

CUANTIFICACIÓN MINERALÓGICA MEDIANTE RIETVELD DEL AEROSOL ATMOSFÉRICO DE OVIEDO

I. RODRÍGUEZ ⁽¹⁾, S. GALÍ ⁽²⁾ Y C. MARCOS ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Dpto. Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco, s/n, 33005, Oviedo (Asturias)

C-E: cmarcos@uniovi.es

⁽²⁾ Dpto. Cristal-lografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. c/ Martí i Franquès, s/n, 08028, Barcelona, Spain

INTRODUCCIÓN

El aerosol atmosférico es el conjunto de partículas muy pequeñas (líquidas o sólidas), de variada composición química, que se encuentran suspendidas en la atmósfera. En función a su tamaño se pueden distinguir las PST, partículas suspensión totales; PM10, con diámetro aerodinámico inferior a 10 μm ; PM2.5, con diámetro aerodinámico inferior a 2.5 μm . Estas partículas tienen importantes consecuencias en la salud, visibilidad y clima. Globalmente, el grupo de partículas por masa (~ 50%) más abundante en el aerosol atmosférico es el de los minerales y su estudio e impacto ha sido pasado por alto muy frecuentemente. Los minerales originados en la atmósfera tienen áreas superficiales suficientemente grandes capaces de proporcionar abundantes posiciones cristalográficas para la condensación heterogénea y subsecuente reacción de especies gaseosas (Dentener et al., 1996; Zhang and Carmichael, 1999). Son importantes porque absorben y dispersan la radiación y pueden tener importantes efectos sobre el clima a escala local y regional debido a su distribución temporal y espacial relativamente localizadas (Andreae, 1996; Sokolik and Toon, 1996; Mahowald et al., 1999).

El objetivo de este trabajo fue el de cuantificar las fases en estado cristalino presentes en las fracciones PM10 y PM2.5 de diferentes zonas de Oviedo, ciudad de servicios donde los principales contaminantes, como en otras áreas urbanas, son el tráfico rodado, la construcción o las calefacciones. Una meta importante es la identificación del origen natural o antrópico de las partículas en la atmósfera y la identificación del origen específico de las partículas antropogénicas, las que se pueden controlar, e identificar las emitidas de fuentes estacionarias o móviles. No obstante, pueden estar presentes partículas de otras áreas, algunas veces a niveles sorprendentemente altos.

Oviedo está situada a 232 m sobre el nivel del mar, a 43.22° de latitud N y 5.50° de longitud W en el centro de una región bastante industrializada. Las industrias localizadas en la región son de tipo pesado como la siderúrgica, cementera, centrales térmicas, actividades portuarias, las cuales son consideradas como altamente contaminantes. La temperatura media anual es de 12°C y los vientos suaves, con componente sur-oeste durante el tiempo de muestreo (primera quincena de septiembre de 2003).

Los materiales geológicos sobre los que se asienta la ciudad son, en general, de carácter siliciclástico y carbonatado (areniscas, arenas, calizas, lutitas, limolitas, conglomerados, arcillas), siendo los más antiguos de edad ordovícica (Gutiérrez Claverol y Torres, 1995).

EXPERIMENTAL

Las partículas PM10 y PM2.5 se han recogido sobre filtros de fibra de vidrio, utilizando captadores de alto volumen (β ray Absorption 7001 DASIBI) con una unidad móvil.

La ubicación y características de las zonas muestreadas se presentan en la Tabla 1.

Las intensidades de las reflexiones de las fases en estado cristalino presentes en las partículas PM10 y PM2.5 de la atmósfera de Oviedo se han obtenido, directamente desde los filtros, usando un difractómetro de polvo Philips PW 3040/60 «pert» del Departamento Técnico del Instituto Nacional de Silicosis, Hospital Central de Oviedo) a 40 mA y 40 kV (radiación Cu-K α_{media} ; $\lambda = 1.5418$ Å), rango 2-80° de 2θ , barrido de 2θ de 0.02° y 20 segundos por etapa.

