

Determinación mineralógica del material particulado inorgánico en suspensión en la atmósfera de Castellón

A. Boix (*), A. Justo (**), X. Querol (***), M.M. Jordán (*), C. de la Fuente (****) y T. Sanfeliu(*)

(*) Departament de Ciències Experimentals. Universitat Jaume I. Campus de Borriol s/n. Apdo. 224. 12080 Castellón.

(**) Instituto de Ciencia de Materiales. CSIC. Avda. Reina Mercedes s/n. Apdo. 1115. 41080 Sevilla.

(***) Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera. CSIC. Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona.

(****) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos minerales. Facultad de Geología. Universidad de Barcelona. Martí y Franqués s/n. 08028 Barcelona.

ABSTRACT

Mineral phases in the inorganic particulate matter present in the atmosphere of Castellón, a city located on the Mediterranean coast, are characterized.

Samples of the atmospheric particles were collected using a medium volume sampler, MCV-8D, using cellulose filters (Millipore HAWPO4700). In order to determine the major phases, the samples were analyzed by X-Ray diffraction using a Siemens D-5000 X-ray powder diffractometer using the grazing incidence technique (detector scan). A comparative study of the mineral contents in two different areas in the city was carried out. A characterization of the mineral phases present in the particles collected using a cascade impactor was carried out in order to study its distribution in granulometric fractions (particle sizes between 0,3 and 30 μm).

Key Words: particles, atmosphere, cascade impactor, X-ray diffraction.

Geogaceta, 19 (1996), 154-157

ISSN: 0213683X

Introducción

El hecho de que la zona estudiada, a diferencia de muchos estudios previos realizados en otras regiones, se halle en el entorno mediterráneo donde el clima semiárido es dominante, hace que los mecanismos de resuspensión de los materiales edáficos y antropogénicos (Queralt *et al.*, 1994), juegue un papel determinante en la presencia, distribución y difusión de material particulado. Por ello, cabe tener en cuenta de forma primordial las características del entorno geológico y geográfico en que nos hallamos.

La provincia de Castellón se encuentra en las estribaciones del Sistema Ibérico cuando desciende en gradería hacia el Mediterráneo, presentando su fachada al mar en una sucesión de playas arenosas y pedregosas y cantiles secundarios, desde Almenara hasta el río Cenia, enmarcadas por las sierras secundarias de Espadán, Peñagolosa, sierra del Desierto de las Palmas, Maestrazgo, sierra de Irta y estribaciones de la sierra de Poble de Benifasar, dejando al norte el Montsiá. Enclavada en la parte oriental de estacordillera, queda delimitada al Norte con el Monte Caro y el Montsiá (762 m), enlace con los Catalánides, al Oeste con las estribaciones del macizo de Gúdar que da paso al Maestrazgo extendiéndose hasta el

mar a través de las sierras prelitorales, al Sur y Suroeste por las prolongaciones de la sierra de Javalambre, Peñascabia y sierra Calderona, conjuntos orográficos separados por las depresiones del Mijares y del Palancia, entre los que se extiende la sierra de Espadán (1.410 m) y Pina (1.402 m).

La zona costera de Castellón de la Plana, está afectada por diferentes focos de emisión de contaminantes. Existe en Castellón más del 93% del total de la industria azulejera española, representando focos puntuales de emisión que junto con los vertidos por otras industrias en los términos de Castellón y Almazora: central termoeléctrica, refinería de petróleo, complejo petroquímico, puertos pesquero y comercial, constituyen las principales fuentes antropogénicas de las partículas presentes en la atmósfera.

Material y métodos

Se han utilizado captadores de medio volumen, MCV, para la captación de partículas en suspensión (tamaño de partículas comprendido entre 0,001 y 10 μm) y filtros de membrana Millipore de 47 mm de diámetro con una superficie de captación de 37 mm de diámetro. Estos filtros, están compuestos por mezclas de nitrato y acetato de celulosa, materiales inertes biológicamente. Uno de los

captadores se situó en las proximidades del puerto en el recinto de la central térmica situada en el polígono industrial del Serrallo y el segundo, ha permanecido durante todo el periodo de estudio (1993) en una calle céntrica del casco urbano de la ciudad de Castellón, a una altura aproximada de 5m sobre el nivel del suelo. En ambos casos, el periodo de muestreo ha sido diario, obteniéndose una muestra cada 24 horas.

