

Impacto y mineralogía del material particulado atmosférico de origen norteafricano en Andalucía Occidental

Impact and mineralogy of north-african atmospheric particulate matter in Western Andalusia

A.M^a. Sánchez de la Campa ⁽¹⁾, J. de la Rosa ⁽¹⁾, X. Querol ⁽²⁾ y A. Alastuey ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología. Universidad de Huelva. Campus 'El Carmen'. 21071 Huelva. ana.sanchez@pi.uhu.es y jesus@uhu.es

⁽²⁾ Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera" CSIC. C/ Luis Solé i Sabarís s/n 08028 Barcelona. x.querol@ija.csic.es y a.alastuey@ija.csic.es

ABSTRACT

In this work we present a study of the impact of the air masses coming from North of Africa in Western Andalusia, and a mineralogical characterization of atmospheric particle obtained during the impact of one of these air masses in Huelva. The North African air masses suppose a 18% of the annual total frequency, compared with 66% of the Atlantic origin. They come generally accompanied with an important load of atmospheric particulate material reaching concentrations between 43-65 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$ and composed essentially by quartz, feldspars, clay minerals, carbonates and radiolarites.

Key words: Sahara, Andalusia, atmospheric particulate matter, mineralogy, SEM-EDS.

Geogaceta, 37 (2005), 151-154

ISSN:0213683X

Introducción

El material particulado atmosférico (MPA) ha sido objeto de un gran número de estudios y trabajos en los últimos años dado su posible impacto en el clima, medio ambiente y especialmente la salud humana (Dockery y Pope, 1996; Schwartz *et al.*, 1996; Prospero, 1999).

Una de las principales fuentes de MPA en la Península Ibérica son las masas de aire procedentes del Norte de África, las cuales llegan frecuentemente con una importante carga de partículas procedentes de los desiertos del Sahara y Sahel (e.g. D'Almeida, 1987; Prospero, 1999). Se estima que el desierto del Sahara es capaz de generar desde 130 millones Tn/año (Swap *et al.*, 1996) hasta 760 Tn/año (Callot *et al.*, 2000) de MPA.

En la actualidad existen modelos basados en el cálculo de retrotrayectorias y estudios de imágenes satélites, los cuales pueden discriminar las posibles áreas fuente, que se localizan principalmente en la depresión de Bodélé (en el Sahara Central) y el área al Oeste de Mali y Mauritania (Goudie y Middleton, 2001).

En su recorrido hacia Europa, las partículas siguen tres tipos de trayectorias: a) Hacia el Oeste (atlánticas), b) Norte (europeas), y c) Noreste (mediterráneas), siendo las dos últimas las que presentan una mayor influencia en la Península Ibérica (Ávila *et al.*, 1997). Éstas trayectorias ocurren bajo la influencia de un cen-

tro de baja presión sobre el Suroeste de la Península Ibérica y un anticiclón en el Noroeste de África (Rodríguez *et al.*, 2001).

Dada la proximidad con el continente africano, Andalucía puede registrar un importante impacto de MPA proce-

