

Zinc concentrations in the water column influenced by the oil spill
in the vicinity of the *Prestige* shipwreck

Concentraciones de zinc en la columna de agua influida por el derrame de fuel
en los alrededores a la zona de naufragio del *Prestige*

Ricardo Prego*
Antonio Cobelo-García

Marine Biogeochemistry Research Group
Instituto de Investigaciones Marinas (CSIC)
C/ Eduardo Cabello 6
36208 Vigo, España
*E-mail: prego@iim.csic.es

Recibida en enero de 2003; aceptada en febrero de 2003

Abstract

Sixteen days after the *Prestige* tanker sank in the Northeast Atlantic (42°11' N, 12°02' W), a sampling campaign in the neighbouring water column was carried out in order to evaluate the possibility of zinc contamination due to the oil spill. Samples were taken in the water column (0–190 m) and in bottom waters –in the vicinity of the bow and stern– where the tanker lies (3520–3820 m). Total zinc concentrations found ranged from 14 to 571 nM, which are from one to two orders of magnitude higher than typical concentrations in these waters (0.2–3.2 nM). Therefore, a contamination by this metal, contained in the oil spilt from the tanks of the sunken ship, was detected. Zinc was also found to be a good tracer to detect the presence of fuel in those areas free of patches.

Key words: zinc, oil spill, seawater, Northeast Atlantic Ocean.

Resumen

Dieciséis días después del hundimiento del petrolero *Prestige* en el Atlántico Noreste (zona 42°11' N, 12°02' W) se llevó a cabo una campaña de muestreo en la columna de agua adyacente para evaluar la posible contaminación de zinc debido al fuel derramado al agua. Para ello se tomaron muestras en la columna de agua (0–190 m) y en el fondo marino –en las proximidades de la proa y popa– donde yace el petrolero (3530–3820 m). Las concentraciones totales de zinc obtenidas oscilaron entre 14 y 571 nM, esto es, de uno a dos órdenes de magnitud superiores a las normales en esas aguas (0.2–3.2 nM). Se detecta, pues, una contaminación por este metal contenido en el fuel vertido procedente de los tanques del buque hundido. El zinc resulta, además, un buen trazador para detectar la presencia de fuel en zonas limpias de manchas.

Palabras clave: zinc, derrame de fuel, agua de mar, Océano Atlántico Noreste.

Introduction

Zinc is a relatively abundant element in the environment (70 $\mu\text{g g}^{-1}$ in the continental crust; Wedepohl, 1991) and is essential for living organisms. Concentrations of zinc in ocean waters range from 0.05 to 9 nM, with an average value of 6 nM (Millero and Sohn, 1992). Contamination by this metal normally occurs in the coastal systems impacted by urban and industrial effluents (Nriagu and Pacyna, 1988) that cause an increase of its concentration in the water column and sediments. This increase has been detected in several points along the Galician coast (Prego and Cobelo-García, 2003). However, zinc contamination in oceanic waters is atypical.

Introducción

El zinc es un elemento relativamente abundante en la naturaleza (70 $\mu\text{g g}^{-1}$ en la corteza terrestre; Wedepohl, 1991) y que resulta esencial para los seres vivos. El agua oceánica contiene entre 0.05 y 9 nM Zn con un valor medio de 6 nM (Millero y Sohn, 1992) y la contaminación por este metal ocurre normalmente en los ecosistemas costeros que son dañados desde el litoral por vertidos urbanos e industriales (Nriagu y Pacyna, 1988), los cuales originan un incremento de sus concentraciones en agua y sedimento, detectables en algunos puntos de la costa gallega (Prego y Cobelo-García, 2003). Por el contrario, la contaminación del agua oceánica por zinc es algo inusual.

La existencia de metales pesados en el petróleo es consustancial a su origen (hasta un 0.03% de metales;

The occurrence of heavy metals in the oil is consubstantial to its origin (up to 0.03% of metals; Marañón, 2000). The presence of metals (including zinc) in the oil spilt off the coast of Kuwait during the Gulf War has been indicted as one of the major causes of the coastal contamination (Bu-Olayan *et al.*, 1998). The unrefined oil transported by the *Prestige* tanker contains, based on emulsion analysis, approximately 1 ppm of zinc. The satellite photos taken of the ocean surface in the area of the *Prestige* shipwreck showed several oil patches; for this reason, SASEMAR (Sociedad Española de Salvamento y Seguridad Marítima) planned the PRESTINAUT campaign in order to evaluate, among other matters, the potential contamination of the water column.