La difracción de rayos X (DRX), utilizada para la identificación de fases presentes en el aerosol atmosférico, (Brindley and Brown, 1980), se ha realizado mediante un difractómetro de polvo Siemens D-5000 con geometría de Bragg-Brentano, con monocromador de grafito y detector de centelleo, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ (1,54052) y filtro de níquel. Las muestras correspondientes a los filtros obtenidos del muestreo de inmisión se han estudiado mediante la técnica de ángulo de incidencia superficial («detector scan»). Los difractogramas han sido registrados entre 3 y 65°, usando pasos de 0.05° y tiempo de paso de 2s. El difractómetro ha sido controlado mediante un ordenador tipo PC-386SX utilizando el paquete de software Diffract-AT v.3.1 (Socabim, 1992). Mediante el citado programa se realizó una eliminación del fondo correspondiente al difractómetro, la selección de los picos de difracción y una

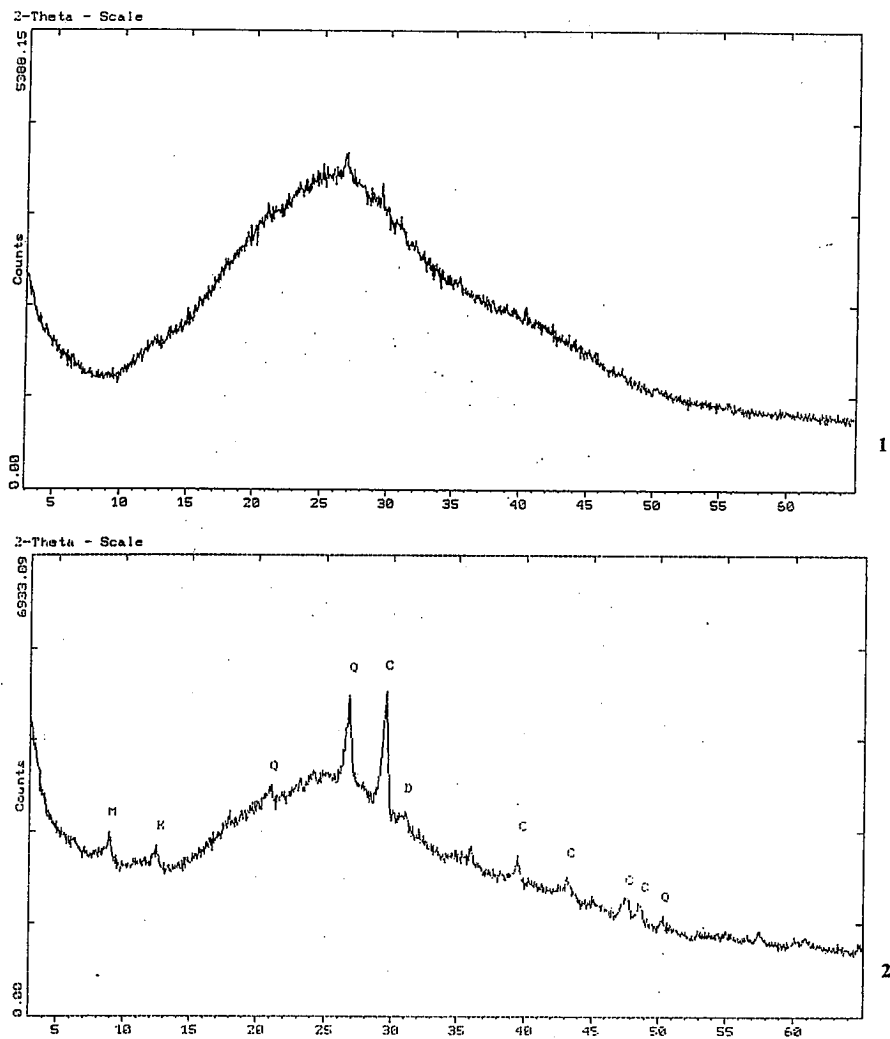


Fig. 1.1.- Diagrama de difracción de rayos X utilizando la geometría Bragg. 1.2.- Espectro de difracción de rayos X utilizando la técnica de ángulo de incidencia superficial («detector scan»). Leyenda: Q=cuarzo, C=calcita, M=moscovita, D=dolomita, K=caolinita

