

Esquàmules de coure i esfèrules daurades: uns components aliens a la pols d'origen africà

Lluís A. FIOL, Joan J. FORNÓS i José A. GUIJARRO

SHNB



SOCIETAT D'HISTÒRIA
NATURAL DE LES BALEARS

Fiol, L.A., Fornós, J.J. i Guijarro, J.A. 2019. Esquàmules de coure i esfèrules daurades: uns components aliens a la pols d'origen africà. *Boll. Soc. Hist. Nat. Balears*, 62: 25-32. ISSN 0212-260X. e-ISSN 2444-8192. Palma (Illes Balears).

A partir d'una petita pluja de fang que va tenir lloc al nucli urbà de Palma el dia 5 de maig de 2017, s'han descrit per primera vegada esfèrules daurades associades a les característiques pluges de fang procedents del nord d'Àfrica. Un dels components d'aquestes esfèrules són les esquàmules de coure (que també presenten petites acícules de zinc) i que han estat detectades en 39 ocasions en les observacions fetes des de 1979, a part de les esfèrules de fang ja registrades des de 1983. Malgrat que s'ha observat que les esquàmules de Cu sempre van lligades a pluges de fang, no hem pogut reconèixer en quin moment s'incorporen al núvol de pols africana. Fins ara sols s'han localitzat esfèrules daurades en una ocasió, que sols tenen una semblança formal amb les esfèrules de fang.

Paraules clau: *Pluges de fang, esquàmules de coure, esfèrules daurades, Mallorca.*

COPPER FLAKES AND GOLDEN SPHERULES: A NON-HABITUAL COMPONENT OF DUST FROM AFRICAN ORIGIN. From a dust rain that took place in the urban nucleus of Palma on May 5, 2017, we describe for the first time the presence of a particular type of golden spherules accompanied by copper flakes along with mud spherules already known since 1983. One of the components of these spherules are copper flakes (which also present small zinc needles). They have been detected on 39 occasions in observations made since 1979, apart from the dust spherules already registered since 1983. Although it has been observed that Cu flakes are always linked to dust rains, we have not been able to recognize when they are incorporated into the African dust cloud. Until now the golden spherules have been found only in one occasion, which only have a formal resemblance to the classical mud spherules.

Key words: *Dust rains, golden spherules, Mallorca.*

Lluís A. FIOL i Joan J. FORNÓS, *Departament de Biologia, Universitat de les Illes Balears*; José A. GUIJARRO, *Agència Estatal de Meteorologia. Delegación Territorial en Illes Balears*

Recepció del manuscrit: 22-gener-2019; revisió acceptada: 12-setembre-2019.

Introducció

Les pluges de fang són un fenomen relativament freqüent a la Mediterrània occidental. Són molts els treballs que incideixen sobre el tema, tant des d'un punt de vista del simple registre del fenomen i freqüència (Martín i Llasat, 1991; Escudero

et al., 2005; Fiol *et al.*, 2005), com de la seva composició i relació amb les àrees d'origen (Ávila, 1999; D'Almeida, 1986; Loÿe-Pilot i Morelli, 1988), aspectes meteorològics, o de la seva relació i transcendència dins de la formació de sòls i registre geològic (Fornós *et al.*, 1997; Muhs

et al., 2010; Prodi i Fea, 1978 i 1979; Prospero, 1996; Varga *et al.*, 2016).

Dins d'aquest context el nostre grup, ha anat recollint dades de les pluges de fang esdevingudes a l'illa de Mallorca des de l'any 1979 (de 474 registres se'n van recollir 126 mostres, i d'aquestes en 49 casos es detectaren les ja conegudes esfèrules de fang).

El nom de pluges de fang, suggereix que el fenomen sempre va acompanyades de precipitació aquosa, essent aquest la forma més senzilla de detectar el procés, però també tenen lloc altres formes de precipitació com serien les deposicions seques i/o mixtes (Avila, 1999; Pardo i Bañón, 2017). El fet de la dificultat de la seva detecció fa que fins a l'actualitat el fenomen ha estat poc quantificat. Un exemple típic de deposició seca és la presència d'esfèrules, ja registrades des de 1983 (Fiol i Guijarro, 2000; Fiol *et al.*, 2001; 2018).