Material and methods

In the area comprised by the two fragments of the sunken *Prestige*, 32 water column samples were taken and analyzed for total zinc concentrations. The samples were collected during 4–8 December 2002, both in the water column close to the ocean surface over the vertical of the tanker wreckage and in bottom waters close to where the bow and stern of the tanker lie. The first set of samples was collected from the R/V *Atalante*, which, as it was assigned to observe the wreckage, only had 200 m of wire suitable for the hydrographic bottles (1.7 L; General Oceanics). These bottles were used at four stations to collect water from 0, 5, 10, 20, 50, 100 and 190 m depth. The second set of samples was taken from the *Nautila* manned submersible, to which a hydrographic bottle was attached. The bottle was closed after sample collection with the articulated arm. Using this procedure, samples were taken at four different immersions, three of them less than 5 m from the tankers and one at 100 m above the bow (table 1).

Immediately after arrival of the hydrographic bottles to the deck of the R/V *Atalante*, the water samples were taken for the analysis of zinc using new low-density polyethylene bottles

Marañón, 2000) y su presencia, con el zinc entre ellos, en el crudo vertido a la costa de Kuwait durante la guerra del Golfo se ha señalado como causa de una importante contaminación litoral (Bu-Olayan *et al.*, 1998). El fuel pesado transportado por el petrolero *Prestige* contiene, en base al análisis de su emulsión, en torno a 1 ppm de zinc, y las observaciones por satélite de la superficie oceánica en la zona de hundimiento del buque indicaron la presencia de manchas de fuel, por lo que SASEMAR (Sociedad Española de Salvamento y Seguridad Marítima) planteó la campaña denominada PRESTINAUT para evaluar, entre otras cuestiones, la posibilidad de contaminación en la columna de agua.

Material y métodos

En el área marina que comprende las dos partes hundidas del petrolero *Prestige* se ha analizado la concentración de zinc en 32 muestras de la columna de agua. Éstas se obtuvieron del 4 al 8 de diciembre de 2002, tanto en la columna de agua próxima a la superficie oceánica sobre la vertical del pecio del petrolero, como cerca del fondo marino donde reposan la proa y popa del mismo. Las primeras se extrajeron desde el B/O *Atalante* que, al ser consignado para la observación de los pecios, solo disponía de 200 m de cable apto para botellas hidrográficas. Éstas, con una capacidad de 1.7 L (General Oceanics), se utilizaron en cuatro estaciones (tabla 1) para recoger agua a profundidades de 0, 5, 10, 20, 50, 100 y 190 m. Las segundas se tomaron desde el batiscafo *Nautila*, al que se acopló una botella de las anteriormente citadas para ser cerrada mediante la acción de su brazo articulado. De esta manera se obtuvieron muestras de agua en cuatro inmersiones, tres de ellas a menos de cinco metros de los tanques del petrolero y una a 100 m por encima de su proa (tabla 1).

Inmediatamente a la llegada de las botellas oceanográficas a la cubierta del B/O *Atalante*, se tomaron muestras de agua para análisis de zinc en botellas (0.5 L) nuevas de polietileno de baja densidad. Dichas botellas habían sido lavadas

Table 1. Sampling stations in the water column taken from the R/V *Atalante* (A) and in bottom waters (N) close to the bow and stern areas of the sunken oil tanker taken from the *Nautila* manned submersible.

Tabla 1. Estaciones de muestreo en la columna de agua tomadas desde el B/O *Atalante* (A) y en aguas del fondo oceánico (N) cerca de la proa y la popa del petrolero hundido, tomadas desde el batiscafo *Nautila*.

