el interior del continente europeo, provocando un fuerte descenso de las temperaturas pero sin precipitaciones notables; la masa de aire Tropical Marítima, cuyo origen se halla en el anticiclón atlántico y es el que afecta con mayor frecuencia

a Canarias. Trae consigo una considerable estabilidad a la atmósfera y es la que define los rasgos climáticos del Archipiélago; por último, la masa de Aire Tropical Continental, generada en el Sahara, provoca altas temperaturas y una notable sequedad del aire.

Uno de los factores termodinámicos característicos del clima de la región es la existencia de un centro de altas presiones situado en Las Azores (anticiclón de las Azores). Su origen es dinámico aunque también debe sus caracteres a sus efectos térmicos debido al enfriamiento de la temperatura del agua superficial del océano y a la llegada de descargas de aire polar. Durante el invierno sufre un descenso en latitud a causa de un refuerzo térmico o se retira hacia el oeste favoreciendo la llegada de borrascas templadas. En verano, el anticiclón se desplaza hacia el norte, favoreciendo el efecto de los vientos alisios.

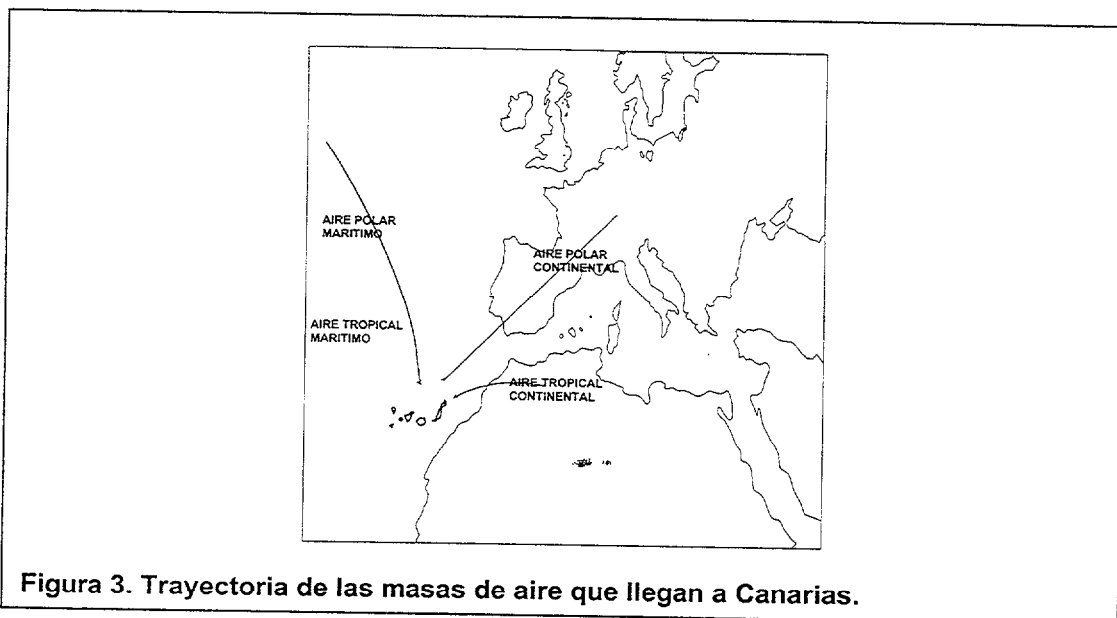


Figura 3. Trayectoria de las masas de aire que llegan a Canarias.

En cuanto a los vientos alisios, éstos poseen una variación estacional muy marcada, que va a influir de una manera muy clara en el clima del Archipiélago Canario. La estación en la que predominan es el verano porque las células anticiclónicas en su desplazamiento hacia latitudes superiores dejan a Canarias en el centro del área afectada por éstos. Durante los meses de verano alcanzan un porcentaje de frecuencia del 90 al 95% mientras que, en invierno, disminuye hasta el 50% (Font Tullot, 1955). El predominio de este régimen de vientos produce un tiempo estable. Es importante destacar, dentro del régimen de alisios, la **estratificación de la troposfera en dos capas**: una superficial, húmeda y fresca, frente a otra de altura, seca y cálida, lo cual provoca la formación de una **inversión térmica** localizada entre los 950 y los 1500 metros de altitud, donde se localiza una capa nubosa de

estratocúmulos en su nivel superior, conocida popularmente como “mar de nubes”, que sufre una considerable variación estacional, siendo el verano la estación en la que alcanza su máxima frecuencia, con una importante variación diurna.

Los factores geográficos a tener en cuenta en la distribución de las lluvias en Canarias son el relieve, su altitud y orientación, la corriente oceánica y la inversión térmica. Las precipitaciones medias anuales presentan notables diferencias entre las distintas franjas altitudinales de cada isla e, incluso, entre las distintas vertientes. Así, el sector que recibe más lluvias es el de medianías, en su vertiente Norte, la más expuesta a la llegada de los vientos cargados de humedad tras su recorrido sobre el océano. Las precipitaciones medias anuales oscilan entre los 800 mm y los 1000 mm. En costas, las precipitaciones son de menor importancia, entre los 50 mm y los 500 mm, con grandes diferencias entre aquellos sectores abiertos a la llegada de los vientos húmedos del Nornordeste y los situados a sotavento o en la vertiente Sur, donde se presenta una escasez de precipitaciones (menos de 100 mm).

Las cumbres de las islas se sitúan en el término medio de los dos casos anteriores, con precipitaciones medias anuales entre los 550 y 650 mm. Este descenso con respecto a las áreas de altitud media se debe, fundamentalmente, a que la capa de aire húmeda choca con las islas que presentan un relieve abrupto y descarga a una altitud comprendida entre los 600m y 1000 m de altitud, no afectando a las áreas que se sitúan por encima. La inversión térmica se opone a la ascendencia y formación de nubes de gran desarrollo vertical, que proporcionarían lluvias en los sectores más elevados.

Es importante tener en cuenta el papel de las corrientes oceánicas a la hora de analizar el régimen de lluvias del territorio al que afectan. Se sabe que las precipitaciones se incrementan en las fachadas continentales que están bañadas por corrientes oceánicas cálidas y, en sentido contrario, cuando se trata de corrientes de aguas frías como es el caso de la Corriente de Canarias. Este enfriamiento de la capa superficial del aire por contacto con las aguas frescas del mar provoca una estratificación muy estable, con una capa inferior fresca y húmeda, provocando una nubosidad de escaso desarrollo vertical y, por encima, una capa de aire más seca y ligeramente más cálida en los primeros metros, pudiendo provocar una ruptura en el gradiente térmico vertical del aire.

En numerosas ocasiones, una situación atmosférica generada en el Desierto del Sahara rompe con la tradicional suavidad y la influencia atlántica del clima del Archipiélago Canario, provocando lo que se conoce en las islas como *Tiempo Sur*, denominado así por ser el contrario al régimen dominante de los alisios, propio de la



mayor parte del año y con componente septentrional. Este es un tiempo claramente continental que provoca fuertes olas de calor e invasiones de material particulado eólico, sobre todo, en verano.

Las características más sobresalientes de las invasiones calientes son las altas temperaturas, la sequedad del aire, la disminución de la humedad absoluta y relativa y, sobre todo, el enturbiamiento de la atmósfera por la presencia de calima y/o polvo en suspensión, lo suficientemente pesado como para sufrir deposición. Es importante diferenciar entre los términos de calima y polvo en suspensión, puesto que la primera se refiere a partículas en suspensión en el aire cuando existe calma mientras que la segunda es polvo levantado por el viento que queda en suspensión por efecto de éste y que cae después del cese del viento.

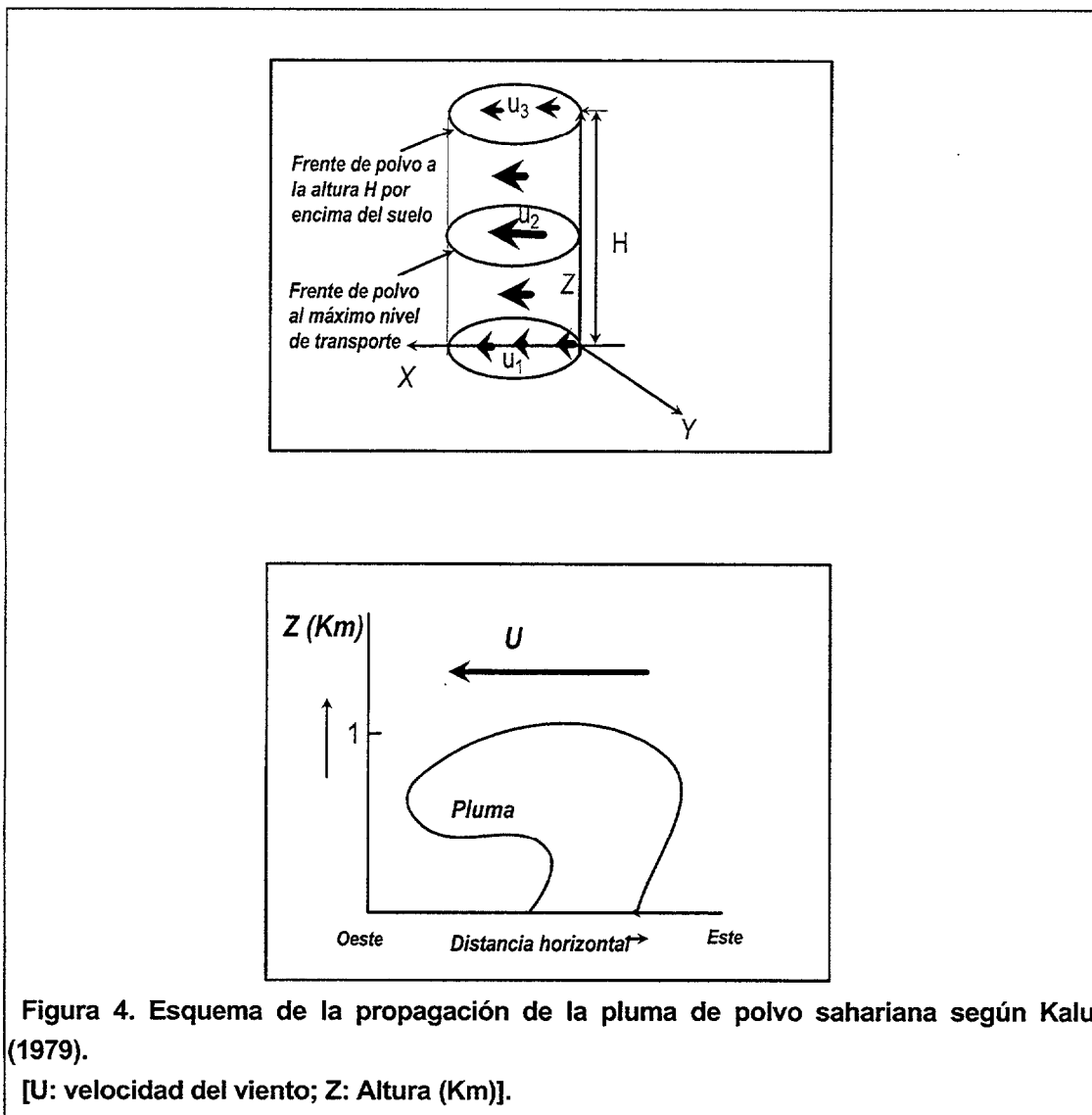
Esta última situación atmosférica y sus implicaciones en el sistema oceánico será el punto de partida de este trabajo de investigación.

### 3. Generación de una tormenta de polvo desde el continente. Variabilidad espacial y temporal.

#### 3.1. Generación.

El interés de las tormentas de polvo se ha incrementado en los últimos años por la disponibilidad creciente de datos meteorológicos, el estudio de éstas desde el espacio y, sobre todo, por sus numerosas implicaciones medioambientales en los fenómenos de erosión del suelo, cambio climático y sus efectos, a nivel biológico y geoquímico en el océano.

Se define una *tormenta de polvo* como el resultado de la entrada de partículas en el aire como consecuencia de un sistema de vientos turbulento, provocando una



reducción de la visibilidad a distancia. Como consecuencia de ésta, se producirá lo que se denomina polvo en suspensión (en la terminología británica “dust haze”), esto es, partículas de polvo eólico que han sido levantadas del suelo y proyectadas a la atmósfera. Una *nube de polvo* se define como el encierro dinámico en el espacio de partículas de polvo con los constituyentes normales del aire en forma de mezcla en la que no se distinguen las partículas desérticas y las moléculas de otras especies.

La concentración de las partículas de polvo, después de una tormenta de estas características varía, tanto en la dirección horizontal como en la vertical y se puede representar como una estructura tridimensional en la atmósfera, tal como se muestra en la figura 4. Además, el hecho de que la pluma se propague por acción del viento implica que la concentración máxima de partículas se encontrará en aquellos niveles en los que el viento sea más fuerte.

La propagación de la pluma de polvo atmosférico desde las regiones fuente implica tres fases:

- 1) *Fase instantánea* o paso de emisión, que implica el comienzo de la formación de la pluma. Las partículas de polvo son levantadas de forma violenta desde el suelo en forma de tormenta como resultado del fuerte viento superficial. Esta fase es inestable y depende de la estabilidad de la atmósfera. Podría tener lugar en forma de pulsos con intervalos de tiempo muy cortos, con la consiguiente fluctuación en la visibilidad;
- 2) *Fase de desplazamiento*, en la que el transporte comienza en la dirección horizontal. Durante esta fase, las partículas de polvo dentro de la pluma se asumen homogéneas en términos de tamaño puesto que las partículas más pesadas deben haber sedimentado fuera de la pluma durante la primera fase como consecuencia de la gravedad. Con el tiempo, el viento que ha provocado la elevación de las partículas disminuye de forma gradual por lo que la pluma pierde, también, su momento vertical y los remolinos desarrollados durante la primera fase son menos potentes, provocando un movimiento general de la pluma. Mientras que la primera fase está relacionada con el área fuente, la segunda fase comienza posteriormente, a unos pocos kilómetros de la fuente;
- 3) *Fase de equilibrio* es la más estable de las tres fases del movimiento de una pluma de polvo. En esta fase, la pluma ha perdido independencia y se mueve bajo la influencia de los vientos predominantes.

Son algunos factores meteorológicos los que controlan el transporte de polvo mineral al océano. El **viento predominante** juega un papel importante en este

transporte. Su velocidad afecta a la velocidad de deposición de las partículas. Otra característica importante a tener en cuenta es el **movimiento vertical de las masas de aire**, que produce el paso del material particulado de unas capas a otras de la atmósfera provocando, generalmente, una persistencia importante del polvo mineral en ésta.

El contenido de **humedad** de la atmósfera es, quizás, uno de los factores más importantes en el control del transporte de polvo en la atmósfera, provocando la sedimentación rápida de las partículas en aquellas zonas donde es alta la humedad.

Se debe tener claro, por tanto, qué tipo de mecanismos, en los que se encuentran implicadas las variables meteorológicas, son los responsables de la presencia de polvo desértico en el Archipiélago, cuál es la distribución de frecuencias de estos eventos, si presentan comportamientos estacionales, si existe una velocidad crítica de viento o alguna variación de éste cuando se presentan este tipo de fenómenos o si dependen de otras variables como la humedad del aire.

### 3.2. Métodos de detección.

El estudio de los eventos de polvo individuales y las frecuencias de las tormentas que se producen implican el desarrollo de una serie de métodos de investigación que se usan de forma independiente o conjuntamente: los datos meteorológicos observados en tierra, los datos obtenidos mediante imágenes de satélites y las reconstrucciones derivadas de los anillos de sedimentos son los métodos más utilizados en la detección y seguimiento de las tormentas, nubes de polvo generadas en los distintos desiertos.

Con el fin de obtener un conocimiento total de las características de los aerosoles, las observaciones de satélite ofrecen imágenes en un solo instante de la dinámica del material particulado para poder realizar extrapolaciones de medidas locales y evaluar las características climáticas en el tiempo. Se ha reconocido que las técnicas de satélite se utilizan para detectar las nubes de polvo desértico (Fujita, 1970; Prospero et al. , 1970; Shenk & Curran, 1974), como se demuestra en la figura 5, donde se observa una entrada sahariana al Océano Atlántico, encontrándose el Archipiélago Canario a su paso. Se han recurrido, a menudo, a las imágenes de



**Figura 5. Imagen del satélite SEAWIFS de una entrada de material procedente del Sahara.**

satélite para investigaciones cualitativas de movimientos y localización de áreas fuentes de las plumas de polvo individuales (Oliva et al. , 1983; Iwasaka et al., 1983; Coudé-Gaussen et al., 1987; Bergametti & et al., 1989) o para medidas de frecuencias y transportes de polvo de las regiones fuente (Jankoviac & Tanré, 1992). Esta información es muy útil en la interpretación del significado geoquímico en los eventos de transporte y deposición, especialmente sobre áreas oceánicas abiertas.

Por otro lado, especialmente cuando se estudia la evaluación de la contribución eólica durante periodos de tiempo largos (cientos o miles de años), la colección de material eólico en la atmósfera, el uso de las trampas de sedimento y de los registros en los anillos de sedimentos de los fondos en el océano proporcionarían una secuencia amplia de deposición. Estos métodos posibilitan, además, la identificación de áreas de entradas eólicas importantes y la determinación de las tasas de sedimentación eólicas.

### 3.3. Variabilidad espacial y temporal de las entradas atmosféricas.

Los mapas mundiales de aerosol oceánicos presentan dos perfiles espaciales notablemente diferentes: las plumas de aerosoles que se originan en los continentes y aquellas que se originan en las áreas oceánicas.

Las regiones que sufren entradas importantes de material eólico se encuentran sobre el Mar de Arabia (Pye, 1987) y también son evidentes en el Hemisferio Sur, particularmente en la estación de primavera y durante los meses de Septiembre, Octubre y Noviembre, cuando la pluma del Suroeste de África se separa claramente de la pluma de África Oeste, al Norte del ecuador. La longitud de esta pluma es de sólo de 2500 Km, aproximadamente, sobre 5000-8000 Km que alcanza la pluma de África Oeste.

Otras plumas de material atmosférico de distintos orígenes destacadas se encuentran durante los meses de Septiembre y Octubre atravesando el Océano Índico hasta África Este como consecuencia, presumiblemente, de incendios forestales. Sobre las aguas costeras de China se evidencian entradas importantes de aerosoles durante la primavera, extendiéndose a lo largo del Pacífico Norte (Pye, 1987). Otros aerosoles de origen continental se presentan en las costas de América Central, desde Méjico hasta Venezuela, siendo más significativas durante los meses de primavera y verano, desapareciendo casi por completo durante el otoño y el invierno. Esta área también se encuentra sometida a intensos incendios forestales de forma estacional (Andreae et al. , 1993). Sobre el Mar Caribe y el noreste de América del Sur, sin embargo, se encuentra presente la cola de la pluma de África Oeste. Ésta se evidencia por la presencia de un cinturón ancho sobre la costa noroeste de América del Sur, cercano a Perú (Savoie et al., 1989). Otra pluma de distinto origen que la anterior se evidencia desde la costa este de Norteamérica, extendiéndose a lo largo del Atlántico Norte durante las estaciones de primavera y verano (Husar et al., 1981).

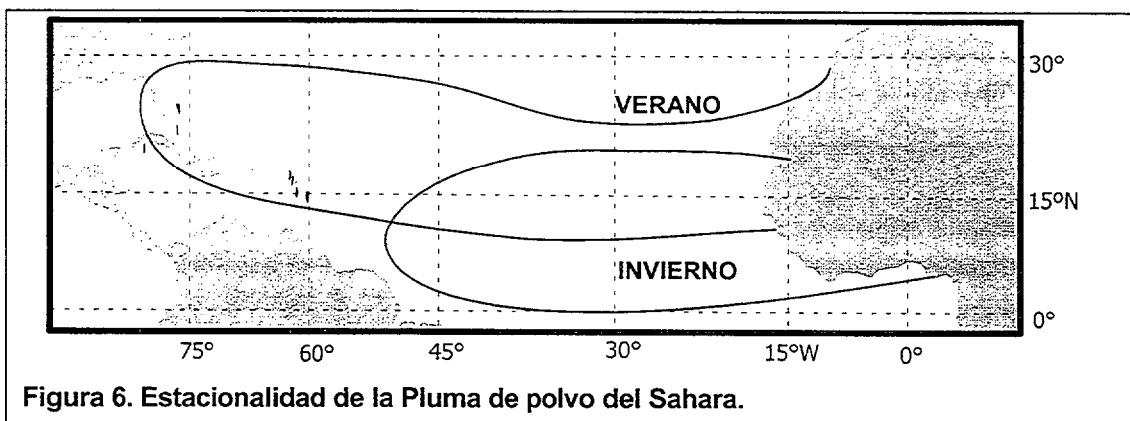
Durante la primavera y verano, también se registran valores elevados de la presencia de aerosoles sobre las aguas que rodean Europa. El Mar Mediterráneo muestra los valores más altos durante el verano, presentando un incremento gradual hacia el norte de África, sugiriendo que este continente es la fuente principal del aerosol presente en el Mediterráneo. Dentro del continente, el Mar Negro presenta los valores más altos de aerosoles en su atmósfera, con máximos en los meses de verano debido a las emisiones antropogénicas del área.

Pero la pluma más importante se localiza sobre el Atlántico ecuatorial, originándose en el oeste de África y cruzando el Atlántico tropical, dando lugar a la **pluma de polvo del Sahara** (Morales,1980). La disminución hacia el oeste es gradual comparada a otras plumas, alcanzando el Mar Caribe, siendo más intensa durante los meses cálidos (Marzo-Agosto) mientras que, durante los meses de invierno, la pluma se desplaza hacia el sur (Golfo de Guinea), tal como muestra la figura 6.

Las tormentas de polvo saharianas, precursoras de la pluma, pueden durar de uno a varios días (Carlson, 1979; Jankoviac & Tanré, 1992) y son persistentes en los lugares de muestreo entre unos días y una semana (Prospero et al., 1987). Los estudios anteriores a los realizados mediante registros de imágenes de satélite, presentan un cambio del área de entrada de dicha pluma hacia el sur durante el invierno mientras que, durante el verano, el cambio se produce dentro de la posición norte.

Mediante la utilización de imágenes de satélite, el estudio espacio-temporal de estas entradas se simplifica. Estas imágenes permiten describir las características espaciales y temporales de las tormentas de polvo africano al Océano Atlántico en escalas de tiempo mensuales, estacionales y anuales.

Un trabajo realizado por Swap et al. (1996) con las observaciones realizadas por el satélite NOAA-AVHRR, durante el periodo 1989-1992 muestra la variación que



sufre este fenómeno a lo largo del tiempo y del espacio. La región de estudio está comprendida entre los 0° y 40° N de latitud y los 20° E hasta los 80° O de longitud, que corresponde a un área oceánica de 26 millones de kilómetros cuadrados y que incluye el Archipiélago Canario.

Según los autores, la distribución anual del polvo atmosférico sahariano presenta una extensión latitudinal que parece presentar mayor frecuencia de eventos entre los 5° y 20° de latitud norte. La franja en la que se encuentra el Archipiélago Canario está afectada en menor magnitud, respecto a la frecuencia de estos eventos. La frecuencia de éstos disminuye hacia el oeste, así como su extensión. Parece repetirse la situación a lo largo de los años, aunque puede verse modificada por hechos aislados, como la erupción del volcán Pinatubo, en el verano de 1991 que produjo la modificación del comportamiento general de estos hechos.

Con respecto a las distribuciones estacionales y según el mismo estudio, se puede decir que, durante la primera mitad del año, la pluma de aerosol desde África Oeste se extiende por el Atlántico a la costa noreste de Sudamérica. En la segunda mitad del año, la pluma cambia su dirección hacia el norte. Además, el área oceánica ocupada por el aerosol es mayor en la primera mitad del año que en la segunda, conclusión a la que ya había llegado otros autores en años anteriores.

La distribución estacional de la pluma sahariana está sincronizada con el movimiento de la *Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT)*, zona de baja presión, que sigue el movimiento aparente del sol, con un retraso de seis semanas a dos meses. Esta zona está formada por una sucesión de centros de bajas presiones, cuya posición, extensión y profundidad varía geográfica y estacionalmente. Durante el invierno, la ZCIT se encuentra situada a lo largo de la latitud del Golfo de Guinea mientras que en el verano aparece en contacto con el Desierto del Sahara. Esta zona de convergencia se restringe en África a un frente hacia el que convergen los vientos y que se denomina *Frente Intertropical (FIT)*. Las propiedades más características de esta masa de aire son su sequedad, una fuerte turbulencia térmica y su alto contenido en partículas atmosféricas. Durante el invierno, el FIT viene del cinturón de altas presiones que se extiende desde las Azores hasta el Sur de Asia, vía Sahara norte y Arabia. El viento predominante, conocido como *Harmattan*, es débil hacia el norte pero cambia gradualmente hacia el este y aumenta cuando disminuye la latitud. Durante el verano, sólo se mantiene el centro de altas presiones de las Azores, que se extiende sobre parte del continente europeo, dando lugar a vientos de dirección norte, los cuales penetran hacia el Sahara, después de haber estado sobre el Mar Mediterráneo. Estos vientos de características marítimas, se calientan y secan sobre el continente, adquiriendo las mismas características que el Harmattan.

Se puede concluir de los distintos trabajos publicados que la magnitud del transporte y deposición eólica del sistema sahariano no es constante ni estacionaria en el espacio o tiempo en su suministro de material eólico a la atmósfera. Esta



deposición de material al océano Atlántico está relacionada con la deposición húmeda anual, es episódica y puede variar sus cantidades a lo largo del tiempo (Swap et al, 1996).

# **VARIABILIDAD ESPACIAL Y TEMPORAL DE LAS ENTRADAS ATMOSFÉRICAS AL ARCHIPIÉLAGO CANARIO**



## II. VARIABILIDAD INTERANUAL Y ESTACIONAL DE LAS ENTRADAS ATMOSFÉRICAS AL ARCHIPIÉLAGO CANARIO.

### 1. Muestreo eólico.

#### 1.1. Elección del lugar de muestreo.

Con el fin de establecer las variaciones de la carga atmosférica diaria en el área oceánica que rodea a la Región Canaria y su implicación en los ciclos biogeoquímicos de los elementos traza y micronutrientes, se establecieron las entradas de material particulado a lo largo de los años 1992-98. Este muestreo ha sido diario y continuo a partir de 1997 y en distintos periodos estacionales durante los restantes años. En los primeros años se han muestreado tanto días significativos de entradas atmosféricas sahariana como aquellos en los que, teóricamente, no existían indicios de estas entradas. El objetivo era establecer las concentraciones de material particulado eólico de fondo. Durante los años 1994 y 1995, se realizó un muestreo sistemático que sólo se suspendió por inactividad técnica del equipo.

Las muestras han sido obtenidas en tres enclaves distintos: Tafira, La Isleta y el Pico de la Gorra (Figura 7). Los muestreos no coincidieron en el tiempo, salvo el período comprendido entre Octubre y Diciembre de 1994, cuando se instalaron

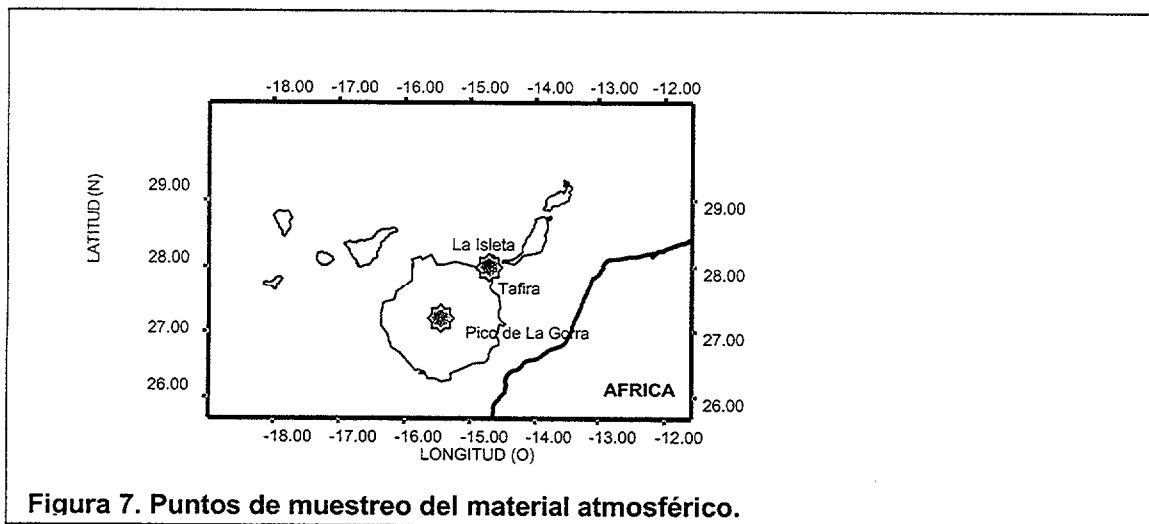


Figura 7. Puntos de muestreo del material atmosférico.

equipos de muestreo en Tafira y La Isleta simultáneamente, con el fin de comparar los resultados en ambos lugares. Asimismo, se realizaron estudios comparativos en Tafira y el Pico de La Gorra. Se seleccionó el Campus de Tafira, inicialmente, por ser una zona relativamente alejada del núcleo de la ciudad y por la

accesibilidad del equipo. La zona conocida como La Isleta se eligió por ser un área restringida, alejado de la ciudad, a 30 metros del nivel del mar y directamente expuesta a los vientos alisios procedentes del océano. Estas localizaciones se encuentran por debajo de la capa de inversión térmica. Finalmente, se eligió un tercer enclave en el Pico de La Gorra, a una altitud de 1980 metros, por encima de la capa de inversión térmica, abierto hacia la vertiente sur-sureste de la isla. En este lugar se ha realizado el muestreo desde Noviembre de 1996 y hasta Febrero de 1999.

Los datos meteorológicos que se utilizarán a lo largo de este trabajo han sido suministrados por el Instituto Nacional de Meteorología (I.N.M.).

### 1.2. Material y método de muestreo.

La recogida del material se realizó mediante Captadores de Alto Volumen, con un flujo medio entre 0.7 y 1.3 m<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. Estos equipos son muestreadores de partículas en suspensión, recogiendo las muestras sobre un filtro de características apropiadas, en el que posteriormente se llevan a cabo la valoración gravimétrica de las partículas retenidas. El elemento de aspiración está formado por una bomba de suficiente potencia para trabajar dentro de amplios márgenes de muestreo. Dispone de un reloj programador que permite programar todo tipo de secuencias de muestreo, bien sea diarias o semanales. Los cabezales de los muestreadores se fabricaron en polietileno para evitar cualquier fuente externa de contaminación. Las muestras fueron recogidas en filtros Whatman GF/A (fibra de vidrio) y Whatman 41 (celulosa), previamente secados. El intervalo de muestreo fue siempre el mismo para facilitar las comparaciones entre muestras.

Se utilizaron ambos tipos de filtro con el fin de comprobar su efectividad en el muestreo. Las ventajas de la fibra de vidrio con respecto a otro tipo de material son su menor resistencia al flujo, a las interferencias de la humedad (del laboratorio y de la atmósfera) y su resistencia a la tensión. Además, presentan una mayor capacidad de retención de partículas pequeñas (1-20 μm), su manipulación se realiza con facilidad y son más económicos (Organización Mundial de Meteorología, 1980). Su inconveniente fundamental es su contenido en metales, que eleva ligeramente las concentraciones de los blancos (capítulo III). Por el contrario los filtros de celulosa (Whatman 41) presentan blancos de metales más bajos lo que permite la determinación de elementos como el aluminio sin interferencias. Sin embargo, su inconveniente fundamental es que retienen mucha humedad, incrementando las posibles fuentes de errores en la determinación de las medidas

de carga. Los filtros de fibra de vidrio se han utilizado sistemáticamente para medir con mayor precisión las entradas en las que no existe influencia sahariana. Por el contrario, los filtros de celulosa se han utilizado en días de fuertes entradas saharianas para establecer, por un lado, las posibles diferencias de muestreo entre ambos filtros así como para conocer la concentración de Aluminio existente en el material eólico sahariano.

Los filtros fueron manipulados con pinzas plásticas y utilizando, en todo momento, guantes para evitar la contaminación exterior de la muestra. Todas las operaciones fueron llevadas a cabo en una cámara de flujo laminar clase 100.

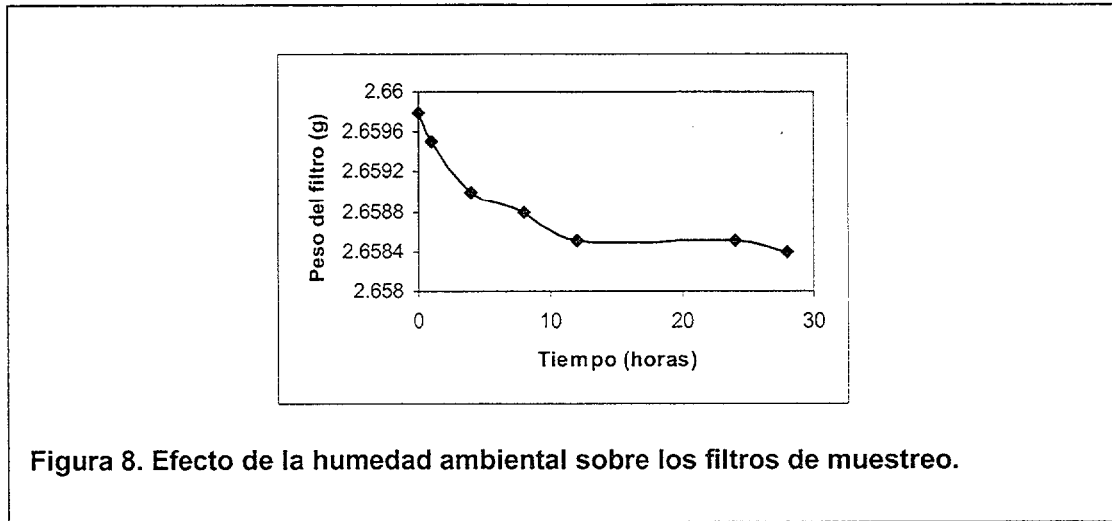
Las muestras se guardaron en bolsas plásticas para su traslado al laboratorio. Posteriormente, se secaron y pesaron para calcular la *carga atmosférica diaria*. El procedimiento de secado se describe en el siguiente epígrafe. La diferencia de peso del filtro antes y después de su exposición en una balanza analítica será la cantidad, en gramos, de material recogido. Dividiendo esta cantidad por la cantidad de aire filtrado, en metros cúbicos ( $m^3$ ), se obtienen las cantidades diarias de material particulado presentes en la atmósfera. Su origen se identificará a partir de un proceso visual primario (color del material del filtro), del estudio de las condiciones climáticas y de la cantidad de material recogido. Atendiendo a la cantidad de material filtrado, las muestras se han denominado "*limpias*" y "*saharianas*". El criterio utilizado para la clasificación fue multiplicar el valor medio de las entradas obtenidas durante 1997 y 1998 por dos, obteniendo un valor mayor que  $100.0 \mu g m^{-3}$ , para las entradas saharianas.

Antes de iniciar la discusión de la variabilidad estacional e interanual de las entradas eólicas en la zona de muestreo a partir de los resultados obtenidos, se realizará una breve discusión acerca de la calidad de los datos, estudiando las posibles fuentes de errores, tales como la higroscopicidad de los filtros, contaminación de los mismos, contaminación con material procedente de la zona de muestreo, etc.

### 1.2.1. Efecto de la humedad ambiental.

Para comprobar el *efecto de la humedad* del laboratorio sobre el peso de los filtros, se realizó un seguimiento sobre éstos. Se pesaron los filtros, antes de su uso y se anotaron sus pesos. Posteriormente, los filtros pasaron a la estufa, a una temperatura de  $70^{\circ}C$ , y se pesaron a distintos intervalos. Una experiencia similar a la anterior tuvo lugar con los filtros expuestos durante el muestreo. El secado a

temperaturas superiores indicó que toda la humedad podía ser eliminada a esta temperatura. Esta experiencia se realizó con los filtros de fibra de vidrio y con los



filtros de celulosa. A partir de ambas experiencias, se fijó un tiempo de secado comprendido entre 12 y 16 horas (Figura 8). La variación de peso del filtro de fibra de vidrio a lo largo del tiempo no superó el 0.2% y su peso no varió sustancialmente a temperatura ambiente confirmando su baja higroscopicidad. Sin embargo, los filtros de celulosa aumentaron rápidamente su peso después de salir de la estufa con el tiempo, debido a su elevada higroscopicidad, provocando errores de pesada en el análisis diario. Se ha de indicar que las cantidades de material eólico recogidas durante los días limpios, después de filtrar más de 1000 m<sup>3</sup> de aire se reducen a unos cuantos miligramos de muestra. Una vez fijadas las condiciones de trabajo (70°C y 12-16 horas de secado), el resto de los filtros de muestreo de fibra de vidrio se sometieron a las mismas condiciones con lo que se asegura que todas las muestras poseen el mismo grado de humedad (o sequedad) evitando la acumulación de errores en las pesadas finales.

### 1.2.2. Estudio de los blancos en los lugares de muestreo.

Al objeto de establecer la posible contaminación de los filtros por el sistema de muestreo o bien por la zona de su ubicación, se llevaron a cabo estudios de blancos, es decir, filtros expuestos en el lugar de muestreo. El efecto externo (manipulación, terreno, flora, fauna, humedad, sistema de filtración, etc.) sobre los filtros es uno de los factores más importantes a estudiar dentro de este apartado puesto que su exposición podría influir de un modo importante en el peso final del filtro en estudio y en la composición elemental del material recogido sobre ellos.

El lugar de muestreo y el tiempo de exposición son factores a tener en cuenta a la hora de diseñar la experiencia. Por ello, se tomaron blancos en los distintos lugares con el fin de comparar los resultados en función del lugar de exposición.

Con este objetivo se colocaron filtros, después de ser sometidos al proceso de secado, en los captadores sin programación de trabajo, con el fin de comprobar el efecto de estos factores externos sobre su peso final.

Se realizaron lecturas de blancos simultáneos en los diferentes captadores y únicos en el Pico de La Gorra. En este lugar se han realizado blancos periódicos debido a la disponibilidad de varios equipos. Cuando se llevan a cabo blancos simultáneos, esto es, varios captadores al mismo tiempo, los aportes de material que se obtienen oscilan entre 3.1 y 4.5 mg entre equipos. El valor medio obtenido fue de  $3.7 \pm 0.4$  mg (11%). Este sería el aporte de los factores externos sobre la cantidad total de material que contiene el filtro. Esto significa que los factores externos que rodean al muestreo podrían aportar hasta un 20% del total del material atmosférico recogido durante los días limpios, cuya cantidad media ronda los 17 mg mientras que, en muestras saharianas, el aporte medio sería de un 3% del total, ya que la cantidad media de material recogido es de 123 mg.

Según los resultados obtenidos se observa que, aunque los valores obtenidos durante la exposición de blancos es el resultado de un conjunto de factores variables en el tiempo, los valores de aquellos son similares independientemente del tiempo de exposición (horas y/o días).

### 1.2.3. Estudio de la variabilidad entre equipos de muestreo.

Asimismo, se realizaron estudios de variabilidad para comprobar el funcionamiento de los equipos y la reproducibilidad de las medidas. Se dedicaron distintas sesiones de trabajo a programar, al menos, dos de los cinco captadores disponibles en el mismo lugar de muestreo, de forma aleatoria, con las mismas características de flujo ( $1 \text{ m}^3\text{min}^{-1}$ ), durante el mismo tiempo de trabajo (12 horas, aproximadamente). Se colocaron filtros previamente pesados y tratados según el procedimiento descrito anteriormente.

Los resultados (Tabla 1) muestran que los coeficientes de variación (CV) entre las lecturas recogidas el mismo día oscilan entre el 0.6 y el 8 %. Además, se observó que los días con cargas atmosféricas importantes presentan un porcentaje menor en la variación de ésta (1%) que en aquellos días en los que la presencia del material es mínima (5-8%).



Fecha	Nº del equipo	Valor medio ( $\mu\text{gm}^{-3}$ )	$\Gamma_{n-1}$	%CV
Diciembre-97 (1)	2, 5	3.295	0.26	7.9
Diciembre-97 (2)	1, 3	14.305	0.60	4.2
Enero-97	4, 5	10.215	0.57	5.6
Febrero-97 (1)	4, 5	24.985	0.95	3.8
Febrero-97 (2)	2, 3	56.535	0.60	1.1
Marzo-97	1, 2	21.880	0.14	0.6
Abril-97	3, 4	19.045	0.16	0.9
Agosto-97	1, 2	53.030	0.74	1.4

**Tabla 1. Datos estadísticos de la variabilidad existente entre los captadores situados en el Pico de La Gorra (Gran Canaria).**

A partir de los resultados obtenidos en las distintas experiencias, se puede concluir que:

- Las condiciones de secado se establecieron en una temperatura de secado de 70°C y un tiempo entre 12 y 16 horas.
- La variación media en el peso de los filtros no superó el 0.2%, una vez se sometieron al proceso de secado.
- La variabilidad entre equipos es variable: los días con importante carga atmosférica este porcentaje se estabiliza en el 1%, aumentando hasta el 5-8%, en días en los que la presencia del material es mínima.
- Se hace evidente que los muestreadores trabajan de la misma forma en los periodos programados para ello y que no les parece afectar ningún factor externo independiente. Por tanto, los registros obtenidos son independientes del captador que se haya utilizado para su recogida.
- El aporte de los blancos expuestos presenta un valor medio de 3.7 mg. Estos valores se traducen en un aporte máximo del filtro del 20% sobre el peso final de éstos para las muestras limpias y menos de un 5% para las muestras saharianas.

#### 1.2.4. Fraccionamiento por tamaños.

La información que suministra la distribución de tallas del material mineral es importante para el desarrollo del entendimiento de su generación, transporte y deposición. Para el análisis de la distribución de tallas de partículas se utilizaron impactadores en cascada. Este dispositivo está constituido de una bandeja separada en plataformas divididas en ranuras de distinto ancho según el nivel de la bandeja.

Fase nº	$\phi$ partícula ( $\mu\text{m}$ )
1	$\geq 10.00$
2	$10.00 < P < 4.90$
3	$4.90 < P < 2.70$
4	$2.70 < P < 1.30$
5	$1.30 < P < 0.61$
6	$0.61 < P < 0.01$

**Tabla 2. Diámetro de partículas en las fases del impactador en cascada.**

En cada una de ellas, se coloca un filtro. Los diámetros de partículas retenidos en cada fase se resumen en la Tabla 2.

Su funcionamiento se basa en consideraciones hidrodinámicas de las partículas suspendidas que entran en el impactador a través de las ranuras paralelas de la primera plataforma. Las partículas mayores que la ranura impactan con el filtro. El flujo de aire pasa a través de las ranuras y se acelera a través de ranuras más pequeñas en la segunda plataforma del impactador. De esta forma, en cada uno de los pasos quedarán atrapadas aquellas partículas que, por su tamaño, no puedan pasar a la siguiente plataforma. La recogida del material se realizó de la misma forma, mediante Captadores de Alto Volumen, con un flujo medio entre  $0.7$  y  $1.3 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ , con la diferencia del cambio de cabezal.

Se realizaron diversas experiencias con este tipo de impactador en Tafira y en el Pico de La Gorra durante 1997, con el fin de analizar qué fracciones eran más abundantes en las áreas de muestreo. En el primer caso, los muestreos se



**Figura 9. Impactador en cascada usado en los muestreos.**

realizaron aleatoriamente, excepto uno de ellos que coincidió con una entrada sahariana (11/8/97). Sin embargo, los muestreos realizados en el Pico de La Gorra estuvieron dirigidos exclusivamente a las entradas saharianas. Dos muestreos coincidieron en el tiempo.

Los resultados de estas experiencias se detallan en el apartado 2.3. de este capítulo.

### 1.3. Determinación de la deposición seca y húmeda.

#### *Definiciones y modelos*

Los procesos de deposición en la superficie oceánica pueden ser de dos tipos, sin ser excluyentes entre sí. Como ya se describió anteriormente, la deposición seca se refiere a todos aquellos procesos de depósito de partículas que tienen lugar en ausencia de precipitaciones, la cual puede ser más o menos continua en el tiempo. La deposición húmeda es el depósito de material que tiene lugar en presencia de precipitaciones y es discontinua.

La deposición seca de partículas ( $F_p$ ) viene dada por el producto de la concentración de partículas medidas en el aire ( $C_{p_a}$ ) y una velocidad de deposición ( $V_d$ )

$$F_p = V_d \times C_{p_a} \quad (1)$$

El término de la velocidad de deposición comprende todos los procesos de deposición seca, como la deposición gravitacional, la impactación y difusión de las partículas en el agua. Según el modelo de Slinn & Slinn (1980), el rango de predicciones para la velocidad de deposición seca varía entre menos de  $0.01 \text{ cms}^{-1}$  a más de  $0.1 \text{ cms}^{-1}$ , dependiendo del tamaño de partícula, asumiendo una humedad relativa del 98% (alrededor del máximo que puede ocurrir en el aire en contacto con el agua de mar, excepto bajo condiciones de no equilibrio). Para el modelo desarrollado por Hicks & Williams (1980), las velocidades de deposición varían entre  $0.01 \text{ cms}^{-1}$  a más de  $0.3 \text{ cms}^{-1}$ , dependiendo de la velocidad del viento.

Las aproximaciones indican que los valores más utilizados por los distintos autores de las velocidades de deposición seca son las siguientes, según el trabajo desarrollado por Duce et al., (1991), a partir de los modelos citados anteriormente:

*Partículas submicrométricas*

$0.1 \text{ cms}^{-1} \pm \text{un factor de } 3$

*Partículas crustales supermicrométricas*  $1.0 \text{ cms}^{-1} \pm \text{un factor de } 3$

*Partículas de sal marina y asociados*  $3.0 \text{ cms}^{-1} \pm \text{un factor de } 3$

Los modelos más recientes asumen velocidades de deposición de  $0.018 \text{ cms}^{-1}$  para partículas con un radio de  $0.73 \mu\text{m}$ ,  $1.2 \text{ cms}^{-1}$  para partículas de hasta  $6.1 \mu\text{m}$ ,  $11 \text{ cms}^{-1}$ , para aquéllas con un tamaño de hasta  $18 \mu\text{m}$  y  $50 \text{ cms}^{-1}$  para aquellas partículas con radios superiores a  $38 \mu\text{m}$  (Tegen & Fung, 1994).

Para el cálculo de la deposición húmeda total se utilizó un método basado en el factor de reparto, S, el cual implica la relación entre la concentración del elemento de estudio en la lluvia y la concentración de dicho elemento en la atmósfera cercana a la superficie. Esta relación, para un elemento M, se define como:

$$S_M = [(C)_{M,\text{lluvia}} \times r] / (C)_{M,\text{aire}} \quad (2)$$

En donde  $(C)_{M,\text{lluvia}}$  es la concentración del elemento M en la lluvia en  $\text{gkg}^{-1}$ ,  $(C)_{M,\text{aire}}$  es la concentración del elemento M en el aire en  $\text{gm}^{-3}$  y r es la densidad del aire, la cual toma un valor de  $1.20 \text{ kgm}^{-3}$  en condiciones estándares. El valor de S oscila entre 100 y 2000 en función de las posibles diferencias en la eficiencia de eliminación de las partículas como una función del tamaño de la partícula, la composición química y el tamaño de las gotas de lluvia (Slinn, 1983). En general, este factor aumenta con el tamaño de la partícula.

Una vez se ha establecido esta relación, se pueden utilizar las concentraciones atmosféricas para predecir las concentraciones en el aire y el flujo de deposición húmeda total como:

$$(F_w)_M = S_{M,T} \times (C)_{M,\text{aire},t} \times P_t \times r^{-1} \quad (3)$$

donde  $S_{M,T}$  es el valor medio de la relación de adsorción ("scavenging") para el elemento M durante un intervalo de tiempo T,  $(C)_{M,\text{aire},t}$  es la concentración media de M en las partículas atmosféricas durante un tiempo t dentro del intervalo T,  $P_t$  es la precipitación media para el subintervalo t y r es la densidad del aire. El producto  $S_{M,T} \times P_t$  se denomina velocidad de deposición húmeda ( $V_w$ ) y se podrá comparar con la velocidad de deposición seca ( $V_d$ ). Recientemente, Tegen y Fung (1994) han definido el valor de S como una función de la concentración de partículas en la lluvia y en el aire ( $\text{gkg}^{-1}$ ), respectivamente, por lo que no sería necesario, en un primer cálculo, los valores de concentración de elementos traza.

### *Metodología*

Los métodos experimentales para estimar las velocidades de deposición seca y los flujos de deposición seca se basan en la medida del material depositado en una superficie plástica (Settle & Patterson, 1982; Arimoto et al., 1985). Estos métodos han sido criticados porque las superficies de muestreo no imitan de forma precisa la superficie oceánica (microestructura, rugosidad, etc.). Pero, si la caída por gravedad de las partículas mayores es la responsable de la principal eliminación seca, entonces las velocidades de deposición sobre las superficies no diferirán de forma importante dentro de un amplio rango de velocidades de viento y humedades relativas. Es importante, por tanto, realizar un muestreo varias veces al año para obtener datos representativos de la deposición seca anual en un lugar dado. Se debe tener cuidado, sin embargo, en la extrapolación de estos datos desde regiones oceánicas abiertas a medios costeros o mares regionales y viceversa, puesto que las funciones talla/masa de las partículas de aerosol continental varían de forma importante con el aumento de la distancia desde la fuente.

Para la realización de este muestreo, se utilizaron contenedores cúbicos de polietileno, con una superficie de 660 cm<sup>2</sup> y contenedores rectangulares de 1800 cm<sup>2</sup> en Tafira, durante el periodo 1993-1995.

Por otra parte, el primer paso hacia la estimación de la deposición húmeda del material particulado atmosférico a la superficie del océano es la recogida de las muestras de lluvia. Este muestreo se debe realizar en las más estrictas condiciones de limpieza puesto que la contaminación de las muestras se podría producir en cualquier momento (Peltzer et al., 1984; Arimoto et al., 1985; Buat-Ménard y Duce, 1986). El análisis secuencial de lluvias ha mostrado que la concentración de los elementos trazas es sustancialmente mayor durante el primer período de la precipitación causado, posiblemente, por la evaporación parcial de las gotas en ruta a la superficie terrestre, a través de una atmósfera no saturada o bien porque las nubes hacen uso, primero, de los núcleos de condensación más grandes.

Como es prácticamente imposible recoger todas las precipitaciones en un lugar dado, se puede obtener una aproximación del flujo húmedo total, usando valores medios del volumen de los datos obtenidos y la cantidad de lluvia durante un periodo de muestreo caracterizado por un régimen meteorológico. Esto se hace especialmente difícil en regiones áridas, donde la presencia de lluvias es muy esporádica.

Para el muestreo y estimación de la deposición húmeda en este trabajo, se utilizó un muestreador automático, el cual está compuesto, básicamente, de un sensor de precipitación, dos contenedores (uno para la deposición seca y otro para deposición húmeda) y una cubierta activada por un motor.

En ausencia de precipitaciones, la cubierta tapa el contenedor de precipitación húmeda mientras que, en presencia de lluvias o deposiciones húmedas, la cubierta cubre el contenedor de deposición seca. Tan pronto como el sensor detecta la presencia de lluvia, comienza a operar un motor eléctrico y por un sistema de rodaje mecánico abre el contenedor húmedo y cierra el seco. Cuando deja de llover, después de quince minutos, el motor coloca la cubierta sobre el contenedor húmedo para evitar la evaporación.

La ubicación de ambos muestreadores (deposición seca y húmeda) estuvo en Tafira y el periodo de muestreo fue variable (de uno a quince días) dependiendo de la carga atmosférica.

## 2. Resultados y discusión.

El principal objetivo de este capítulo será evaluar la entrada diaria de material particulado, especialmente aquél cuyo origen es sahariano para, posteriormente, evaluar su implicación en los ciclos geoquímicos de distintos elementos trazas en la columna oceánica. Para ello, será preciso estudiar tanto el transporte activo del material así como el comportamiento de éste en el medio receptor. A continuación, se desglosan los principales puntos que se van a abordar para alcanzar este objetivo general.

- 1) Establecimiento, con una resolución diaria, de la variabilidad temporal de las entradas eólicas en la zona, así como la frecuencia de pulsos eólicos durante los ciclos estacionales y evolución temporal a corta escala (días).
- 2) Establecimiento de la deposición anual en la superficie oceánica del material atmosférico.
- 3) Establecimiento de la composición metálica del material eólico y su dependencia con las condiciones meteorológicas, su origen, granulometría y cantidad de material filtrado.
- 4) Establecimiento de las relaciones intermetálicas y su dependencia del origen del material, granulometría y características del metal (antropogénico o litogénico).

- 5) Establecimiento del intercambio metálico que tiene lugar cuando el material eólico se deposita en el medio acuático, con especial énfasis en los procesos cinéticos.



Figura 10. Captadores de Alto Volumen en el Pico de La Gorra (Gran Canaria).

- 6) Estimación, a partir de modelos simples, de las entradas eólicas en el medio oceánico, y el posible impacto en la disolución a partir de los datos de concentración.

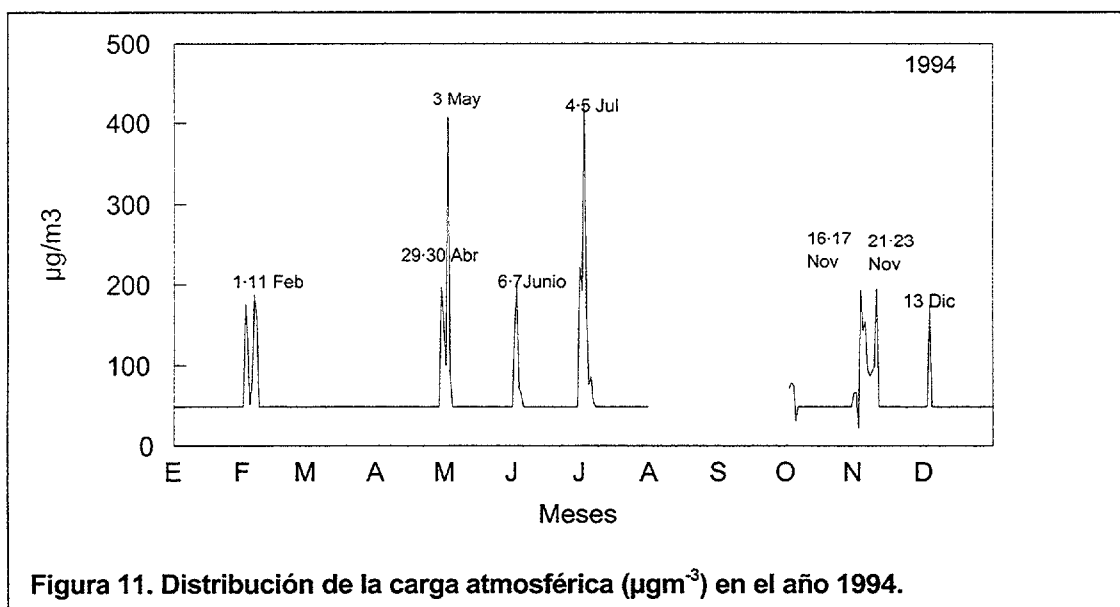
### 2.1. Medidas atmosféricas.

Las entradas eólicas directas son difíciles de evaluar debido a que sería necesario disponer de captadores pasivos en aguas oceánicas. Estos captadores existen en la actualidad aunque están siendo probados en entornos costeros (Sholkovitz, comunicación personal). Por ello, se siguen utilizando procedimientos indirectos para evaluar estas entradas. Fundamentalmente, consisten en determinar la concentración de material particulado eólico en el aire mediante procedimientos activos (filtración mediante captadores de alto volumen) y utilizar algoritmos para el cálculo de las entradas. Estos algoritmos precisan del conocimiento de las velocidades de deposición que, en primera aproximación, se suponen constantes. Posteriormente, se discutirán estos aspectos con más detalle.

El comienzo del muestreo del material particulado se inició con la ubicación de los muestreadores en distintos lugares de la isla. La instalación del primer equipo en el verano de 1992 en Tafira permitió realizar las pruebas preliminares necesarias

para conocer las condiciones más adecuadas de funcionamiento: caudal, tiempo de filtración, influencia ambiental de los blancos, etc. Se comenzaron, a partir de 1993, los muestreos para comprobar las cargas atmosféricas entre los distintos periodos de trabajo en el mismo lugar. El muestreo entre los años 1992-1995 se dedicó a tomas puntuales por la limitación de los equipos de muestreo (una o dos unidades). Sin embargo, esta serie de datos permitió establecer la influencia de fuentes no naturales en la concentración particulada atmosférica. La observación de los filtros obtenidos en Tafira (con color gris/negro, dependiendo de la dirección del viento, como consecuencia del tráfico de la ciudad) nos llevó a trasladar el equipo de trabajo a La Isleta. No se encontró coloración en los filtros debida a las posibles emisiones de la ciudad puesto que éste es un punto situado al norte de la isla, que recibe el viento del noreste desde el mar sin previo paso por núcleos urbanos. Las diferencias de carga atmosférica no fueron, sin embargo, significativas entre los distintos periodos con el cambio de ubicación del equipo.

Durante un corto periodo de tiempo comprendido entre Octubre y Diciembre de 1994 se pudo comprobar de forma simultánea las diferencias de carga existentes entre los lugares de muestreo, tal como se discutirá posteriormente. Finalmente, la ubicación definitiva de los equipos en el Pico de La Gorra se realizó después de comprobar que no existía ninguna influencia de núcleos urbanos en esta área de muestreo. En este lugar se establecieron cinco captadores de alto volumen para realizar un muestreo diario de la carga atmosférica (Figura 10).

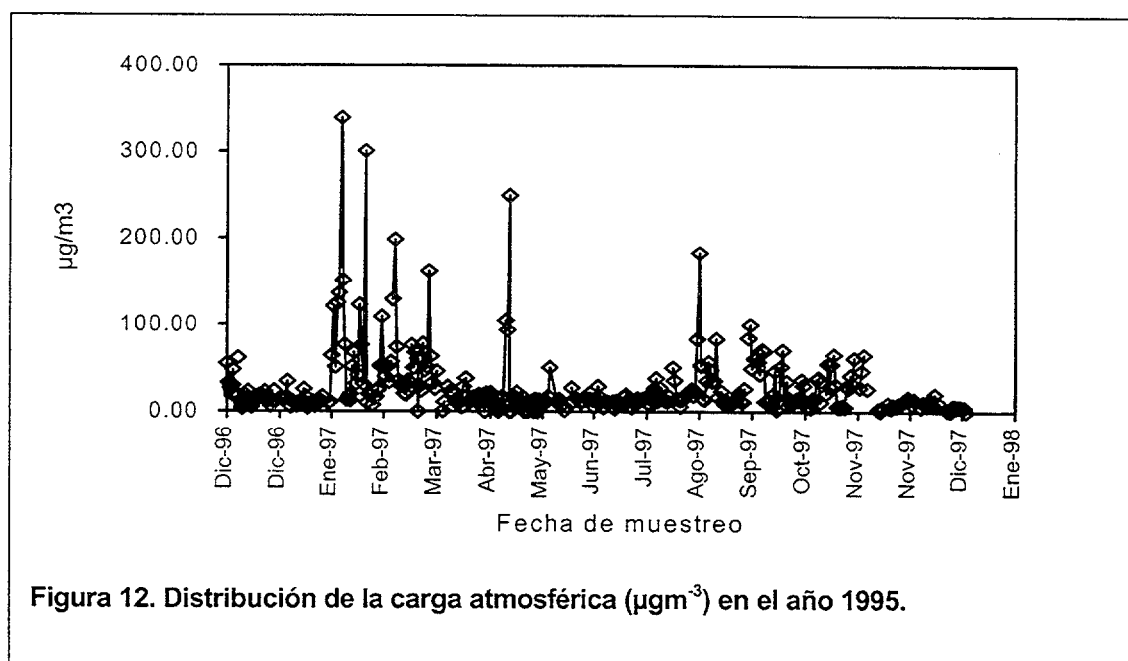




### 2.1.1. Periodo 1992-1995. Lugar de muestreo: Tafira y La Isleta.

El muestreo realizado durante los años 1992 y 1993 no fue muy amplio, limitándose a los días de entradas saharianas y, puntualmente, a días limpios. Durante 1992, las cargas diarias de los días con influencia sahariana mostraron valores medios de  $98.23 \pm 19.51 \mu\text{gm}^{-3}$  mientras que, en 1993, se obtuvieron valores de  $47 \mu\text{gm}^{-3}$  para los días limpios y  $128.6 \pm 64.7 \mu\text{gm}^{-3}$  para los días de pulsos saharianos.

Después de este periodo, se intentó realizar un muestreo sistemático en el tiempo con el fin de observar la variabilidad interanual y comprobar los datos previos que se habían obtenido. Así, el examen anual del año 1994 de las entradas saharianas (Figura 11) presenta mínimos de carga atmosférica de  $23.0 \mu\text{gm}^{-3}$ , después de un evento de precipitación y máximos importantes, con unas



concentraciones desde 150 a  $425 \mu\text{gm}^{-3}$ , presentes durante el invierno (Noviembre, Diciembre y Febrero) inicio de la primavera (Abril, Mayo) y verano (Junio, Julio). Las mayores concentraciones se localizan en los meses de Mayo y Julio. Los valores medios obtenidos durante el desarrollo de estos registros para los días limpios fue de  $37.8 \pm 15.0 \mu\text{gm}^{-3}$  y de  $171.6 \pm 43.9 \mu\text{gm}^{-3}$ , para los eventos de entradas saharianas.

El registro realizado a lo largo de 1995 muestra un mínimo de  $17.0 \mu\text{gm}^{-3}$ , en las mismas condiciones del año anterior. Igualmente, se encontraron máximos de carga atmosférica durante el periodo de invierno e inicio de la primavera (Enero,

Marzo y Abril) (Figura 12), que oscilaron entre 103.5 y 1600  $\mu\text{gm}^{-3}$ , debido a las entradas saharianas. En general, realizando medias estadísticas para los días limpios de este año, se estimaron concentraciones de  $34.1 \pm 13.3 \mu\text{gm}^{-3}$  mientras que, los cortos períodos de entradas saharianas, presentaron valores de  $186.1 \pm 110.5 \mu\text{gm}^{-3}$ . Las concentraciones atmosféricas durante este período fueron más altas que las localizadas durante 1994.

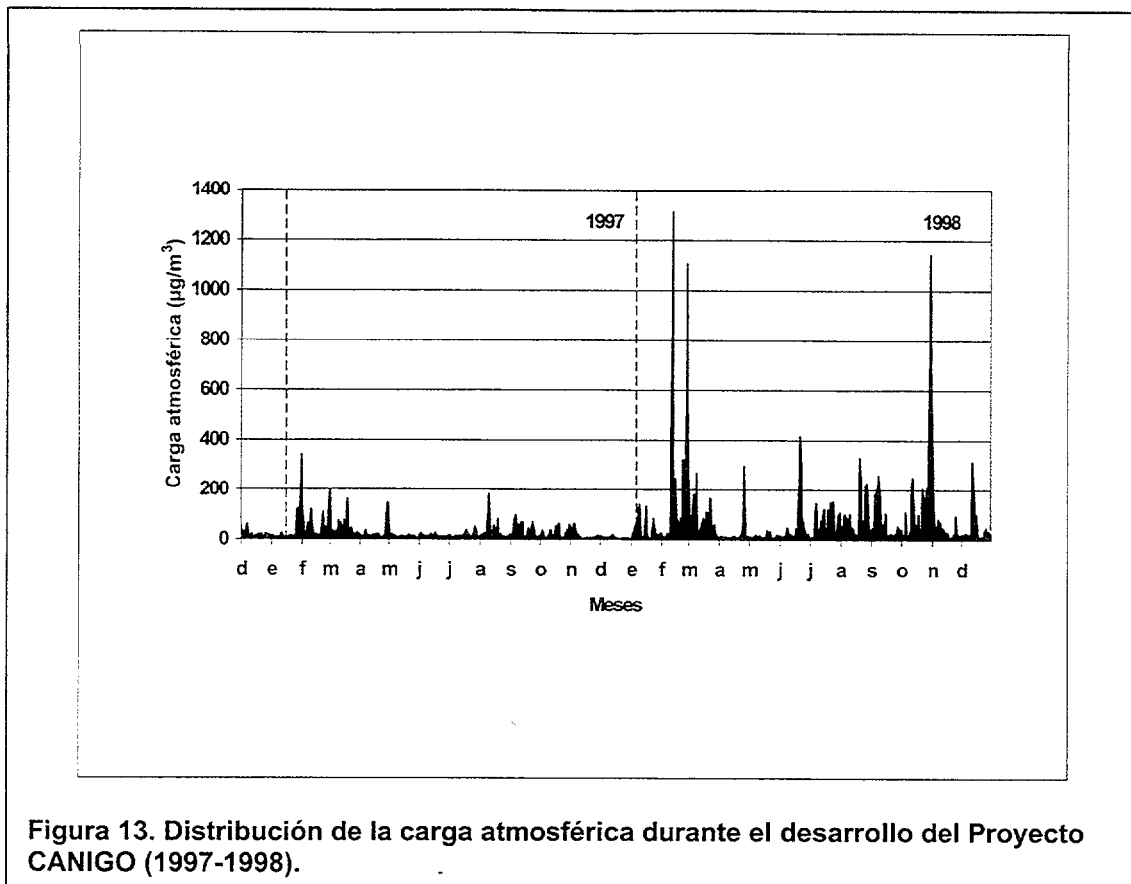
### 2.1.2. Período 1997-98. Lugar de muestreo: Pico de La Gorra.

A partir de diciembre de 1996, se instalaron una serie de Captadores de Alto Volumen en el Pico de La Gorra, con el fin de llevar a cabo un registro diario de las entradas atmosféricas.

Se agruparon los datos disponibles en estaciones para calcular la media aritmética de cada periodo, distinguiendo entre los dos grupos citados al principio de este capítulo: días o muestras *limpias*, en las que no existen evidencias de material sahariano en las muestras atmosféricas y muestras *saharianas* (Tabla 3), tal como se explicó en el apartado 1.2. de este capítulo.

Durante el primer año de muestreo, se presentaron máximos de carga atmosférica durante el invierno y el inicio de la primavera y máximos esporádicos durante el verano (Figura 13). No se presentaron eventos saharianos importantes durante el otoño. Las entradas que tuvieron lugar durante el periodo final del invierno y principios de primavera tuvieron una duración mayor (de 3 a 6 días) que los que se produjeron durante el verano y el otoño, que fueron muy puntuales y con concentraciones menores de material atmosférico, tal como se muestra en la Tabla 3. De las muestras recogidas durante 1997, sólo el 14% de éstas presentan evidencias saharianas apreciables. Las oscilaciones mínimas que tuvieron lugar en este periodo podrían estar causadas, probablemente, por las condiciones estables impuestas por los vientos alisios.

Sin embargo, durante 1998, la presencia de material sahariano en las islas fue muy importante. Se repiten los máximos de principios de año (finales de invierno y principio de primavera), aunque a partir del verano, las entradas atmosféricas provenientes del Sahara están presentes en el resto de las estaciones con importantes concentraciones de polvo sahariano en la atmósfera. La duración de las entradas durante este año estuvo comprendida entre los 3 y 6 días, excepto a finales de octubre en el que la presencia de material sahariano en las islas se prolongó



hasta los diez días con altas concentraciones de éste (Figura 14). Durante 1998, el 31% de los datos recogidos presentan una contribución sahariana importante.

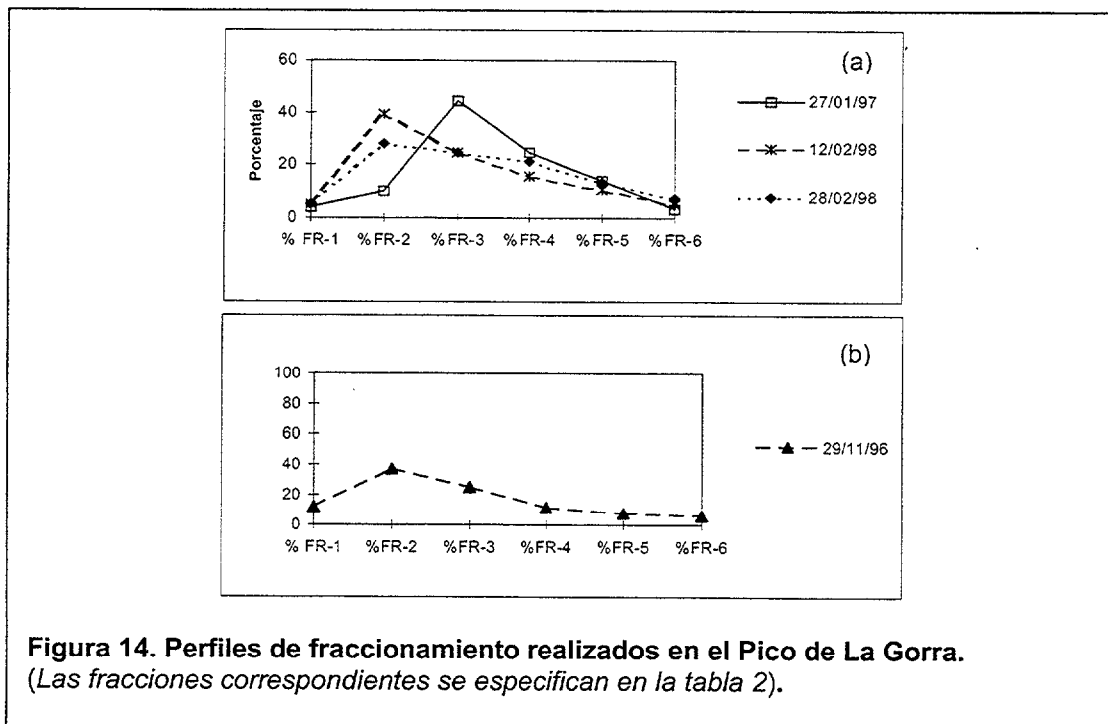
La distribución de datos de carga atmosférica durante el periodo de estudio se observa en la Figura 13. Según esta gráfica, las entradas durante 1997 fueron de menor magnitud que las que tuvieron lugar durante el año siguiente. El valor máximo obtenido durante el primer año de muestreo fue de  $340 \mu\text{g m}^{-3}$  (31/01/97), mientras que en 1998, el valor máximo se situó, para el mismo periodo estacional en  $1313 \mu\text{g m}^{-3}$  (12/02/98). Esta circunstancia se observa, también, en los valores medios anuales que se obtienen para los distintos años (  $27 \mu\text{g m}^{-3}$  durante 1997 y  $73 \mu\text{g m}^{-3}$  para 1998).

Teniendo en cuenta todos los datos recogidos durante la realización del presente trabajo, las concentraciones de material presentes en la atmósfera durante las entradas saharianas parecen ser similares independientemente del lugar de muestreo. Sin embargo, las concentraciones medidas durante los días limpios parecen ser mayores en los muestreos realizados por debajo de la inversión térmica (Tafira y La Isleta) tal como se muestra en la Tabla 3.

Las variaciones registradas en los días limpios en los distintos lugares de muestreo podrían deberse, en parte, a los efectos locales de las distintas zonas: en el caso de Tafira, la alta concentración de tráfico podría originar un aumento en la concentración del material presente en la atmósfera. Por otro lado, en La Isleta, aún no existiendo efecto del tráfico, el origen volcánico de la zona podría estar aportando a los filtros partículas del suelo que hayan sido levantadas por el viento.

## 2.2. Fraccionamiento del material atmosférico.

El estudio del fraccionamiento durante el periodo 1997-1998, se llevó a



cabo durante los periodos de entrada sahariana. Se realizaron, además, fraccionamientos durante los días limpios para comprobar las posibles diferencias en la distribución de las tallas de partículas. Según se observa en la figura 14(a), las fracciones mayoritarias de las partículas durante las entradas de material sahariano se encuentran en el rango intermedio (0.6- 5  $\mu\text{m}$ ) mientras que, se aprecian partículas con radios superiores a 10  $\mu\text{m}$  en una pequeña proporción (5-8%). Las partículas con radios inferiores a 0.61  $\mu\text{m}$  también están presentes en un porcentaje del 20%. Durante los días limpios se presenta la misma distribución de partículas que para los días saharianos (figura 14(b)). Las partículas con radios mayores a 10  $\mu\text{m}$  están presentes en las mismas proporciones que en los días con entradas saharianas.

AÑO	DIAS LIMPIOS ( $\mu\text{gm}^{-3}$ )	DIAS SAHARIANOS ( $\mu\text{gm}^{-3}$ )
1994	37.8 $\pm$ 15.00	171.6 $\pm$ 43.90
1995	34.1 $\pm$ 13.30	186.1 $\pm$ 110.5
1996		
1997	18.6 $\pm$ 12.70	126.3 $\pm$ 54.2
1998	21.2 $\pm$ 13.70	199.3 $\pm$ 209.1

**Tabla 3. Promedios de cargas atmosféricas ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) durante los distintos años de estudio.**

Con los datos obtenidos durante el desarrollo del presente apartado se puede concluir que la presencia de concentraciones importantes de material sahariano en la Región Canaria es más frecuente durante el invierno y verano que en otros periodos. La frecuencia de estos pulsos eólicos es variable entre estaciones y su duración aproximada está entre los tres y siete días pudiendo alcanzar hasta los diez días de presencia en las islas en casos excepcionales (Octubre 1998). La fracción de partículas que están presentes durante los días de entrada sahariana está dentro del rango comprendido entre 1-10  $\mu\text{m}$  (80%) aunque también se encuentran presentes, en menor proporción partículas con un radio menor a 1  $\mu\text{m}$  (20%). La misma distribución está presente en los periodos limpios. En ambos periodos, las partículas con un tamaño superior a 10  $\mu\text{m}$  no se presentan en proporciones importantes.

### 2.3. Estimación de la deposición seca.

Se realizaron distintas aproximaciones para la estimación del flujo de deposición seca del material particulado atmosférico en el área de estudio:

#### 1ª aproximación.

De acuerdo con las estimaciones realizadas por el modelo más reciente de Tegen y Fung (1994) para velocidades de deposición (0.018  $\text{cms}^{-1}$  para partículas hasta 0.73  $\mu\text{m}$ , 1.2  $\text{cms}^{-1}$  para partículas de hasta 6.1  $\mu\text{m}$ , 11  $\text{cms}^{-1}$  con un tamaño de hasta 18  $\mu\text{m}$  y 50  $\text{cms}^{-1}$  para partículas mayores que 38  $\mu\text{m}$ ), se calculó

- (a) el flujo de deposición seca a partir de los valores medios de concentración de partículas atmosféricas obtenidas en el apartado anterior, suponiendo que el 100% de las partículas atmosféricas tiene un tamaño de hasta 6.1  $\mu\text{m}$ , independientemente del día de muestreo y

- (b) el flujo de deposición seca a partir de los valores medios de concentración de partículas atmosféricas obtenidas en el apartado anterior suponiendo que la distribución de tallas de las partículas varía, variando también sus velocidades de deposición (el 80% de las partículas atmosféricas tiene un tamaño de hasta  $6.1 \mu\text{m}$  y el 20% restante tiene un tamaño menor).
- a) El cálculo del flujo seco diario se realizó a partir de la expresión  $F_p = V_d \times C_{p_a}$  y teniendo en cuenta las velocidades de deposición del modelo propuesto por Tegen y Fung (1994). Se diferenciará entre los días limpios y saharianos. Asumiendo que el 100% de las partículas atmosféricas se encuentran en el rango comprendido entre  $0.73\text{-}6.1 \mu\text{m}$ , la velocidad de deposición a utilizar es de  $1.2 \text{ cms}^{-1}$ . Se hará uso de los datos de la Tabla 5 para calcular el flujo de deposición diaria a partir del año 1997. Durante este año se produjeron 51 días con presencia sahariana en la isla. Si se asume una concentración media de  $126.3 \mu\text{gm}^{-3}$  para los días de entradas saharianas (con un flujo diario de  $130 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ) y  $18.6 \mu\text{gm}^{-3}$  durante los días limpios (con un flujo diario de  $20 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ), el flujo de entrada durante 1997, calculado a partir de promedios de ambos periodos, fue de  **$30 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$** . De la misma forma, durante 1998 se produjeron 113 días de entradas saharianas con una concentración media diaria de partículas de  $199.3 \mu\text{gm}^{-3}$  (con un flujo diario de  $210 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ) mientras que el resto de los días, la concentración media obtenida fue de  $21 \mu\text{gm}^{-3}$  (con un flujo diario de  $26 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ). Según estos datos, el flujo promedio diario durante 1998 fue de  **$80 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$** .
- b) Asumiendo los resultados obtenidos para el fraccionamiento de material obtenido en los apartados anteriores, cada fracción tiene su velocidad de deposición correspondiente ( $1.2$  y  $0.018 \text{ cms}^{-1}$ , para el rango comprendido entre  $0.73$  y  $6.1 \mu\text{m}$  y por debajo de  $0.73 \mu\text{m}$ , respectivamente). En este caso, el 80% del material proveniente del Sahara se encuentra comprendido en el rango de  $1\text{-}10 \mu\text{m}$  y el resto tiene un tamaño menor a  $1 \mu\text{m}$ . Para esta aproximación, el flujo medio diario se transformaría en  **$30 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$**  y  **$70 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$** , para 1997 y 1998, respectivamente.

Cabe destacar de estas aproximaciones, que los flujos de material durante los eventos de entrada saharianos llegan a ser hasta 10 veces superiores a las entradas diarias sin otros efectos. Si se comparan las estimaciones obtenidas para las distintas aproximaciones se observa que el fraccionamiento podría ser importante a la hora de estimar el flujo de deposición seca, sobre todo en aquellos años donde las entradas saharianas son importantes.

### 2ª aproximación.

Se llevó a cabo la estimación de la deposición seca a partir de datos experimentales, los cuales permitieron estimar la velocidad de deposición experimental utilizando la expresión  $F_p = V_d \times Cp_a$ , a partir de estos datos y de los valores medios de concentración para el periodo 97-98, se han obtenido  $V_d$  experimental para días limpios y saharianos.

Para la realización de este trabajo, como ya se ha señalado, se utilizaron contenedores cúbicos de polietileno, con una superficie de  $660 \text{ cm}^2$  y contenedores rectangulares de  $1800 \text{ cm}^2$ . El flujo de deposición seca se expresa en  $\text{mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ . Existen datos de deposición seca recogidos durante el periodo 1993-1996 que se podrían utilizar como indicativos de las entradas diarias medias anuales. Estas muestras se han clasificado de la misma forma que las muestras recogidas diariamente: deposición en periodos “limpios” y en periodos “saharianos” y según la estación del año.

Como se muestra en la Tabla 4, la estimación del flujo experimental en los días limpios no supera los  $7 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$  para el primer periodo de estudio. Sin embargo, a partir de 1995, el flujo experimental se incrementa alcanzando los valores del flujo teórico para estos días ( $23 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ). Para los días saharianos, el flujo medio diario se encuentra en torno a  $200 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$  en ambos periodos de muestreo. Con estos datos y a partir de la expresión  $F_p / Cp_a = V_d$  se calculará la velocidad de deposición experimental. Para los días limpios, utilizando la concentración media de partículas de  $20 \mu\text{gm}^{-3}$  del periodo 97-98, se obtiene una velocidad de deposición media de  **$0.33 \text{ cms}^{-1}$**  para el primer periodo de estudio mientras que, si se utiliza la media del flujo seco a partir de la primavera de 1995, la velocidad de deposición estudiada se eleva a  **$2.7 \text{ cms}^{-1}$** . Estas diferencias en las velocidades de deposición se deben, fundamentalmente, a la forma de muestreo utilizada, hechos que se explicarán posteriormente.