En les 126 mostres citades es va observar en 39 ocasions (la primera en una mostra de 1979) un element poc comú a les pluges de fang analitzades fins a la data. Es tracta de partícules daurades en forma laminar (esquàmules) que se presenten en proporcions molt variables dins de cada una de les mostres.

També a una petita pluja de fang de caràcter mixt (deposició seca/humida) recollida en el nucli urbà de Palma el 05 05 17, a part d'una petita quantitat d'esfèrules de fang, varen tornar a aparèixer esquàmules daurades identificades anteriorment (19 09 14), al mateix temps i de forma ben visible foren observades, per primera i única vegada, esfèrules daurades.

Donada la peculiaritat de la mostra recollida es van plantejar com a objectius del present treball la descripció, així com l'anàlisi elemental, i tal volta esbrinar el seu possible origen, tan de les esquàmules com

de les esfèrules daurades i situar-lo en un determinat context meteorològic.

Situació meteorològica

La Fig. 1 ens mostra la situació meteorològica del dia de la presa de mostres, caracteritzada per una depressió bastant profunda a l'oceà Atlàntic que estén un solc de baixes pressions relatives cap al sud de les Illes Balears i nord d'Algèria (panell superior esquerre). A 850 hPa (uns 1500 m d'alçada) veiem (panell superior dret) com el vent bufa de direcció sud, advectionant una massa d'aire càlid sobre les Balears. Al nivell mig de l'atmosfera (500 hPa, uns 5500 m) la situació també és típica de les pluges de fang, amb flux del sud-oest sobre les Illes Balears degut a l'esmentada depressió (panell inferior esquerre); el quart panell mostra una situació similar, però és irrellevant degut a la seva alçada, més de 9000 m.

La Fig. 2 mostra la nigulositat associada a aquesta situació a les 12:00 UTC, al canal visible (esquerra) i infraroig (dreta) del satèl·lit METEOSAT. La zona de les Balears apareix amb niguls mitjans i alts propis de la inestabilitat produïda pel flux d'aire càlid a nivells més baixos, mentre que a l'oest de la Península es veuen els braços de niguls amb espiral associats a la depressió de l'Atlàntic.

Resultats i discussió

Esquàmules daurades

La peculiaritat de la mostra recollida el 05 05 2017, juntament amb el fet de l'aparició d'esquàmules de nou, va ser el desencadenant de la revisió de les 126 mostres replegades durant el registre de pluges de fang. Com ja s'ha comentat, aquest fet va donar com a resultat la localització en 39 ocasions d'esquàmules