Day (December 2002)	Station number	Latitude N	Longitude W	Levels (m depth)
5	A1	42°14.393'	12°03.785'	0–5–10–20–50–100–190
6	A2	42°10.354'	12°04.180'	0–5–10–20–50–100–190
8	A3	42°12.591'	12°03.165'	0–5–10–20–50–100–190
8	A4	42°11.300'	12°05.363'	0–5–10–20–50–100–190
4	N1	42°12.481'	12°03.250'	3715 (over bow)
6	N2	42°10.600'	12°03.800'	3819 (near bow)
7	N3	42°12.366'	12°02.929'	3530 (near stern)
8	N4	42°12.366'	12°02.929'	3530 (near stern)

(0.5 L). These bottles were previously acid-washed (10% nitric acid) for a week, rinsed (five times) with Milli-Q⁵⁰ (Millipore), filled with Milli-Q⁵⁰ acidified to pH 2 using HNO₃ 65% (Merck Suprapur) and stored in zip-lock plastic bags. Just before taking the samples, the bottles were emptied and rinsed with the sample; once the sample was taken, the bottles were again packed in zip-lock plastic bags and frozen. At the onshore clean laboratory, samples were thawed and acidified, using HNO₃ 65% Merck Suprapur, to pH ~3 and digested for 1 h using a 705 UV Digestor (Metrohm).

The analysis of zinc was carried out by means of differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), using a 745 VA Trace Analyzer (Metrohm) attached to a 695 Autosampler (Metrohm). All the analytical procedure was undertaken inside a clean laboratory using clean techniques in order to avoid the contamination of samples. Blanks of the analytical procedure were run –one blank every four samples– and results are blank corrected.

The accuracy of the analytical procedure was checked by analyzing two different certified reference materials, CRM-403 (North Sea Water; BCR, Community Bureau of Reference) and CASS-4 (Coastal Seawater; NRC, Canada), obtaining a good agreement with the certified concentrations. Thus, a concentration of [Zn] = 23.4 ± 2.9 nM, *n* = 4 (certified value [Zn] = 26.4 ± 3.0 nM) for CRM-403 and of [Zn] = 5.35 ± 0.14, *n* = 3 (certified value [Zn] = 5.83 ± 0.87 nM) for CASS-4 were obtained.

Results and discussion

Results of the zinc analysis in the water column at the four stations (A1–A4) are plotted in figure 1. The values obtained are much higher than the zinc concentrations reported for the Northeast Atlantic Ocean; thus, values of total zinc

previamente con ácido nítrico (10%) durante una semana, enjuagadas (5 veces) con agua Milli-Q⁵⁰ (Millipore) y almacenadas hasta su utilización –en bolsas de plástico con cierre *zip-lock*– llenas de agua Milli-Q⁵⁰ acidificada a pH 2 con HNO₃ 65% (Merck Suprapur). Justo antes de la toma de muestra, las botellas fueron vaciadas y enjuagadas con la propia muestra; una vez tomadas se guardaron nuevamente en sus bolsas plásticas y se congeló la muestra. Posteriormente en tierra y en un laboratorio limpio, las muestras fueron descongeladas y acidificadas –utilizando HNO₃ 65% Merck Suprapur– a pH ~3 y digeridas en un digestor ultravioleta 705 UV Digestor (Metrohm) durante 1 hora.

El análisis de zinc fue llevado a cabo mediante voltametría de redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV) utilizando un 745 VA Trace Analyzer (Metrohm) acoplado a un 695 Autosampler (Metrohm). Todo el procedimiento analítico se llevó a cabo en un laboratorio limpio utilizando técnicas apropiadas para evitar la contaminación de las muestras. Durante el análisis se hicieron blancos del procedimiento analítico –1 blanco por cada 4 muestras– y con ellos los resultados fueron corregidos.

La exactitud del procedimiento analítico fue verificada mediante el análisis de dos materiales de referencia, CRM-403 (North Sea water; BCR, Community Bureau of Reference) y CASS-4 (Coastal Seawater; NRC, Canadá), obteniendo una buena concordancia con los valores certificados. Así, se obtuvo un valor de [Zn] = 23.4 ± 2.9 nM, *n* = 4 (valor certificado [Zn] = 26.4 ± 3.0 nM) para el CRM-403 y de [Zn] = 5.35 ± 0.14, *n* = 3 (valor certificado [Zn] = 5.83 ± 0.87 nM) para el CASS-4.