búsqueda de fases, posteriormente completada con la consulta de las fichas de difracción JCPDS.

Dada la naturaleza del filtro utilizado como sustrato y las bajas concentraciones de los componentes minerales presentes, el análisis mineralógico de las muestras resulta muy complicado. La dificultad principal en el estudio de las muestras radica en el hecho de que los filtros contienen una mezcla de compuestos particulados de distinto tamaño y naturaleza química, tanto orgánica como inorgánica. La Figura 1.1 muestra un difractograma obtenido de uno de los filtros utilizando la geometría Bragg-Brentano (ángulos acoplados) convencional. El fondo obtenido como consecuencia de la naturaleza del sustrato utilizado para la captación de las partículas oculta los picos de difracción, haciendo imposible la identificación de las fases minerales presentes en la muestra.

Para la obtención del espectro de difracción los filtros de inmisión, se

colocaron sobre un porta de vidrio en el que previamente se había depositado una gota de agua ultrapura. Esta operación se realizó para que el filtro ligeramente humectado forme una superficie totalmente plana. De esta forma, los filtros fueron analizados mediante el mismo difractómetro pero utilizando, esta vez, la técnica de ángulo de incidencia superficial («detector scan»), con un ángulo fijo de incidencia, y utilizando la radiación $K\alpha$ del Cu, bajo las mismas condiciones descritas anteriormente. Este pequeño ángulo de incidencia produce una profundidad de penetración de los rayos X incidentes muy baja, permitiendo una óptima relación pico-fondo haciendo posible la detección de fases minerales presentes en la muestra en muy bajas concentraciones. Los resultados obtenidos para la misma muestra, se observan en la figura 1.2.

Se ha realizado un análisis semicuantitativo mediante difracción de rayos-X, de las fases detectadas. La cuantificación de estas fases no es en

términos absolutos, sino que es comparativa entre las diferentes muestras, reflejando el porcentaje de cada sustancia respecto al total de sustancias identificadas.

Los valores de los porcentajes de los minerales presentes en cada una de las muestras se han obtenido aplicando los criterios indicados por Chung (1974) donde establece una fórmula para la cuantificación de cada componente de la muestra:

$$\% \text{ Fase } a = \frac{1}{1 + \left[\frac{K_a}{I_a} \left(\frac{I_b}{K_b} + \frac{I_c}{K_c} + \dots + \frac{I_z}{K_z} \right) \right]} \times 100$$

Para poder realizar el cálculo nos hace falta, por tanto, la altura del pico de cada fase que no interfiera con el de otras, y una constante (K) para cada uno de estos picos.

