

EL ALUMINIO: ¿UN TRAZADOR EN AGUAS DEL ATLÁNTICO NORTE?

Gelado Caballero, M^a. D.; Hernández Brito, J.;
Collado Sánchez, C.; Torres Padrón, M^a. E. & Pérez Peña, J.

Resumen

El presente trabajo discute la relación de las masas de agua del Atlántico norte y su concentración de aluminio disuelto a partir de estaciones muestreadas en margen este del Océano Atlántico Norte. En aguas superficiales las distribuciones están controladas por las entradas eólicas, el grado de estratificación y la producción biológica. Las variaciones espaciales y temporales del metal son el reflejo de estas variables. En aguas intermedias y profundas las concentraciones presentan una clara relación con el lugar de formación y tiempo de tránsito de las masas de agua. Este es el caso del Agua Mediterránea (MW) y el Agua del Mar del Labrador (LSW). En aguas próximas al fondo y en zonas de alta energía próximas a la plataforma, las concentraciones de aluminio parecen afectadas por la disolución de los sedimentos

Abstract

ALUMINIUM: A TRACER IN THE NORTH ATLANTIC WATERS

The present work discusses the relationship between North Atlantic water masses and dissolved aluminium using samples collected in the North-eastern basin of the Atlantic Ocean. The aluminium distributions in surface waters are controlled by the atmospheric inputs, the stratification and the biological production. The metal space and time variations depend on these variables. The aluminium concentration at intermediate and deep waters shows a clear relation with the origin and age of the water masses. Examples are the Mediterranean Water (MW) and Labrador Sea Water (LSW). Aluminium concentrations near the bottom in the vicinity of the energetic borders seem influenced by the dissolution of the sediments.

Introducción

Las concentraciones de aluminio en aguas oceánicas son muy bajas, del orden de nM, a pesar de que es el tercer elemento más abundante de la corteza terrestre, que sufre un transporte activo hacia los océanos y que es disuelto en porcentajes sig-

nificativos (1-5%) desde los minerales (gibbsite, arcillas, etc). Las concentraciones de Al son el resultado de la elevada reactividad del elemento y su corto tiempo de residencia en aguas oceánicas. Se ha estimado que el tiempo de residencia es 100 a 200 años para aguas profundas (Orians y Bruland, 1985), mientras que en las aguas superficiales varía desde 4-5 años en zonas oligotróficas a días o meses en aguas eutróficas (Orians y Bruland, 1986). La elevada reactividad del aluminio está causada por su interacción con las superficies en procesos de adsorción, consecuencia de su gran dureza y afinidad por bases duras con grupos carboxílicos, alcohólicos, cetónicos o fenólicos, frecuentes en los compuestos orgánicos que recubren las partículas en el medio marino. Así, en aguas eutróficas ricas en material particulado orgánico, las concentraciones encontradas son muy bajas pudiéndose, por ejemplo, alcanzar niveles subnanomolares en las áreas de afloramiento. Sin embargo, las aguas superficiales del Atlántico Central y Nororiental presentan concentraciones de 20-65 nM (Measures *et al.*, 1984) e incluso mayores en el caso del Mar Mediterráneo (Measures & Edmond, 1988).

Las concentraciones del aluminio están controladas por sus entradas, fundamentalmente material litogénico transportado a través de la atmósfera y de los ríos. La fuente eólica es especialmente importante en las áreas subtropicales, donde gran cantidad de material particulado es transportado desde las zonas áridas produciendo máximos superficiales del elemento en mares y océanos circundantes (Mar Mediterráneo o los giros centrales del Atlántico y Pacífico). Por el contrario, en regiones polares, donde existe una escasa o nula carga de aerosol atmosférico, las concentraciones de aluminio son muy bajas. Las descargas fluviales, aunque pueden afectar localmente de forma drástica la distribución del ele-

mento, no parecen contribuir significativamente a su transporte hacia las aguas oceánicas abiertas.