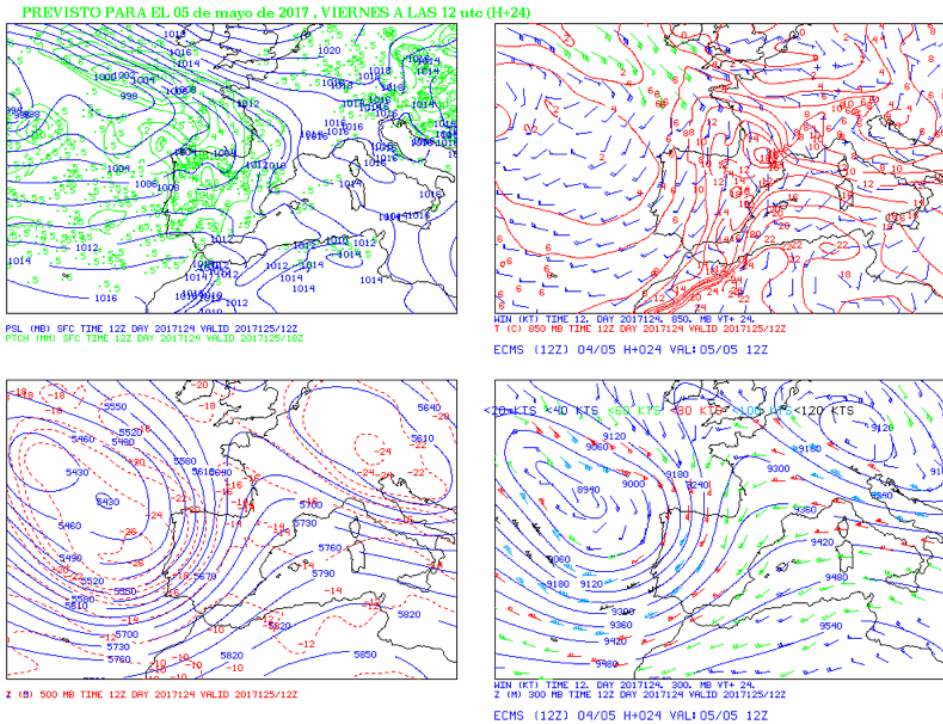


Fig. 1. Situació meteorològica del 5/5/2017. La fila superior de mapes mostren la pressió en superfície (esquerra, en blau) i l'advecció de temperatura (dreta, isotermes en vermell i vents en blau). La fila inferior mostra els geopotencials a 500 i 300 hPa (esquerra i dreta respectivament, en blau).

Fig. 1. May 5th, 2017 weather conditions. Upper maps show surface pressure (left side, in blue colour) and the temperature advection (right side, isotherm in red and wind in blue colour). Lower maps show the geopotentials at 500 and 300 hPa (left and right sides respectively, in blue colour).

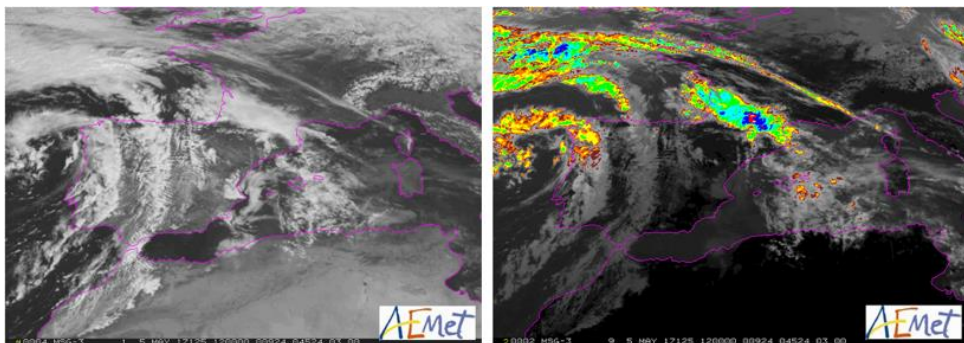


Fig. 2. Imatges del METEOSAT corresponents al 5/5/2017 a les 12:00 hores UTC. Canal visible a l'esquerra i infraroig a la dreta.

Fig. 2. 2017/05/05 at 12 h UTC METEOSAT images. Left side: visible channel, right side: infrared.

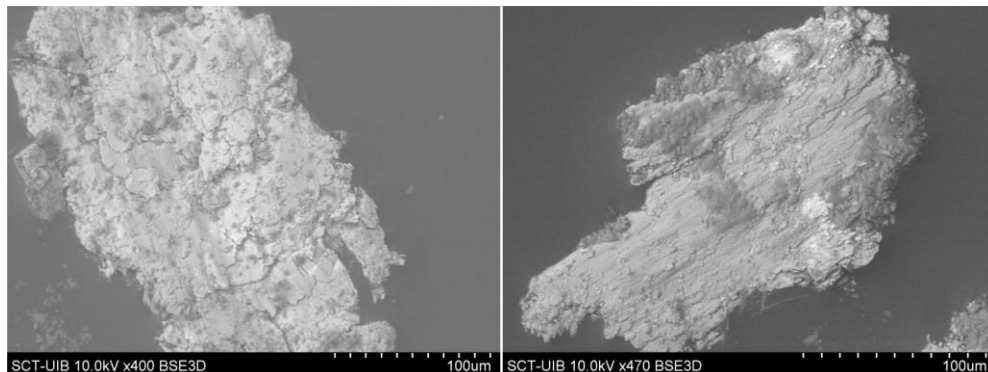


Fig. 3. Aspecte morfològic que presenten les esquàmules daurades

Fig. 3. Golden flakes morphologic aspect.

daurades a partir de juliol de 1979 i a 3 localitats del terme municipal de Palma (Centre ciutat, la barriada d'es Vivero i Campus UIB). La seva presència en cada una de les mostres, que sempre va associada a pluges de fang, presenta una gran variabilitat quantitativa. Aquestes esquàmules presenten una forma laminar, normalment més allargades que amples, amb unes dimensions variables inferiors al mig mil·límetre (20-480 µm x 20-380 µm; n = 25). L'observació amb microscopia electrònica (Fig. 3), permet observar uns

contorns de les esquàmules irregulars amb vores subarrodonides i superfície "esquistosa" formada per una superposició d'escates ("microlàmines").