Resultados y discusión

Los resultados de los análisis de zinc en la columna de agua para las cuatro estaciones (A1–A4) se recogen en la figura 1. Los valores de estas concentraciones son siempre muy superiores a los datos existentes en la bibliografía para el Atlántico Noreste, donde se obtuvieron (Landing *et al.*, 1995; Ellwood y Van den Berg, 2000) valores dentro del rango de 0.1 a 3.0 nM de zinc total para la columna de agua (de 0–4000 m de profundidad) y un comportamiento del zinc típico como nutriente en primavera, esto es, un mínimo en superficie y máximos más profundos, pero siempre a profundidades mayores a los 190 m, límite del muestreo realizado desde el B/O *Atalante*.

Los resultados confirman la existencia de contaminación por zinc (tabla 2) en la columna de agua. Dicha contaminación es máxima en la superficie (0–5 m), aunque ésta se hallase libre de restos visibles de fuel emulsionado. Los valores normales de zinc en aguas superficiales del Atlántico Noroeste –tanto disuelto como total– se encuentran comprendidos entre 0.28 nM y 1.53 nM (Ellwood y Van den Berg, 2000), mientras que las concentraciones medidas oscilaron entre 160 y 570 nM, es decir, 2 órdenes de magnitud superiores. Debajo de los 10 m de capa superficial las concentraciones de zinc encontradas

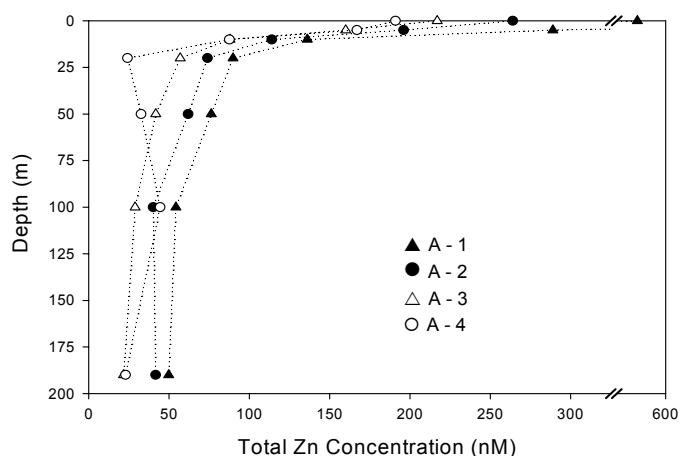


Figure 1. Depth profiles (0–200 m) of total zinc concentrations (unfiltered samples) in the water column at four stations in the area of the *Prestige* shipwreck.

Figura 1. Perfiles de profundidad (0–200 m) de las concentraciones totales de zinc (muestras sin filtrar) en la columna de agua de las cuatro estaciones en los alrededores del hundimiento del *Prestige*.

ranging from 0.1 to 3.0 nM were reported (Landing *et al.*, 1995; Ellwood and Van den Berg, 2000) for the water column (0–4000 m depth) with a typical nutrient-type behaviour, that is, a minimum at surface and maximum values at deep waters, always below 190 m.

The results indicate a contamination by zinc (table 2) in the water column. This contamination is maximum at the surface (0–5 m) even at those sampling stations where no oil patches were visible. Typical zinc concentrations in surface waters –dissolved and total– generally range from 0.28 to 1.53 nM (Ellwood and Van den Berg, 2000), whereas the concentrations found in this study range from 160 to 570 nM, that is, two orders of magnitude higher. Below 10 m depth, the zinc concentrations found ranged from 20 to 140 nM, always decreasing with depth, but much higher than the typical oceanic zinc concentrations (0.2–1.6 nM; Landing *et al.*, 1995).

The rubble of the tanker lies at 3530 and 3819 m depth. This depth corresponds to the North-East Atlantic Deep Water (NEADW), which is of homogeneous characteristics both in space and time. The temperature at the wreckage depth is around 2.52–2.58°C and the salinity, 34.89–34.92 (Arhan *et al.*, 1991). Typical zinc concentrations in the NEADW, taking as reference the 3000–4000 m depth in the North Atlantic given by Landing *et al.* (1995), range from 1.5 to 2.5 nM for dissolved zinc and from 1.5 to 3.2 for total zinc. Therefore, the results obtained in this deep water also show high zinc concentrations; concentrations are lower close to the bow (14 and 59 nM at stations N3 and N4) than close to the stern (66 nM at N2) and also lower than 100 m above (125 nM at N1).