Las proporciones relativas de las fases cristalinas presentes en las PM10 y PM2.5 fueron obtenidas mediante estándares cuantitativos de ajuste de perfiles con Rietveld, utilizando el programa TOPAS 2.1 (General Profile y Structure Analysis Software para Powder Diffraction

Ubicación	Zona	Tipo	Tráfico
Palacio de los Deportes	urbana	residencial	intenso
Plaza de Toros	urbana	residencial	moderado
Purificación Tomás	urbana-suburbana	natural-residencial	muy ligero
Calvo Sotelo	urbana	residencial	moderado
S. Esteban de las Cruces	urbana-suburbana	natural-residencial	muy ligero

Tabla 1: Ubicación y características de las zonas muestreadas de Oviedo.

	Palacio Deportes		Plaza de Toros		P. Tomás	San Esteban de las Cruces		Calvo Sotelo	
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
Yeso	40.96(69)	10.59(50)	58.99(69)	47.2(20)	43.9(45)	59.1(92)	48.4(24)	53.06(69)	13.9(29)
Cuarzo	6.68(68)	5.42(88)	9.79(62)	5.61(83)	4.76(92)	10.1(17)	13.5(10)	3.27(27)	0.1(14)
Calcita	18.37(55)	4.18(49)	2.15(28)					0.21(27)	2.5(13)
Moscovita	6.53(24)	8.96(84)	6.76(39)	10.3(11)	0.2(99)	11.3(18)	11.2(40)	3.14(30)	5(11)
Boussingaultita	8.32(68)	23.1(12)		18.6(11)	17.9(20)	3.26(85)	5.24(72)	16.26(55)	21.4(40)
Sal amónica			5.58(48)	8.56(75)		0.53(88)		5.72(54)	
Halita	12.61(45)			2.65(34)			1.77(45)	0.76(29)	
Koktaita		24.4(13)		6.1(35)	21.2(24)	9.14(00)	7.64(81)	1.49(38)	40(11)
Nitratina	6.54(82)	5.76(72)	12.29(43)					6.44(43)	4.2(18)
Wustita					2.47(59)		2.20(43)	0.87(22)	
Mascagnita low						6.5(11)	8.05(77)	6.51(38)	
Hematites		3.85(43)				0.42(18)		2.27(11)	
Dolomita			4.43(36)				2.04(75)		
Nitrammita		9.7(17)			9.5(18)				13.1(26)
Fase desconocida		4(15)		0.92(29)			0.002(72)		

Tabla 2: Proporciones (%) de las fases cristalinas PM10 y PM2.5 en Oviedo

Data, HACHAS Bruker GmbH, Karlsruhe, Alemania, (2000)). Las fases identificadas de esta manera coinciden con las citadas previamente por Rodríguez y Marcos (2004) y Rodríguez (2005). La estructura cristalina de las fases identificadas fue obtenida de la Base de Datos Inorgánica NIST/FIZ Structure (Karlsruhe), Version 1.3.3 (2004). Los resultados cuantitativos Rietveld se presentan en la Tabla 2.

Es importante resaltar que cuando la concentración de partículas en el filtro es inferior a 20 mg/m³, como ocurre en las PM2.5 de Purificación Tomás, es difícil identificar las fases presentes en el filtro de fibra de vidrio y por lo tanto imposible de aplicar Rietveld.

Las proporciones promedio de las fases minerales agrupadas en clases se muestran en la Tabla 3, en la que se puede observar que las fases más abundantes son sulfatos y silicatos. Dentro de los primeros el yeso es la fase más abundante tanto en las PM2.5 como en las PM10, mientras que boussingaultita y koktaita son más abundantes en PM2.5 que en PM10. Los silicatos ocupan el segundo lugar, siendo el cuarzo la fase más representativa. Carbonatos, haluros, nitratos y óxidos de hierro no aparecen en todas las zonas. Los carbonatos, considerados de origen natural, están en una proporción menor (cerca del 60 %) en las PM2.5 que en las PM10, como era de esperar.

En cuanto al origen, el proceso principal de formación de sulfatos a partir de fuentes antropogénicas es por oxidación de SO₂, el cual es normalmente generado en la combustión de combustibles fósiles. La oxidación de SO₂ produce ácido sulfúrico, el cual puede ser neutralizado por amoníaco o carbonato cálcico, resultando compuestos como yeso, mascagnita y koktaita, presentes en la atmósfera de Oviedo. Las fuentes de amonio pueden encontrarse en procesos agrícolas e industriales.