La seva anàlisi elemental mostra que estan formades majoritàriament per Cu, com indica la microsonda del microscopi electrònic (Fig. 4 esquerra), acompanyada de petites quantitats de Zn en forma d'acícules d'uns 10 µm de llargada (Fig. 4 dreta). A considerar també la presència d'altres metalls pesats, entre ells el Pb (Fig. 4 esquerra).

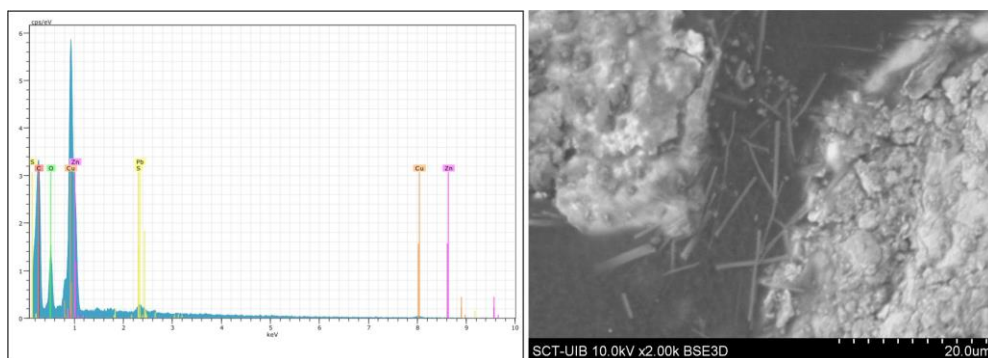


Fig. 4. .Espectre EDX de la composició de les esquàmules (esquerra) i fotografia SEM d'esquàmules de coure on s'observen petits cristalls aciculars de Zn.

Fig. 4. EDX spectra showing the flake composition (left side) and SEM image (right side) of Cu-flakes. Notice small acicular crystals of Zn.

La seva associació amb les pluges de fang no ha pogut ser resolta. El que sembla evident és que possiblement la seva incorporació als aerosols saharians es faci durant els recorregut damunt del continent africà, ja que no han estat detectades mai fora de la seva associació amb les pluges de fang.

Thurston i Spengler (1985) i Mateu (1995), en els seus treballs sobre aerosols, citen el Cu i el Zn com uns dels components de les partícules respirables gruixades, compreses entre 2,5 i 15 µm. Si bé en les nostres mostres, segurament també està present aquesta fracció, les mesures realitzades donen valors considerablement més alts tal i com hem citat abans.

Respecte a la possible font d'aquests elements (esquàmules) contaminants, els autors consultats (Thurston i Spengler, 1985; Molinaroli *et al.* 1993; Mateu, 1995 i Àvila 1999) parlen que el Cu i el Zn, juntament amb altres metalls pesats, són indicadors de pol·lució antropogènica i sembla que la incineració de fems seria una possible font d'aquests elements.

El problema resideix en establir el possible origen del Cu present en les pluges de fang. Precisament els autors, abans citats en parlar dels contaminants, indiquen que

són les tempestes de pols una de les fonts naturals d'aquests contaminants, però no queda clar quin és el seu origen primigeni (Wright, 2003). En el nostre cas, la presència d'esquàmules de Cu ha estat observada des del 1979, data en la qual, per exemple en el cas de Mallorca, la incineradora de Palma encara no estava operativa (posta en marxa 1996-97). Per tant, en el nostre cas haurem de cercar una font més llunyana per aquest component, probablement procedent del nord d'Àfrica.

Esfèrules daurades

En l'observació rutinària de la mostra (05 05 2017) en la lupa binocular va cridar l'atenció la presència d'un tipus particular d'esfèrules caracteritzades per la seva coloració daurada amb diversos nivells d'intensitat. Aquestes van acompanyades, com ja hem comentat, per esquàmules del mateix color així com un petit nombre d'esfèrules de fang ben caracteritzades (Fiol i Guijarro, 2000).

