

Identificación de la fracción mineral del aerosol atmosférico, en una zona urbana de la ciudad de México por medio de Difracción y Fluorescencia de Rayos-X

S. SALAZAR y J. L. BRAVO

Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, México D. F., MEXICO

M. A. CASTELLANOS

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, MEXICO

(Manuscript received September 23, 1988; in final form December 15, 1988)

RESUMEN

La fracción de aerosol mineral en la zona suroeste de la ciudad de México es del orden del 25% ($40\mu\text{ g/m}^3$, aproximadamente) respecto a las partículas totales suspendidas. Cuando es analizada esta fracción por Difracción de Rayos-X, se detectan principalmente los compuestos de cuarzo, tridimita, cristobalita, feldespatos, calcita y óxidos de hierro. Además el análisis químico elemental por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X corrobora la correspondencia con las fases cristalinas reveladas por Difracción.

ABSTRACT

The mineral aerosol fraction in the southwest zone of Mexico City is about 25% ($40\mu\text{ g/m}^3$ approximately) of the total of suspended particles. When analyzing the mineral fraction by X-Ray Diffraction, the main compounds detected are quartz, tridimite, cristobalite, feldspars, calcite and iron oxides, furthermore the elemental chemical analysis by X-Ray Spectrometry confirms the correspondence with crystalline phases revealed by Diffraction.

Introducción

La ciudad de México conocida como una de las metrópolis más pobladas, presenta desde hace más de dos décadas, marcadas características de deterioro ambiental.

Las causas principales de este deterioro son antropogénicas, ya que la aportación de las fuentes de contaminación por la industria es del 15% (fuentes fijas), la del transporte 80% (fuentes móviles) y las naturales 5% (SEDUE, 1986). Si a esta situación le agregamos el factor geográfico del área metropolitana, adecuado para la formación de inversiones térmicas y tolvaneras de frecuencias periódicas (Jáuregui, 1971), el panorama se agudiza.

Independientemente del uso que se pueda hacer del conocimiento de la composición química del aerosol atmosférico respecto a sus efectos, los autores desean llamar la atención sobre la "fracción mineral" del aerosol (Bravo y Salazar, 1982) en particular hacia las fases cristalinas que constituyen las partículas suspendidas en la atmósfera. Casi siempre esta fracción, dentro del conjunto total de partículas es despreciada por considerarse como "aerosol de fondo", producto del intemperismo del material de la corteza terrestre ($1\text{-}0.5\mu\text{ g/m}^3$, Kondratyev *et al.*, 1980), pero con base en los datos obtenidos en Ciudad Universitaria (Tabla 1), se observa que la concentración promedio de este tipo de aerosol es de $40\mu\text{ g/m}^3$ aproximadamente, lo que nos llevó a interesarnos en su estudio, puesto que representa una parte importante (25%, aproximadamente) de las partículas totales suspendidas

y que, por su composición química pueden tener efectos diversos.

En general, dentro de los variados efectos del aerosol sólo mencionaremos algunos: el que sufre la radiación solar al encontrarse con partículas que dispersan y absorben luz, ocasionando con ello que disminuya la cantidad de radiación que alcanza la superficie terrestre; o bien, que observemos una reducción de la visibilidad a través de la atmósfera (Van de Hulst, 1957; Mie, 1908; Muhlia *et al.*; 1988).

Otro aspecto importante, es el referente a la inhalación de partículas suspendidas por el hombre, afectando principalmente a los pulmones. La respuesta patogénica principal es la formación de colágenos (tejidos fibrosos), lo que trae como consecuencia una disminución de la función del órgano en su capacidad de intercambio oxígeno-bióxido de carbono, debilitándolo y propiciando con ello otro tipo de enfermedades, por ejemplo: neoplasias malignas (Fairbridge, 1971).

Para el análisis e identificación de las muestras se utilizaron Difractometría y Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X (DRX y FRX) por ser métodos de alta confiabilidad en la identificación de compuestos cristalinos inorgánicos y minerales y de los elementos químicos presentes. Ambas técnicas tienen la ventaja de no destruir las muestras. Además por FRX no importa el estado químico del elemento a determinar.

Parte experimental

Lugar de muestreo

Las muestras analizadas se recolectaron con un muestreador de grandes volúmenes y filtros de celulosa en el Observatorio de Radiación Solar del Instituto de Geofísica en Ciudad Universitaria (Bravo y Salazar, 1982), ubicado al suroeste de la ciudad de México (Fig. 1). Datos obtenidos por los autores (Tabla 1) y otros reportados por SEDUE (1986), muestran que esta zona es la más baja en contenido

Tabla 1

Concentraciones de partículas totales suspendidas (PTS) y aerosol mineral (AM), en diversos periodos de 1981, 1982 y 1984. Estación de Ciudad Universitaria.