Para los días saharianos, se utilizaron los valores medios de carga atmosférica obtenidos durante el periodo 1997-1998, por ser más precisos en cuanto al número de datos. Las diferencias con el resto de los años es mínima. Con las concentraciones medias atmosféricas utilizadas de 126.3 y 199.3  $\mu\text{gm}^{-3}$ , para 1997 y 1998 respectivamente, el valor medio de la velocidad de deposición se sitúa en 1.2  $\text{cms}^{-1}$ . Si se aplican las velocidades experimentales a las concentraciones medias obtenidas en el periodo de estudio, se alcanzan unos flujos de entrada seca medios de 22.8 y 68  $\text{mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ , para 1997 y 1998 para las estimaciones más bajas de deposición seca de 56 y 96  $\text{mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ , respectivamente, para las estimaciones más elevadas.

Los resultados de todas las aproximaciones realizadas en este estudio se muestran en la Tabla 5. Según estos resultados ¿cuál es la estimación más exacta de las que se muestran en esta tabla?

A partir de los resultados obtenidos, se observa que:

1. los datos experimentales del flujo de deposición seca son similares a los datos teóricos para los días de entradas provenientes del continente africano. Sin embargo, los flujos experimentales para los días "limpios" son menores a los obtenidos a partir de las concentraciones atmosféricas medidas a partir de 1997, excepto a partir de los datos de 1995. Estas diferencias entre las estimaciones teóricas y experimentales podrían ser debidas a la eficiencia de recogida de los muestreadores utilizados. La estimación de la deposición seca de 1995 se realizó sobre una bandeja rectangular mientras que los primeros

AÑO	MÉTODO DE MUESTREO	LIMPIOS ( $\text{mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ )	SAHARIANO ( $\text{mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ )
1993	Cubo	4.5	192.5
1994	Cubo	6.6	85.1
1995	Bandeja	45.7	226.0
1996	Bandeja	46.4	

Tabla 4. Datos experimentales obtenidos por deposición seca.

datos se obtuvieron con un muestreador circular. El "efecto pared" de los muestreadores podría explicar su eficiencia de muestreo en los distintos periodos de estudio. Durante los días limpios, la efectividad del contenedor rectangular parece ser mayor porque la superficie de exposición también lo es. Sin embargo, la toma de muestra podría tener igual efectividad durante los



Aproximación	Velocidad de deposición	Año	mgm <sup>-2</sup> día <sup>-1</sup>		mgm <sup>-2</sup> día <sup>-1</sup> (media anual)
			Limpios	Saharianos	
100% (0.73-6.1 µm)	1.2 cm/s*	1997	Limpios	20	30
			Saharianos	130	
		1998	Limpios	26	80
			Saharianos	210	
80% (0.73-6.1 µm) 20% (< 0.73 µm)	1.2 cm/s* 0.018 cm/s*	1997	Limpios	20	30
			Saharianos	100	
		1998	Limpios	26	70
			Saharianos	170	
Estimaciones experimentales (94-95) <i>Método de muestreo: cubo</i>	0.33 cm/s (**) 1.2 cm/s (***)	1997	Limpios	5	23
			Saharianos	131	
		1998	Limpios	6	68
			Saharianos	207	
Estimaciones experimentales (94-95) <i>Método de muestreo: bandeja</i>	2.7cm/s (**) 1.2 cm/s (***)	1997	Limpios	43	56
			Saharianos	131	
		1998	Limpios	47	96
			Saharianos	207	

\* Tegen y Fung (1994)  
 \*\* Cálculo experimental (días limpios)  
 \*\*\* Cálculo experimental (días saharianos)

**Tabla 5. Estimaciones obtenidas a partir de las distintas aproximaciones realizadas.**

días de entrada sahariana en los muestreadores circulares que en los rectangulares debido a la cantidad de material presente en la atmósfera o a otras características, como la talla de las partículas, la velocidad del viento, etc., obteniendo flujos experimentales de deposición similares en ambos muestreadores. De cualquier forma, es evidente que la superficie de muestreo es crítica para la estimación de las entradas diarias en la superficie oceánica, sobre todo en los días en las que la presencia de material sahariano es mínima, por lo que estas hipótesis deben ser estudiadas para evitar errores en estimaciones futuras.

2. El promedio anual del flujo de entrada seca no varía sustancialmente durante 1997 mientras que, durante 1998, este promedio varía en función del tipo de aproximación que se aplique. La diferencia entre ambos años es la mayor frecuencia de eventos saharianos durante 1998 por lo que estas diferencias en la estimación del flujo seco podrían ser debidas a la aproximación de la velocidad de deposición en función del tamaño de las

partículas. Por tanto, es importante distinguir la talla de las partículas que acompañan a los eventos saharianos para poder realizar una estimación exacta de las entradas de material litogénico a la superficie oceánica.

3. A partir de los datos de deposición seca experimental disponibles, la velocidad de deposición experimental para los días limpios podría ser mayor (2.7 cm/s) que la obtenida para los días saharianos (1.2 cm/s), si se asume que los datos más cercanos a la realidad son aquéllos recogidos en el mismo muestreador. Aplicando estas velocidades experimentales a los datos de concentración obtenidos, los flujos medios secos para los días limpios se duplican con respecto a los obtenidos en las anteriores aproximaciones. El promedio anual para 1997 sufre un aumento sustancial con respecto a las otras aproximaciones realizadas ( $56 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ) mientras que, en 1998 se obtienen flujos similares ( $96 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ).
4. Otra hipótesis no descartable para explicar los elevados valores de deposición seca en días limpios, siguiendo los distintos modelos propuestos para la relación talla/velocidad de deposición, sería que la concentración de partículas de mayor talla y origen local se encuentran en la atmósfera durante los días limpios comparadas con aquellas presentes en los días de fuertes entradas saharianas. Sin embargo, determinaciones experimentales llevadas a cabo en impactadores en cascada no han mostrado una especial presencia de partículas grandes durante los días limpios ( $>10 \mu\text{m}$ ). Por otro lado, durante los días de entrada sahariana, las partículas presentes son, predominantemente, partículas con tallas que no superan las  $6 \mu\text{m}$ . La velocidad de deposición que se utilizará es la estimada en 1.2 cm/s. Estas estimaciones teóricas se han realizado en condiciones simples, esto es, sin tener en cuenta los distintos factores que podrían afectar la cuantificación del depósito seco como la velocidad del viento, las condiciones de la zona de muestreo, que podría contribuir al aporte de material local a las muestras recogidas, las corrientes generadas alrededor del muestreador, etc.
5. Asumiendo que la última aproximación realizada es la más apropiada para el cálculo de la entrada seca anual y tomando el mismo área utilizada por Ratmeyer et al. (1999), la cual ocupa una superficie de  $80.000 \text{ Km}^2$ , la entrada que se ha producido en esta zona asciende a  $1.6 \times 10^6 \text{ tons/año}$  durante 1997 y  $2.8 \times 10^6 \text{ tons/año}$  durante 1998. Como se observa, la entrada de 1998 supera a la producida durante el año anterior. Estas cantidades, dada

la incertidumbre en la determinación de los flujos indican el orden de magnitud de las contribuciones eólicas en el área de estudio.

### 2.5. Estimación de la deposición húmeda.

La estimación de la deposición húmeda depende de la relación de adsorción ("scavenging"), **S**, que se define según la expresión  $S_M = [(C)_{M,lluvia} \times r] / (C)_{M,aire}$  y se utiliza en la expresión  $(F_w)_M = S_{M,T} \times (C)_{M,aire,t} \times P_t \times r^{-1}$  para el cálculo de la deposición húmeda. Esta relación **S** depende, entre otros factores, de la talla de las partículas que sufren este proceso, de su forma física y de propiedades como el tamaño de la gota, la temperatura o el tipo de nube. Debido a la complejidad relacionada con todos los procesos que afectan a la adsorción, no existe un tratamiento teórico disponible para predecir los valores de **S**. Por ello, se realizan aproximaciones empíricas indirectas. La más usada consiste en medir las concentraciones del elemento de estudio en la lluvia muestreada (en el caso presente, la concentración de partículas) y, simultáneamente, las concentraciones del mismo en el aire, tal como se explicó en apartados anteriores. Los valores de **S** pueden oscilar entre  $10^2$  y  $10^4$  dependiendo, entre otros factores, de su solubilidad (Scott, 1981).

Para realizar el cálculo teórico de la deposición húmeda del material particulado en el área del archipiélago Canario es necesario disponer, al menos, de los valores de las cargas atmosféricas diarias (se utilizarán como hasta el momento, las concentraciones medias obtenidas para el periodo de estudio 1997-1998, para los días limpios,  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ ), para el cálculo de **S** según lo definen Tegen y Fung (1994) en su modelo de deposición. Se asumirán los datos de precipitación recogidos por el Instituto Nacional de Meteorología (I.N.M.) para el área oceánica para el periodo 1980-1997. Al igual que para la estimación de la deposición seca, se asumirán una serie de aproximaciones con el fin de simplificar el tratamiento de los datos:

AÑO	PRECIPITACION (mm)	S	F <sub>d</sub> (gm <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )
1980	113.0	100	0.18
		2000	3.62
1981	80.9	100	0.13
		2000	2.59
1982	112.3	100	0.18
		2000	3.58
1983	46.7	100	0.08
		2000	1.50
1984	195.2	100	0.31
		2000	6.24
1985	114.1	100	0.18
		2000	3.65
1986	118.8	100	0.19
		2000	3.81
1987	178.0	100	0.28
		2000	5.70
1988	186.4	100	0.30
		2000	5.95
1989	239.1	100	0.38
		2000	7.65
1990	138.6	100	0.22
		2000	4.45
1991	-	100	
		2000	
1992		100	
		2000	
1993	200	100	0.32
		2000	6.40
1994	113	100	0.18
		2000	3.62
1995	137	100	0.22
		2000	4.38
1996	171	100	0.27
		2000	5.47
1997	104	100	0.17
		2000	3.33
<b>MEDIA</b>		<b>100</b>	<b>0.22</b>
		<b>2000</b>	<b>4.50</b>

Tabla 6. Estimación anual de la deposición húmeda a partir de los datos de precipitación suministrados por el I.N.M.

*1ª aproximación*

A partir de los valores de S suministrados por distintos autores, los cuales asumen valores que oscilan entre 100 y 2000 (Duce et al., 1991) se realizarán las estimaciones previstas, las cuales se muestran en la Tabla 6, donde se especifican

los valores de S, precipitación media anual y flujo de entrada en  $\text{mgm}^{-2}\text{año}^{-1}$ . Se asume, a partir de los datos del INM y los publicados por otros autores en la región canaria (p.ej. Marzol Jaén, 1993), un valor medio de 20 días anuales de lluvia.

Como se puede observar, el flujo promedio de deposición húmeda anual es de  $0.22 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$  ( $11 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ) para un valor de  $S=100$  mientras que se eleva hasta  $4.50 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$  ( $225 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ) para un valor de  $S=2000$ , en los días que se presentan precipitaciones.

### 2ª aproximación

A partir de los datos experimentales, se calculará el valor de S y se procederá a los cálculos tal como se hizo en el apartado anterior, utilizando los datos de precipitación media.

La concentración media diaria de partículas en lluvia que se obtiene para los días sin influencia sahariana, en muestras recogidas durante 1996, es de  $0.044 \text{ gm}^{-2}\text{día}^{-1}$  ( $n=3$ ). Esta concentración se eleva para los días con entrada sahariana hasta  $0.23 \text{ gm}^{-2}\text{día}^{-1}$ . Si se supone que la concentración media diaria de partículas

AÑO	PRECIPITACION (mm)	$F_d$ ( $\text{gm}^{-2}\text{año}^{-1}$ )
1980	113.0	4.76
1981	80.9	3.41
1982	112.3	4.72
1983	46.7	1.98
1984	195.2	8.22
1985	114.1	4.81
1986	118.8	5.02
1987	178.0	7.50
1988	186.4	7.84
1989	239.1	10.08
1990	138.6	5.86
1991		
1992		
1993	200	8.43
1994	113	4.76
1995	137	5.78
1996	171	7.21
1997	104	4.38
<b>MEDIA</b>		<b>5.92</b>

Tabla 7. Estimaciones de la deposición húmeda a partir del valor de S experimental.

en el aire es de  $20 \mu\text{gm}^{-3}$ , ignorando que la deposición húmeda tenga lugar durante los episodios de entradas saharianas, el valor de S experimental se transforma en 2635. Utilizando este valor, el flujo de deposición húmeda media anual es de  **$5.9 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$** . Los resultados anuales se dan en la Tabla 7. Sin embargo, se producen precipitaciones importantes después de las entradas de material en la atmósfera. Si se utiliza el valor de deposición húmeda recogida después de una entrada sahariana, el valor de S se transforma en 13653.

Hasta el momento, se han realizado distintas aproximaciones para los valores de S sin tener en cuenta el valor medio del flujo húmedo experimental y que está próximo a  **$1.02 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$** . Si se asume que este dato es la cantidad media anual producida por deposición húmeda en la superficie oceánica, la estimación de  $S=100$ , está infravalorada mientras que la realizada para  $S=2000$ , se encuentra por encima de las previsiones experimentales. Para este flujo medio el valor de S se transforma en 455.5. Como se ha señalado, el valor de S no es constante sino que es dependiente de distintos factores, tales como el tamaño y la situación (continente u océano) de la partícula, las características de la fuente y las condiciones climatológicas, etc., que hacen que varíen las estimaciones del flujo húmedo (Arimoto et al., 1989). Por ello, los modelos de deposición desarrollados para una región podrían no ser adecuados para otra región debido a las diferencias en los distintos mecanismos de deposición.

A modo de resumen final, consideraremos para la región de estudio que:

1. el valor de S no es constante y debe ser estimado bajo diferentes condiciones meteorológicas en un área dada. En este caso, se considerarán situaciones oceánicas y situaciones de entradas saharianas;
2. los valores de S propuestos por Duce et al. (1991), próximos a 100 dan flujos medios de entrada de  $0.22 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$ . Los valores medios experimentales obtenidos en el desarrollo de este trabajo son del orden de  $1.02 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$ . Para este flujo, el valor de S es 455.5. Este valor se encuentra dentro del rango válido (100-2000) dado por Duce et al. (1991). Este valor parece ser el más adecuado para el cálculo de la deposición húmeda en el área de estudio ya que daría cuenta de las características ambientales específicas en las que se desarrolla la deposición;

3. Se asume, por tanto, que el flujo medio de partículas que entran al océano por deposición húmeda es  $1.02 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$  ( $51 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ , 20 días). Sin embargo, hay que tener en cuenta que si la deposición húmeda tiene lugar en los días posteriores a una entrada sahariana, la deposición que tendría lugar sería del orden de  $230 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ , cinco veces mayor a la mencionada anteriormente. Este tipo de deposición es esporádico en el área de estudio, aunque su impacto en la columna de agua podría ser importante.

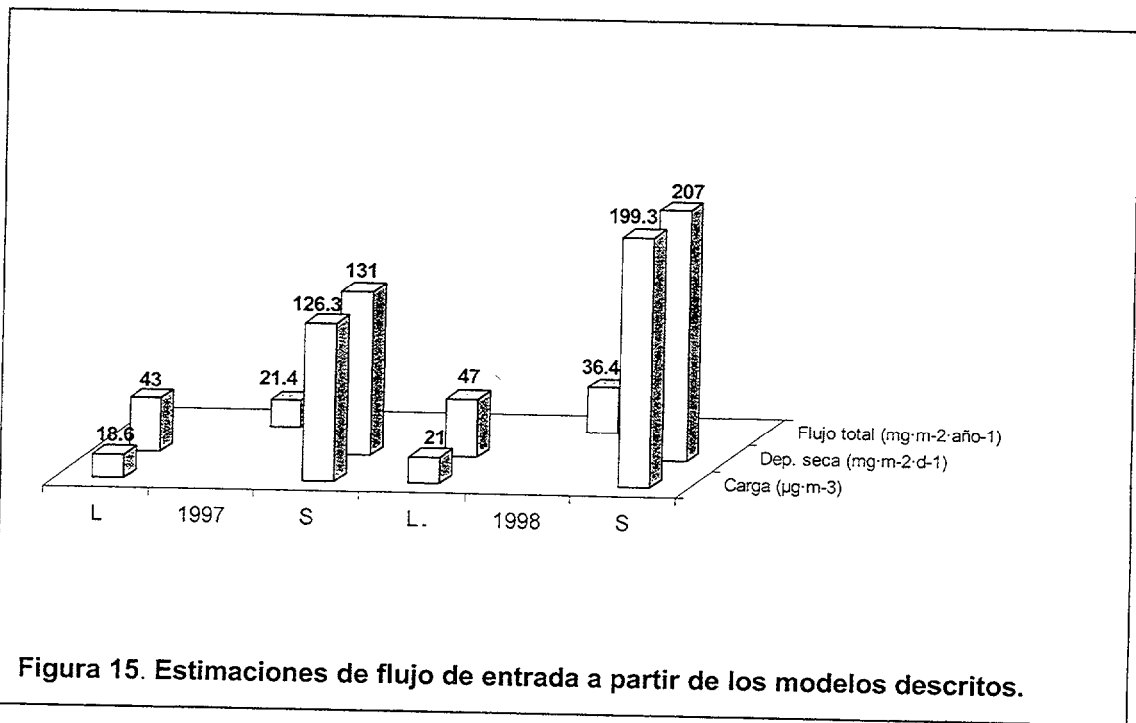


Figura 15. Estimaciones de flujo de entrada a partir de los modelos descritos.

### 2.6. Deposición total.

A partir de los modelos teóricos y asumiendo una serie de simplificaciones ya indicadas (valor medio de concentración de partículas en la atmósfera, velocidad de deposición, etc.) se han realizado las estimaciones anuales para la deposición seca y húmeda. El conocimiento de estos procesos permitirá una evaluación de la cantidad de material atmosférico que se está depositando sobre la superficie oceánica. Asumiendo que la deposición total es la suma de la deposición seca y húmeda y que esta última es la misma para los dos años de estudio (97 y 98), el flujo total que se ha producido fue de 21.4 y  $36.4 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$ , respectivamente (Figura 15). Asumiendo la superficie dada por Ratmeyer et al (1999) de  $80.000 \text{ Km}^2$  para la región de estudio, el depósito total que se produce es de  $1.7 \times 10^6 \text{ tons/año}$  durante 1997 y  $2.9 \times 10^6 \text{ tons/año}$  durante 1998.

2.7. Discusión.

Ya se observaba en la Figura 1 del presente trabajo que el continente africano es uno de los principales contribuidores de material particulado atmosférico de los océanos. La pluma de polvo proveniente del Sahara describe un claro perfil espacial y estacional. Por un lado, la pluma de aerosol sahariana se caracteriza por altos valores cercanos al área de costa, con una disminución progresiva hacia el océano. Esta pluma, que se desarrolla entre los 15°N-20°N, durante los meses de verano, se desplaza hacia el oeste alcanzando el Mar Caribe y el Delta del Amazonas en su recorrido. En invierno, sufre un desplazamiento hacia el Golfo de Guinea, como ya

LOCALIZACIÓN	AUTORES	CARGA ( $\mu\text{gm}^{-3}$ ) (MÍNIMO-MÁXIMO)
Costa africana	Chester y Johnson (1971)	10.50
Barbados	Prospero y Carlson (1972)	35.60-160
Isla de La Sal	Savoie y Prospero (1977)	10.00-180
Atlántico Norte (22°-64°N)	Prospero (1979)	1.30
Atlántico Norte (0°-28°N)	Prospero (1979)	36.60
Bermudas (S)	Chen & Duce (1983)	4.20
Barbados	Talbot et al. (1986)	27.00-350
Bermudas (SE)	Wolf et al. (1986)	5.40
Atlántico Norte (65°-40°N)	Chester et al. (1990)	0.50-2.50
Región Canaria (Izafña)	Arimoto et al. (1995)	> 100.0*
Región Canaria	Gelado-Caballero et al. (1996)	47.00-250

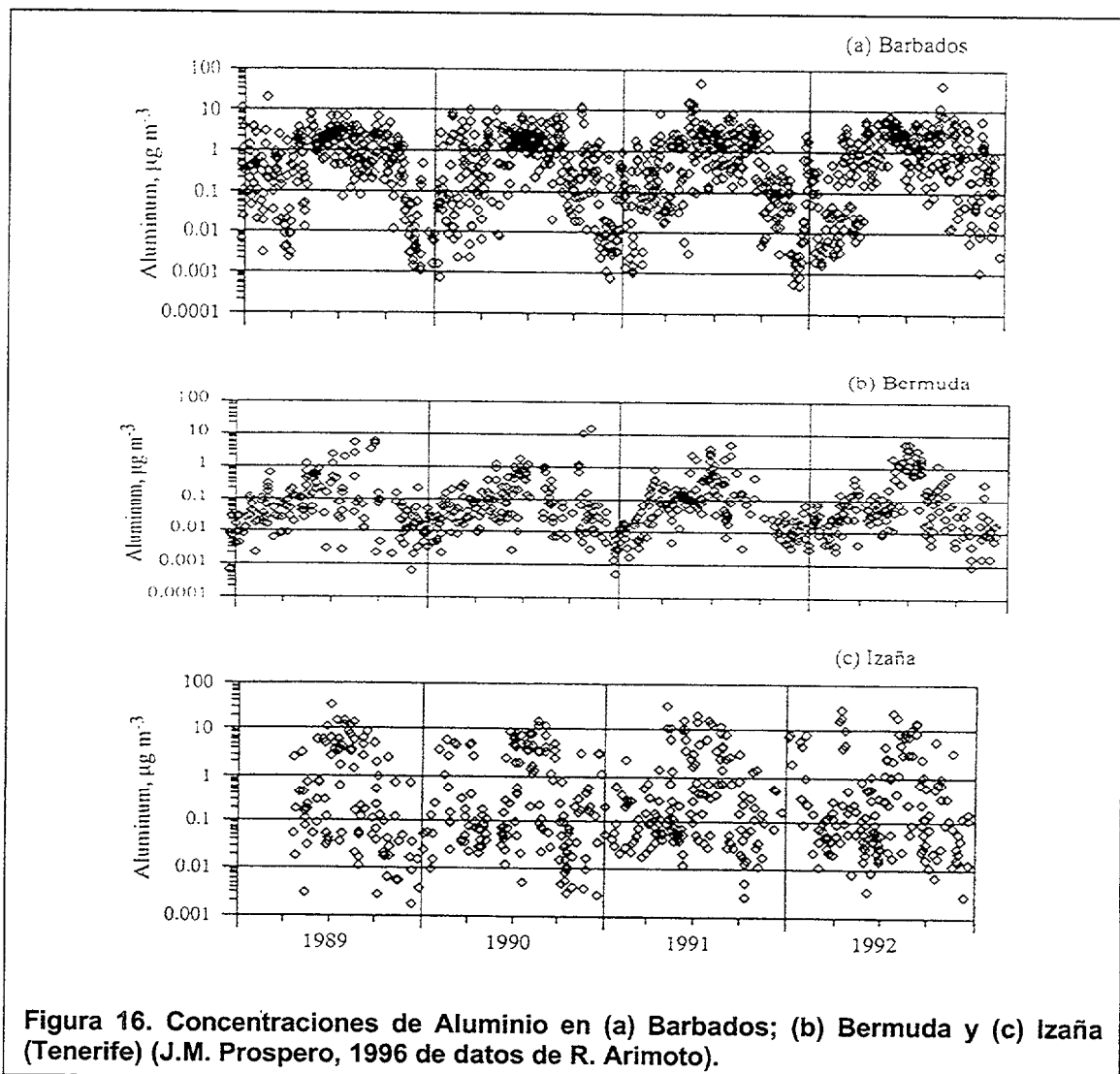
**Tabla 8. Estimación de cargas atmosféricas según distintos autores.**  
\* Valor obtenido en un periodo de fuerte entrada sahariana.

habíamos señalado.

Las concentraciones de aerosol mineral en la atmósfera, publicadas en los últimos años por distintos autores en la región del Atlántico Norte, comprendida entre los 65° y 40°N, varían de un estudio a otro, dependiendo del lugar, altitud y condiciones del lugar de muestreo. Los pulsos atmosféricos saharianos se establecen como incrementos de concentraciones intermitentes dentro de las cargas base de la atmósfera. El valor medio y el pico máximo relacionado con las entradas saharianas oscilan entre 35 y 160  $\mu\text{gm}^{-3}$ , según Prospero & Carlson (1972), en un área cercana a las Islas Barbados. Para Chester et al. (1984), los valores encontrados fueron menores a 1  $\mu\text{gm}^{-3}$  de material en periodos limpios hasta 700  $\mu\text{gm}^{-3}$  de aerosol atmosférico en tormentas de polvo en los vientos del Nordeste fuera de Africa Oeste. Posteriormente, los mismos autores (Chester et al., 1990), estimaron que las cargas atmosféricas se encuentran por debajo de los 0.5  $\mu\text{gm}^{-3}$ ,



alcanzando los  $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$  en áreas cercanas a las masas continentales. Pero las estimaciones realizadas para la carga que recorre el Atlántico alcanzan, en ocasiones, valores por encima de  $10^3 \mu\text{g m}^{-3}$ , aunque estas concentraciones son muy variables debido, sobre todo, a los fuertes pulsos o tormentas que provocan las entradas de material. Los datos recogidos en las islas Barbados se sitúan con concentraciones por encima de  $375 \mu\text{g m}^{-3}$  (Talbot et al., 1986), dentro de la nube de polvo sahariana, mientras que las concentraciones base para el mismo área están por encima de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ . Los valores que se han obtenido durante la realización del presente trabajo variaron en función de las variables expuestas anteriormente. La Tabla 8 contiene información comparativa de las cargas estimadas por distintos autores en diversos puntos del Océano Atlántico.



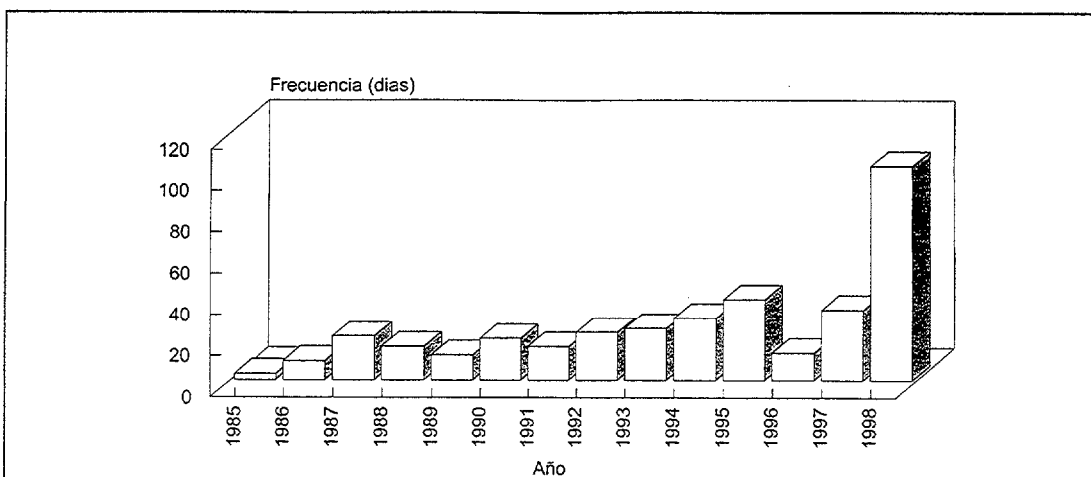


Figura 17. Frecuencia anual de las entradas saharianas comprendidas en el periodo 1985-1998.

Si se centra este estudio en los datos de los distintos investigadores que formaron parte del proyecto AEROCE, las concentraciones de material sahariano,

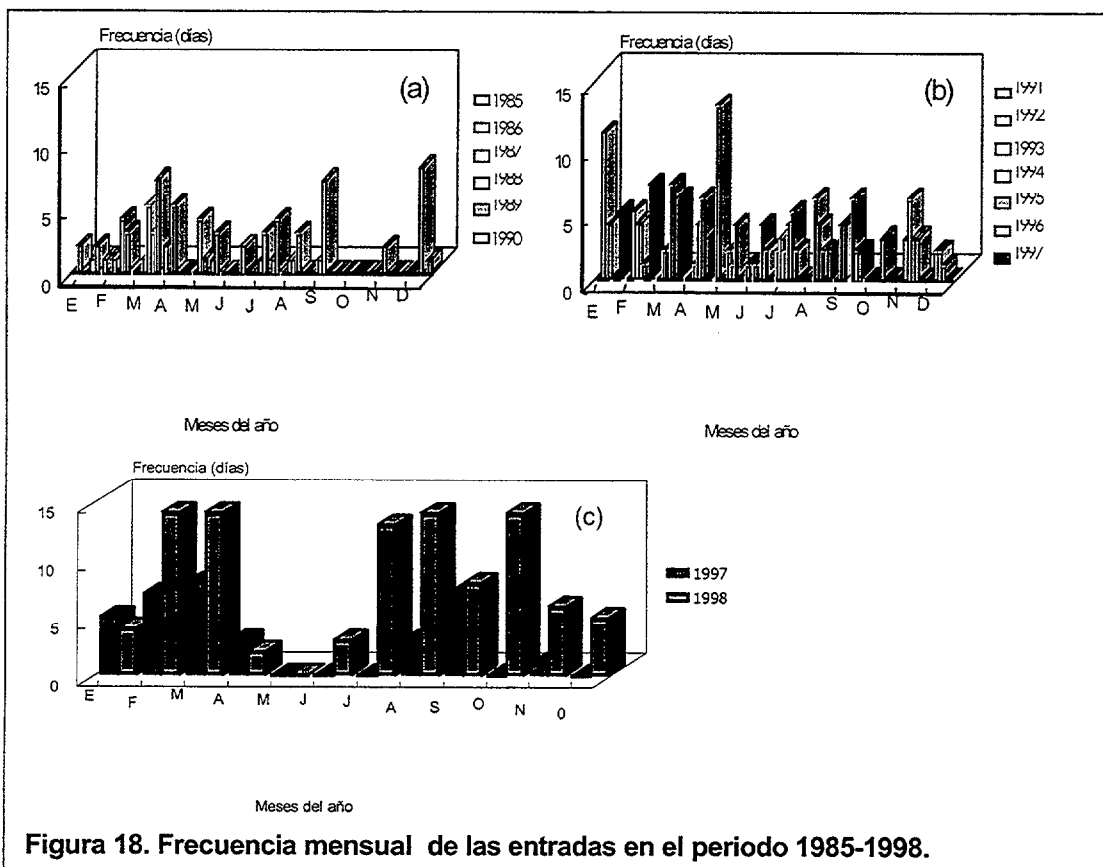
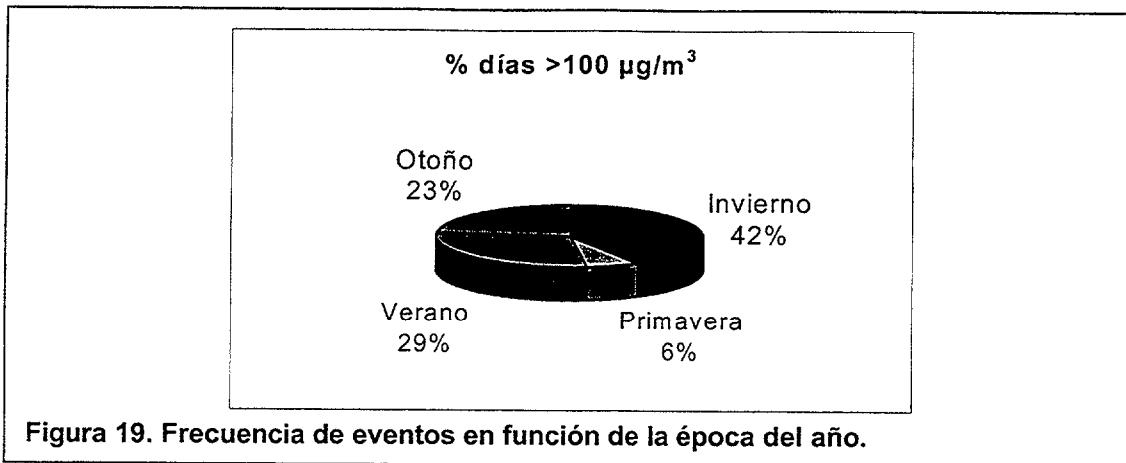


Figura 18. Frecuencia mensual de las entradas en el periodo 1985-1998.

calculadas a partir de las concentraciones atmosféricas del aluminio y obtenidas durante episodios específicos en Miami y Bermudas son comparables con las de Barbados.

Las medidas realizadas por los mismos autores en Izaña (Tenerife) muestran una concentración media de material sahariano ( $22.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sólo el 50% superior a los valores medios registrados en los puntos de muestreo del oeste ( $14.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Este hecho podría ser el resultado del fuerte gradiente norte-sur en la concentración de polvo en esta región, por lo que pequeñas variaciones en los sistemas de viento o en la fuente del material podría originar grandes cambios en el transporte de polvo y en la deposición a los océanos. En cuanto a la variabilidad anual, se observa un ciclo claro con máximos en primavera y mínimos en invierno para las estaciones situadas en Barbados y Bermudas. Sin embargo, este ciclo no es tan evidente para la estación situada en Izaña (Tenerife) (Figura 16), por lo que este hecho podría explicarse con los mismos argumentos que se utilizaron para explicar las bajas concentraciones de material sahariano en este punto de muestreo. Además y como se verá más adelante, las entradas que tienen lugar en la región canaria no parecen seguir el mismo perfil que describe Prospero (1996).

Hasta el momento se ha realizado una descripción detallada de las cargas atmosféricas que, provenientes del Sahara han tenido lugar a lo largo del periodo seleccionado. Cuando se inició el presente trabajo de investigación, se hizo un estudio previo de los registros de frecuencias de polvo en suspensión, propiedad del Instituto Nacional de Meteorología (I.N.M.) durante el periodo comprendido entre 1985 y 1992 en el Archipiélago Canario. Se añadieron, posteriormente, los registros de frecuencia de la presencia de calima obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo (Figuras 17 y 18). Los criterios seleccionados por el I.N.M. para seleccionar los días con entradas saharianas no están claros, ya que en sus registros se utilizaba la variable "si" para especificar el día con calima. Los datos meteorológicos comienzan a estar disponibles a partir de 1993 en soporte informático. Para comprobar si existía alguna variable meteorológica que se pudiera correlacionar con nuestros registros, se realizó un estudio de los primeros cinco meses del año 1997 con los datos de humedad y visibilidad del I.N.M. mostrando correlaciones significativas entre estas variables y los registros que se presentan en este trabajo. Por ello, con los primeros datos se pudo iniciar un estudio temporal de la presencia de estas entradas atmosféricas en la Región Canaria mientras que, los registros numéricos de las concentraciones de material particulado eólico a partir de 1992 permitieron establecer las concentraciones medias tanto en periodos limpios como en los periodos saharianos. A pesar de que el criterio en los primeros años (1985-1992) no parece estar claro en los datos suministrados por el I.N.M., se puede decir que a partir de 1993 el criterio de elección de los días con entradas saharianas es similar. Aunque la representación descrita en la Figura 17 debe tomarse con cierta cautela, ésta parece indicar que las frecuencias de eventos de entradas saharianas podrían haberse incrementado a lo largo del periodo de estudio (de 3 días en 1985,



a 21 días en 1992, 39 días en 1995 y casi 100 en 1998). Este aumento en la frecuencia de estos acontecimientos podría ser indicativo de un cambio en las condiciones climatológicas globales, aunque deben obtenerse series temporales más largas para poder concluir esta relación.

La Figura 18 (a) y (b) muestra la frecuencia mensual a lo largo del año para el periodo de datos. Las situaciones objeto de este estudio tienen lugar a lo largo de todas las estaciones y aunque algunos autores, como se comentó en la introducción, localizan la presencia de estos eventos en el período comprendido entre Mayo y Octubre, los resultados que se presentan en este trabajo parecen señalar que la presencia de estas situaciones en las Islas tiene su mayor frecuencia en los periodos de invierno y verano en los años de muestreo.

El estudio de las entradas realizado a lo largo de este trabajo, 93-98, muestra que los periodos más frecuentes para estos eventos son el invierno y el periodo comprendido entre los meses de agosto-noviembre. Si se centra el estudio en los años 97-98, donde se ha realizado un registro diario de las entradas (figura 18 c) se observa que, efectivamente, el periodo comprendido entre los meses de enero-abril, presenta importantes entradas de material proveniente del continente africano. Asimismo, esta situación parece repetirse durante los meses de verano y, durante 1998, también estuvieron presentes durante el otoño. En la figura 19 se representa el porcentaje de eventos con cargas atmosféricas superiores a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , por estaciones. Como se puede observar, el periodo de invierno (42%) es el que, con mayor frecuencia presenta estas entradas de material sahariano, seguido de los periodos de verano (29%) y otoño (23%). De estos resultados cabe destacar que, si bien se repiten los perfiles dados por distintos autores durante el periodo verano-otoño, este estudio indica que el periodo de invierno parece ser más importante, al menos en estos últimos años.

Para visualizar mejor estas tendencias se realizó un promedio de 3, 7 y 15 días del total del registro 96-98 con el fin de obtener la dirección seguida por esta variable cuando se estudia a largo plazo con una distribución con menor dispersión que la original. Estos registros se presentan en la Figura 20. La elección de los promedios iniciales se realizó en función del tiempo medio que duran las entradas saharianas. El promedio de 15 días se obtuvo con el fin de realizar el estudio comparativo de los resultados obtenidos en las trampas de sedimentos, discusión que se realizará en un apartado posterior.

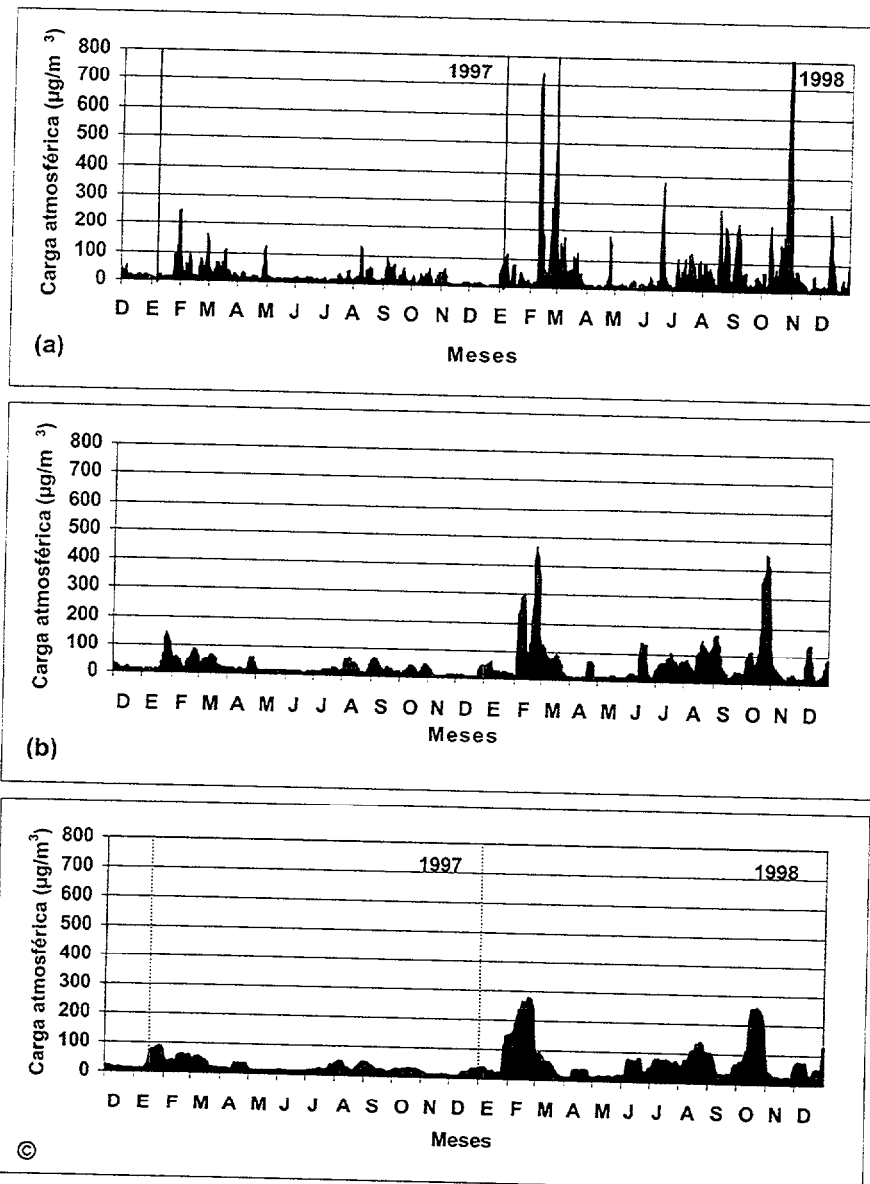


Figura 20. Promedios de carga atmosférica ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (a) 3 días; (b) 7 días; (c) 15 días.

Estas entradas desde el continente sahariano responden a un cambio en las condiciones meteorológicas normales del área. Como ya se explicó de forma

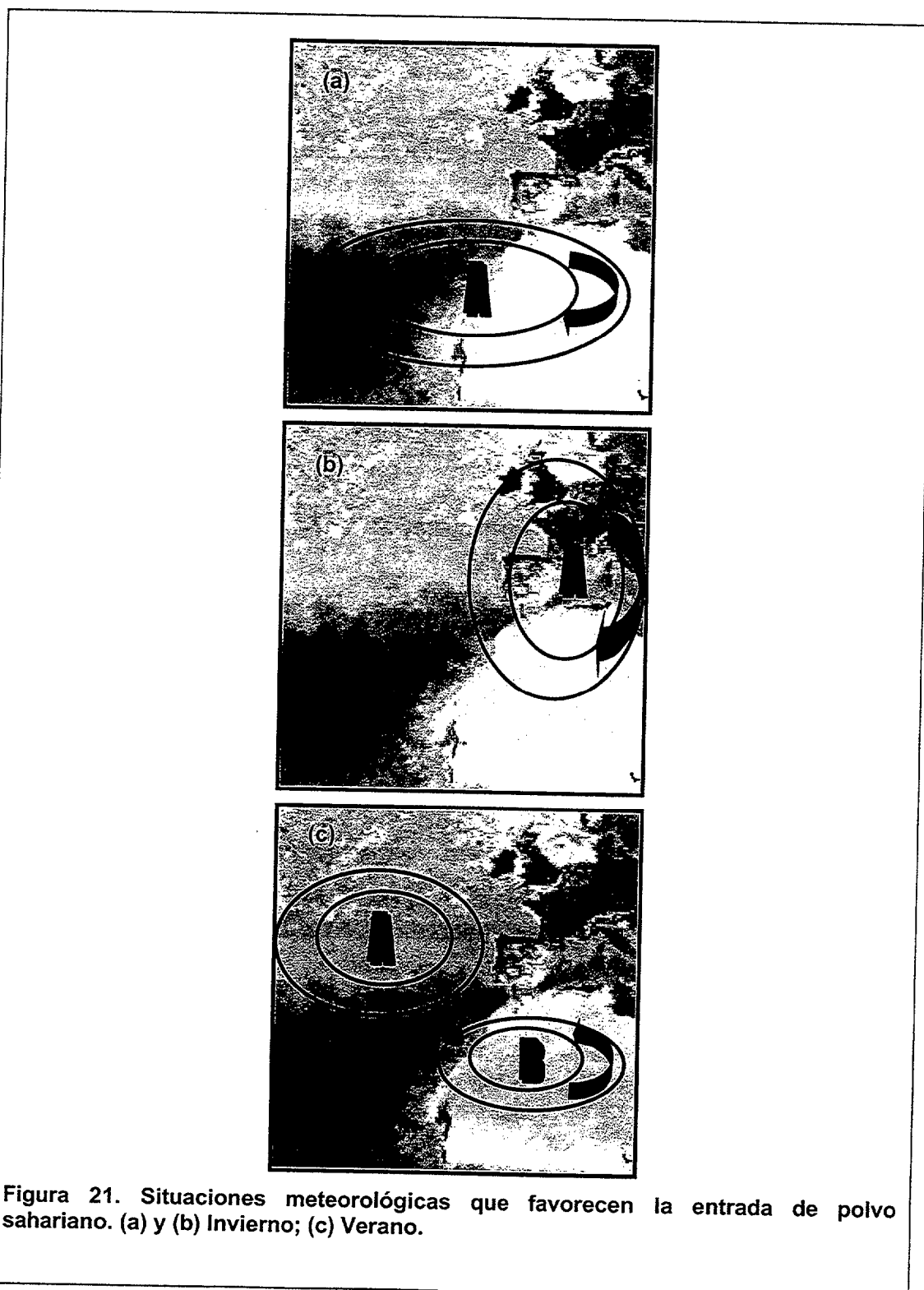


Figura 21. Situaciones meteorológicas que favorecen la entrada de polvo sahariano. (a) y (b) Invierno; (c) Verano.

extensa en la introducción de este trabajo, el tiempo predominante en el Archipiélago Canario está caracterizado por la presencia de los vientos alisios. Este régimen se ve desplazado por distintas situaciones atmosféricas que favorecen la entrada de este material sobre las islas.

Efectivamente, el transporte del aerosol sahariano está relacionado con la posición del anticiclón de las Azores, la cual varía en las distintas épocas del año. En general, durante el invierno, el debilitamiento del anticiclón de las Azores así como el desplazamiento de la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) hacia el sur permite la entrada de otros núcleos anticiclónicos situados en la Europa Central. Durante el verano, el desplazamiento del anticiclón de las Azores hacia el noroeste provoca que los centros de bajas presiones situados al norte de África ejerzan su influencia sobre el Archipiélago.

Aunque se han establecido situaciones tipo de las entradas de aire sahariano y, consecuentemente, de polvo mineral procedente de dicha zona, cabe esperar múltiples variaciones de aquéllas que pueden provocar estas entradas atmosféricas. Durante estas situaciones atmosféricas se atenúa o desaparece la inversión térmica propia del régimen de alisios y en su lugar puede aparecer otra a menor altitud o, incluso, con la base a nivel del suelo.

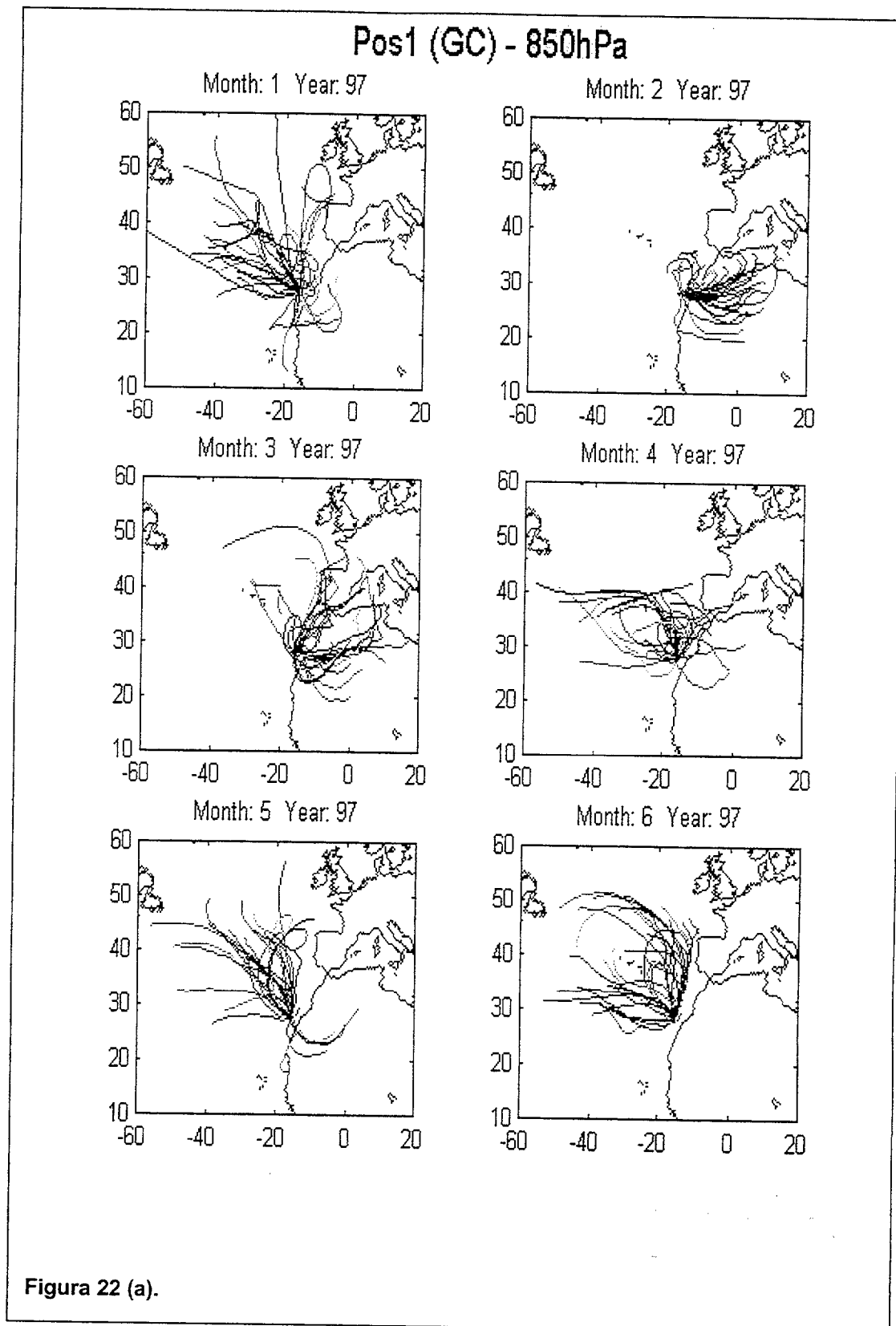
En particular, las condiciones que provocan los principales eventos de transporte de material sahariano a las Islas, durante el desarrollo del presente trabajo se podrían simplificar en las siguientes: En invierno, puede ocurrir que el anticiclón atlántico penetre en cuña hasta el Mediterráneo occidental teniendo las isobaras un recorrido este-oeste sobre el continente africano hasta Canarias (figura 21(a)); también ocurre que las altas presiones continentales que atraviesan el desierto sahariano, tanto a nivel del mar como en altura pueden originar en las islas un flujo de Este a Noreste relativamente cálido y bastante seco que provoca la presencia de material sahariano en la zona (figura 21(b)). Por el contrario, el alejamiento del anticiclón de las Azores que se produce en verano favorece la entrada de material sahariano por efecto de la depresión térmica que se forma en el interior del desierto del Sahara, causada por el calentamiento estival del desierto (figura 21(c)).

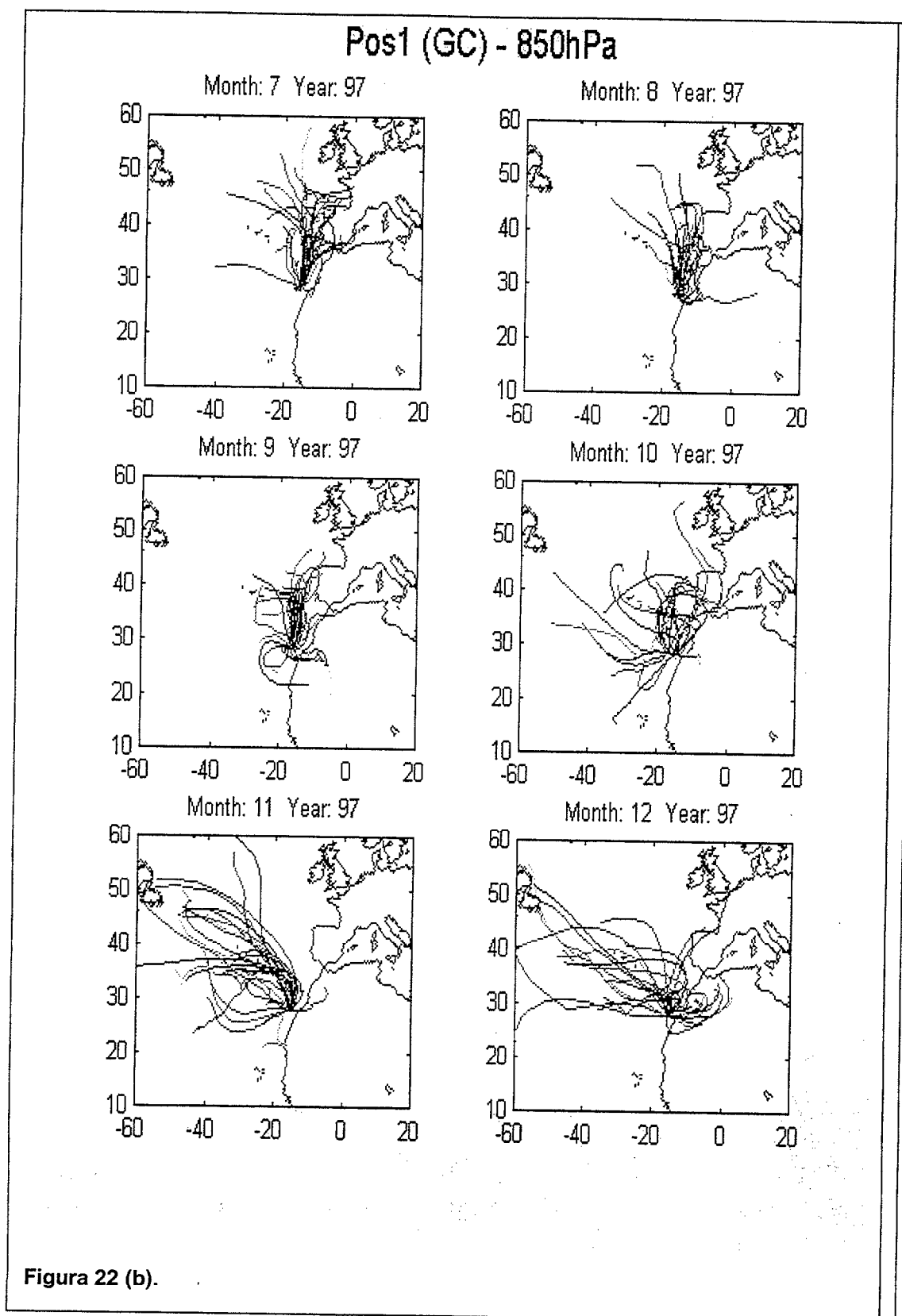
La variación estacional que sufren estas entradas se observa también en las retrotrayectorias a 850 mb (correspondientes a una altura aproximada de 1500-2000 m), para los años 1997 y 1998 (Ratmeyer, comunicación peronal). La elaboración de estas trayectorias se basan en datos de campo de componentes de viento horizontal y altura geopotencial aplicado a modelos matemáticos. La figura 22(a) presenta el

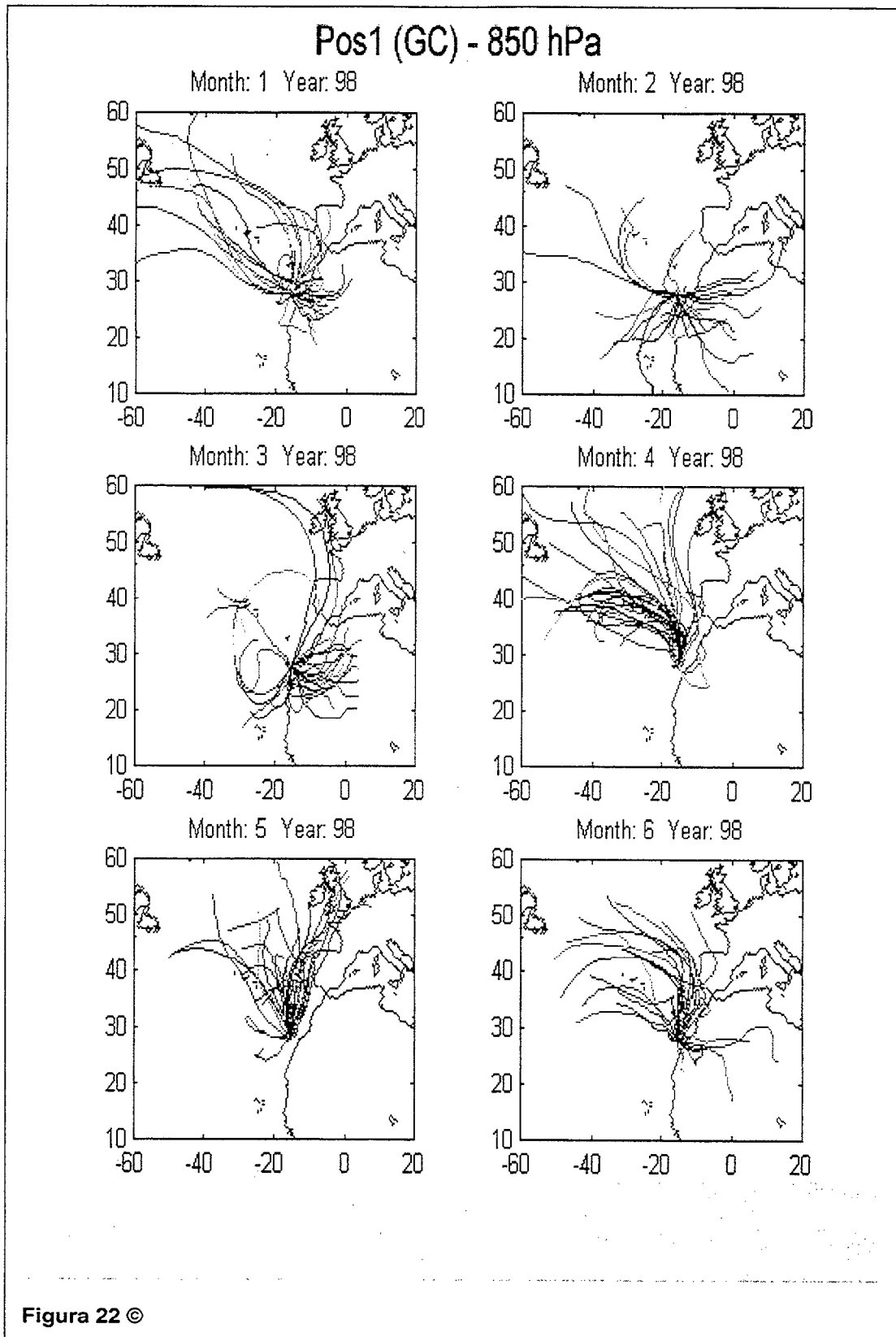
periodo comprendido entre enero y junio de 1997, (b) comprende la segunda mitad del mismo año y (c) presenta los primeros seis meses de 1998. Como se puede observar, los meses de enero, febrero y marzo de 1997 son los que presentan mayor frecuencia de trayectorias continentales hasta las islas. El resto de meses presentan una frecuencia mínima de éstas, volviendo a aumentar durante el mes de diciembre. Para 1998, del que sólo se dispone de los primeros seis meses del año, el perfil que presenta es similar al que se obtuvo el año anterior.

**Figura 22. Trayectorias mensuales de las masas de aire suministradas por V. Ratmeyer (1999); (a) Enero-Junio 1997; (b) Julio-Diciembre 1997; (c) Enero-Junio 1998.**

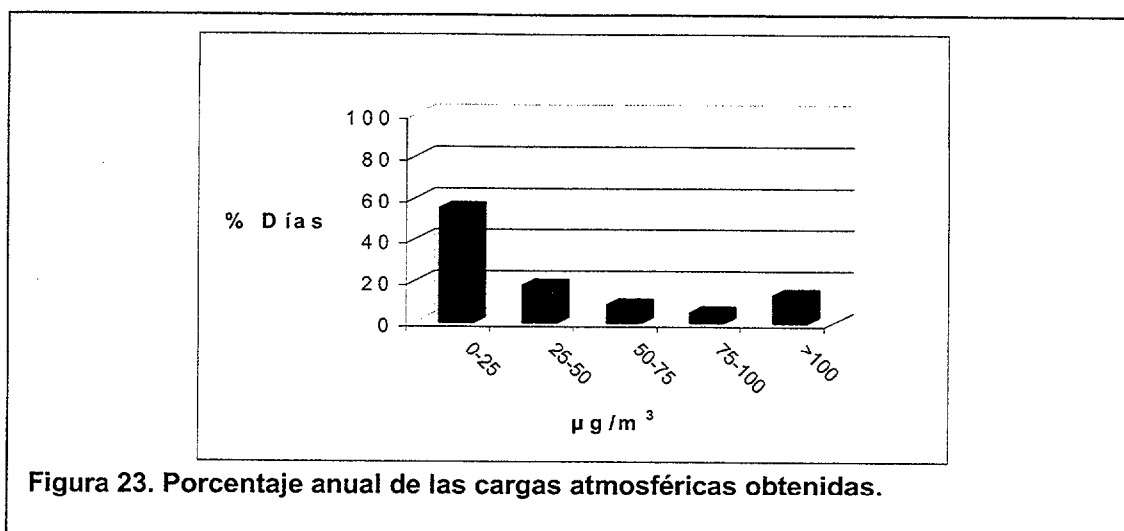








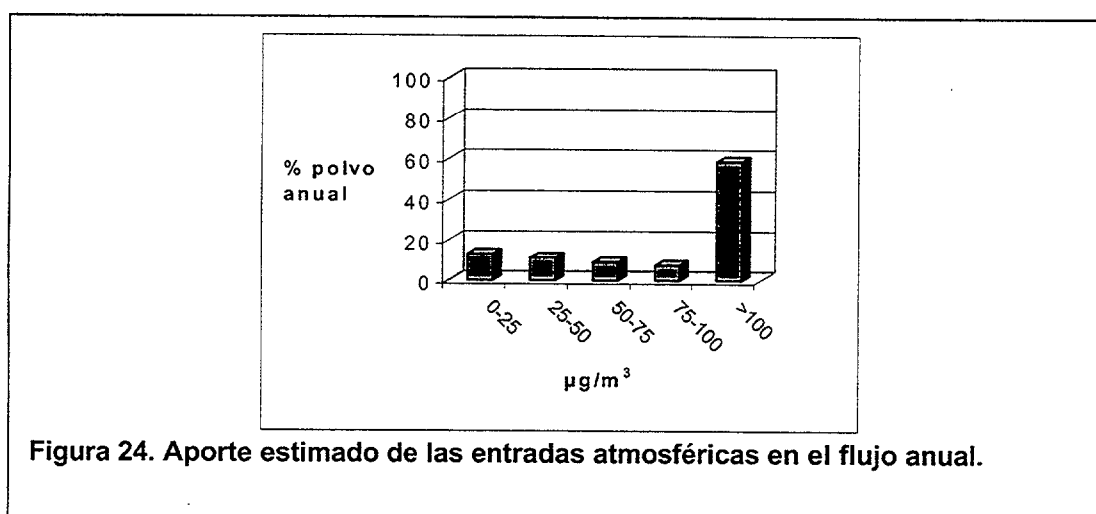
Existe, por tanto, un fuerte componente estacional que controla la entrada de



material sahariano a la región.

Por otro lado y aunque tal como se establece en la figura 23, y como se describió en apartados anteriores, el porcentaje anual de días con presencia de material de procedencia sahariana (con una concentración superior a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) es menor al 20 %, frente al 50% de los días en los que el aporte sahariano es, prácticamente nulo ( $0-25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), el aporte anual de material que tiene lugar durante estos días podría ascender hasta el 60% del total que se estima, según muestra la figura 24.

Una vez establecidas las condiciones meteorológicas que propician las



entradas de material sahariano a la atmósfera canaria así como su frecuencia anual, existen otros factores que influyen en la estimación de la deposición de este material al océano como son su distribución en la atmósfera así como su tiempo de residencia y la distribución de tallas.

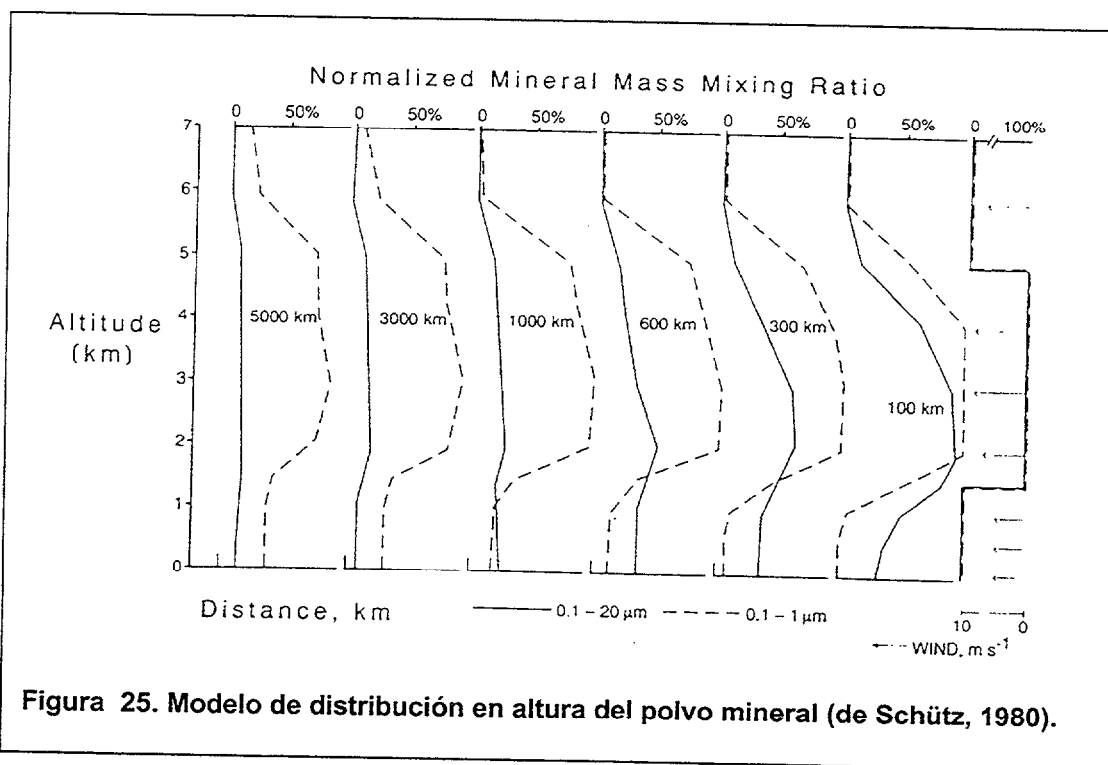
La distribución de concentración del aerosol mineral dependerá, entre otros factores, de la distancia a la fuente de generación del material. Si se centra el estudio sobre el Atlántico Central, las concentraciones del material mineral disminuyen a medida que nos desplazamos hacia el oeste partiendo del Desierto del Sahara, principal fuente de emisión de material litogénico en esta área. Cabe destacar que el tiempo de muestreo puede afectar significativamente las concentraciones de partículas, puesto que estos eventos son muy episódicos y de corta duración. La colección del material durante la realización de este trabajo se realizó diariamente a partir de 1996, por lo que las distribuciones que se han obtenido en esta Tesis presentan una elevada resolución temporal y son fiables para el cálculo de los flujos anuales de entrada u otros cálculos geoquímicos. Las concentraciones de material litogénico en la atmósfera durante los días de entrada sahariana presentan concentraciones similares independientemente del lugar de muestreo, con valores medios de  $171 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (19%). Esta estimación es similar a la obtenida por Arimoto et al. (1995) en Izaña (Tenerife), obtenida a partir de los análisis de Aluminio. Sin embargo, las concentraciones atmosféricas determinadas durante los días limpios son mayores en los muestreos realizados en los lugares localizados por debajo de la inversión térmica (valor medio de  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) frente a los obtenidos en el Pico de La Gorra (valor medio de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Estas variaciones podrían explicarse en función de diversos factores como el efecto local del área de muestreo o la distribución de tallas de las partículas muestreadas, cuestión que se expondrá posteriormente.

Los tiempos de residencia atmosféricos de las partículas de polvo son dependientes de factores como el tamaño de la partícula, la velocidad del viento, la tasa y cantidad de precipitación, entre otros. En áreas cercanas a la zona fuente, el tiempo de residencia es bastante corto (minutos u horas) debido al tamaño de la partícula. Sin embargo, las partículas remanentes presentan tiempos de residencia mayores (varios días). Para partículas que son transportadas en la troposfera media y alta, los tiempos de residencia aumentan hasta una o dos semanas. En el presente trabajo estos tiempos de residencia propuestos por Duce (1995).

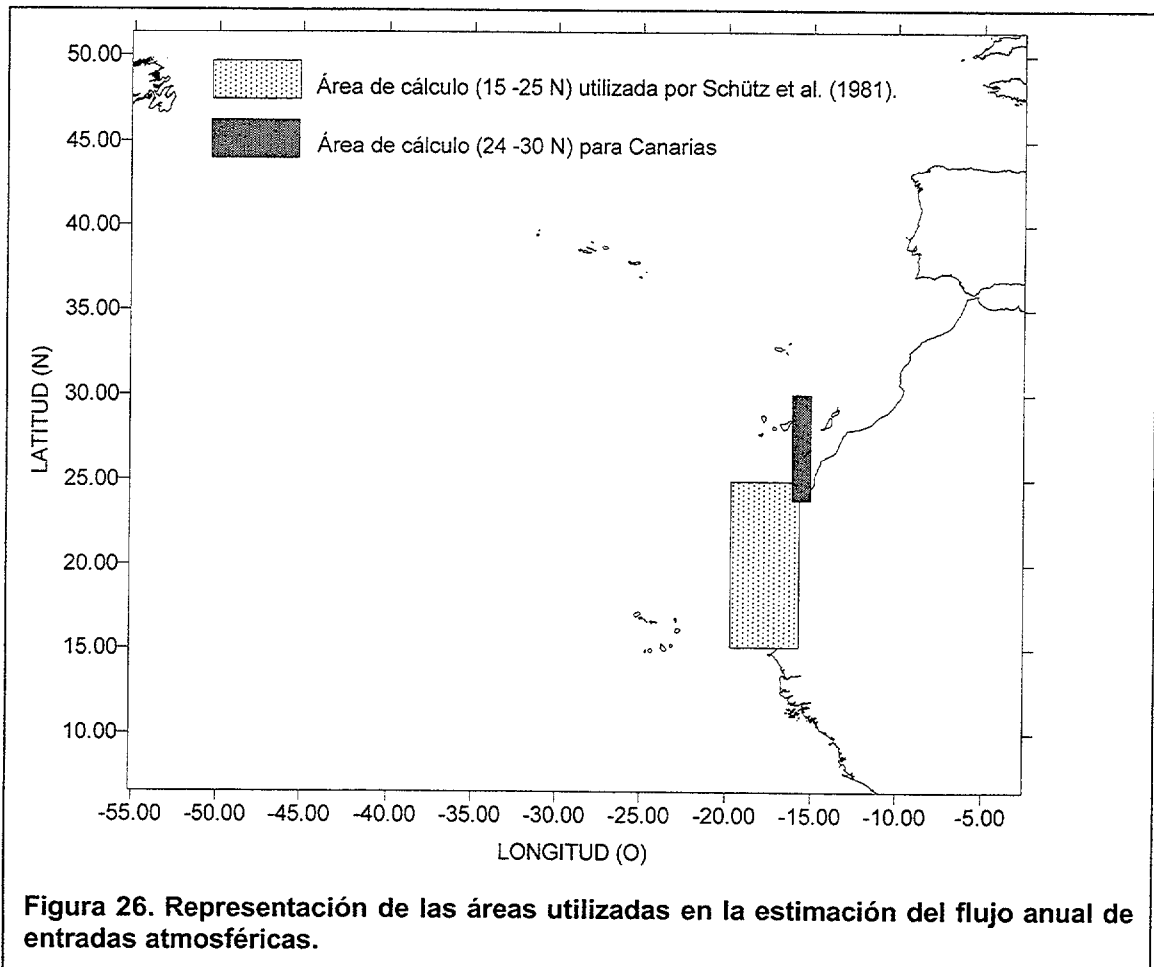
La información en la distribución de tallas del material particulado es importante puesto que permite el entendimiento de una serie de factores como su

generación, transporte, deposición y efectos climáticos. En las regiones medio-oceánicas, el radio mediano de masa (RMM) de las partículas de aerosol mineral parece estabilizarse en el rango de 0.5-1.5  $\mu\text{m}$  (Prospero & Savoie, 1989). En áreas cercanas a la zona fuente, el diámetro de la partícula aumenta pero éstas tienden a permanecer poco tiempo en la atmósfera y gran parte de ellas se depositan y no sufren transporte a grandes distancias. Las partículas más pequeñas podrían generarse en áreas donde la velocidad del viento y la carga de partículas en la atmósfera son altas, debido a la disgregación de las partículas más grandes por un proceso de choque entre ellas como consecuencia de la velocidad del viento. Estudios de fraccionamiento de tallas realizados a lo largo de este trabajo muestran que la distribución de partículas atmosféricas no difiere entre los días de muestreo (ver figura 15). No aparecen proporciones altas de partículas de radios superiores a 10  $\mu\text{m}$  en ninguno de los días de muestreo y sólo cabe destacar el mayor porcentaje en partículas finas durante los días saharianos con respecto a los días limpios, hecho que podría ser explicado en función de los procesos de choque y posterior disgregación sugeridos por Duce (1995). D'Almeida & Schutz (1983) han señalado que la distribución de tallas con radios menores representa una "población" bien mezclada de aerosol mineral que puede ser transportado a grandes distancias mientras que las partículas mayores están relacionadas con fuentes locales y permanecen en la atmósfera durante un corto periodo de tiempo. Esta idea podría confirmar la distribución que se ha observado en este estudio así como la diferencia de concentración de material en los distintos lugares de muestreo, dependiendo de la altura y la aproximación realizada para las velocidades de deposición en la que se asumió un valor de velocidad de deposición seca mayor puesto que la distribución en el tamaño de las partículas también podría serlo por el efecto local del área de muestreo.

La distribución vertical del aerosol marino en la troposfera es pues, una información importante para entender el transporte de aerosol a grandes distancias. Este transporte sobre el océano tiene lugar por encima de la capa límite oceánica y hasta los 5 Km de altura (Prospero et al. , 1989). La capa de polvo que ha sido observada en el Norte de África, que luego se dirigirá al Atlántico Central, se localiza a 5-7 Km de altura sobre el desierto. Cuando la capa de aire caliente y seco se mueve hacia el oeste y atraviesa la costa africana, es cortada por la capa de aire más húmeda y fría de los vientos alisios provocando la generación de una fuerte inversión de 1-1.5 Km. Esta capa finaliza sobre 5-7 Km por una inversión de subsidencia. El transporte del material tiene lugar dentro de esta capa, la Capa de Aire Sahariana (CAS). Talbot et al. (1986) encontraron que el centro de la pluma de polvo se encontraba a 2-3 Km por encima del océano cerca de las Barbados. El modelo desarrollado por Schütz (1980) (figura 25) sostiene que las distribuciones verticales de las partículas con un radio inferior a  $1 \mu\text{m}$  no son muy variables en un recorrido de 5000 Km. Sin embargo, la distribución de masa total disminuye significativamente dentro de los primeros 1000 Km para partículas mayores como resultado de la deposición de éstas en los primeros kilómetros del recorrido. A pesar de no poseer datos de distribución vertical, los resultados obtenidos a lo largo de este estudio parecen confirmar la distribución de tallas dada por otros autores ya que el mayor porcentaje de partículas colectadas en los impactadores en cascada están en el rango de  $0.6\text{-}5 \mu\text{m}$ .



Según lo visto hasta el momento, los perfiles de transporte de polvo mineral son dependientes tanto de las características meteorológicas como de las características físicas de una región fuente particular. Por otro lado, la estimación de la deposición de polvo mineral a los océanos está poco estudiada. Existen pocas medidas directas de la deposición en los océanos para largos periodos de tiempo. Una de los primeros cálculos de deposición realizados se deben a Schütz (1980), el cual estimó que  $260 \times 10^6$  tons/año de aerosol mineral es enviado cada año al Atlántico Norte desde el Sahara. Este transporte tiene lugar en un canal de



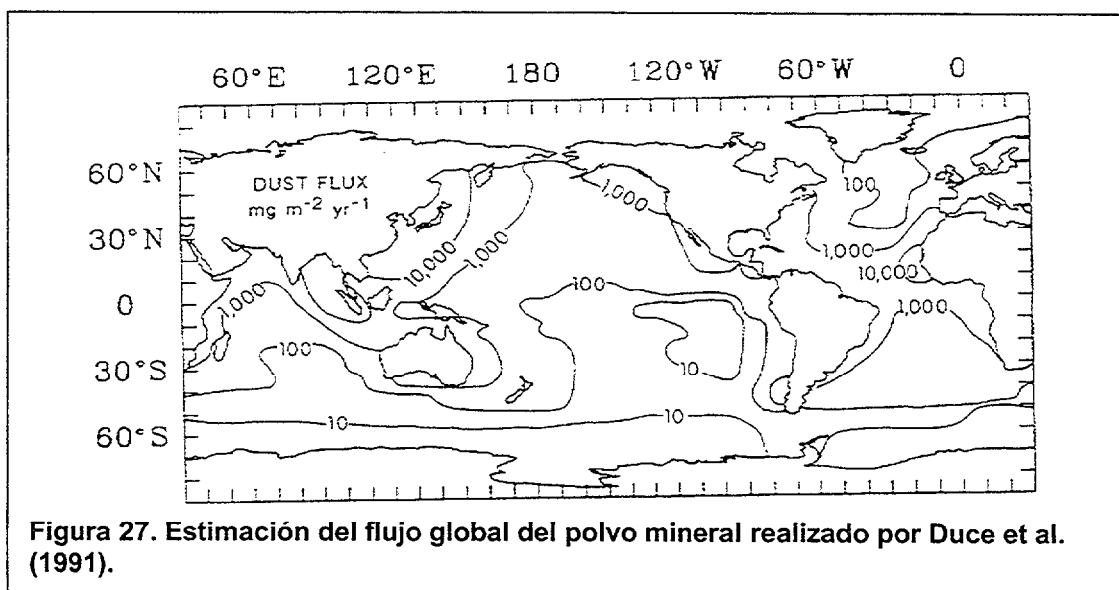
transporte de 1000 km de ancho y 3.5 km de altura, entre  $15^{\circ}$ - $25^{\circ}$ N, principalmente. A partir de esta estimación se calculó que el 50% de esta masa se deposita en los primeros 500 Km ( $130 \times 10^6$  tons/año). Estimaron que el 70% es depositado en los primeros 1000 Km ( $182 \times 10^6$  tons/año), el 75% dentro de los 2000 Km ( $195 \times 10^6$  tons/año), el 78% en 3000 Km ( $203 \times 10^6$  tons/año), y el 80% en los 4000 Km ( $208 \times 10^6$  tons/año) y sólo el 20% restante ( $50 \times 10^6$  tons/año) es transportado a grandes distancias. Posteriormente, Schütz et al. (1981)



realizaron la estimación de la deposición en la Región Canaria del orden de  $2.0\text{--}8.6 \times 10^6$  tons/año.