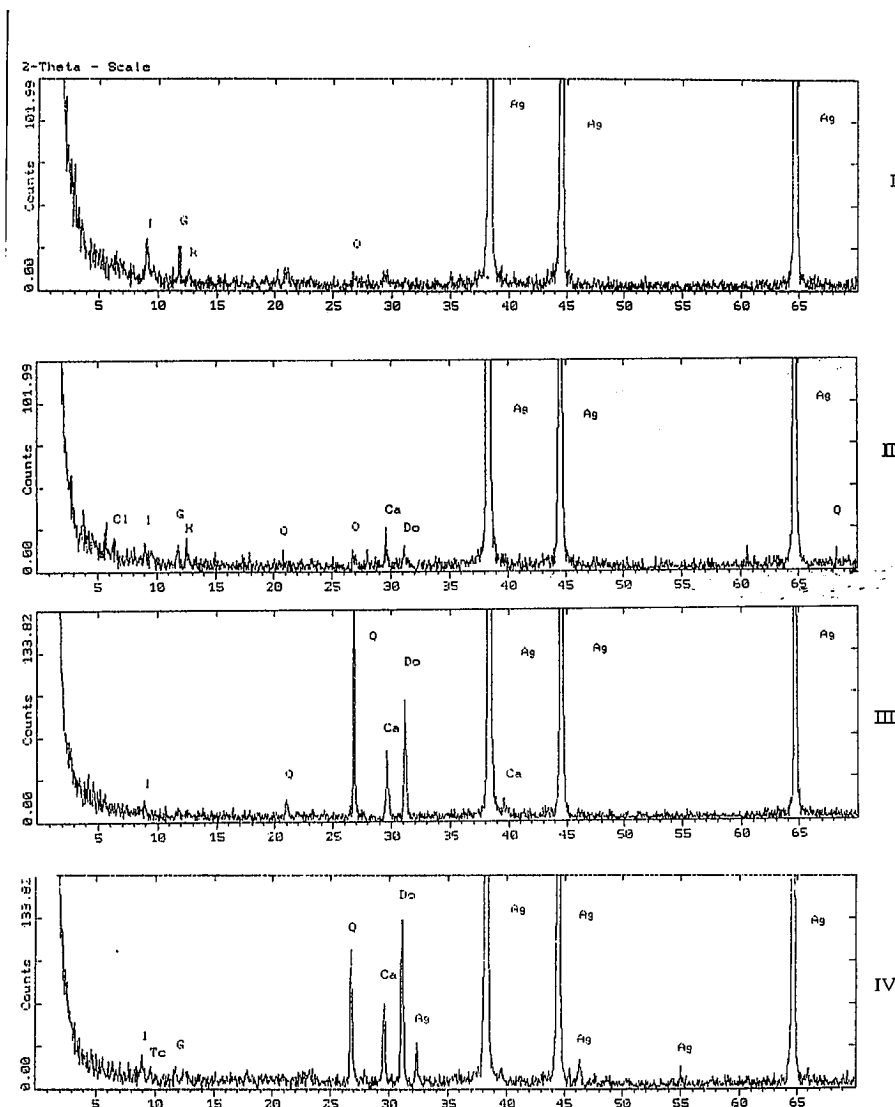
Se han utilizado las constantes que se presentan en la tabla 1 y que han sido facilitadas por los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Barcelona y recogidas en la bibliografía (Davis, 1984, 1987; Batllé, 1992).

Se ha realizado una caracterización mineralógica del material particulado recogido mediante un impactador de cascada Retsch que permite la captación de partículas en suspensión en función del tamaño, obteniéndose 7 fracciones granulométricas comprendidas entre 0,3 y 30 μm , a fin de realizar un estudio de la distribución de fases minerales en cada una de las fracciones granulométricas obtenidas.

Para ello, se ha realizado un muestreo periódico durante los meses de Abril y Mayo, de 1995 muestreándose un total de 360 horas. El impactador, se situó en una calle céntrica del casco urbano de Castellón a una altura aproximada de 5 metros. Los anillos fueron secados a 75°C durante 30 minutos y pesados antes y después del muestreo a fin de obtener la masa de cada una de las fracciones recogidas, lo que hizo posible el análisis gravimétrico. Los periodos de muestreo fueron aproximadamente de 48 horas continuadas de captación.

Debido a la escasa cantidad de muestra que es retenida en cada uno de los anillos durante un periodo de muestreo, se hace necesario el realizar muestreos sucesivos a fin de acumular la suficiente cantidad de muestra para la realización del análisis de fases mediante DRX. Para ello, se optó por reducir a cuatro, las siete fracciones obtenidas mediante el impactador de cascada, obteniéndose las fracciones I, II, III y IV, con un tamaño de partícula <2 μm , entre 2 y 8 μm , entre 8 y 16 μm y entre 16 y 30 μm respectivamente.