Material y Métodos

Las muestras fueron recogidas a bordo del buque oceanográfico Hespérides (estaciones HE) y Challenger (estaciones CH) (Figura 1). Las muestras fueron filtradas a través de 0.45mm y almacenadas en botellas de polietileno de alta densidad. Todos los recipientes y filtros fueron lavados con ácidos repetidas veces según el procedimiento recomendado para el análisis de metales traza. La fracción disuelta lábil de aluminio se determinó a bordo

los parámetros electroquímicos óptimos de medida han sido descritos por Hernández Brito *et al.* (1994).

Resultados y Discusión

La distribución vertical del aluminio en la zona de muestreo (Figura 1) presenta cambios significativos a determinadas profundidades que parecen estar relacionados con la presencia de masas de agua o procesos biogeoquímicos. Se discuten a continuación los perfiles (Figuras 2-4) y las condiciones en que el aluminio podría utilizarse como trazador, diferenciando las distribuciones del metal en las aguas superficiales, intermedias y profundas.

Aguas superficiales

En aguas superficiales, la distribución del aluminio muestra una fuerte variabilidad espacial. Incluso en estaciones próximas, el perfil puede cambiar significativamente. A partir del análisis de las distribuciones disponibles, se pueden establecer una serie de características generales para la zona en estudio. Las concentraciones superficiales de aluminio se incrementan de norte al sur, alcanzando los gradientes más elevados entre las estaciones CH-2 y HE-2 (figura 2c-d y 4c-d). Las estaciones CH-1 y HE-1 parecen desviarse de esta tendencia general. La CH-1 (figura 2a-b) muestra concentraciones elevadas de aluminio (20 nM) debido a la influencia de las de la plataforma continental europea próxima y del elevado grado de mezcla vertical, tal como se manifiesta en los perfiles de oxígeno, utilización aparente de oxígeno (AOU), salinidad y temperatura (figura 2a-b). Las aguas de la plataforma continental están enriquecidas en aluminio debido a los aportes fluviales, alcanzando valores superiores a 100 nM en el Canal de la Mancha (Kremling, 1985). El aumento de las concentraciones de aluminio hacia el sur parece estar causado por el correspondiente incremento de las entradas eólicas en las áreas subtropicales. La presencia de máximos superficiales mucho más agudos y su correlación con la elevación de la estratificación de la capa superficial parecen ratificar que la principal fuente de entrada del aluminio es por vía eólica. Sin embargo, la estación HE-1, a pesar de su proximidad al continente y su condición meridional, presenta concentraciones su-

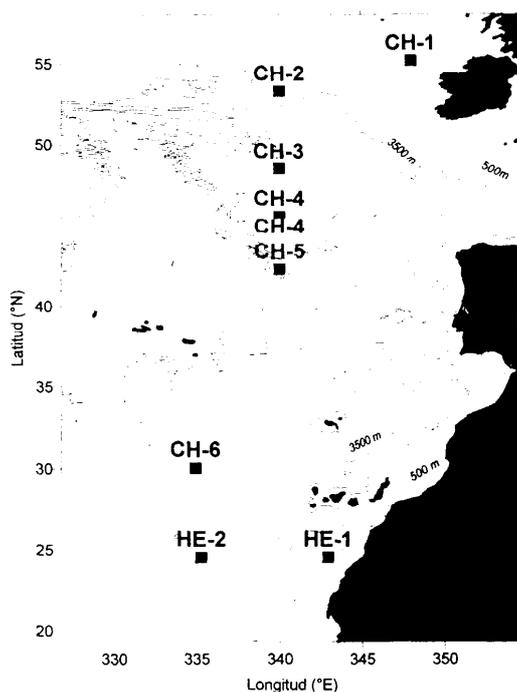


Figura 1. Localización de las estaciones de muestreo.

Figure 1. Location of the sampling grid

del buque utilizando la técnica de voltimetría adsorptiva de redisolución catódica de alta velocidad, en un equipo constituido por una célula 303A PAR conectada a un potencióstato de fabricación propia. Alicuotas de 10 ml de agua de mar fueron analizados a pH 7.1 tras la formación de un complejo electroactivo de aluminio con Rojo de Alizarina;

perfiles anómalamente bajas. Esto podría explicarse considerando que la zona se encuentra afectada por el afloramiento del Norte de África. Los diagramas TS de la estación HE1 (figura 4b) muestran, de acuerdo con esta suposición, temperaturas y salinidades superficiales significativamente menores que las medidas en condiciones oceánicas puras, como la estación HE2 (Figura 4d). La elevada concentración de material particulado orgánico presente en esta capa eufótica afectada por el afloramiento y su gran afinidad por el aluminio explicaría la eliminación del metal de la disolución y su rápido transporte hacia los sedimentos.