En general, las estimaciones del transporte de polvo y deposición se deben realizar a partir de distintos modelos. El más utilizado es el desarrollado por el Grupo de Expertos en Aspectos Científicos de la Polución Marina (**GESAMP**, *Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution*). Este modelo utiliza los datos más recientes de concentración de polvo mineral y tiene en cuenta la variabilidad anual ya que, como se ha visto a lo largo de este capítulo, la variabilidad temporal de la deposición así como la cantidad de precipitaciones pueden variar, de forma importante, las entradas que tienen lugar en los océanos. **GESAMP** desarrolla un modelo empírico basado en valores anuales de concentración extrapolados a áreas de  $10^\circ \times 10^\circ$  sobre los océanos y teniendo en cuenta una serie de parámetros, como el factor S en la deposición húmeda y la velocidad de deposición en la deposición seca así como el tamaño de partícula, en las distintas áreas de trabajo.

Las estimaciones de entrada anual realizadas a lo largo de este trabajo ( $1.7 \times 10^6$  tons/año en 1997 y  $2.9 \times 10^6$  tons/año en 1998), utilizando los valores medios de cargas atmosféricas y las aproximaciones correspondientes para la velocidad de deposición seca y S (factor de deposición húmeda) parecen estar más próximas a las estimaciones realizadas por Schütz ( $2.0\text{--}8.6 \times 10^6$  tons/año) que a las obtenidas por el modelo **GESAMP** para la misma región ( $0.5 \times 10^6$  tons/año) calculado a partir de los datos de Duce et al. (1991) y Prospero (1996). Estas



estimaciones, teniendo en cuenta que la región objeto de estudio se encuentra situada fuera del cinturón descrito por estos autores (entre 25°-30°N) de la masa total que se transporta desde el Sahara hacia el Atlántico, sólo el 1% del total estimado por Schütz sería depositado en el área de estudio (Figura 26). Las estimaciones del modelo **GESAMP** se muestran en la figura 27.

Una vez realizado el cálculo de la estimación en el área de estudio, se pueden ampliar estos cálculos hasta las costas norteamericanas, teniendo en cuenta los datos publicados por los distintos autores en el área. Los puntos con datos de carga atmosférica son, además de Gran Canaria, Bermuda ( $5.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Barbados ( $14.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y Miami ( $5.60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Prospero, 1996). Teniendo en cuenta el modelo de Schütz desarrollado anteriormente y los datos de concentración de los distintos puntos de muestreo, la estimación de entrada al océano Atlántico es de  $300 \times 10^6$  tons/año donde se observa que la zona ocupada por los primeros 500 Km podría recibir una entrada anual de  $159 \times 10^6$  tons/año mientras que el resto del océano recibiría  $143 \times 10^6$  tons/año, aproximadamente, tal como se muestra en la figura 28. El modelo **GESAMP** da una estimación para el área de  $336 \times 10^6$  tons/año para el mismo área de trabajo (10°-30° N; 80°-10° O). Por otro lado, Swap et al (1996), a partir de imágenes de satélite estimaron un transporte anual hacia el oeste de material mineral que osciló entre  $130$  y  $460 \times 10^6$  tons/año.

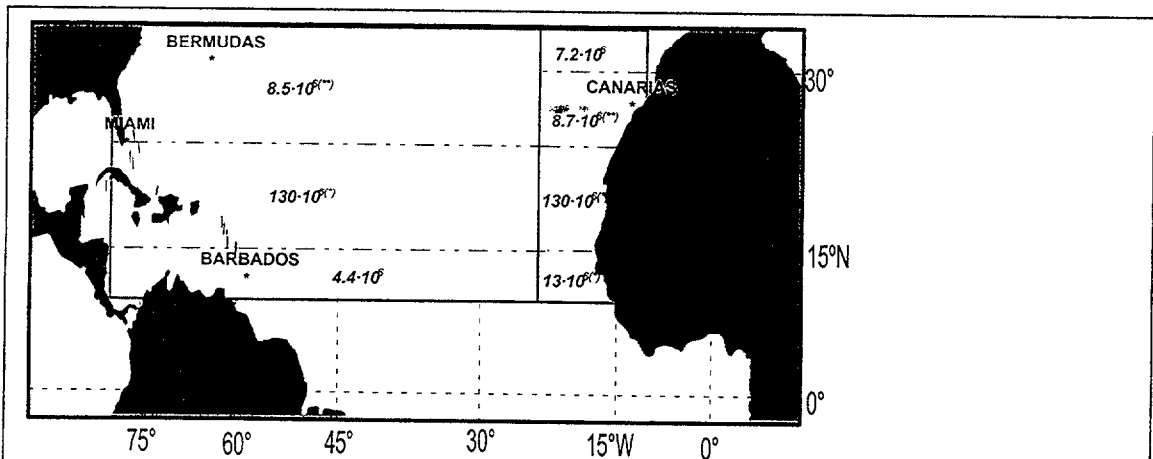


Figura 28. Estimación del flujo anual de polvo mineral calculado a partir de los datos de carga atmosférica publicados por distintos autores (en tons/año).

(\*) Estimaciones realizadas por Schütz (1980)

(\*\*) Estimaciones realizadas en este estudio a partir de datos de distintos autores.

Las diferencias en las estimaciones realizadas entre los distintos modelos podrían ser debidas a distintos factores:

- el modelo de Schütz no ha tenido en cuenta la variabilidad estacional en sus estimaciones por lo que, posiblemente, la estimación se encuentre por debajo de las obtenidas por otros modelos;
- el modelo **GESAMP** utiliza distintas aproximaciones para las deposiciones húmedas y secas en función de la caja de estudio. Sin embargo, la aproximación realizada sobre nuestro área es menor a la obtenida en esta área a partir de los datos experimentales;
- las imágenes de satélite presentan problemas en las medidas de eficiencia de la dispersión de luz ya que las partículas submicrométricas (0.1-1.0  $\mu\text{m}$ ) presentan una eficiencia mayor que las partículas supramicrométricas, que son donde reside la mayor parte de la masa mineral, provocando sobrestimaciones en el transporte y deposición.
- las concentraciones de polvo mineral en la atmósfera no son constantes en el tiempo por lo que los cálculos pueden variar de un año a otro.

A pesar de las diferencias en las estimaciones de deposición en el océano Atlántico está claro que la entrada de material es suficientemente alta y geoquímicamente significativa como se ha observado en Florida con el ciclo del aluminio (Landing et al., 1995) o geológicamente, en la formación de suelos.

Entonces, en lo que se refiere al proceso de deposición en los océanos, durante los períodos húmedos, la transferencia se produce por la acción limpiadora y por la sedimentación gravitatoria de los elementos de la precipitación. Durante los períodos secos, la materia se transfiere mediante varios procesos, incluida la sedimentación gravitatoria, la difusión turbulenta y la difusión molecular. Los procesos finales de eliminación son la adhesión (impactación, adsorción) y la reacción química. De forma conjunta, estos últimos mecanismos se denominan procesos de depósito seco. Es difícil realizar una afirmación general sobre la importancia relativa de la eliminación seca y/o húmeda de las partículas atmosféricas sobre el océano. De acuerdo con Prospero et al. (1989), las regiones más importantes para la producción de material particulado son, probablemente, aquellas que se encuentran en las zonas de transición áridas y húmedas, con una precipitación anual entre 100 y 200 mm, situación que podría estar de acuerdo con la posición ocupada por las Islas. El Archipiélago Canario está sometido a regímenes de precipitaciones cuando hay una retirada o un debilitamiento del anticiclón de las Azores, lo que facilita la advección de masas de aire húmedas e inestables hasta el

Archipiélago. Ambas actuaciones conjuntas dan lugar a la "disolución" del material particulado en el agua dulce de la lluvia y, posteriormente, en la superficie oceánica.

Por otro lado, Uematsu et al. (1985) encontraron que, sobre el Océano Pacífico, la deposición seca contribuye un 20% del flujo total del aerosol mineral. Esta contribución es variable con el tiempo y con el lugar de muestreo. En las estimaciones realizadas a lo largo de este trabajo, la deposición seca está por encima del 80% del total mientras que, la deposición húmeda supone un 5% del total para 1997 y un 3% para 1998, valores mínimos si se comparan con las estimaciones de la deposición seca. Sin embargo, el impacto puntual de la deposición húmeda, sobre todo después de un evento de polvo, podría ser más importante que el producido por la deposición seca ya que las cantidades de material que son depositadas durante una precipitación son del mismo orden de magnitud ( $51 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ) que la entrada media diaria seca estimada ( $56 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ ). Este hecho se confirma con las muestras obtenidas durante 1999. Como ejemplo, citemos que el 8 de enero de 1999 se produjo una fuerte entrada de material sahariano en el Archipiélago. Sin embargo, y a pesar de que los muestreadores no pudieron registrar estas entradas, debido a que se produjo una intensa nevada en la zona de muestreo, las muestras de nieve recogidas dieron concentraciones de polvo sahariano de  $164.2 \text{ mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ , calculados mediante filtración. Esta contribución de material por este tipo de deposición podría ser más importante que la que se pudo producir por deposición seca, aunque al nivel del mar la cantidad de precipitaciones sea algo inferior.

La variación entre regiones que se plantea se podría explicar por las diferencias en la cantidad de precipitación total, las frecuencias de éstas, la frecuencia de las entradas de elementos a la atmósfera que podrían generar una variabilidad significativa de la relación entre las velocidades de deposición seca y húmeda. En el presente estudio se observa que el porcentaje de entrada de material sahariano se incrementa considerablemente durante las deposiciones húmedas posteriores a las entradas saharianas (más de cinco veces la entrada media diaria). Resultados similares han sido medidos en regiones próximas al continente asiático. A partir de los datos de flujos experimentales se puede concluir que, en el área de estudio, la deposición total es, principalmente, deposición seca excepto en aquellos días de precipitación posteriores a fuertes entradas saharianas, las cuales podrían producir entradas considerables de material litogénico a la superficie oceánica.

A modo de resumen de este capítulo se podría afirmar que existen múltiples factores que influyen en la generación, transporte y deposición del material atmosférico. La generación de este material y su distribución atmosférica están

caracterizadas por una variabilidad temporal y espacial significativa. Las entradas de material sahariano en la Región Canaria permanecen una media de entre 3 y 7 días. Durante este periodo se desplaza hacia el oeste alcanzando las costas americanas. Los tiempos de residencia de las partículas en la atmósfera dependen de un gran número de factores, como su tamaño, el régimen de precipitaciones y la distribución vertical de ellas, aunque se asumen residencias de hasta una semana. Las partículas que dominan la atmósfera canaria poseen un diámetro medio inferior a 1  $\mu\text{m}$ . La presencia de partículas con tallas superiores a 5  $\mu\text{m}$  es prácticamente nula. Las partículas submicrométricas son especialmente importantes en las consideraciones climáticas. Aunque la deposición húmeda parece ser el principal mecanismo de eliminación de las partículas atmosféricas, el área objeto de este trabajo no presenta una frecuencia de precipitación elevada por lo que la deposición seca parece tener mayor importancia en esta área aunque no se debe despreciar el efecto de la deposición húmeda en la deposición del material, puesto que se ha observado que ésta puede llegar a ser más importante que la deposición seca, en días puntuales.

La composición de este material particulado y sus propiedades físico-químicas son importantes para poder establecer, por una parte, el origen de este material, con trazadores como el hierro y, por otro lado, comprender el comportamiento de elementos como el aluminio en su distribución en el océano. Éste será el punto de partida del siguiente capítulo.

# **ELEMENTOS TRAZA EN LA ATMÓSFERA CANARIA**



### III. ELEMENTOS TRAZA EN LA ATMÓSFERA CANARIA.

#### 1. Introducción.

Estudios recientes han demostrado que la atmósfera puede ser una fuente importante de ciertos elementos traza en el océano abierto y, por tanto, un componente importante en el ciclo de estos elementos en el océano. Algunos metales muestran un enriquecimiento sustancial en las aguas superficiales con respecto a 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 (Hydes (1979); Landing y Bruland (1980); Elderfield y Greaves (1982); Lee (1982); Measures y Edmond (1983); Martin et al. (1983); Duce (1986); Maring y Duce (1987); Martin et al. (1989); Guieu et al. (1991)). De particular interés son las entradas de elementos como el hierro, el nitrógeno o el fósforo, esenciales para el crecimiento biológico en el medio marino. El efecto de estas entradas es más evidente en los giros centrales oceánicos, pudiendo influir en la producción primaria (p.ej. Young et al., 1991).

Existen varias referencias que sugieren que las entradas atmosféricas afectan a la química de la columna de agua. Así, Boyle et al. (1986) encontraron cambios estacionales en las concentraciones de Pb en la columna de agua, consistentes con los cambios en las entradas atmosféricas y con los ciclos estacionales de los procesos en la columna de agua. Posteriormente, Shen y Boyle (1987) demostraron que los cambios en las concentraciones de Pb y Cd en los esqueletos de los corales se pueden interpretar en función de las entradas atmosféricas, las cuales afectan a las concentraciones de estos elementos en la columna de agua y, por tanto, a la disponibilidad biológica. Por otro lado, Duce (1986) ha mostrado que en zonas oligotróficas fuertemente estratificadas, como el mar de los Sargazos, las entradas atmosféricas de N y Fe en las aguas superficiales son más significativas que las provenientes de aguas más profundas, mientras que la entrada atmosférica de P parece tener menor importancia (aunque en periodos de fuertes pulsos estas entradas podrían ser más significativas).

El conocimiento de la composición del polvo mineral atmosférico así como de parámetros que afectan la solubilidad de los distintos elementos traza será crucial para el estudio del comportamiento de estos componentes traza en la columna de agua. Para entender el comportamiento de los distintos elementos en



sus ciclos geoquímicos y para la evaluación de su impacto en los procesos químicos y biológicos en las aguas superficiales oceánicas se hace necesario el estudio de la transferencia atmósfera-océano.

## **2. Muestreo y análisis.**

La composición elemental del material particulado atmosférico se llevó a cabo a partir de la digestión ácida del polvo muestreado, la cual se realizó sobre  $\frac{1}{4}$  de los filtros expuestos en el Pico de La Gorra. Se utilizaron recipientes de teflón capaces de soportar las altas temperaturas a las que van a ser digeridos los filtros. El protocolo de trabajo fue adaptado a partir del utilizado por Guieu (1991). Consiste en las siguientes fases:

- **1º Fase:** Muestra + 5 ml de HF + 3 ml HNO<sub>3</sub>, en una placa caliente a 120°C durante 6 horas;
- **2º Fase:** Al residuo frío de la primera fase, se le añade 1 ml de HClO<sub>4</sub>, y se calienta en botes cerrados durante 24 horas a la misma temperatura. Posteriormente, se evaporó el sobrenadante hasta que el residuo estuvo parcialmente seco;
- **3º Fase:** Se ajustó el residuo de la segunda fase con 1 ml de HF, 1 ml de HNO<sub>3</sub> y 1 ml de HClO<sub>4</sub>. Se le someterá al mismo tratamiento que en la segunda fase. Posteriormente, se llevará a evaporación hasta que el residuo esté parcialmente seco. Si no se encuentra disuelto todo el filtro, se repite esta operación una vez más.
- **4º Fase:** Se adicionó al residuo 1 ml de HClO<sub>4</sub>. Cerrar los digestores y dejar actuar el ácido durante 24 horas a 120°C. Llevar, posteriormente, a casi sequedad.
- **5º Fase:** Después de enfriar el residuo, se enrasó a un volumen final determinado.

Posteriormente, y antes de proceder al análisis, se realizaron las diluciones correspondientes, 1/500 para elementos como Fe, Al y Mn y 1/50 o sin dilución para el resto (Cr, Cu, Ti y Co) de cada una de las muestras. Los análisis de estos elementos se llevaron a cabo mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica

(E.A.A.) con cámara de grafito (Varian-300). La calibración de los análisis se realizó mediante el método de las adiciones estándar.

### 2.1. Eficiencia de la digestión.

El material de referencia MESS-2 fue sometido al proceso de digestión ácida con el fin de comprobar la eficiencia del proceso. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Elemento	Este estudio (ppm)	Valor certificado (ppm)
Al	160.97 ± 8.40	162.00 ± 4.90
Co	11.98 ± 2.40	13.80 ± 1.40
Cr		106.00 ± 8.00
Cu	31.40 ± 1.10	39.30 ± 2.00
Fe	52.63 ± 2.07	62.20 ± 3.10
Mn	329.90 ± 16.62	365.00 ± 21.00
Ni		49.30 ± 1.80
Ti	-----	-----

**Tabla 9. Validación del proceso de digestión.**

La recuperación de los elementos oscila entorno al 90% de los resultados suministrados por el material de referencia.

### 2.2. Reproducibilidad de la digestión.

Con el fin de estudiar la reproducibilidad del proceso de digestión, los filtros de muestreo se subdividieron en seis muestras homogéneas, las cuales fueron sometidas a la digestión ácida. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

El porcentaje de variación no superó el 12%. La manipulación del filtro para su división puede contribuir, en buena medida, a esta variación.

Elemento	Concentración	% Error
Al	110.6 ± 13.6 mg Al/g	12.3
Co	14.6 ± 2.5 µg Co/g	3.5
Cr	123.6 ± 14.2 µg Cr/g	11.5
Cu	36.2 ± 2.0 µg Cu/g	5.6
Fe	33.3 ± 3.2 µg Fe/g	9.6
Mn	158 ± 20.3 µg Mn/g	11.8
Ti	4.5 ± 0.1 mg Ti/g	2.6

**Tabla 10. Reproducibilidad de la digestión.**

### 2.3. Análisis de metales

La composición metálica del material particulado una vez digeridos los filtros se realizó utilizando un espectrofotómetro de Absorción Atómica con cámara de grafito como ya se indicó anteriormente. Este sistema permite la determinación de elementos traza mediante la evaporación de un volumen pequeño de muestra (20 µl) a baja temperatura, que luego se calcina a una temperatura mayor dentro de un tubo de grafito calentado eléctricamente. Después de la calcinación, la corriente se incrementa a varios cientos de amperios, lo que eleva la temperatura del tubo a unos 2000°-3000°C, produciéndose la atomización de la muestra en milisegundos. En estas condiciones, se mide la absorbancia de las partículas atomizadas. Se hicieron triplicados para comprobar la reproducibilidad ( $\Gamma_{n-1}$ ) del

Elemento	% Reproducibilidad
Al	3.1
Co	1.6
Cr	2.0
Cu	0.9
Fe	3.0
Mn	3.1
Ni	1.0
Ti	2.9

**Tabla 11. Reproducibilidad del Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Varian 300-Z.**

equipo en todas las muestras analizadas. Ésta varía en función del metal y se resume en la Tabla 11, a partir de los replicados realizados sobre una misma

muestra. La calibración se llevó a cabo mediante el método de las adiciones estándar.

En ningún caso, esta variación en los replicados de las distintas muestras superó el 4%.

#### 2.4. Aporte del filtro a las muestras.

Las muestras pueden verse afectadas por la contaminación producida por el sistema de muestreo, las operaciones de manipulación del filtro o la propia

Elemento	Filtros Whatman 41		Filtros GF/A	
	$\mu\text{g l}^{-1}$	% Error	$\mu\text{g l}^{-1}$	% Error
Al	140.00		565.00	10.3
Co	0.50	0.4	0.04	2.4
Cr	7.30	9.0	2.60	10.5
Cu	2.10	10.0	0.79	4.5
Fe	0.00		31.70	12.6
Mn	1.84	11.0	3.30	15.0
Ni	84.60	9.0	143.30	1.6
Ti	0.00		40.50	8.6

**Tabla 12. Evaluación de los aportes de los filtros limpios.**

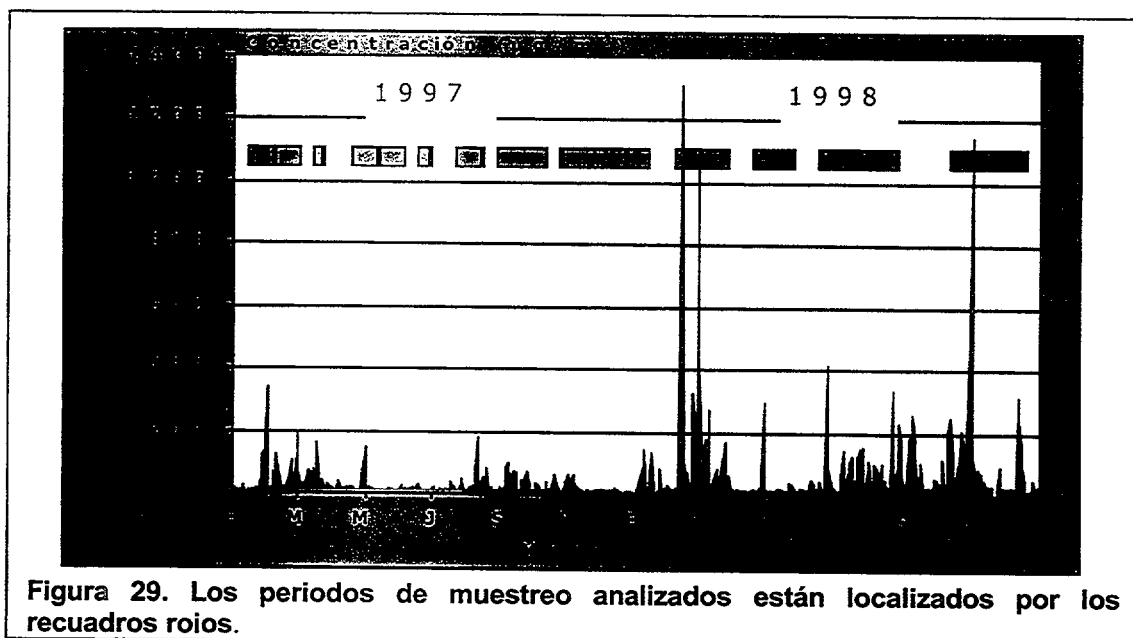
composición del filtro. La evaluación de estos riesgos se ha realizado de la siguiente forma: diversos filtros blancos expuestos en el lugar de muestreo (sin filtración activa) fueron sometidos a digestión ácida con el fin de comprobar el aporte de éstos sobre la concentración final obtenida. Las concentraciones de los elementos traza medidas en estos blancos no parecen presentar variaciones importantes (Al, 9.0%; Co, 3.5%; Cr, 1.5%; Cu, 6.4%; Fe, 8.9%; Mn, 13%; Ti, 9.0%) independientemente de los días en que han sido expuestos. Asimismo, esta variación fue comparable con aquellas que presentaron análisis replicados de filtros no expuestos.

La evaluación de la contribución del material del filtro a la concentración de los metales pesados se ha realizado mediante el análisis de filtros no expuestos. La variación media entre ellos ha sido de hasta un 15% para el Mn para los filtros de fibra de vidrio y de un máximo del 11% para el mismo elemento en los filtros de

celulosa. En la tabla 12 figuran las concentraciones metálicas medias en estos filtros.

Las concentraciones metálicas de las muestras se han expresado restando el aporte de los filtros, de acuerdo con esta tabla de valores medios. A modo de control, se han efectuado análisis de filtros blancos de cada caja (100 unidades) para evaluar la posible dispersión de estos valores en cada una de ellas. A partir de estos datos, se pueden explicar los errores más elevados para aquellos metales con mayores porcentajes en los filtros con respecto a las concentraciones en el material eólico. Estas circunstancias son especialmente relevantes para los filtros de fibra de vidrio. En este caso, la importancia del aporte del filtro varía dependiendo de la cantidad de material filtrado. Para los elementos crustales, tales como el hierro (Fe), manganeso (Mn), aluminio (Al), titanio (Ti) o cobalto (Co), el aporte del filtro puede alcanzar valores elevados en las muestras limpias mientras que para las producidas durante pulsos de polvo, oscila en torno al 15% de la muestra.

Para los filtros de celulosa, las contribuciones del blanco son menores y los errores que se cometen en la determinación de elementos crustales tales como Al, Fe o Ti, son más reducidos especialmente en las muestras saharianas. Sin embargo, para las muestras "limpias", con muy pequeños aportes eólicos, el error en la determinación de la cantidad de material depositado se incrementa mucho,



debido a los problemas de higroscopicidad que se han expuesto anteriormente. Por ello, en estas muestras, el incremento en la exactitud que se obtiene en la

determinación de los metales debido a la menor contribución de fondo del filtro (Whatman 41) se pierde debido a la incertidumbre introducida en la cuantificación de la cantidad total de material filtrado. Además, la fracción de partículas retenidas por estos filtros ( $>20 \mu\text{m}$ ) es sensiblemente inferior a la retenida en los filtros de fibra de vidrio, reteniendo partículas de menor tamaño ( $>1.6 \mu\text{m}$ ). Se eligieron, por tanto, los filtros de fibra de vidrio para el muestreo diario porque éstos son menos sensibles a la humedad y retienen las partículas de menor tamaño que pretendemos cuantificar. Además, tienen mayor resistencia para retener partículas pequeñas cuando la resistencia del flujo es muy baja y su manipulación se realiza con facilidad. En los días de fuertes entradas saharianas, se colocaron filtros de ambos tipos para comprobar las diferencias entre ellos y para llevar a cabo la determinación del aluminio en los filtros de celulosa.

### 3. Resultados.

Se ha realizado el análisis de la composición elemental para algunos metales traza en el 30% de las muestras atmosféricas coleccionadas durante el periodo de trabajo (1997-1998)(Figura 29). Los cuadrados rojos señalan los

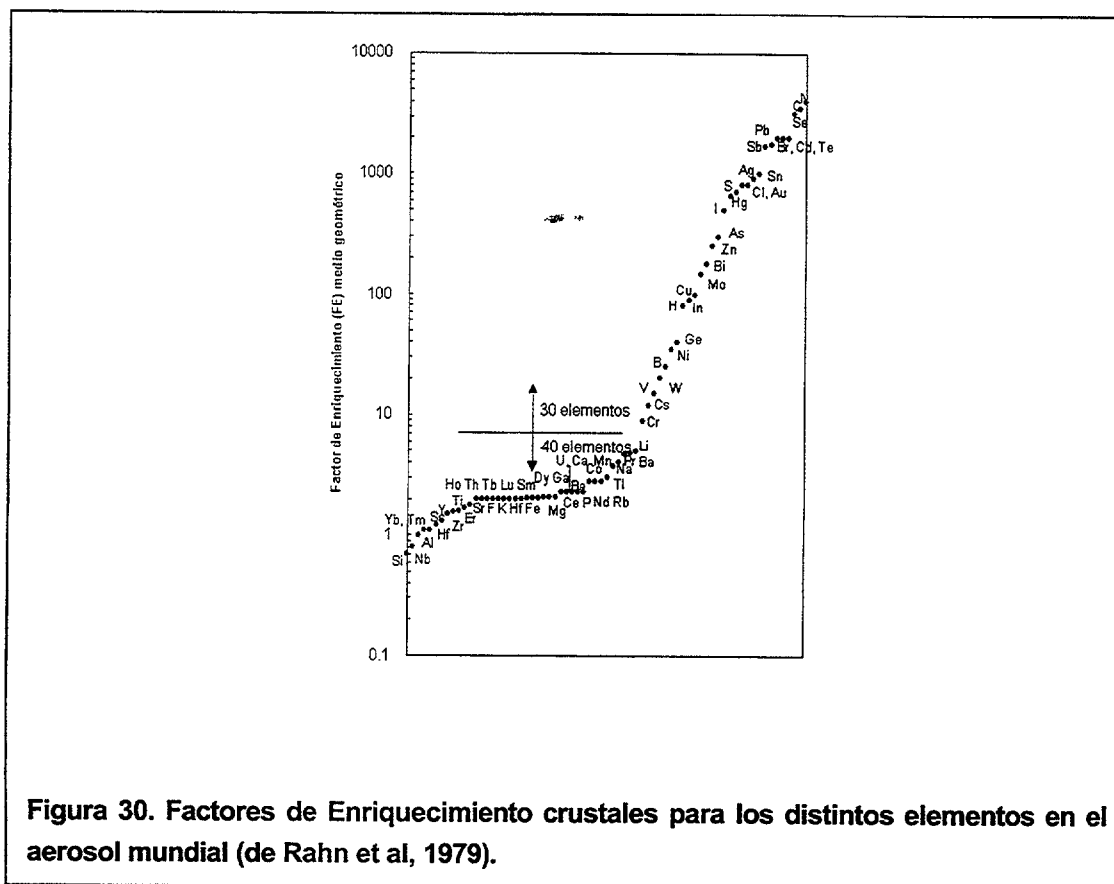


Figura 30. Factores de Enriquecimiento crustales para los distintos elementos en el aerosol mundial (de Rahn et al, 1979).

periodos de análisis. La elección de los elementos se realizó teniendo en cuenta el posible impacto de estos elementos en las aguas oceánicas y de los valores de los *Factores de Enriquecimiento (FE)* propuestos por Chester et al. (1991). Se define el Factor de Enriquecimiento (FE) con respecto a las abundancias crustales, en el presente estudio, en función de un elemento apropiado para la normalización, como

$$FE_{cr} = (X/Al)_a / (X/Al)_{cr} \quad (4)$$

donde  $FE_{cr}$  es el factor de enriquecimiento para elemento X en el aerosol (con el subíndice a) respecto a su abundancia crustal (con el subíndice cr), según estimaciones de Taylor (1964) para la composición del material de origen crustal. Normalmente, se utiliza el aluminio como trazador de las fuentes crustales aunque, como veremos más tarde, se pueden utilizar otros elementos, como el titanio, para definir la fuente de los elementos de estudio. Los valores de FE menores de 10 son indicativos de que un elemento tiene un origen predominantemente crustal. A estos elementos se les denomina *Elementos No Enriquecidos (ENE)* mientras que, aquellos elementos con FE superiores a 10 se considera que una fracción significativa del elemento tiene un origen no crustal (Figura 30). Estos elementos reciben el nombre de *Elementos Enriquecidos de forma Anómala (EEA)*.

Así, se eligieron el hierro, manganeso, titanio y cobalto como elementos no enriquecidos (ENE) mientras que se determinaron cobre y cromo como elementos enriquecidos de forma anómala (EEA).



Figura 31. Una clasificación de las muestras sometidas a digestión.

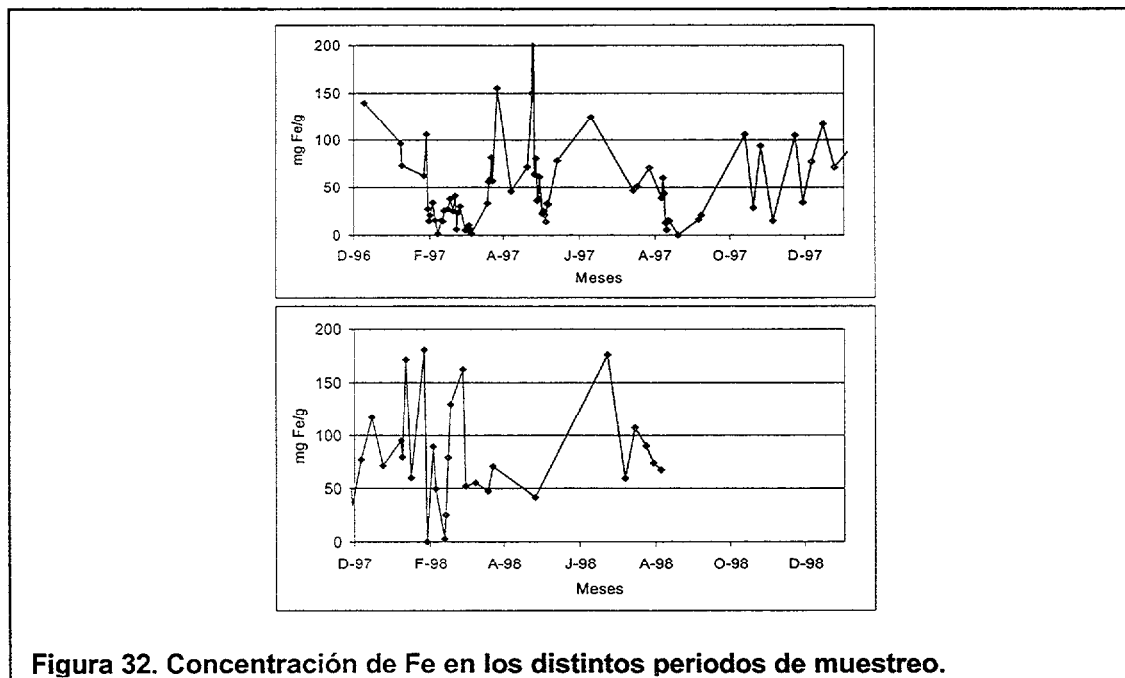
La elección de las muestras que serían analizadas se realizó, en una primera aproximación, a partir de los datos de carga atmosférica y, posteriormente, se completó la selección con los mapas de trayectorias suministrados por Ratmeyer (comunicación personal). Los datos de los análisis se dan en dos unidades de concentración: **mg/g** ó **µg/g** de material filtrado, para realizar una aproximación a la composición del material litogénico del elemento estudiado y, por otro lado, **µg/m<sup>3</sup>** de aire filtrado para tener información de la concentración del elemento de interés en la atmósfera. La composición química de las muestras suministrará una importante información relativa tanto al posible origen y variabilidad del material eólico como a los posibles aportes y fluctuaciones de los metales estudiados en el océano. La interpretación de los resultados será, sin embargo, una tarea compleja debido al gran número de factores que pueden afectar el proceso. Por ello, se han realizado diversas clasificaciones de los datos obtenidos, con el fin de entender los principales mecanismos involucrados. En una primera aproximación, se realizó una clasificación de las muestras en función de la trayectoria y dirección de la masa de aire que los contenía: "norte", proveniente del Atlántico Norte; "sur", desde el Golfo de Guinea hacia el área de estudio; "este", desde el continente africano y "oeste", desde el Atlántico Central (Figura 31) y de las estaciones anuales (invierno, primavera, verano y otoño) con el fin de mostrar la relación de la composición del material con alguna de estas variables. Además, se han establecido otras clasificaciones y relaciones tales como las relaciones de la composición y la cantidad total de aportes eólicos y las relaciones entre metales, entre otras.

A continuación, se describe el comportamiento de cada uno de los elementos de interés en las distintas muestras estudiadas de acuerdo con estas clasificaciones.



### 3.1. Hierro (Fe).

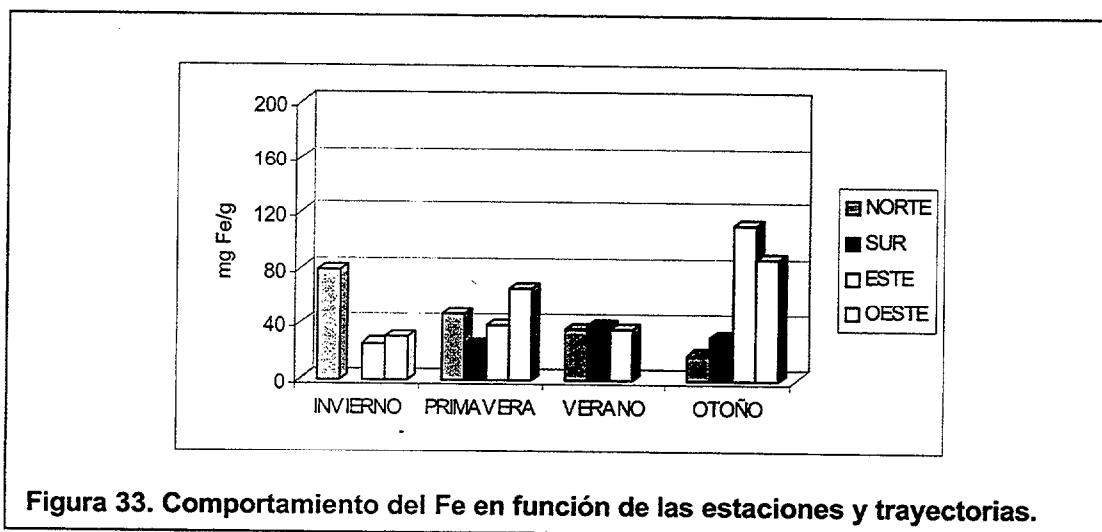
La concentración de hierro (mg Fe/g) presenta una gran variabilidad a lo largo del año según se muestra en la figura 32.



La composición en hierro del material particulado atmosférico osciló entre 1.5 mg Fe/g y 500 mg Fe/g. El valor medio obtenido para el total de las muestras fue de 51 mg Fe/g (5.1%), porcentaje próximo al dado por Martin y Whitfield, (1983), que es del 3.6%, aproximadamente. Según la clasificación propuesta, las muestras “norte” tuvieron una composición en hierro variable ( $40.5 \pm 33.8$  mg Fe/g) mientras que las muestras “sur” fueron más bajas ( $31.6 \pm 13.9$  mg Fe/g) aunque se produjeron en menor número de ocasiones. Las muestras con un origen sahariano, esto es, las muestras “este”, presentan concentraciones medias de hierro de  $32.3 \pm 27.7$  mg Fe/g mientras que las muestras “oeste” presentaron una concentración media de  $70.7 \pm 30.4$  mg Fe/g (Tabla 13). Esta clasificación parece indicar que los porcentajes más altos de Fe se encuentran en las muestras de origen oceánico mientras que, aquellas procedentes del desierto del Sahara o bien del norte contienen porcentajes menores de este elemento. Se ha de puntualizar que las cantidades de hierro total transportados en aquellas masas de aire procedentes del desierto del Sahara, debido a que la cantidad de partículas presentes en estas masas de aire son superiores en uno o varios órdenes de magnitud al resto de determinaciones. La elevada proporción de hierro en el

material eólico procedente del oeste, con un número pequeño de partículas, podría ser debido a diversos factores tales como:

1. el origen de las muestras;
2. las distintas proporciones de hierro en partículas de distinto tamaño y una distribución en talla de las partículas diferente en las muestras procedentes del Sahara y del oeste;
3. el distinto tiempo de residencia de los metales en las partículas atmosféricas.



Estas hipótesis serán discutidas convenientemente en el siguiente apartado.

Se ha de destacar finalmente, la amplia variabilidad en la composición del material procedente del este (continente africano), que sugiere la existencia de una gama de fuentes en la zona.

La segunda clasificación por estaciones muestra los valores más altos de este elemento durante la primavera y el otoño en las muestras con trayectorias este y oeste (figura 33). Durante el invierno también se presentan valores altos de hierro en las muestras con trayectoria norte. Para el resto de las estaciones y trayectorias se mantienen los valores medios de composición.

La representación de la composición en hierro del material frente a la carga atmosférica (Figura 34(a)) muestra una relación logarítmica entre ambos parámetros ( $r=0.5628$ ). Los valores más altos de concentración de hierro en el material muestreado se encuentran en aquellos días con cargas atmosféricas bajas relacionadas con las entradas desde el norte u oeste. La concentración de

hierro atmosférico ( $\text{ng Fe}/\text{m}^3$ ) presenta una relación lineal con la carga atmosférica ( $r=0.709$ ). Esta representación parece confirmar la estrecha relación del hierro con el material litogénico colectado (figura 34 (b)).

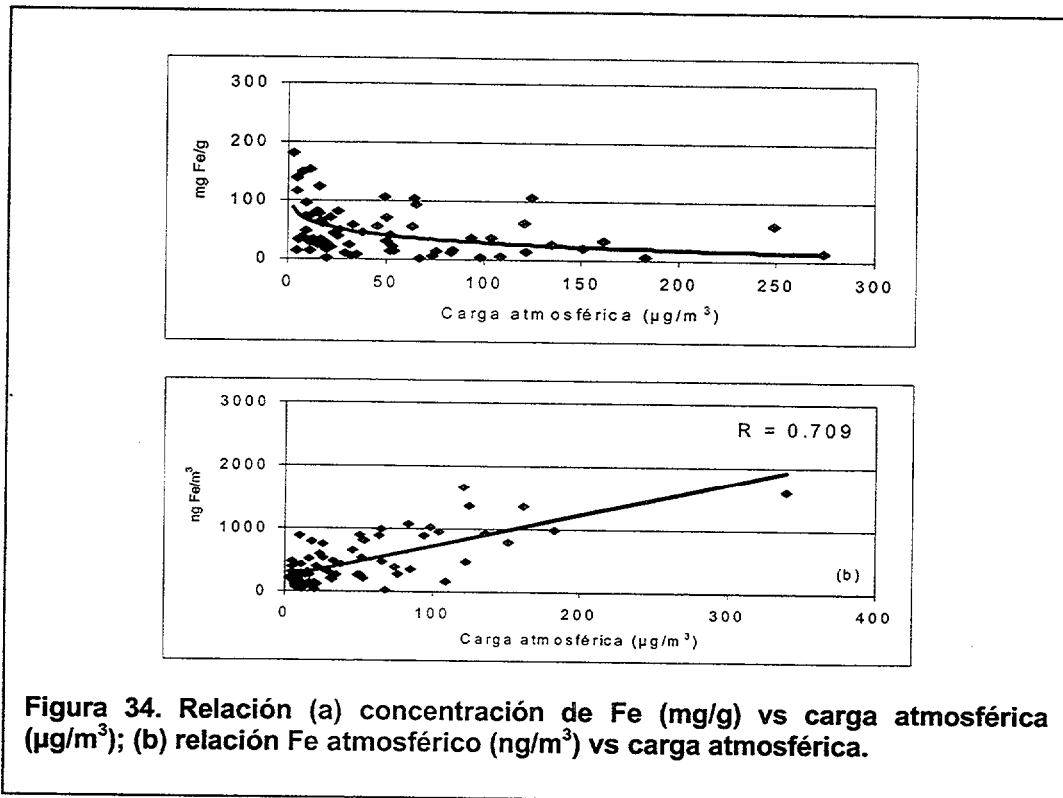
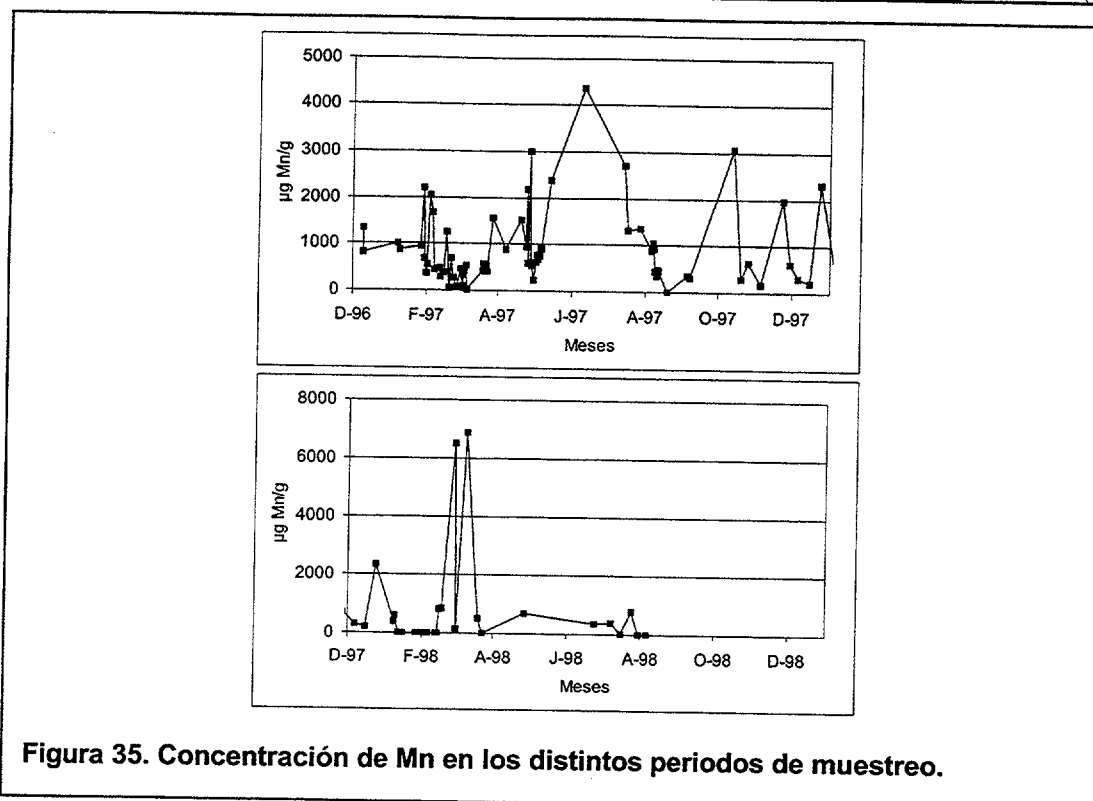
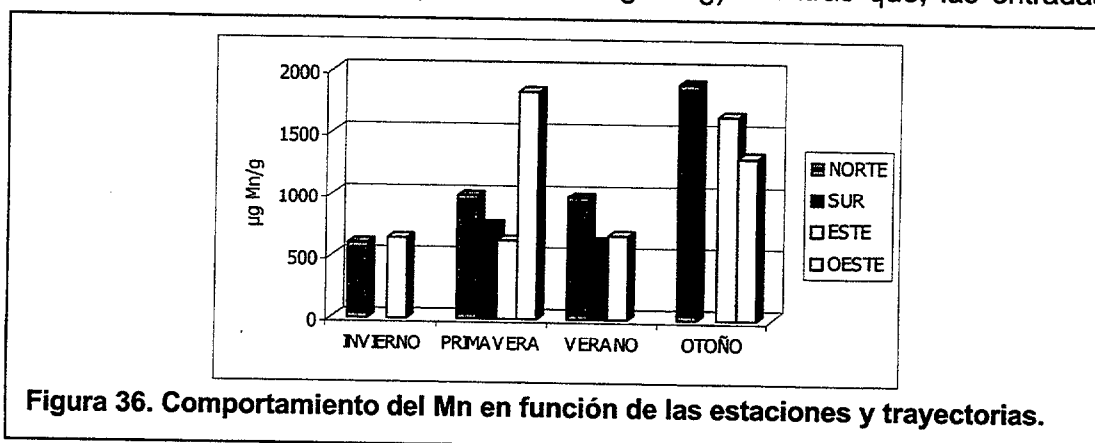


Figura 34. Relación (a) concentración de Fe (mg/g) vs carga atmosférica ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ); (b) relación Fe atmosférico ( $\text{ng}/\text{m}^3$ ) vs carga atmosférica.



### 3.2. Manganese (Mn).

Las concentraciones de manganeso en el material particulado atmosférico oscilaron entre 0.1 mg Mn/g y 6.0 mg Mn/g. El valor medio obtenido para el total de las muestras fue de 0.9 mg Mn/g (0.09%), porcentaje que está de acuerdo con los valores de Martin & Whitfield (1983), del 0.07 %, aproximadamente. El Mn, al igual que el hierro, presenta una amplia variabilidad en sus concentraciones (Figura 35). El estudio de los resultados en función de las trayectorias muestra los valores más altos de este elemento en las muestras con trayectoria oeste ( $1.59 \pm 1.33$  mg Mn/g). Las muestras recogidas en eventos con trayectorias este presentaron valores menores ( $0.78 \pm 0.73$  mg Mn/g) mientras que, las entradas

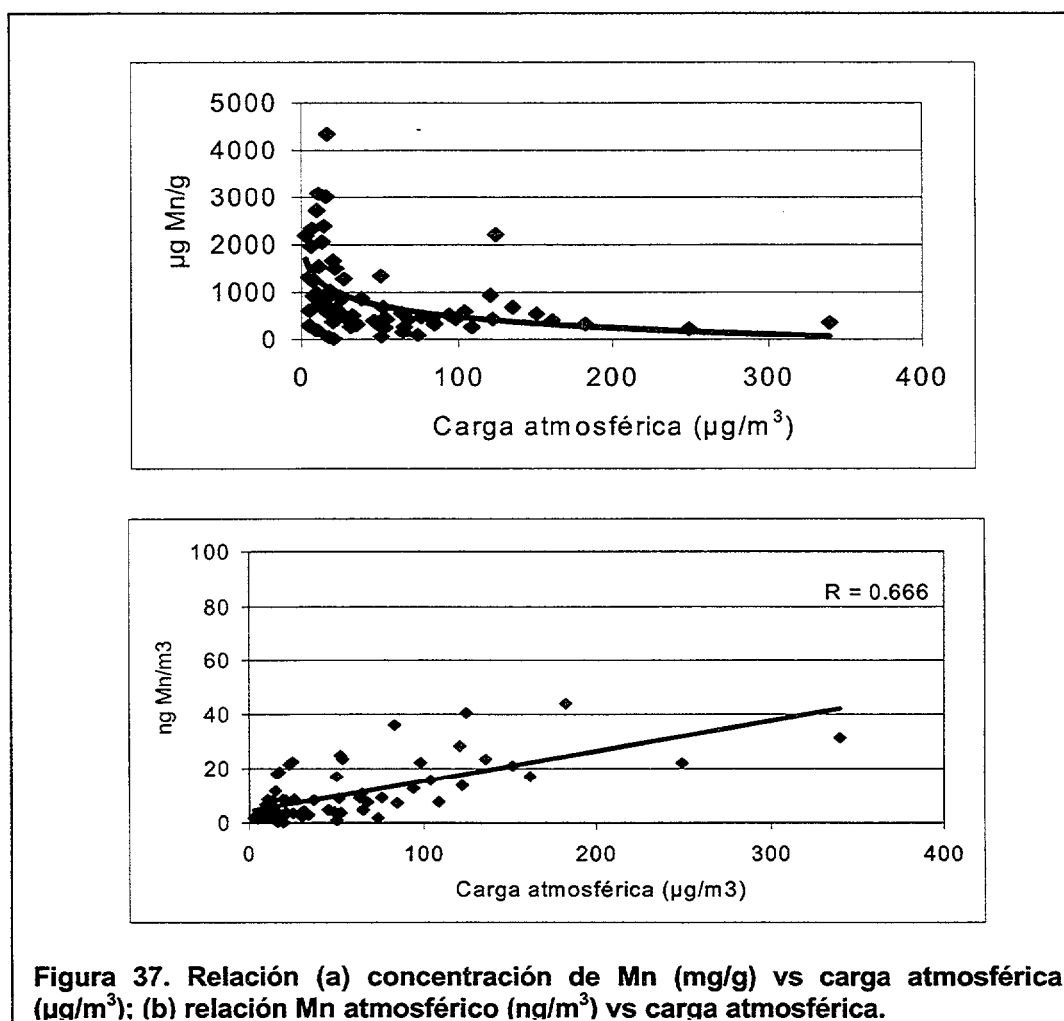


provenientes del norte dieron valores medios de manganeso entre las trayectorias

este y oeste ( $0.89 \pm 0.70$  mg Mn/g). La composición del material con respecto al manganeso para las trayectorias sur fue de  $0.56 \pm 0.23$  mg Mn/g. Según lo visto hasta el momento, las muestras con trayectoria oeste parecen presentar variaciones en la concentración de manganeso con la estación. Para el resto de las trayectorias, las concentraciones de este elemento parecen ser independientes de la época del año (Figura 36).

La clasificación por estaciones muestra un perfil, con los valores más altos durante la primavera y el otoño en las muestras con un origen oeste (Tabla 13, figura 36).

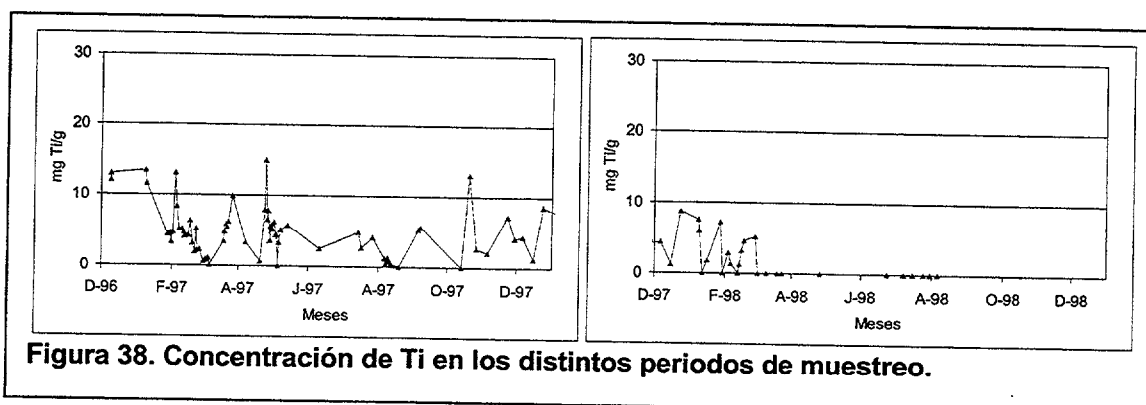
Al igual que para el hierro, la representación de la composición en manganeso del material particulado frente a la carga atmosférica (Figura 37(a)) muestra una relación logarítmica entre ambos parámetros, presentándose las concentraciones más altas de manganeso durante los días con cargas atmosféricas mínimas. La representación de la presencia de manganeso en la



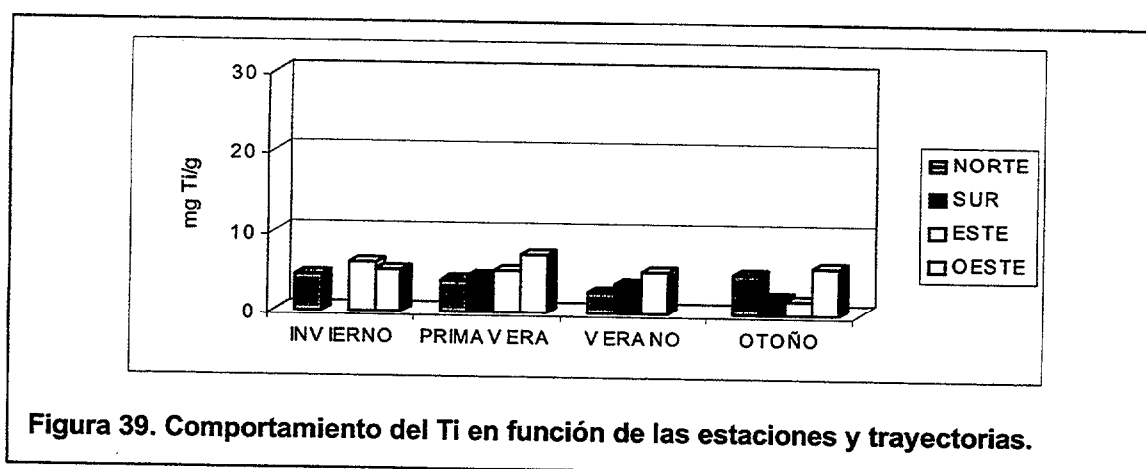
atmósfera ( $\text{ng Mn/m}^3$ ) presenta una relación lineal con la carga atmosférica ( $R=0.666$ ) (Figura 37(b)).

### 3.3. Titanio (Ti).

Las concentraciones de titanio en el material particulado atmosférico oscilaron entre  $0.2 \text{ mg Ti/g}$  y  $15 \text{ mg Ti/g}$ . El valor medio obtenido para el total de las muestras fue de  $5.3 \text{ mg Ti/g}$  (0.5%), porcentaje próximo a los existentes en la

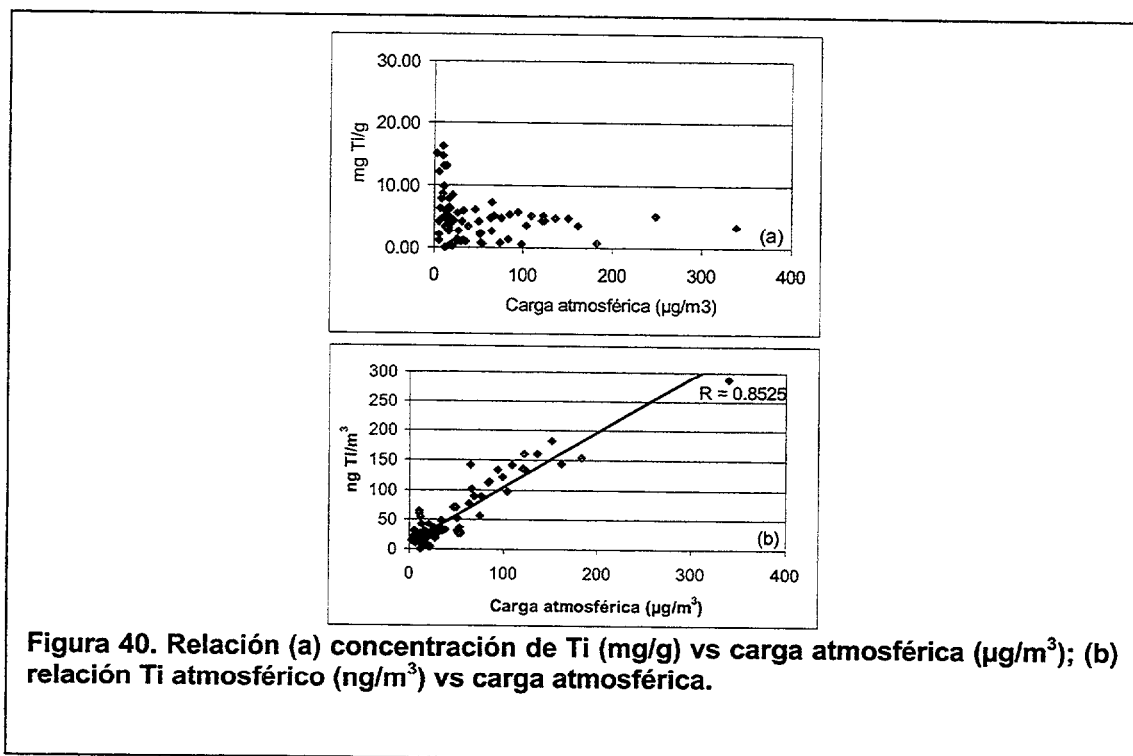


literatura (Wedepohl, 1969) del 0.4 %. La figura 38 muestra la variabilidad del Ti durante el periodo muestreado. Se observa que no existen grandes variaciones en la concentración de este elemento, como ocurría con el Fe y/o el Mn. El estudio de los resultados en función de las distintas trayectorias elegidas para este trabajo no muestra diferencias significativas en la composición en titanio del material particulado. Para los días con trayectoria oeste se obtuvo concentraciones medias de titanio en el material particulado de  $4.48 \pm 2.82 \text{ mg Ti/g}$  mientras que para las muestras clasificadas con trayectoria este (saharianas) la concentración media de Ti fue de  $3.95 \pm 1.92 \text{ mg Ti/g}$  y para la trayectoria sur fue de  $3.44 \pm 1.16 \text{ mg Ti/g}$ . Las muestras con trayectoria norte presentaron un valor medio de  $3.34 \pm 2.00 \text{ mg Ti/g}$ . Como se puede observar, las concentraciones de Ti en el material



particulado son similares en todas las trayectorias estudiadas. Los valores medios en la concentración de titanio en el polvo recogido clasificado por estaciones también se mantienen según se observa en la figura 39, aunque cabe señalar que durante el otoño, las muestras con trayectoria sur y este presentaron valores medios más bajos que los obtenidos para el resto de las estaciones.

Como era de esperar, la representación de la composición en titanio del material particulado frente a la cantidad de material en la atmósfera (Figura 40 (a)) no presenta ningún ajuste significativo ya que la composición del material, salvo alguna excepción, se mantiene constante. Existe una relación directa entre la concentración de titanio por volumen de aire filtrado y la carga atmosférica detectada (Figura 40 (b)).

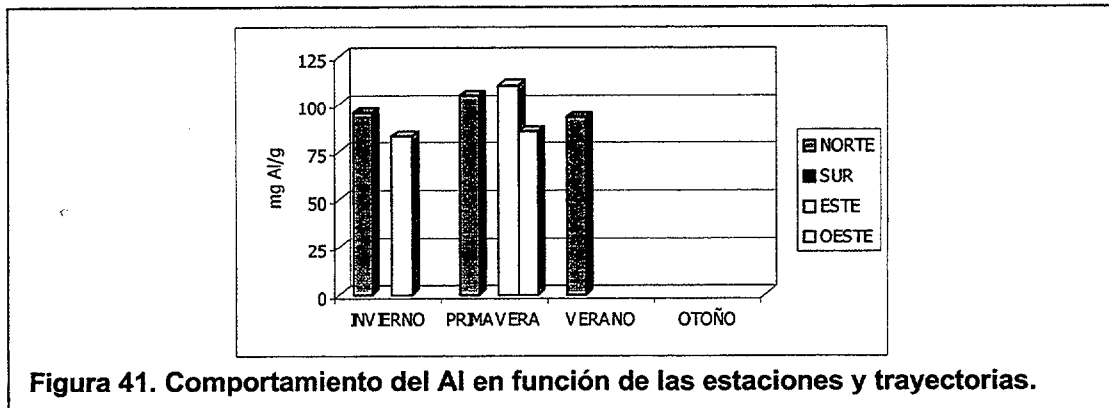


### 3.4. Aluminio (Al).

El aluminio presentó problemas a la hora de su determinación por aportes excesivos de este elemento debidos al propio filtro de fibra de vidrio. Sin embargo, a partir de los resultados disponibles y los obtenidos con filtros de celulosa en días de fuertes entradas saharianas se puede afirmar que su comportamiento es similar al del titanio, esto es, no existen diferencias importantes entre los valores medios obtenidos entre estaciones ni entre distintas trayectorias (Figura 41). El valor

mínimo de aluminio medido fue de 2.2 mg Al/g y el valor máximo alcanzó los 129 mg Al/g.

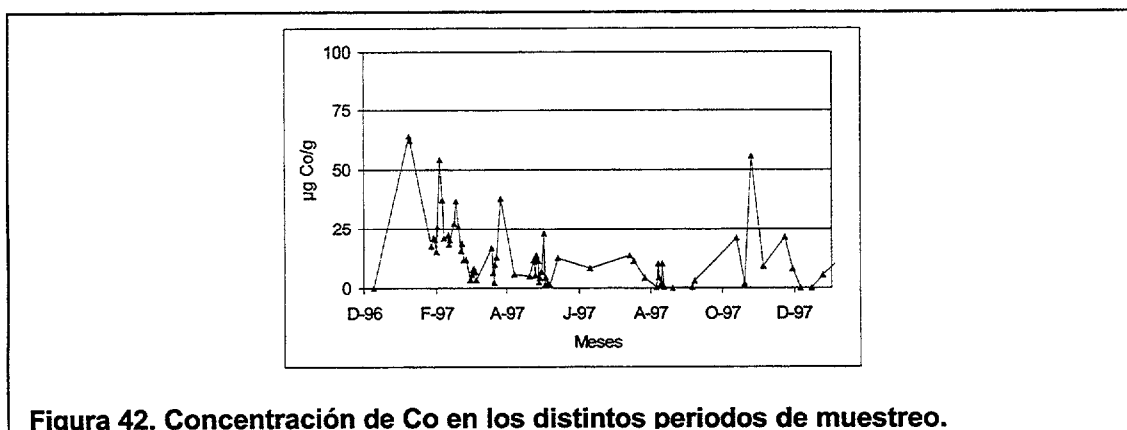
El valor medio obtenido fue de 8.2 mg Al/g (8.2%), valor próximo a los



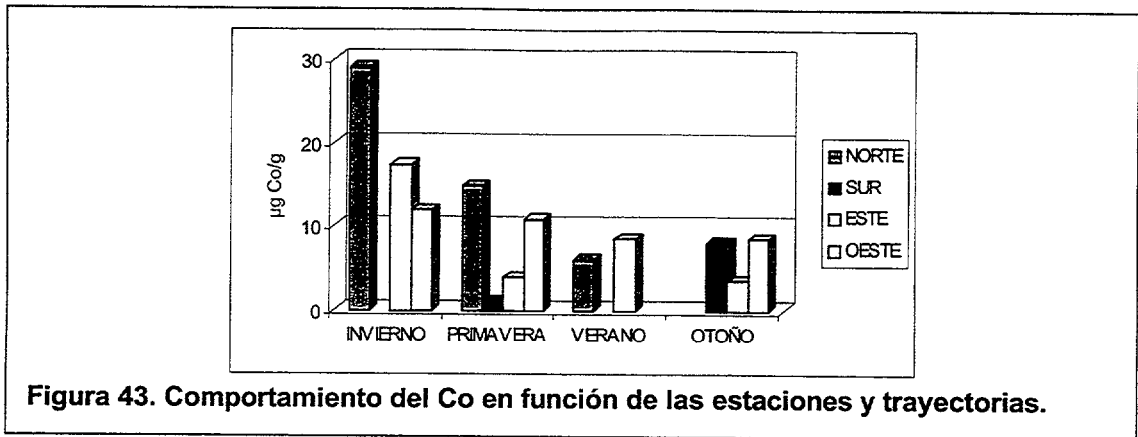
porcentajes descritos por otros autores (8%). Los datos de aluminio total que se poseen de las muestras de celulosa podrían ser útiles en la discusión del comportamiento de este elemento. El análisis de este elemento en los filtros de celulosa ofrecen unas concentraciones medias en el Pico de La Gorra de 73 mg Al/g (7.3%).

### 3.5. Cobalto (Co).

El cobalto se presenta en el material particulado sahariano del muestreo en concentraciones que oscilan entre 0.35  $\mu\text{g Co/g}$  y 63.9  $\mu\text{g Co /g}$ . El valor medio se situó en 14.1  $\mu\text{g Co/g}$ . Los porcentajes de composición se situaron en el 0.0014%, valor que está de acuerdo con los existentes en la literatura (0.001%).

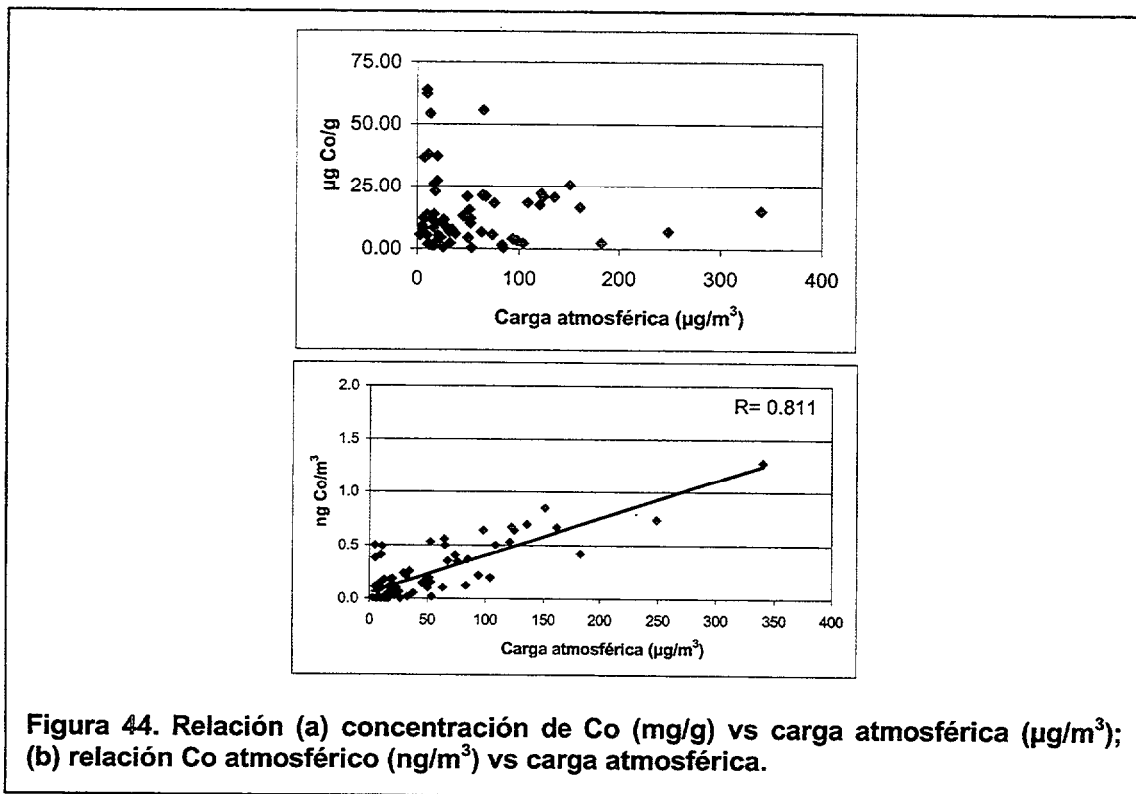






La clasificación de las muestras por trayectorias y por estaciones muestra que para la trayectoria oeste, el cobalto presenta valores similares en todas las estaciones ( $10.4 \pm 1.7 \mu\text{g Co/g}$ ). Las muestras colectadas durante entradas del este presentaron valores medios de  $8.5 \pm 6.8 \mu\text{g Co/g}$ , con las medias más altas durante el invierno. Las concentraciones más altas de cobalto se recogieron en las muestras provenientes del norte, con una concentración media de  $13.6 \pm 7.2 \mu\text{g Co/g}$ (Figura 43). Las muestras obtenidas durante eventos de trayectoria sur presentaron las concentraciones más bajas en cobalto. En todos los casos, los valores máximos se dieron durante el periodo de invierno.

La representación de la composición en cobalto del polvo atmosférico frente a la cantidad de material en la atmósfera (Figura 44 (a)) no presenta, al igual que



el titanio ningún ajuste significativo. En este caso, también parece que la concentración de la mayor parte de las muestras se mantiene en un rango constante. Existe una relación directa entre la concentración de cobalto por volumen de aire filtrado y la carga atmosférica detectada ( $R=0.6121$ ) (Figura 44 (b)).

### 3.6. Cromo (Cr).

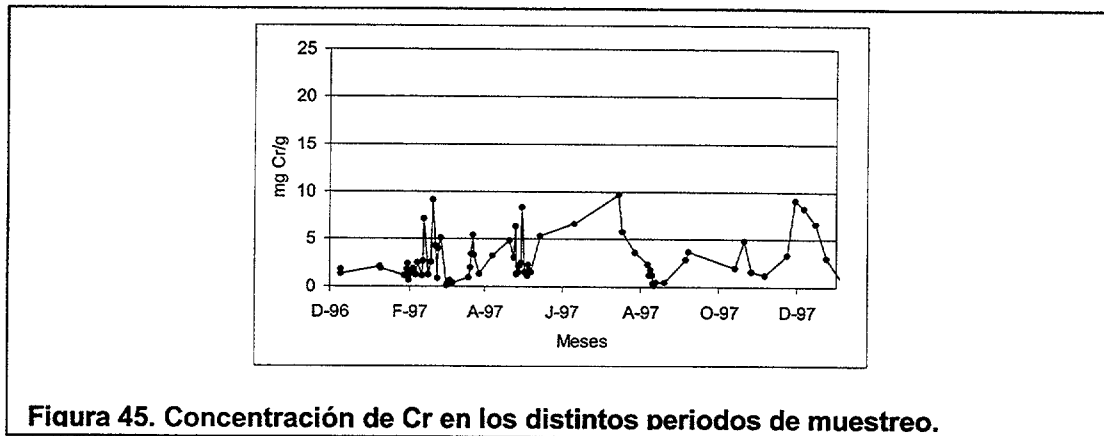


Figura 45. Concentración de Cr en los distintos periodos de muestreo.

Las concentraciones de cromo en el material recogido oscilaron entre 0.1 mg Cr /g y 9.8 mg Cr /g. El valor medio obtenido para el total de las muestras fue de 2.8 mg Cr/g (Figura 45). Esto supone un porcentaje medio de composición de

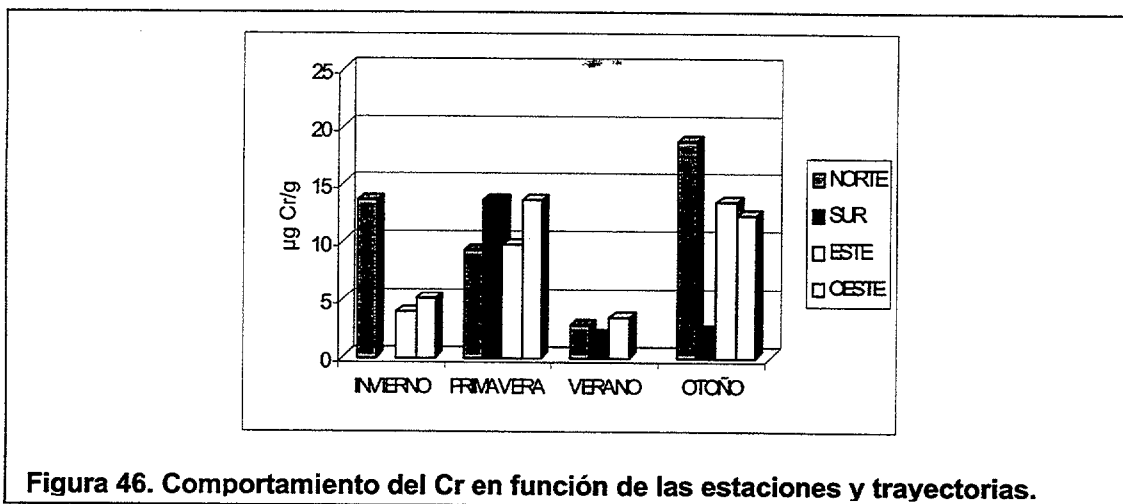
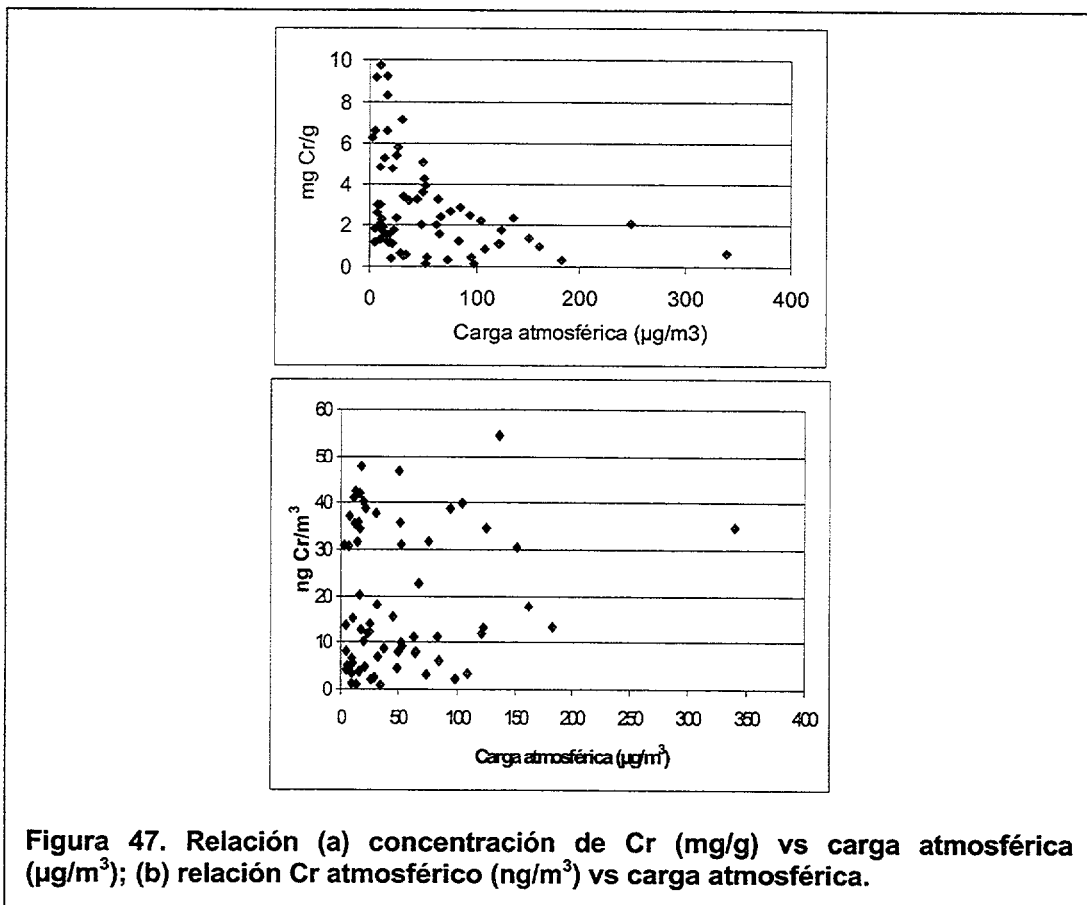


Figura 46. Comportamiento del Cr en función de las estaciones y trayectorias.

0.3%, valor superior al presentado en la bibliografía (0.01%) para el material litogénico. El análisis por trayectorias parece presentar los valores superiores en días con dirección oeste durante la primavera y el otoño así como las muestras que provienen del norte. Las muestras con trayectoria este presentan máximos algo menos acusados durante las mismas estaciones mientras que la trayectoria

sur sólo presenta valores altos durante la primavera y valores similares el resto de las estaciones (Figura 46).

La figura 47(a) muestra los valores más altos de concentración en cromo durante los días de menores entradas eólicas aunque no parece ajustarse a algún tipo de relación. No parece existir, además, relación lineal alguna entre la concentración atmosférica de este elemento y las entradas minerales o litogénicas (figura 47(b)).



### 3.7. Cobre (Cu).

Por último, las concentraciones de cobre en el particulado sahariano

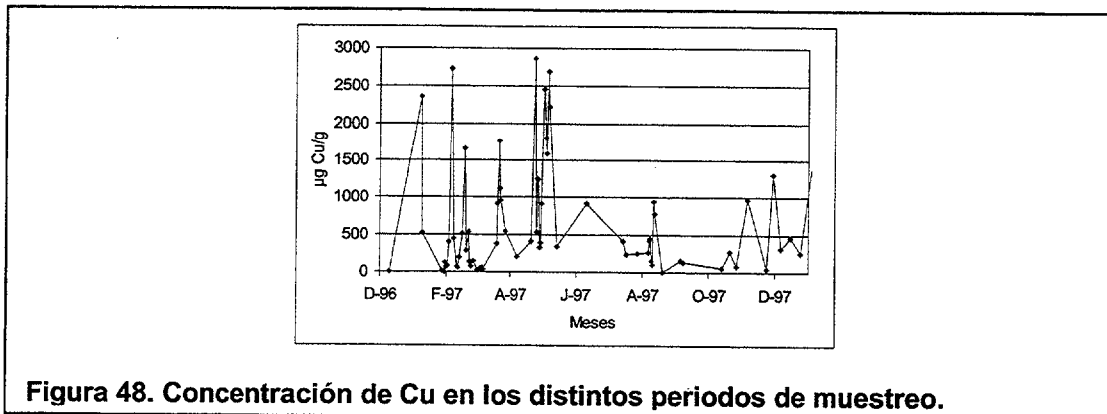


Figura 48. Concentración de Cu en los distintos periodos de muestreo.

atmosférico oscilaron entre  $1.7 \mu\text{g Cu/g}$  y  $2860.8 \mu\text{g Cu/g}$ , siendo la media obtenida de  $690.5 \mu\text{g Cu/g}$  (0.07%). Este valor está por encima de los valores publicados para el material crustal (0.001%). Se observa, también, una gran variación en la concentración de Cu con el tiempo (Figura 48). La composición en cobre del material colectado durante el proyecto presenta los valores máximos durante la primavera y el otoño en las muestras con trayectorias este, oeste. La trayectoria norte presentó valores similares en las distintas estaciones (Figura 49). Los valores mínimos de cobre se dieron durante el invierno y el verano, según muestra en la Tabla 13.