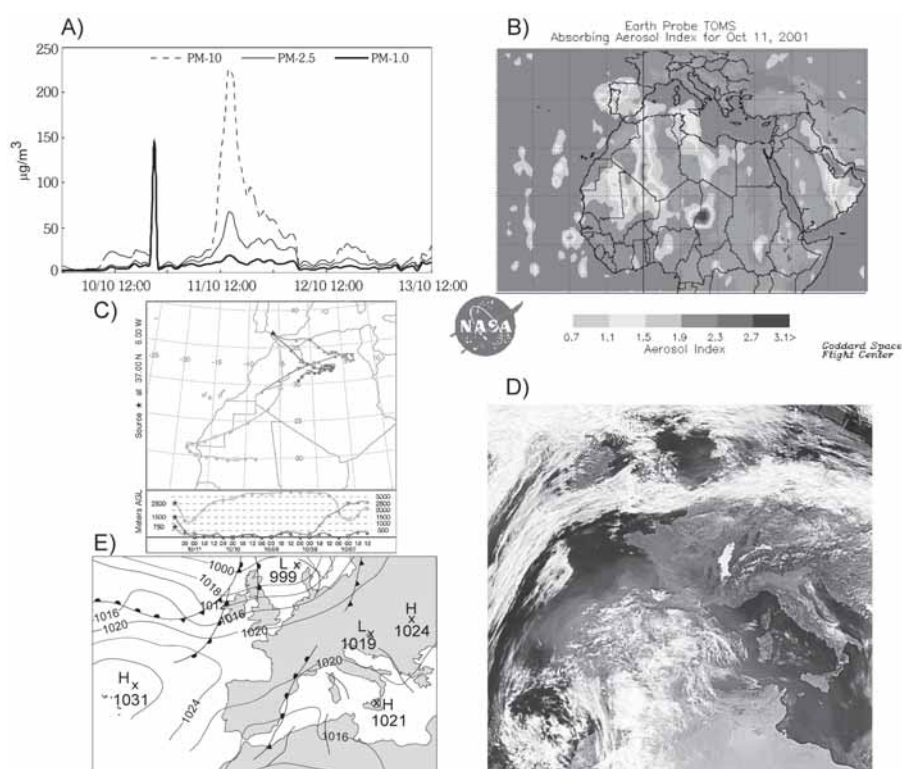


Fig. 1.- Mapas representativos sobre la intrusión africana correspondiente al 11 de Octubre de 2001. A) Niveles de PM10, PM2.5 y PM1 registrados en la estación de Manuel Lois (Huelva); B) Mapa TOMS; C) Retrotrayectorias según HYSPLIT 4; D) Imagen satélite SeaWiFS; y E) Mapa de isobaras.

Fig. 1.- Representative maps on the African intrusion corresponding to the 11 of October of 2001. A) Levels of PM10, PM2.5 and PM1 registered in the station of Manuel Lois (Huelva); B) TOMS map; C) Backward trajectories according to HYSPLIT 4; D) SeaWiFS image; and E) Isobar map.

dente de los desiertos del Sahara y Sahel.

En este trabajo se describe la incidencia de las intrusiones de masas de aire procedentes del norte de África en el periodo 1996-2000 en Andalucía Occidental, así como la mineralogía del MPA correspondiente a un muestreo de PM10 y PM2.5 realizados el día 11 de Octubre de 2001 bajo la influencia de estas masas de aire.

Metodología

Con objeto de conocer la procedencia de las partículas, se ha empleado la metodología descrita por Querol *et al.* (2002) la cual consiste en un protocolo de etapas basado en el cálculo de retrotrayectorias, estudio de mapas satélite y evaluación de niveles medios registrados en estaciones de muestreo.

El cálculo de retrotrayectorias se ha realizado según el modelo HYSPLIT 4 (Draxler, 1994). Con él se pretende conocer dónde se encontraba una partícula que llega al área de estudio hace cinco días. Las retrotrayectorias se han obtenido para cada día a las 12:00 h entre los años 1996-2000. Se obtuvieron retrotrayectorias isentrópicas para alturas de partida 750 m, 1500 m y 2500 m sobre la superficie. Las retrotrayectorias se han descrito en función de su procedencia según los siguientes sectores: Atlántico Norte (AN), Atlántico Noroeste (ANW), Atlántico Oeste (AW), Norte de África (NAF), Mediterráneo (ME), Europa (EU) y Regional (RE).

Al mismo tiempo se han estudiado los mapas de índice de aerosoles TOMS (NASA, Herman *et al.*, 1997), mapas de concentración y simulación de aerosoles SKIRON (Kallos *et al.*, 1997), e imágenes de satélite proporcionadas por el proyecto SeaWIFS (McClain *et al.*, 1998) los cuales pueden identificar los episodios de intrusión de masas de aire procedentes del Norte del continente africano.