The occurrence of fuel in the samples was analyzed by means of fluorescence (Álvarez-Salgado, pers. comm.), expressed as relative units. The good correlation shown between the fluorescence and the total zinc concentrations can be seen in figure 2. Therefore, compared to other trace metals measured such as copper and lead, zinc is a good tracer for the contamination from the fuel even in those areas where no oil patches are observed. The relationship between fuel and zinc can be expressed by the following equation:

$$\text{Fuel} = 1.9 + 0.022 [\text{Zn}] \quad r^2 = 0.88$$

where the fuel concentration in the water is expressed as fluorescence relative units (RU) and the total zinc concentration in nM.

Zinc is a common element in the environment and is essential for living organisms, but it may be toxic to the marine biota at high concentrations (DeValls and Chapman, 1998). In the oceanic surface waters free of oil patches, the zinc concentrations found were much higher than those reported as the toxic threshold for several phytoplankton species, such as the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*, for which toxic effects have been observed at zinc concentrations higher than 10 nM (Kozelka and Bruland, 1998). However, superior species are more resistant to zinc contamination; in this sense,

Table 2. Zinc concentration range (nM) found in the surface ocean layer and in the bottom waters close to the area of the *Prestige* shipwreck. Typical, uncontaminated, zinc concentrations in the Atlantic Ocean are summarized in the right column (see references in text).

Tabla 2. Concentraciones de zinc (nM) encontradas en la capa superficial oceánica y en el fondo marino en los alrededores del hundimiento del *Prestige*. En la columna derecha se indican las concentraciones típicas de zinc, en ausencia de contaminación, en el Océano Atlántico (referencias en el texto).

Station	Shipwreck area [Zn] (nM)	Depth (m)	Typical concentrations [Zn] (nM)
A	571–160	0–5	1.5–0.3
A	76–22	50–190	1.6–0.2
N	124–14	3530–3820	3.2–1.5

variaron entre 20 y 140 nM, siempre decrecientes con la profundidad, pero muy superiores a los 0.2–1.6 nM (Landing *et al.*, 1995) propios de aguas oceánicas prístinas.

Los restos del petrolero se encuentran a 3530 y 3819 m de profundidad, esto es, inmersos en el Agua Profunda del Atlántico del Noreste (NEADW, por sus siglas en inglés), una masa de agua de características muy homogéneas en tiempo y espacio. La temperatura a la profundidad del pecio está entre 2.52 y 2.58°C y su salinidad entre 34.89–34.92 (Arhan *et al.*, 1991). Las concentraciones naturales de zinc en el NEADW, tomando como referencia las profundidades de 3000–4000 m en el Atlántico Norte según un ejercicio de intercalibración para metales (Landing *et al.*, 1995), se encuentran entre 1.5 y 2.5 nM para el disuelto y 1.5 y 3.2 nM para el total. Por consiguiente, los análisis de zinc en esa agua también muestran una elevada concentración, la cual es menor junto a la popa (14 y 59 nM en N-3 y N-4, respectivamente) que en la proa (66 nM en N-2), y ésta menor, a su vez, que 100 m más cerca de la superficie (124 nM en N-1).

La presencia de fuel en estas mismas muestras ha sido analizada en unidades relativas por fluorescencia (Álvarez-Salgado, com. pers.) y sus valores presentaron una buena correlación frente a las concentraciones de zinc, como se observa en la figura 2. Ello hace que el zinc, en comparación con otros metales medidos como Cu y Pb, sea un buen trazador de la existencia de contaminación derivada del fuel, incluso en zonas marinas donde no se observan manchas. La relación entre fuel y zinc se expresa mediante la ecuación siguiente:

$$\text{Fuel} = 1.9 + 0.022 [\text{Zn}] \quad r^2 = 0.88$$

donde la concentración de fuel en el agua se expresa como unidades relativas (UR) de fluorescencia y la concentración total de Zn en nM.