Aguas Intermedias

La distribución de aluminio es bastante estable y constante en aguas intermedias, donde su tiempo de residencia es elevado (orden de centenas de años) comparado con la edad de las masas de agua.

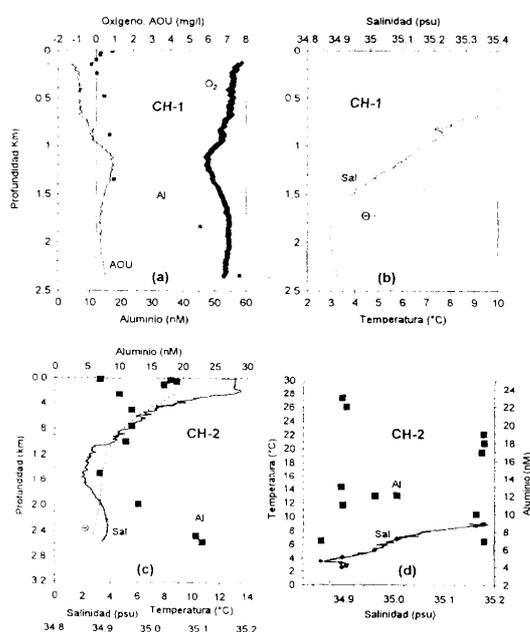


Figura 2 (a) Perfil vertical del aluminio, oxígeno y utilización aparente de oxígeno (AOU); (b) salinidad y temperatura para la estación CH-1. (c) Perfil vertical del aluminio, temperatura y salinidad; diagrama TS para la estación CH-2.

Figure 2 (a) Vertical profile of aluminium, oxygen and Apparent Oxygen Utilization (AOU); (b) salinity and temperature for the station CH-1. (c) Vertical profile of aluminium, temperature and salinity; TS diagram for the station CH-2.

En el caso del Atlántico Norte, las masas de agua se renuevan en un tiempo corto (decenas de años) por lo que las concentraciones de aluminio presentes en cada una de ellas pueda trazar sus orígenes, sin las interferencias biogeoquímicas presentes en aguas superficiales. A continuación estudiamos la composición de este metal en las distintas masas de agua presentes en el área de estudio.

El agua del Mar del Labrador (LSW) está caracterizada por un mínimo en el perfil vertical de salinidad (< 34.91‰), temperatura (3.5°C) y densidad, situándose aproximadamente a 1500 m y fluye hacia el sur hasta unos 41°N (Arhan *et al.*, 1994). El LSW, con un elevado componente Ártico, presenta concentraciones de aluminio muy bajas (<10 nM) en su origen (Moore, 1981). En las estaciones CH-2, CH-3 y CH-4 puede apreciarse claramente que esta masa de agua produce un mínimo en la distribución vertical del aluminio (figuras 2c-d, 3a-b) en torno a los 1500m. Las concentraciones más bajas de aluminio en esta masa de agua se encuentran en la estación más septentrional (7nM en la estación CH-2) y se incrementan hacia el sur, conforme esta masa se diluye. La presencia esta masa de agua está claramente establecida por los mínimos de salinidad y temperatura que muestran los diagramas temperatura-salinidad (TS), especialmente en la estación CH-2 (figura 2d). La estación CH-1, presenta también concentraciones anormalmente altas (17 nM) en profundidades intermedias debido a la proximidad a la plataforma continental y la elevada mezcla vertical, tal y como ya se ha señalado. A medida que avanzamos hacia el sur las concentraciones de aluminio se incrementan debido a mezcla con el agua Mediterránea (MW) más rica en aluminio. En el extremo sur del LSW, una débil señal parece apreciarse en la concentración de aluminio (estación CH-5, Figura 3c) que se ha incrementado (16 nM).