Los niveles medios diarios validados de PM10 (partículas de tamaño de grano inferior a 10 µm) de cuatro estaciones representativas de Andalucía Occidental (Reina Mercedes en Sevilla, Algeciras en Cádiz, Puerta del Colodro en Córdoba y Manuel Lois en Huelva) fueron suministrados por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía.

Desde Julio de 1999 se realizó un muestreo semanal de PST (partículas de tamaño de grano inferior a 30 µm), PM10 y PM2.5 (partículas de tamaño de grano inferior a 2.5 µm) con captadores de alto volumen Andersen® y MCV® en la Ca-

bina de Control de la Calidad del Aire Manuel Lois (Huelva) de la Junta de Andalucía. Esta cabina se sitúa en una zona céntrica y en función de la clasificación de estaciones llevada a cabo por la Junta de Andalucía se considera como una estación residencial urbana con tráfico moderado e influencia industrial, procedente de los Polígonos Industriales situados al Sur de la ciudad.

El estudio mineralógico del MPA se efectuó sobre muestras obtenidas en la mencionada cabina en un muestreo realizado el 11 de Octubre de 2001, que fue considerado como una de las intrusiones norteafricanas más importantes desarrolladas en los últimos años. Para ello se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM-EDS) JEOL JSM-5410 de la Universidad de Huelva. Los fragmentos de filtros con las partículas objeto de estudio fueron previamente cubiertas con grafito mediante una metalizadora BALTEC-SCD 005 y un evaporador de carbono BALTEC-CEA 035. El detector de electrones retrodispersados es Tetra Link de Oxford, de 4 diodos, con una resolución de 0,1 Z (Nº atómico medio) y el sistema de microanálisis por dispersión

de energía de Rayos-X es Link Isis de Oxford. Las condiciones analíticas fueron de 20 kv para el voltaje de aceleración y una resolución teórica en imagen de electrones secundarios de 4 nm, a una distancia de trabajo de 8 mm, empleándose en la calibración un standard de Co.

Resultados y Discusión

Evaluación del impacto de masas de aire norteafricanas

Los resultados del análisis de retrotrayectorias para el periodo 1996-2000 se muestran en la tabla I. Se observa como los orígenes mayoritarios de las masas de aire que alcanzan el Suroeste de la Península Ibérica son Atlántico Noroeste (32%) y Oeste (23%), seguido de Norte de África (18%) y Atlántico Norte (11%). El anticiclón de las Azores y los desarrollados en el Norte de África son los principales causantes de la distribución de masas de aire y vientos descrita, que tienen como consecuencia principal que el origen atlántico represente el 66% del total de las retrotrayectorias mientras que las masas norteafricanas supongan un 18%.

ANDALUCÍA OCCIDENTAL	Áreas fuente						
	AN	ANW	AW	NAF	ME	EU	RE
Frecuencia mensual media (nº de días / año)							
ENERO	4	10	7	8	2	0	1
FEBRERO	4	9	5	6	3	2	0
MARZO	4	7	3	9	4	2	1
ABRIL	4	11	10	3	2	1	1
MAYO	4	8	10	4	2	1	1
JUNIO	2	11	7	5	3	1	2
JULIO	4	9	5	8	2	1	3
AGOSTO	2	9	7	9	2	0	1
SEPTIEMBRE	1	10	7	3	6	0	3
OCTUBRE	4	10	6	6	2	1	2
NOVIEMBRE	5	13	7	3	1	1	0
DICIEMBRE	5	10	11	3	2	1	0
TOTAL ANUAL 1996 -2000	42	118	86	67	30	10	14
Frecuencia anual media (%)							
	11	32	23	18	8	3	4
PM10 (mg/m ³) media según procedencias							
ALGECIRAS (Cádiz)	45	45	44	65	51	55	58
COLODRO (Córdoba)	53	50	48	65	54	43	57
M. LOIS (Huelva)	41	37	35	55	46	41	52
R. MERCEDES (Sevilla)	34	34	35	43	39	34	42

Tabla I.- Frecuencias medias (número medio de días por mes para cada procedencia y % anual) de procedencia de masas de aire según los resultados del análisis meteorológico y de retrotrayectorias realizado para cada uno de los años de 1996-2000 en una estación central de Andalucía Occidental. En la parte inferior se muestran los niveles medios de PM10 de las fuentes de masas de aire. Las áreas fuentes se han clasificado como: AN, Atlántico Norte; ANW, Atlántico Noroeste; AW, Atlántico Oeste; NAF, Norte de África; ME, Mediterráneo; EU, Europa y RE, Regional.