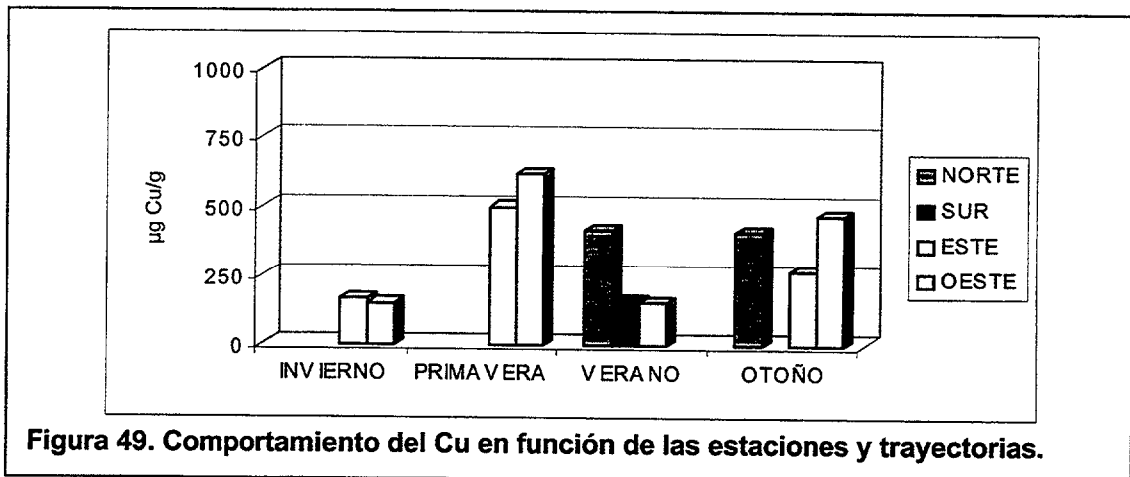
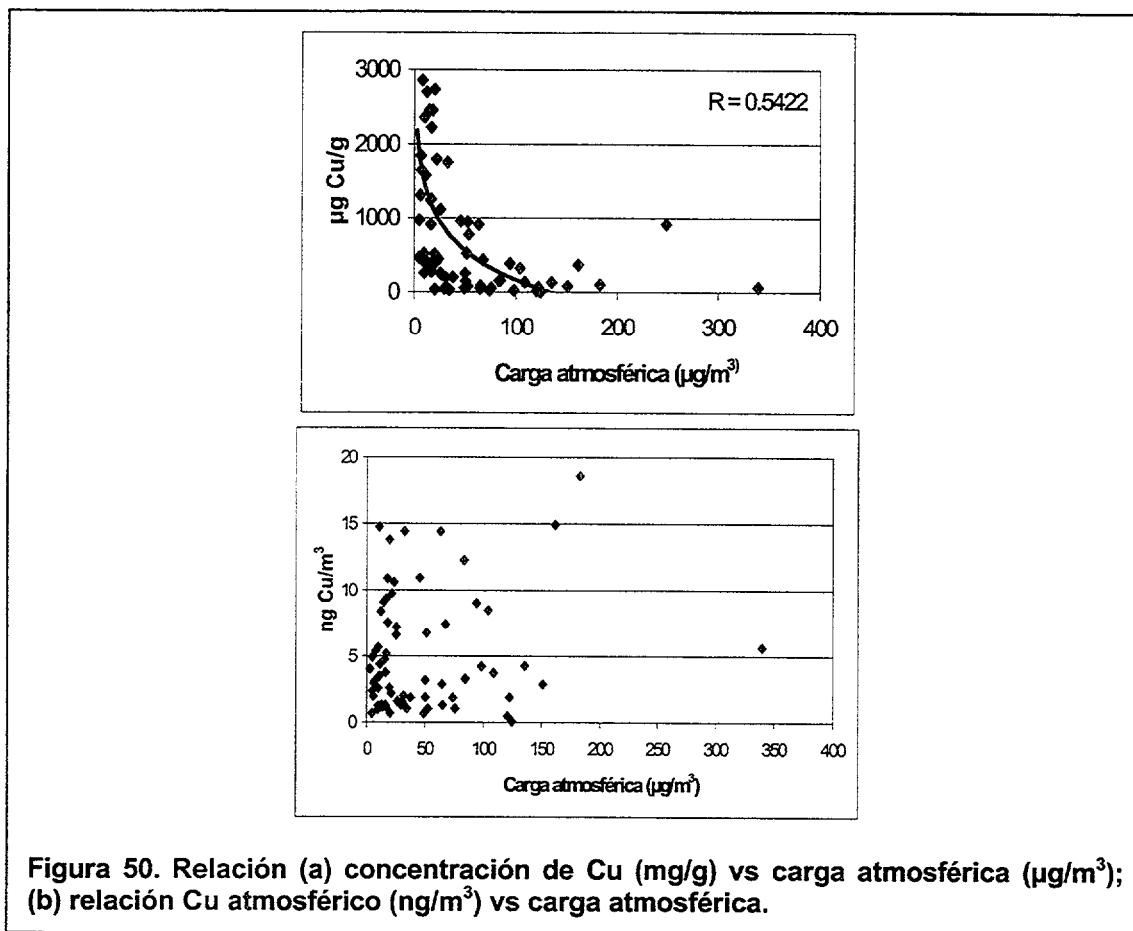


Figura 49. Comportamiento del Cu en función de las estaciones y trayectorias.

La representación de la composición en cobre del material particulado atmosférico colectado frente a la cantidad de material en la atmósfera (Figura 50(a)) presenta un ajuste logarítmico significativo ( $r=0.5422$ ). Los valores más altos en cobre se presentan en las muestras con bajo contenido en material

particulado. Sin embargo, no existe una relación directa entre la concentración de cobre por volumen de aire filtrado y la carga atmosférica detectada (Figura 50(b)), presentándose una nube de puntos sin un ajuste definido.



En resumen, parece que la concentración de elementos traza en los aerosoles muestreados es altamente variable, dependiendo de distintos factores como el origen de las masas de aire y la época del muestreo. Así, elementos como el hierro y/o el manganeso presentan variaciones importantes en función de estos factores. Sin embargo, las concentraciones de titanio y cobalto, así como la del aluminio parecen ser constantes en el material particulado independientemente de la estación o trayectoria de la masa de aire que transporta la muestra. A su vez, el hierro y el manganeso presentan una dependencia lineal con la carga atmosférica, confirmando su origen litogénico aunque, en ocasiones, presentan enriquecimientos relacionados con las trayectorias de las masas de aire que lo transportan.

mg Fe/g	NORTE	SUR	ESTE	OESTE
INVIERNO	79.1		24.8	30.4
PRIMAVERA	46.4	25.4	38.9	92.6
VERANO	36.0	39.2	36.2	
OTOÑO	18.0	30.0	111.2	86.7

µg Mn/g	NORTE	SUR	ESTE	OESTE
INVIERNO	847.2		614.9	
PRIMAVERA	1048.2	753.8	623.7	1680.0
VERANO	945.2	611.4	665.2	
OTOÑO	1902.6		1636.9	1309.9

mg Ti/g	NORTE	SUR	ESTE	OESTE
INVIERNO	6.3		6.0	5.2
PRIMAVERA	4.0	4.5	5.2	7.1
VERANO	2.5	3.7	5.3	
OTOÑO	5.0	2.2	1.7	5.8

mg Al/g	NORTE	SUR	ESTE	OESTE
INVIERNO	109.3		82.63	
PRIMAVERA			129.0	110.9
VERANO	92.9		---	
OTOÑO			---	---

µg Co/g	NORTE	SUR	ESTE	OESTE
INVIERNO	29.3		14.4	11.9
PRIMAVERA	9.2	1.1	3.9	10.8
VERANO	6.0		8.4	
OTOÑO		8.0	3.5	8.5

µg Cr/g	NORTE	SUR	ESTE	OESTE
INVIERNO	13.6		3.9	5.1
PRIMAVERA	9.3	13.6	9.8	13.6
VERANO	2.7	1.9	3.4	
OTOÑO	18.8	2.3	13.4	12.2

µg Cu/g	NORTE	SUR	ESTE	OESTE
INVIERNO			168.0	149.0
PRIMAVERA	646.0		500.0	618.0
VERANO	416.0	159.5	154.4	
OTOÑO	410.0		266.6	467.0

Tabla 13. Valores medios de elementos traza en la atmósfera canaria.

#### 4. Discusión.

Los valores de concentración de los elementos traza obtenidos durante la realización de este trabajo son similares a los dados por otros autores (Tablas 13 y 14). Las concentraciones atmosféricas del hierro oscilaron entre 37-1260  $\text{ngm}^{-3}$ , próximas a los valores obtenidos por Bergametti et al. (1989) y Church et al. (1990) en el Atlántico Norte. Para el resto de los elementos, las concentraciones en la atmósfera se encuentran dentro de los rangos descritos en la bibliografía.

AUTORES	LOCALIZACIÓN	CONCENTRACIÓN (ng/m <sup>3</sup> )						
		Fe	Mn	Ti	Al	Cr	Cu	Co
Duce et al (1976) (*)	"Diversas fuentes"	97	1.5		130		1.05	
Buat-Menard et al (1979) (*)	"Diversas fuentes"	100	2.2		160		0.79	
Chen & Duce (1983) (*)	"Diversas fuentes"	198	3.5		290			
Weisel et al (1984)	Mar de los Sargazos	4-1900	0.7-20		100-800		0.07-20	0.005-0.5
Bergametti et al (1989) (O)	Islas Canarias (Fuerteventura)	1153*	11*		737*			
Bergametti et al (1989) (S)	Islas Canarias (Fuerteventura)	2892*	33*		2034*			
Church et al (1990)	Atlántico Norte	15-1200	0.7-22		40-1300		0.3-3.5	
Guieu et al (1994)	Bermudas		62		5900			
Arimoto et al (1995)	Bermudas				1260**			
Este estudio (1998)	Atlántico Central	37-1261	0.1-61	11-223	1100-7900	1-55	0.5-19	0.03-1.1

(O) Trayectoria oceánica.  
(S) Trayectoria sahariana  
\* Valores obtenidos como media de las trayectorias  
\*\* Valor medio de la trayectoria desde el Este  
(\*) Datos presentados en el trabajo de Jickells et al (1987)

**Tabla 14. Concentraciones atmosféricas publicadas por distintos autores.**

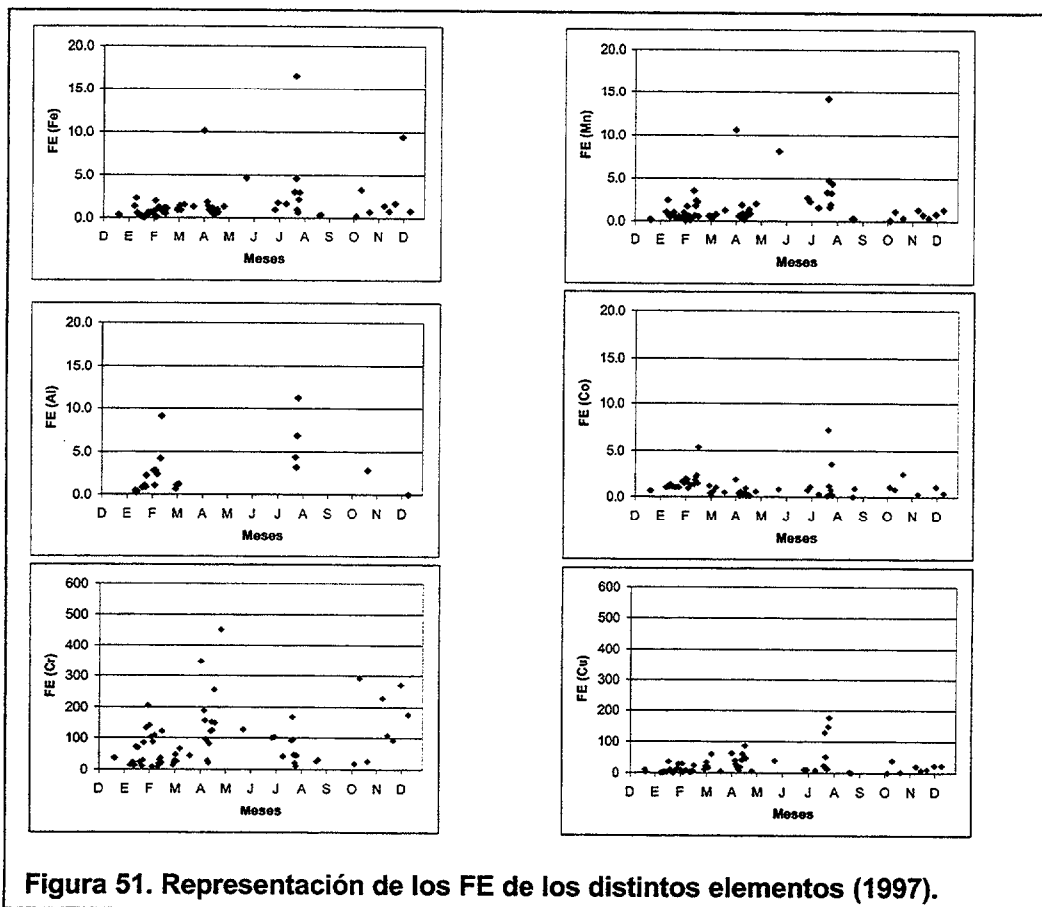
Como ya se ha mencionado, los distintos elementos analizados han mostrado una amplia variabilidad en el tiempo. Esta variabilidad puede ser causa de características tales como el origen de las muestras eólicas, la presencia de aerosoles marinos, la contaminación procedente de fuentes antropogénicas cercanas al lugar de muestreo, etc. Si se descartan las dos últimas razones para explicar dicha variabilidad, puesto que, como se observó en el capítulo anterior, no parece existir aporte local en las muestras, el único punto que queda por discutir es el posible origen del material muestreado proveniente del continente africano.

#### *Factores de enriquecimiento y relaciones intermetálicas.*

Para iniciar esta discusión, se hará uso de la misma clasificación que se utilizó para la elección de los elementos analizados, esto es, los factores de enriquecimientos (FE) calculados, en esta ocasión, en relación a la composición de marcadores (Chester et al., 1991) con el fin de identificar su origen litogénico. Tanto el aluminio como el titanio son elementos mayoritarios en la corteza terrestre, 8% y 0.4%, respectivamente, y pueden considerarse como marcadores típicos de los elementos de origen crustal, por contraposición a aquellos elementos con origen antropogénico. Normalmente, se ha utilizado el aluminio como trazador de los elementos de origen litogénico. Sin embargo, debido a las ventajas que presenta la utilización del filtro de fibra de vidrio en la cuantificación de las concentraciones del material particulado en la atmósfera, y que se expusieron en el apartado correspondiente, se utilizará el titanio como elemento de referencia crustal para evitar, así, la posible incertidumbre en la determinación del aluminio en estos filtros. Se ha de recordar que la fibra de vidrio contiene aluminio en altas concentraciones, tal como se especifica en la Tabla 12 de este

trabajo. Con el objetivo de establecer la correlación entre los FE calculados utilizando como referencia el aluminio y el titanio, se realizó un análisis comparativo de las relaciones (Al/Ti) entre ambos elementos. La relación media entre el Aluminio y el Titanio obtenida es  $23.0 \pm 4.5$  (19.6%). Estos resultados señalan la correlación entre ambos elementos, siendo equivalente sus FE.

El estudio de los factores de enriquecimiento con respecto al titanio de los distintos elementos (figura 51) muestran que el hierro, manganeso y cobalto presentan FE menor que 10 en el 90% de las muestras analizadas. Se pueden clasificar, por lo tanto, como Elementos No Enriquecidos (ENE), de origen eminentemente litogénico. Para elementos como el cromo y el cobre los FE<sub>Cr</sub> y



FE<sub>Cu</sub> oscilan de forma más amplia, entre 1 y 600 para el cromo y entre 1 y 200 para el cobre. Así, para el 40% de los casos analizados, los valores de FE son inferiores a 10 mientras que en el resto, los valores son superiores.



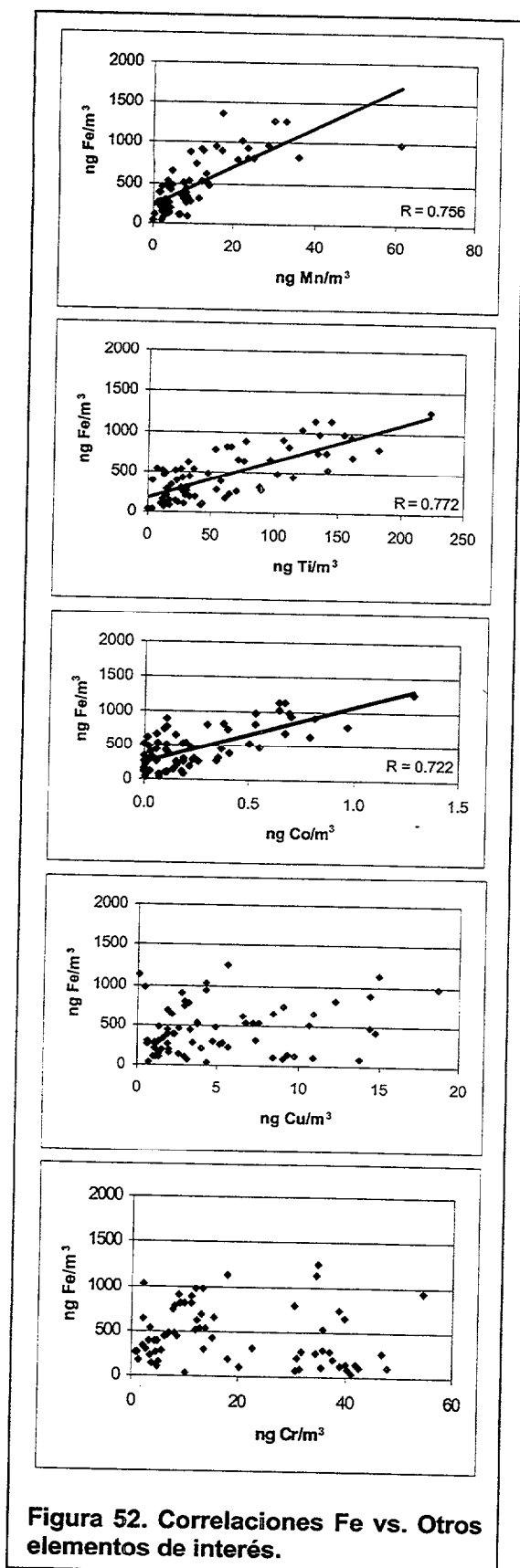


Figura 52. Correlaciones Fe vs. Otros elementos de interés.

Estos datos indican, por tanto, que estos elementos presentan un origen no litogénico en un porcentaje amplio de las situaciones muestreadas. Según los resultados obtenidos, se puede afirmar que los factores de enriquecimiento calculados están dentro de lo que cabría esperar para los elementos analizados. El hierro, el manganeso y el cobalto son elementos crustales y su FE no varían sustancialmente en la mayor parte de las muestras analizadas. Sin embargo, el cromo y el cobre presentan FE altos, al igual que sus concentraciones en el material estudiado por lo que se consideran EEA (Elementos Enriquecidos de forma Anómala), cuyo enriquecimiento pueda ser debido a otros efectos dentro del área de muestreo aunque en ciertas condiciones, el material litogénico pueda ser la fuente predominante de estos elementos.

Según se pudo comprobar en el apartado anterior, las relaciones de las concentraciones atmosféricas de elementos como el titanio, cobalto, hierro y manganeso con la carga atmosférica son lineales confirmando, así, su origen litogénico. Sin embargo, los porcentajes en composición de elementos como el cromo y el cobre presentan buenos ajustes logarítmicos con la concentración de polvo en la atmósfera por lo que cabe pensar que el origen de estos elementos podría ser diferente.

Por otro lado, las relaciones entre elementos pueden proporcionar información adicional acerca del origen litogénico de éstos. Según se observa en las figuras 52, 53, 54 y 55 donde se muestran todas las combinaciones entre los elementos analizados, las relaciones entre elementos denominados litogénicos (Ti, Fe, Mn y Co) son lineales, presentando coeficientes de correlación significativos.

De este modo, el hierro presenta una relación lineal importante con el manganeso ( $r=0.756$ ), el titanio ( $r=0.772$ ) y el cobalto ( $r=0.722$ ). A su vez, el titanio presenta coeficientes de correlación altos con el manganeso ( $r=0.722$ ) y el cobalto ( $r=0.846$ ) mientras que el cobalto también presenta una estrecha relación lineal con el manganeso ( $r=0.705$ ). Estos ajustes lineales muestran la estrecha relación existente entre los elementos denominados litogénicos.

Sin embargo, las relaciones de los elementos considerados como crustales con el Cr y el Cu no presentan ajustes lineales significativos. Tampoco parece existir ajuste lineal entre ellos.

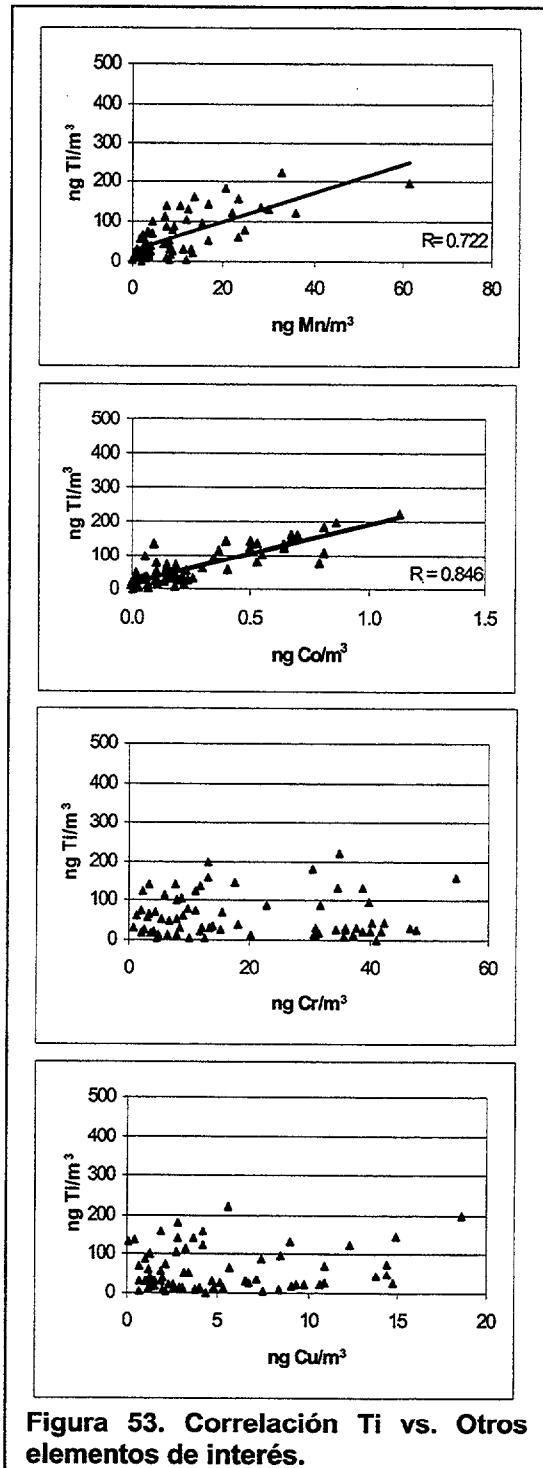
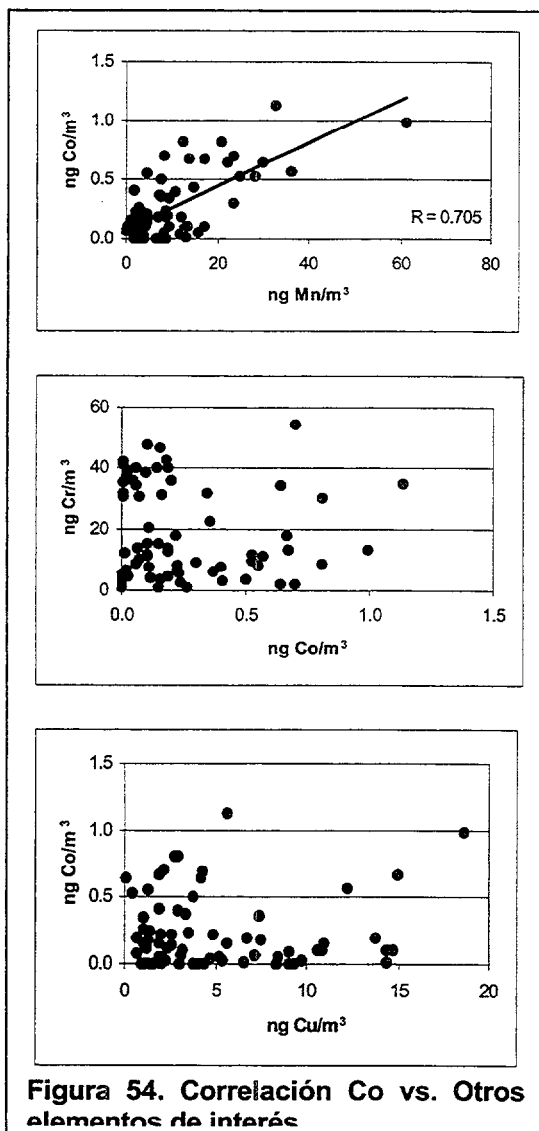


Figura 53. Correlación Ti vs. Otros elementos de interés.

### Origen del material atmosférico.

La identificación de las regiones fuente del polvo mineral y sus variaciones temporales será el siguiente objetivo de esta discusión. La identificación de señales geoquímicas asociadas con las regiones fuente es importante para la interpretación de la paleocirculación desde los sedimentos. El uso de los trazadores geoquímicos como marcadores asociados con las regiones fuente contribuirá a la interpretación del origen de los eventos de polvo. Por otra parte, es de gran interés determinar qué áreas potencialmente bajo la presión antropogénica, como el Sahel, contribuyen al transporte actual de material sobre el Atlántico Central. Además, si se determinan cambios en la composición del polvo mineral en función de su fuente, la estimación a partir de las entradas atmosféricas a la superficie oceánica de las especies con mayores implicaciones biológicas podría ser más precisa.



La composición de un componente aerosol específico cercano a una fuente, parece estar estrechamente relacionada al material de origen. Sin embargo, durante su tiempo de residencia en la atmósfera, las partículas pueden sufrir modificaciones físicas y/o químicas y las características iniciales que tienen podrían cambiar con el aumento de la distancia a la fuente. Las características físico-químicas del aerosol mineral están gobernadas por una combinación de procesos implicados en la generación, conversión, transporte y eliminación de las partículas.

Para la identificación del origen del material atmosférico, el estudio mineralógico del material sahariño nos ofrece una primera aproximación de la composición. La mineralogía de los depósitos superficiales desde los cuales se originan estos aerosoles varía de un área a otra en función de la geología

superficial y de la intensidad de la erosión. Por ello, estos minerales tienen un uso potencial como trazadores en la dispersión de los sólidos crustales dentro de este velo de material.

Se han identificado, por análisis mineralógico, una gran variedad de minerales que componen los aerosoles recogidos en el velo de polvo sahariano. Estos incluyen los minerales arcillosos como la paligorskita, cuarzo, feldespatos, micas, calcita, dolomita, anfíboles, piroxenos, illita, kaolinita, hematita, goetita, talco, serpentina y un número importante de minerales ferromagnéticos (Chester et al., 1971, 1972, 1977, 1984).

Los principales grupos de minerales arcillosos en suelos, sedimentos y polvo atmosférico son la illita, kaolinita, clorita y montmorillonita<sup>1</sup>.

La distribución norte-sur de estos cuatro minerales arcillosos en el océano Atlántico (Figura 56) parece indicar que :

1) Existe un fuerte gradiente latitudinal en las distribuciones de illita y kaolinita en el aerosol mineral atlántico; cuando las concentraciones de kaolinita aumentan, las de illita disminuyen hacia latitudes más bajas. Una tendencia menos definida se muestra en la distribución de la

clorita, con aumento de concentración hacia latitudes más altas en el Atlántico Sur.

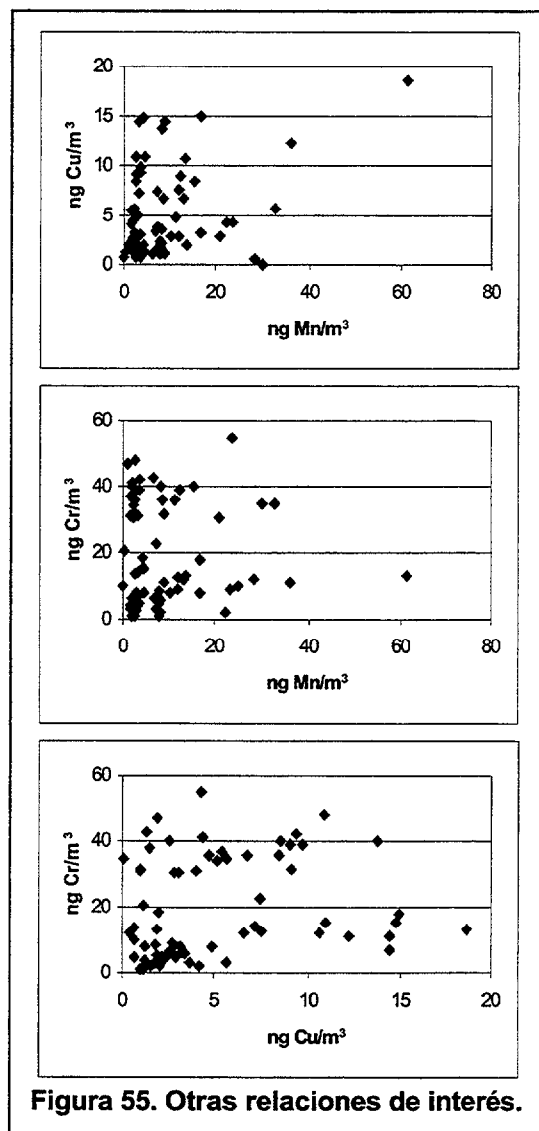
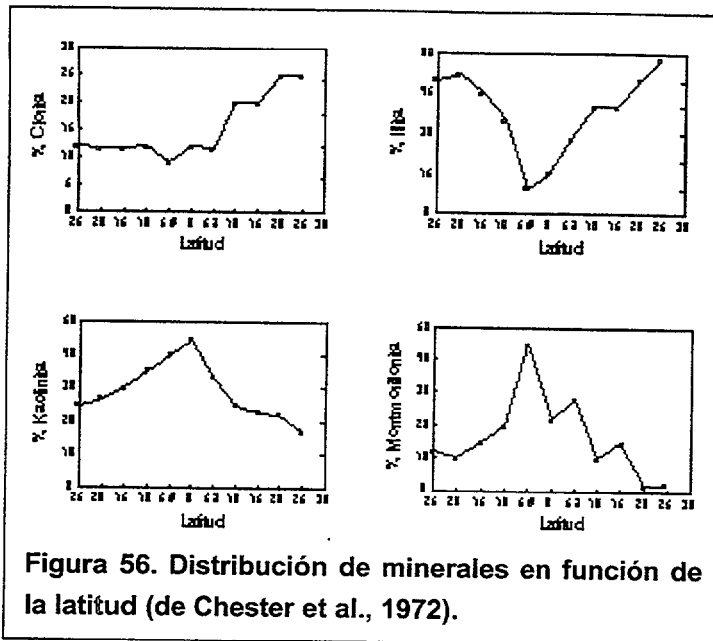


Figura 55. Otras relaciones de interés.

<sup>1</sup> La illita es un mineral arcilloso ubiquista y no es característico de ningún régimen erosivo particular. Tiene un origen terrestre y presenta sus concentraciones más altas en depósitos sedimentarios del hemisferio norte, donde se encuentra la mayor parte de la masa terrestre. La kaolinita presenta sus concentraciones más altas en los sedimentos de latitudes bajas. Se puede formar por distintos procesos erosivos, aunque es característico de regímenes erosivos tropicales y desérticos. La clorita es característica de sedimentos de latitudes altas. La montmorillonita o esmectita, puede ser originada por distintos caminos pero sus concentraciones más altas se encuentran en aquellas regiones donde existe actividad volcánica y entradas de sólidos derivados de tierra.



2) La distribución de montmorillonita es bastante más complicada. Las concentraciones más altas se encuentran alrededor y sur del ecuador y no parecen seguir los perfiles encontrados en los depósitos superficiales de las masas de tierra circundantes o en los sedimentos marinos.

Por otro lado, el estudio realizado por Glaccum (1978) del material sahariano colectado en la isla de La Sal, Barbados y Miami muestra que la illita es el mineral dominante en todas las muestras debido, probablemente, a su naturaleza ubiquista, seguido del cuarzo<sup>2</sup>. La isla de La Sal con respecto a Miami y Barbados presenta proporciones de cuarzo mayores debido a su deposición inicial, ya que este mineral está asociado a las partículas más grandes. Sin embargo, no se observan diferencias importantes en las proporciones del resto de los minerales.

Estos trabajos se limitan a identificar los principales componentes mineralógicos presentes en el material sahariano sin hacer mención a las distintas fuentes en función de su composición mineralógica.

Recientemente, en un estudio realizado por Bergametti et al. (1989) en la isla de Fuerteventura (Islas Canarias) se identificaron muestras con micromorfología y mineralogía típica de las partículas de polvo del Sáhara (esto es, cuarzo, carbonato cálcico o dolomita, granos de paligorskita, feldspatos y partículas de kaolinita) presentándose una primera aproximación en la identificación de distintas regiones fuentes.

<sup>2</sup> Estos dos grupos de minerales se diferencian en su talla y forma: la illita son partículas pequeñas con formas irregulares mientras que el cuarzo se presenta en partículas mayores con mayor velocidad de sedimentación y, consecuentemente, menor tiempo de residencia en la atmósfera.

Posteriormente, Caquineau et al. (1998) hacen uso de una señal mineralógica como indicadora del origen del polvo buscando la presencia de un mineral específico (la calcita y paligorskita son indicadores de la región norte) o buscando asociaciones de minerales característicos para cada región fuente teniendo en cuenta los procesos de fraccionamiento que tienen lugar durante los procesos de emisión y transporte. Así, encuentran que la relación de la abundancia de illita y kaolinita es un buen indicador del origen regional del polvo sahariano ya que no se ve afectada por los distintos procesos que tienen lugar durante la emisión y el transporte a larga distancia del material: siguiendo la clasificación del origen de las muestras realizadas por Chiapello et al. (1997), el cual distingue tres sectores: Sahel (a), sur y centro del Sahara (b) y norte y oeste del Sahara (c) (Figura 57), el polvo originado desde el norte y oeste del Sahara presenta las cantidades más altas de illita mientras que la kaolinita comienza a ser más abundante cuando las trayectorias de las masas de aire indican un origen desde el Sahel.

Otras señales que permiten la identificación del material sahariano son el análisis de las relaciones elementales entre Si, Al, Fe, Ca y K asociado con las trayectorias de las masas de aire. En el caso que nos ocupa, existen algunos trabajos que han documentado el origen del polvo transportado sobre el Atlántico

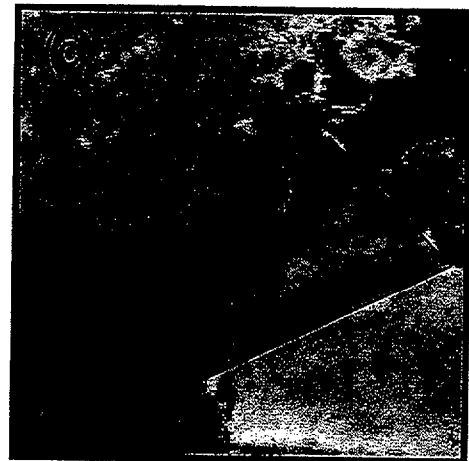
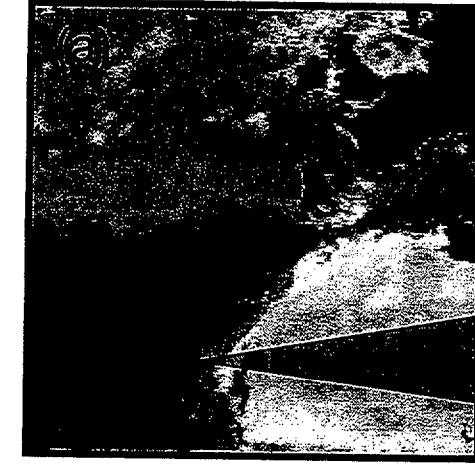


Figura 57. Origen de las muestras según Chiapello et al. (1997).

Central. Coudé-Gaussen et al., (1987) y Bergametti et al. (1989) en las islas Canarias y Chiapello et al. (1997) en las islas de Cabo Verde destacan entre los trabajos más recientes. Los primeros estudios sugieren que el área de Marruecos es una de las fuentes principales del polvo que afecta a las Islas Canarias. Se asume en el estudio realizado por Bergametti et al., que las concentraciones de hierro en el área norte de Marruecos son menores que las provenientes del Sahel. Además, relacionan estos cambios en las fuentes de origen con los cambios estacionales. Sin embargo, debido a la corta duración de las campañas en estos trabajos, la representatividad de la fuente podría ser cuestionable. El último trabajo mencionado realiza un muestreo más amplio en el tiempo sobre las islas de Cabo Verde, identificando los tres sectores descritos en la figura 57 como fuentes del material que alcanzan aquellas islas.

Parece, por tanto, que el posible origen de las muestras es el factor principal relacionado con la concentración de los elementos litogénicos en el polvo colectado.

Debido a esto y con el fin de establecer el origen de las muestras recogidas durante la realización de este trabajo, se ha hecho uso de las retrotrayectorias de las masas de aire calculadas a partir de modelos teóricos suministradas por Ratmeyer (comunicación personal). Estos modelos permiten conocer la trayectoria que ha seguido una masa de aire determinada los días precedentes al muestreo. Sin embargo, esta información no señala, necesariamente, el lugar donde se ha producido la emisión del material a la atmósfera. Dependiendo de varios factores, tales como el tamaño de la partícula, las condiciones de viento, estratificación de la atmósfera, etc., el material particulado permanece en suspensión en periodos de tiempo que pueden oscilar entre unas horas y semanas. Por ello, las retrotrayectorias no siempre cubren el periodo de tiempo que se corresponde con el tiempo de residencia de la partícula en la atmósfera. Para complementar la información suministrada por las retrotrayectorias es importante disponer de imágenes de satélite anteriores a los muestreos que puedan indicar de forma más exacta, el origen del material que se recoge en el punto de muestreo, especialmente en el caso de las tormentas de polvo saharianas, responsables de la llegada de este material a las islas en un periodo que puede oscilar entre uno y varios días y permanecer en los lugares de muestreo hasta varias semanas.

Junto con las trayectorias y las imágenes de satélite haremos uso de la información que suministran los trazadores químicos. De los elementos analizados en el presente trabajo, el titanio y el cobalto presentaron porcentajes en composición constantes en el tiempo. Otros elementos, como el hierro y el

manganeso muestran cambios en su composición en función de la trayectoria, tal como se especificó en el apartado de resultados. Centraremos el estudio, en primer lugar, en el hierro como el elemento trazador del origen del material atmosférico que llega a la región de estudio. Posteriormente, se hará una discusión similar para el resto de los elementos analizados.

#### *Hierro como trazador del material proveniente del continente africano.*

El hierro está presente dentro de los minerales arcillosos preferentemente como  $\text{Fe}^{+3}$  reemplazando a  $\text{Al}^{+3}$  en las estructuras arcillosas (Glaccum, 1978, Dedik et al., 1992).

Como se comentó anteriormente, la composición en hierro del material atmosférico es variable. Así, la exposición de los resultados por trayectorias y estaciones (ver figura 33) mostraron distintos comportamientos de este elemento. Por una parte, las muestras clasificadas con una trayectoria norte presentan concentraciones similares durante todas las estaciones excepto en invierno, donde aparece un ligero aumento en las concentraciones de hierro del material. Las muestras con una trayectoria sur presentan una composición media de hierro, sin cambios estacionales aparentes. Las mayores variaciones se presentan en las muestras con trayectorias este y oeste. Así, en las muestras analizadas con una trayectoria proveniente del este, que son las que muestran cargas atmosféricas altas (mayores que  $100 \mu\text{g m}^{-3}$ ), las concentraciones de este elemento son mayores en otoño que en el resto de las estaciones. Un caso distinto es el que se presenta en las muestras con una trayectoria oeste. Las muestras con valores bajos en la composición de hierro presentan un recorrido oceánico, costeando el norte de África. Sin embargo, la mayor parte de las muestras presentan un porcentaje alto en la composición del hierro, siendo su origen aparentemente oceánico. Entonces si, aparentemente, las cargas atmosféricas son bajas en las muestras con trayectoria oeste ¿ por qué se presentan estos valores tan altos de hierro y, al contrario, en las muestras con trayectoria este, la composición en hierro no es tan alta como cabría esperar en un principio?

Inicialmente, se debe eliminar cualquier incertidumbre (contaminación, efecto local, etc.) que pueda afectar a la concentración de este elemento en particular en el material. Por otro lado, es importante conocer, entre otras características, el tiempo de residencia de una partícula en la atmósfera puesto que el “efecto de cambios en la composición” que estamos observando podría estar producido por la modificación del material que permanece en suspensión



durante un cierto tiempo. Para el estudio de los distintos factores que provocan estas importantes variaciones en la composición del material atmosférico, con respecto al hierro, se puede partir, inicialmente, de dos hipótesis:

1ª.- en el caso del hierro, éste se encuentra en la atmósfera, principalmente, como hematita (Lewis y Macias, 1980) o como hidróxidos de hierro y silicatos de aluminio/hierro (Zhuang et al., 1990). Esta composición podría ser más abundante en el material atmosférico más fino, el cual tiene un tiempo de residencia mayor en la atmósfera, mientras que su porcentaje sería menor en las fracciones mayores. Por tanto, las muestras que provienen del oeste, con bajas cargas atmosféricas, podrían estar afectadas por el particulado más fino; o bien que

2ª.- independientemente de la distribución de tallas, el material atmosférico muestreado proviene de distintos lugares del continente africano por lo que su composición varía en función del origen.

Con el fin de trabajar con la primera hipótesis planteada, se realizó un estudio de la composición en hierro en la distribución de tallas dirigido, casi exclusivamente, a las entradas provenientes del Sahara.

mg Fe/g	$P \geq 10$	$10 < P < 4.9$	$4.9 < P < 2.7$	$2.7 < P < 1.3$	$1.3 < P < 0.61$	$0.61 < P < 0.01$
27/01/97	23.99	28.39	37.58	40.80	4.02	4.62
12/02/98	23.48	11.68	16.64	20.64	30.05	16.28
28/02/98	49.34	15.98	19.09	21.68	32.58	93.72

Tabla 15. Resultados de composición en Fe en las muestras fraccionadas.

La figura 14 mostraba que las fracciones mayoritarias de las partículas durante las entradas de material sahariano tenían un rango intermedio de tallas. Se apreciaban partículas con radios superiores a 10  $\mu\text{m}$  en proporciones del 5-8% mientras que las partículas con radios inferiores a 0.61  $\mu\text{m}$  también están presentes en un porcentaje aproximado del 20%. Es difícil explicar la distribución de tallas de partículas en la atmósfera puesto que se desconoce la influencia del viento en la distribución de aquéllas. Sin embargo, el perfil que se presenta en los distintos muestreos parece estar de acuerdo con los distintos autores, los cuales puntualizan que las partículas más pequeñas representan a una "población" bien mezclada de aerosol mineral, la cual puede ser transportada a grandes distancias.

El estudio de composición realizado en estas muestras recogidas por fracciones durante eventos de entradas saharianas parece indicar que del 60-70% del hierro se encuentra en las fracciones comprendidas entre  $5 \mu\text{m}$  y  $0.01 \mu\text{m}$  (Tabla 15). Se observa una diferencia significativa en las fracciones más finas del material colectado entre las distintas muestras. Para la muestra identificada como 27/01/97, la fracción más pequeña tiene un porcentaje muy bajo en hierro mientras que, para el resto de las muestras, los porcentajes de las últimas fracciones son, significativamente, más altos.

Se ha de notar que el 27/01/97 se inició una fuerte entrada sahariana así como el 12/02/98. Esta última entrada se dejó sentir hasta el inicio del mes de marzo. Los resultados obtenidos para el hierro son coherentes, si se asume que las partículas más finas son las de mayor tiempo de residencia en la atmósfera y que pueden verse afectadas por distintos procesos que modificarían su composición en hierro. Cabe pensar que, en la primera muestra, las tallas más finas han estado menos tiempo en la atmósfera, por lo que no han sufrido procesos químico-físicos significativos que puedan afectar a su composición. Sin embargo, las restantes muestras, con un tiempo de residencia mayor, pueden sufrir distintos procesos (adsorción, etc.) que condicionen la concentración de algunos componentes, como el hierro, en las tallas más finas del polvo eólico.

Debido a esta fuerte variabilidad en la fracción fina se optó por la realización de las digestiones del material sahariano recogido el 08/01/1999, día en el que se

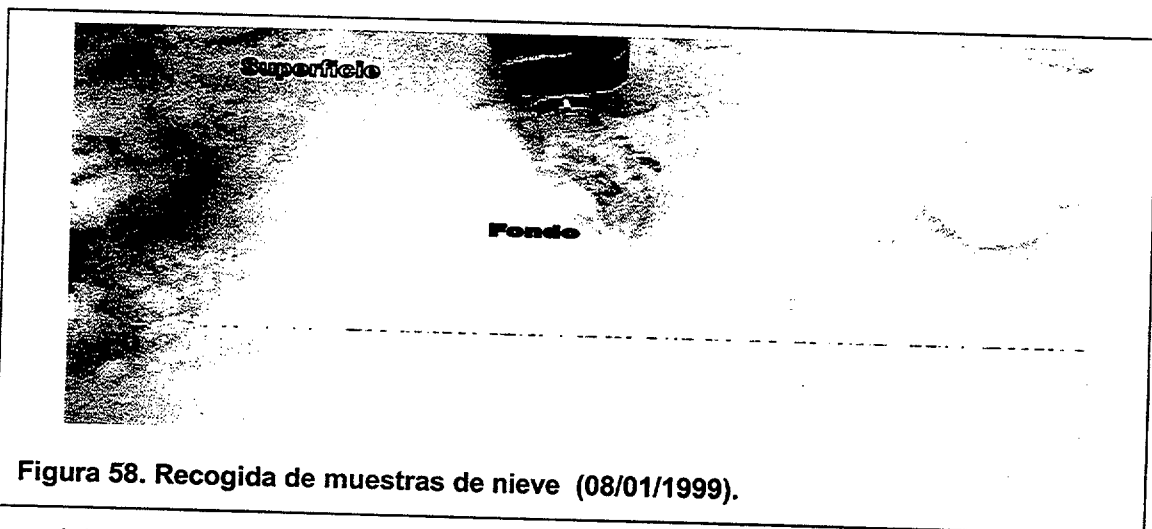


Figura 58. Recogida de muestras de nieve (08/01/1999).

produjo una entrada inusual, de varias horas, de material particulado muy fino seguido de nieve en las cotas más altas de la isla debido a un fuerte gradiente barométrico y a la proximidad de una borrasca, situada al sur de Canarias, en el continente africano. La nieve adquirió un tono amarillo/rojizo por la presencia de este material en las cumbres grancanarias. La toma de muestras se realizó en la

superficie (n=4) y en el fondo (n=3) de la capa de nieve, según muestra la Figura 58 y se filtraron por una membrana de 0.45  $\mu\text{m}$  y, posteriormente, por un filtro de 0.22  $\mu\text{m}$ . Del total del material recogido, el 80 % (C.V. 9% para n=4) del material estuvo comprendido en un diámetro entre 0.45  $\mu\text{m}$  y 0.22  $\mu\text{m}$ .

El análisis de hierro total de las distintas muestras proporcionó un valor medio de 41.6 mg Fe/g (C.V.=11%). Aunque este valor es superior al obtenido para la fracción más fina de la primera muestra (1º y 2º muestra de la Tabla 15) no supera el obtenido para la última muestra. No se puede, por tanto, afirmar que las fracciones más pequeñas contengan más hierro aunque se puede decir que, bajo ciertas circunstancias, este hecho podría tener lugar como consecuencia de los diversos procesos físico-químicos que pudieran sufrir estas partículas en la atmósfera.

Otro aspecto a considerar es la posibilidad del establecimiento de un ciclo estacional en el sistema de acoplamiento fuente/transporte del material proveniente del continente africano, el cual podría estar relacionado con los cambios meteorológicos que tienen lugar durante el año.

Al igual que el transporte de material está relacionado con la localización de los centros de alta presión subtropicales, siendo el más importante el anticiclón de las Azores, las variaciones en la composición de hierro también parecen estar asociadas con las distintas situaciones meteorológicas. Así:

- Para las muestras con trayectoria este y durante los días que se detectaron altas concentraciones de este elemento, predominó sobre el Archipiélago una situación similar a la que se describió en la figura 21 (b) en la que el Archipiélago se encuentra afectado por el anticiclón continental europeo que penetra hasta Mauritania y por bajas presiones oceánicas situadas al oeste de las islas, las cuales provocaron una intensificación de los vientos de componente Sur;
- Los días con bajas concentraciones de hierro, las altas presiones situadas al norte de África provocan la entrada del material desde el área de Argelia-Marruecos.

Por otro lado, las muestras con origen oeste también parecen estar influenciadas por las condiciones climatológicas del momento.

- Los días que se presentaron concentraciones bajas de hierro, el archipiélago se encontraba bajo la influencia de un centro de altas presiones situado entre Azores y Madeira, el cual originó en las islas un régimen de alisios típico, con dirección nordeste mientras que,
- Las muestras con altas concentraciones de hierro provenientes del oeste podrían asociarse, en una primera aproximación, a entradas saharianas anteriores a los días de muestreo o bien a entradas que, teniendo lugar en el área sur no hayan sido detectadas por nuestros equipos ya que se producen en latitudes menores.

Otra evidencia para mantener la hipótesis del distinto origen de las muestras se apoyaría además de en las distintas situaciones meteorológicas, en las trayectorias de las masas de aire de los mismos días, hecho que comentaremos posteriormente. Los estudios realizados por Chiapello et al. (1997) describen tres posibles fuentes de origen del material atmosférico recogido en la Isla de la Sal: (a) la región del Sahel, las regiones del Sahara central-sur y (c) norte-oeste, tal como muestra la figura 57, las cuales estuvieron relacionados con cambios en las concentraciones de hierro y calcio.

En cualquier caso, las variaciones temporales del origen del transporte de polvo sobre el Atlántico Central parecen estar relacionadas con las oscilaciones en la localización del anticiclón de las Azores durante el año. Se puede afirmar, por tanto, que las condiciones meteorológicas parecen afectar, de manera significativa, al área de origen del material que llega a Canarias. Se asume, pues, que la composición en origen es diferente tal como demuestran algunos autores. El siguiente paso será el acoplamiento de los distintos orígenes del material con la variabilidad que presenta el hierro en este trabajo, esto es, cómo identificar las fuentes origen del material, con el hierro como trazador.

La representación por trayectorias de la relación Fe/Ti podría proporcionarnos, en una primera aproximación, información de este posible origen (Figura 59). En estas relaciones se observa que no existe relación alguna entre ambos elementos en las muestras "norte". Sin embargo, esta relación parece ser más evidente en las muestras "sur", "este" y "oeste". El cálculo de la relación Fe/Ti para cada una de las trayectorias muestra valores de 2.5 para las muestras de origen sur, 8.9 para las muestras provenientes del este mientras que, para las muestras con origen oeste, esta relación se transforma en 22.7.

En un trabajo precedente realizado por Bergametti et al. (1989) en la isla de Fuerteventura (Islas Canarias), se utilizaron las relaciones elementales Si/Al y Fe/Al y observaron que variaban en función del origen de las muestras. En este sentido, las muestras más ricas en hierro se les asignaba un origen sahariano

mientras que las muestras procedentes de Marruecos presentaban un menor porcentaje de este elemento. Estas variaciones ocurrirían en función de las estaciones del año, por lo que, durante el verano el material que llega a las islas provenientes del continente africano tendría un origen marroquí (con bajas concentraciones de hierro) mientras que, las influencias saharianas se notarían durante el invierno (con altas concentraciones de hierro).

En un análisis detallado de los datos publicados por estos autores en su muestreo, se observó que las relaciones Fe/Al presentaron una variación pequeña, distinguiendo las muestras de origen norteafricano con una relación Fe/Al de 0.99-1.24 y las muestras de origen sahariano con unos valores de Fe/Al de 1.51-1.76. Hay que asumir que los datos presentados por Bergametti et al. (1989) se refieren a un muestreo quincenal por lo que las pequeñas variaciones en la relación estudiada son lógicas.

Teniendo en cuenta los porcentajes en composición obtenidos en este trabajo, se podrían transformar las relaciones medias de Fe/Ti obtenidas para las distintas trayectorias en relaciones de Fe/Al. Según este

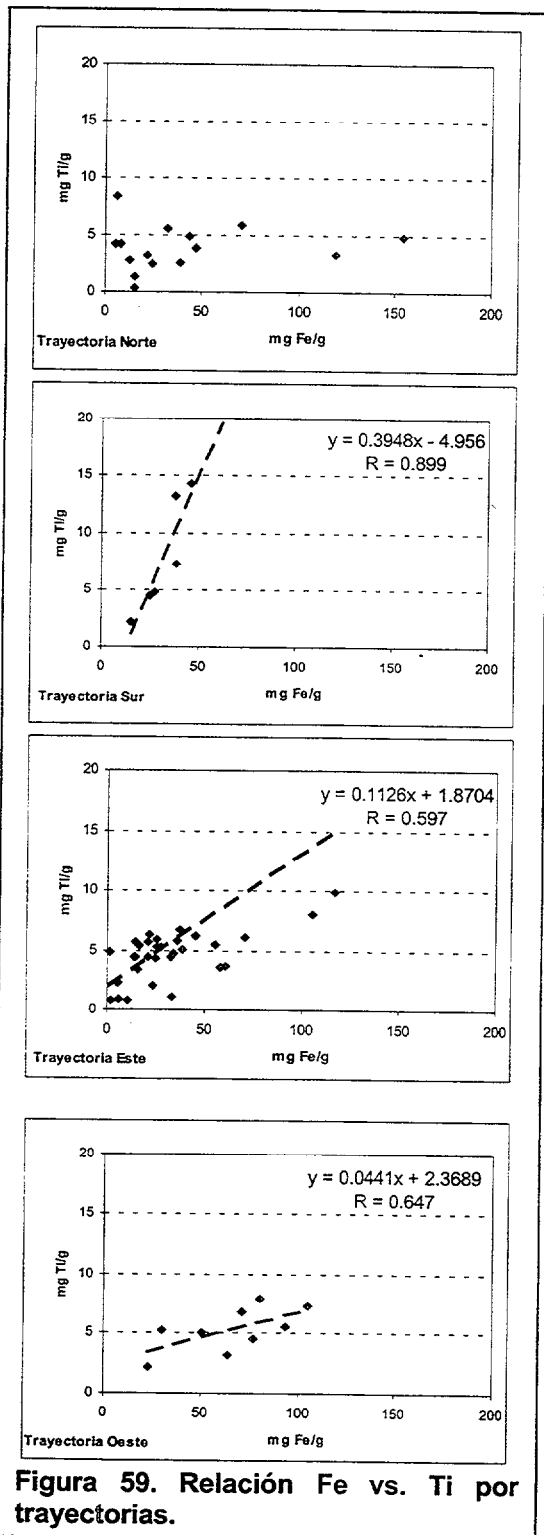


Figura 59. Relación Fe vs. Ti por trayectorias.

cambio, las relaciones Fe/Al obtenidas serían de 0.2 para las muestras “sur”, 0.6 para las muestras “este” y 1.5 para las muestras “oeste”.

Un análisis más detallado de los resultados muestra que las muestras con trayectoria “norte” presentan unas relaciones Fe/Al que oscilan entre 0.6-1.4 para las muestras con porcentajes altos de hierro y de 0.1 a 2.9 para las muestras con bajo contenido en este elemento. Los valores obtenidos para esta relación podrían seguir relacionados con las entradas procedentes del continente africano puesto que, previo a estos días, se produjeron eventos de distinta intensidad en el Archipiélago y las condiciones climáticas pudieron ser las óptimas para que se mantuviera el efecto de aquéllas en las muestras colectadas (Bergametti et al., 1989). Las relaciones Fe/Al mayores que 2.0 que se obtienen para las muestras con bajo contenido en hierro podrían implicar una fuente distinta de material originada en el continente europeo, hecho que no es objetivo principal de este trabajo.

Para las muestras con origen “sur”, poco abundantes durante el año 1997, no parece existir variaciones importantes en concentración a lo largo de las estaciones. La relación Fe/Al para estas muestras es de 0.1-0.4, con porcentajes bajos en hierro.

Por otro lado, para las muestras que se han clasificado por sus trayectorias “este”, se observó que las que presentan bajo contenido en hierro, la relación Fe/Al es de 0.1-0.8 mientras que, las muestras con un porcentaje mayor de hierro, la relación Fe/Al aumenta (0.6-2.3). Estas mismas relaciones parecen repetirse para las muestras con trayectoria “oeste”.

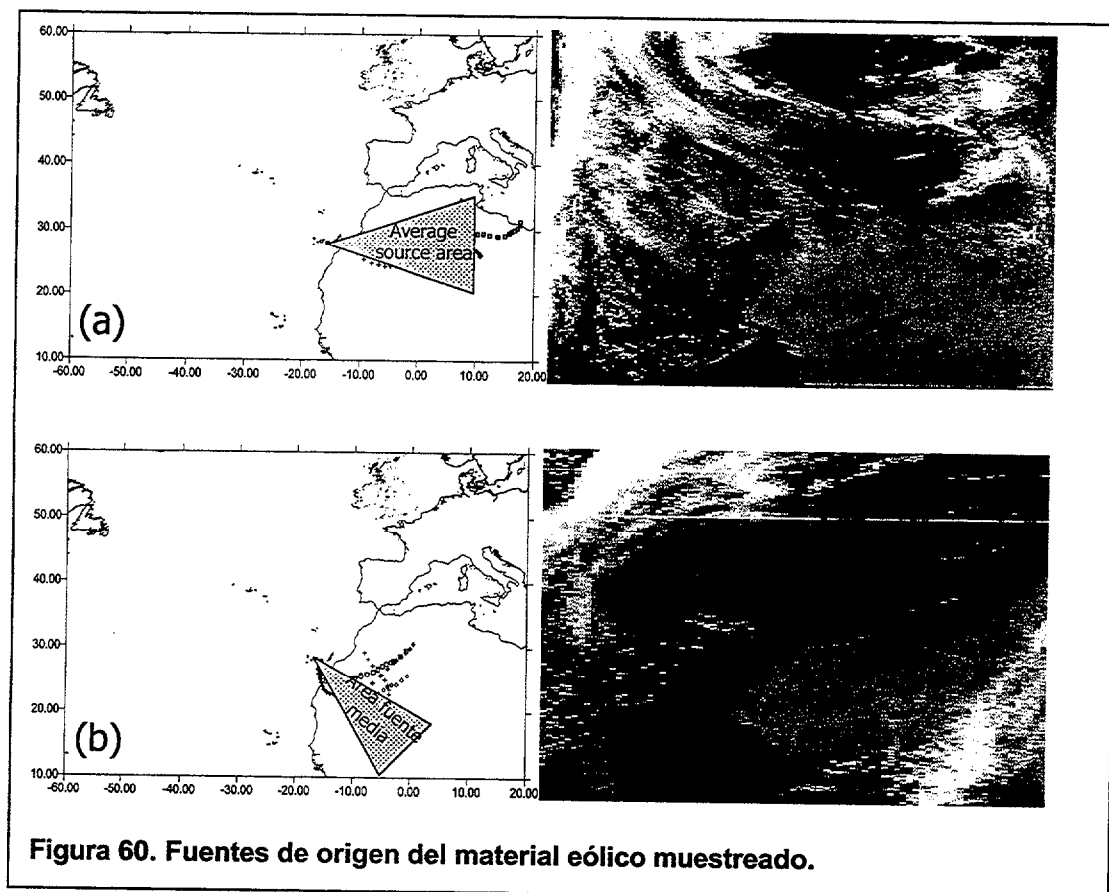
Hasta el momento, se ha realizado un análisis de los valores de la relación Fe/Al en función de la clasificación realizada por trayectorias. Sin embargo, esta clasificación, según las relaciones obtenidas, podría presentar inconvenientes a la hora de fijar un patrón de comportamiento de las entradas desde el continente africano utilizando el hierro como trazador. Por un lado, las relaciones Fe/Al obtenidas no presentan valores precisos para trazar el origen de las masas de aire, según la clasificación que hemos realizado a lo largo de este trabajo. Por otro lado, las trayectorias de que disponemos nos dan información de una determinada masa de aire en las últimas 48 horas de recorrido. Sin embargo, no podemos asegurar que el inicio de esa trayectoria sea su origen y tampoco podemos decir que las trayectorias previas se correspondan con la misma masa de aire. En el caso de las trayectorias “sur”, en las que se esperaban relaciones Fe/Al altas por su origen en latitudes bajas, se han obtenido valores mínimos que podrían estar

relacionados, inicialmente, con un origen más oceánico. Los casos con trayectorias provenientes del sur son muy pocos por lo que no podemos profundizar más en ello. Pero en el caso de las trayectorias "este" y "oeste" sí se observan cambios significativos en esta relación. Dentro de las trayectorias "este", son evidentes dos grupos de datos en los que se observan cambios en esta relación Fe/Al en función de la concentración de hierro. Si se representan las trayectorias de las masas de aire en función de las distintas concentraciones de hierro se observan dos posibles zonas de origen del material eólico:

- las muestras con bajas concentraciones de hierro (a) parecen provenir del noreste (Argelia-Marruecos) del continente africano mientras que,
- las muestras con altas concentraciones de hierro (b) tienen trayectorias más al sureste (área de Mauritania) (Figura 60).

Las muestras del oeste con altas concentraciones de hierro podrían estar asociadas a esta última fuente aunque no se evidencien en los valores de carga atmosférica.

A pesar de realizar la misma clasificación que Bergametti et al. (1989) (relación Fe/Al) para poder fijar los orígenes del material colectado durante el proyecto, las relaciones Fe/Al que se obtuvieron a lo largo del trabajo no parecen suministrarnos una información exacta acerca del origen de la muestra (Figura 61). Lo que sí parece claro es que las muestras con alto contenido en hierro en las muestras del este parecen tener una fuente en latitudes menores que las con bajo contenido en este elemento. No podemos concluir, entonces, que esta relación nos facilite, ni siquiera de forma aproximada, información acerca del posible origen de las muestras ya que, entre otras cosas, se deben tener en cuenta otros factores no menos importantes en el estudio de la composición, como la especiación del hierro en el material recogido, condiciones ambientales y atmosféricas, etc., parámetros que podrían afectar, de forma significativa, el contenido de este elemento provocando variaciones importantes en sus concentraciones.

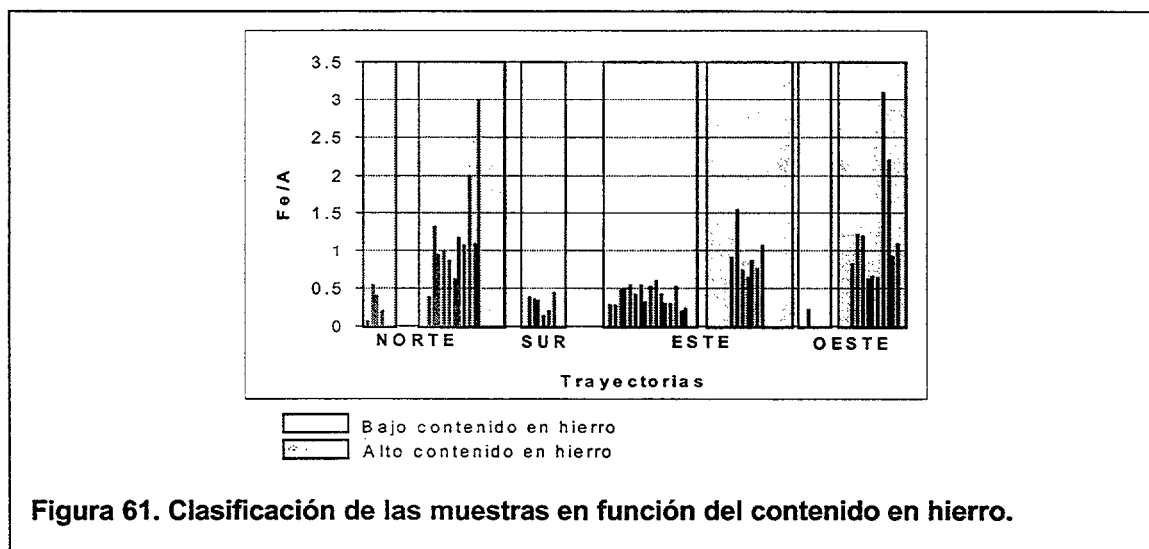


Otro de los elementos a discutir en este capítulo es el manganeso. Aunque este elemento puede ser considerado como un elemento enriquecido ya que puede verse afectado por fuentes contaminantes (Arimoto et al., 1995), en este estudio las concentraciones de manganeso determinadas se encuentran dentro



del porcentaje típico del material litogénico por lo que no se puede hablar de enriquecimiento de este elemento por fuentes distintas a la crustal. Su comportamiento es similar al del hierro, presentando una relación lineal significativa con este elemento ( $r=0.812$ )(ver figura 51), por lo que cabe hipotetizar con el origen del material como responsable de los cambios en la concentración del manganeso.

Como resumen, el propósito final de este capítulo fue proporcionar información acerca del origen del material que llega al Atlántico Central. A partir de las concentraciones de hierro, se distinguen dos zonas: (a) Noreste de África (Argelia-Marruecos) con bajas concentraciones de este elemento y (b) Sureste (área de Mauritania), con altas concentraciones de hierro. La relación Fe/Al es la que se ha utilizado como señal entre las distintas regiones fuentes implicadas. Sólo en el caso de entradas evidentes de material sahariano, con cargas atmosféricas altas, esta relación marca de forma efectiva, su origen. Sin embargo, para el resto de las muestras no podemos asegurar el origen a partir de esta relación. Es necesario, por tanto, realizar un estudio más exhaustivo de composición de las posibles fuentes del material atmosférico que llega al océano



**Figura 61. Clasificación de las muestras en función del contenido en hierro.**

para poder tener información precisa de la composición de las muestras colectadas. Lo que está claro es que el cambio en las fuentes de origen del material sahariano está relacionado con la situación de las altas presiones sobre el continente africano. Éste es el que puede condicionar el origen del material provocando la inyección de polvo rico en hierro procedente del sureste durante la primavera y el otoño en nuestra época de estudio mientras que, el material con bajo contenido en hierro, procedente del noreste del continente africano parece estar presente mayoritariamente durante el resto de las estaciones.

**IMPACTO DE LAS ENTRADAS  
EÓLICAS EN LA CAPA  
SUPERFICIAL.  
ACOPLAMIENTO  
ATMÓSFERA-OCÉANO**



## IV. IMPACTO DE LAS ENTRADAS EÓLICAS EN LA CAPA SUPERFICIAL. ACOPLAMIENTO ATMÓSFERA-OCÉANO.

### 1. Introducción.

Potencialmente, la atmósfera es el camino más importante para el transporte de material particulado directo a las áreas oceánicas. El material crustal continental es movilizado por distintos procesos (erosivos, actividad volcánica, antropogénicos). Así, Delany et al. (1967) concluyeron sus estudios afirmando que el material de origen terrígeno en los sedimentos del Atlántico Norte eran consecuencia del transporte eólico. Además de esta presencia en los sedimentos que forman parte del océano, sus componentes pueden y, de hecho se ha demostrado que es así, dar lugar a un efecto importante en la química de la capa de mezcla de los océanos. Este material tiene que ser transferido a través de la interfase atmósfera-océano antes de entrar en el sistema del océano, lo cual implica el intercambio de fases sólidas y/o particuladas entre el agua de mar y la atmósfera. Se ha reconocido, por tanto, que las entradas atmosféricas influyen, de forma significativa, en la biogeoquímica de los elementos traza en el océano (Buat-Menard & Chesselet, 1979; Duce, 1986; Maring & Duce, 1987; Martin & Fitzwater, 1988; Martin et al., 1989; Knap, 1990; Guieu et al., 1991) pudiendo provocar máximos superficiales en las concentraciones de diversas especies químicas.

La atmósfera puede ser, por tanto, una de las principales rutas por la que las distintas especies químicas (metales y nutrientes) alcanzan el océano. Esta entrada puede ser por deposición seca y/o húmeda y la importancia relativa de cada una de ellas variará de un lugar a otro y de un elemento a otro. En general, la deposición húmeda es más importante que la deposición seca para aquellos componentes asociados con partículas más pequeñas, las cuales incluyen muchos elementos y especies químicas cuya fuentes atmosféricas están dominadas por fuentes antropogénicas (Church & et al., 1990) mientras que los elementos de origen crustal están asociados a partículas de mayor tamaño y se depositan de forma más eficiente por deposición seca (Arimoto & Duce, 1986).

Para el estudio de los ciclos geoquímicos de los elementos traza de interés es necesario, inicialmente, el cálculo del flujo de entrada del material particulado. Estas estimaciones se pueden obtener bien por medidas directas de entrada en un punto de muestreo dado o por estimaciones a partir de las concentraciones oceánicas de

un elemento trazador, como el aluminio (Measures y Shink, 1996). Esto nos permitirá conocer las entradas que tienen lugar en la superficie oceánica, a partir de los datos recogidos en un punto de muestreo dado. Sin embargo, estas estimaciones presentan problemas debido a que la atmósfera es un compartimento dinámico y las concentraciones de material particulado son muy variables en espacio y tiempo. Por ello, es necesario el muestreo diario sobre periodos largos en áreas costeras o en islas ya que este tipo de muestreos no se pueden realizar en áreas oceánicas. Los datos obtenidos en estos puntos pueden extrapolarse a las áreas marinas adyacentes.

En capítulos anteriores se realizaron las estimaciones oportunas para cuantificar, por un lado, el flujo de deposición del material particulado atmosférico en la superficie ocupada por la Región Canaria a partir de un muestreo bianual y, por otra parte, se llevó a cabo un estudio de composición de algunos elementos de interés en el estudio de los ciclos biogeoquímicos en el océano. La composición de este material depositado podría modificar los perfiles y distribuciones de las distintas especies químicas presentes en el océano. Esta composición del aerosol mineral parece estar controlada por su origen, tal como se comentó en el capítulo anterior, pero puede ser modificada por otros procesos, como el fraccionamiento que tienen lugar a través de la interfase sólido/aire y por la atmósfera en sí misma o los procesos que, durante su tiempo de residencia en la atmósfera, puedan sufrir las partículas (modificaciones físicas y/o químicas) provocando un cambio en las características iniciales que tienen y variando con el aumento de la distancia a la fuente. Las características físico-químicas del aerosol mineral son extremadamente variables tanto en el espacio como en el tiempo y están gobernadas por una combinación de procesos que están implicados en la generación, conversión, transporte y eliminación de las partículas.

Las estimaciones realizadas por Duce et al. (1991) para distintas especies químicas (N, Cd, Cu, Ni, Fe, Pb, Zn) sugieren que las entradas atmosféricas a los océanos son significativas y este hecho se soporta por distintos trabajos oceanográficos que demuestran, no sólo la importancia de la entrada de la masa atmosférica sino también la naturaleza de la interacción atmósfera/océano. Así, para elementos como el Al y el Mn, la forma de los perfiles oceánicos, con máximos en superficie, sugieren que las entradas atmosféricas son importantes, pasando estos elementos rápidamente a la solución (Jickells, 1995). Sin embargo, existen algunas paradojas en los resultados que se han publicado hasta el momento. Las concentraciones más altas de aluminio disuelto se han encontrado en el área bajo la pluma sahariana comparadas con las áreas inmediatamente adyacentes (Kremling, 1985) pero estas concentraciones son

menores que las que se obtienen en el Mar de los Sargazos (Measures et al., 1984; Measures et al., 1986) donde las entradas atmosféricas son, probablemente, menores (Duce et al., 1991). Esto sugiere que las entradas atmosféricas juegan un papel fundamental tanto en el “suministro” de elementos traza a la superficie oceánica como en su “eliminación” desde ésta. Por tanto, parece que las entradas atmosféricas son una fuente significativa de algunos elementos traza a los océanos y que las respuestas del sistema biogeoquímico del océano a estas entradas puede ser variable. La posibilidad de estudiar series temporales de algún elemento asociado al material crustal permitiría relacionar las condiciones oceanográficas existentes con el efecto de las entradas de material sahariano.

Estas entradas de material litogénico a la superficie oceánica provoca la disolución de las distintas especies químicas en función de distintos factores. Esta disolución de elementos traza desde el material particulado en el agua de mar ha sido estudiada por algunos autores (Maring & Duce, 1987; Chester et al., 1993). Este proceso parece poder predecirse, de una forma general, desde medidas de la especiación en estado sólido de estos elementos (Chester et al., 1993). La solubilidad de elementos como el Al, Zn, Cu, Pb, Fe y Mn, en el agua de lluvia parecen tener una relación con el pH con escalas de tiempo diferentes en función del elemento de estudio. En todos los casos, las solubilidades que se predicen desde estas relaciones son mucho menores a pH cercanos al agua de mar. Sin embargo, estos elementos se encuentran en la forma disuelta en la superficie oceánica. Esta inconsistencia podría explicarse en función de la forma de deposición de los distintos elementos o bien que la extrapolación de los experimentos de laboratorio a la columna oceánica podría no ser apropiada. En este sentido, Quétel et al. (1993) usaron una comparación de los flujos de Fe atmosférico y eufótico para sugerir que la solubilidad de este elemento en la zona eufótica podría ser mayor que las obtenidas en experimentos de laboratorio, entre otras razones por su estado de oxidación, la complejación con distintos compuestos orgánicos, etc. Estos hechos se discutirán extensamente a lo largo de este capítulo.

Por otra parte, el efecto de estas entradas a nivel biológico es extremadamente importante. Así, por ejemplo, el hierro es un nutriente crítico en la productividad primaria de los océanos y una de las hipótesis más utilizadas en los últimos años predice que el hierro atmosférico podría ser una de las fuentes principales del hierro biodisponible en el océano (Duce, 1986; Morel et al., 1991). Asimismo, el manganeso y otros elementos también parecen tener un papel significativo en la productividad biológica (Bruland et al., 1991; Morel et al., 1991; Coale, 1991; Buma et al., 1991).

El objetivo básico de los próximos capítulos es, por tanto, el estudio de las interacciones del material eólico con las aguas de la capa superficial oceánica, con respecto a los distintos elementos de interés. En este sentido, se describen tanto el impacto de elementos trazadores de las entradas eólicas como el aluminio, como aquellos que pueden tener un efecto potencial en la productividad de las aguas superficiales (hierro y nutrientes).

Para ello, el estudio se dividirá en dos apartados:

Por un lado, se llevará a cabo un estudio de solubilidad en laboratorio de los distintos elementos de interés (aluminio, hierro, manganeso, nitrógeno, fósforo) en agua de mar. A partir de los datos obtenidos, se realizará una estimación del flujo de entrada de estos elementos en la superficie oceánica a partir de los datos de deposición total (seca y húmeda) utilizando modelos de deposición y se compararán con las estimaciones de las entradas eólicas realizadas a partir de las concentraciones de trazadores eólicos (aluminio) en las aguas superficiales utilizando modelos teóricos y distribuciones experimentales del elemento en las aguas superficiales;

En el siguiente capítulo se eligió el aluminio como trazador de las entradas eólicas en el océano Atlántico Central con el fin de estudiar el impacto de estas entradas en el ciclo anual de este elemento. Asimismo, se llevó a cabo un estudio preliminar del acoplamiento de estas entradas eólicas y los flujos de material particulado en la columna de agua.

## **2. Estudios de laboratorio de la solubilidad del material eólico.**

A lo largo de este trabajo, se ha hecho evidente que el transporte atmosférico de material particulado desde los continentes a los océanos es un fenómeno reconocido como importante en el suministro de diversos elementos trazas en aguas superficiales oceánicas. De primordial interés son las entradas de elementos como el nitrógeno, hierro o fósforo, esenciales en el crecimiento biológico en el medio marino. A partir de los datos publicados por Duce (1986), se podría afirmar que las entradas de hierro y nitrógeno en aguas oligotróficas podrían ser bastantes significativas si las comparamos con los flujos provenientes de aguas profundas, mientras que las entradas de fósforo podrían ser de menor importancia. Sin embargo y más recientemente, Bergametti et al. (1992) plantean a este elemento como clave al entrar en contacto el material particulado en la superficie del Mar Mediterráneo provocando enriquecimientos

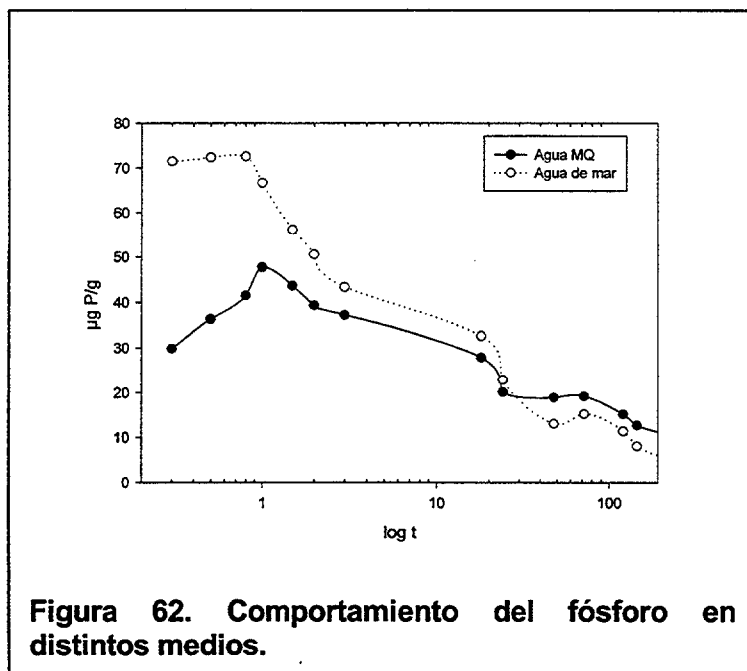
superficiales importantes en períodos limitados de tiempo por el impacto de las fuertes tormentas de polvo o episodios de contaminación.

## 2.1. Nutrientes.

### 2.1.1. *Objetivos propuestos.*

Inicialmente, se eligió el fósforo como elemento a determinar en los experimentos de solubilidad ya que algunos estudios lo presentan como un elemento de entradas atmosféricas (p.ej. Bergametti et al., 1992). Posteriormente, se realizaron las determinaciones de nitrógeno, en su forma de nitratos y silicio, en su forma de silicatos para experimentos similares.

Con el fin de estudiar el impacto de las entradas de fósforo, en su forma de fosfato reactivo ( $\text{PO}_4$ ), se llevaron a cabo distintas experiencias de solubilidad de esta especie en distintos medios, agua de mar y agua libre de iones, para distintas escalas de tiempo.



El material con el que se realizó los experimentos procede de Tafira, localidad perteneciente a la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria (Gran Canaria) donde se ubicó uno de los muestreadores de material atmosférico, tal como se especificó en capítulos anteriores.

Se prepararon cuatro alicuotas, dos con agua libre de iones y dos con agua de mar con concentraciones de fosfato inapreciables, con el fin de

observar el comportamiento del material atmosférico en distintos medios. Las alicuotas estuvieron sometidas a una agitación continua mientras duraron las experiencias,



excepto en el momento del análisis, en el que pasaban por una centrífuga, a 4000 rpm para separar el sólido en equilibrio de la solución. Se tomaban, en ese momento, 5 ml de la alícuota en estudio determinándose la concentración de este nutriente a distintos tiempos, dentro de un período de 72 horas, mediante técnicas espectrofotométricas.