En l'observació al microscopi electrònic, les esfèrules daurades (Fig. 5) presenten un elevat grau d'esfericitat amb una mitjana del diàmetre, resultant de mesurar 100 esfèrules, de 162,8 µm amb una desviació típica de 62,6. Els valors més freqüents estan compresos entre 120 i 220

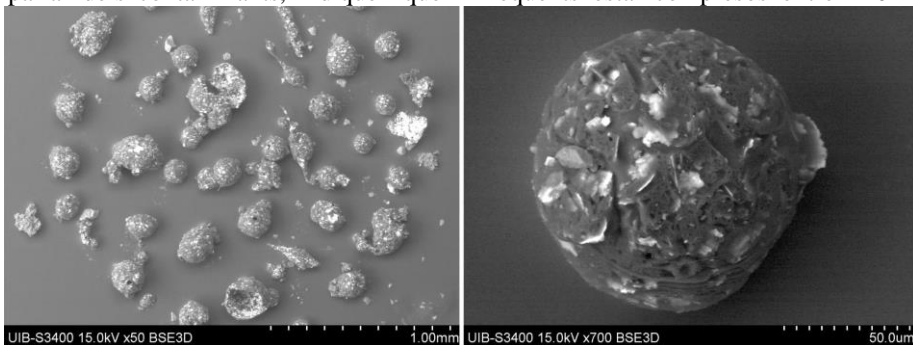


Fig. 5. Aspecte d'un conjunt seleccionat d'esfèrules daurades (esquerra) vistes al microscopi electrònic. A la dreta de la mostra original detall d'una esfèrula daurada.

Fig. 5. Golden spherules SEM overview (left side). Detail of a golden spherule (right side).

μm . A diferència de les esfèrules de fang, les quals presenten un rang de mida similar (Fiol i Guijarro, 2000) i són compactes disgregant-se en contacte amb l'aigua, les esfèrules daurades suren i mantenen la seva forma.

En la Fig. 5, que correspon a una selecció d'esfèrules daurades, es pot observar que freqüentment aquestes presenten gèmmules així com a vegades també és possible observar-hi algun foramen, més o menys regular, que comunica amb una cavitat interior. Algunes esfèrules daurades mostren una forma irregular quant se desenvolupen sobre un filament (Fig. 5 esquerra).

El que pot semblar a primera vista una coberta daurada uniforme, resulta estar formada per esquàmules semi-immersedes o aplicades a una matriu de superfície irregular. Endemés de les esfèrules irregulars formades sobre filaments, s'observen també esfèrules fragmentades que mostren el seu interior format també amb esquàmules (Fig. 5 dreta).

Els microanàlisis de RX-EDS fets durant l'observació al microscopi electrònic indiquen que el Cu és el component

majoritari de les esquàmules, acompanyat de Zn, i a la matriu citada el C és l'element predominant (Fig. 4 esquerra). Aquesta composició és molt divergent respecte als microanàlisis realitzats a les esfèrules de fang on els components majoritaris són silicats i carbonats (Fiol i Guijarro, 2000), a la vegada que la divergència també és ben visible en la textura i forma d'agregació dels grans que conformen les esfèrules resultat de la compactació de la pols africana.

En el tractament d'aquestes esfèrules amb àcid nítric, el Cu entra a formar part d'una sal soluble en aigua, el que permet observar amb més detall la superfície lliure d'esquàmules (Fig. 6 esquerra), així com la irregularitat de la seva superfície que fa pensar en un estadi anterior de mescla fluida (de naturalesa orgànica i esquàmules de coure) que solidifica posteriorment (Fig. 6 dreta).

El procés de formació d'aquestes esfèrules daurades, tenint present les imatges proporcionades pel microscopi electrònic, ens fan pensar que el seu origen podria ésser un aerosol (encara que també seria factible com a resultat d'un bimbolleig) for-