El agua Mediterránea, que fluye a una profundidad de 800-1200 m, está caracterizada por una anomalía en la salinidad y temperatura (salinidad máxima >36.1‰ y 9-10°C) y aparece claramente desarrollada entre 30 y 42°N (Arhan *et al.*, 1994). Las concentraciones de aluminio en el MW son muy altas, debido a su formación en una cuenca sometida a fuertes entradas cólicas, junto con el carácter oligotrófico del área, con valores medios en origen

de 60-80 nM. En los perfiles de esta sección, la presencia del MW puede observarse claramente definida en la estación CH-5, asociada a un máximo de aluminio de aproximadamente 25 nM (figura 3c). Estos máximos en el perfil vertical de aluminio se atenúan conforme se diluye el agua del Mediterráneo (estaciones CH-4 y CH-6). La concentración de aluminio disminuye en el tránsito de la MW hacia el norte o sur de la cuenca, trazando su proceso de mezcla.

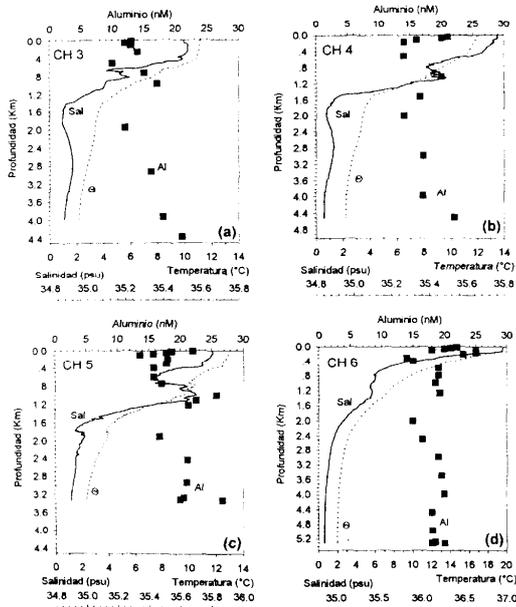


Figura 3. Perfiles verticales para las estaciones CH-3, CH-4, CH-5 y CH-6.

Figure 3. Vertical profiles for the stations CH-3, CH-4, CH-5 y CH-6.

El Agua Antártica Intermedia (AAIW) está caracterizada por mínimos en la salinidad (<34.5‰, 5°C) y oxígeno y máximos en la concentración de nutrientes a profundidades de 600-1000 m extendiéndose en su distribución en la cuenca este Noratlántica hasta latitudes próximas a los 30°N (Arhan *et al.*, 1994). La concentración de aluminio en el AAIW es muy pequeña debido a que se origina en un área eutrófica con entradas eólicas inexistentes. El efecto de esta masa de agua en los perfiles verticales de aluminio puede observarse en la estación HE-1 y HE-2 (Figuras 4a-d). El mínimo en la distribución de aluminio es más acusado en la estación HE-1 debido a que la penetración de esta masa de agua alcanza latitudes

más septentrionales en las proximidades de la plataforma continental. Los diagramas TS (Figuras 4c y 4d) permiten establecer la clara correlación entre la distribución de aluminio y la presencia de esta masa de agua. Incluso a latitudes de 30°N, correspondiendo con la estación CH-6, es apreciable un mínimo en la distribución de aluminio (15 nM), que podría deberse a la mezcla de esta masa AAIW con el Agua Noratlántica Profunda (NADW) y MW, más ricas en aluminio (Figura 3d).

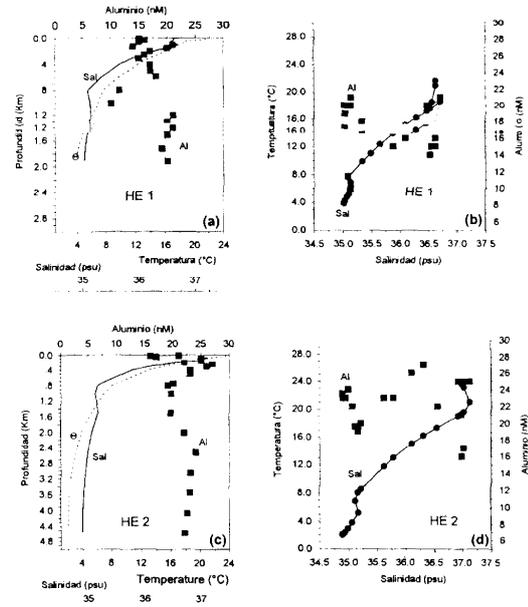


Figura 4. Perfiles verticales y diagramas TS para las estaciones HE-1 y HE-2.