Table I.- Average frequency (average number of days per month for each origin and % annual) of origin of air masses according to the results of the meteorological analysis and backward trajectories made for each one day of the years of 1996-2000 in Western Andalusia. In the bottom of the table are included the mean levels of PM10 of air mass sources. The sources have been classified as: AN, North Atlantic; ANW, Northwest Atlantic; AW, West Atlantic; NAF, North Africa; ME, Mediterranean; EU, Europe and RE, Regional.

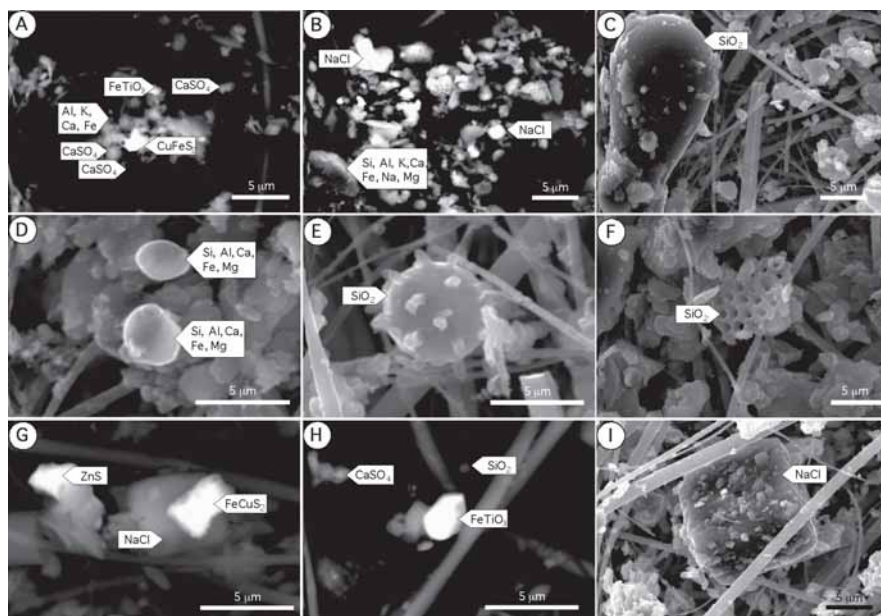


Fig. 2.- Imágenes de microscopio electrónico de barrido de partículas representativas obtenidas durante la intrusión de masa de aire norteafricano del 11 de octubre de 2001 en Huelva. (A) Agregados poliminerálicos constituido por cristales de yeso, arcilla y halita, con un núcleo de calcopirita e ilmenita; (B) Agregados poliminerálicos constituidos por cristales de halita y arcilla; (C) Cuarzo; (D) Arcilla; (E y F) Diatomea; (G) Partícula de calcopirita adherida a un cristal cúbico de halita, y fragmentos de esfalerita y arcilla; (H) Partículas de ilmenita, cuarzo y de yeso; e (I) Halita.

Fig. 2.- Scanning electron microscope images of representative particles sampled during the north African air mass intrusion of the 11th October 2001 in Huelva. (A) Poliminerálic aggregates constituted by crystals of gypsum, clay and halite, with a core of chalcopyrite and ilmenite; (B) Poliminerálic aggregates constituted by crystals of halite and clay; (C) Quartz; (D) Clay; (E and F) Diatom; (G) Particle of chalcopyrite adhered to a cube of halite, and fragments of sphalerite and clay; (H) Particles of ilmenite, quartz and gypsum; and (I) Halite.