En primer lugar, se realizó un experimento de solubilidad para el fósforo en distintos medios (agua desionizada y agua de mar) para estudiar el comportamiento de esta especie (*Experimento n°1*). Posteriormente, para conocer el efecto del origen de la muestra en la solubilidad de estos nutrientes en agua de mar, se preparó un experimento en presencia de material particulado atmosférico muestreado ( $\approx 12 \text{ mg l}^{-1}$ ) de origen presumiblemente local, y otro en las mismas condiciones con material de origen sahariano, y en las mismas concentraciones. Este experimento se realizó con las muestras tomadas en el primer punto de muestreo (Tafira) por lo que no se puede afirmar que el material denominado como sahariano tenga este origen exclusivamente puesto que, al estar situado el muestreador en esta zona, el material puede estar relacionado con otro de origen local. Al mismo tiempo que se realizaba el experimento, se colocó otro cubo con la misma cantidad de material particulado y  $\text{HgCl}_2$  para comprobar si la presencia de posibles organismos puede influir en las concentraciones de fósforo y otros nutrientes (*Experimento n° 2*). Se realizó una tercera experiencia en la que se utilizó material particulado de distintos orígenes de muestreo (Tafira y La Isleta), en las mismas condiciones expuestas anteriormente, para comprobar el comportamiento de los distintos nutrientes en solución (*Experimento n° 3*). Además, se realizó un estudio con el mismo material utilizado en el experimento anterior, variando las concentraciones de nutrientes en disolución (*Experimento n° 4*). Por último, se realizaron determinaciones de

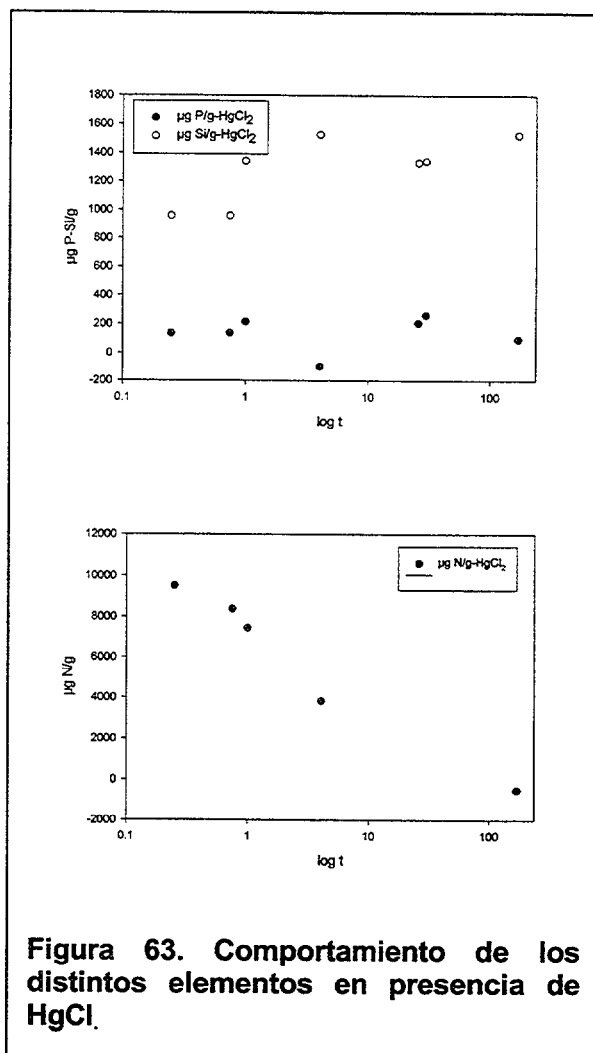


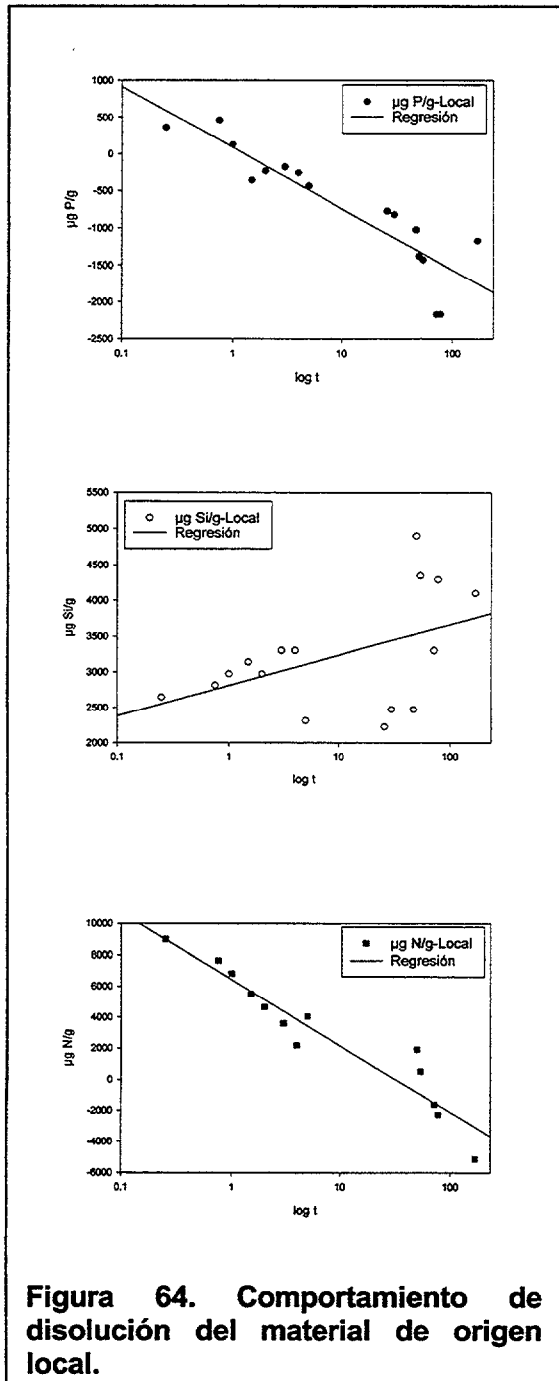
Figura 63. Comportamiento de los distintos elementos en presencia de  $\text{HgCl}_2$ .

fósforo y nitrógeno, en sus formas de fosfatos y nitratos, respectivamente en las muestras obtenidas en los depósitos húmedos y secos realizados a lo largo de este trabajo (*Experimento n° 5*). Todos estos resultados nos ayudarán a realizar, posteriormente, una aproximación del comportamiento del material particulado atmosférico en la columna de agua.

### 2.1.2. Resultados.

En el *experimento n° 1*, el material atmosférico parece tener el mismo comportamiento en ambos medios, esto es, presenta una liberación del fósforo al comienzo del experimento (0.5 horas). Sin embargo, cabe notar la diferencia de concentración que se presenta en los instantes iniciales en los distintos medios, en los que el agua de mar parece mostrar concentraciones ligeramente más elevadas de fosfato, las cuales se van estabilizando e igualando con el tiempo (Figura 62).

El objetivo del *experimento n° 2* fue el estudio del comportamiento del material particulado de distintos orígenes, con respecto a su concentración de nutrientes en agua de mar pobre en éstos. Se preparó, además, una alícuota en la que se realizó una adición de  $\text{HgCl}_2$  con el fin de eliminar cualquier interacción de posibles organismos presentes en el agua de mar utilizada. Las representaciones del tiempo ( $\log t$ ) frente a las concentraciones de los distintos nutrientes en solución para el experimento en el que está presente  $\text{HgCl}_2$  muestran que, tanto el fósforo como el silicio no presentan variaciones sensibles en sus concentraciones



en solución a lo largo del tiempo. Sin embargo, el nitrógeno en forma de nitrato

presenta una disminución lineal en su concentración (Figura 63). Por otro lado, los experimentos realizados sobre el material de distinto origen muestran un comportamiento similar con disminuciones lineales en las concentraciones de fósforo y nitrógeno mientras que el silicio no presenta un comportamiento claro. Para el caso del material de origen denominado local (figura 64), se observa, inicialmente para el fósforo, una desorción de este elemento en las primeras horas del experimento para ir disminuyendo posteriormente su concentración hasta quedar por debajo de la inicial, produciéndose un fenómeno de adsorción. La disminución de la concentración de P presenta una relación lineal. De la misma forma, durante las primeras horas del experimento se produjo una fuerte entrada de nitrógeno en forma de nitrato, para ir disminuyendo la concentración de este elemento con el tiempo. Este mismo comportamiento es el que se observa para el material de origen sahariano (Figura 65). Posteriormente, en la discusión se podrá ampliar los resultados obtenidos para este experimento.

El *experimento n° 3* realizado para muestras atmosféricas saharianas de distintos lugares de muestreo, Tafira y La Isleta, muestran tendencias similares para todos los elementos de estudio con el tiempo (figuras 66 y 67). Así, el fósforo mantiene una tendencia a “desaparecer” del medio. El nitrógeno, en su forma de nitrato, no parece presentar una tendencia fija con el tiempo, determinándose valores muy dispares entre sí. La presencia de silicio en la disolución aumenta con el tiempo y de forma similar para ambas muestras. Así, las expresiones de las ecuaciones para la muestra de Tafira  $\mu\text{g Si/g MP} = 196.5250 +$

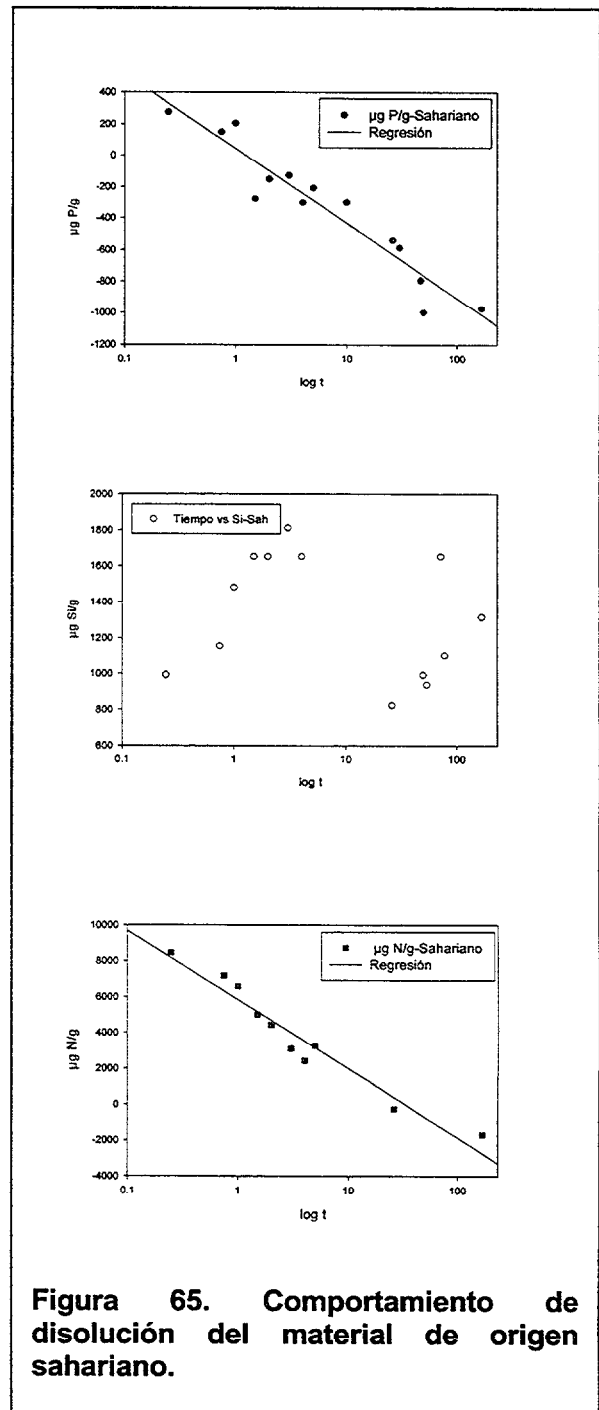


Figura 65. Comportamiento de disolución del material de origen sahariano.

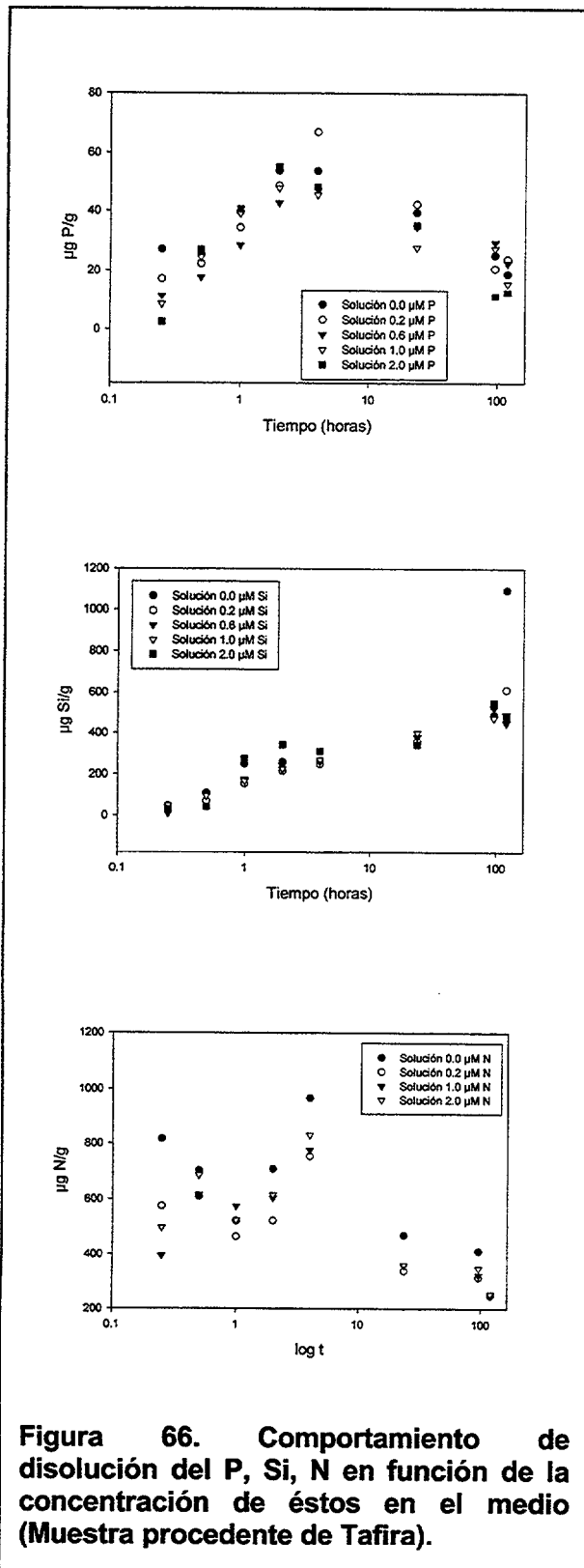
106.7080log t (n=18; r=0.9655) y para la muestra de La Isleta  $\mu\text{g Si/g MP} = 168.6606 + 107.0672\log t$  (n=17; r=0.9750) son similares por lo que, efectivamente, el material que

se ha venido denominando como sahariano parece tener el mismo comportamiento, independientemente del lugar del muestreo.

El objetivo del *experimento n° 4* fue la observación del comportamiento temporal del material particulado recogido de distintas zonas de muestreo de la isla de Gran Canaria (Tafira y La Isleta), en soluciones de diferentes cantidades de nutrientes, tales como las que se habían preparado para la realización de otras experiencias. Se procedió de la misma manera que en casos anteriores y se realizaron determinaciones de fósforo, nitrógeno y silicio con el tiempo.

En el caso del fosfato en las muestras recogidas en Tafira, existe un máximo de liberación a las cuatro horas de comienzo del experimento para luego mantenerse en un nivel menor durante el resto del tiempo de análisis (Figura 66 (a)).

Se observa que, en este caso, la liberación de fosfato es dependiente de la concentración del medio. Así, parece que la liberación de fósforo es mayor en aquel medio que no presenta concentraciones apreciables de fosfato mientras que este proceso deja de ser evidente a medida que se incrementa la concentración de aquél en solución existiendo,



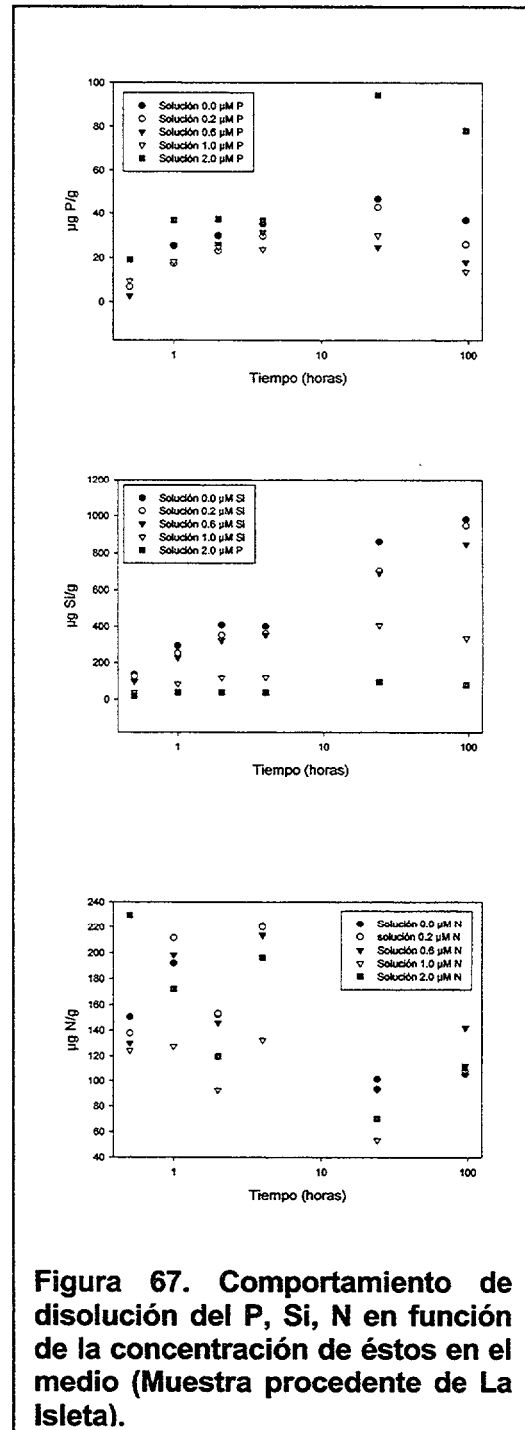
incluso, adsorción en el caso de la alicuota de mayor concentración. Este mecanismo, si se eliminan otro tipo de factores como la adsorción a las paredes, hace pensar en la "búsqueda" del equilibrio en la interfase partícula-solución.

Las muestras recogidas en La Isleta (Figura 67 (a)) presentan un comportamiento distinto a los comentados anteriormente. En este caso, las alicuotas con menores concentraciones parecen tener una liberación con el tiempo durante las primeras horas para mantener el mismo valor hasta el final del proceso. A medida que se incrementa la concentración en el medio, el comportamiento del material particulado cambia: comienza una disminución con el tiempo que implicaría un proceso de adsorción superficial por parte de las partículas.

El silicio, en su forma de silicato, tiene también un comportamiento diferente en función de la muestra que se estudie. Así, para las muestras de Tafira (Figura 66 (b)) se observa un aumento exponencial de la concentración del silicio en solución con el tiempo. Esta variación es independiente de la concentración inicial que presenta el medio puesto que se encuentra en el mismo rango de valores en todas las alicuotas.

Se produce una liberación más acusada durante las primeras horas del experimento manteniéndose este aumento a lo largo de todo él.

En el caso de las muestras de La Isleta (Figura 67 (b)), también existe un



**Figura 67. Comportamiento de disolución del P, Si, N en función de la concentración de éstos en el medio (Muestra procedente de La Isleta).**

aumento gradual con el tiempo pero, en este caso, no describe la misma curva exponencial que en el caso anterior. Existe un aumento lineal (con una pendiente bastante acusada) hasta las 20 horas, aproximadamente, para mantener la misma concentración hasta el final. Sin embargo, este hecho no se produce en todas las alicuotas por igual. En el caso de la solución de 2.0  $\mu\text{M}$  observamos una tendencia lineal de aumento progresivo ( $r=0.98$ ) con el tiempo, que no tiene relación alguna con las curvas de las otras alicuotas.

Otro hecho a destacar es la dependencia de la liberación del silicio con la concentración de éste existente en el medio puesto que, a mayor concentración de Si en el medio, menor es la liberación de éste, cosa que no ocurría en las muestras de Tafira.

Las variaciones del nitrógeno en su forma de nitrato, para cada una de las muestras mencionadas no muestran un comportamiento definido. En el primer caso, parece existir una liberación del nitrógeno en los primeros momentos de entrada (Figura 66(c)) para luego buscar el equilibrio de concentración, manteniéndose a lo largo del experimento. No parece que la liberación del nitrógeno al medio tenga relación directa con la concentración de éste en la disolución, aunque se observa que la alicuota con mayor concentración es la que presenta menor liberación al medio.

En el caso de La Isleta, la liberación máxima se produce (Figura 67 (c)), también, en las primeras horas del experimento. La desorción del nitrógeno en el particulado de La Isleta es mucho menor que la que se produce en Tafira y, en este caso, la liberación de nitratos no parece dependiente de la concentración existente en el medio puesto que, la concentración, en todos los casos, parece presentar los mismos valores medios.

Finalmente, se calcularon las concentraciones de fósforo y nitrógeno en las muestras de depósito seco y muestras de lluvia recogidas a lo largo de este trabajo inmediatamente después de su colección y después de haber sido filtradas (*experimento n°5*). Los valores de pH de las muestras oscilaron entre 4.0 y 9.0. Las concentraciones en disolución del fósforo en su forma de fosfato oscilaron entre 0.6-6.0  $\mu\text{mol PO}_4\text{-P/l}$  mientras que el nitrógeno en su forma de nitrato presentó un rango de concentración entre 6.0-110.0  $\mu\text{mol NO}_3\text{-N/l}$ . Para el silicio, se obtuvieron concentraciones de 1.0-8.0  $\mu\text{mol SiO}_4\text{-Si/l}$ . Este rango de concentraciones tan amplio no parece presentar relación alguna con el pH de las muestras. Aunque no existen muchos estudios que presenten este tipo de datos, las concentraciones que hemos

obtenido en nuestras muestras son similares a las obtenidas por Herut y Krom (1997) en el Mediterráneo Este. Tampoco parece existir diferencias de concentración entre los depósitos secos y húmedos por lo que, en adelante, se asumirá este rango de concentraciones independientemente del tipo de deposición.

A partir de los datos expuestos en los distintos estudios realizados se podría afirmar que:

1. La cinética de liberación/adsorción del fósforo de 24 horas presenta concentraciones ligeramente superiores en el agua de mar durante las primeras horas del experimento con respecto a las observadas en el agua libre de iones. Sin embargo, esta liberación inicial de fósforo al medio no se mantiene con el tiempo.
2. A medida que avanza el tiempo, las concentraciones de fósforo van disminuyendo. Este comportamiento podría ser debido a (a) crecimiento de microalgas que pueden utilizar el fósforo para su crecimiento; (b) como consecuencia de la adsorción y/o equilibrio de concentración de éste en los lugares libres que presenta el material particulado en solución y/o (c) por posible adsorción a las paredes del recipiente donde se está realizando la experiencia.
3. Con el paso de los días, se mantiene la relación de concentración de fósforo en el agua libre de iones con respecto a la que presenta el agua de mar. La disminución de la concentración se estabiliza.
4. Aunque en ambos medios, el material atmosférico se comporta de igual forma, esto es, sufre las mismas variaciones en el tiempo, las concentraciones que se obtienen difieren según la alicuota estudiada. Estas diferencias podrían ser debidas a la composición de la solución en la que se han desarrollado las experiencias o bien al origen crustal y/o antropogénico de las muestras.
5. La liberación del fósforo al medio depende de la concentración de éste en él, pudiéndose producir procesos de "equilibrio" en la interfase sólido-solución.
6. La liberación del silicio parece ser exponencial con el tiempo. No se puede

hablar de dependencia con la concentración del medio puesto que sólo existe en el caso de La Isleta. Esta diferencia podría deberse a la composición del particulado estudiado, efecto de otros aniones en solución que podrían afectar a esta liberación, etc.

7. La liberación del nitrógeno es inmediata en las primeras horas de contacto con el medio para luego buscar el "equilibrio" de concentración.
8. La variación en las concentraciones de nutrientes en las muestras de deposición seca y húmeda podrían estar relacionadas a cambios en las masas de aire que transportan el material eólico.

### *2.1.3. Discusión. Comportamiento de los elementos nutrientes en solución.*

El estudio de la entrada de nutrientes como el fósforo y el nitrógeno en el medio marino, así como su implicación en los procesos que tienen lugar en él, no se ha estudiado de forma extensiva. Sin embargo, su impacto ecológico podría ser muy importante en cuanto que, dichas entradas atmosféricas, podría ser una fuente adicional para la producción nueva. En este sentido, Knap et al. (1986) ha asumido que la deposición de nitrógeno atmosférico no tiene relación directa con la nueva producción en el Mar de Sargazos, aunque Pearl (1985) cree que el nitrógeno procedente de la lluvia ácida podría incrementar la producción primaria en áreas costeras. Las entradas atmosféricas de material particulado proporcionarían también una fuente de nutrientes al agua de mar (Graham y Duce, 1982). Estas parecen ser más evidentes en aquellas zonas oligotróficas y con baja productividad primaria. Talbot et al. (1986) han sugerido la importancia de la deposición atmosférica como una fuente de nutrientes solubles en agua, como el nitrato y/o el fosfato, en aguas oligotróficas del Océano Atlántico. Esta entrada puede producir un impacto ecológico relevante en áreas oligotróficas y en áreas costeras de regiones donde el nitrógeno está agotado (Löye-Pilot, 1990). Por otro lado, Fanning (1989) muestra que la limitación del nitrógeno es más frecuente que la limitación del fósforo en la superficie oceánica. Recientemente, Owens et al. (1992) han vuelto a evaluar la contribución de las entradas atmosféricas al océano dando cuenta que éstas podrían contribuir a una tasa importante de la "producción nueva" (en el sentido de Dugdale y Goering, 1967) durante eventos episódicos de deposición.

Asimismo, el hierro, como el nitrógeno y el fósforo, es un nutriente crítico para

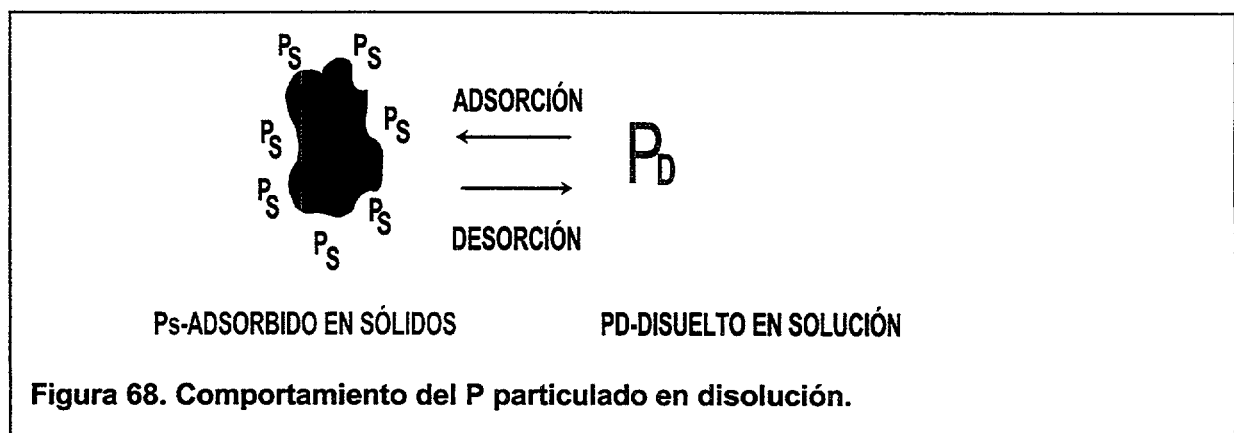


la productividad primaria en el océano. El hierro es esencial para los organismos puesto que es un elemento importante de los pigmentos respiratorios, proteínas y muchas enzimas. Moore et al. (1984) sugirieron que la entrada atmosférica podría ser la fuente principal de hierro para los organismos en el océano abierto. Duce (1986) comparó la entrada atmosférica al océano abierto con mecanismos que transportan el hierro verticalmente desde aguas profundas y puntuó que, si el 10% del hierro atmosférico que entra al océano se disuelve, los procesos de intercambio aire-mar podrían suministrar del 30-96% de la entrada del hierro disuelto a la zona fótica de mares oligotróficos como el Mar de Sargazos.

Consideraremos, inicialmente, en este estudio el comportamiento de estas especies nutrientes en contacto con el material particulado, teniendo en cuenta una serie de factores como el pH, la presencia de otros iones en el medio, etc., sobre todo para el caso del fosfato. Posteriormente, se profundizará en la importancia de las entradas atmosféricas referidas a los elementos fósforo, nitrógeno y silicio, así como para otros elementos de interés, en las aguas atlánticas que rodean a las Islas Canarias, dando especial importancia a los datos obtenidos tanto en la deposición húmeda como de la deposición seca. Finalmente, se llevará a cabo la estimación del flujo de entrada experimental de cada una de las especies mencionadas y se realizará una comparación de estas estimaciones con las obtenidas a partir de datos teóricos de composición y solubilidad para los distintos elementos.

### *El fósforo.*

El fósforo se encuentra en el agua de mar en una gran variedad de formas, aunque aparece en solución como ortofosfatos. Es un elemento particularmente reactivo con las partículas. En solución, reacciona rápidamente con una gran variedad



de superficies, en las que ocupa y se elimina desde las partículas a través de una compleja serie de reacciones de "sorción". Éste es un proceso importante que regula las concentraciones de fosfato disuelto en ríos, arroyos y estuarios a valores prácticamente constantes, mediante un mecanismo de regulación del equilibrio de concentraciones como proceso natural significativo en el transporte del fósforo potencialmente disponible al mar.

Por tanto, el fósforo a diferencia de otros importantes nutrientes, como el sílice y el nitrógeno, interactúa fuertemente con superficies sólidas y algunos cationes complejados con la materia orgánica, como el aluminio y el hierro asociados con poliácidos naturales. Conceptualmente, por tanto, en las partículas inorgánicas existe una reserva de fósforo disponible para pasar a la solución (Figura 68). En general, a partir de los resultados expuestos en el apartado anterior, la entrada de material particulado en un medio acuoso parece provocar, inicialmente, un incremento en la concentración de fósforo en solución para, posteriormente, mantener su concentración constante o ir disminuyendo su presencia en el medio. Este comportamiento parece ser el que se ha observado en el material atmosférico muestreado.

El comportamiento del fósforo se ajusta al mecanismo buffer propuesto por Froelich (1988) para el fosfato en cuanto que parece que esta especie busca el equilibrio en las concentraciones existentes entre el material particulado en contacto con la solución y el medio acuoso. Si este hecho resultara cierto, en el medio tendría lugar una reacción "rápida" inicial con escalas de tiempo de minutos a horas, con un proceso de desorción y posteriormente, se produciría una segunda reacción "lenta" con escalas de tiempo de días a meses e, incluso años, relacionada con procesos de adsorción y posterior absorción del fósforo a la superficie e interior de la partícula, respectivamente.

La hipótesis de Froelich (1988) está basada en el modelo propuesto por Barrow (1983) para explicar el mecanismo buffer del fósforo, el cual implica dos pasos de sorción del fosfato desde la solución:

- 1.- Tanto la adsorción como la desorción de fósforo al medio tiene un paso difusional lento, en el que la cantidad de fósforo adsorbida por los sólidos aumenta con el tiempo, y este incremento es más evidente a altas concentraciones de fósforo adsorbido ( $P_s$ ). Así, con el incremento del tiempo y de la concentración de fósforo en disolución ( $P_D$ ), la cantidad de fósforo adsorbido aumenta. El resultado es que la

forma de la curva de sorción cambia con el tiempo, siendo el incremento en  $P_s$  más importante a valores de  $P_D$  altos.

2.- Como consecuencia del paso anterior, la cantidad de fósforo eliminado (esto es, que desaparece de la disolución) aumenta con el periodo de tiempo de la rama principal de sorción del experimento y la tasa de eliminación disminuye cuando el principal periodo de sorción aumenta. El resultado es un comportamiento irreversible aparente, que se magnifica a altos  $P_s$ . La irreversibilidad está causada por la falta de equilibrio durante la fase de adsorción, por lo que las reacciones hacia delante (lenta) y hacia atrás (rápida) pueden tener lugar de forma simultánea. Esto puede dar lugar a situaciones en las que la dirección del proceso neto puede invertirse durante un experimento de sorción.

3.- Las tasas de la reacción superficial adsorción/desorción y la reacción lenta de difusión del estado sólido aumenta con el aumento de temperatura pero, en un equilibrio real (el cual está próximo a  $EPC_0$  para tiempos de escala de laboratorio), el aumento de temperatura disminuye la cantidad de fósforo adsorbido (disminuye  $K$ ) y aumenta el fósforo en solución.

4.- Desde que la adsorción es un proceso a dos pasos implicando una superficie iónica intercambiable (con transferencia neta de carga superficial) y un sólido difusional (sin transferencia neta de carga), los experimentos usando  $^{32}P$  para monitorizar el  $^{32}P$  intercambiable próximo al equilibrio no miden el "fósforo desorbable".

Las consecuencias de este modelo para sistemas naturales son importantes:

- Los sólidos almacenados o preparados bajo diferentes condiciones a las utilizadas en el diseño experimental no nos dan diagramas buffer útiles;
- Los experimentos realizados bajo condiciones distintas a las naturales no se pueden extrapolar fácilmente al campo;
- En aguas de flujos naturales con partículas suspendidas o resuspendidas varían las concentraciones de fosfato como consecuencia de las fluctuaciones naturales (producción biológica, descomposición, disolución mineral, espiral de nutrientes), controladas cinéticamente y en las que los sólidos oscilan en el denominado Concentración de Fosfato en Equilibrio ( $EPC=CFE$ ). El equilibrio podría ser un

fenómeno pasajero.

*De la presencia de otros aniones.*

La competición entre aniones para hacerse con los lugares libres es otro hecho que tenemos que tener en cuenta a la hora de interpretar las cinéticas obtenidas. En general, la adsorción incrementa con la fuerza iónica del medio (Nair et al., 1984), pero los aniones que podemos encontrar en el medio ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) podrían competir con el fósforo, en su forma de fosfato por los lugares de sorción. En la mayoría de los estudios de competición, se ha asumido que el único mecanismo implicado es la competición por los emplazamientos, esto es, se asume que la adsorción de una especie disminuye la capacidad de adsorción de otra porque disminuyen el número de lugares libres. Sin embargo, la reacción con un anión hace que la superficie reactiva sea más negativa y, por tanto, menos disponible para la reacción con otros aniones (Barrow, 1989). Los experimentos realizados con material comercial (montmorillonita y feldespato) ponen de manifiesto la tendencia general del fósforo con un máximo inicial en solución que decae en tiempos posteriores, manteniéndose constante la presencia de este elemento en solución, sin variaciones aparentes con el tiempo. A la vez que tiene lugar este fenómeno, cuando se representa el silicio disuelto frente al tiempo, observamos un incremento de éste a medida que avanza el experimento, hecho que podría evidenciar la presencia de emplazamientos libres en la estructura de estos compuestos, que podrían ser utilizados por otros aniones como fosfatos o nitratos que se encontrarían en disolución, ocupándolos y provocando la disminución en la disolución de éstos. Aunque ambos aniones podrían ocupar estos lugares libres del mismo modo, tanto por el fósforo como por el nitrógeno en sus formas aniónicas, la comparación de las gráficas del fosfato y nitrato hace pensar que la adsorción del nitrógeno se podría ver inhibida por la que pudiera provocar el fósforo ya que la pendiente de la representación del fósforo frente al tiempo es más acusada que la que presenta la curva del nitrógeno frente al tiempo. Sólo a partir de la estabilización de la concentración del fósforo en la disolución, parece que empezara la adsorción del nitrógeno en la superficie de las partículas.

El modelo propuesto por Barrow (1989) para explicar el efecto de la competición entre aniones parece ajustarse perfectamente a los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo. Este modelo postula que los aniones reaccionan con superficies de carga variable y que estas superficies son espacialmente heterogéneas por el potencial

eléctrico que presentan, el cual se describe por una distribución normal con media  $\Psi$  y desviación estándar  $\sigma$ . Se asume que, en cada intervalo, existe una reacción de adsorción lineal entre los aniones en solución y los emplazamientos superficiales.

En presencia de un segundo anión, sería posible reaccionar para el primer anión bien con una vacante libre o con un lugar que haya sido ocupado por el segundo anión. Se asume que la reacción con la vacante libre es más rápida. Sin embargo, tanto la velocidad de adsorción como la posición del equilibrio de adsorción se asumieron que cambiarían como resultado de la disminución en el número de vacantes libres. Si asumimos que en disolución existen dos aniones, el anión nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y el anión dihidrógeno fosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), la reacción de adsorción se caracterizaría por dos coeficientes para cada anión: una constante de fijación ( $K$ ) y una constante de velocidad para la reacción directa ( $k_1$ ). La constante de velocidad para la reacción inversa se define por el producto de ambos coeficientes.

Una vez adsorbido, se asume que las moléculas están sujetas a una penetración difusiva de la superficie. Cada anión se difunde, de forma independiente, conducido únicamente por su gradiente de concentración. Por tanto, el paso de difusión estaría caracterizado por un coeficiente de difusión para cada anión ( $D$ ).

Se asume, ahora, que tanto los aniones adsorbidos como los que penetran disminuyen la carga y, por tanto, el potencial eléctrico de la superficie. Esto se describe por los coeficientes  $m_1$  y  $m_2$  para los iones adsorbidos y penetrados, respectivamente. Estos coeficientes indican la disminución en el potencial eléctrico en el plano de adsorción del ion particular, cuando la cantidad de los iones adsorbidos o penetrados fue igual a la capacidad de adsorción en el intervalo considerado. La competición eléctrica fue modelada por la disminución en el valor del potencial causado por el anión competidor.

A partir de los resultados obtenidos por Barrow (1989), se podría asumir que la competición entre aniones tiene un efecto mínimo en períodos de contacto cortos. Estos efectos se incrementarían a medida que aumenta el tiempo de contacto. Como la adsorción real se produce en períodos relativamente cortos de tiempo, los resultados sugieren que la competición por los lugares de adsorción no es un componente tan importante como lo es el potencial eléctrico de la superficie de la partícula.

Ambos aniones difieren en que, parece que el fosfato tiene una tendencia

mayor a continuar reaccionando a medida que aumenta el tiempo de disolución, lo cual se podría explicar a partir de la entrada o penetración del fosfato dentro de la superficie de estudio. Los efectos de esta entrada en el potencial eléctrico de la superficie se podría explicar por el efecto dominante de este anión con respecto a otros como el nitrato. Por tanto, esta explicación insiste en el significado del componente eléctrico de la reacción. Si no fuera así, el incremento en las cargas negativas como resultado de la reacción con los fosfatos disminuirían la capacidad de adsorber otros tantos. Por lo tanto, disminuye la efectividad de las adiciones posteriores, limitando la disponibilidad de una partícula para adsorber fosfato.

*De la composición y área superficial del material particulado.*

El comportamiento del material particulado recogido durante la realización de este trabajo es diferente al que presenta el material comercial (montmorillonita y feldespato). En estos casos, la incorporación al medio de elementos como el fósforo y nitrógeno parecen variar su comportamiento con respecto a las entradas de minerales puros y dependiendo del origen del muestreo. Así, para las muestras recogidas en La Isleta, la incorporación del fósforo al medio parece más evidente en aquellos medios con bajas concentraciones de este elemento, produciéndose disminución de la concentración con el tiempo en aquellos medios de altas cantidades de fósforo en solución. Sin embargo, se presenta un incremento en la concentración del nitrógeno en solución con el tiempo. Aunque se desconoce el contenido total de estos elementos en el material particulado en estudio, podría ocurrir que estos incrementos se debieran al mecanismo de equilibrio existente entre la partícula y el medio. La presencia de otros aniones en solución no parece que afecte a la incorporación de estos elementos al medio por lo que cabría pensar en uniones superficiales entre el anión y la partícula.

Las muestras recogidas en Tafira no parecen presentar el mismo comportamiento. La incorporación del silicio a la disolución no parece variar las concentraciones de fósforo y nitrógeno en ella, manteniéndose constantes a lo largo de la experiencia llevada a cabo. Por tanto, la capacidad tamponante de este material parece ser más importante que la presencia de otros aniones competidores, como propone Barrow (1989) para la presencia en disolución de estas especies.

La presencia de material particulado atmosférico presente en distintos medios de disolución (Figura 62), plantea el problema inverso, esto es, si la adsorción del

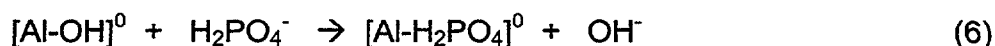
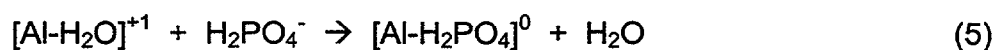
fósforo aumenta con la fuerza iónica del medio, entonces la liberación del fósforo podría disminuir al aumentar la fuerza iónica. En la reacción rápida, se produce una liberación del fósforo en el medio de mayor fuerza iónica mientras que esta eliminación es menor en el agua libre de iones. Según esto, se podrían desarrollar las siguientes hipótesis:

✍ Primera hipótesis: Se produce un "intercambio" entre los aniones presentes en la solución y el fósforo asociado al material particulado, de tal forma que aumenta rápidamente la presencia de fosfato en el medio de mayor fuerza iónica. En el caso del agua libre de iones, este intercambio será menor puesto que, en ella, no están presentes la mayoría de estos aniones, por lo que la liberación sería, también, menor.

✍ Segunda hipótesis: A medida que transcurre el tiempo, se han ido realizando todos los "intercambios" aniónicos posibles por lo que no se produce aumento de la concentración de fósforo en la solución, sino una lenta disminución de éste como consecuencia de este intercambio en el medio.

Por otro lado, el área superficial de la partícula es un factor primordial a la hora de interpretar los esquemas obtenidos, así como la composición de la fase sólida. El material particulado que contienen hidroxíóxidos de aluminio o superficies cubiertas con estas fases podrían tener una capacidad de sorción más lenta debido a las reacciones del fosfato con los óxidos ( quimisorción, intercambio con hidroxilos, precipitación de fosfatos de hierro y aluminio, etc.). A este respecto, Rajan et al. (1978) realizaron un estudio de identificación de los lugares reactivos para el fosfato en los óxidos de hierro y aluminio. Estos trabajos han mostrado que la reacción de adsorción inicial del fosfato es por intercambio del ligando con grupos superficiales los cuales se encuentran coordinados con átomos de hierro y aluminio (Parfitt, 1978). Si se considera el orden de reactividad de los grupos oxigenados (acu-  $\geq$  hidroxí- ) -ol), se podría esperar que el intercambio de ligandos con los grupos más lábiles tendría lugar a bajas concentraciones y que el intercambio con los menos lábiles se produciría a concentraciones más altas de fosfato.

El intercambio de ligandos de fosfato con grupos acu- añadiría cargas negativas a la superficie, pero no incrementaría la concentración iones hidroxilo en disolución, mientras que el intercambio de fosfato con grupos hidroxí- no afectaría a la carga superficial pero eliminaría cantidades equivalentes de iones hidroxilo a la solución, tal como muestran las siguientes ecuaciones :



En un estudio preliminar realizado con las fracciones más finas de arena proveniente del Sahara, cabe destacar un hecho importante: se produce un cambio brusco del pH una vez el material toma contacto con la solución. Este cambio se podría producir por el intercambio de grupos aniónicos con grupos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) que forman parte de las superficies de las partículas. Este intercambio no afectaría a la carga superficial de la partícula pero elimina  $\text{OH}^-$  al medio, aumentando, de forma brusca, el pH de la solución. Este hecho no se produce en los experimentos realizados con la montmorillonita o con el feldespato, lo cual pone de manifiesto que la estructura de estos compuestos provocarían la sustitución de otros grupos que no variarían el pH de la solución.

#### *Del efecto del pH.*

Con respecto al efecto del pH en las cinéticas de este anión fosfato, este parámetro juega un papel importante en todo el mecanismo desarrollado hasta ahora. La distribución de las distintas especies ácidas y básicas de ortofosfatos y fosfatos condensados en solución están gobernadas por este parámetro. Es importante conocer la distribución dependiente del pH para interpretar su comportamiento con respecto de la solubilidad, la formación de complejos y los procesos de sorción del fósforo en el agua. A valores de pH ácidos, se ocupan los lugares de adsorción, lo cual podría atribuirse a las cargas positivas más altas y a la menor competición de los iones hidroxilo con los fosfatos, los cuales se transforman en grupos acuo- a pH ácidos. A otros valores de pH, se alcanza el máximo de adsorción aparente por acumulación de cargas negativas.

Desde el punto de vista oceanográfico, la atmósfera puede ser una fuente de fósforo en la columna de agua. Por ello, los oceanógrafos han incluido medidas de la deposición de fósforo atmosférico en sus presupuestos de nutrientes y eutrofización (p.ej., Murphy, 1974). Sin embargo, son pocos los trabajos que incluyen el P atmosférico en el ciclo global de este elemento. Quizás, el estudio más exhaustivo del fósforo atmosférico lo realizaron Graham y Duce (1979). Estos autores desarrollaron un ciclo global



atmosférico del fósforo y estimaron un transporte atmosférico neto anual en el océano mundial de  $3.2 \times 10^{10}$  mol año<sup>-1</sup>.

Los mismos autores (Graham y Duce, 1982) estimaron la entrada atmosférica de fósforo para el Atlántico Norte realizando una serie de aproximaciones. En la primera estimación asumen una distribución vertical homogénea y una velocidad de transporte vertical de  $3.8 \text{ ms}^{-1}$ , obteniendo únicamente la cantidad de fósforo transportado desde las costas norteamericanas hacia el océano Atlántico. La segunda estimación está basada en la determinación de las velocidades de deposición (húmeda y seca) y la tercera aproximación se realizó usando los datos experimentales obtenidos en Bermuda y extrapolándolos a la región de trabajo. Estas aproximaciones reflejan que las diferencias obtenidas en las distintas aproximaciones podrían ser debidas a distintos hechos, como el origen de la muestra, por lo que la 3ª estimación sería mayor al incluir material sahariano (se debe tener presente que estas estimaciones se han realizado a partir de datos obtenidos en las costas americanas en un transporte oeste-este). En el siguiente apartado se realizarán algunas de estas estimaciones para el área de trabajo y el Atlántico Central.

Un trabajo publicado por Talbot et al. (1986), estudiando muestras de aerosol mineral en el océano Atlántico Norte concluye que el material del Sáhara representa una fuente importante de especies como el fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), al menos durante los meses de verano, cuando el transporte es máximo a través de la región de estudio. Además, la deposición atmosférica del polvo del Sáhara podría dar lugar a una entrada importante de nutrientes solubles en agua, como el  $\text{PO}_4^{3-}$  y el  $\text{NO}_3^-$  a aguas superficiales oligotróficas del Atlántico ecuatorial. Otros trabajos como el publicado por Remoudaki et al. (1994) muestran que la entrada de material sahariano puede ser, bajo determinadas circunstancias, una fuente de fósforo importante para el Mar Mediterráneo.

En resumen, la entrada atmosférica de fósforo podría significar un aporte inicial de este elemento a las aguas superficiales aunque, en condiciones determinadas, este aporte podría ser significativo, como en el caso del Mar Mediterráneo.

### El nitrógeno.

Por otra parte, el polvo mineral también puede ser una fuente de nitrógeno de la superficie oceánica. Las especies de nitrógeno que pueden ser utilizadas como nutrientes se dividen en dos grupos: las especies de nitrógeno con átomos de oxígeno

en su estructura, las cuales incluyen el  $\text{NO}_3$  del aerosol y los óxidos gaseosos de nitrógeno ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$  y especies relacionadas); y especies de nitrógeno reducidas, las cuales incluyen  $\text{NH}_4$  del aerosol,  $\text{NH}_3$  gaseoso y especies de nitrógeno orgánicas relacionadas.

Teniendo en cuenta las distintas fuentes de las especies de nitrógeno oxidadas, el 80% de éstas se encuentran en los continentes. Consecuentemente, la distribución y deposición de estas especies sobre los océanos estará influenciada por la distribución de las masas de tierra en general y por las fuentes antropogénicas en particular.

La importancia del estudio de las especies de nitrógeno es que éstas son nutrientes importantes en el crecimiento biológico. El flujo de nitrato hacia superficie desde aguas profundas ha sido, hasta hace poco tiempo, la fuente principal del nuevo nitrógeno mientras que las entradas atmosféricas y la fijación del nitrógeno se han considerado como fuentes secundarias.

La nueva producción se define como el crecimiento de fitoplancton que se produce como consecuencia del suministro de nutrientes que tiene lugar desde fuera de la zona eufótica (Dugdale y Goering, 1967). Normalmente, se considera al nitrógeno como el nutriente limitante en los océanos aunque el fosfato y otros elementos traza podrían jugar un importante papel en la regulación del crecimiento fitoplanctónico. Aunque los estudios de Knap et al. (1986) sostienen que el suministro de nitrógeno proveniente de la mezcla vertical es más importante que el que se realiza por deposición atmosférica, también puntualiza que este tipo de entradas podrían tener un impacto significativo a pequeña escala en el ciclo del nitrógeno oceánico, particularmente en aquellas épocas del año en la que otras fuentes de nutrientes están al mínimo.

El objetivo con respecto al nitrógeno será, por tanto, determinar la entrada de este elemento que tiene lugar por deposición seca y húmeda y evaluar su importancia a nivel biológico en las condiciones más favorables, esto es, supondremos que todo el nitrógeno atmosférico es convertido rápidamente en biomasa fitoplanctónica y asumiendo que existen cantidades suficientes de otros nutrientes. Los análisis realizados sobre las muestras de deposición seca y húmeda han demostrado que existe un aporte importante de este nutriente, en forma de nitrato, en contacto con la disolución. Estos resultados se muestran en el siguiente apartado, junto con las estimaciones realizadas para otros elementos.

## 2.2. Otros elementos.

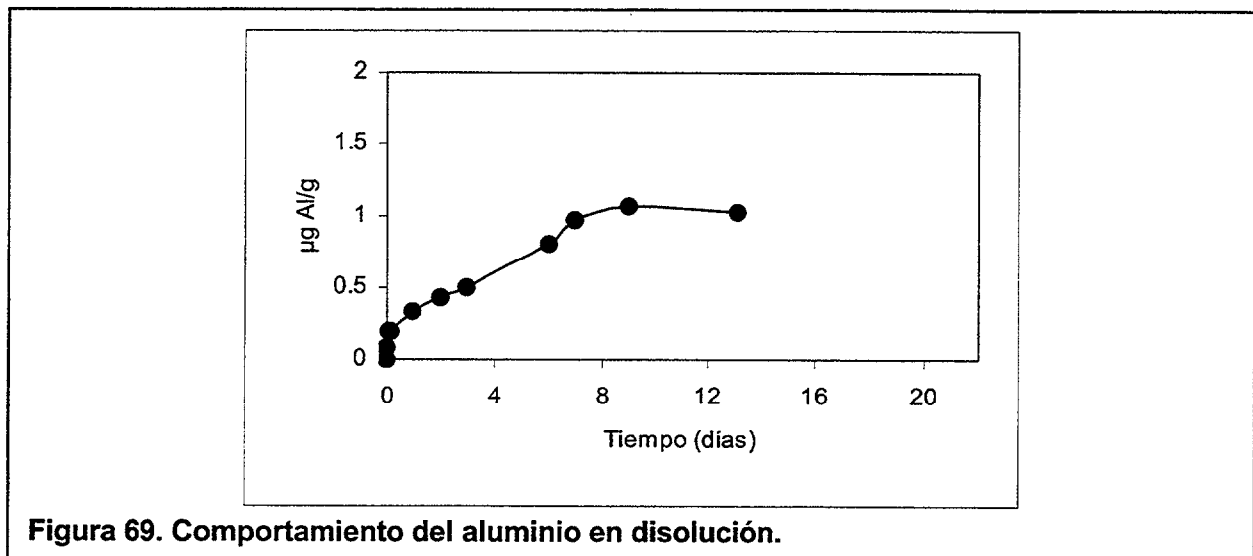
Además del posible aporte de nutrientes, el polvo generado en la región del Sahara afecta al funcionamiento biogeoquímico de las aguas superficiales del océano, en particular si los elementos traza son reciclados por procesos de disolución. De acuerdo a los modos de deposición (seca y húmeda), el agua superficial oceánica puede verse enriquecida en metales disueltos si éstos, asociados a las partículas han sido inicialmente disueltos en el agua de lluvia o bien tiene lugar la disolución en las aguas superficiales. La disolución dependerá de diversos parámetros entre los que se incluyen la naturaleza y origen de las partículas, la carga particulada en contacto con el medio, el tiempo necesario para el intercambio y el pH. Realizaremos un estudio en elementos de origen crustal (Al, Fe, Mn y Ti) con el fin de estudiar los procesos de disolución y estimar las entradas que de estos elementos podrían tener lugar en la superficie oceánica.

### 2.2.1. *Aluminio.*

El aluminio es uno de los elementos más valiosos en el estudio de los procesos oceánicos. Aunque es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, sus concentraciones en las aguas oceánicas son bajas ( $10^{-9}$ M). 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 sencillo que describa sus aspectos biogeoquímicos en todos los sistemas oceánicos.

El comportamiento general que se deduce a partir de los distintos trabajos publicados es el de 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 1000m, aunque existen variaciones a este perfil.

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 mecanismos de eliminación del elemento en el medio marino. El estudio de la



correlación de este elemento con los nutrientes, por ejemplo, el silicio pondría en evidencia un control biológico del aluminio. Sin embargo, en aguas abiertas, el comportamiento del Al es similar al del cobre, cuya distribución está gobernada por procesos inorgánicos.

Se seleccionó, por tanto, este elemento para el estudio de su ciclo geoquímico. Por ello se realizaron estudios de solubilidad con el fin de poder interpretar el comportamiento de este elemento en las aguas superficiales del océano Atlántico Central.

Inicialmente, se llevó a cabo un estudio de solubilidad en agua de mar para este elemento. El método utilizado fue similar al que se llevó a cabo para los nutrientes, esto es, sobre un volumen de agua de mar, previamente filtrada, se depositó una cantidad de material particulado sahariano. Esta solución estuvo en agitación hasta que se llevaron a cabo las determinaciones de aluminio a distintos intervalos de tiempo. En la figura 69 se observa cómo la disolución del aluminio es rápida durante las primeras 20 horas. Posteriormente, la velocidad de disolución disminuye haciéndose cada vez más lenta después de una semana. Las estimaciones de la solubilidad del Al cristal en agua de mar osciló entre 1.3-2.5%.

Por otro lado, los datos de aluminio que se obtuvieron a partir del agua que

se utilizó para la recogida de los depósitos secos dan valores medios de aluminio en solución de 91  $\mu\text{g Al/g}$  ( $n=5$ ). A partir de estas estimaciones, el cálculo de la solubilidad se transformaría en 0.1%.

Los primeros datos sobre la solubilidad del aluminio en partículas atmosféricas fueron publicados por Duce et al, 1979 y Hodge et al., 1984, dando valores del 1%. Sin embargo, trabajos posteriores (Moore y Millward, 1984) parecen indicar que las medidas previas de solubilidad del Al desde partículas atmosféricas eran indicativas tan solo del límite inferior de la cantidad de aluminio que pasa a la disolución. Este trabajo pone de manifiesto que el Al se hunde rápidamente transportado por bolas fecales ya que las partículas arcillosas pueden ser ingeridas por el zooplancton, recalculándose de nuevo la solubilidad a  $\text{pH}=1.0$  y obteniendo un valor del 20%, en condiciones extremas de pH.

En un trabajo de Hydes (1983) realizado en el Atlántico Noreste ( $25^{\circ}$ - $35^{\circ}$ N) enriquecimientos de aluminio en la masa de agua superficial. El grado de enriquecimiento en el agua superficial con respecto al agua por debajo de la termoclina aumentaba de norte a sur, relacionado con el movimiento hacia el área de transporte máximo de material sahariano. Estos valores tan altos se explicaron en función de una entrada máxima de aluminio que provocó un enriquecimiento importante en los primeros 150m de la columna de agua.

Posteriormente, Maring y Duce (1987) sugirieron que el 8-10% del Al en los aerosoles atmosféricos originados en la corteza que entran al Pacífico Norte es soluble en agua de mar. Esta fracción tiene distintos periodos de solubilización: entre el 5 y 6% se disuelve muy rápidamente y se trata, probablemente, de la porción correspondiente a los minerales primarios meteorizados; 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 las obtenidas por 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 aguas profundas del Mediterráneo. Chester et al. (1991) señalan una solubilidad inferior al 5% de la deposición total para el Al en experimentos que le han permitido calcular la solubilidad de diferentes metales traza en agua de mar.

A lo largo de este trabajo, se han obtenido solubilidades entre 0.1-2.5%. El primer dato de solubilidad se puede atribuir a que el material no ha podido contribuir al enriquecimiento del aluminio en solución, ya que las determinaciones del elemento se hicieron posteriormente después a su recogida. Sin embargo, el segundo rango obtenido está dentro de las estimaciones realizadas por los distintos autores respecto a este elemento.

En cualquier caso, la solubilidad de los elementos traza en el agua de mar está estrechamente relacionada a la especiación del aerosol y a la fracción intercambiable o soluble en agua de mar así como al origen del material eólico (Chester et al., 1993). En el siguiente capítulo se tratará con más detalle este tema.

### *2.2.2. Hierro, manganeso y titanio.*

Las entradas atmosféricas del hierro, junto con las de nitrógeno parecen jugar un papel importante en las dinámicas químicas y biológicas de los océanos. Asimismo, el manganeso también parece tener un lugar significativo en la productividad biológica marina (Coale, 1991; Buma et al., 1991). Por ello, se realizaron determinaciones de hierro y manganeso en el agua utilizada para la recogida del depósito seco así como en los filtros de muestreo, al igual que se hizo para el aluminio. Para el hierro, la recogida de los depósitos secos dio valores medios de este elemento en solución de 50  $\mu\text{g Fe/g}$  ( $n=4$ ). Asimismo, para el manganeso se obtuvieron concentraciones medias en solución de 177  $\mu\text{g Mn/g}$  en las muestras de depósito seco.

Estos resultados muestran solubilidades menores al 1% para ambos elementos. Sin embargo, estos resultados son menores que los existentes en la bibliografía. Para el caso del hierro, las solubilidades obtenidas en los distintos trabajos oscilan entre el 1-50% (Hodge et al., 1978; Crecelius, 1980.; Moore et al, 1984; Zhuang et al., 1990; Duce y Tindale, 1993; Guieu et al., 1997). Estas diferencias tan importantes en solubilidad podrían ser debidas a las formas químicas del Fe. Zhuang et al. (1992) encontraron que una fracción significativa del hierro presente en las partículas de aerosol es Fe (II), el cual es mucho más soluble en el agua de mar que el Fe (III). Además, el Fe (II) parece estar asociado a las partículas de menor tamaño por lo que permanece durante más tiempo asociado al transporte a grandes distancias, aunque también se puede hablar de una transformación del Fe (III) a Fe (II) durante este transporte en áreas con fuentes antropogénicas, o bien esta transformación tiene lugar como

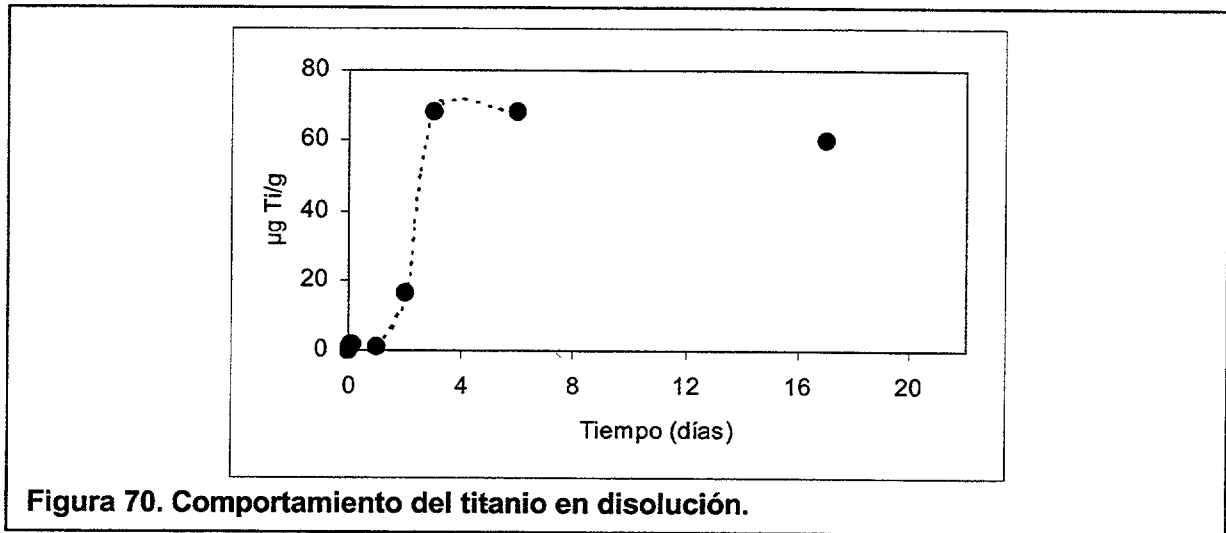
consecuencia del proceso de fotorreducción. Estos procesos también podrían incrementar de forma significativa la solubilidad del Fe en los aerosoles marinos. Nuestros resultados en solubilidad podrían implicar (a) que el material recogido en estos eventos tuviera un tamaño de partícula grande, con lo cual el contenido en hierro fuera menor y, por tanto, la fracción soluble también lo fuera; y/o (b) el material predominantemente sahariano (crystal) tiene solubilidades mucho menores que el proveniente de fuentes antropogénicas. En cualquier caso, no hemos podido comprobar ninguna de las dos hipótesis por lo que, para los cálculos de solubilidad utilizaremos los porcentajes de la bibliografía.

Por tanto, durante el transporte atmosférico, la reacción del Fe tiene un papel fundamental en dos procesos importantes: por un lado, su transformación a Fe (II) le hace ser un micronutriente disponible para el fitoplancton en el océano abierto cuando se produce la entrada de aerosoles al mar y, por otro lado, la reducción del Fe (III) a Fe (II) podría suministrar una fuente significativa del oxidante atmosférico clave, los grupos OH:

En cuanto al manganeso, los experimentos de disolución realizados por Guieu et al. (1994) indican un comportamiento diferente de acuerdo con el origen de los aerosoles. Para las muestras de origen sahariano, se asume durante la realización de este trabajo, una solubilidad del 35%. Esta entrada de manganeso se produciría de forma puntual en el tiempo. Sin embargo, las entradas antropogénicas serían más constantes. La fracción de Mn atribuible a la deposición seca es variable. Así, Cambray et al. (1978) trabaja en un rango entre 34-86% mientras que Guieu (1991) llega hasta el 60%. En cualquier caso, la solubilidad del Mn obtenida durante la realización de este trabajo es baja, por lo que, al igual que para el hierro, utilizaremos el valor medio del 35% para las estimaciones de entrada.

El titanio también es un elemento relativamente abundante en el material cristal (0.57%, dato de Taylor y McLennan, 1964) aunque, al igual que el aluminio, sus concentraciones en el agua de mar son bajas. Este elemento parece tener un tiempo de residencia corto con una distribución espacial única y no uniforme. A diferencia del aluminio, presenta un mínimo en aguas superficiales y un enriquecimiento en aguas profundas. Parece existir algunas indicaciones que llevan a pensar que este elemento sufre un proceso de "scavenging" (esto es, es eliminado por procesos biológicos o inorgánicos). Esta distribución hace del titanio un nuevo potencial trazador de los procesos químicos de transporte que tienen lugar en aguas profundas.

Por ello, se llevó a cabo un experimento de solubilidad en agua de mar con el titanio (figura 70). En este caso, se observa un incremento importante en la concentración de titanio en solución a los 4-6 días del experimento, con una solubilidad máxima del 0.6%. Como se puede observar, la solubilidad del Ti obtenida es menor que la del Al, en las mismas condiciones de experimentación.



### 3. Estimación de los flujos de entrada de elementos asociados a las entradas eólicas.

Para establecer la entrada desde la atmósfera de los distintos elementos traza de interés, es necesario conocer la fracción disuelta de éstos en la deposición húmeda y la fracción que pueda pasar a disolución en la deposición seca. Si, como se discutió en capítulos anteriores, la deposición húmeda es poco frecuente en esta área, podemos obviarla inicialmente, con el fin de estimar las entradas por procesos puramente secos. Este hecho no se puede generalizar para el área elegida del océano Atlántico, ya que en ella, y sobre todo en zonas cercanas al Ecuador, las precipitaciones son frecuentes y muy abundantes.

Otros factores que no se pueden obviar en las próximas estimaciones es el efecto del origen del aerosol, la carga de partículas y/o los cambios relacionados al transporte atmosférico. Asumiremos una serie de simplificaciones para la realización de los cálculos de entradas de los distintos elementos de interés. En cuanto al origen del material, se ha observado un aumento en la disolución de ciertos elementos traza



en aerosoles de origen antropogénico con respecto a los aerosoles de origen sahariano (Guieu et al., 1996). De acuerdo con Chester et al. (1993) la solubilidad de un metal está asociada a la especiación de su estado sólido, la cual muestra que la fracción intercambiable en los aerosoles urbanos es más alta que la del aerosol de tipo crustal. En este trabajo, se asumirá que las muestras de trabajo tienen un origen predominantemente sahariano.

Por otro lado, se ha demostrado que, cuando se incrementa la carga particulada en disolución, la fracción disuelta de elementos como el hierro y el aluminio disminuyen. Esta tendencia negativa tiende a contrarrestar el efecto del incremento de las entradas particuladas con el flujo de deposición del Fe disuelto en la superficie oceánica (Guieu et al., 1996). Aunque se ha comprobado que existen entradas puntuales de gran magnitud, para llevar a cabo las distintas estimaciones se ha realizado un promedio anual de carga atmosférica.

Finalmente, existen diferencias importantes en solubilidad en muestras saharianas tomadas a distintas distancias del punto inicial de la fuente. Así, la disolución del Fe en aerosoles alejados de la fuente es dos órdenes de magnitud superior que el sedimento sahariano, indicando que pueden existir cambios durante el transporte. Una primera explicación de esta diferencia en el comportamiento es que existe un enriquecimiento relativo de la fracción más fina cuando el aerosol se aleja de su fuente, lo cual produciría una proporción más alta de partículas con una relación superficie/volumen alta, lo cual haría que la disolución fuera más fácil. Por tanto, es necesario tener en cuenta el efecto de la distancia en la estimación del flujo del hierro disuelto a la superficie oceánica.

Con el fin de establecer el flujo disuelto que se origina de la deposición seca, es necesario tener en cuenta la solubilidad de los elementos traza presentes en el aerosol mineral en el agua de mar. Con el conocimiento de estos parámetros es posible establecer las estimaciones de los flujos de entrada de material eólico, que se han realizado a partir de los datos experimentales disponibles en los distintos puntos del Atlántico y aceptando un modelo de distribución discutido en capítulos anteriores. Así, para la región Canaria se ha asumido una entrada anual media de  $2.8 \times 10^6$  tons/año en un área de  $80.000 \text{ Km}^2$ . La deposición anual media estimada sería de  $29 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$ . Para la región Atlántica comprendida entre  $10^\circ$ - $35^\circ\text{N}$ , que incluye nuestro área de estudio, la entrada anual media estimada en este trabajo, a partir de los datos de carga atmosférica publicados por otros autores, es de  $300 \times 10^6$  tons/año ( $1.0 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$ ).

La deposición anual variará en función de la zona del Atlántico en la que nos encontremos (ver figura 28).

Se debe tener cuidado cuando se extrapolan los flujos de las áreas de muestreo a áreas más amplias, como en el caso que nos ocupa, porque se pueden cometer errores importantes en las estimaciones. Sin embargo, se trata de realizar una aproximación estimativa de las posibles entradas de estos elementos de interés, con un origen atmosférico, que puedan tener lugar en las áreas elegidas.

Comenzaremos con las estimaciones de los elementos implicados en la producción biológica (fósforo, nitrógeno, silicio y hierro):

1. Para la estimación de la entrada del fósforo soluble en la superficie oceánica, asumiremos que las partículas de aerosol mineral contienen 1050 ppm de P ( $\mu\text{gg}^{-1}$ ) y, que de esta cantidad podría pasar a la solución del 21% al 51% (Taylor and McLennan, 1985 ; Graham y Duce, 1982). Asumimos para este estudio una solubilidad del 33 % tal como publica Duce et al (1991). Según estos datos y a partir del valor de entrada anual para la Región Canaria, se obtiene una entrada de fósforo del polvo mineral del orden de  $9710^4$  g P/año ( $310^4$  moles P/año). Si esta estimación la ampliamos a toda la zona del Atlántico en la que hemos realizado las estimaciones de carga anual, este valor se transformaría en  $110^8$  g P/año ( $310^6$  moles P/año).
2. Por otro lado, si asumimos para el silicio un porcentaje de composición del 30.8% del material crustal (Taylor y McLennan, 1985) y una solubilidad del 5% (Chou y Wollast, 1985), la entrada anual de este elemento en la región de estudio estaría estimada en  $4.310^{10}$  g Si/año ( $1.510^9$  moles Si/año). Para el Atlántico Central, la entrada de silicio podría suponer  $4.610^{12}$  g Si/año ( $1.610^{11}$  moles Si/año).
3. Para el hierro se asume un porcentaje en composición de 3.5% del polvo mineral y una valor medio de solubilidad del 10%, ya que la solubilidad de este elemento parece ser variable en función de las condiciones del medio. Así, el rango de solubilidad descrito para el hierro oscila entre 1-50% (Hodge et al., 1978; Crecelius, 1980; Moore et al., (1984); Zhuang et al, 1990). A partir de estos valores, se puede estimar la entrada de

hierro en la superficie oceánica de nuestro área de trabajo en  $9.8 \cdot 10^9$  g Fe/año ( $1.8 \cdot 10^8$  moles Fe/año) mientras que, para el Atlántico Central, la entrada de hierro podría ser del orden de  $1.1 \cdot 10^{12}$  g Fe/año ( $1.9 \cdot 10^{10}$  moles Fe/año).

4. Por otro lado, se realizó la estimación de entrada de elementos de origen crustal a la superficie oceánica. Así, si asumimos un porcentaje en composición del 0.5 % para el titanio, según los resultados de este trabajo y una solubilidad máxima del 0.6%, la estimación de la entrada anual de este elemento supondría  $8.4 \cdot 10^8$  g Ti/año ( $1.8 \cdot 10^7$  moles Ti/año) mientras que, para el Atlántico Central, la entrada de este elemento podría suponer  $9 \cdot 10^9$  g Ti/año ( $1.9 \cdot 10^9$  moles Ti/año).
5. En cuanto al manganeso, se asume un porcentaje de composición del 0.09% (este estudio) y una solubilidad del 35% (Guieu et al., 1994). Con estos datos, se obtiene una entrada anual media de  $6.9 \cdot 10^8$  g Mn/año ( $1.2 \cdot 10^7$  moles Mn/año) mientras que, para el Atlántico Central, la entrada de manganeso sería del orden de  $7.4 \cdot 10^{10}$  g Mn/año ( $1.3 \cdot 10^9$  moles Fe/año).
6. Por último, en cuanto al aluminio asumimos, por una parte, un contenido en el material eólico del 8% y una solubilidad teórica del 5%, según datos publicados por distintos autores (p.e. Maring y Duce, 1987), obteniendo una entrada de  $1.1 \cdot 10^{10}$  g Al/año ( $4 \cdot 10^8$  moles Al/año). Para el Atlántico Central, la entrada de Al podría ser del orden de  $1.2 \cdot 10^{12}$  g Al/año ( $4.4 \cdot 10^{10}$  moles Al/año). Para los datos del aluminio obtenidos en el presente trabajo (8% en composición y 2.5% de solubilidad del material), las estimaciones se transformarían en  $5.6 \cdot 10^9$  g Al/año ( $2.1 \cdot 10^8$  moles Al/año) y  $6 \cdot 10^{11}$  g Al/año ( $2.2 \cdot 10^{10}$  moles Al/año) para la región de estudio y el área atlántica seleccionada, respectivamente.

Estas estimaciones pueden generar distintas puntualizaciones. Por un lado, en cuanto al hierro, existen tres procesos por los cuales el Fe puede alcanzar la zona fótica de los océanos. Estas incluyen la deposición desde la atmósfera y los procesos de advección lateral y difusión eddy que tienen lugar desde las aguas profundas. Aunque no existen estimaciones de estos procesos para el área elegida para el estudio de este trabajo, las estimaciones de la entrada anual atmosférica de Fe en el Mar de los

Sargazos son del orden del 96-99% de las entradas de Fe en aguas superficiales podrían ser consecuencia de la deposición atmosférica.

Con respecto al titanio, es difícil determinar la naturaleza de la fuente de este elemento en las aguas superficiales ya que existen pocos datos al respecto. Se observan concentraciones más altas de este elemento en el Atlántico con respecto al Pacífico, las cuales podrían estar relacionadas con las entradas eólicas. La concentración de Ti disuelto en el océano respecto a su abundancia crustal, cuando la comparamos con el aluminio, parece presentar un "scavenging" moderado. La relación Ti/Al en el agua de mar oscila entre 0.002 en aguas superficiales a 1.15 en aguas profundas de latitudes altas, con un valor medio estimado de 0.04. La relación crustal media Ti/Al en agua de mar es más alta en aguas profundas, lo cual es consistente con un tiempo de residencia oceánico más largo del Ti disuelto que del Al disuelto. Sin embargo, el enriquecimiento Ti/Al en el agua de mar es, sin embargo, pequeño (un factor de 5 es la diferencia entre aguas superficiales y profundas) si lo comparamos con los elementos tipo-nutriente o conservativos. Esto indica que el Ti es un elemento relativamente reactivo con un tiempo de residencia corto en agua de mar. La naturaleza tipo-nutriente de la distribución Ti/Al en los océanos sugiere que el Ti está más implicado en los ciclos biológicos que el Al disuelto o que el enriquecimiento de este elemento en aguas profundas se debe al aumento en el tiempo de residencia del Ti disuelto. La baja relación Ti/Al existente en aguas superficiales podría ser debida a un proceso biológico más activo para el titanio o a una solubilidad más baja del titanio desde el material crustal.

De todos los elementos seleccionados, centraremos la discusión en el aluminio, el cual ha sido elegido por distintos autores como el elemento trazador de estos eventos.

#### **4. Estimación de las entradas a partir de las concentraciones de aluminio en la capa superficial oceánica.**

Cuando el polvo proveniente del Sahara entra en contacto con la superficie oceánica, una pequeña fracción de éste se disuelve. Este hecho se ha demostrado a lo largo de este trabajo para algunos de los elementos seleccionados para este estudio. La huella química que deja esta entrada es un componente importante del ciclo global de muchos elementos traza reactivos puesto que ésta es su principal forma de

entrada a las aguas superficiales del océano. La caracterización de la distribución geográfica y la magnitud de este proceso de liberación es vital para entender los ciclos geoquímicos de los elementos traza reactivos en el océano y, además, conocer las fluctuaciones históricas que podrían tener lugar y los efectos que estos cambios podrían tener en los ciclos biogeoquímicos. Además, el entendimiento del fenómeno del transporte a largas distancias por procesos eólicos es importante porque éste es el principal mecanismo para la transferencia de materiales antropogénicos a los océanos.

El papel del polvo continental en la transferencia de materiales reactivos al océano abierto fue, inicialmente, descartada puesto que se consideró que la matriz de Al del material atmosférico era muy insoluble (Hodge et al., 1978). Este punto de vista cambió cuando Prospero et al. (1987) demostraron que la solubilidad de este elemento oscilaba entre 3%-5% en muestras de agua de lluvia recogidas en Miami. Nuevos experimentos de laboratorio (Maring y Duce, 1987) mostraron que la solubilidad del Al de las muestras de polvo atmosférico del Pacífico oscilaba entre el 5%-10% en agua de mar en un periodo de 60 horas.

La variabilidad regional y temporal del transporte de material eólico y la corta duración de las campañas oceanográficas hacen que las medidas exactas de entradas eólicas al océano se obtengan en los muestreos a bordo de buques. Las estaciones de muestreo eólico situadas en islas alejadas de los continentes nos suministran datos fiables pero sólo existen un número limitado de estaciones de este tipo. Por otro lado, y como ya se comentó en algún capítulo de este trabajo, las imágenes de satélite proporcionan datos sobre la carga atmosférica pero no está claro cómo utilizar estos valores para estimar la magnitud de las entradas eólicas al océano y mucho menos el impacto geoquímico del proceso en las concentraciones de los metales traza reactivos. Para convertir un valor de carga de polvo atmosférico en flujo de deposición húmeda es necesario conocer datos de precipitación y la relación  $S$ , tal como se especificó en el capítulo anterior. Aunque la mayoría de los autores considera este tipo de deposición como el mecanismo de liberación principal para la mayor parte de los elementos reactivos, Jickells et al. (1994) publicó que en Bermudas, durante el periodo 1984-1985, el 90% de la deposición de Al fue por mecanismos de deposición seca. Para calcular esta deposición es necesario el conocimiento de la velocidad de deposición que, como ya hemos visto, es dependiente del tamaño de partícula.

Además de todo lo expuesto, es necesario conocer la magnitud de la solubilidad parcial del polvo mineral. La aproximación de la estimación de la solubilidad del

experimento de laboratorio, aunque extremadamente valiosa para demostrar la existencia del fenómeno, no puede darnos un valor de la magnitud de este proceso en el océano abierto. Si queremos estimar el significado geoquímico de la entrada de material eólico al océano así como su variabilidad espacial y temporal, se deben buscar medidas directas para llevar a cabo este hecho. En el capítulo anterior se llevó a cabo la estimación de la entrada de material particulado a la superficie oceánica a partir de datos directos de cargas atmosférica y asumiendo una serie de aproximaciones para las deposiciones seca y húmeda. En este apartado se hará uso de la distribución de metales traza reactivos, concretamente del aluminio en aguas superficiales, para estimar la entrada de material eólico que tiene lugar en la superficie oceánica. Posteriormente, se llevará a cabo una comparación entre ambas estimaciones.

La superficie del océano es, efectivamente, un gran muestreador de polvo atmosférico sin calibrar que integra la entrada atmosférica desde el aspecto temporal. Actúa como un integrador de la deposición de material eólico puesto que la disolución parcial de éste provoca una señal química que se mantiene después de que el material eólico ha sido empacado y eliminado de las aguas superficiales. Si se consigue estudiar los trazadores químicos apropiados, podríamos ser capaces de calibrar este colector. La comparación de esta respuesta oceánica con muestreos simultáneos de deposición seca y húmeda, podría ser posible determinar la solubilidad relativa de varios elementos traza y los factores que los controlan. Además, haciendo uso de los tiempos de residencia podríamos ser capaces de calibrar la entrada de polvo mediante la señal de los distintos elementos y determinar deposiciones recientes. El entendimiento de estos procesos suministrará una base para desarrollar un esquema de la naturaleza y el momento de los eventos de deposición eólicos en el océano y cómo éstos pueden sufrir cambios en respuesta a factores climáticos.