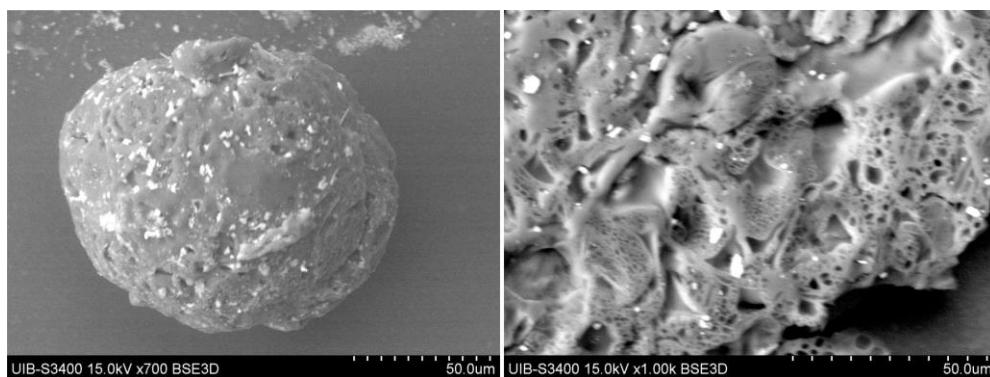


Fig. 6. Aspecte d'una esfèrula daurada una vegada eliminades les esquàmules de coure (esquerra) i detall de la seva superfície (dreta).

Fig. 6. General view of a golden spherule once eliminated the Cu-flakes (left side) and detail of their surface (right side).

mat a partir de la mescla fluïda, comentada abans, probablement de naturalesa plàstica (com podria ser un polietilè) amb abundants esquàmules de Cu. El fet ben conegut de l'actual proliferació de microplàstics en el medi ambient, entre elles d'abundants esfèrules formades per aquests materials, fa pensar que la procedència de la matèria plàstica així com de les esquàmules de Cu tindria un origen antropogènic, probablement relacionat amb processos industrials del nord d'Àfrica.

La presència a la mateixa mostra d'esfèrules de fang, constituïda per pols d'origen africà (Colom, 1948; Fiol *et al.*, 2005) més esquàmules de coure, així com fragments laminars observables a la part superior de l'esfèrula (Fig. 7), permeten concloure que tots aquests materials que formen aquest tipus d'esfèrula varen arribar plegats, si bé no podem saber amb exactitud el moment en el qual aquests components aliens s'han incorporat a la massa de pols africana, ni quin és el seu origen concret.

Conclusions

Dins del conegut procés de les pluges de fang procedents del nord d'Àfrica i que afecten a l'illa de Mallorca, entre d'altres zones, s'han descrit per primera vegada esfèrules daurades associades amb elles. Un dels components d'aquestes esfèrules són les esquàmules de coure (i petites acícules de zinc) detectades en 39 ocasions en les observacions fetes des de 1979. S'ha observat que les esquàmules de Cu sempre van lligades a pluges de fang, però no coneixem en quin moment s'incorporen al núvol de pols africana. Fins ara sols s'han localitzat esfèrules daurades en una ocasió, que sols tenen una semblança formal amb les esfèrules de fang.

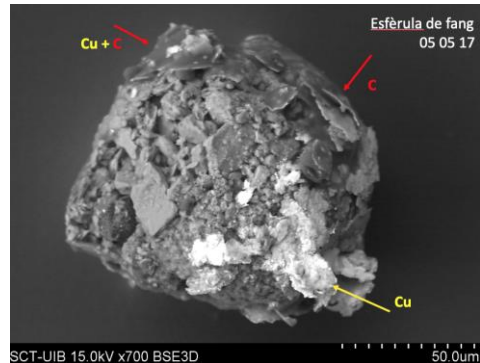


Fig. 7. Esfèrula de fang formada per la integració de diversos materials presents a la massa de pols del mateix dia 5 de maig de 2017 en que es va donar la pluja de fang.

Fig. 7. Dust spherule formed by integrating several elements present in the dust mass corresponding to a dust rain of May 5th, 2017.

Agraïments

El nostre agraïment a l'ajuda prestada pels Drs Joan Cifre i Ferran Hierro dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de les Illes Balears en l'observació, anàlisi al microscopi electrònic, difracció de raigs X i microanàlisi elemental, i als comentaris i suggeriments del Dr Lluís Gómez-Pujol.