Los niveles de PM10 más elevados se registran bajo la influencia de episodios africanos, con valores medios entre 43 y 65 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$, mientras que los niveles registrados bajo un régimen de masas de aire procedentes del Atlántico son bastante más bajos (34 y 53 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$) debido a que sufren largos recorridos sobre la superficie del océano y atraviesan zonas en las que es frecuente la presencia de borrascas. Se trata así de masas de aire que sufren un intenso lavado y reciben menores aportes de material particulado que el resto de trayectorias. Los episodios de recirculación regional y de aporte de masas del Mediterráneo poseen también una importante contribución de MPA (42-58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ y 39-54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente), aunque su frecuencia es minoritaria (4 y 8% respectivamente) (Tabla I).

Origen y mineralogía de MPA norteafricano

Los filtros estudiados corresponden a partículas inferiores a 10 μm (PM10) y 2.5 μm (PM2.5), muestreados durante el episodio de intrusión de masas de aire norteafricana que ocurrió durante los días 10 y 11 de Octubre de 2001. Durante el periodo de muestreo, los niveles de PM10

alcanzan valores muy altos con una media diaria de 93 $\mu\text{gPM}_{10}/\text{m}^3$. Los niveles medios diarios de PM2.5 y PM1 (partículas con tamaño inferior a 1 μm) fueron de 28 y 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente (Fig. 1A). Esta masa de aire con alta concentración de partículas procede de Argelia (Fig. 1C), y se desplaza dentro de una franja atmosférica amplia, observándose el polvo en los mapas TOMS, y SeaWIFS (Fig. 1B y D). Las relaciones PM2.5/PM10 correspondientes al periodo de intrusión son de 0.28, y 0.08 para PM1/PM10. El episodio de intrusión de polvo sahariano se genera por la acción de un anticiclón situado en las Islas Azores y otro en el Norte de África, siendo ésta una de las situaciones sinópticas típicas de intrusión descritas por Rodríguez *et al.* (2001) (Fig. 1E).

En los filtros estudiados son frecuentes los agregados poliminerálicos constituidos principalmente por cristales de yeso, minerales de arcilla y halita, llegando a contener en su núcleo granos de calcopirita (Fig. 2A y B), y partículas de óxido de hierro e ilmenita. También existen partículas de cuarzo de tamaño de grano grueso (Fig. 2C), arcillas (Fig. 2D), y fragmentos de diatomeas de 5 μm de diámetro (Fig. 2E y F) de procedencia sahariana, iguales a otros

obtenidos en muestreos realizados en el observatorio del INM en Izaña (Islas Canarias) (Alastuey *et al.*, 2003 a y b).

Además de éstas partículas de origen sahariano, se han descrito partículas de origen claramente antropogénico, por ejemplo esfalerita y calcopirita subprismática de 3 μm , adherida a la superficie de un cristal cúbico de halita (Fig. 2G) y granos irregulares de ilmenita (Fig. 2H). En la figura 2I se muestra un cristal cúbico de halita de 10 μm derivado del aerosol marino (Fig. 2I).

Las partículas analizadas mediante SEM-EDS se han presentado en un diagrama de Al/Si vs (Mg+Fe+Al+Si)/Si diferenciándose las fases minerales de composición máfica (Mg y Fe) y félsica (Si y Al) (Fig. 3A y B) (Moreno *et al.*, 2003). La realización de este tipo de gráfico permite comparar las características químicas de las partículas atmosféricas dentro del grupo de los silicatos. El material particulado silicatado es de composición félsica, principalmente cuarzo, feldespatos alcalino y montmorillonita, Fig. 3B). Las partículas silicatadas máficas se concentran principalmente en la fracción inferior a 2.5 μm .