Desde el punto de vista de la entrada de material, existen dos problemas con el uso de elementos traza para determinar la deposición eólica. El primer problema está relacionado con los cambios en la composición final del polvo que entra en contacto con la superficie oceánica y el segundo problema es la variabilidad de la fracción del polvo que se disuelve. Desde el punto de vista oceánico, el principal problema es la sensibilidad, esto es, debe existir una entrada significativa dentro de una señal base relativamente baja. Otra complicación añadida es el ciclo geoquímico del elemento (especiación redox del agua superficial, cambios y/o limitación de la solubilidad) que pueda ocultar la verdadera magnitud de la señal de entrada.

El aluminio es un trazador ideal para este propósito. La principal entrada de este elemento es la disolución parcial del material eólico liberado a las aguas superficiales. El aluminio parece desaparecer de las aguas superficiales por “scavenging” pasivo en la superficie de los organismos (Moran y Moore, 1992). Además, parece existir una pequeña regeneración de Al durante la diagénesis de la columna de agua (Measures y Edmond, 1990).

El tiempo de residencia del Al disuelto en aguas superficiales es 3-5 años en las aguas del giro del Pacífico Norte central (Orinas y Bruland, 1986) y 6.5 años en el Mar de los Sargazos (Jickells, 1994). Como resultado de esta rápida eliminación, las concentraciones de Al en las aguas superficiales en regiones en las que las entradas atmosféricas no se producen son bajas, menores a 1.5 nM. Además, el contenido en Al del material continental es alto (8.1%) y poco variable (Taylor, 1964).

Para el cálculo de la entrada atmosférica anual a partir del modelo propuesto por Measures (1996), se asume que la distribución del Al en las aguas superficiales del Océano Atlántico es estacionaria en el periodo de unos años aunque se han comprobado, a lo largo de este trabajo, los cambios anuales significativos que tienen lugar en los flujos de entrada del material eólico mineral. Si las concentraciones en aguas superficiales se encuentran en estado estacionario, entonces la concentración de Aluminio disuelto en cualquier punto debe representar un balance entre el proceso de eliminación por “scavenging” y un proceso de “reaprovisionamiento”, en el que están implicadas estas entradas. A partir de los datos de concentración del Al disuelto en aguas superficiales, publicadas por Measures y Vink (1999) (Figura 71) se asumirá, en el balance de entrada, que el material eólico contiene 3000  $\mu\text{mol Al/g}$ . Esto es igual a un contenido de 8.1% en peso, que es el valor aceptado de forma general para el material eólico. Con respecto a la solubilidad del Al desde el material eólico, se utilizarán dos valores diferentes: 1.5% y 5% para estimar los límites. Por último se asume que la capa de mezcla de la columna de agua es de 30 m. En el balance de salida, se hará uso de un valor medio de los tiempos de residencia citados anteriormente (5 años) para realizar el cálculo de la velocidad de eliminación y la estimación de la entrada de Al que se requiere para el balance de las concentraciones. Se asume que el 20% del Al existente es eliminado de las aguas superficiales por “scavenging” cada año.

El modelo propuesto por Measures presenta la siguiente expresión:

$$G = (A * 0.2 * M * 1000) / D * S \quad (7)$$

Donde  $G = \text{polvo (gm}^{-2}\text{año}^{-1}\text{)}$

$A = \text{Concentración de Al (nmolesl}^{-1}\text{)}$

$S = \text{Fracción soluble}$

$D = \text{Concentración molar del Al en el polvo (molesg}^{-1}\text{)}$

$M = \text{profundidad de la capa de mezcla (metros)}$

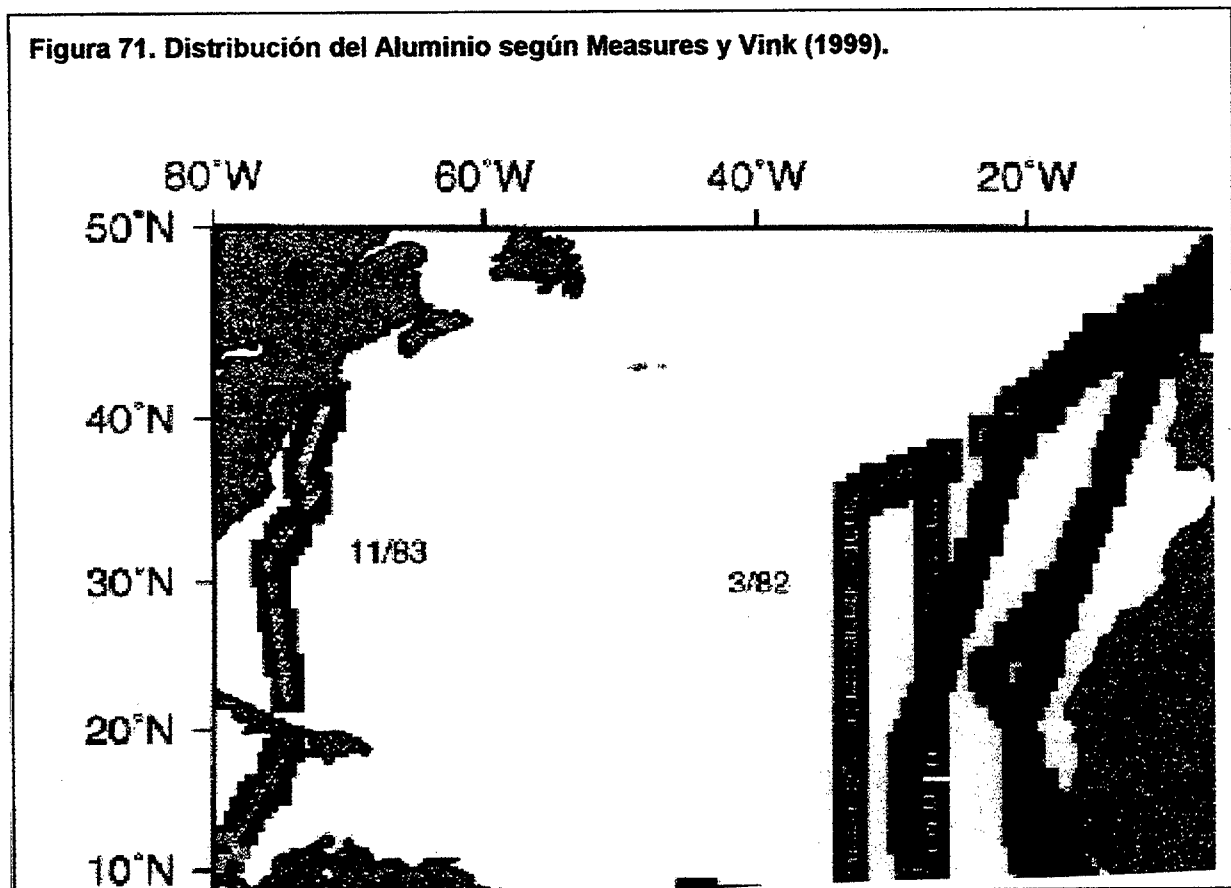
$0.2 = \text{fracción de "scavenging" (años}^{-1}\text{)}$ .

Usando los valores dados, esta ecuación se reduce a:

$$G = A * 0.04 \text{ para el 5.0\% de solubilidad} \quad (8)$$

$$G = A * 0.133 \text{ para el 1.5\% de solubilidad} \quad (9)$$

Para la primera aproximación, se asume que el rango de concentración para la



zona oscila entre 10-20 nM de Al (15 nmoles Al/l). Los resultados del modelo muestran un flujo de material eólico de  $0.2 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$  para una solubilidad del 1.5% y  $0.6 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$  para el 5% de solubilidad. Como se puede observar, el flujo de entrada de



material particulado obtenido a partir del modelo es muy inferior (casi 30 veces menor) al obtenido a partir de nuestros datos para el mismo área. Asumiendo el valor de flujo de entrada atmosférica ( $29 \text{ gm}^{-2}\text{año}^{-1}$ ) calculado en este trabajo, las concentraciones de aluminio que se deberían encontrar en la superficie oceánica serían del orden de 200-700 nmoles Al/l, según los valores de solubilidad propuestos por estos autores. Si se asumen los datos de solubilidad obtenidos durante la realización de esta tesis (1.3-2.5%), las concentraciones de aluminio en superficie serían de 190-350 nmoles Al/l. En cualquiera de los dos casos, las diferencias de concentración con respecto a los datos reales son enormes. Por tanto, ¿por qué existen estas diferencias en las concentraciones superficiales de este elemento?

El modelo que presenta Measures realiza distintas aproximaciones que afectan directamente a los valores obtenidos. Así, se ha asumido un tiempo de residencia uniforme de 5 años para todas las aguas del Atlántico. Sin embargo, este hecho no es del todo correcto puesto que este parámetro está relacionado con la productividad primaria y, por tanto, no es uniforme en todo el océano y sobre todo en áreas productivas como el afloramiento sahariano. De forma similar, el uso de un dato de capa de mezcla de 30 m también podría subestimar esta entrada de material porque, posiblemente, esta capa de mezcla sea más profunda.

Por otro lado, la solubilidad del polvo mineral elegida podría no ser la más adecuada ya que, algunos autores (Maring y Duce, 1987) han llegado a publicar hasta el 9% de solubilidad del aluminio en algunos casos. Una baja estimación en la solubilidad disminuiría la cantidad de material requerida para balancear el término de liberación de una forma lineal. Pero la limitación más importante de este modelo es que ignora el efecto de la advección de las aguas superficiales de una región a otra. Una masa de agua que se mueve de una región de altas entradas eólicas a regiones con bajas entradas atmosféricas no estará en estado estacionario y reflejará, de alguna forma, el valor medio de las cargas de entrada en las dos regiones. Además, una entrada de polvo calculada en base al contenido en Al del agua superficial es una entrada a una parcela de agua antes que a una posición geográfica fija. Los tiempos de residencia bajos del Al en aguas superficiales tenderá a mitigar este problema. Por todo lo descrito hasta el momento, no podemos eliminar estas variables y aceptar que contribuirán a la inexactitud de las predicciones realizadas.

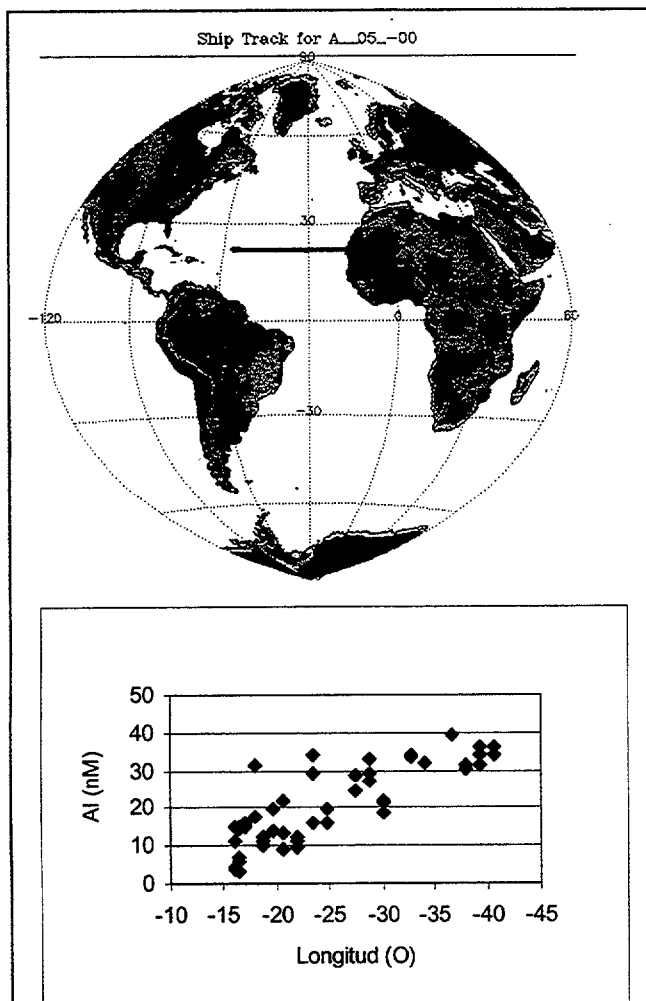
Por otra parte, está claro que las concentraciones de aluminio en aguas superficiales son variables tanto en el espacio como en el tiempo, en concentraciones

que no alcanzan el centenar de nmoles Al/l y que su distribución está fuertemente ligada a las entradas eólicas. Sin embargo, no debemos olvidar otra serie de factores que influyen, de forma significativa, en su distribución en las aguas superficiales. Por un lado, el océano no es estacionario sino un complicado conjunto de masas de agua de distintos orígenes y características, tal como quedará demostrado en el siguiente capítulo, por lo que las diferencias de concentración del aluminio podrían ser apreciables en puntos próximos, en función de las características de la masa de agua que se tome en el momento del muestreo. Por otro lado, la asociación de este elemento con el material particulado biogénico podría variar de forma importante las concentraciones de este elemento en superficie. Este factor se hace evidente en el área

que nos ocupa ya que se encuentra cercana a una zona de alta productividad y este material biogénico llega a nuestras islas en forma de filamentos tal como se ha demostrado en trabajos recientes.

Además, la estimación del flujo de entrada realizada en este trabajo se ha realizado con los datos obtenidos en un punto de muestreo por lo que se podría pensar que la integración de estas cantidades a un área más amplia podría generar importantes errores en las estimaciones, sobreestimando los cálculos de entrada.

Para intentar obtener una precisión más adecuada en las estimaciones de entrada de polvo mineral a la superficie oceánica a partir de los datos de aluminio lábil disponibles, se utilizará un transecto este-oeste en el que se han determinado las concentraciones de Al disuelto (Gelado-Caballero, 1993). El transecto elegido se corresponde



**Figura 71.** Localización del transecto seleccionado de la campaña WOCE-A5 para las estimaciones de la carga atmosférica a partir del modelo propuesto por Measures (1996).

a una sección que corta la latitud 24°N y que se extiende desde 15-40°O. Esta sección se realizó en el transcurso de la campaña WOCE A-5, en 1992 (Figura 71). Las concentraciones medias de aluminio disuelto para las distintas longitudes se presentan en la Tabla 18. El análisis del contenido en Al del material particulado recogido durante el periodo de trabajo ofrece un porcentaje medio del 8%. Los experimentos de cinética de liberación llevados a cabo mostraron una solubilidad para el aluminio entre 1.3-2.5%. Se asume, inicialmente, un tiempo de residencia medio de 5 años y una capa de mezcla de 30 metros. Las estimaciones de los flujos de entrada obtenidas a partir de estas concentraciones también se muestran en la Tabla 16. Como se puede observar, a

LONGITUD (°O)	Solubilidad	Al disuelto (nM)	Flujo de entrada (gm <sup>-2</sup> año <sup>-1</sup> )
15	1.3	12.13	1.87
	2.5		1.05
20	1.3	13.87	2.14
	2.5		1.21
25	1.3	23.02	3.55
	2.5		2.00
30	1.3	25.19	3.88
	2.5		2.19
35	1.3	31.79	4.90
	2.5		2.77
40	1.3	33.42	5.15
	2.5		2.91

**Tabla 16. Estimaciones del flujo de entrada atmosférico en el transecto seleccionado.**

medida que nos trasladamos al oeste, se produce un aumento en las concentraciones de aluminio disuelto en superficie. El incremento de concentración alcanza los 20 nmoles Al/l en unos 1500 Km.

### 3. Balance geoquímico del aluminio en el Atlántico Central.

Las distribuciones del aluminio en los océanos muestran que éste es uno de los elementos más reactivos que se conoce. La compleja interacción de distintos factores determinará 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.

El conocimiento aproximado del ciclo biogeoquímico del aluminio en el medio marino requiere el estudio de:

- las principales fuentes de entrada (atmosféricas y/o fluviales). Como se ha repetido en numerosas ocasiones a lo largo de este trabajo, las entradas eólicas que tienen lugar en el Atlántico son la fuente más importante de Al en las aguas superficiales. Las partículas asociadas a los eventos de polvo solubilizan el aluminio, en contacto con el agua de mar o la lluvia, provocando la entrada de este elemento en la superficie oceánica. La intensidad de las entradas de Al desde el aerosol está relacionada con las magnitud de los eventos y varía estacionalmente.
- los procesos fisicoquímicos que controlan las concentraciones disueltas del metal. Como hemos comprobado, la solubilidad del aluminio es variable con el tiempo. La disolución es rápida para las partículas meteorizadas mientras que el Al fuertemente enlazado a las matrices minerales tiene una cinética más lenta.
- los procesos biológicos que provocan la eliminación del Al de las aguas superficiales y su hundimiento en la columna de agua. Asimismo, las alteraciones en la concentración de materia orgánica disuelta en las aguas superficiales pueden alterar la especiación del aluminio. Los niveles de Al en las aguas superficiales sufren variaciones estacionales relacionadas con la estratificación y la productividad. Por otro lado, la naturaleza y concentraciones de la materia orgánica disuelta pueden variar provocando una modificación de la especiación en la forma soluble del elemento en la proximidad de la fuente de entrada (p.ej., en ríos).
- los fenómenos característicos de la circulación oceánica, como la circulación a mesoscala que puede modificar el tiempo de residencia del elemento.

El flujo de entradas atmosféricas es, pues, una de las principales vías de entrada del aluminio en las aguas superficiales. Este provocará la disolución de la fracción soluble del aerosol mineral. Los elementos reactivos en la forma disuelta son adsorbidos sobre las partículas suspendidas las cuales son, principalmente, de origen orgánico (células fitoplanctónicas o partículas minerales recubiertas de películas orgánicas). La fracción particulada es pastada por el zooplancton y, posteriormente, excretada con las bolas fecales. Estos agregados tienen un diámetro importante ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ) por lo que sufren un rápido hundimiento. Junto con el pastaje del zooplancton, los procesos físicos o la utilización del material fecal por otras especies provocan la

aparición de procesos de agregación/disgregación reversibles que provocan la formación y ruptura de grandes partículas (Fowler y Knauer, 1986).

Cuando se estudia el grado en que el Al particulado, que entra vía atmosférica al medio marino contribuye al enriquecimiento en Al disuelto en el agua superficial, se deben tener en cuenta la velocidad de deposición supuesta para el aerosol mineral y la solubilidad estimada para el Al asociado al material particulado cuando se pone en contacto con el agua de mar. Sobre la velocidad de deposición, ya se discutió extensamente en capítulos anteriores mientras que la solubilidad se trata en apartados anteriores de este capítulo.

Es importante, además, conocer el tiempo de residencia del aluminio tanto en la atmósfera como en la capa superficial oceánica. Para esta estimación supondremos, dada la escasez de precipitaciones en el archipiélago Canario, que el flujo de deposición atmosférica es el resultado de una deposición exclusivamente seca. Asumiendo las medidas de carga atmosférica medias obtenidas para los distintos años de estudio ( $27 \mu\text{gm}^{-3}$  durante 1997 y  $73 \mu\text{gm}^{-3}$  durante 1998) y considerando que el 8% de la masa de polvo mineral es aluminio (Prospero, 1981; este estudio), la cantidad de aluminio presente en la atmósfera sería de 2.2 y  $5.8 \mu\text{gm}^{-3}$  para los distintos años, respectivamente. Asumiendo como válida una velocidad de deposición de  $1.2 \text{ cms}^{-1}$  (ver discusión en el capítulo II), entonces el flujo atmosférico de Al particulado que entró en las aguas superficiales estaría estimado en  $83300$  y  $220000 \text{ ng Al} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$  para 1997 y 1998, respectivamente.

Aceptando que el Al es liberado según se observó en el apartado 2.2.1. de este capítulo, un 2.5% del flujo total atmosférico del Al depositado puede considerarse una buena estimación de la entrada soluble del metal en las aguas superficiales.

Las concentraciones de Al disuelto están controladas por los fenómenos de adsorción sobre la superficie de las partículas en el agua de mar, principalmente. Las partículas en el agua de mar parecen desempeñar un doble papel en cuanto al aluminio. Tras su entrada en la superficie, se solubilizan rápidamente y contribuyen al incremento de la concentración del Al en la capa de mezcla. A medida que transcurre el tiempo, las partículas minerales se van recubriendo de una película orgánica y los procesos de adsorción comienzan a predominar controlando las concentraciones del metal en solución. Huizenga y Kester (1979) sugirieron que los principales sitios reactivos sobre la materia orgánica disuelta en el agua de mar son grupos funcionales

ácidos carboxílicos, produciéndose la adsorción del Al por interacción con los grupos funcionales carboxílicos  $-\text{COOH}$ .

Por otra parte, las células fitoplanctónicas nuevas parecen jugar un papel secundario en el control de las concentraciones del 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, por tanto, la adsorción y hundimiento del Al desde aguas superficiales.

Gelado-Caballero (1992) demostró 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) en el área de estudio. Así, el flujo total en la columna de agua ( $F_t$ ) puede considerarse la suma de dos componentes, tal como lo definió Buat-Ménard y Chesselet (1979):

$$F_t = F_a + F_b \quad (10)$$

Donde  $F_t$  es el flujo primario total de los elementos asociados a partículas que se hunden desde la superficie a aguas profundas,  $F_a$  es la componente debida al hundimiento de pequeñas partículas ( $\leq 50 \mu\text{m}$  de diámetro) y  $F_b$  es la componente debida al hundimiento de partículas de mayor tamaño ( $\geq 50 \mu\text{m}$  de diámetro).  $F_a$  se puede calcular a partir de la ecuación:

$$F_a = C_a \cdot V_a \quad (11)$$

Donde  $C_a$  es la concentración media del Al particulado pequeño en el agua superficial y  $V_a$  la velocidad del hundimiento de las partículas pequeñas que puede considerarse de  $80 \text{ m a}^{-1}$  (Buat-Ménard y Chesselet, 1979).  $F_b$  se puede evaluar utilizando la ecuación:

$$F_b = F_{\text{COP}} \cdot R \quad (12)$$

Donde  $F_{\text{COP}}$  es el flujo de carbono orgánico particulado transportado fuera de la capa de mezcla y  $R$  la relación Al/C en partículas grandes.  $F_{\text{COP}}$  puede estimarse como el 5% de la producción primaria en superficie (Wallace, 1977). Para el cálculo de  $R$  se supondrá que las partículas orgánicas que salen de la capa de mezcla tienen la misma composición elemental que el material total en suspensión en las aguas. Asumiendo dos masas de agua distintas en el área del archipiélago Canario, esto es, agua no perturbada (ANP), con características oceánicas y baja producción primaria (420

mg Cm<sup>-2</sup>día<sup>-1</sup>) y agua perturbada (AP) en la que la productividad es mayor (900 mg Cm<sup>-2</sup>día<sup>-1</sup>) (Basterretxea, 1994), se han calculado los flujos que resultarían de cada

Ca ngcm <sup>-3</sup>	Va cma <sup>-1</sup>	Fa ngcm <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>		
212810 <sup>-3</sup>	8000	17024		
Masas de agua	Producción primaria ng Ccm <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	F <sub>COP</sub> ng Ccm <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	F <sub>b</sub> ng Alcm <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>	F <sub>t</sub> ng Alcm <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>
ANP	153310 <sup>4</sup>	766500	47830	64854
AP	330010 <sup>4</sup>	1650000	102960	119984
10°-30°N	182510 <sup>4</sup>	912500	56940	73964

Tabla 17. Estimaciones del balance geoquímico del aluminio realizadas por Gelado-Caballero (1992).

una de ellas. Las estimaciones realizadas por Gelado Caballero (1992) se resumen en la Tabla 17 y se comparan con la estimación realizada por Chester (1982) para la región entre 10°-30°N.

Los valores de F<sub>t</sub> comparados con las estimaciones del flujo atmosférico de Al particulado (83300 y 220000 ng Alcm<sup>-2</sup>año<sup>-1</sup> para los años 1997 y 1998, respectivamente) que entra en las aguas superficiales, la atmósfera podría aportar de un 30% al 80% 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 Al particulado de origen atmosférico es prácticamente eliminado por los agregados orgánicos de la capa de mezcla excepto en aquellos años donde las entradas atmosféricas hayan sido muy importantes, como en 1998.

En resumen, la fuente principal del Al en las aguas superficiales son las entradas eólicas asociadas a los pulsos de polvo procedentes del continente africano. En estas aguas, el Al disuelto está sujeto a variaciones asociadas a los flujos de deposición atmosféricos, a las variaciones en la producción fitoplanctónica o sus productos detríticos y a la estratificación de la columna de agua. Las variaciones del aluminio y su comportamiento en el Océano Atlántico serán el punto de partida del siguiente capítulo.

# **IMPACTO DE LAS ENTRADAS EÓLICAS EN AGUAS DEL ATLÁNTICO CENTRAL**

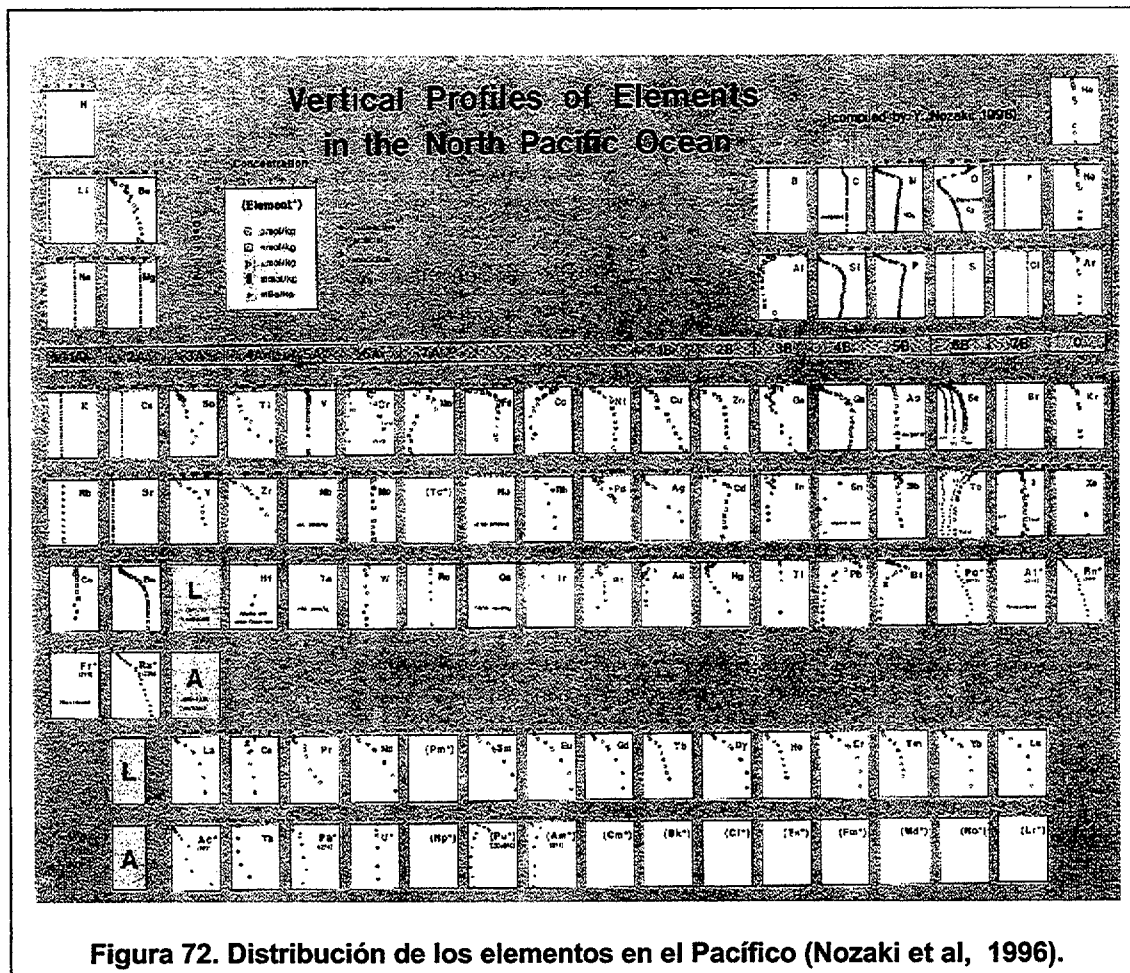




## V. IMPACTO DE LAS ENTRADAS EOLICAS EN AGUAS DEL ATLÁNTICO CENTRAL

### 1. Distribución de especies inorgánicas en aguas superficiales

Las distribuciones verticales de elementos traza en las capas superficiales del océano varían en función de las fuentes de entrada, la reactividad del elemento, estructura termohalina de la capa superficial, las características hidrográficas de la cuenca, etc., pudiendo generar un variado número de perfiles verticales en los



distintos elementos (Figura 72 ).

Las concentraciones en las aguas superficiales dependerán, principalmente, de los procesos de transporte del elemento al océano (ríos, fuentes eólicas, etc), de las interacciones biogeoquímicas y de los procesos de mezcla de masas de agua. Por debajo de la termoclina, las concentraciones pueden disminuir o incrementarse, dependiendo de la regeneración del elemento en profundidad, la presencia de

masas de agua que contengan o no el elemento o bien por reacciones biogeoquímicas que puedan eliminar el elemento de la disolución.

Las variaciones de la distribución superficial se atribuyen a condiciones episódicas como tormentas, afloramientos u otros fenómenos de mezcla que transportan nutrientes desde profundidad o mediante advección lateral. Asimismo, la distribución superficial de algunos elementos trazas está íntimamente relacionada con la distribución de la materia orgánica particulada en los océanos, como resultado de la eliminación del elemento desde las aguas superficiales por el plancton y el material particulado biogénico y su regeneración en profundidad cuando el detritus es oxidado o resolubilizado. Sin embargo, existen otros procesos no biológicos, entre los que se encuentran el transporte costero y las entradas eólicas al medio marino que también provocan cambios superficiales importantes en las concentraciones de elementos como el hierro, aluminio y el manganeso, entre otros (Landing & Bruland, 1980 ;Hydes, 1979).

Los elementos traza que son transportados por la atmósfera al medio marino presentan un perfil típico, con máximos superficiales y concentraciones más bajas en aguas intermedias. Es el caso, por ejemplo, del plomo, el cobalto o el aluminio. Sin embargo, se ha de estudiar con cuidado los procesos en que participa el elemento en la capa superficial, pues una misma entrada eólica puede ocasionar perfiles distintos. Para el caso del plomo se ha citado que, durante los meses de invierno, las concentraciones son menores en superficie para las aguas oligotróficas del Pacífico Central. Sin embargo, esta aparente disminución de las entradas atmosféricas en realidad está provocada por un ensanchamiento de la capa de mezcla superficial, y una consecuente dilución de las concentraciones de plomo. Para este mismo elemento, se ha observado que la distancia a la costa también puede alterar las concentraciones superficiales, siendo las concentraciones de plomo menores en aguas costeras y zonas de afloramiento. Los flujos eólicos son mayores en las proximidades a la costa, por lo que la disminución de las concentraciones se debe a una disminución del tiempo de residencia del metal en la capa superficial, causado por un incremento de la materia orgánica particulada que favorece la adsorción del metal y su posterior sedimentación con el material particulado.

En el presente estudio, se ha elegido el aluminio en lugar del plomo, hierro o el cobalto para estudiar el impacto de las entradas eólicas naturales. Este elemento se encuentra en elevadas proporciones el material transportado desde el desierto del Sahara (8%), es fácil de medir y presenta reactividades moderadas (tiempos de residencia del orden de años en la capa superficial oligotrófica). El plomo tiene un origen fundamentalmente antropogénico, por lo que sería más complejo establecer

en que medida la variabilidad del elemento en las aguas superficiales está causada por las entradas eólicas naturales o debido a la presencia esporádica de aire continental contaminado en la zona de estudio. Otros elementos que también son transportado en cantidades importantes e por el material eólico procedente del desierto del Sahara son el hierro y el cobalto, aunque son mucho más reactivos una vez alcanzan las aguas oceánicas superficiales, por lo que sus concentraciones (picomolares) son de 3 órdenes de magnitud inferiores a las del aluminio (nanomolares).

Las entradas eólicas pueden, además, proporcionar una fuente de nutrientes importantes al agua de mar (Graham & Duce, 1982) o favorece la desaparición de éstos en ciertas épocas del año, provocando situaciones anómalas. Parece evidente que el efecto de estos nutrientes sería más importante en las aguas oligotróficas y con baja producción primaria. Talbot et al. (1986) han sugerido la importancia de la deposición atmosférica del polvo sahariano como una fuente de nutrientes solubles en agua, nitrato y fosfato, en aguas oligotróficas superficiales del Océano Atlántico. El mismo podría provocar un impacto ecológico importante en estas áreas y en áreas costeras si se agota el nitrógeno (Loye-Pilot et al., 1990). Recientemente, Owens et al. (1992) han vuelto a evaluar la contribución de las entradas atmosféricas al océano ya que éstas podrían contribuir a una importante tasa de "producción nueva", en el sentido de Dugdale & Goering (1967) durante los eventos de deposición.

Finalmente, se ha de enfatizar que el océano es un medio no homogéneo en continuo movimiento. La determinación precisa de sus características físicas, químicas, biológicas o geológicas en el espacio no permite entender los procesos que tienen lugar en el mismo. Es necesario añadir la componente temporal, la variabilidad en el tiempo del sistema. Esta componente es fundamental en los acoplamientos de los procesos que implican la transferencia de materia o energía entre medios, océano, sedimentos, atmósfera, seres vivos en suspensión, etc. Para la presente situación, el estudio del impacto de las entradas eólicas en las aguas oceánicas, es preciso resaltar la distinta componente temporal (inercia) que posee las especies químicas en los dos medios, atmósfera y océano. El material particulado eólico en la atmósfera, como se ha visto anteriormente, tiene un tiempo de residencia muy corto, días o semanas, pero el material puede ser transportado a grandes distancias del origen en este tiempo, por ejemplo cruzar el Atlántico en cuatro o cinco días -Es muy ilustrativo en este sentido el caso de a emisión de partículas a la atmósfera del volcán Pinatubo en filipinas (Junio de 1991), que provocó, la formación de una nube de partículas en una banda que rodeaba todo el planeta en unas pocas semanas de una semana (Long et. al. 1994).

La variabilidad de las concentraciones en la atmósfera es también muy elevada de un día a otro, además, el transporte del material en pulsos individuales puede suponer un porcentaje superior al 60% de la cantidad total del material transportado. Sin embargo, como veremos a continuación, en las aguas oceánicas, este transporte es mucho más lento. Los tiempos de residencia son mucho mayores (años en vez de días), el transporte es mucho más lento (el aluminio en las aguas superficiales puede tardar años en cruzar el océano Atlántico) y la variabilidad temporal es menos acusada (no se observan variaciones diarias como en el caso de la atmósfera). Sin embargo, existe una variabilidad espacial y temporal en la columna de agua. En forma simplificada, puede generalizarse que la capa superficial tiene una menor inercia y una mayor capacidad de fluctuación que la capa profunda. La formación de agua profunda, la variabilidad de la termoclina estacional o la subducción de aguas superficiales en periodos muy concretos del año son ejemplos significativos de esta circunstancia.

Establecer el impacto que las entradas eólicas puedan tener en la columna de agua requiere establecer el acoplamiento espacial y temporal implicado en el transporte de material particulado al océano Atlántico. Por ello, se ha estudiado la variación que las entradas eólicas producen en la columna de agua en el espacio y en el tiempo para distintas áreas del Atlántico Norte.

## **2. Material y método para la determinación de Aluminio.**

Las muestras se tomaron a seis profundidades estándar dentro de la zona fótica (0-150 metros) con botellas Niskin de seis litros de capacidad. Estas botellas se modificaron con gomas para su cierre con el fin de evitar la contaminación de las muestras tomadas para metales. Una vez recogidas, se almacenaron en botellas de 0.5 litros de polietileno y se congelaron inmediatamente después de su recogida hasta su llegada al laboratorio. Los recipientes empleados en las distintas campañas fueron sometidos a un tratamiento previo de lavado según%%5263(Mart, 1979)%%. En el resto de las campañas (Radial 29°N y CAMBIOS 97), el muestreo se realizó con botellas Niskin organizadas en roseta, con muestreos en toda la columna de agua. Los replicados de muestras a la misma profundidad no mostraron contaminación por parte de las botellas de muestreo. La posible contaminación de aluminio por la roseta de muestreo se realizó comparando con muestras recogidas directamente desde ésta y medidas in situ. Los valores de aluminio usando ambos métodos mostraron diferencias dentro del error experimental (5%). Las muestras

fueron manipuladas, en todo momento, con guantes plásticos para evitar su contaminación.

La determinación del Aluminio se llevó a cabo mediante Voltametría de Redisolución Catódica a Alta Velocidad (VRCAV) (Hernández-Brito et al., 1994). Excepto para las campañas EMIAC, cuya determinación de este elemento se realizó en el laboratorio, el resto de los datos que se presentan en este trabajo se midieron a bordo de los buques oceanográficos. Las muestras se prepararon en células polarográficas de Teflón que contenían 10 ml de agua de mar,  $2 \cdot 10^{-6}$  M DASA y 0.01 M BES. La solución fue purgada utilizando nitrógeno con el fin de eliminar el oxígeno de la disolución (40 seg). Se aplicó un potencial de adsorción (-0.9 V) al electrodo de trabajo mientras la solución está en agitación. Después de 40 seg de tiempo de acumulación, el agitador se para. El barrido comienza a -0.9 V y termina a -1.4 V y se realizó en modo escalera con una velocidad de scan de 30 V/s y una altura de pulso de 5 mV. El pico DASA-Al aparece a -1.25 V, aproximadamente. Se usó el método de la adición estándar para cuantificar la concentración de aluminio de la muestra.

El método electroquímico utilizado ha sido diseñado para medir corrientes instantáneas a tiempos cortos con un bajo nivel de ruido. De este modo, el tiempo analítico requerido para cada muestra se reduce de forma importante lo que conlleva un incremento en la cantidad de medidas a bordo. El sistema utilizado para la determinación a bordo del aluminio consta de una célula electroquímica modelo PAR-303A provista de un electrodo de gota de mercurio colgante (HMDE), la cual se conectó a un potencióstato controlado por ordenador. Este equipo fue diseñado en el Departamento de Química de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria (Hernández-Brito et al., 1990).

### 3. Distribución del aluminio en aguas del Atlántico Central

El aluminio se ha medido en la columna de agua en el Atlántico Central como indicador de las entradas eólicas en la zona, tal y como se ha indicado anteriormente. El muestreo se ha planteado teniendo en cuenta que las concentraciones pueden tener una variación espacial y temporal causada por las entradas eólicas y otros factores de tipo biogeoquímico (producción primaria o presencia de material orgánico particulado) o físico (advección, subducción y/o afloramiento de masas de agua). Se han elegido diversas zonas de muestreo, afectadas por distintas fuentes eólicas y distintas condiciones oceanográficas, para

poder discernir los efectos causados por los distintos factores biogeoquímicos y físicos.

Se ha realizado un muestreo temporal en la zona de Canarias, concretamente en la estación ESTOC, y muestreo espacial amplio en la zona del Frente de las Azores y en el Atlántico Central. Las gráficas mostrarán las tres zonas principales de muestreo y la estación del estudio temporal. Las denominaremos Norte de Canarias, frente de las Azores y sección en el Atlántico Central. Cada una de estas zonas está caracterizada por una serie de factores propios que, de forma somera, se resaltarán aquí, explicando por qué han sido elegidas para, a continuación, realizar un estudio más detallado de las distribuciones medidas. Es importante señalar que el conocimiento preciso de las condiciones de la masa de agua receptora del aerosol atmosférico es una condición necesaria para entender los procesos involucrados en la transferencia del trazador.

### 3.1 Distribuciones de aluminio en la Región Canaria

#### 3.1.1. Introducción.

Desde el punto de vista oceanográfico, la Región Canaria se encuentra bajo la influencia de distintos procesos físicos. Por un lado, la Corriente de Canarias, la cual es una rama del giro subtropical sustentada por la Corriente de Azores (Mittelstaedt, 1991). Se caracteriza por ser una corriente débil que transcurre de forma más o menos paralela a la costa africana y cuya velocidad tiene dependencias geográfica y estacional (Molina, 1976). Desde el punto de vista geográfico, la Corriente de

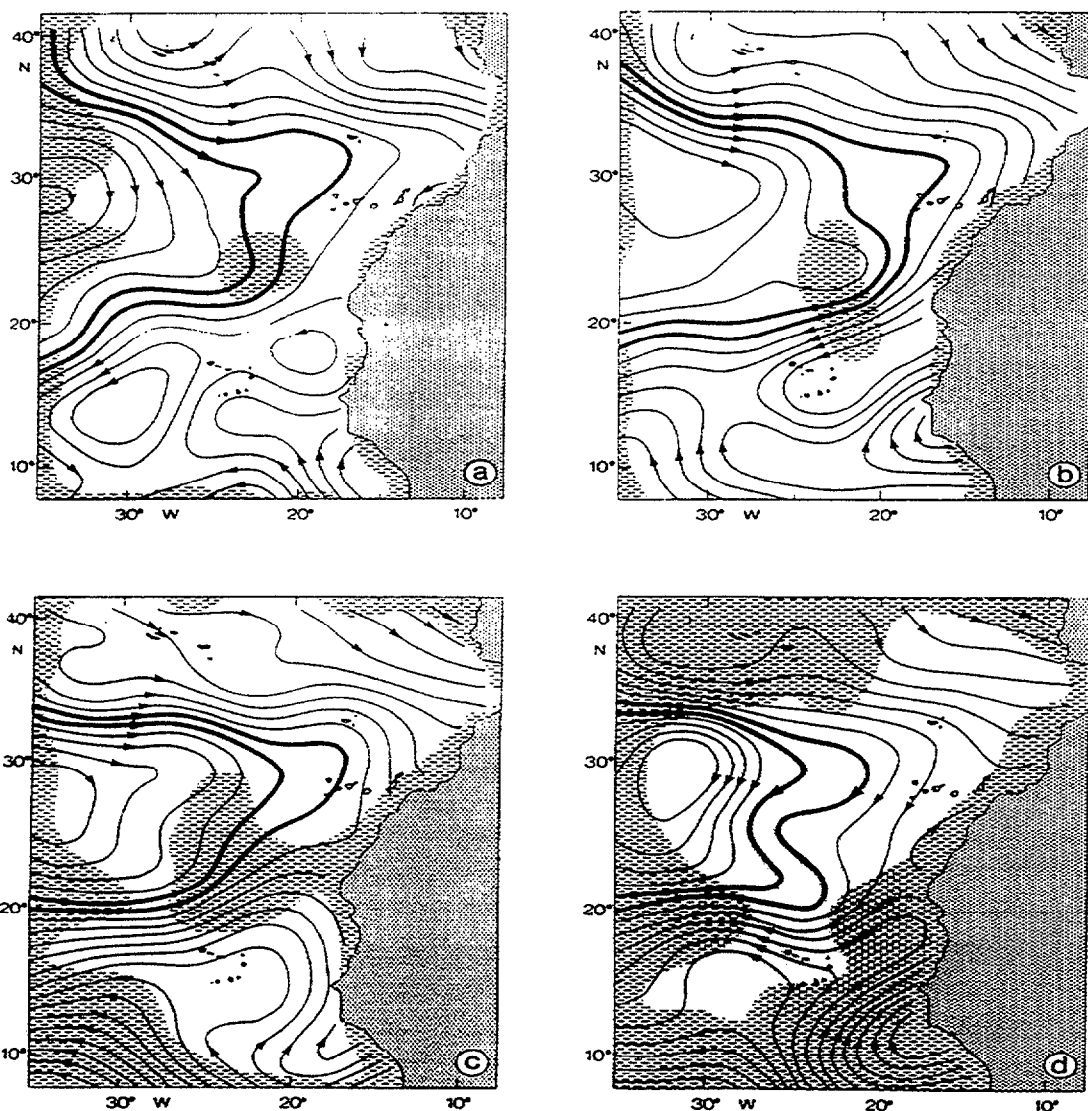


Figura 73. Variabilidad estacional del Giro Subtropical en la zona de Canarias (Stramma y Siedler, 1988).

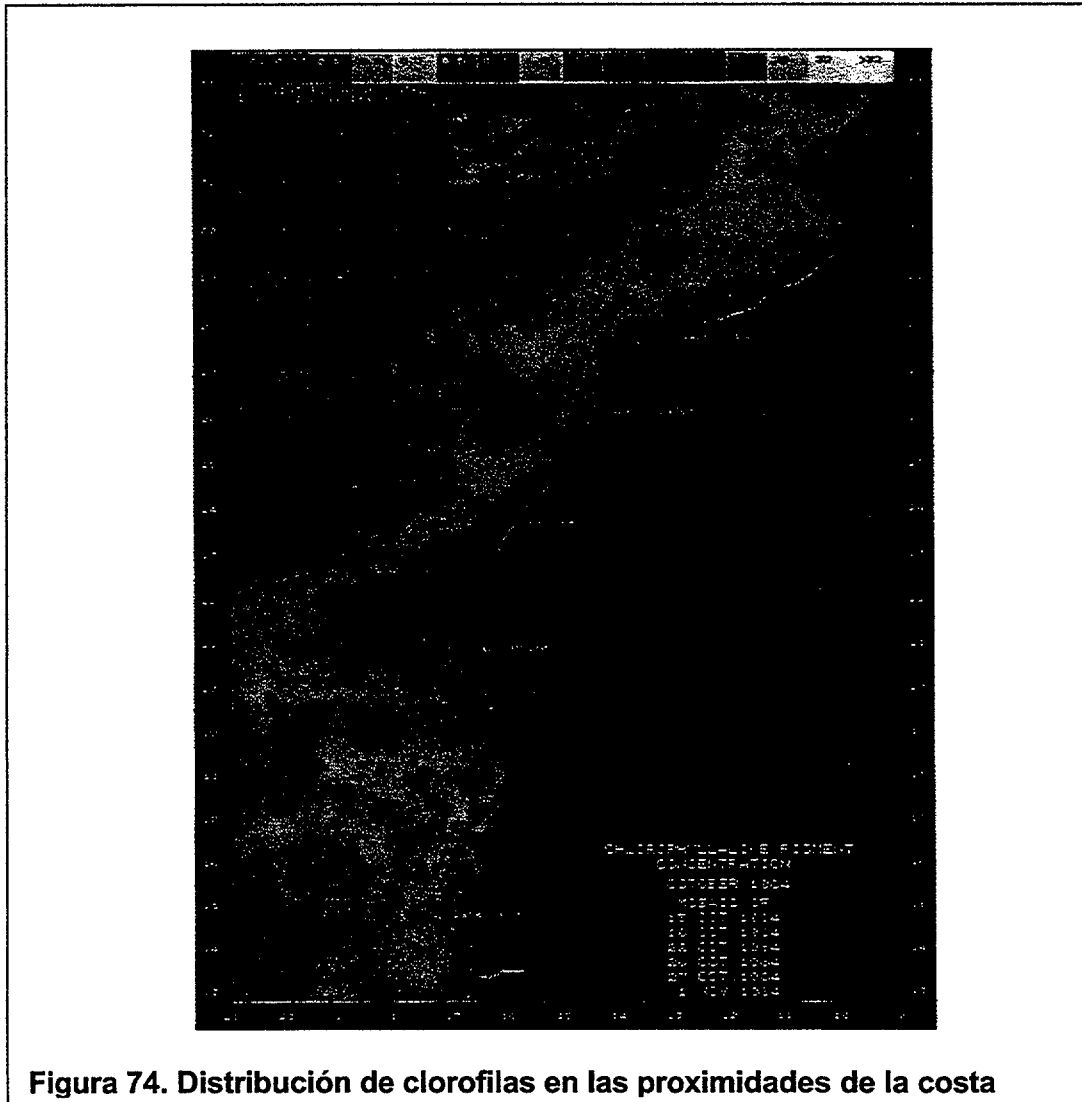


Canarias es más intensa cerca de la costa africana y los canales entre islas y tiene una menor intensidad en la parte septentrional. Desde el punto de vista estacional, se observa que el transporte geostrófico de esta corriente es constante pero se encuentra desplazado hacia las islas más occidentales en invierno y hacia las más orientales durante el verano, condicionada por el régimen de vientos que rigen en el área de Canarias (Figura 73) (Stramma & Siedler, 1988; Mittelsaedt, 1991).

Al sur de las Islas, a mesoscala, la interacción entre los vientos alisios, la Corriente de Canarias y la topografía de las islas produce la formación de remolinos y estelas a sotavento de las islas (Hernández Guerra et al., 1993), especialmente durante los meses estivales. Estas estructuras actúan como una barrera interpuesta a los vientos y corrientes del área, provocando una fuerte variabilidad en los flujos medios atmosféricos (vientos alisios del nordeste) y oceánicos (Corriente de Canarias) en un amplio rango de escalas temporales y espaciales. Los vientos alisios tienen una periodicidad estacional bien definida (p.ej., Van Camp et al., 1991) con una intensidad máxima durante la primavera y el verano y un mínimo durante el otoño e invierno. La velocidad media del viento a lo largo del Archipiélago está entre  $5\text{-}10\text{ ms}^{-1}$ , con una dirección media del N-NE, alcanzando valores superiores a  $20\text{ ms}^{-1}$  en los canales entre islas durante los pulsos de vientos más intensos (Hernández-Guerra, 1990). La presencia de estas estructuras favorecen la mezcla y permiten que los nutrientes remineralizados del fondo alcancen la superficie, manteniendo la producción primaria y secundaria en los valores que alcanzan en el corto período de producción de las aguas oceánicas canarias (Aristegui et al., 1989), las cuales se han considerado siempre como oligotróficas (De León & Braun, 1973; Real et al., 1981; Braun et al., 1986). Este fenómeno se describe como consecuencia de un efecto de masa de isla, caracterizado por la presencia de núcleos de biomasa en las áreas de cizallamiento de los vientos, al sudeste y sudoeste de la isla de Gran Canaria (Hernández-León, 1986; Hernández-León, 1988).

La mayor parte de las observaciones de anillos y remolinos que se forman cerca de los límites de las corrientes oceánicas muestran que estas características son estructuras dinámicas a mesoscala con anillos de origen no local. Estos fenómenos descritos se han identificado en la isla de Gran Canaria, caracterizados por la aparición de remolinos que pueden girar en sentido ciclónico (sentido antihorario) y/o anticiclónico (sentido horario) (Aristegui et al., 1992). Estas estructuras han sido localizadas mediante imágenes de satélite (Basterretxea, 1994) en el sudoeste y sur de la isla, pudiendo variar su posición en función de la época del año. Parece claro que estas estructuras se mantienen con el tiempo, aunque variando su posición e intensidad.

Además de los fenómenos, los vientos alisios a su paso por la costa africana, generan un desplazamiento en las masas de agua superficiales, que provoca el afloramiento de aguas frías, profundas y ricas en nutrientes, en el área costera del continente africano. Bajo determinadas condiciones de viento, y debido a nuestra proximidad con éste, se reciben filamentos de agua procedente del afloramiento,



tanto al norte como al sur de las Islas. Estas estructuras filamentosas (Figura 74) son masas de agua con temperatura superficial baja, con una anchura variable (Km) y se extienden cientos de kilómetros desde la costa africana al océano abierto. Su implicación e importancia en los procesos químicos y biológicos, como la producción primaria o la distribución de especies químicas, no se había tenido en cuenta hasta hace poco tiempo (Chavez & et al., 1991; Basterrexea, 1994), lo cual ha puesto de manifiesto que estas estructuras físicas tienen, además, una marcada identidad

química y biológica (Tragaza et al., 1981) dependiente del agua aflorada de la que provenga.

La circulación existente en la Región Canaria afecta a la distribución de elementos como el aluminio, independientemente de sus entradas eólicas, por lo que se hace necesario profundizar en el estudio de la circulación en la columna de agua (Figura 75). Así, en aguas superficiales, la circulación está condicionada por el viento. Este agua ocupa los primeros 1000 m y sufre pocos cambios estacionales en cuanto a la temperatura. Sin embargo, en aguas intermedias pueden producirse la entrada de masas de agua con distintos orígenes. Se distinguen el *Agua Mediterránea (MW)*, entre 800 -1200 m, con máximos de temperatura y salinidad bien marcados que se pierden por mezcla con las aguas adyacentes a lo largo de su dispersión y con altas concentraciones de Al (25 nM); el *Agua Intermedia Antártica (AAIW)*, entre 600 – 1000 m, se muestra como una lengua de baja temperatura y salinidad que puede detectarse hasta 25°N en el Atlántico, con mínimos de Aluminio

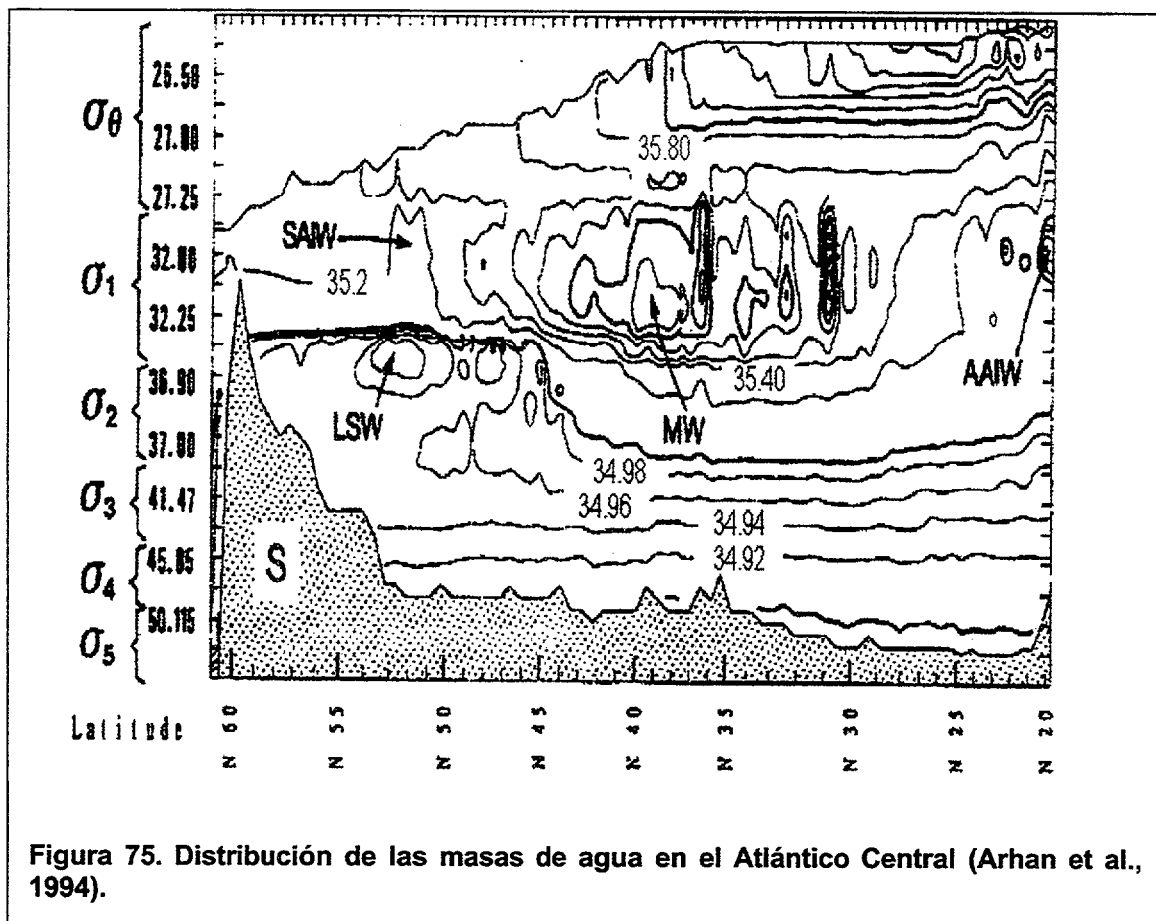


Figura 75. Distribución de las masas de agua en el Atlántico Central (Arhan et al., 1994).

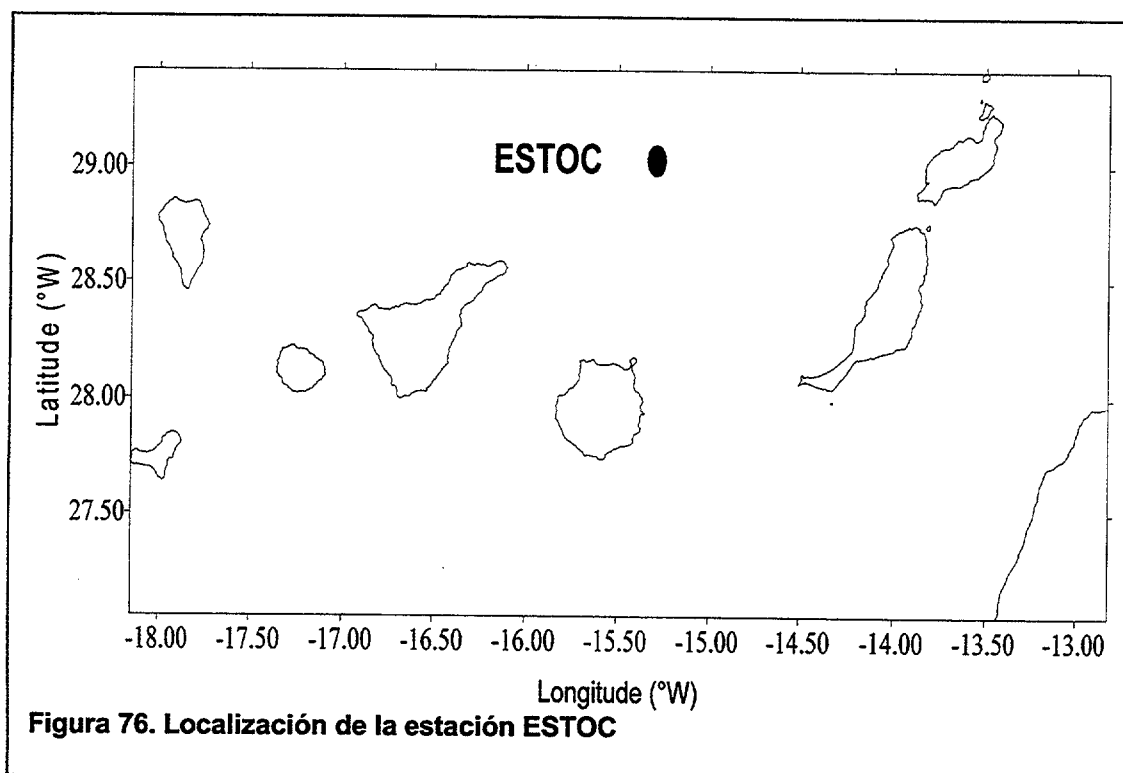
(2 – 4 nM); y el *Agua Intermedia Ártica (AIW)*, con concentraciones variables de Aluminio dependiendo del área de formación de la masa de agua. El *Agua del*

Labrador (LSW), a 1500 m, con bajas concentraciones de Aluminio (10 nM) reemplaza al agua del Mediterráneo a latitudes más septentrionales. La masa de agua profunda más importante en la zona es el *Agua Profunda del Atlántico Norte (NADW)*, entre 2000 – 3000 m, presenta enriquecimientos el Aluminio a altas latitudes (14-17 nM); el *Agua Antártica del Fondo (AABW)*, por debajo de los 3000 m, presenta valores bajos de temperatura, salinidad y Aluminio (5 – 6 nM); y el *Agua del fondo Ártica (ABW)*, con altas concentraciones de Aluminio (20 nM).

Con el fin de estudiar la distribución oceánica de este elemento, indicador de las entradas atmosféricas, punto clave de este trabajo, se desarrollaron una serie de campañas en el área del Atlántico Central que se detallarán a continuación.

### 3.1.2 La estación ESTOC

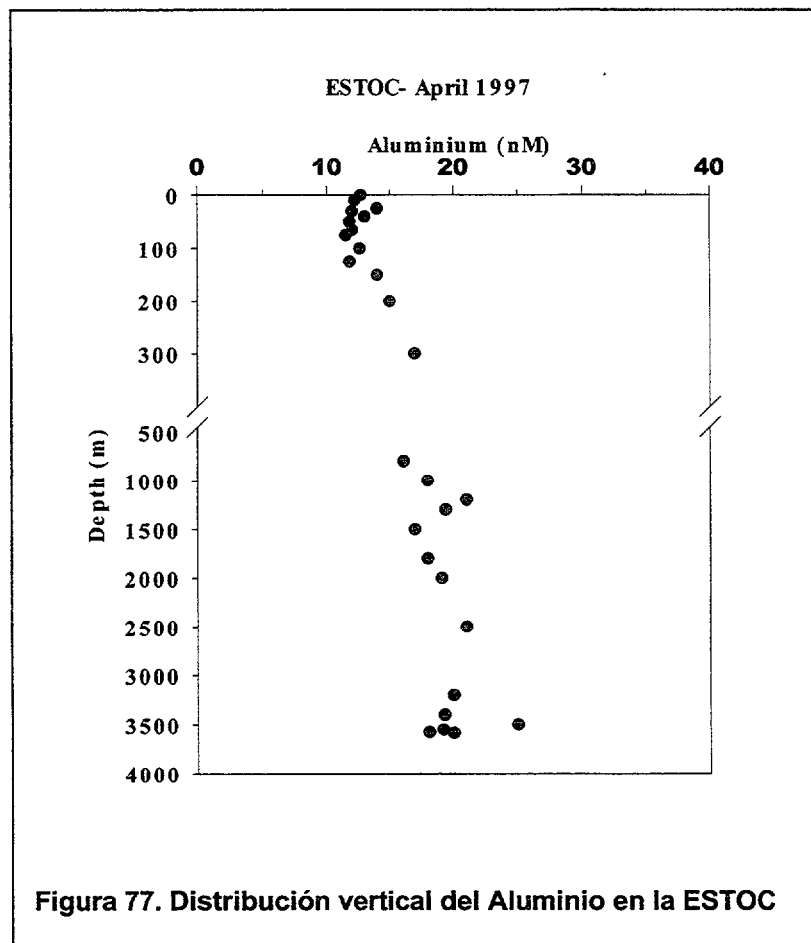
La estación ESTOC se encuentra a 30 millas al norte de Gran Canaria (Figura 76), muy próxima a los puntos del muestreo eólico, por lo que se eligió para establecer las posibles correlaciones entra la variabilidad anual de la entradas eólicas y las concentraciones en la columna de agua. Está situada en la zona norte de Canarias, un área de transición entre las aguas oceánicas



oligotróficas, poco productivas, procedentes del Giro Subtropical y las aguas del afloramiento sahariano, eutróficas y muy productivas.

### Variabilidad estacional

El perfil típico de las distribuciones de aluminio en la columna de agua en la estación ESTOC se muestran en la figura 77. Se observa una concentración prácticamente constante en la zona superficial. En aguas intermedias, se observa un incremento en las concentraciones que, probablemente, está causado por la



presencia de Agua Mediterránea mientras que, a profundidades mayores, las concentraciones se incrementan ligeramente hacia el fondo, pero sin indicar procesos de disolución desde el fondo en este perfil. Sin embargo, esta imagen de la distribución vertical del aluminio en la zona no es una foto fija, sino que está sometida a una variabilidad temporal importante, tal y como muestra la figura 78(a) que indica la alteración de las concentraciones en la capa superficial a lo largo del año 1997. Las concentraciones son máximas en la capa superficial durante los meses del verano, especialmente en la determinaciones llevadas a cabo en el mes

de Julio y Agosto, mientras que son bastante más reducidas durante los meses invernales y principios de la primavera. El rango de variabilidad es bastante importante, llegando a observarse cambios en las concentraciones superiores al 50%.

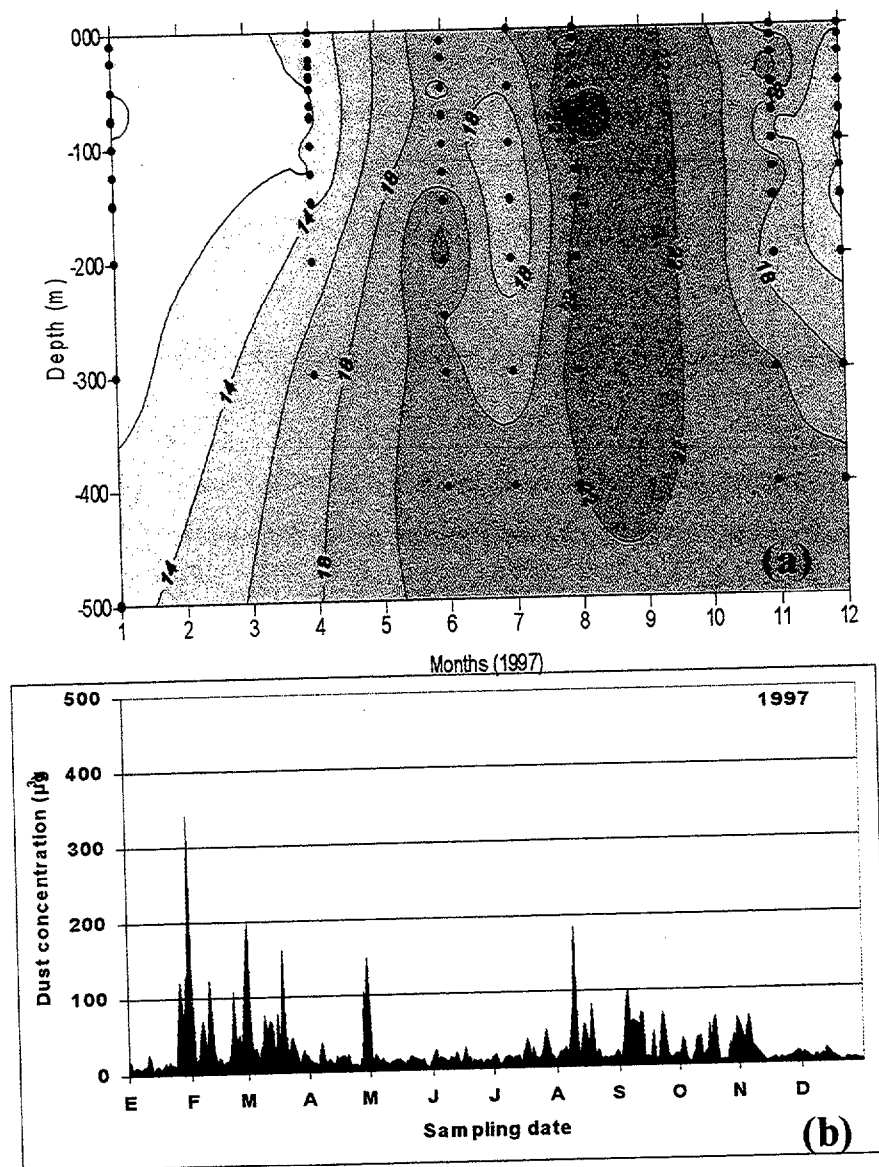


Figura 78. Distribución estacional de aluminio y concentraciones de material particulado en la ESTOC y en el Pico de la Gorra durante el año 1997.

Esto podría indicar, en primera instancia, que las entradas eólicas durante las estación estival son muy superiores a las producidas durante los meses invernales. Sin embargo, tal como muestra la figura 13 y reproducida de nuevo ahora (Figura 78 (b) no es éste el caso. Las mayores concentraciones de polvo fueron medidas en el periodo comprendido entre finales de febrero y principio de marzo de 1997. Sin embargo, estas entradas parecen no apreciarse en la columna de agua.

Se puede argumentar aquí que las concentraciones de polvo en el aire pueden no impactar en las aguas superficiales debido a que la velocidad de deposición de estas partículas sea menor en invierno, que no se depositen en el área o bien que la distribución vertical del aerosol en la atmósfera sea especialmente elevada en esa época en nuestro punto de muestreo y, por lo tanto, no representativa de la entradas eólicas en la zona. Sin embargo, cuando analizamos los datos de material particulado contenidos en las trampas de sedimentos de esta estación se observa que los mayores flujos de material litogénico se producen durante los meses de invierno, tal y como indican nuestros datos del muestreo eólico ratificando que, efectivamente, se produce la deposición del material eólico en el agua y, por lo tanto, se han de buscar otras razones para explicar la ausencia de enriquecimiento en aluminio de la capa superficial. Por el contrario, las entradas del verano, menos importantes, aparecen muy resaltadas en la columna de agua durante estos meses. La explicación de estas distribuciones precisa una discusión detallada que tenga en cuenta todos los factores que puedan afectar la distribución del elemento en la zona.

Las posibles causas que expliquen estos hechos son tres: *variabilidad estacional de la capa superficial*, *variabilidad estacional de la actividad biológica* y *variabilidad estacional de las masas de agua*.

La primera de las razones, la *variabilidad del espesor de la capa superficial*, podría inducir cambios en la concentración de aluminio por dilución de la capa superficial. Esta circunstancia se ha descrito para el caso del plomo en aguas oligotróficas del Pacífico Central (Boyle et al., 1998). El plomo tiene una fuente de entradas al medio marino principalmente atmosférica, y sus concentraciones disminuyen durante los meses invernales a pesar de que no lo hacen sus flujos atmosféricos, debido a la profundización de la capa de mezcla superficial, obteniendo elevadas concentraciones superficiales durante el verano, asumiendo que las masas de agua intermedias son invariables durante todo el año, por cambios en el espesor de la capa de mezcla. Sin embargo, la magnitud de la dilución de las concentraciones de aluminio en el presente caso está bastante limitada por los pequeños gradientes de concentración que se observan para este elemento,

comparados con los elevados gradientes de concentración del plomo en la columna de agua. A partir de los datos medidos en las aguas de profundidades intermedias durante los meses de verano, no es posible explicar por dilución los valores medidos en la capa superficial durante los meses de invierno, debido a que son incluso menores las concentraciones de aluminio en superficie durante el invierno que las obtenidas en aguas intermedias en verano.

Sin embargo, sería una consideración demasiado simplista descartar totalmente este factor, especialmente porque la hipótesis que hemos realizado, esto es, considerar que las masas de agua intermedia no varían durante todo el año, no son del todo ciertas. Estudios realizados por el Instituto Canario de Ciencias Marinas en esta estación (Llinás, comunicación personal) ponen de manifiesto que existe una cierta variabilidad en las aguas intermedias. Así, por ejemplo, la penetración esporádica de la masa de Agua Antártica Intermedia, con bajas concentraciones de aluminio explicarían este hecho. Además, es posible que durante periodos muy concretos se produzca la ventilación de estas subsuperficiales debido al hundimiento de aguas superficiales de origen más septentrional y, por lo tanto con concentraciones de aluminio más pequeñas. Este hundimiento de las aguas superficiales en la zona de Madeira o más al norte durante periodos muy concretos durante el invierno, cuando el enfriamiento de la capa superficial por pérdida de calor con la atmósfera compensa el efecto salino en la densidad e invierte las isopichnas superficiales, sumergiendo estas aguas. Estas circunstancias, podrían en parte justificar que el descenso en las concentraciones de aluminio durante los meses invernales no se restrinja a la capa estrictamente superficial, sino que también puede detectarse a mayores profundidades (Figura 78).

La *variabilidad de la actividad biológica* es otro factor que podría inducir cambios estacionales en la distribución del aluminio. Este metal, como se ha indicado anteriormente, presenta una elevada tendencia a reaccionar con los compuestos orgánicos tipo ácidos húmicos o fúlvicos que posean grupos complejantes con ácidos duros (átomos dadores de electrones tipo oxígeno). Esta reactividad también se manifiesta adsorbiéndose a las superficies del material orgánico particulado, que presentan grupos de esta naturaleza. El material particulado inorgánico, de forma general, tiene elevada tendencia a recubrirse de materia orgánica hidrófoba, por lo que también es posible la fijación del metal a estas partículas inorgánicas una vez que se ha recubierto de materia orgánica. En las épocas productivas donde la concentración de partículas sedimentables en la columna de agua es elevada, el aluminio puede ser retirado rápidamente de la disolución y transportado hacia los sedimentos con el material particulado. En las latitudes a las que se encuentra la estación ESTOC el florecimiento de primavera se



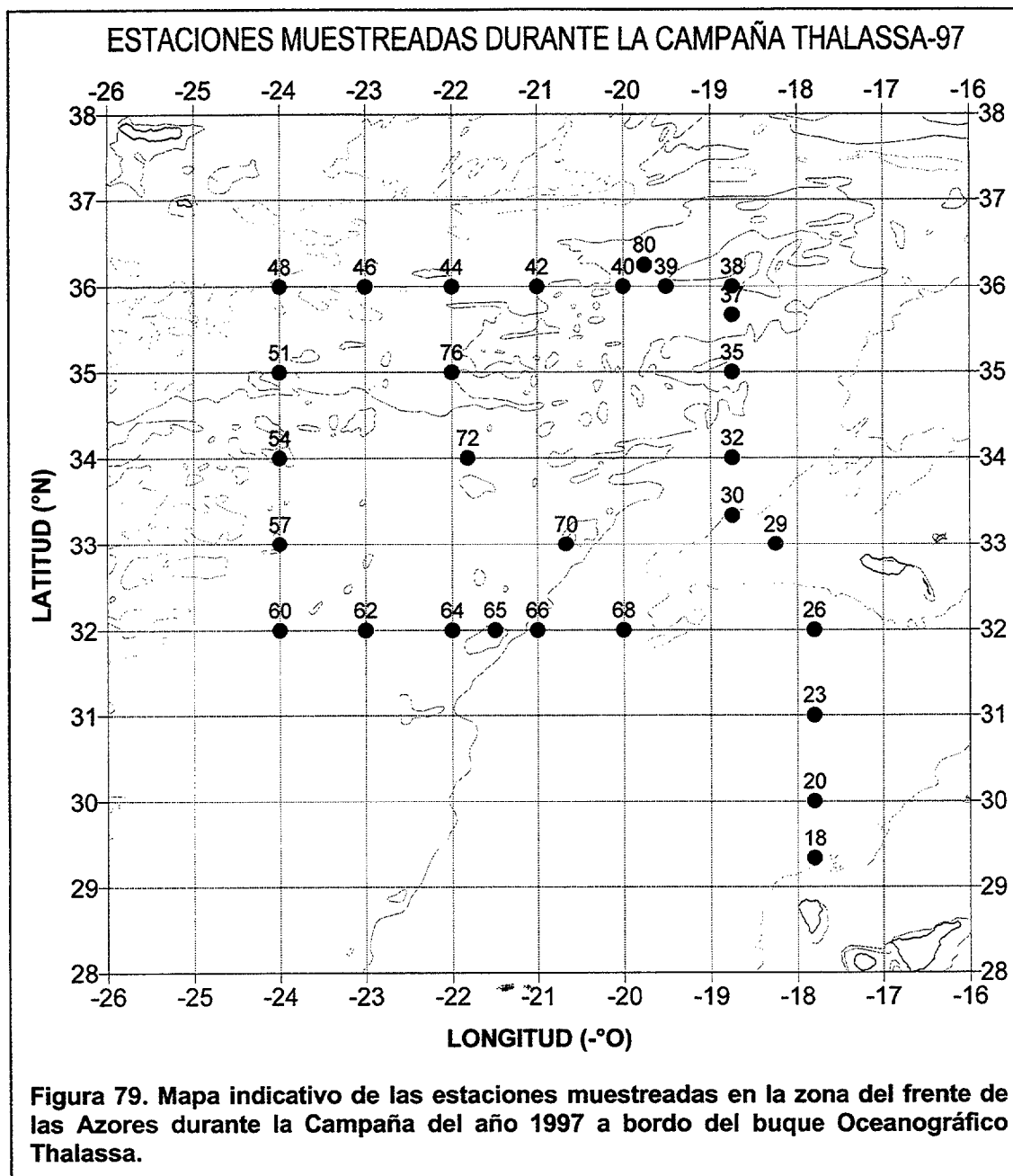
produce normalmente durante el mes de Febrero. Sin embargo, la disminución de las concentraciones de aluminio en la capa superficial aparecen ya en el mes de Diciembre, casi dos meses antes de producirse este florecimiento. Ello sugiere que, aunque durante los meses finales del invierno y durante el comienzo de la primavera, el florecimiento pueda contribuir a la disminución del aluminio en la capa superficial, no es la razón principal que explicaría la variabilidad observada durante los meses invernales.

La tercera de las causas que podrían explicar la variabilidad estacional observada en la estación fija al norte de Canarias es la *oscilación anual que las aguas del Giro Subtropical* experimenta en la zona de Canarias. Se ha establecido (Strama y Siedler 1988) que, durante los meses estivales, se produce una mayor penetración de aguas oligotróficas procedentes del Giro Subtropical en la zona próxima a Canarias mientras que, en los meses invernales, se produce un mayor distanciamiento de la Costa Africana. Esta situación coincide con la oscilación anual del régimen de vientos en la zona: en verano, los vientos alisios dominan la circulación atmosférica a baja altura mientras que, en invierno, se relajan debido al debilitamiento del anticiclón de las Azores y al desplazamiento hacia el sur de la Zona de Interconvergencia Tropical (ZICT). Así pues, durante los meses de invierno, la relajación y distanciamiento del Giro Subtropical favorecen la presencia de aguas superficiales al norte de Canarias ajenas a éste, originadas al norte de Canarias o en la propia zona del afloramiento. Esta transición de masas de agua dominantes en la superficie, además de la profundización de la termoclina puede alterar significativamente las distribuciones de aluminio, puesto que las aguas ajenas al Giro presentarán concentraciones del metal más bajas. Estas aguas que penetran en invierno tienen una menor salinidad, temperatura y una mayor concentración de materia orgánica, lo que explicaría que contengan menores cantidades de aluminio.

### *3.1.3 Distribución del Aluminio en la zona del Frente de las Azores*

Los efectos que las entradas de material particulado pueden producir en la composición del agua del Océano Atlántico en su conjunto deben estudiarse en una amplia zona geográfica, de forma que puedan distinguirse los diversos procesos que actúan simultáneamente, junto al propio transporte eólico, para establecer la composición química de las aguas.