Las partículas de composición silicatada (cuarzo y moscovita) y carbonatada (calcita y dolomita), se las

considera de origen natural. Forman parte de los materiales geológicos y de construcción de la ciudad sujetos a los procesos de abrasión y resuspensión por el tráfico rodado.

La presencia de halita en el aerosol de Oviedo puede explicarse por la proximidad de la ciudad con el mar. También, puede explicarse por algún tipo de combustión industrial o doméstica o por su formación en la atmósfera como consecuencia del uso de cloro en alguna industria.

La sal amónica pudo haberse formado por la reacción entre nitrato de amonio y cloruro de sodio.

Generalmente, el nitrato atmosférico proviene de la oxidación de dióxido de nitrógeno a ácido nítrico, el cual forma partículas (nitrammita y nitratita) como resultado de la reacción con amoníaco o con cloruro de sodio. Los precursores antropogénicos de nitrato son óxidos de nitrógeno emitidos por el tráfico o la industria.

Los óxidos de hierro pueden atribuirse principalmente a las industrias siderúrgicas de Gijón y Avilés.

	PM10	PM2.5
Sulfatos	65.90(47)	71.52(44)
Silicatos	14.39(36)	13.01(59)
Carbonatos	6.29(37)	1.74(53)
Haluros	6.30(46)	2.60(57)
Nitratos	6.32(56)	8.45(33)
Óxidos de hierro	0.89(19)	1.70(47)

Tabla 3: Proporciones promedio (%) de las fases cristalinas presentes en las PM10 y PM2.5 de Oviedo agrupadas en clases minerales

CONCLUSIONES

Las fases minerales presentes en las fracciones PM10 y PM2.5 de Oviedo son similares y consisten en sulfatos, silicatos, carbonatos, haluros, nitratos y óxidos de hierro. Los sulfatos son las partículas más abundantes en las dos fracciones, siendo un 4 % más abundantes en las PM2.5 que en las PM10, como era de esperar. Le siguen los silicatos, siendo un 5 % más abundantes en las PM10 que en las PM2.5. Los carbonatos y los haluros son un 60 y un 40 %, respectivamente, más abundantes en las PM10 que en las PM2.5. Finalmente, nitratos y óxidos de hierro son más abundantes (~ 15 y 30 %, respectivamente) en las PM2.5 que en las PM10.

Las fuentes más importantes de las partículas antropogénicas en Oviedo son el tráfico rodado, las calefacciones y las centrales térmicas, como era de esperar. En cuanto a la fuente de origen natural principal es la resuspensión de materiales del suelo por el viento.

REFERENCIAS

Andreae, M.O. (1996). *Nature*, 380, 389-390.
 Dentener, F.J., Carmichael, G.R., Zhang, Y., Lelieveld, J.

and Crutzen, P.J. (1996). *Jour. Geophys. Res.*, 101, 22,869-889.

Gutiérrez Claverol, M y Torres Alonso, M. (1995).- *Geología de Oviedo. Descripción recursos y aplicaciones*. Ed. Paraíso, Oviedo.

Mahowald, N., Kohfeld, K., Hansson, M., Balkansky, Y., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Schulz, M. and Rodhe, H. (1999). *Jour. Geophys. Res.*, 104, 15,895-15,916.

Rodríguez, I. y Marcos, C. (2004).- *Mineralogical characterization and environmental evaluation of PST, PM10 and PM2,5 atmospheric inorganic aerosol of Oviedo (Asturias, Spain)*. *Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology. ICAM 2004 Proceedings del la 8th International Congress on Applied Mineralogy ICAM, Brasil* (Eds. M. Pecchio, F.R. D. Andrade, L.Z. D'Agostino, H. Kahn, L.M. Sant'Agostino, M.M.M.L. Tassinari), ISBN 85-98656-01-1, 475-477

Rodríguez, I (2005).- *Mineralogía y evaluación ambiental de las partículas atmosféricas de Oviedo y Gijón*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo.

Sokolik, I.N. and Toon, O.B. (1996). *Nature*, 381, 681-683.

Zhang, Y. and Carmichael, G.R. (1999). *Jour. Appl. Meteorol.*, 38, 353-366.