Las paragénesis minerales observadas en los filtros se resumen en la tabla II, a partir de la cual se destaca el dominio de los compuestos crustales de origen natural norteafricano tales como cuarzo, feldespato, minerales de arcilla y radiolaritas. Dentro de los compuestos antrópicos se ha observado la presencia de calcopirita, galena, óxidos de Fe y Ti y fosfato y sulfato de calcio. En este caso se trata de partículas de origen industrial, derivadas de los trabajos de transformación química realizados dentro de los Polígonos Industriales cercanos a Huelva, donde se ubican empresas dedicadas a la metalurgia del cobre, transformación de fosforita y óxido de titanio.

El dominio de las fases silicatadas en partículas atmosféricas compuestas principalmente por SiO_2 y Al_2O_3 y menores concentraciones de Fe_2O_3 , MgO y CaO , junto con carbonatos y ocasionalmente radiolaritas, también han sido descritas en otros estudios realizados sobre el material particulado atmosférico de origen norteafricano en el Norte de España (Avila *et al.* 1997) e Islas Canarias (Alastuey *et al.* 2003c).

Conclusiones

Las masas de aire procedentes del Norte de África poseen una frecuencia anual del 18% en Andalucía Occidental durante el periodo 1996-2000, frente al 66% que alcanzan las masas de aire Atlánticas. Aunque las masas de aire norteafricanas poseen una incidencia tres veces menor que las Atlánticas, pueden casi duplicar las concentraciones de PM10 en el aire.

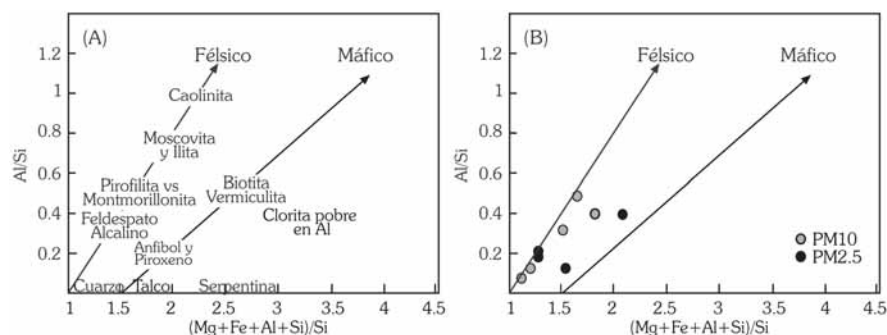


Fig. 3.- Diagrama Al/Si vs (Mg+Fe+Al+Si)/Si (Moreno et al. 2003) de las fases silicatadas del MPA analizadas en este estudio.

Fig. 3.- Al/Si vs (Mg+Fe+Al+Si)/Si diagram (Moreno et al. 2003) of silicate phases of the MPA analyzed in this study.

Desde un punto de vista mineralógico las partículas que incorporan estas intrusiones son cuarzo, feldespato, minerales de arcilla, carbonatos y radiolaritas. Localmente, y en el caso de Huelva, a estas partículas transfronterizas se le suelen acoplar otras de origen antrópico (sulfuros de Fe-Cu, Pb, Zn y óxidos de Fe-Ti) procedentes de las actividades industriales desarrolladas en los Polígonos próximos a la capital.

Agradecimientos

Agradecemos a la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y al Ministerio de Medio Ambiente la financiación de los trabajos realizados. Asimismo, agradecemos también a la Consejería de Medio Ambiente la disponibilidad de los datos de las cabinas de control de la Calidad del Aire y permitir el muestreo en la estación Manuel Lois (Huelva).

Referencias

Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Avila, A., Cuevas, E., Estarellas, C., Torres, C., Exposito, F., García, O., Diaz, J.P., Van Dingenen, R., Putaud, J.P. (2003a). LISA, *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques*. CNRS. Paris, 10-12.
 Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Avila, A., Escudero, M., Cuevas, E., Estarellas, C., Romero, P.M., Torres, C.J., Sancho, J.M., Exposito, F.J., Garcia O.E., Diaz, J.P., Guerra, J.P., Putaud, J.P., Van Dingenen, R. (2003b). *European Aerosol Conference*, Madrid, 1-5. *Journal Aerosol Science*, 2003, II, 1353-1354.
 Alastuey, A., Querol, X., Castillo, S., Avila, A., Cuevas, E., Estarellas, C., Torres, C., Exposito, F., García, O., Diaz, J.P., Van Dingenen, R., Putaud, J.P.