Para estudiar el efecto de las entradas eólicas en el Atlántico, es preciso establecer una amplia zona de muestreo, pues como se ha precisado con anterioridad, la entradas no son homogéneas y la mezcla física de las aguas

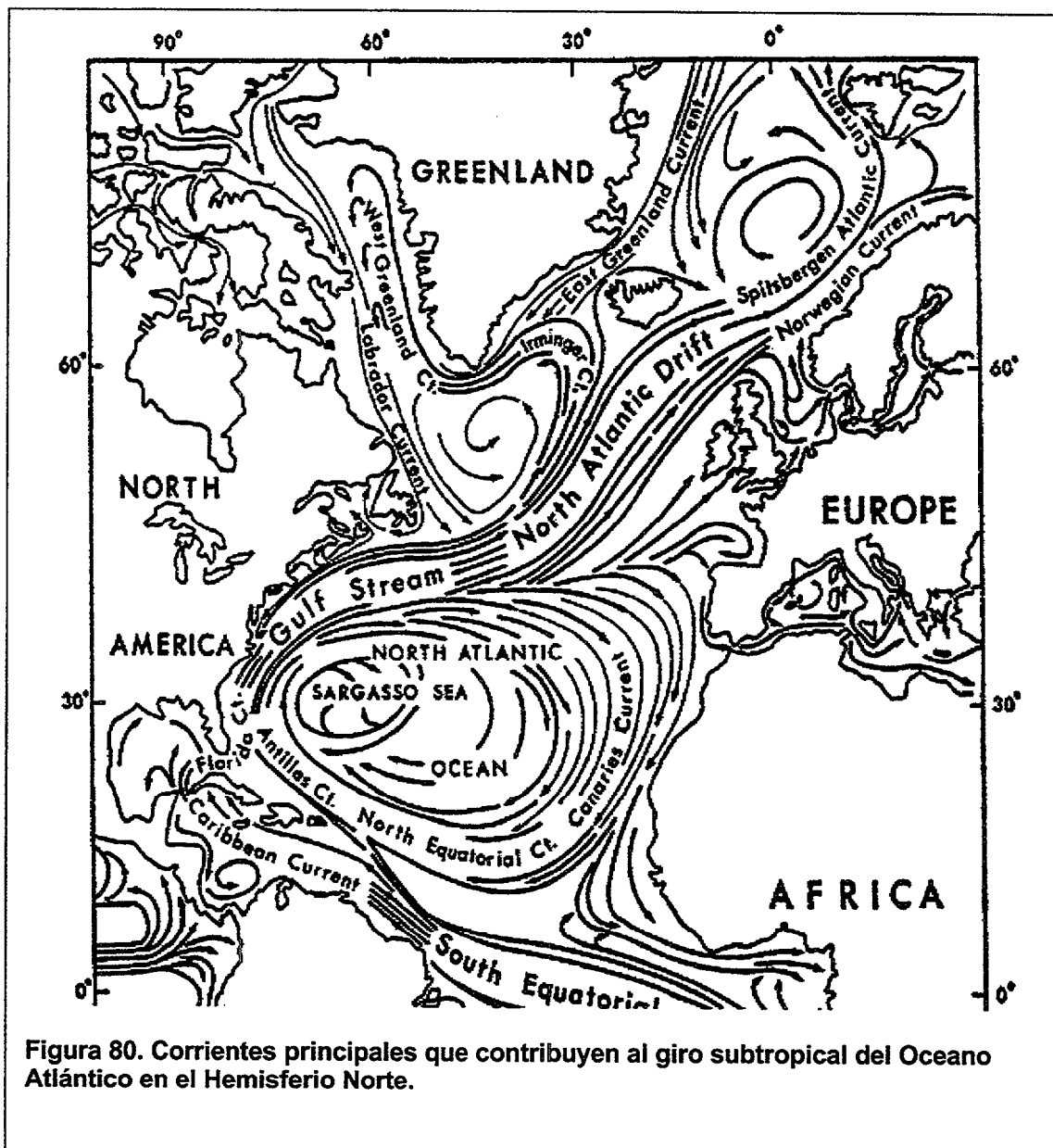


tampoco. Por ello, una serie temporal como la analizada para el caso de la estación ESTOC al norte de Canarias puede incorporar una componente física (por ejemplo, advección de masas de agua), biológica (variabilidad estacional de la producción de materia orgánica) o geoquímica (variabilidad de las entradas eólicas a lo largo del año).

La caracterización de la señal biológica puede realizarse estudiando la variabilidad de indicadores de producción biológica, como la concentración de plancton, la distribución de nutrientes o la materia orgánica.

La caracterización de la señal física requiere un conocimiento de la dinámica de las masas de agua presentes en la zona y su variabilidad anual. Para ello, se estableció un muestreo en una zona amplia en torno al punto de muestreo (una serie de secciones en forma de Caja) y una serie de secciones largas en la principal corriente que puede afectar las propiedades físicas de las masas de agua presentes: el Giro Subtropical.

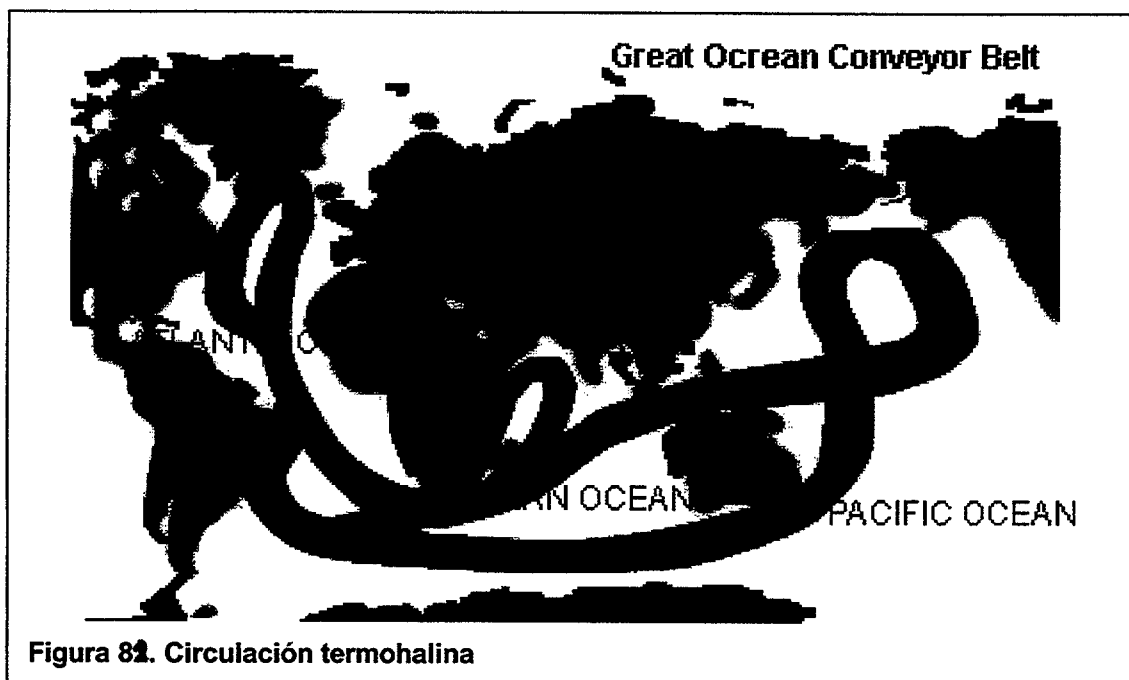
Las secciones medidas en las Azores (Figura 79) han cruzado los frentes que se producen en la zona, entre aguas muy salinas procedentes del Giro Subtropical y aguas menos salinas con un origen más septentrional.



### *El Giro Subtropical*

El Giro Subtropical es una forma utilizada para describir el movimiento general de las aguas superficiales en el océano Atlántico, que ciertamente se transportan en una especie de gran circuito cerrado en dirección horaria. A este transporte contribuyen la corriente de Canarias en el borde este, la Corriente Ecuatorial en el sur o la Corriente del Golfo en el este. El contacto con otras corrientes tales como las del Labrador o la Corriente del Atlántico norte modulan también el comportamiento de las aguas en su recorrido cíclico. Las masas de agua transportadas son muy importantes. Así, la Corriente del Golfo (Figura 80) transporta una masa de agua equivalente a aproximadamente a 30 ríos Amazonas fluyendo conjuntamente. La velocidad de las aguas en esta corriente es también muy elevada, del orden de 5 o 6 Km/h.

La energía que sustenta este portentoso transporte está asociada con las diferencias de temperatura en la atmósfera de las zonas tropicales y subtropicales, además de la diferencia de concentración salina entre el océano Atlántico y Pacífico. La circulación atmosférica entre las zonas tropicales y subtropicales está caracterizada por un flujo prácticamente continuo de aire seco y frío, en superficie, desde los cinturones subtropicales de altas presiones hasta la zona ecuatorial. En su camino absorbe humedad y se calienta, ascendiendo en la zona ecuatorial, hasta alturas donde las temperaturas son más bajas y provocando la pérdida de humedad en forma de precipitaciones. Esta masa de aire ecuatorial se mueve hacia los polos,



descendiendo en altitud conforme pierde calor y se enfría, generando los cinturones subtropicales de altas presiones e iniciando de nuevo el ciclo. A esto proceso general se le conoce como células de Hadley; para nuestro caso en el hemisferio norte el anticiclón de las Azores es el núcleo de altas presiones subtropicales en el Océano Atlántico, y los vientos Alisios, el flujo de aire superficial que fluye durante gran parte de año en el borde este de la cuenta Atlántica, y que inicia el giro subtropical forzando el

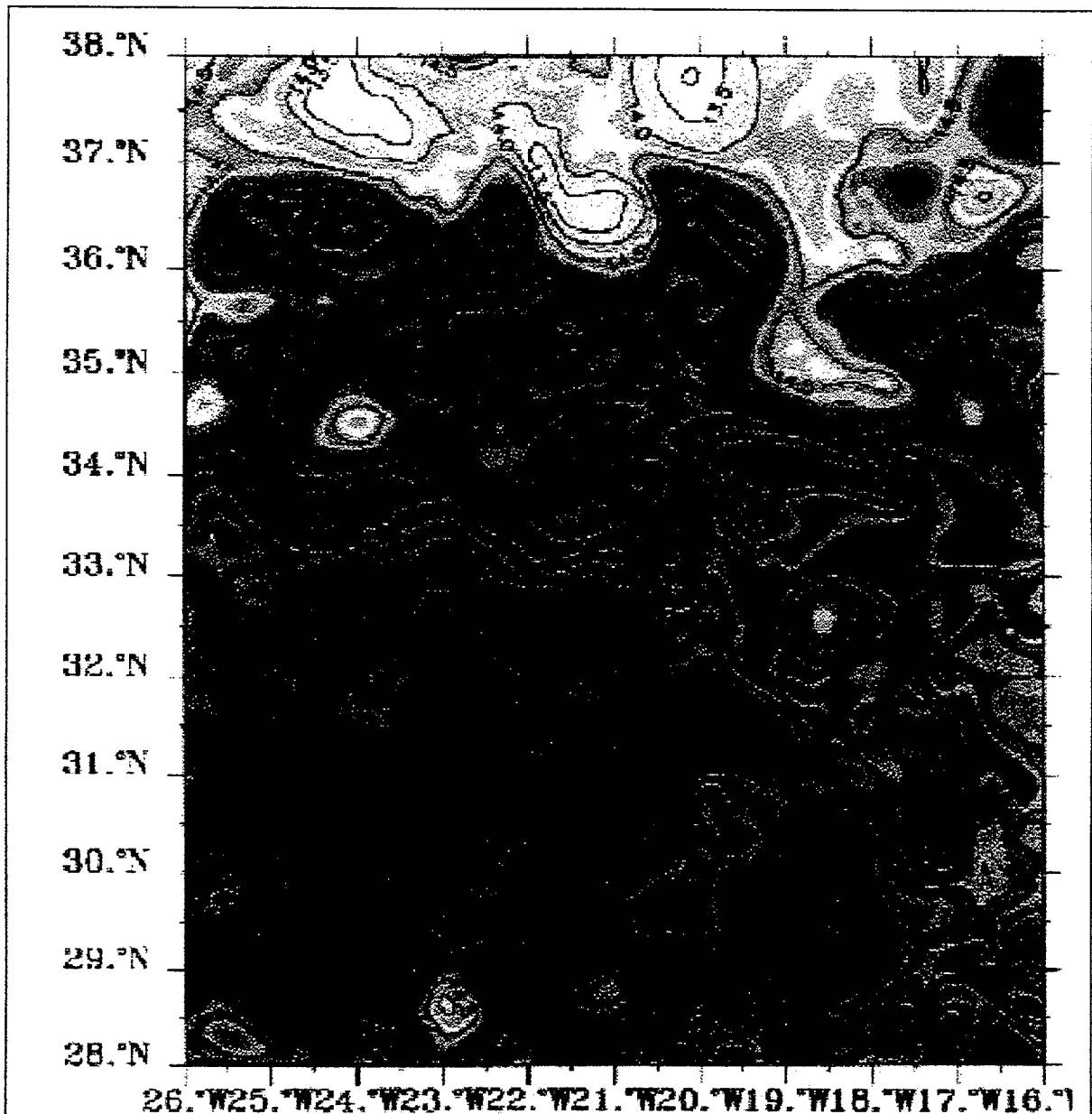


Figura 82. Variabilidad del frente de las Azores. El modelo simula distribución de las aguas procedentes del giro (colores azules) y ajenas (colores verdes) a 200 m de profundidad (F. Gaillard, 1998).

transporte de las aguas superficiales del borde este de la cuenca atlántica hacia el suroeste (Corriente de Canarias).

Otra causa importante que coadyuva en cierta medida al Giro Subtropical es la circulación termohalina (Figura 81). El océano Atlántico evapora más agua a la atmósfera de la que recibe en forma de precipitaciones o a través de los ríos, por lo que

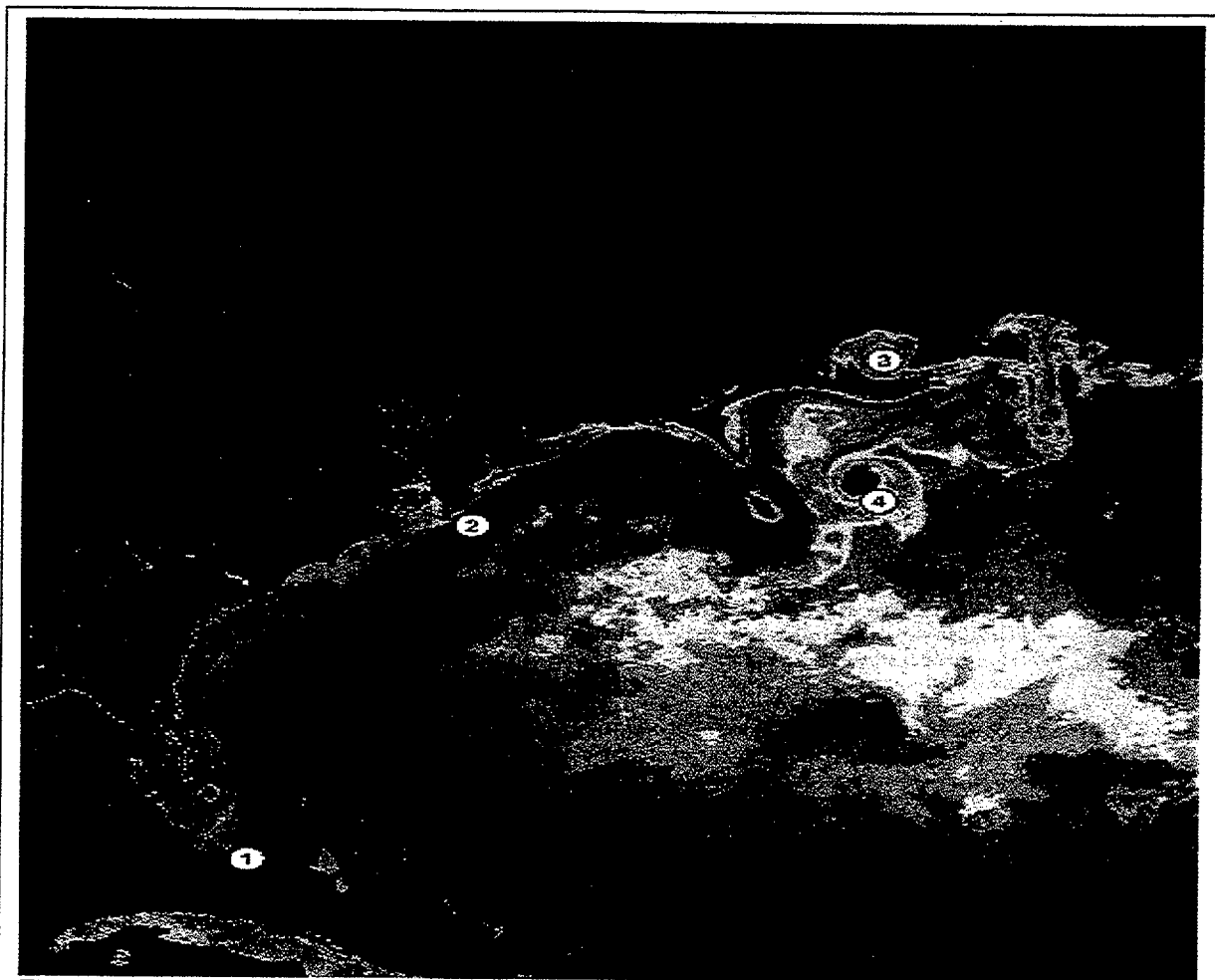


Figura 83. Estructura térmica de la corriente del Golfo, mostrando la estructura de meandros presente en la corriente de las Azores.

su concentración salina tiende a incrementarse. En el Pacífico la situación es inversa. Por ello, existe un gradiente de concentraciones que tiende a transportar aguas más salinas desde el Atlántico al Pacífico y a la inversa para el transporte desde el Pacífico al Atlántico. Este transporte se inicia en el Atlántico norte, hundiendo aguas salinas y frías (se forman debido a los fuertes vientos fríos y secos que soplan en las latitudes altas). Estas aguas son transportadas en profundidad hacia el hemisferio sur y hacia el Índico y el Pacífico en las proximidades de la Antártida después. Por el contrario, aguas menos salinas penetran en superficie desde el Pacífico en la misma zona. El hundimiento de ingentes cantidades de agua en el Mar del Norte, formando una especie de enormes cascadas oceánicas donde el agua superficial que cae centenares de

metros, requiere reemplazar el agua superficial mediante advección lateral, por lo que se favorece el movimiento de agua desde latitudes meridionales.

Esta dinámica general de la capa superficial es mucho más compleja cuando se estudian zonas concretas como el área del frente de las Azores (Figura 82). Este frente es el límite abrupto que distingue las aguas que recirculan en el Giro Subtropical y aquellas que tienen un origen más septentrional, menos salinas y frías, en la zona próxima a las Islas Azores. La corriente que transporta las aguas del Giro Subtropical forman, en océano abierto, gran cantidad de meandros que, a veces, se estrangulan generando remolinos que pueden desplazarse a distancias considerables mientras mantengan su vorticidad. La turbulencia superficial provoca una gran variabilidad del frente, tanto espacial como temporal, dependiendo del acoplamiento entre el viento y la propia inercia de las aguas. Así pues, será preciso considerar estas circunstancias cuando se estudie el impacto de las entradas eólicas. Esta variabilidad ocurre en todo el Giro Subtropical (Figura 83).

El Giro Subtropical puede afectar no sólo a la capa estrictamente superficial, sino que se extiende hasta profundidades próximas a los 800 m., especialmente en las zonas más someras próximas a Norteamérica, debido el efecto de canalización que experimenta allí la corriente.

Por debajo de los 800 metros predomina el Agua del Mediterráneo en la cuenca este del Atlántico subtropical, mientras que el Agua del Labrador lo hace especialmente en la cuenca oeste. La distribución de Agua del Mediterráneo es también bastante variable, pudiendo aparecer incluso con gran pureza formando lentejas de agua o meddies que pueden tener decenas de kilómetros de extensión y conservar sus propiedades durante años. Su formación está relacionado con el flujo y la orografía del Agua del Mediterráneo a través del estrecho de Gibraltar y las zonas aledañas. Por debajo de los 1500 m., predomina el complejo del Agua Noratlántica Profunda, donde pueden distinguirse algunos subcomponentes, que no citaremos aquí. Se forma por el hundimiento de agua salina y fría en el Océano Artico.

Finalmente, citaremos que el Agua Antártica Profunda, que se forma en el Polo Sur, también por hundimiento de aguas frías y ligeramente salinas procedentes del océano Indico y Pacífico, pueden aparecer cerca del fondo a latitudes superiores a los 30° Norte en la cuenca este del Océano Atlántico. En el hemisferio sur se desplazan hacia el norte, fundamentalmente en la cuenta oeste, pero pueden pasar a la cuenca este al norte del ecuador cruzando la cordillera que divide el Atlántico, fundamentalmente a través de los pasos conocidos como Vena y Romache (Measures et al. 1996, Mc.Carthy et al., 1992).

### *Muestreo*

La campaña oceanográfica CAMBIOS 97 tuvo lugar durante el mes de Julio de 1997 a bordo del B/O "Thalassa". Se muestrearon 27 estaciones, localizadas según muestra la Figura 80. A partir de los datos de salinidad y temperatura, el frente de las Azores está bien definido en la sección 24°O, donde corta la rama entrante de la

corriente y, al sur la 32°N intercepta la rama de salida hacia esta dirección. Al norte, el sistema de meandros y de ramas secundarias no permiten una buena localización de la corriente. El examen de las distintas secciones sitúan la posición del frente sur entre 32°N y 34°N. La penetración del frente es importante ya que provoca el desplazamiento de las isotermas hasta 1800 m.

En profundidad, los resultados preliminares obtenidos a partir de los datos de XBT y CTD muestran un Meddy localizado en 35°45'N-24°00'O. Se presenta una segunda estructura con una fuerte anomalía de temperatura, que es difícil identificar como una lenteja de agua del Mediterráneo o como una simple fluctuación de la lengua del Agua Mediterránea.

#### *Distribuciones de aluminio*

La distribución del aluminio en la zona del frente de las Azores se ha medido en tres secciones, tal como se muestran en la figura 79. El transecto (1) describe una trayectoria lineal entre 29°N y 36°N, en la longitud 18°O; el transecto (2) ocupa una sección este-oeste, desde 18°O hasta 25°O; por último, el transecto (3) realiza una sección entre 32°N y 36°N en la longitud 25°O. Las distribuciones de aluminio en estas secciones se detallan en las siguientes gráficas (84-95).



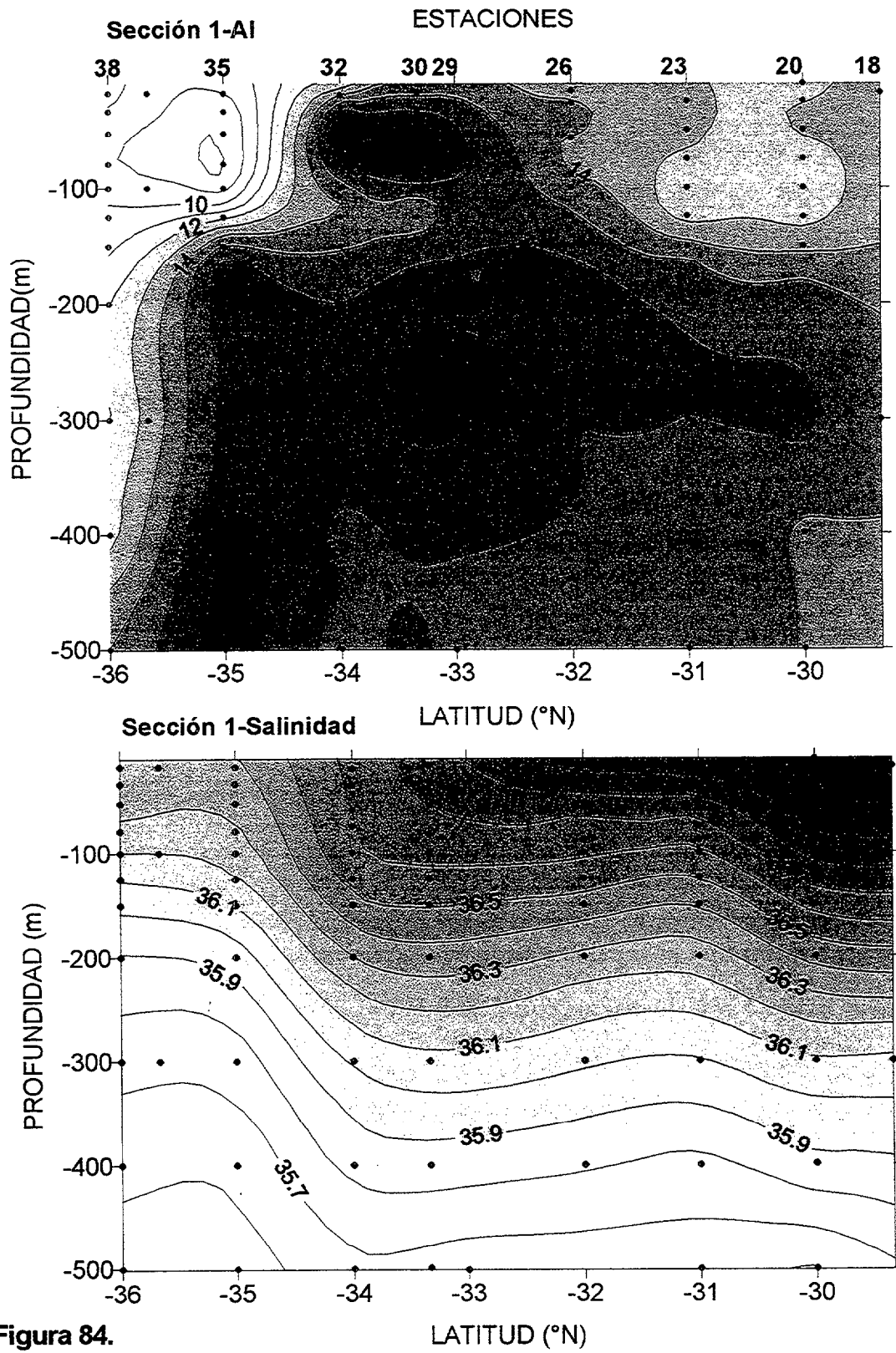


Figura 84.

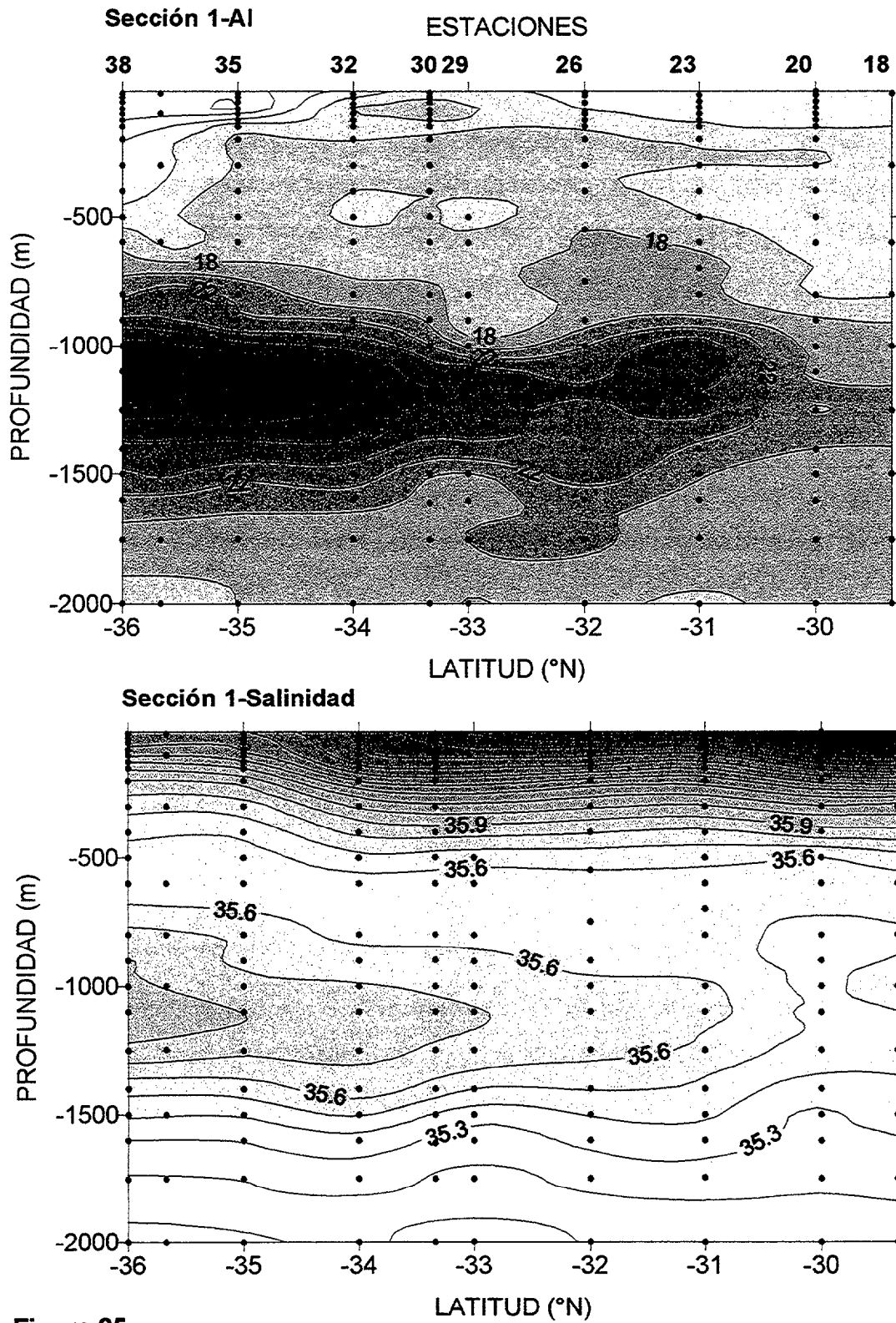


Figura 85.

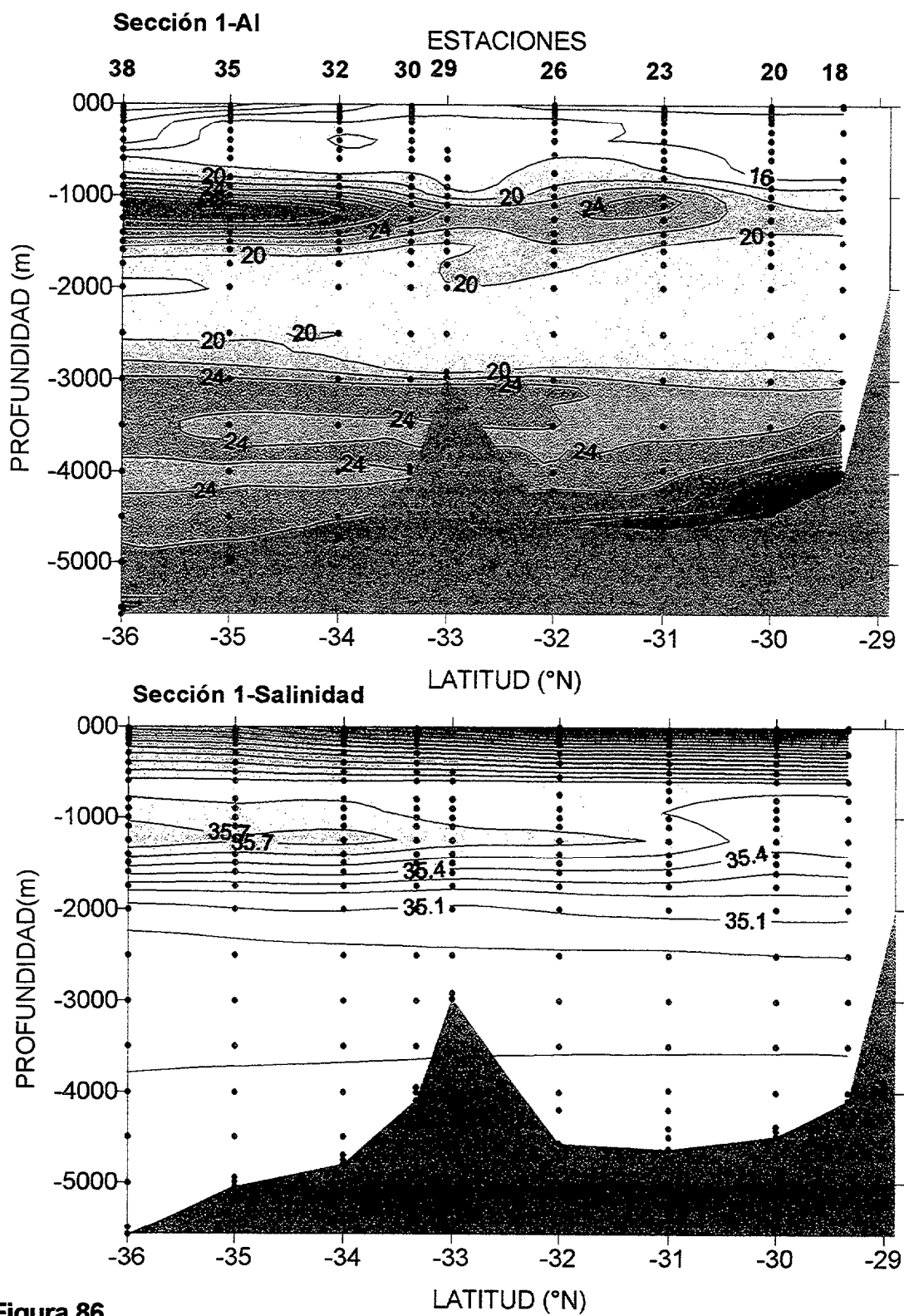


Figura 86.

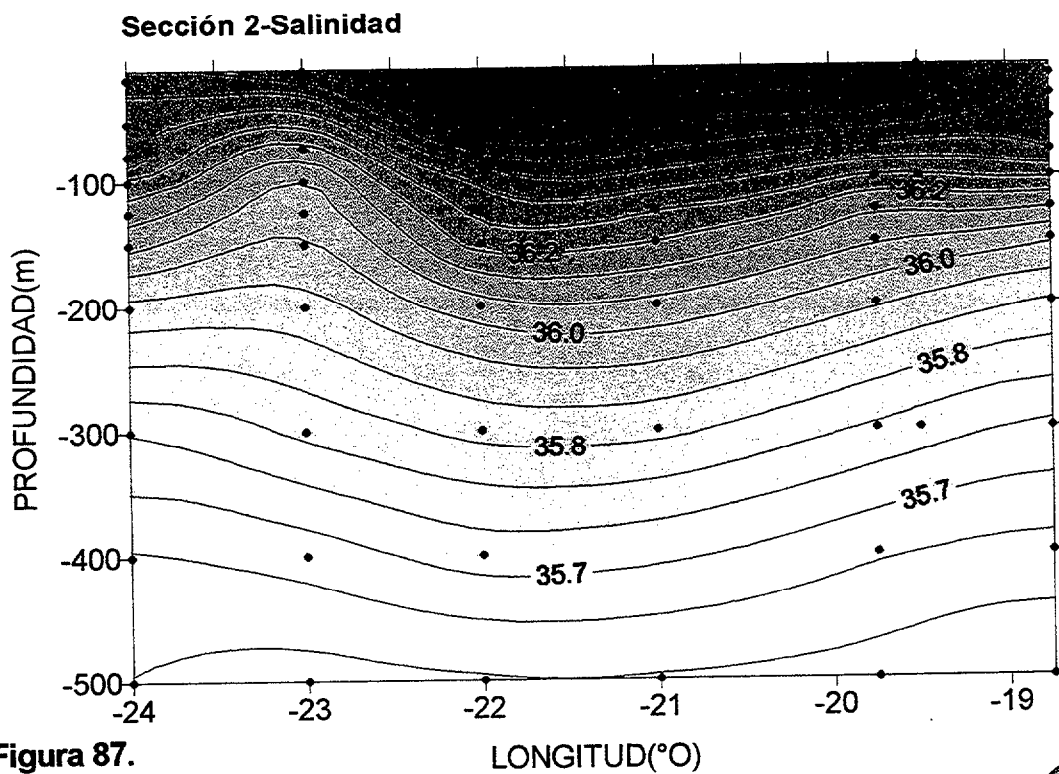
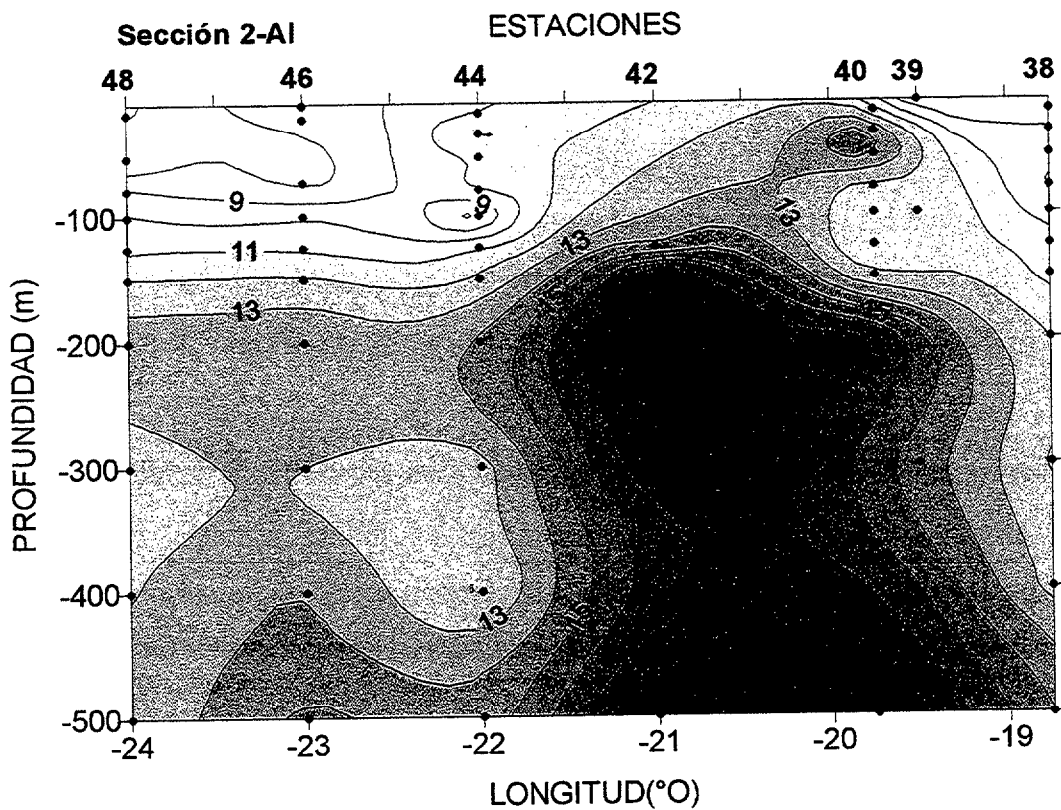


Figura 87.



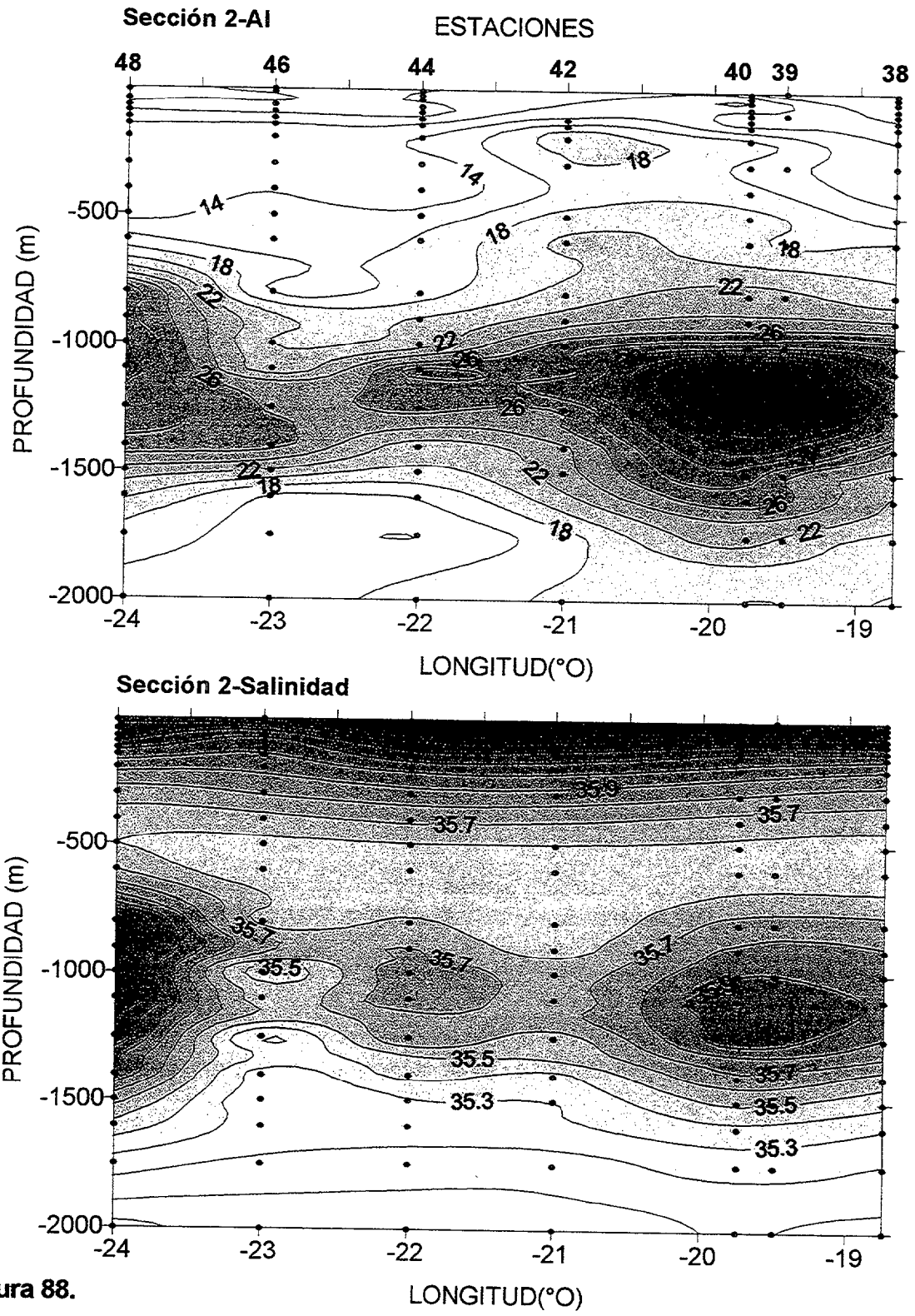


Figura 88.

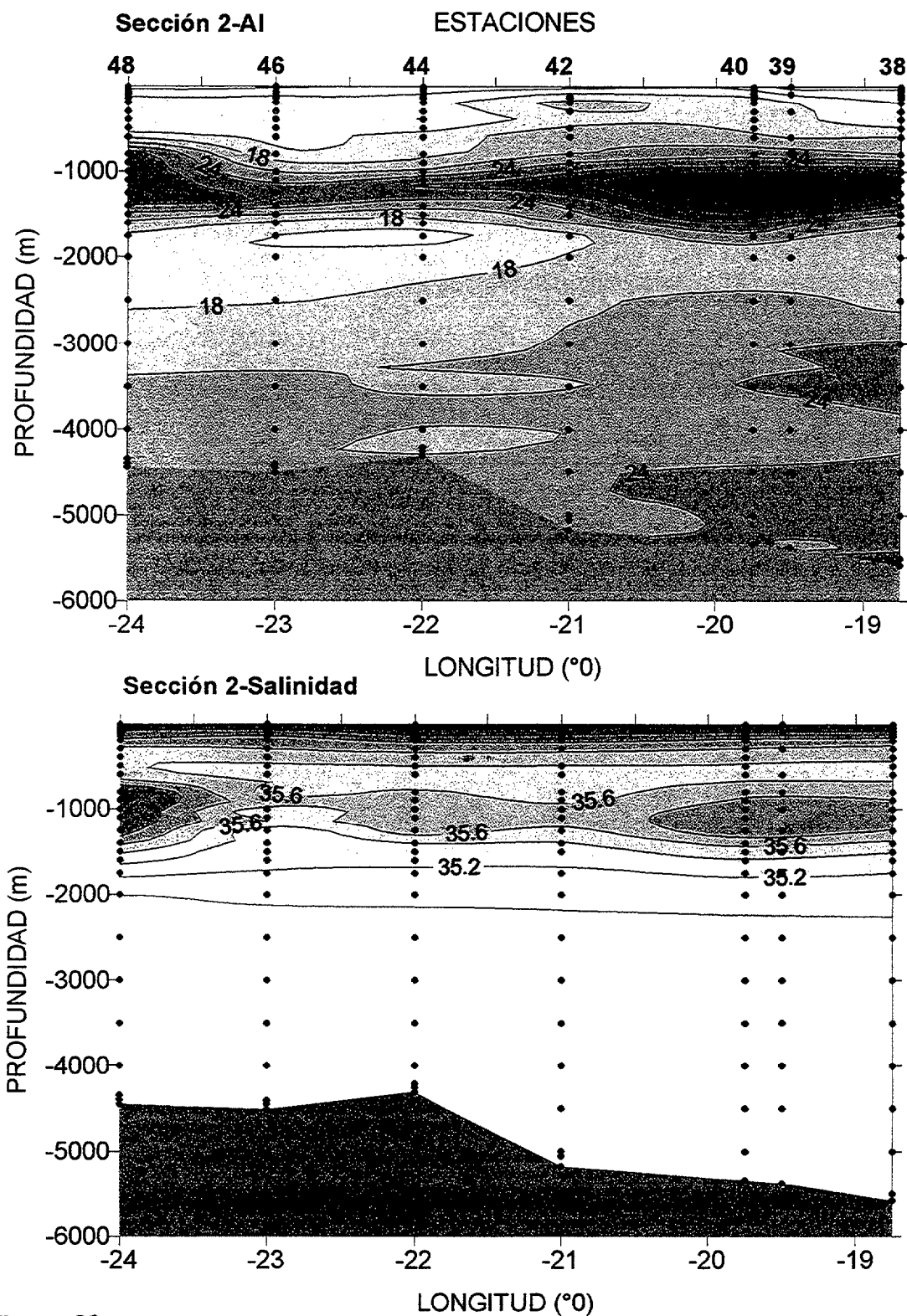


Figura 89.

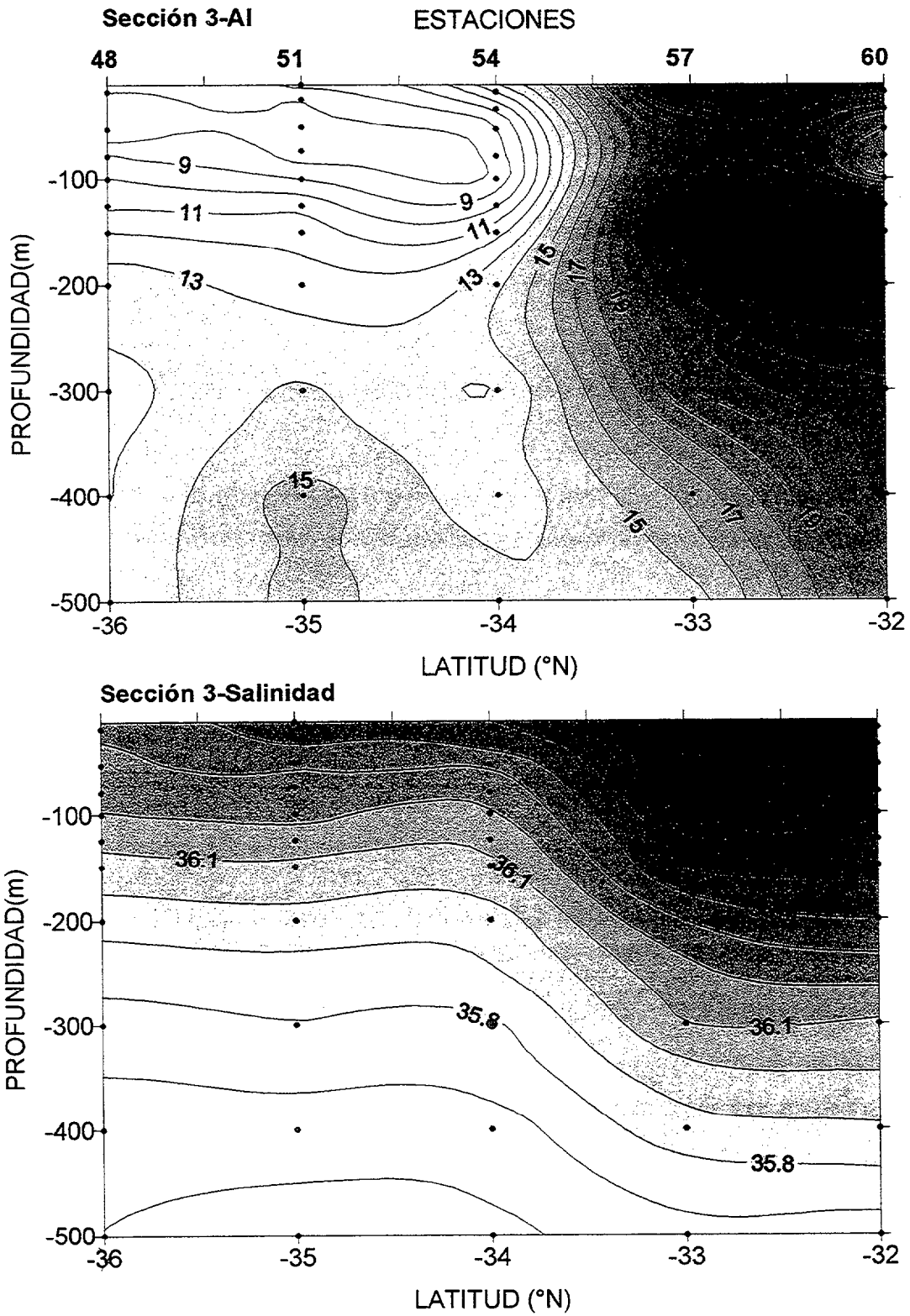


Figura 90.

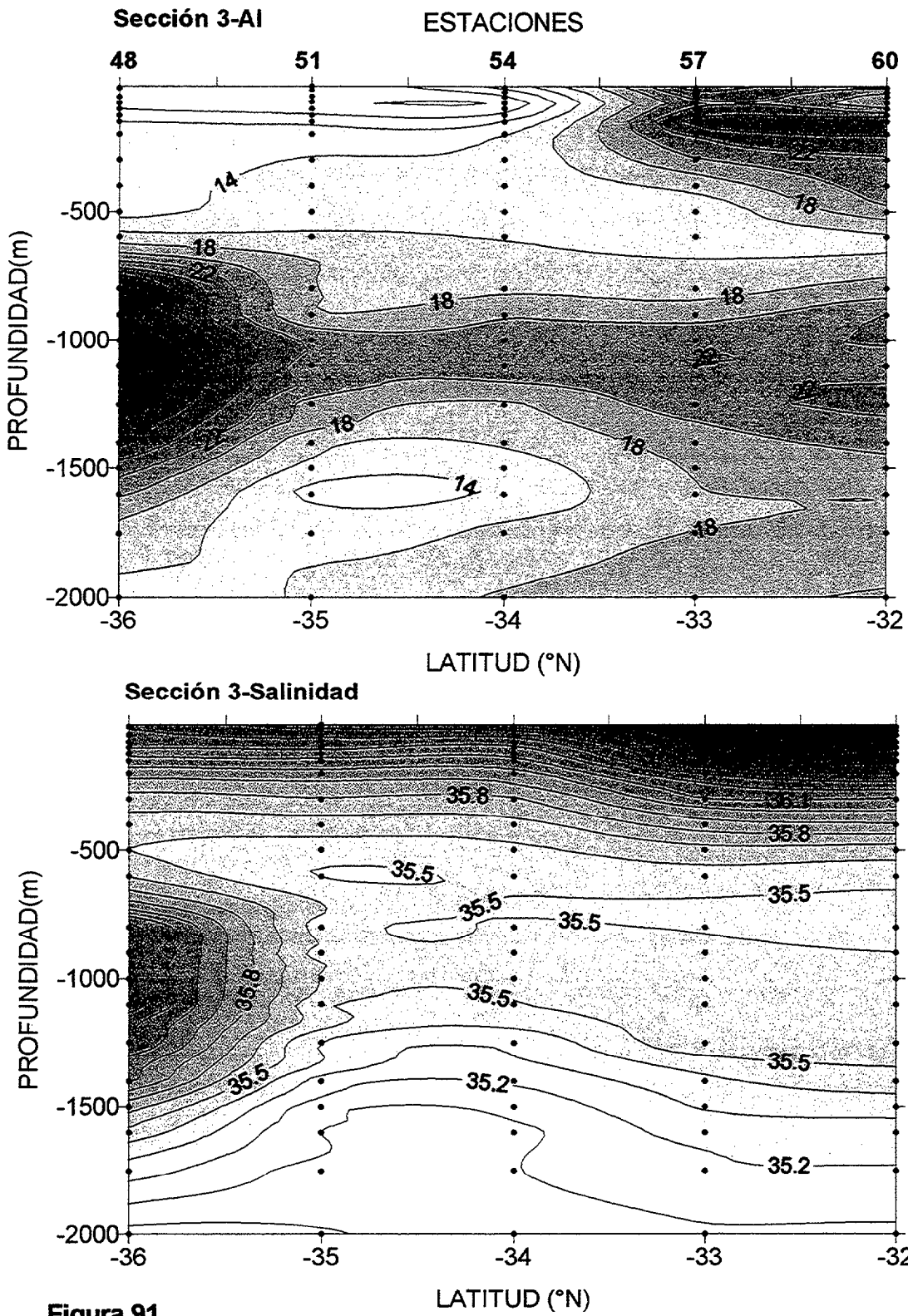
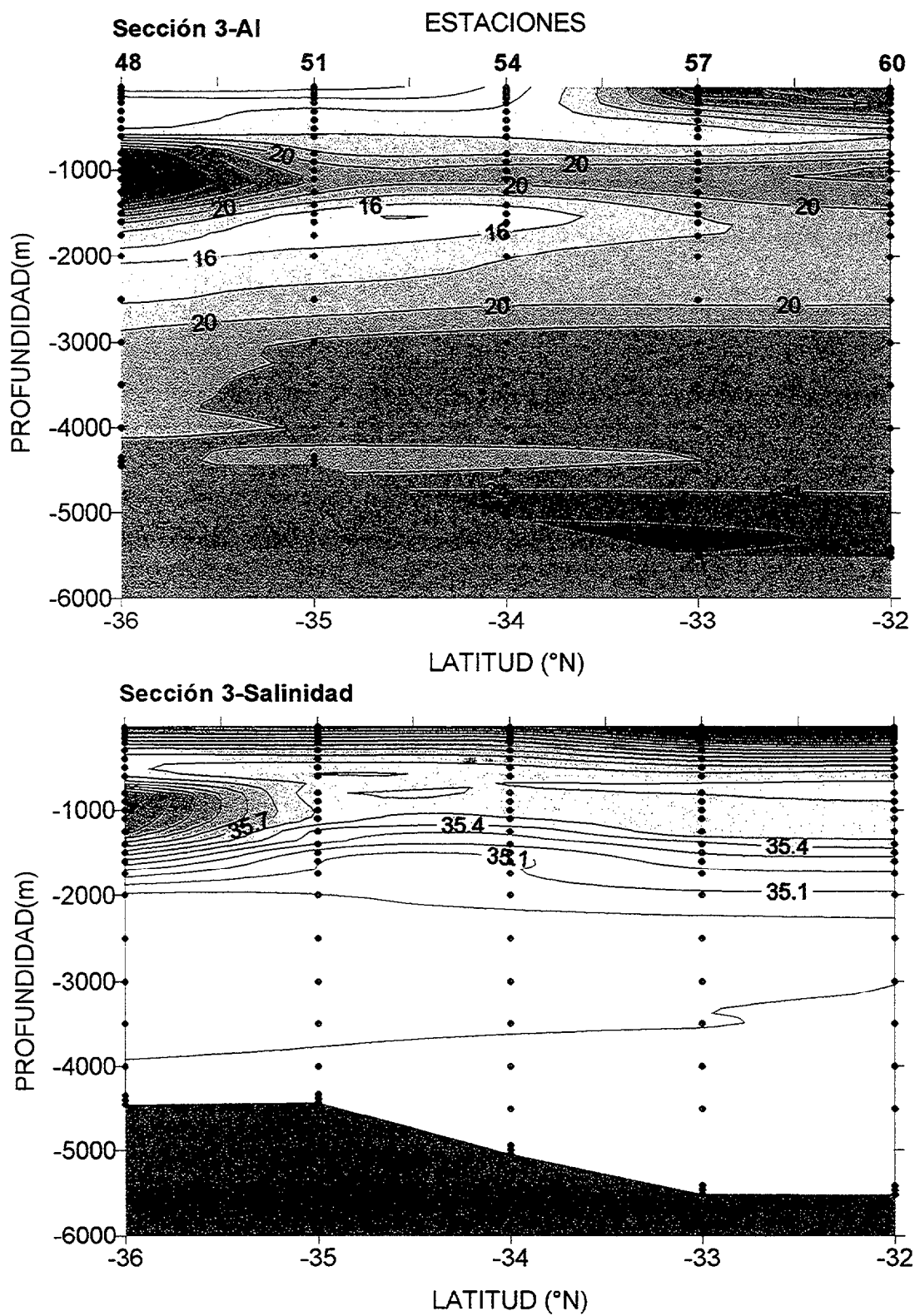


Figura 91.





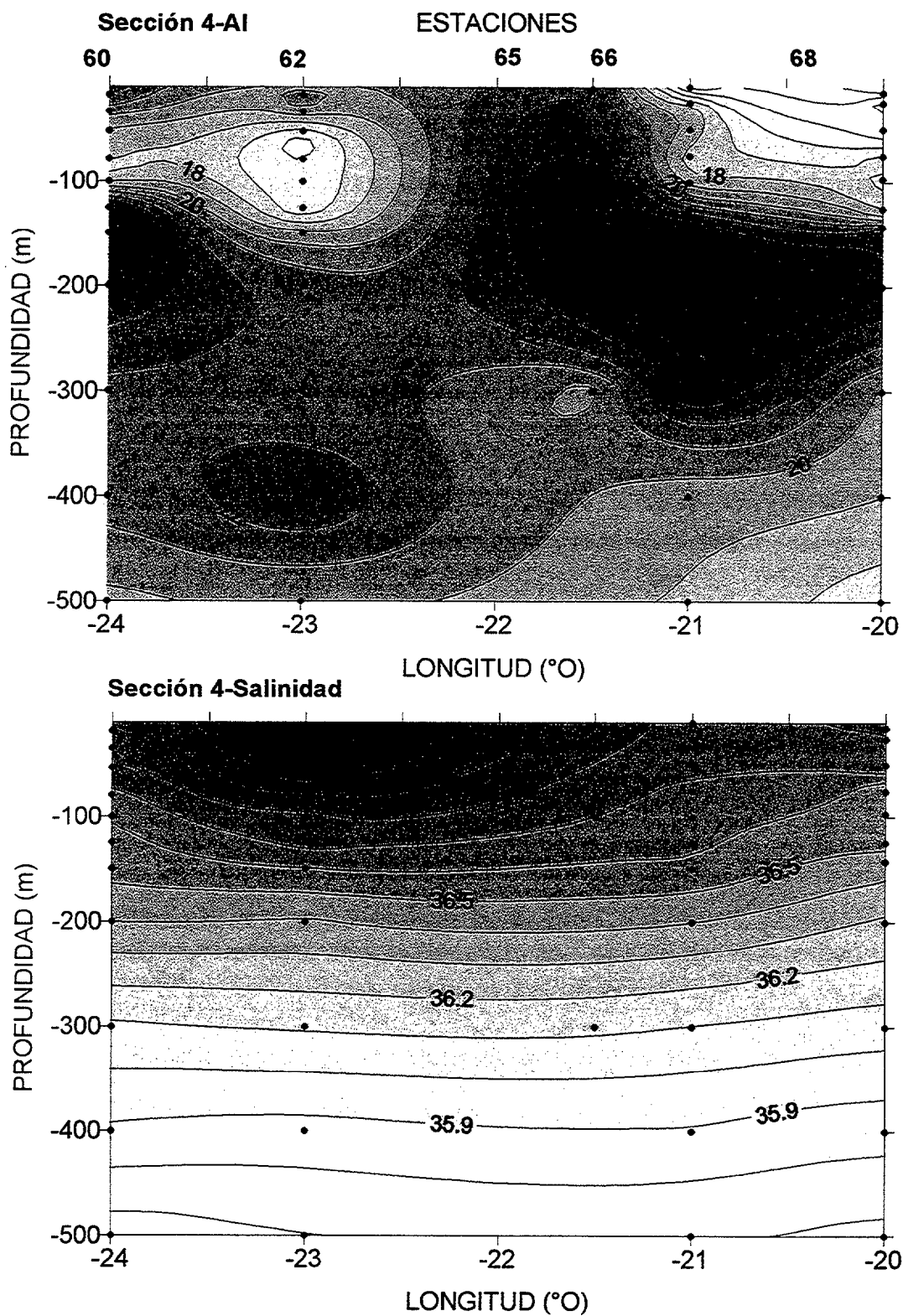


Figura 92.

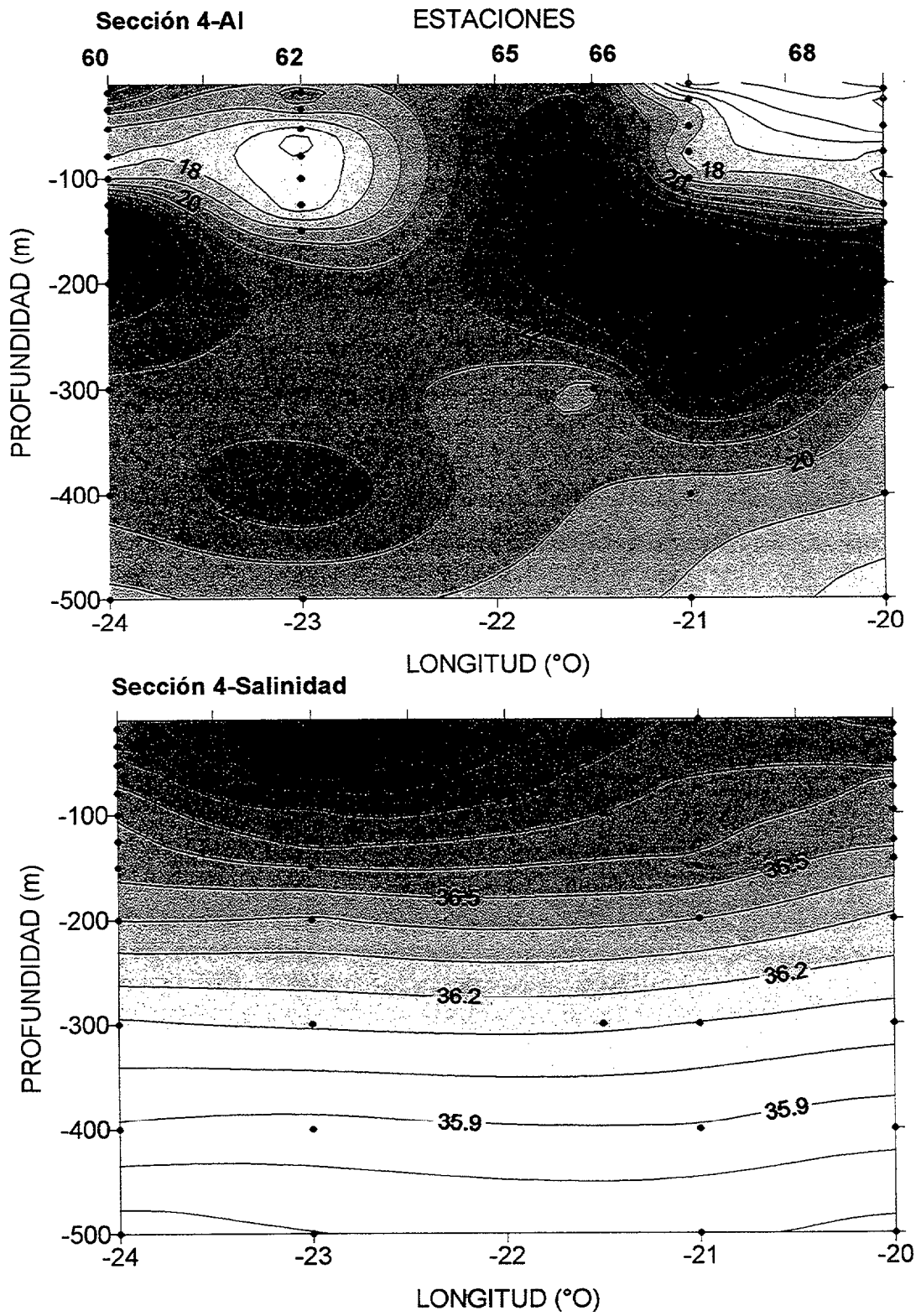


Figura 93.

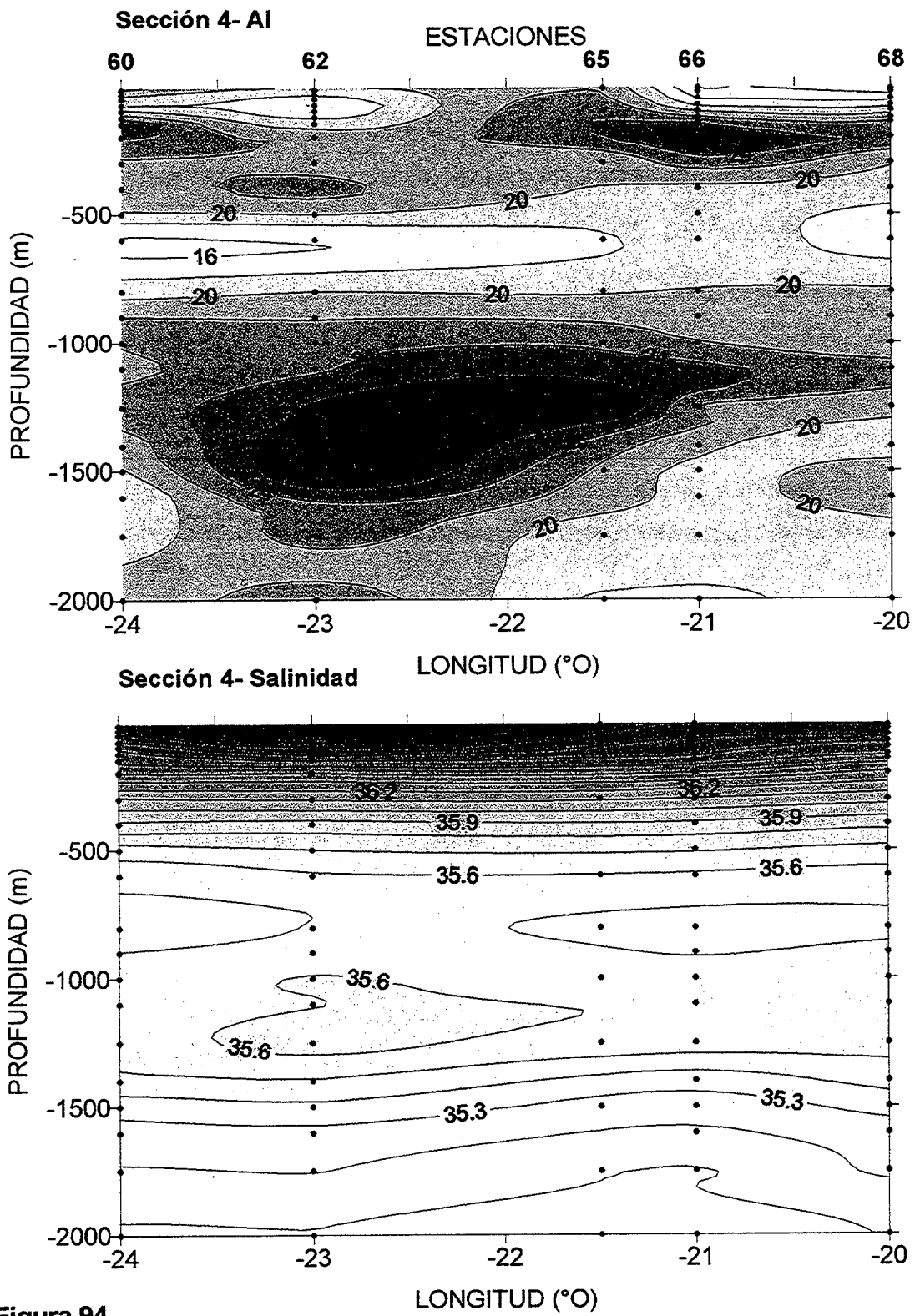


Figura 94.

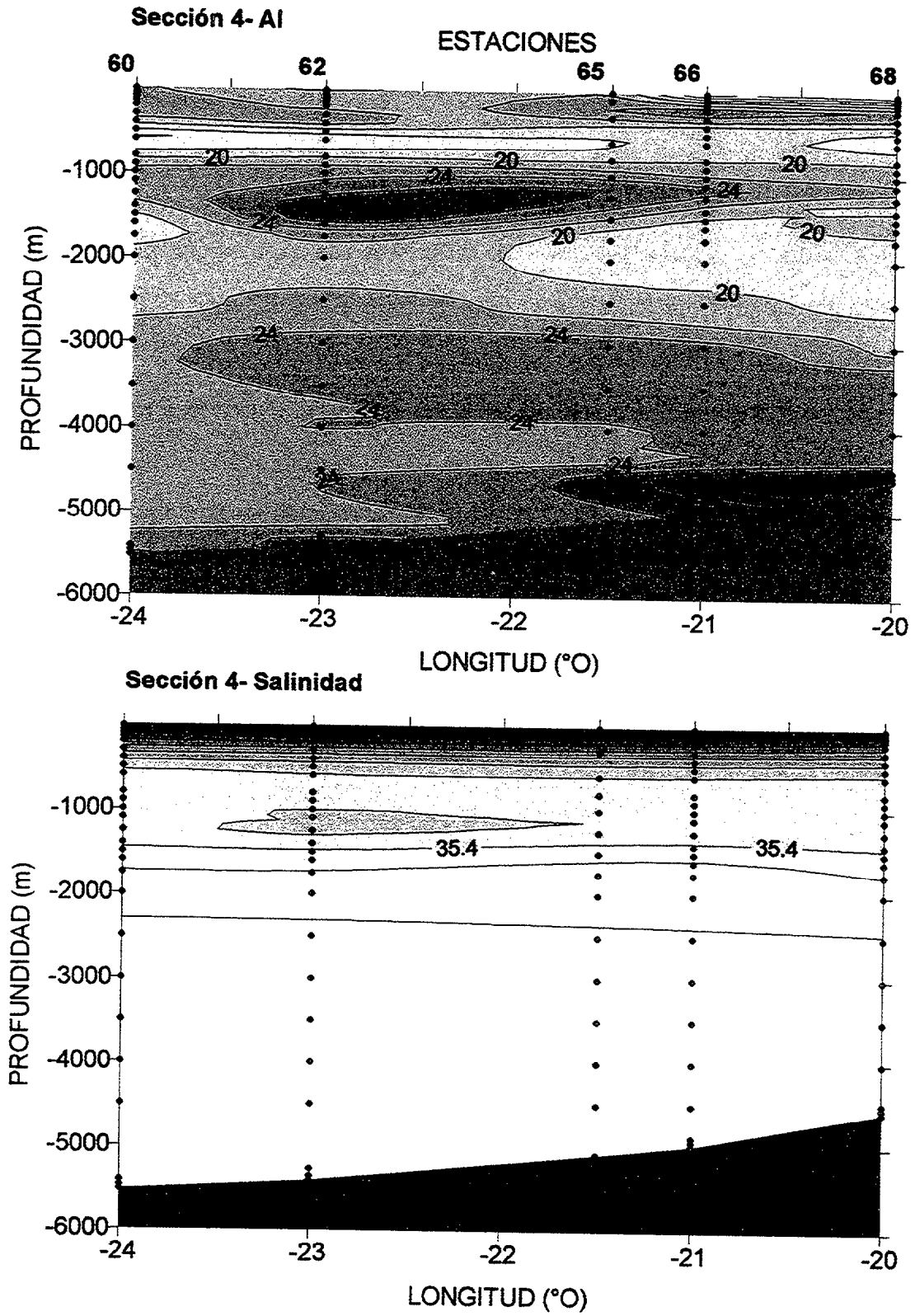


Figura 95.

Las distribuciones de aluminio en la columna de agua muestran una amplia variabilidad tanto vertical como horizontal en estos transeptos. En algunos casos, la oscilación puede alcanzar valores superiores al 100% en unos cuantos centenares de kilómetros. A continuación, se realiza una descripción de las concentraciones en las distintas capas de agua.

#### *-Aguas profundas*

La distribución del aluminio por debajo de los 3000 m oscila en torno a valores próximos a los 20 nM. Se observa en las gráficas 84-95 que los valores tienden a crecer ligeramente en la proximidades de la plataforma continental, especialmente en la sección 1, al norte de la Isla de la Palma. Hacia el norte, las concentraciones disminuyen hasta alcanzar las inmediaciones de la Isla de Madeira. En esta zona se observa una distribución profunda bimodal, con concentraciones ligeramente más elevadas en las proximidades al fondo y a profundidades próximas a los 3000 m. Esta distribución puede explicarse teniendo en cuenta que, además de la advección lateral que puede producirse en aguas profundas, es posible que se produzca la resuspensión y dispersión de material coloidal desde depósitos sedimentarios situados a menor profundidad en la pendiente situada en la plataforma continental de cadenas montañosas donde emerge la Isla de Madeira. La emisión de este material a profundidades intermedias 2000-3000 m y su posterior dispersión en una amplia zona oceánica inmediata puede inducir la removilización de cantidades importantes de aluminio desde los depósitos sedimentarios.

Esta hipótesis que postula que una parte importante de las concentraciones de aluminio reactivo en aguas profundas puede ser de origen local, es decir, resuspensión de material sedimentario depositado en los márgenes continentales, está soportada por las distribuciones profundas del elemento en los transeptos Este-Oeste. La sección 2, muestra cómo las concentraciones en la capa profunda disminuyen hacia el oeste, es decir, cuando se incrementa la distancia a la plataforma continental. Asimismo, las concentraciones en la sección no parecen mostrar incrementos significativos o una variabilidad vertical acusada en las proximidades del fondo, indicando que en las cuencas abisales, donde no existen fuentes energéticas que faciliten la turbulencia, no se produce resuspensión del material sedimentario y, por lo tanto, no existe liberación de aluminio desde los sedimentos.

La sección 3 y 4 ratifican las ideas expuestas anteriormente. En la sección norte-sur medida en la cuenca abisal a profundidades superiores a 5000 m, no existe prácticamente variación de la masa de agua profunda indicando que,

efectivamente, a la suficiente distancia de la plataforma, y en ausencia de accidentes del relieve que puedan inducir turbulencia profunda, la concentración de aluminio en esta masa de agua es conservativa. En la sección 4, Este-Oeste, de nuevo se observa el incremento de las concentraciones de aluminio conforme nos acercamos hacia el este (la plataforma), generándose un gradiente horizontal en aguas profundas que presentan características fisicoquímicas más o menos constantes.

Para el estudio detallado del agua profunda, dividiremos la capa de agua en dos zonas, la comprendida entre los 2500-4000 m y aquella por debajo de los 4000 m. La más profunda puede contener concentraciones variables de Agua Antártica Profunda mientras que, sobre ella, se sitúa en estas latitudes el complejo del Agua Noratlántica Profunda.

Las concentraciones de aluminio disuelto en ambas masas de agua pueden detectar tanto la condiciones de formación de las aguas presentes, como procesos geoquímicos que puedan desarrollarse en la zona, tales como la advección lateral por disolución de material sedimentario. En principio, la ausencia de grandes gradientes de concentración en las proximidades del fondo parece descartar la disolución sistemática del aluminio desde los sedimentos, en su mayoría compuestos por material eólico que se ha depositado por sedimentación, salvo en aquellas estaciones próximas a la plataforma continental. En esta zona, existen procesos energéticos que pueden provocar la penetración de plumas de material sedimentario depositado en la pendiente de la plataforma continental. Ejemplos de estos procesos energéticos son la reflexión de ondas internas, canalización, cambio en la dirección de las corrientes, etc., que se discutirán más adelante.

Estas plumas pueden dispersarse en una amplia zona debido a la baja estratificación de la masa de agua en estas profundidades. Asimismo, el aluminio puede encontrarse en formas o liberarse desde especies coloidales, que tienen un tiempo de residencia en suspensión muy largo, pudiendo trasladarse desde su punto de emisión a distancias muy elevadas (cientos de kilómetros). Así pues, la concentraciones elevadas de aluminio mostradas en las estaciones situadas en el transepto (a) podrían estar causadas por este proceso, emisión de material finamente dividido en las proximidades de la pendiente que favorece la disolución del aluminio contenido en este material.

Establecer la naturaleza de las especies de aluminio contenido en esta capa de agua no es posible a partir de las determinaciones efectuadas. Es posible atribuir las elevadas concentraciones de las muestras tomadas en las proximidades del fondo a la resuspensión de este material por la acción del propio dispositivo de

muestreo (la roseta) en su viaje descendente en la columna de agua. Por ello, se han efectuado determinaciones en muestras filtradas para establecer que estas concentraciones elevadas no están causadas por nubes de material particulado resuspendido por estas circunstancias. El resultado muestra que las concentraciones después del proceso de filtrado son semejantes a las muestras no filtradas, o incluso ligeramente superiores en porcentajes próximos al 5%. En estas condiciones, es posible descartar que las elevadas concentraciones medidas en las proximidades del fondo en la estaciones meridionales de la sección a estén causadas por la presencia de material particulado resuspendido durante el proceso de muestreo. Sin embargo, los filtros utilizados normalmente para discernir entre material particulado y material disuelto, presentan un tamaño de poro de  $0.45\mu\text{m}$ , que permite el paso de fracciones coloidales en las cuales podría encontrarse el aluminio, disolviéndose completamente por complejación con la DASA empleada como reactivo. Por ello, y a efectos prácticos, se considera la fracción de aluminio medido como "aluminio reactivo", esto es, la fracción que reacciona en medio neutro con la DASA.

Existe otro factor importante a considerar en esta capa de agua próxima al fondo que, en un principio, no parece evidente, y es la no detección de la señal correspondiente al Agua Antártica Profunda. Esta masa de agua se forma en la Antártida debido al hundimiento masivo de las aguas superficiales en esta zona, causado por el incremento de la densidad. La densidad se incrementa debido a la disminución de las temperaturas y la elevada evaporación impuesta por las elevadas velocidades de los vientos que permanentemente reinan en la zona. El origen de estas masas de agua, en una zona con ausencia prácticamente absoluta de aluminio de origen eólico, condiciona concentraciones de aluminio muy bajas, por debajo o entorno a  $1\text{ nM}$ , lo que permite su seguimiento a lo largo de la cuenca del Atlántico. Este mismo fenómeno se produce con los silicatos, que presentan concentraciones anormalmente bajas en estas agua. El Agua Antártica Profunda se desplaza hacia el norte en la cuenca Atlántica, por debajo del Agua Profunda Noratlántica y en las proximidades del fondo hasta latitudes superiores a los  $30^\circ\text{ N}$ . En la cuenca de las Canarias es posible detectar su presencia tanto en la señal de la salinidad, como en la concentración de silicio. Sin embargo, en la sección medida a  $19^\circ\text{O}$  no se detecta ninguna disminución en la concentración del aluminio a profundidades superiores a los  $4000\text{ m}$ , por el contrario, un ligero incremento, respecto de los valores en la capa de agua superior (Noratlántica Profunda). Esta ausencia en la señal química del Agua Antártica Profunda podría sugerir que ha existido un proceso de liberación de aluminio a la disolución que compensara la deficiencia de aluminio. Esta hipótesis podría explicar las distribuciones de aluminio observadas e incide, nuevamente, en la posible disolución del aluminio desde los sedimentos, ricos en depósitos de origen eólico, en aquellas zonas donde exista energía para facilitar el intercambio con la



disolución. Estos hechos tienen importantes implicaciones en los estudios realizados hasta el momento con respecto a la utilización del aluminio como trazador de agua profunda. Se ha sugerido (Measures et al. 1995) que este elemento podría utilizarse como trazador de agua profunda, en su movimiento e intercambio en las cuencas del Océano Atlántico. Los aportes de aluminio, señalados anteriormente a esta capa de agua, distorsionan las posibles interpretaciones que puedan realizarse usando el elemento como trazador conservativo próximo al fondo, por lo que es preciso reinterpretar las posibles mezclas de agua profunda realizadas hasta el momento asumiendo estas nuevas circunstancias.