Bibliografia

- Àvila, A. 1999. Las lluvias de barro y el transporte y deposición de material sahariano sobre el nordeste de la península Ibérica. *Orsis*, 14: 105-127.
- Colom, G. 1948 Las lluvias de barro en Baleares, bajo el punto de vista geológico. *Revista de Geofísica*, 26 (VII), 194-210.
- D'Almeida, G. A. 1986. A model for Saharan dust transport. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 25, 903-916.
- Escudero, M., Castillo, S., Querol, X., Àvila, A., Alarcón, M., Viana, M. M., Alastuey, A., Cuevas, E. i Rodríguez S. 2005. Wet and dry

- African dust episodes over eastern Spain. *Journal of Geophysical Research*, 110, 15 pp.
- Fiol, L. i Guijarro, J.A. 2000. Esfèrules de pols eòlica, un tipus peculiar de deposició seca a la ciutat de Palma (Mallorca). *Boll. Soc. Hist. Nat. Balears*, 43: 131-138.
- Fiol, L., Guijarro, J. A., i Fornós, J. J. 2001. Las lluvias de barro en el Mediterráneo Occidental: El caso de Mallorca. *Revista de Climatología*, 1: 7-20.
- Fiol, L., Fornós, J.J., Gelabert, B., i Guijarro, J.A. 2005. Dust rains in Mallorca (Western Mediterranean): Their occurrence and role in some recent geological processes. *Catena*, 63: 64-84.
- Fiol, L., Fornós, J.J. i Guijarro, J.A. 2018. Esfèrules daurades: un cas particular associat a una pluja de fang. In: Pons, G.X., del Valle, L., Vicens, D., Pinya, S., McMinn, M. i Pomar, F. (eds.). *Llibre de ponències i resums de les VII Jornades de Medi Ambient de les Illes Balears*. 41-44. Societat d'Història Natural de les Balears (SHNB) - Universitat de les Illes Balears (UIB). ISBN. 978-84-09-06632-2. pp. 75-78.
- Fornós, J. J., Crespi, D. i Fiol, L. 1997. Aspectes mineralògics i texturals de la pols procedent de les pluges de fang a les Illes Balears: la seva importància en alguns processos geològics recents. *Boll. Soc. Hist. Nat. Balears*, 40: 113-122.
- Loÿe-Pilot, M.D. i Morelli, J. 1988. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. *J. Aerosol Sci.*, 19: 577-585.
- Martín, J. i Llasat, M. C. 1991. Las lluvias de barro: anàlisis estadístico de una sèrie de 43 años en Barcelona. *Geographica*, 28: 161-173.
- Mateu, J. 1995. *Contribución al estudio del transporte de aerosoles atmosféricos en el Mediterráneo noroccidental*. Tesis Doctoral. Departamento de Química. Universitat de les Illes Balears. 349 pp
- Molinarioli, E., Guerzoni, S. i Rampazzo, G. 1993. Contribution of Saharan dust to the Central Mediterranean Basin. In Johsson, M.J. i Basu, A. (eds.), *Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments*. Geological Society of America Special Paper, 284.
- Muhs, D.R., Budahn, J., Àvila, A., Skipp, G., Freeman, J. i Patterson, DA. 2010. The role of African dust in the formation of Quaternary soils on Mallorca, Spain and implications for the genesis of Red Mediterranean soils. *Quaternary Science Reviews*, 20: 2518-2543.
- Pardo, I. i Bañón, L.M. 2017. *Observación de episodios de lluvias de barro en el observatorio meteorológico de Murcia*. Calendario Meteorológico 2018, MAPAMA-AEMET, ISSN0213-3849, pp. 247-254.
- Prodi, F. i Fea, G. 1978. Transport and deposition of Saharan dust over Alps. *15 Internationales Tagung Fuer Alpine Meteorologie, Grindwald* 19-23 Sept. 1978. Veröffentlichungen der Schweizerischen Meteorologischen Zentralanstalt, pp. 179-182.
- Prodi, F. i Fea, G. 1979. A case of transport and deposition of Saharan dust over the Italian península and Southern Europe. *Journal of Geophysical Research*, 84: 6951-6960.
- Prospero, J. M. 1996. Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: an overview. In: Guerzoni, S. i Chester, R. (eds.), *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, 133-151. Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands
- Thurston, G.D. i Spengler, J.D. 1985. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmosphere Environment*, 19 (1): 9-25.
- Varga, G., Cserhádi, C., Kovács, J. i Szalai, Z. 2016. Saharan dust deposition in the Carpathian Basin and its possible effects on interglacial soil formation. *Aeolian Research*, 22: 1-12.
- Wright, J. 2003. *Environmental Chemistry*. Routledge. 432 pp.