El conocimiento de los intervalos de tamaño de partícula es muy importante a la



Mineral	Espaciado (A)	K
Cloritas (Cl)	3,52	0,46
Illita (I)	9,98	0,30
Caolinita (K)	7,00	0,20
Cuarzo (Q)	3,34	2,88
Calcita (CC)	3,02	2,00
Dolomita (D)	2,88	1,40
Halita (H)	2,82	2,70
Feldespatos (F)	3,20	1,60
Yeso (G)	7,56	0,95
Silicato de Zr (Zr)	3,30	4,30

Tabla 1.- Constantes utilizadas para el análisis semicuantitativo por DRX

de varias muestras recogidas en Castellón y en el Grao.

Tanto el cuarzo como los filosilicatos tienen posiblemente su origen de la puesta en suspensión mediante acción eólica de partículas de origen edáfico (Sheridan *et al.*, 1993), atribuyéndoles un origen natural.

La Calcita y la Dolomita (Clarke and Karani, 1992), tienen su origen en el sustrato geológico de las montañas calcáreo-dolomíticas de la Plana de Castellón. Al Oeste de la ciudad existen dos grandes canteras de calizas y dolomitas destinadas para la construcción, así como canteras de lutitas destinadas a la industria cerámica que constituye el principal sector industrial de la provincia de Castellón.

Muestra	I	K	G	Q	CC	D
C18	34	30	-	14	15	7
C17	32	42	-	7	14	5
C48	-	-	-	30	52	18
C24	-	-	19	13	59	9
C33	26	28	9	12	21	4
C20	38	28	-	10	20	4
C45	29	-	16	14	32	9
C18	34	30	-	10	23	3
C34	27	49	-	8	12	4

Tabla 2.- Análisis de fases minerales en filtros obtenidos mediante un captador de medio volumen situado en el casco urbano de Castellón. Leyenda: I=illita; K=caolinita; G=yeso; Q=cuarzo; CC=calcita; D=dolomita

Fig 2.- Difractogramas obtenidos para las fracciones I, II, III y IV obtenidas mediante el muestreo con un impactador de cascada. Leyenda: Cl=clorita, I=illita, Tc=talco, G=yeso, K=caolinita, Q=cuarzo, Ca=calcita, Do=dolomita, Ag=plata, clorargirita

hora de interpretar el análisis mineralógico de las muestras ya que determinadas fases minerales tienden a fraccionarse bajo determinados tamaños de partícula en función de su alterabilidad y su facilidad de fragmentación. Además, las partículas recogidas en las fracciones I y II constituyen la fracción respirable del particulado mineral por lo que su composición puede ser de gran utilidad en los estudios de sanidad ambiental.

Para llevar a cabo el análisis mineralógico se procedió al filtrado sobre un soporte de plata (Millipore 0.3 µm de 2.5 cm de diámetro) cada una de las muestras obtenidas.

Análisis de resultados y discusión

El estudio de los filtros de inmisión mediante difracción de rayos X ha

permitido la identificación de las siguientes fases: Cuarzo SiO₂, Calcita CaCO₃, Dolomita CaMg(CO₃)₂, Illita [K(Al,Mg)₃SiAl₁₀(OH)], Caolinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄], Clorita [(Si₂Al_xO₅(Mg_{3-x}Al_x)(OH)₄], feldespatos de la familia de las plagioclasas [(NaCa)(AlSi)₄O₈], Yeso (CaSO₄.2H₂O), Halita (NaCl) y Silicato de circonio (ZrSiO₄).

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la existencia de dos grupos bien diferenciados, en cuanto al análisis de fases mineralógicas se refiere tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo, según se realice el muestreo en las estaciones ubicadas en Castellón ciudad (C) o bien en aquellas situadas en el Grao de Castellón (T).

En las tablas 2 y 3, se presentan los resultados del análisis semicuantitativo, es decir, los porcentajes relativos orientativos

En el grupo de muestras recogidas en la ciudad de Castellón las únicas fases presentes han sido las siguientes: Illita, Caolinita, Yeso, Cuarzo, Calcita y Dolomita. En las muestras pertenecientes a la red de captadores establecida en El Grao de Castellón, además de las fases citadas anteriormente cabe añadir Feldespatos, Silicato de Circonio y Halita, no apareciendo Yeso ni Dolomita.