Las concentraciones en la capa de agua comprendida entre los 2500 –4000 metros, no muestran variaciones significativas en la zona de estudio que pueden detectarse por encima de la ventana de sensibilidad del método de determinación (5%, aproximadamente 1 nM, para concentraciones en torno a 20 nM). En el transecto b, parece detectarse una ligera tendencia a incrementarse las concentraciones hacia el oeste. Sin embargo, las diferencias son muy pequeñas (1-2 nM) y no es posible concluir de forma definitiva debido a precisión del análisis comentado anteriormente.

#### *-Aguas intermedias*

Las aguas intermedias, a efectos de esta clasificación, serán las situadas entre 800-2500 m. Esta zona muestra una elevada variabilidad en la distribución del aluminio disuelto. Aparecen máximos muy importantes situados en torno a los 1000 m, especialmente en el transecto b, el más septentrional, que varían espacialmente, originando máximos muy agudos. Las concentraciones, a esta profundidad, tienden a incrementarse hacia el norte y el este. En la capa situada inmediatamente por debajo, entre 1200-2500 m, no existen máximos propiamente dichos y las concentraciones tienden a disminuir en las estaciones situadas en el extremo noroeste de la zona de muestreo. Estas profundidades coinciden con las zonas de predominancia del Agua Mediterránea y del Agua del Labrador, respectivamente, por lo que se intentará explicar las distribuciones en función del origen de las masas de agua presente en la zona, más que a procesos geoquímicos que puedan suceder en la zona de estudio, tales como la disolución del material eólico.

Las masas de agua presentes en la zona son, fundamentalmente, Agua Mediterránea y Agua del Labrador. Estas masas de agua se originan en condiciones muy distintas y presentan unas características químicas muy distintas, a pesar de que se encuentran a una profundidad similar. El agua del Mediterráneo se forma en

el mar que lleva su nombre y penetra en el océano Atlántico a través del estrecho de Gibraltar. La salinidad y la temperatura en origen del agua del Mediterráneo son bastante elevadas debido a la elevada insolación y evaporación presentes en el Mar Mediterráneo. Las aguas del Mediterráneo se hunden en el Atlántico debido a su elevada salinidad (que incrementa su densidad), aunque sus elevadas temperaturas evitan que alcancen mayores profundidades. Su presencia oscila entre los 800-1200 m., con tendencia a aparecer a profundidades mayores a latitudes más meridionales debido a los gradientes de densidad.

Las concentraciones de aluminio en el agua de Mediterráneo oscilan entre 80 a 120 nM, dependiendo de origen. Las mayores concentraciones se encuentran en el Agua Levantina (concentraciones superiores a los 100 nM), mientras que pueden ser ligeramente inferiores a 100 nM para el Agua Levantina. Las elevadas concentraciones en esta área pueden explicarse atendiendo a los flujos de aluminio fluvial y eólico, que son muy elevados. Las entradas fluviales aportan cantidades importantes de aluminio y se considera el factor principal para explicar las concentraciones en el entorno de los estuarios. Sin embargo, las entradas eólicas a la zona junto a otros factores, tales como la baja productividad o la elevada mezcla, parecen ser los responsables de las elevadas concentraciones de aluminio en las aguas del Mediterráneo. Se ha de recordar que el Mar Mediterráneo es bastante oligotrófico, por lo que la producción de material particulado orgánico sedimentable es pequeña y, por lo tanto, el tiempo de residencia del aluminio en suspensión es muy grande. Además, el Mediterráneo debido a su profundidad, presenta una estratificación mucho más reducida que la observada para el océano Atlántico. Las temperaturas de las aguas más profundas del Mar Mediterráneo oscilan en torno a los 11-12 °C lo que permite que, durante los meses de invierno, el gradiente térmico en la columna de agua sea mínimo y, por lo tanto, facilite la mezcla de la masa de agua superficial y profunda, contribuyendo a homogenizar las concentraciones en la columna de agua.

La dispersión y mezcla del Agua Mediterránea en el Atlántico produce una disminución progresiva de su salinidad y de las concentraciones de aluminio. La relación de estos parámetros en la zona de muestreo ha mostrado una relación que no muestra una tendencia significativa. Una desviación de la curva de mezcla del aluminio y la salinidad indicaría la presencia de procesos biogeoquímicos que pudieran aportar o eliminar aluminio de la disolución. Así pues, y dentro de rango de precisión impuesto por el método, la posible disolución de aluminio de origen eólico en profundidades entre 800-1200 metros no parece destacable en la zona de estudio.

Las concentraciones de aluminio en la capa de agua comprendida entre los 1200-2500 metros no presenta máximos significativos en la zona de estudio, pero sí mínimos relativos en el borde noreste. Se ha establecido que estos mínimos pueden ser originados por la presencia de restos del Agua del Labrador.

El Agua del Labrador tiene su origen en el Mar que lleva su nombre. Su formación se debe fundamentalmente a la combinación de salinidad y temperatura. Las temperaturas muy bajas presentes en el mar del Labrador hacen más densa el agua, hundiéndolas y facilitando así su migración al sur en la cuenca este y oeste del océano Atlántico. Esta masa de agua es rica en oxígeno y nutrientes, mientras que su salinidad y concentraciones de aluminio son bajas, debido a la baja evaporación y la ausencia de entradas eólicas en la zona de formación, respectivamente. La presencia de esta masa de agua como tal, pura, no se refleja en latitudes tan meridionales de la cuenca atlántica oeste como la de este trabajo, pero si puede aparecer en forma diluida, sin perder por completo sus características químicas.

La relación de las concentraciones de aluminio y salinidad para esta masa de agua indican, de nuevo, un comportamiento prácticamente conservativo del aluminio. Las concentraciones más bajas de aluminio se encuentran en aquellas estaciones donde la salinidad es mínima y, por lo tanto, la concentración del Agua del Labrador más elevada. Estas circunstancias descartan un impacto medible por procesos geoquímicos. Es interesante destacar que la estación 48, que se encuentra en el extremo noroeste de la rejilla de muestreo no presenta el mínimo en la concentración de aluminio o salinidad. Se debe a que una lenteja de Agua del Mediterráneo se encuentra en ese punto, magnificando vertical y horizontalmente la señal del agua del Mediterráneo diluyendo, por lo tanto, la concentración relativa de agua con origen en el Mar del Labrador e incrementado las concentraciones de aluminio.

#### *-Aguas superficiales*

Las aguas superficiales muestran una amplia variabilidad en la zona de estudio. Se observa, de forma general, que las aguas más salinas presentan concentraciones de aluminio más elevadas, indicando su origen subtropical y el enriquecimiento en este metal a latitudes más bajas donde las entradas eólicas son más importantes. Las aguas de salinidad más baja también tienden a presentar concentraciones de aluminio más bajas, aunque no existe una relación estrictamente lineal. En este sentido, la distribución vertical del aluminio en la columna de agua tiende a mostrar, independientemente del punto de muestreo, una disminución relativa de la concentración del metal a proximidades entre 50 a 150 m., sugiriendo que una señal de eliminación biológica de la disolución, ya que en estas

profundidades se produce una elevada producción de material particulado biológico al que puede fijarse el metal, saliendo de la disolución.

La observación de las distribuciones del metal en las secciones muestra claramente la correlación del aluminio con la posición del frente, así como los cambios bruscos que se pueden producir en las concentraciones del metal. Asimismo, hay que resaltar la sinuosa ubicación de estos frentes, formando meandros tanto en la componente horizontal como vertical, produciéndose una mezcla no homogénea que introduce una elevada variabilidad espacial y temporal a estas estructuras. Es también importante resaltar que estos agudos frentes en la distribución de aluminio se corresponden con la variabilidad de la salinidad, tal y como puede observarse para el caso de la sección 3.

La presencia de este brusco cambio en la densidad y las propiedades fisicoquímicas de las masas de agua generan turbulencia, que puede favorecer la penetración de nutrientes desde capas subsuperficiales a zonas fóticas, provocando un incremento local de la productividad. Esta circunstancia puede producir la disminución de la materia orgánica disuelta, favoreciendo el transporte vertical de la misma en la columna de agua a través de la formación de agregados de mayor tamaño. Este mecanismo puede también producir la disminución superficial de las concentraciones de aluminio que, como hemos establecido, tiene una elevada tendencia por adsorberse a las superficies de la materia particulada.

Así pues, los agudos frentes observados en la distribución de aluminio, pueden no sólo deberse a la confluencia de dos masas de agua que, en origen, transportaban cantidades muy diferentes de aluminio, sino que pueden también acentuarse este gradiente por mecanismos de desaparición del elemento inducidos por el propio frente. En cualquier caso, el tiempo de residencia de aluminio es aquí muy reducido.

#### **4. Impacto de las entradas eólicas en los flujos de material particulado en la columna de agua.**

##### **4.1. Introducción**

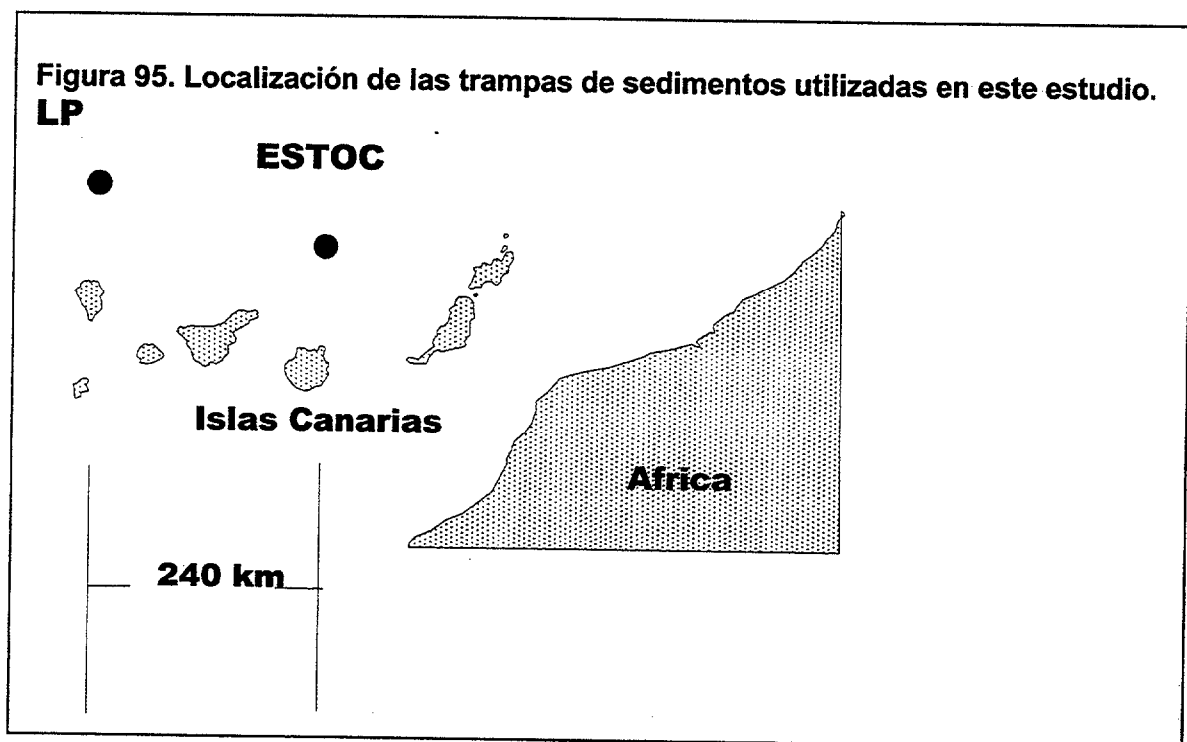
El transporte atmosférico de aerosol mineral tiene efectos importantes en la columna de agua. Por un lado, el material litogénico proveniente del transporte atmosférico es un componente importante en el flujo de partículas de la columna oceánica. Estudios recientes han mostrado que el transporte a grandes distancias del polvo mineral podría tener una influencia significativa en la productividad de los distintos ecosistemas, tanto marinos como terrestres (Duce, 1986; Martin & Fitzwater, 1988). Las entradas eólicas de material particulado al océano suponen un incremento en el aporte de material particulado litogénico los cuales producen, a su vez, un aumento en los flujos verticales de material particulado en la columna de agua. Este es un proceso pasivo que está documentado tanto para el océano Atlántico (Jickells et al., 1998) como para el mar Mediterráneo (Buat-Menard et al., 1989).

Sin embargo, y a pesar de su importancia, el papel que juegan las entradas atmosféricas de polvo mineral al medio marino y su alteración por organismos marinos no se conoce bien, especialmente en escalas de días a décadas. En escalas cortas de tiempo, las tormentas de polvo, las precipitaciones y las variaciones estacionales de la circulación atmosférica y oceánica, tienen un papel importante en la abundancia y flujos de las partículas marinas y los componentes litogénicos y sus elementos químicos asociados (Kremling & Streu, 1993; Quetel et al., 1993). Para la cuantificación de estos flujos es necesario conocer el transporte y deposición de las partículas litogénicas, lo cual incluye la evaluación de procesos como la agregación física y la deposición selectiva de las distintas fracciones durante el transporte atmosférico, así como su relación con los organismos, esto es, crecimiento del zooplancton o agregación biológica (Ramaswamy et al., 1991; Stolzenbach, 1993), la eliminación episódica frente a la continua de partículas desde la superficie hasta el fondo (Wefer, 1989; Fischer et al., 1996).

Por tanto, el flujo de partículas a las aguas profundas está íntimamente relacionado con los procesos biogeoquímicos que tienen lugar en las aguas superficiales (Neuer et al., 1997). Así, el florecimiento estacional de la capa fótica produce un incremento de los flujos de material particulado a las capas profundas. Todos aquellos procesos que refuerzan o favorecen este florecimiento tienen un efecto en los flujos verticales. Las entradas eólicas podrían actuar potencialmente como fuentes de nutrientes que activaran la generación de biomasa y, por consiguiente, pudieran incrementar el flujo vertical.

Las entradas de material particulado litogénico a través de la atmósfera también podrían alterar los flujos de material particulado en la columna de agua favoreciendo procesos de floculación y condensación del material orgánico. La distribución de tallas del material eólico particulado eólico (ver apartado 2.2) presenta las dimensiones adecuadas para actuar como núcleos de condensación de la materia orgánica. En condiciones adecuadas, el flujo de material eólico podría inducir un incremento en la tasas de sedimentación mediante este mecanismo.

Se han realizado, a lo largo de este trabajo, algunos estudios preliminares de comparación de los flujos de entrada atmosférica con los datos de las trampas de sedimento situadas en el mismo área. Las trampas de sedimento que se estudiaron estuvieron situadas al norte de la isla de Gran Canaria ( $29^{\circ}11'N$ ,  $15^{\circ}27'O$ ) y al norte de la isla de La Palma ( $29^{\circ}46'N$   $18^{\circ}26'O$ ) (Figura 95).



#### 4.2. Determinación del flujo vertical de material particulado en el océano.

La determinación del flujo de material particulado al océano se realizó mediante trampas de sedimento que se pueden anclar a distintas profundidades (p.ej., Neuer et al., 1997). Estos dispositivos (Figura 96) constan de un embudo de captación que canaliza las partículas que sedimentan en la columna de agua hasta una botella con cloruro de mercurio, para evitar los procesos biológicos. El sistema dispone de un secuenciador temporal que permite programar el tiempo de

muestreo. Las frecuencias de trabajo habituales oscilan entre una semana a un mes. En el caso que nos ocupa, el periodo de muestreo fue de 14 días.

Las muestras, una vez secas se pesan para determinar el flujo total. El carbono orgánico y los carbonatos se miden utilizando un analizador elemental CHN. El ópalo biogénico se determina mediante digestión húmeda y la fracción litogénica se calcula por diferencia al flujo total.

Las trampas utilizadas para la determinación del flujo de material

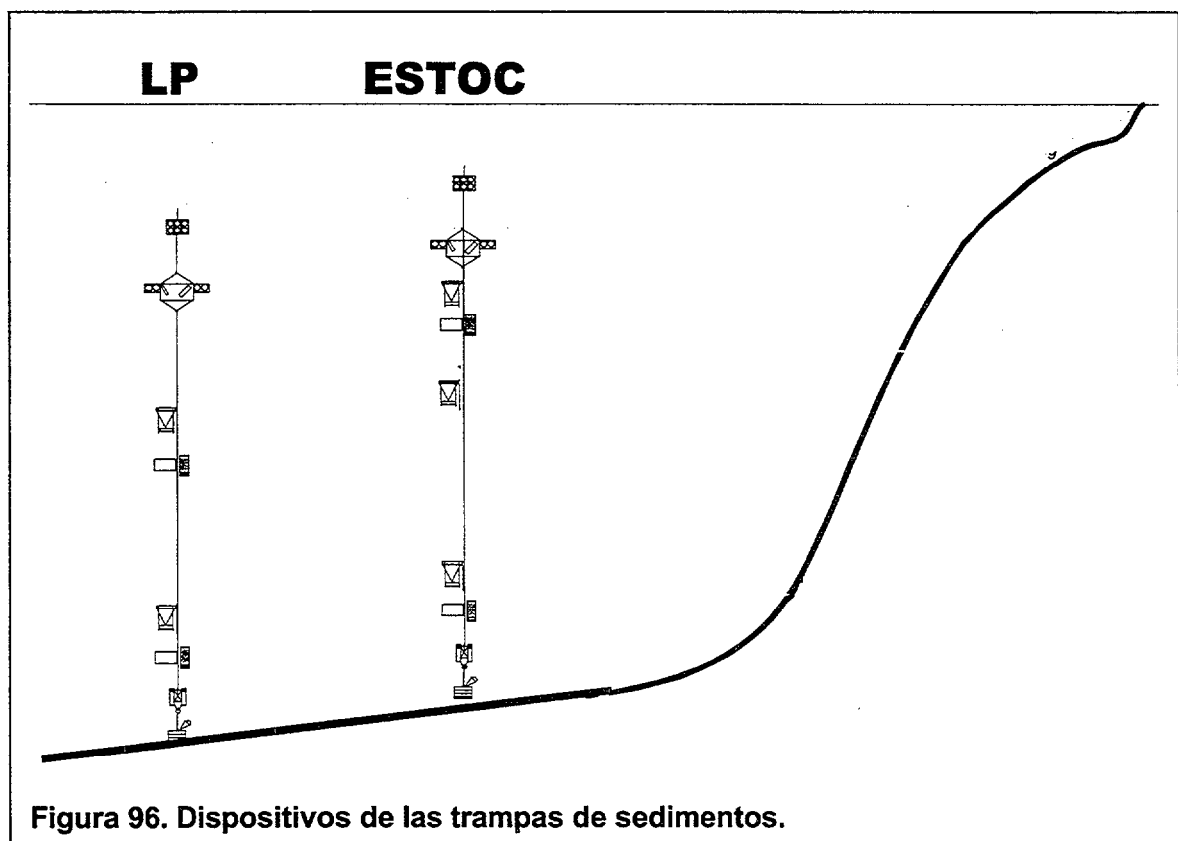


Figura 96. Dispositivos de las trampas de sedimentos.

particulado en las distintas estaciones (ESTOC y La Palma) han sido las de tipo Kiel. Presentan un área de muestreo de  $0.5 \text{ m}^2$ , ancladas a distintas profundidades (700, 1000 y 3000m).

Los datos de flujos de material particulado en la columna de agua que se utilizan en el presente estudio han sido determinados durante el proyecto CANIGO, por el grupo de investigación del Profesor Wefer (Universidad de Bremen). El periodo de muestreo de las trampas fue de 14 días mientras que el muestreo eólico fue diario. Con el fin de utilizar las mismas unidades, se realizó una aproximación del flujo eólico diario, tal como se explicó en el apartado 2.3 del presente trabajo y se promediaron las estimaciones para poder trabajar en las mismas condiciones. Las unidades de trabajo para el flujo vertical del material particulado en la columna de agua y el flujo eólico son  $\text{mgm}^{-2}\text{día}^{-1}$ .

#### 4.3. Acoplamiento de las entradas eólicas y flujos verticales en la columna de agua.

Se discutirán en este apartado los efectos que la entrada de material particulado eólico podría tener en los flujos de material particulado en la columna

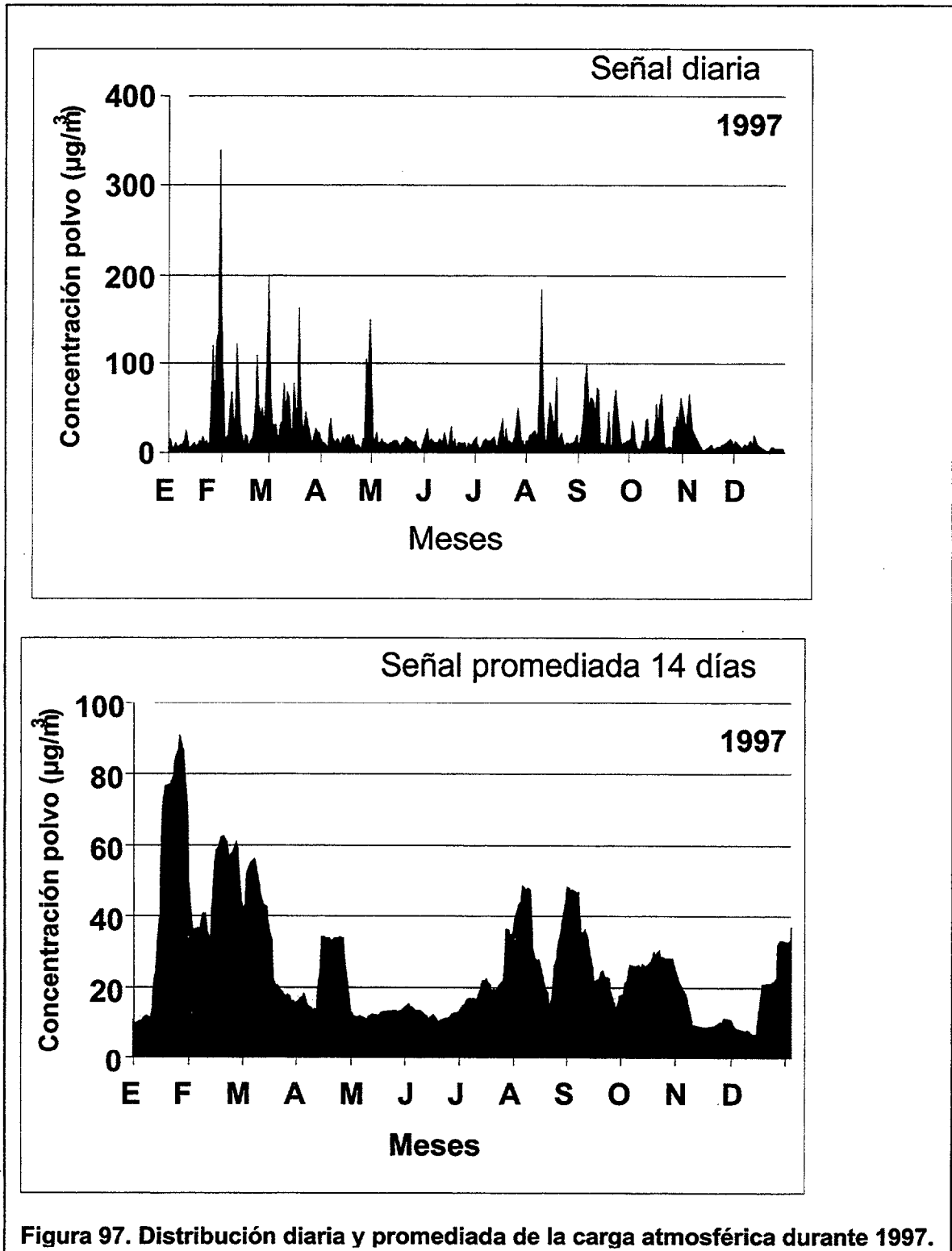


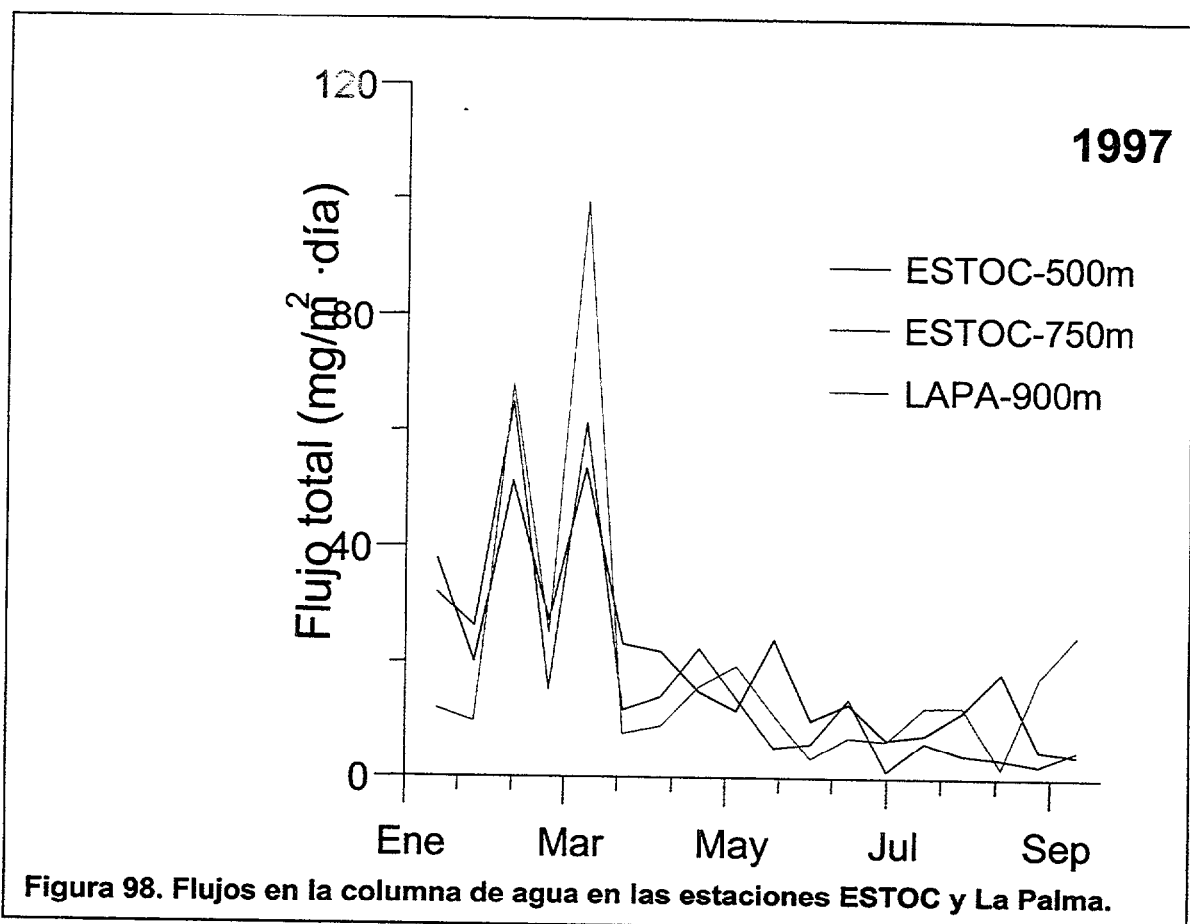
Figura 97. Distribución diaria y promediada de la carga atmosférica durante 1997.

de agua. Para ello se establecerán las relaciones existentes entre los datos de concentraciones de material particulado medidos en la atmósfera de Gran Canaria



(Pico de la Gorra) y los datos de flujos de material litogénico medidos en los anclajes situados al norte del archipiélago durante el año 1997. La comparación de los flujos de material eólico y el flujo de material particulado en la columna de agua requiere un tratamiento previo de los datos debido a que la frecuencia de muestreo no fue la misma. Para el caso del muestreo eólico, tal como se ha discutido en los apartados anteriores, el muestreo fue diario, mientras que en la columna de agua se realizó en periodos de 14 días. La normalización de los datos del muestreo eólico en la misma base temporal, tal como se explicó anteriormente, se muestra en la figura 97, en la que se puede observar el cambio en el espectro de concentraciones a lo largo del año cuando se promedian las entradas durante 14 días. Estas concentraciones se pasaron, posteriormente a flujos, teniendo en cuenta parámetros como la velocidad de deposición.

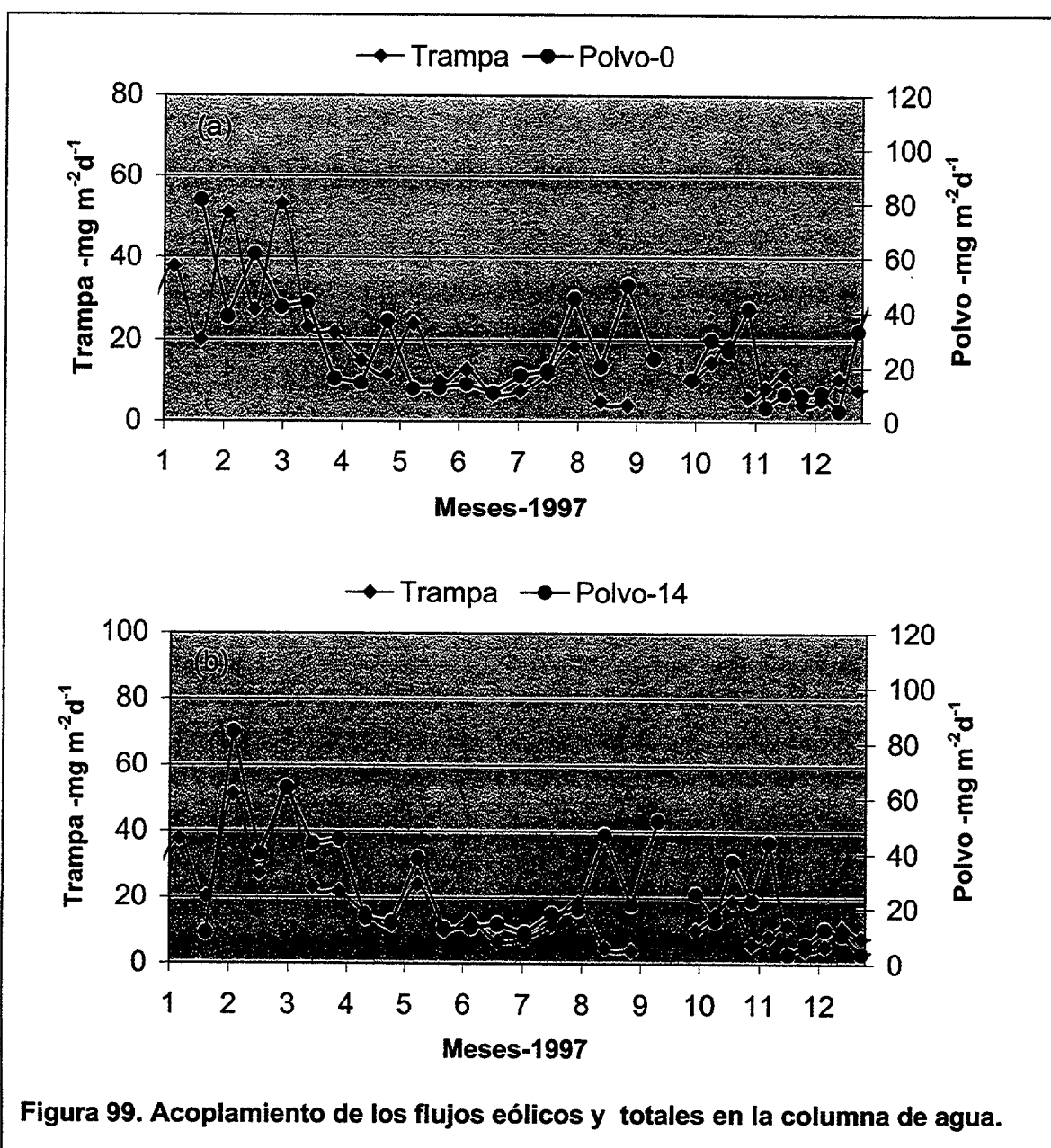
La figura 98 muestra una representación de los flujos en la columna de agua durante el año 1997. Se puede observar que durante los meses de invierno



se producen los mayores flujos de material particulado, tanto en la estación de la Palma como en la ESTOC a las distintas profundidades. Según Wefer (1989), las fluctuaciones estacionales en los flujos totales de las trampas están relacionadas con los procesos biológicos que tienen lugar en las aguas superficiales. Datos históricos recogidos en la Región Canaria localizan los máximos de producción a finales del

invierno y principios de la primavera (febrero-marzo), disminuyendo la biomasa fitoplanctónica hacia los meses de verano. En otoño podría aparecer un segundo máximo pero lo normal es que exista una gran estratificación en la capa superficial con una situación de alta oligotrofia y baja productividad. Estas condiciones generales pueden verse afectadas por la acción del afloramiento, por el Giro Subtropical o por fenómenos mesoscales que tienen lugar en esta área.

Sin embargo, si comparamos las figuras 97 y 98, parece existir cierta relación entre ellas. La representación de los flujos eólicos en los periodos de



muestreo de las trampas de sedimento parece presentar un posible acoplamiento de ambas señales tal como queda reflejado en la figura 99. Se observa que los máximos flujos de material particulado durante los primeros meses del año se encuentran desplazados con respecto a los máximos correspondientes a las

entradas eólicas. Esto sugiere que pudiera existir un cierto “retraso” en la manifestación de las entradas eólicas en la columna de agua. Para establecer esta hipótesis se representaron las entradas eólicas con distintos retrasos con respecto a la distribución del flujo en la columna. El mejor acoplamiento se produce con un tiempo de retraso de 14 días, tal como se muestra en la figura 99 (b). Sin embargo, esta correlación no se produce a partir de los meses del verano.

Es interesante resaltar que durante el periodo estival también se producen entradas eólicas aunque no parece que éstas induzcan importantes flujos verticales en la columna de agua, ni que tengan un acoplamiento constante en el tiempo.

Las hipótesis de trabajo que se plantean para poder explicar estos acoplamientos son diversas.

Por un lado, las entradas de material eólico pueden ser responsables de un aporte de nutrientes que estimulen la producción de biomasa, estimulando así el flujo vertical de material particulado en la columna de agua. Sin embargo, aunque esta hipótesis pudiera ser válida durante los meses de invierno, resulta paradójico que durante los meses de verano, donde también se producen entradas eólicas, no se observen elevadas concentraciones de clorofilas en la superficie (Llinás, comunicación personal) en la estación ESTOC. Aunque no se descarta que el material eólico pueda aportar nutrientes necesarios para incrementar la producción nueva, ésta no parece ser suficientemente importante en el área de estudio como para producir incrementos significativos en los flujos de material particulado en la columna de agua durante el periodo de muestreo de las trampas (14 días). Se ha recordado que los valores que se representan corresponden a los flujos promedios durante el periodo de muestreo.

Otra hipótesis de trabajo podría ser el efecto sinérgico que puede producirse en los meses del invierno donde coinciden, en superficie, concentraciones elevadas de materia orgánica y material litogénico. En las aguas de Canarias, la ruptura de la termoclina estacional comienza a finales del mes de noviembre, induciendo un incremento en la concentración de nutrientes, clorofila y materia orgánica en la capa fótica (Llinás, comunicación personal). La concentración máxima de clorofila en la capa superficial aparece durante el mes de enero y febrero, extendiéndose en aguas más profundas (75-80 m) durante la primavera (el máximo profundo de clorofila suele aparecer durante el mes de marzo) (Santana, 1999). Las máximas entradas eólicas aparecen durante los meses de febrero y marzo, aunque la variación interanual es muy elevada (ver

apartado 2.1). Los flujos máximos en la columna de agua se manifiestan, también, durante el mismo periodo de tiempo.

El pulso de nutrientes que se produce durante la ruptura de la termoclina puede provocar la proliferación de material particulado orgánico en la capa superficial. La presencia de material particulado eólico en esta capa podría

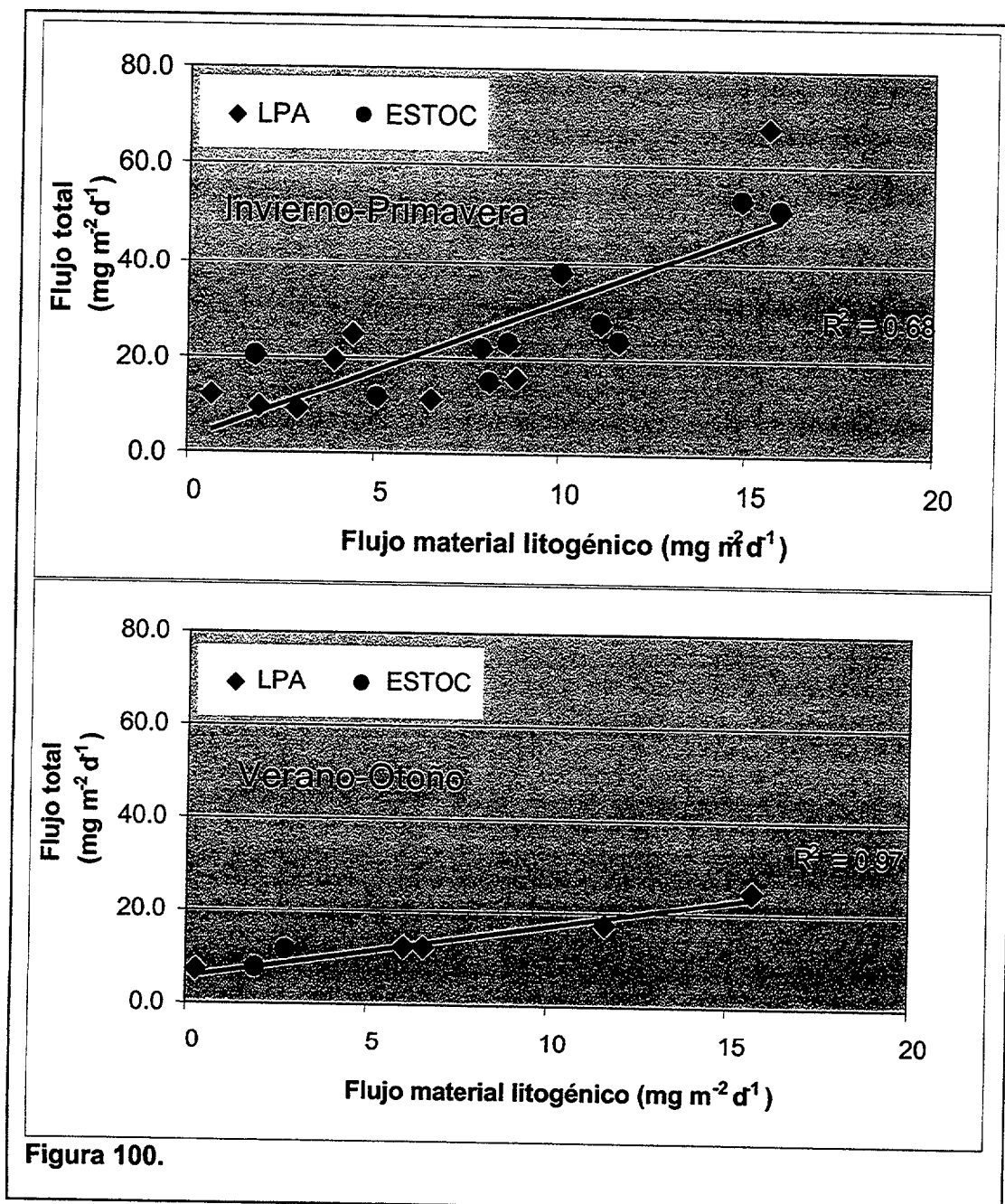


Figura 100.

catalizar el flujo vertical de este material biogénico formado por el pulso de nutrientes. El material eólico podría actuar como núcleos de condensación, favoreciendo la agregación y activando la sedimentación. Sin embargo, durante los meses de verano, las posibles entradas de nutrientes en la capa fótica a través de las atmósfera son más reducidas, no pudiendo formarse suficiente material biogénico particulado. La presencia de material eólico en estas condiciones no

parece inducir un incremento significativo de los flujos verticales de la columna de agua.

Esta hipótesis está soportada por varios argumentos:

- 1) Existe una relación lineal entre los flujos de material particulado litogénico y los flujos totales en la columna de agua (Figura 100), tanto para los meses de invierno como para los meses de verano. Sin embargo, la pendiente es más acusada durante los meses del invierno lo cual parece indicar que, durante este periodo, la misma cantidad de material particulado litogénico induce un mayor flujo de material particulado total. Es evidente que las entradas eólicas pasivas producen, por si solas, un incremento en el flujo de material litogénico en la columna de agua, pero el hecho de que durante los meses de invierno se produzcan mínimos en el flujo de la columna de agua justo cuando se producen mínimos en las entradas eólicas hacen pensar que ambos procesos pudieran ser dependientes.
- 2) Existe una relación lineal entre el flujo en la columna de agua y el retardo de las entradas eólicas en un periodo de 14 días (Figura 101).
- 3) Existe una correlación clara entre la concentración de material eólico en la atmósfera y las concentraciones de material litogénico en la columna de agua cuando se incorporan los periodos de retraso mencionados anteriormente (Figura 102).
- 4) El máximo de material biogénico en invierno en aguas superficiales no parece relacionarse con el flujo vertical de la columna de agua hasta que no se produce la entrada eólica.

Las correlaciones obtenidas entre los distintos flujos no son del 100% ya que pueden producirse desviaciones debidas a distintos procesos, entre ellos, cabe destacar la posible componente de advección lateral que pudiera contribuir al flujo vertical produciendo desviaciones en la linealidad. Este hecho ha sido puesto en evidencia en distintos trabajos (Neuer et al., 1997).

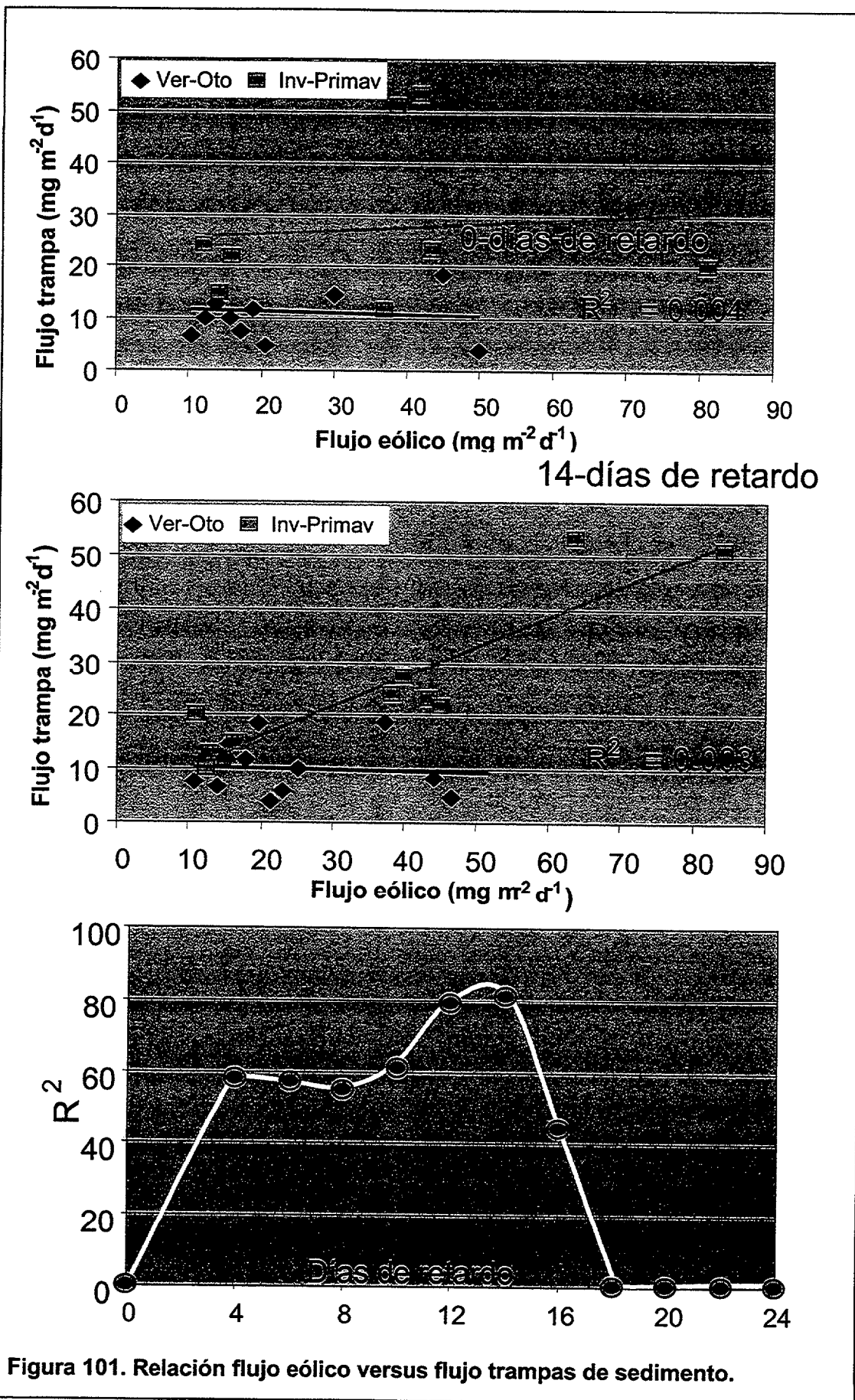


Figura 101. Relación flujo eólico versus flujo trampas de sedimento.

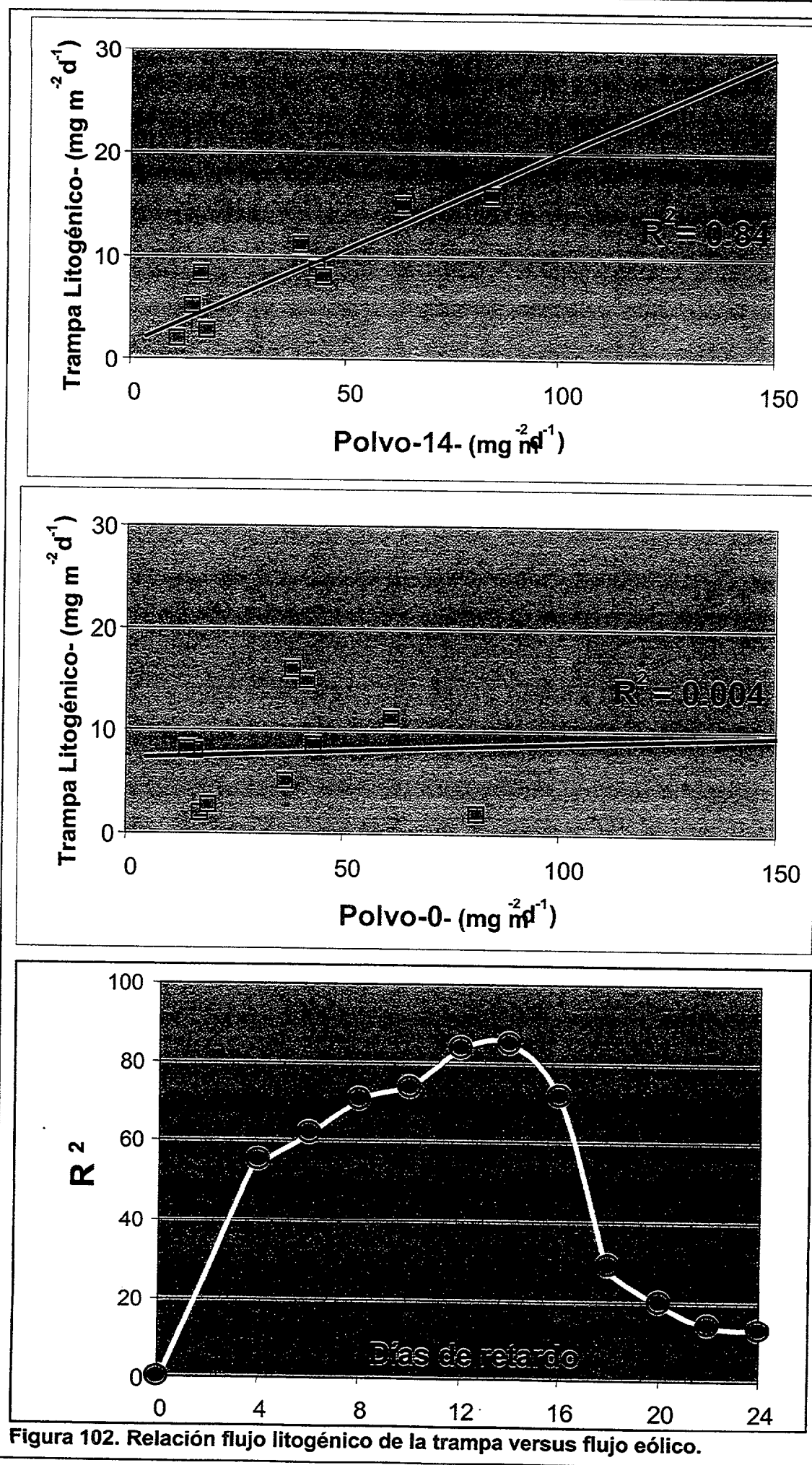


Figura 102. Relación flujo litogénico de la trampa versus flujo eólico.

Podemos concluir este estudio preliminar de acoplamiento atmósfera-océano confirmando que los procesos de flujos de partículas en la columna de agua en la Región Canaria están afectados por los procesos de deposición atmosférica. El acoplamiento de la entrada eólica con la sedimentación en las trampas presenta un tiempo de retardo próximo a los 14 días. Este acoplamiento parece ser más eficiente cuando coinciden en el tiempo grandes cantidades de materia orgánica y polvo mineral. Por último, es importante destacar el efecto sinérgico que existe entre la presencia de la materia orgánica y la entrada de polvo en la columna de agua.





# CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

Los resultados de la Tesis Doctoral que defiendo podrían resumirse en las siguientes conclusiones:

- Existen múltiples factores que influyen en la generación, transporte y deposición del material atmosférico. La generación de este material y su distribución atmosférica están caracterizadas por una variabilidad temporal y espacial significativa. Las entradas de material sahariano en la Región Canaria pueden mantenerse un periodo medio que oscila entre 3 y 7 días;
- Las frecuencias de eventos de entradas saharianas podrían haberse incrementado a lo largo del período de estudio (de 3 días en 1985, a 21 días en 1992, 39 días en 1995 y casi 100 en 1998). Este aumento en la frecuencia de estos acontecimientos podría ser indicativo de un cambio en las condiciones climatológicas globales, aunque deben obtenerse series temporales más largas para poder concluir esta relación;
- Los resultados que se presentan en este trabajo parecen señalar que la presencia de estas situaciones en las Islas tiene su mayor frecuencia en los periodos de invierno y verano en los años de muestreo;
- El porcentaje anual de días con presencia de material de procedencia sahariana (con una concentración superior a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) es menor al 20 %, frente al 50% de los días en los que el aporte sahariano es, prácticamente nulo ( $0\text{-}25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) El aporte anual de material que tiene lugar durante estos días podría ascender hasta el 60% del total que se estima;
- La superficie de muestreo es crítica para la estimación de las entradas diarias en la superficie oceánica, sobre todo en los días en las que la presencia de material sahariano es mínima. Por otro lado, el valor de S en la estimación de la deposición húmeda no es constante y debe ser estimado bajo diferentes condiciones meteorológicas en un área dada.
- Las estimaciones de entrada anual realizadas a lo largo de este trabajo ( $1.7 \times 10^6$  tons/año en 1997 y  $2.9 \times 10^6$  tons/año en 1998),

utilizando los valores medios de cargas atmosféricas y las aproximaciones correspondientes para la velocidad de deposición seca y S (factor de deposición húmeda) parecen estar más próximas a las estimaciones realizadas por Schütz ( $2.0-8.6 \times 10^6$  tons/año) que a las obtenidas por el modelo **GESAMP** para la misma región ( $0.5 \times 10^6$  tons/año) calculado a partir de los datos de Duce et al (1991) y Prospero (1997). Estas estimaciones, teniendo en cuenta que la región objeto de estudio se encuentra situada fuera del cinturón descrito por estos autores (entre  $25^{\circ}$ - $30^{\circ}$ N) de la masa total que se transporta desde el Sahara hacia el Atlántico, sólo el **1%** del total estimado por Schütz sería depositado en el área de estudio;

- El porcentaje de entrada de material sahariano se incrementa considerablemente durante las deposiciones húmedas posteriores a las entradas saharianas (más de cinco veces la entrada media diaria). A partir de los datos de flujos experimentales se puede concluir que, en el área de estudio, la deposición total es, principalmente, deposición seca excepto en aquellos días de precipitación posteriores a fuertes entradas saharianas, las cuales podrían producir entradas considerables de material litogénico a la superficie oceánica;
- El hierro, el manganeso y el cobalto son elementos crustales y su FE no varían sustancialmente en la mayor parte de las muestras analizadas. Sin embargo, el cromo y el cobre presentan FE altos, al igual que sus concentraciones en el material estudiado por lo que se consideran EEA (Elementos Enriquecidos de forma Anómala), cuyo enriquecimiento pueda ser debido a otros efectos dentro del área de muestreo aunque en ciertas condiciones, el material litogénico pueda ser la fuente predominante de estos elementos;
- De los elementos analizados en el presente trabajo, el titanio y el cobalto presentaron porcentajes en composición constantes en el tiempo. Otros elementos, como el hierro y el manganeso muestran cambios en su composición en función de la trayectoria;

- A partir de las concentraciones de hierro, se distinguen dos zonas: (a) Noreste de África (Argelia-Marruecos) con bajas concentraciones de este elemento y (b) Sureste (área de Mauritania), con altas concentraciones de hierro. La relación Fe/Al es la que se ha utilizado como señal entre las distintas regiones fuentes implicadas. Sólo en el caso de entradas evidentes de material sahariano, con cargas atmosféricas altas, esta relación marca de forma efectiva, su origen. Sin embargo, para el resto de las muestras no podemos asegurar el origen a partir de esta relación. Es necesario, por tanto, realizar un estudio más exhaustivo de composición de las posibles fuentes del material atmosférico que llega al océano para poder tener información precisa de la composición de las muestras colectadas;
- Las concentraciones son máximas en la capa superficial durante los meses del verano en la estación ESTOC, especialmente en la determinaciones llevadas a cabo en el mes de Julio y Agosto, mientras que son bastante más reducidas durante los meses invernales y principios de la primavera. El rango de variabilidad es bastante importante, llegando a observarse cambios en las concentraciones superiores al 50%. Las posibles causas que expliquen la distribución estacional del aluminio en la estación ESTOC podrían ser tres: *variabilidad estacional de la capa superficial*, *variabilidad estacional de la actividad biológica* y *variabilidad estacional de las masas de agua*;
- Las distribuciones de aluminio en el frente de las Azores muestran una amplia variabilidad tanto vertical como horizontal.

En aguas profundas, los incrementos en la concentración de aluminio podrían explicarse teniendo en cuenta tanto la advección lateral, que puede producirse en aguas profundas, como la resuspensión y dispersión de material coloidal desde depósitos sedimentarios situados a menor profundidad en la pendiente situada en la plataforma continental de cadenas montañosas donde emerge la Isla de Madeira. La emisión de este material a profundidades intermedias 2000-3000 m. y su posterior dispersión

en una amplia zona oceánica inmediata puede inducir la removilización de cantidades importantes de aluminio desde los depósitos sedimentarios.

En aguas intermedias aparecen máximos muy importantes situados en torno a los 1000 m, relacionados con las masas de agua Mediterránea y agua del Labrador.

Las aguas superficiales muestran una amplia variabilidad en la zona de estudio. Se observa de forma general, que las aguas más salinas presentan concentraciones de aluminio más elevadas, indicando su origen subtropical y el enriquecimiento en este metal a latitudes más bajas donde las entradas eólicas son más importantes.

- Por último, existen evidencias de un acoplamiento entre los flujos de entradas atmosféricas y los flujos de material en la columna de agua. Los primeros parecen verse reflejados en el océano con un retardo de 14 días. Existe un efecto sinérgico entre la presencia de la materia orgánica y la entrada de polvo atmosférico en la columna de agua.

# BIBLIOGRAFÍA





## **BIBLIOGRAFÍA**

Andreae, T.W., Andreae, M.O., Bingemer, H.G. y Leck, C., 1993. *Measurements of Dimethyl Sulfide and H<sub>2</sub>S over the Western North Atlantic and the Tropical Atlantic*. J. Geophys. Res-Atmos., 98: 23389-23396.

Arimoto, R., Duce, R.A., Ray, B.J. y Unni, C.K., 1985. *Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll, 2, Transport to the ocean by wet and dry deposition*. J. Geophys. Res., 90: 2391-2408.

Arimoto, R. y Duce, R.A., 1986. *Dry deposition models and the air/sea exchange of trace elements*. J. Geophys. Res., 91: 2787-2793.

Arimoto, R., Duce, R.A. y Ray, B.J., 1989. *Concentrations, Sources and Air-Sea Exchange of Trace Elements in the Atmosphere over the Pacific Ocean*. Chemical Oceanography, Academic Press, London, vol.10, pp.107-149.

Arimoto, R., Duce, R.A., Ray, B.J., Ellis, W.G.Jr., Cullen, J.D. y Merrill, J.T., 1995. *Trace elements in the atmosphere over North Atlantic*. J. Geophys. Res., 100 (D1):1199-1213.

Arístegui, J., Hernández-León, S., Gómez, M., Medina, L., Ojeda, A. y Torres, A., 1989. *Influence of the north trade winds on the biomass and production of neritic plankton around Gran Canaria island*. Scientia Marina, 53(2-3): 223-229.

Arístegui, J., Sangrá, P., Hernández-León, S., Cantón, M., Hernández-Guerra, A. y Kerling, J.L., 1994. *Island-induced eddies in the Canary Islands*. Deep-Sea Res., 41(10): 1509-1525.

Barbeau, K., Moffett, J.W., Caron, D.A., Croot, P.L. y Erdner, D.L., 1996. *Role of protozoan grazing in relieving iron limitation of phytoplankton*. Nature, 380, nº 6569, pp. 61-64.

Basterretxea, G., 1994. *Influencia de las Estructuras Oceanográficas Mesoescalares sobre la producción Primaria en la Región Canaria*. Tesis Doctoral, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 113 pp.

Baylor, E.R., Sutcliffe, W.H. y Hirschfeld, D.S., 1962. *Adsorption of phosphates onto bubbles*. Deep-Sea Res., 9: 120-124.

Berg, W.W. y Winchester, J.W., 1978. *Chemical Oceanography*, Vol. 7. Academic Press, London.

Bergametti, G., 1987. *Apports de matière par voie atmosphérique a la Méditerranée Occidentale: aspects géochimiques et météorologiques*. d'état Dissertation, Université, Paris, 299 pp.

Bergametti, G., Gomes, L., Coudé-Gaussen, G., Rognon, P. y Le Costumer, M., 1989. *African dust observed over Canary islands: source-regions identification and transport pattern for some summer situations*. J. Geophys. Res., 94(D12): 14855-14864.

Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B. y Buat-Menard, P., 1992. *Source, Transport and Deposition of Atmospheric Phosphorus over the Northwestern Mediterranean*. J. Atmos. Chem., 14: 501-513.

Berger, W.H., Smetacek, V.S. y Wefer, G. (Editors), 1989. *Productivity of the oceans: present and past*. John Willey and sons, Chinchester, 471 pp.

Boyle, E.A., Sclater, F.R. y Edmond, J.M., 1977. *The distribution of dissolved cooper in the Pacific*. Earth Planet. Sci. Lett., 37: 36-54.

BOYLE ET AL (1986)

Braun, J.G. y De León, A.R., 1974. *Variaciones en la producción primaria en aguas canario-africanas*. Bol. Inst. Esp. De Oceanogr., 176: 176.

Braun, J.G., Orzaiz, I., Armas, J.D. y Real, F., 1985. *Productividad y biomasa del ultraplankton, nanoplankton y fitoplankton de red en aguas de las Islas Canarias*. Bol. Inst. Esp. de Oceanogr., 2(1): 192-204.

Braun, J.G., De Armas, J.D., Real, F., Escáñez, J.E., Villamandos, J.E. y Santamaría, M.T.G., *Oceanographical conditions in Canary Islands waters.I. Oxygen and nutrients*. (REVISTA)

Bricker, O.P. y Prospero, J.M., 1969. *Airborne dust on the Bermuda Islands and Barbados*. Trans. Amer. Geophys. Union, 50: 176.

Bruland, K.W., Donat, J.R. y Hutchins, D.A., 1991. *Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters*. Limnol. Oceanogr., 36(8): 1555-1577.

Buat-Menard, P. y Chesselet, R., 1979. *Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter*. Earth Planet. Sci. Lett., 42: 399-411.

Buat-Menard, P. y Duce, R.A., 1986. *Precipitation scavenging of aerosol particles over remote marine regions*. Nature, 321: 508-510.

Buma, A.G.J., De Baar, H.J.W., Nolting, R.F. y van Bennekon, A.J., 1991. *Metal enrichment experiments in the Weddell-Scotia Seas: Effect of iron and manganese on various plankton communities*. Limnol. Oceanogr., 36: 1865-1878.

Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Mangothier, M.C. y Chatenet, B., 1998. *Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols*. Geophys. Res. Lett., 25,7: 983-986.

Carlson, T.N., 1979. *Atmospheric turbidity in Saharan dust outbreaks as determined by analysis of satellite brightness data*. Mon. Weather. Rev., 107: 322-355.

Chavez, F.P. et al., 1991. *Horizontal transport and the distribution of nutrients in the Coastal Transition Zone off Northern California: Effects on Primary Production, Phytoplankton Biomass and Species Composition*. J. Geophys. Res., 96(C8): 14833-14848. (AUTORES)

Chester, R. et al., 1993. *Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the "dry" deposition mode*. Mar. Chem., 42: 107-126.

Chester, R. and Johnson, R., 1971. *Atmospheric dusts collected off the West African coast*. Nature, 229: 105-107.

- Chester, R., Sharples, E.J., Sanders, G.S. and Saydam, A.C., 1984. Saharan dust incursion over Tyrrhenian Sea. *Atmos. Environ.*, 18: 929-935.
- Chester, R., Nimmo, M., Nicolas, E. and Murphy, K.J.T., Atmospheric inputs of trace metals to the Western Mediterranean. (ATMOMAR sub-project V)
- Chester, R., Berry, A.S. and Murphy, K.J.T., 1991. The distributions of particulate atmospheric trace metals and mineral aerosol over the Indian Ocean. *Mar. Chem.*, 34: 261-290.
- Church, T.M. et al., 1990. Trace elements in the north Atlantic troposphere: shipboard results of precipitation and aerosols. *Global Biogeochemical Cycles*, 4(4): 431-443.
- Coale, K.H., 1991. Effects of iron, manganese, copper and zinc enrichments on productivity of biomass in the subarctic Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, 36: 1851-1864.
- Coudé-Gaussen, G., Rognon, P., Bergametti, G., Gomes, L., Strauss, B., Gros, J.M. and Le Coustumer, M.N., 1987. Saharan dust on Fuerteventura island: Chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories and probable sources. *J. Geophys. Res.*, 92: 9753-9771.
- D'Almeida, G.A., 1987. Desert aerosol characteristics and effects on climate. In: M. Leinen and M. Sartnein (Editors), *Paleoclimatology, and Paeometeorology: Modern and past patterns of Global Atmospheric Transport*. Kluwer Acad., p. 909.
- D'Almeida, G.A. and Schütz, L., 1983. Number, mass and volume distribution of mineral dust. *J. Clim. Appl. Met*, 22: 233-243.
- Darwin, C., 1846. An account of the fine dust which often falls on vessels in the Atlantic Ocean. *Quart.J.Geol.Soc.London*, 2: 26-30.
- Dedik, A.N. et al., 1992. Chemical characterization of iron in atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.*, 26A(14): 2545-2548.
- De León, A.R. and Braun, J.G., 1973. Ciclo anual de la producción primaria y su relación con los nutrientes en aguas canarias. *Bol.Inst.Esp.Oceanogr.*, 167: 1-24.

Duce, R.A., 1986. The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus and iron species on marine biological productivity. In: P. Buat-Menard (Editor), *The role of air-sea exchange in Geochemical Cycles*. D. Reidel Publishing Company, New York, London, pp. 497-529.

Duce, R.A., 1995. Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationships to climate. In: R.J. Charlson and J. Heintzenberg (Editors), *Aerosol Forging of Climate*. John Wiley & sons, pp. 43-72.

Dugdale, R.C. and Goering, J., 1967. Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary production. *Limnol. Oceanogr.*, 12: 196-206.

Elderfield, H. and Greaves, M.J., 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296: 214-219.

Eppley, R.W. and Koeve, W., 1990. Nitrate use by plankton in the eastern subtropical Atlantic, March-April 1989. *Limnol. Oceanogr.*, 35: 1781-1788.

Font Tullot, I., 1955. Efectos de las depresiones frías en el tiempo de las Islas Canarias. *Rev. de Geofísica*, 56.

Froelich, P.N., 1988. Kinetic control of dissolved phosphate in natural rivers and estuaries: A primer on the phosphate buffer mechanism. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 649-668.

Fujita, T.T., Applications of ATS III photographs for determinations of dust and cloud velocities over the northern tropical Atlantic, *Satellite and Mesometeorology Research Project*.

Gelado-Caballero, M.D., 1992. Determinación electroquímica del aluminio en agua de mar. Una aproximación al ciclo biogeoquímico. Tesis Doctoral, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 283 pp.

Gelado-Caballero, M.D., Torres-Padrón, M.E., Hernández-Brito, J.J., Herrera-Melián, J.A. and Pérez-Peña, J., 1996. Aluminium distributions in Central East Atlantic Waters (Canary Islands). *Mar. Chem.*, 51: 359-372.

- Glaccum, R.A. (1978). The mineralogical and elemental composition of mineral aerosols over the Tropical North Atlantic: the influence of Saharan dust.
- Goudie, A.S., 1978. Dust storms and their geomorphological implications. *Journal of Arid Environments*, 1: 291-310.
- Graham, W.F. and Duce, R.A., 1982. The atmospheric transport of phosphorus to the Western North Atlantic. *Atmos. Environ.*, 16(5): 1089-1097.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K. (Editors), 1983. *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie, FRG, 419 pp.
- Guieu, C., 1991. Apports atmospheriques a la Mediterranee Nord-Occidentale. Tesis Doctoral, L'Universite Paris 6, Paris, 225 pp.
- Guieu, C., Martin, J.M., Thomas, A.J. and Elbaz-Poulichet, F., 1991. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lion. *Mar. Pollut. Bull.*, 22(4): 176-183.
- Haury, L.R., Fey, C.L. and Shulenberger, E., 1994. Surface enrichment of inorganic nutrients in the North Pacific Ocean. *Deep-Sea Res.*, 41(8): 1191-1205.
- Hernández-Brito, J., Cardona-Castellano, P., Pérez-Peña, J. and Gelado-Caballero, M.D., 1990. Development of a computerized electrochemical system for stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 2: 401-408.
- Hernández-Brito, J., Pérez-Peña, J., Siruela-Matos, V. and Cardona-Castellano, P., 1994. High Speed Computerized Polarographic System for Stripping Voltammetry in Seawater. *Electroanalysis*, 6: 1141-1146.
- Hernández-Guerra, A., 1990. Estructuras oceanograficas observadas en las aguas que rodean las Islas Canarias mediante escenas de sensores AVHRR y CZCS. Tesis Doctoral, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 198 pp.
- Hernández-Guerra, A., Aristegui, J., Cantón, M. and Nykjaer, L., 1993. Phytoplankton Pigment Patterns in the Canary Islands Area as Determined Using Coastal Zone Colour Scanner Data. *Int. J. Remote Sens.*, 14: 1431-1437.

- 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 mesozooplankton. Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna.
- Hernández-León, S., 1988a. Ciclo anual de la biomasa del mesozooplankton sobre un rea de plataforma del Archipiélago Canario. *Inv. Pes.*, 52: 3-16.
- Hernández-León, S., 1988b. 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.Plank.Res.*, 10: 1141-1154.
- Hicks, B.B. and Williams, R.M., 1980. Transfer and deposition of particles to water surfaces. In: D.S. Shriner, C.R. Richmond and S.E. Lindberg (Editors), *Atmospheric Sulfur Deposition*. Butterworth, Stoneham, Massachusset, pp. 237-244.
- Huetz de Lemp, A. (Editor), 1969. *Le climat de Illes Canaries.*, .
- Hydes, D.J., 1979. Aluminium in seawater: control by inorganic processes. *Science*, 205: 1260-1262.
- Iwasaka, Y., Minoura, H. and Nagaya, K., 1983. The transport and spatial scale of Asian dust-storm clouds: A case of study of dust-storm event of April, 1979. *Tellus*, 35(B): 189-196.
- Jankoviac, I. and Tanré, D., 1992. Satellite climatology of Saharan dust outbreaks: Method and preliminary results. *J. Clim. Appl. Met.*, 5: 646-656.
- Jickells, T.D., 1995. Atmospheric inputs of metals and nutrient to the oceans: their magnitude and effects. *Mar. Chem.*, 48: 199-214.
- Karl, D.M. and Tien, G., 1992. MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 105-116.
- Knap, A.H. (Editor), 1990. *The long-range atmospheric transport of natural and contaminant substances*, NATO ASI Ser., Ser. C297 ed. Kluwer Academic, Boston, 321 pp.



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.

Landing, W.M. and 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 absorption with hydride generation. *Anal. Chem.*, 54: 1682-1686.

Lewis, C.W. and Macias, E.S., 1980. Composition of size-fractionated aerosol in Charleston, West Virginia. *Atmos. Environ.*, 14: 185-194.

Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M. and Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to Mediterranean. *Nature*, 321: 427-438.

Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M. and Morelli, J., 1989. Atmospheric input of particulate matter and inorganic nitrogen to the North Western Mediterranean. *Water Pollution Research*, 13: 368-376.

Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M. and Morelli, J., 1990. Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean. *Biogeochemistry*, 9: 117-134.

Maring, H.B. and 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 I. Preparatory steps, filtration and storage of water samples. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 296: 350-357.

Martin, J.H. and Fitzwater, S.E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature*, 331: 341-343.

Martin, J.H., Knauer, G.A. and Gordon, R.M., 1983. Silver distribution and fluxes in northeast Pacific waters. *Nature*, 305: 306-309.

Martin, J.M. and Whitfield, M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: Wong, Boyle, Bruland, Burton and Goldberg (Editors), Trace metals in sea water. Plenum Publishing Corporation, New York, London, pp. 265-296.

Martin, J.M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loye-Pilot, M.D. and Han, G., 1989. River versus Atmospheric Input of Material to the Mediterranean Sea: an Overview. *Mar. Chem.*, 28: 159-182.

Measures, C.I. and Edmond, J.M., 1983. The geochemical cycle of Be: a reconnaissance. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 66: 101-110.

Measures, C.I., Grant, B., Khadem, M., Lee, D.S. and 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: 1-12.

Measures, C.I., Edmond, J.M. and Jickells, T.D., 1986. Aluminium in the Northwest Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50: 1423-1429.

Mittelstaedt, E., 1991. The ocean boundary along the northwest African coast: circulation and oceanographic properties at the sea surface. *Progr. Oceanogr.*, 26: 307-355.

Molina, R., Consideraciones sobre la Corriente de Canarias.

Montero, M.F., 1993. Respiración y Actividad ETS en microplancton marino. Variabilidad del ETS en aguas de Canarias. Tesis Doctoral, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 188 pp.

Morales, C. (Editor), 1979. Saharan Dust. Swedish Natural Science Research Council. Ecological Research Committee, Stockholm, 297 pp.

Morel, F.M.M., Rueter, J.G. and Price, N.M., 1991. Iron nutrition of phytoplankton and its possible importance in the ecology of ocean regions with high nutrient and low biomass. *Oceanog. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 4: 56-61.

- Oliva, P., Coudé-Gaussen, H., Delannoy, L., Dorize, P., Rognon, P. and Tabeaud, M., 1983. Etude de la dynamique de quelques lithom,tores sahariens par t,l,d,tection spatiale. *M,diterrane*, 3: 21-52.
- Orians, K.J. and Bruland, K.W., 1985. Dissolved aluminium in the Central North Pacific. *Nature*, 316: 427-429.
- Owens, N.J.P., Galloway, J.N. and Duce, R.A., 1992. Episodic Atmospheric Nitrogen Deposition to Oligotrophic Oceans. *Nature*, 357: 397-399.
- Peltzer, E.T., Alford, J.B. and Gagosian, R.B., Methodology for sampling and analysis of lipids in aerosols from the remote marine atmosphere.
- Péwé T.L. (Editor), 1981. Desert dust:origin, characteristics and effect of man. Geological Society of American Special Paper,, 186 pp.
- Prodi, F. and Fea, G., 1979. A case of transport and deposition of saharan dust over the Italian peninsula ans southern Europe. *J. Geophys. Res.*, 84: 6951-6960.
- Prospero, J.M., Carlson, tN., Bonatti, E. and Schubert, C., 1970. Dust in the Caribbean atmosphere traced to an African dust storm. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 9: 287-293.
- Prospero, J.M. and Carlson, T.N., 1981: Saharan air outbreaks over the tropical North Atlantic. *PAGEOPH*, vol.119,. Birkha ser Verlag, basel.
- Prospero, J.M., Nees, R.T. and Uematsu, M., 1987. Deposition rate of particulate and dissolved aluminium derived from Saharan dust in precipitation at Miami, Florida. *J. Geophys. Res.*, 92(D12): 14723-14731.
- Prospero, J.M. and Savoie, D.L., 1989. Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean. *Nature*, 339: 687-689.
- Pye, K. (Editor), 1987. Aeolian Dust and Dust Deposits. Academic, San Diego, California, 334 pp.
- Quetel, C.R., Remoudaki, E., Davies, J.E., Miquel, J.C., Fowler, S.W., Lambert, C.E., Bergametti, G. and Buatmenard, P., 1993. Impact of Atmospheric Deposition on

- Particulate Iron Flux and Distribution in Northwestern Mediterranean Waters. *Deep-Sea Res. Pt. I-Oceanog. Res.*, 40: 989-1002.
- Radcwezski, O.E., 1939. Eolian deposits in marine sediments. In: P. Trask (Editor), *Recent Marine Sediments*. Symposium Am.Assoc.Petrol.Geol., pp. 496-505.
- Ratmeyer, V., Fischer, G. and Wefer, G., 1999. Lithogenic particles fluxes and grain size distributions in the deep ocean off northwest Africa: Implications for seasonal changes of aeolian dust input and downward transport. *Deep-Sea Res.*, I, 46: 1289-1337.
- Real, F., De Armas, J.D. and Braun, J.G., 1981. Distribución espacial de la clorofila a y del carbono orgánico particulado en aguas costeras de las Islas Canarias. *Bol.Inst.Esp.Oceanogr.*, 292: 19-115.
- Riley, J.P. and Chester, R., 1971. *Introduction to Marine Chemistry*. Academic Press, London, 465 pp.
- Savoie, D.L., Prospero, J.M. and Saltzman, E.S., 1989. Non-sea-salt sulfate and nitrate in trade wind aerosol at Barbados: evidence for long-range transport. *J. Geophys. Res.*, 94: 5069-5080.
- Schütz, L., 1980. Long Range Transport of Desert Dust with Special Emphasis on the Sahara. *Annals of the NY Academy of Sciences*, 338: 515-532.
- Schütz, L. and Leber, M., 1981. Mineral aerosols and source identification. *J. Aerosol Sci.*, 18 (1): 1-10.
- Scott, B.C., 1981. Modeling of atmospheric wet deposition. In: S.J. Eisinger (Editor), *Atmospheric Pollutants in Natural Waters*. Arbor Science, Ann Arbor., pp. 3-21.
- Settle, D.M. and Patterson, C.C., 1982. Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial and natural leads to the North Pacific. *J. Geophys. Res.*, 87: 8857-8869.
- Shenk, W.E. and Curran, R.J., 1974. The detection of dust storms over land and water with satellite visible and infrared measurements. *Mon. Weather. Rev.*, 102: 830-837.

- Slinn, S.A. and Slinn, W.G.N., 1980. Prediction for particle deposition on natural waters. *Atmos. Environ.*, 14: 1013-1016.
- Slinn, W.G.N., 1983. Air to Sea Transfer of particles. In: P.S. Liss and W.G.N. Slinn (Editors), *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*. D. Riedel Publishing Company., pp. 299-405.
- Stramma, L. and Siedler, G., 1988. Seasonal Changes in the North Atlantic Subtropical Gyre. *J. Geophys. Res.*, 93: 8111-8118.
- Sutcliffe, W.H., Baylor, E.R. and Menzel, D.W., 1963. Sea surface chemistry and Langmuir circulation. *Deep-Sea Res.*, 10: 23-243.
- Swap, R., Garstang, M., Greco, S., Talbot, R. and K, lberg, P., 1992. Saharan dust in the Amazonian Basin. *Tellus*, 44(B): 133-149.
- Swap, R., Ulanski, S., Cobbet, M. and Garstang, M., 1996. Temporal and spatial characteristics of saharan dust outbreaks. *J. Geophys. Res.*, 101(D2): 4205-4220.
- Talbot, R.W., Harriss, R.C., Browell, E.V., Gregory, G.L., Sebacher, D.I. and Beck, S.M., 1986. Distribution and geochemistry of aerosols in tropical North Atlantic troposphere: Relationship to Saharan dust. *J. Geophys. Res.*, 91(5): 5173-5182.
- Tegen, I. and Fung, I., 1994. Modelling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport and optical thickness. *J. Geophys. Res.*, 87: 8870-8874.
- Thomas, W.H., 1971. Nutrient inversions in the southeastern tropical Pacific Ocean. *Fishery Bulletin*, 70: 929-932.
- Torres, 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 Gran Canaria, 203 pp.
- Traganza, E.D., Conrad, J.C. and Breaker, L.C., 1981. Satellite observations of a cyclonic upwelling system and giant plume in the Californica current. In: F.A. Richards (Editor), *Coastal upwelling, Coastal Estuarine Science*, Vol. 1. AGU, Washington D.C., pp. 228-241.

Uematsu, M., Duce, R.A., Nakaya, S. and Tsunogai, S., 1985. Short-term temporal variability of eolian particles in surface waters of the Northwestern North Pacific. *J. Geophys. Res.*, 90: 1167-1172.

Van Camp, L., Nykjaer, L., Mittelstaedt, E. and Schlittenhardt, P., 1991. Upwelling and boundary circulation off Northwest Africa as depicted by infrared and visible satellite observations. *Progr. Oceanogr.*, 26: 357-402.

Wedepohl, K.H. (Editor), 1969. *Handbook of Geochemistry*, Vol. 1. Springer-Verlag, Berlin.

Young, R.W., Carder, K.L., Betzer, P.R., Costello, D.K., Duce, R.A., DiTullio, G.R., Tindale, N.W., Laws, E.A., Uematsu, M., Merrill, J.T. and Feely, R.A., 1991. Atmospheric iron Inputs and Primary Productivity: Phytoplankton Responses in the North Pacific. *Global Biogeochemical Cycles*, 5(2): 119-134.

Zhuang, G.S., Duce, R.A. and Kester, D.R., 1990. The dissolution of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean. *J. Geophys. Res.*, 95(C9): 16207-16216.

Zimmerman, R.C., Kremer, J.M. and Dugdale, R.C., 1987. Acceleration of nutrient uptake by phytoplankton in a coastal upwelling ecosystem: A modeling analysis. *Limnol. Oceanogr.*, 32: 359-367.

Zuur, E.A.H. and Nyffeler, F., 1992. Theoretical Distributions of Suspended Particles in the Ocean and a Comparison with Observations. *J. Marine. Syst.*, 3: 529-538.