El Zn es un elemento usual en el medio ambiente y esencial para los organismos, pero puede ocasionar toxicidad en los organismos marinos, a elevadas concentraciones (DeValls y Chapman, 1998). En el agua superficial oceánica libre de manchas de fuel, los niveles detectados para este metal son

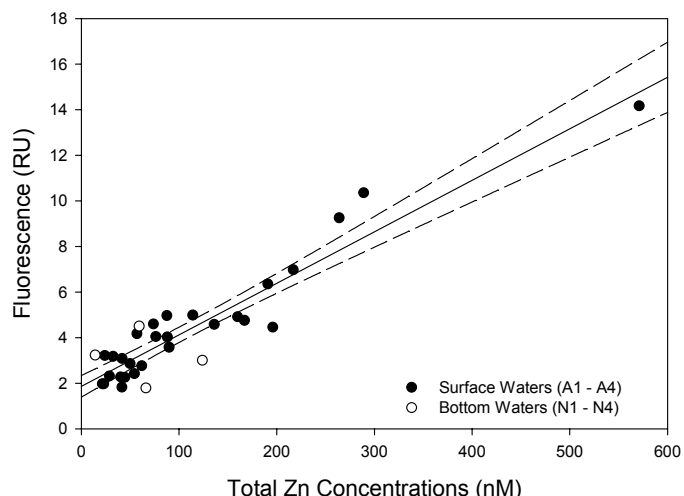


Figure 2. Correlation between fluorescence (expressed as relative units, RU) and total zinc (nM) concentrations in surface waters (0–200 m depth) and bottom waters (3530–3820 m depth). Solid line represents the regression line for all the data set, whereas broken lines represent the confidence intervals at 95%.

Figura 2. Correlación entre la fluorescencia (expresada como unidades relativas, RU) y las concentraciones de zinc total (nM) en las aguas superficiales (0–200 m) y de fondo (3530–3820 m de profundidad). La línea continua representa la regresión lineal para todo el conjunto de datos mientras que las líneas discontinuas representan los intervalos de confianza al 95%.

no adverse effects were observed below concentrations of 10,700 nM (Martín-Díaz, 2002) in living organisms such as *Carcinus maenas*, *Procambarus clarkii* or *Scrobicularia plana*. The concentrations in those areas affected by masses of fuel may be higher than those reported here, and it is necessary to quantify the occurrence of this metal. Nevertheless, it has been shown that considerable concentrations of zinc can be adsorbed by aquatic plants, being passively transported only in the intracellular spaces (Inglett, 1983; Ohnesorge and Wilhelm, 1991); moreover, zinc concentrations in several bivalves and crustaceans can be up to three orders of magnitude higher than the typical (unpolluted) concentrations in seawater (Bockris, 1977).

Conclusions

The oil spill from the sunken tanker *Prestige* has originated a zinc contamination in the surrounding water column. Zinc has increased its concentrations from one to two orders of magnitude with respect to the natural values, reaching the highest concentrations at the ocean surface (190–570 nM). This metal was found to be a good tracer to study the occurrence of fuel in the water column.

Acknowledgements

The authors would like to thank the crew of the R/V *Atalante* and manned submersible *Nautilie* for their cooperation and, particularly, Waldo Redondo for the sample collection; Fiz. F. Pérez for his helpful comments on the PRESTINAUT

bastante superiores a los señalados como límite tóxico para diferentes especies de fitoplancton, tales como la diatomea costera *Thalassiosira weissflogii*, en la que se han observado efectos tóxicos a concentraciones de zinc superiores a 10 nM (Kozelka y Bruland, 1998). Sin embargo, las especies superiores son más resistentes a la contaminación por zinc; así, en organismos tales como *Carcinus maenas*, *Procambarus clarkii* o *Scrobicularia plana* no se han observado efectos adversos hasta concentraciones de 10700 nM (Martín-Díaz, 2002). Los niveles en áreas afectadas por cúmulos pueden ser superiores al señalado, y es necesario cuantificar la presencia de este metal. No obstante, el zinc en plantas acuáticas (Inglett, 1983; Ohnesorge y Wilhelm, 1991) puede ser absorbido en gran cantidad y sólo transportado pasivamente en los espacios intracelulares. Además, en algunos bivalvos y crustáceos la concentración de este metal llega a ser tres ordenes de magnitud superior a las concentraciones naturales en el agua de mar (Bockris, 1977).