La Halita, presente únicamente en las muestras correspondientes al Grao, ha sido relacionada con la proximidad a la costa del captador, ya que el cloruro sódico forma parte importante de la composición de los aerosoles de origen marino (Maenhaut y Cornille, 1989).

Llama especialmente la atención la presencia de silicato de circonio como componente mayoritario en los filtros de inmisión recogidos en el Grao. El silicato de circonio (ZrSiO₄) es la materia prima

Muestra	CL	I	K	Q	Zr	F	CC	H
T15	15	46	-	20	-	5	14	-
T6	-	22	34	-	26	-	14	4
T26	-	61	-	17	-	-	22	-
T12	-	25	37	13	10	-	15	-
T13	-	37	43	-	8	3	9	2
T29	-	45	44	11	-	-	-	-
T28	-	37	34	13	9	-	7	-
T30	-	43	42	11	-	4	-	-
T33	-	35	52	13	-	-	-	-
T18	-	23	53	-	12	-	12	-
T21	-	28	32	14	12	-	14	-
T9	-	46	38	9	-	-	7	-
T14	-	17	25	26	24	2	6	-
T11	-	32	-	26	21	5	12	4
T4	-	24	27	20	11	4	14	-

Tabla 3.- Análisis de fases minerales en filtros de inmisión procedentes del Grao de Castellón. Leyenda: CL=clorita; I=illita; K=caolinita; Q=cuarzo; Zr=silicato de Zr; F=feldespatos; CC=calcita; H=halita.

utilizada mayoritariamente para la obtención del óxido de circonio (ZrO_2), utilizado como opacificante en la fabricación de esmaltes, en la formulación de engobes y fritas blancas (Garnar, 1989). Dada la importancia de la industria cerámica en la provincia de Castellón, el silicato de circonio, conocido comercialmente como arena o harina de circonio es descargado de modo continuado en el puerto comercial de Castellón, siendo este proceso de descarga el origen de las emisiones de silicato de circonio a la atmósfera.

El yeso identificado únicamente en las muestras recogidas en Castellón, puede tener tanto un origen natural como antropogénico debido a su frecuente utilización en la industria de la construcción, así como partícula de neoformación en la atmósfera en presencia de carbonatos y dióxido de azufre. Los mayores porcentajes de calcita cuantificados en Castellón frente a los cuantificados en el Grao pueden avalar la hipótesis de formación de partículas de yeso.

El estudio de la composición mineralógica de las muestras obtenidas mediante el impactador de cascada, nos ha permitido distinguir entre partículas de origen natural y antropogénico. Las fases minerales presentes, figura 2, han sido: cuarzo (SiO_2), minerales de la arcilla tales como illita [$K(Al,Mg)_3Si_4Al_1OH$], caolinita [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$] y cloritas [$(Si_2-xAl_x)O_5(Mg_{3-x}Al_x)(OH)_4$], carbonatos, como la calcita ($CaCO_3$) y la dolomita ($CaMg(CO_3)_2$), feldespatos de la familia de las plagioclasas [$(NaCa)(AlSi)_4O_8$], sulfatos como el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) Na_2SO_4 y talco [$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$].

Cuarzo, talco, calcita, dolomita, feldespatos y filosilicatos, son componentes frecuentes en la composición del material particulado inorgánico presente en suspensión en la atmósfera. Sin embargo, algunos de los minerales encontrados pueden tener un origen

antropogénico. El cuarzo se concentra de forma mayoritaria en las fracciones superiores a 8 μm , atribuyéndosele por tanto un carácter natural.

Calcita y dolomita, apenas aparecen en fracciones inferiores a 2 μm , existiendo indicios de carbonatos en la fracción comprendida entre 2 y 8 μm produciéndose un incremento muy acusado de estos minerales en las fracciones superiores a 8 μm , indicando por tanto su origen natural.