Figure 4. Vertical profiles and diagrams for the stations HE-1 y HE-2.

Aguas profundas y de fondo

De forma general, la concentración de aluminio en las aguas profundas y próximas al fondo no parecen afectadas por la disolución de los sedimentos, salvo en aquellas zonas próximas a la plataforma y de elevado hidrodinamismo, como la CH-1. Las concentraciones de aluminio en la misma muestran un fuerte aumento en muestras por debajo de 1500 m, llegándose a alcanzar valores de hasta 56 nM cerca del fondo (figura 2a). Las entradas de aluminio desde el sedimento no parecen importantes para las estaciones alejadas de los bordes continentales.

La masa de agua predominante en la zona profunda del área de muestreo es el agua NADW, con concentraciones de aluminio próximas a 20 nM, tal y como se observa en los perfiles de las estaciones CH-5, CH-6 o HE-1 por debajo de 3000 m. En algunas estaciones, como la HE-2 y más claramente en la CH-6 se observan pequeños descensos en la concentración de aluminio por debajo de 4000 m. En estas profundidades está presente el Agua Antártica de Fondo (AABW), aunque diluida con el NADW. Las variaciones observadas pudieran deberse a la presencia de trazas de esta masa de agua que presenta en origen (Antártico) valores muy bajos en la concentración de aluminio debido a las condiciones eutróficas y ausencia de entradas eólicas.

Conclusiones

El comportamiento de las concentraciones de aluminio observado en aguas superficiales sugiere que la distribución del elemento en esta capa está afectada tanto por factores físicos (estratificación de la columna) como por biológicos (producción prima-

ria) o geoquímicos (entradas eólicas). En consecuencia, la posible utilización del aluminio como trazador en la capa superficial está limitada por la variación estacional y regional de los procesos indicados. Por el contrario, las distribuciones de aluminio disuelto en las aguas intermedias y profundas del Océano Atlántico trazan las masas de agua presentes. Máximos y mínimos en la concentración del aluminio siguen la pauta de mezcla de las masas de agua LSW, MW y AAIW, pudiéndose utilizar, a la par que otros elementos como nutrientes u oxígeno, para establecer su origen. En aguas profundas próximas a la plataforma continental y en áreas de elevado hidrodinamismo, la interpretación de las distribuciones de aluminio debe realizarse con precaución debido a la posible disolución del sedimento.

AGRADECIMIENTOS: Agradecemos al Dr. C.M.G van den Berg su amable invitación a participar junto con los miembros de su equipo en la campaña RV76. Este trabajo no se hubiera podido llevar a cabo sin las facilidades aportadas por los Laboratorios de Oceanografía de la Universidad de Liverpool y el apoyo del Natural Environmental Research Council.

BIBLIOGRAFÍA

- Arhan, M., A. Colin De Verdière & L. Mémerly. 1994. J. The Eastern Boundary of the Subtropical North Atlantic. *Phys. Ocean.* 24: 1295-1316.
- Hernández Brito, J.J., M.D. Gelado Caballero, J. Pérez Peña & J.A. Herrera Melián. 1994. Fast determination of Aluminium reactive to 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid in sea-water. *Analyst* 119: 1593-1597.
- Klemming, 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.
- Measures, C.I & J.M. Edmond. 1988. Aluminium as a tracer of the deep outflow from the Mediterranean. *J. Geophys. Res.* 93: 591-595.
- Measures, C.I., B. Grant, M. Khadem, D.S. Lee & J.M. Edmond. 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.
- Moore, R.M. 1981. Oceanographic distributions of zinc, cadmium, copper and aluminium in waters of the central Arctic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 2475-2482.
- Orians, K. & K.W. Bruland. 1985. Dissolved aluminum in the central North Pacific. *Nature* 316: 427-429.
- Orians, K. & K.W. Bruland. 1986. The biogeochemistry of aluminium in the Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 78: 397-410.