Conclusión

El vertido de fuel desde los depósitos del petrolero hundido *Prestige* origina en la columna de agua próxima una contaminación por zinc, el cual aumenta su presencia de 1 a 2 órdenes de magnitud con respecto de la concentración natural, y tiene su máxima concentración en la superficie oceánica con 190–570 nM de zinc. Este metal resulta un buen trazador para la presencia de fuel en la columna de agua.

Agradecimientos

Los autores damos las gracias a la colaboración prestada por la tripulación del B/O *Atalante*, el batiscafo *Nautilie* y, en particular, a Waldo Redondo por la toma de muestras; a Fiz. F. Pérez por sus comentarios sobre la campaña PRESTINAUT; a X.A. Álvarez-Salgado por los datos de fluorescencia; a Daniel Caride por su asistencia técnica y a SASEMAR por habernos permitido trabajar en su campaña. A. Cobelo-García agradece al Ministerio de Ciencia y Tecnología el apoyo financiero (beca FPI).

Traducido al español por los autores.

campaign; X.A. Álvarez-Salgado for the fluorescence data; Daniel Caride for technical assistance; and SASEMAR for letting us work on the campaign. The second author would like to thank the Spanish Ministry of Science and Technology for the financial support (FPI grant).

References

- Arhan, M., Billand, A., Colin de Verdiere, A., Daniault, N. and Prego, R. (1991). Hydrography and velocity measurements offshore from the Iberian Peninsula. BORD-EST, Data Report. IFREMER, Campagnes Océanographiques Françaises, No. 2 (v. 2), 233 pp.

- Bockris, J.O'M. (1977). *Environmental Chemistry*. Plenum Press, pp. 461–467.
- Bu-Olayan, A.H., Subrahmanyam, M.N.V., Al-Sarawi, M. and Thomas B.V. (1998). Effects of the Gulf War oil spill in relation to trace metals in water, particulate matter, and PAHs from the Kuwait Coast. *Environ. Intern.*, 24: 789–797.
- DelValls, A. and Chapman (1998). Site-specific sediment quality values for the Gulf of Cádiz (Spain) and San Francisco Bay (USA), using the sediment quality Triad and Multivariate Analysis. *Ciencias Marinas*, 24: 313–336.
- Ellwood, M.J. and Van den Berg, C.M.G. (2000). Zinc speciation in the Northeastern Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 68: 295–306.
- Inglett, G.E. (1983). Nutritional Bioavailability of Zinc. American Chemical Soc., Symp. Ser. 210pp.
- Kozelka, P.B. and Bruland, K.W. (1998). Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. *Mar. Chem.*, 60: 267–282.
- Landing, W.M., Cutter, G.A., Dalziel, J.A., Flegal, A.R., Powell, R.T., Schmidt, D., Shiller, E.A., Statham, P., Westerlund, S. and Resing, J. (1995). Analytical intercomparison results from the 1990 Intergovernmental Oceanographic Commission open-ocean baseline survey for trace metals: Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 49: 253–265.
- Marañón, E. (2000). La polución de los mares. En: J.L. Ruiz (ed.), *Temas de Química Oceanográfica*. Univ. Cádiz-UNED, pp. 189–250.
- Martín-Díaz, M.L. (2002). Utilización de biomarcadores como indicadores de efectos tóxicos producidos por Zn, Cd y Cu disueltos a concentraciones ambientales sobre *Carcinus maenas*. Tesis de licenciatura, Universidad de Cádiz.
- Millero, F.J. and Sohn, M.L. (1992). Minor elements of seawater. In: *Chemical Oceanography*. CRC, pp. 115–156.
- Nriagu, J.O. and Pacyna, J.M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333: 134–139.
- Ohnesorge, F.K. and Wilhelm, M. (1991). Zinc. In: E. Merian (ed.), *Metals and their Compounds in the Environment (Part II)*. VCH, Weinheim, pp. 1309–1342.
- Prego, R. and Cobelo-García, A. (2003). Twentieth Century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environ. Pollut.*, 121: 425–452.
- Wedepohl, K.H. (1991). The composition of the upper Earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in raw materials. Natural resources. In: E. Merian (ed.), *Metals and their Compounds in the Environment (Part I)*. VCH, Weinheim, pp. 3–17.