El yeso identificado, se concentra mayoritariamente en la fracción inferior a 2 μm , por lo que básicamente tiene un origen antropogénico, bien por el hecho de ser ampliamente utilizado en la industria de la construcción o bien debido a la precipitación de los sulfatos procedentes de la oxidación de las emisiones de SO_2 . El sulfato cálcico natural se presenta habitualmente formado por agregados masivos pobremente cristalizados asociados con filosilicatos y cuarzo y asociado a granulometrías gruesas.

Como consecuencia del soporte utilizado para la realización de los análisis de las muestras mediante difracción de rayos X, aparece clorargirita ($AgCl$) en la fracción IV y los picos correspondientes a la plata en los difractogramas correspondientes a todas las fracciones.

Conclusiones

El estudio de los filtros de inmisión mediante difracción de rayos X aplicando la técnica de incidencia superficial, ha permitido la identificación de las siguientes fases mayoritarias en las muestras recogidas en la ciudad de Castellón: Illita, Caolinita, Yeso, Cuarzo, Calcita y Dolomita.

En las muestras tomadas en el Grao de Castellón, además de las fases citadas anteriormente cabe añadir Feldespatos, Silicato de Circonio y Halita, no apareciendo Yeso ni Dolomita.

El estudio de la composición mineralógica de las muestras obtenidas mediante el muestreo con el impactador de cascada, nos ha permitido distinguir las siguientes fases minerales: cuarzo, minerales de la arcilla tales como illita, caolinita y cloritas, carbonatos, como la calcita y la dolomita, feldespatos de la familia de las plagioclasas, yeso y talco.

Cuarzo, calcita y dolomita tienen su origen en la puesta en suspensión mediante acción eólica de partículas de origen edáfico, presentándose de forma mayoritaria en la fracción superior a 8 μm atribuyéndoles por tanto un origen natural.

La presencia de Halita, identificada únicamente en las muestras correspondientes al Grao de Castellón, ha sido

relacionada con la composición de los aerosoles de origen marino.

La presencia de silicato de circonio como componente mayoritario en los filtros de inmisión recogidos en el Grao, se ha relacionado con la descarga continuada de esta materia prima cerámica en el puerto comercial de Castellón.

El origen antropogénico del yeso identificado únicamente en las muestras recogidas en Castellón, como partícula de neoformación en la atmósfera en presencia de carbonatos y dióxido de azufre, está avalado por su abundancia en la fracción más fina ($<2\mu m$) y por los mayores porcentajes de calcita cuantificados en Castellón frente a los cuantificados en el Grao.

Las fases minerales de naturaleza antropogénica se concentran en las fracciones finas mientras que las fases de origen natural lo hacen en las fracciones de granulometría mas gruesa.

Las fases presentes en el particulado mineral sedimentable son coincidentes con las que tienden a concentrarse en las fracciones mas gruesas del particulado en suspensión.

Agradecimientos

Ana Boix desea mostrar su agradecimiento a la Consellería de Cultura Educación y Ciencia de la Generalitat Valenciana, por la concesión de una beca de FPI que ha permitido el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- Batlle, A. (1992): *Tesis de licenciatura*. Universitat de Barcelona.
- Brindley, G.W y Brown, G. (1980): Crystal Structures of clay minerals and their X-Ray identification. In: *Mineralogical Society, Londres*.
- Clarke, A.G. y Karani, G.N. (1992): *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14: 119-128.
- Chung, F.H. (1974): *J. Appl. Crystal.*, 7: 526-531.
- Chung, F.H. (1974): *J. Appl. Cryst.*, 7: 519-525.
- Davis, B.L. (1984): *Adv. in X-ray analysis*, 27: 339-348.
- Garnar, T.E. (1989): *Zircon. Ceramic Bulletin*, 68: 1073-1074.
- Maenhaut, W. y Cornille, P. (1989): *Atmospheric Environment* 23: 2551-2569.
- Queralt, I.; Domingo, F. y Sole, A. (1993): *Journal of Geophysical Research*, 98: 716-768.
- Sheridan, P.J., Schnell, R.C., Kahl, J.D., Boatman, J.F. y Garvey, D.M. (1993): *Atmospheric Environment*, 27A: 1169-1183.