(2003c). 2nd Workshop on Mineral Dust. LISA, *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques*. CNRS. Paris, 10-12 September 2003.
 Avila, A., Querralt-Mitjans, I., Alarcón, M. (1997). *Journal Geophysical Research*, 102, 21977-21996.
 Callot, Y., Marticorena, B., Bergametti, G. (2000). *Geodinámica Acta*, 13, 245-270.
 D'Almeida, G.A. (1987). En: Leinen, M., Samthein, M. Eds.), *Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport*. NATO ASI Series, C, 282, 311-338.
 Dockery, D. y Pope, A. (1996). En: *Particles in Our Air: Concentration and Health Effects*. (Willson, R., Spengler, J.D. Eds.). *Harvard University Press*, Cambridge, MA, USA, pp. 123-147.
 Draxler, R.R. (1994). *Hybrid Single-Particles Lagrangian Integrated Trajectories Version 3.2*. NOAA-ARL.
 Duce, R.A. (1995). En: *Aerosol Forcing of Climate*. (Heintzenberg, J. Eds.)Wiley, Chichester, 43-72.
 Gillette, D.A. (1979). En: Morales, C. Ed.), *John Wiley y Sons*, 71-91.
 Goudie, A.S. y Middleton, N.J. (2001). *Earth Science Review*, 56, 179-204.
 Herman, J.R., Bhartia, P.K., Torres, O., Hsu, C., Seftor, C., Celarier, E. (1997). *Journal Geophysical Research*, 201, 16911-16922.
 Kallos, G., Kotroni, V., Lagouvardos, K. (1997). *Proceedings of the Symposium on Regional Weather Prediction on Parallel computer Environments*. *University of Athens*, Greece, 109-122.
 McClain, C.R., Cleave, M.L., Feldman, G.C., Gregg, W.W., Hooker, S.B., Kuring, N. (1998). *Sea Technology*, 39, 10-15.
 Moreno, T., Gibbons, W., Jones, T., Richards, R. (2003). *Atmospheric Environment*, 37, 4265-4276.
 Prospero, J.M. (1999). *Journal Geophysical Research*, 104, 15917-15927.
 Querol, X., Alastuey, A., De la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Plana, F. Ruiz, C.R. (2002). *Atmospheric Environment*, 36, 3113-3125.
 Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O. (2001). *Atmospheric Environment*, 35, 2433-2447.
 Schwartz, J., Dochery, D.W., Neas, L.M. (1996). *Journal of Air and Waste Management Association*, 46, 927-939.
 Swap, R., Ulanski, S., Cobbett, M., Garstang, M. (1996). *Journal Geophysical Research*, 101, 4205-4220.

Minerales	Referencia Filtro	SR-175	S-825
	Componentes	PM10	PM2.5
<u>Crustales</u>			
Cuarzo	SiO ₂	xxx	
Otros Silicatos	Si O Mg Ca Na Al Fe	xx	x
Barita	Ba SO ₄	xx	
Carbonato Cálculo	Ca CO ₃	x	
Halita	NaCl	xxx	xx
Diatomeas	SiO ₂	x	
<u>Antropogénicos</u>			
Calcopirita	Cu Fe S	xx	x
Fosfato Cálculo	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH,F,Cl)		xx
Óxido de Fe	FeO ₂	xxx	xxx
Rutilo	TiO ₂		xx
Ilmenita	FeTiO ₃	x	xxx
Yeso	Ca SO ₄ 2H ₂ O	xx	x
Esfalerita	Zn S	x	
Galena	Pb S		x

Tabla II.- Resumen de las paragénesis minerales del MPA. x presente; xx abundante; xxx muy abundante.

Table II.- Summary of the mineral assemblage of the MPA. Present x; xx abundant; xxx very abundant.