Componente	Fecha	No.de muestras	Epoca	Med. Arit. $\mu\text{g}/\text{m}^3$	σ a	% (AM/PTS)	Mg $\mu\text{g}/\text{m}^3$	σ g
PTS	VIII-IX/1981	29	lluvias	295.17	93.40		277.78	1.46
PTS	V-VIII/1982	14	lluvias	109.24	25.96		106.15	1.29
PTS	VII-VIII/1984	30	lluvias	139.87	29.41		136.79	1.23
PTS	III/1984	14	secas	183.32	37.28		179.27	1.24
AM	VIII-IX/1981	29	lluvias	34.18	14.08	11.57	31.22	1.56
AM	V-VIII/1982	14	lluvias	41.88	11.80	38.30	40.30	1.32
AM	VII-VIII/1984	30	lluvias	19.05	9.33	13.60	16.81	1.64
AM	III/1984	14	secas	65.93	18.32	35.96	63.04	1.31

PTS Partículas totales suspendidas

AM Aerosol mineral

σ a Desviación estándar aritmética

%(AM/PTS) Razón de aerosol mineral/partículas totales suspendidas X 100

Mg Media geométrica

σ g Desviación estándar geométrica

de partículas totales suspendidas (PTS) con respecto al resto de la ciudad de México (media aritmética $181 \mu\text{g}/\text{m}^3$, aproximadamente; 1981-1984), siendo la concentración promedio inferior al promedio diario establecido por SEDUE ($275 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Respecto al aerosol mineral de la ciudad de México a la fecha, sólo existen datos de Bravo y Salazar (1982), que reportan las medias geométricas de las concentraciones del aerosol mineral en la época de lluvias ($34.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$) y de la época de secas ($70.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$), que son del orden de las reportadas aquí.

DISTRITO FEDERAL

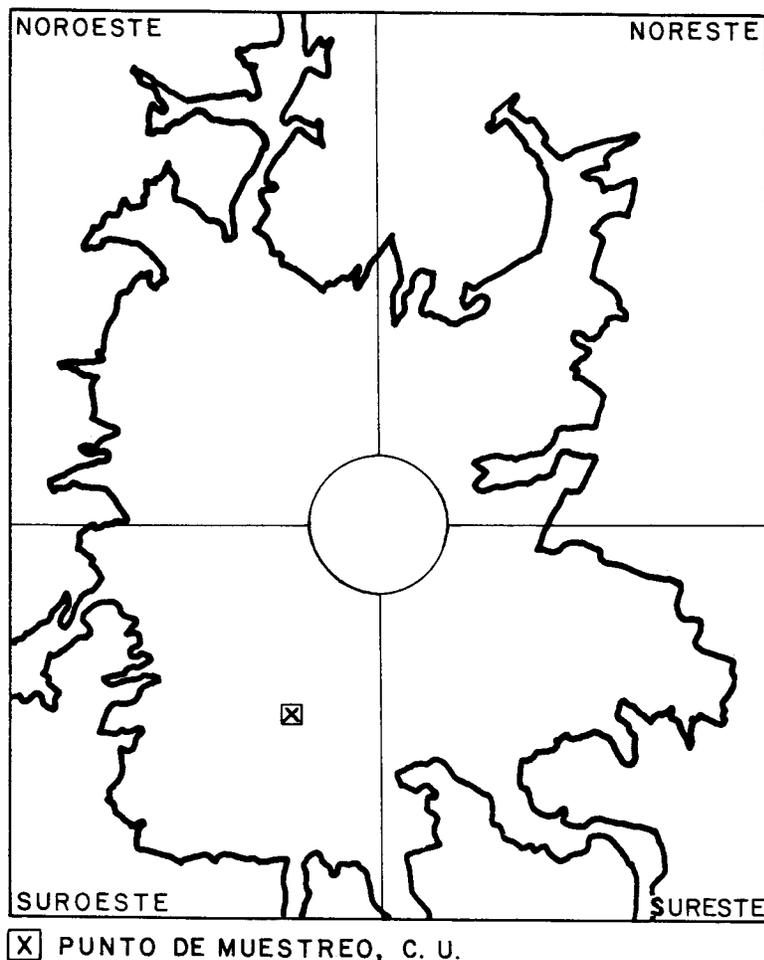


Fig. 1. Area Metropolitana de la Cd. de México.

Metodología

Extracción de la muestra.-Un cuarto de filtro muestra se coloca en baño ultrasónico con 30-40 ml de alcohol etílico al 96%, esta solución se pasa a través de un filtro de membrana de plata, se deja secar por 24 horas para la completa evaporación del solvente; el análisis se efectúa directamente sobre el filtro de membrana de plata.

El análisis por Difracción de Rayos-X se llevó a cabo con un equipo Philips con generador PW-1120/00, goniómetro vertical PW-1050/25 y panel de controles PW-1360/00. El tubo de foco fino funcionando a 46 KV, 25 mA un detector proporcional y un juego de rejillas de las siguientes dimensiones: de dispersión 1° , de divergencia 1° y de recepción 0.2° . La radiación fue filtrada usando filtro de níquel.

El registro de cada difractograma fue realizado a una velocidad de $2^\circ 2\theta/\text{min}$ y con una constante de tiempo de cuatro, con escala de 400 cuentas por segundo (cps).

El análisis químico elemental se realizó mediante un equipo de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X Philips que consta de las siguientes unidades: un espectrómetro PW-1410, un generador PW-1140/96 y unidad de controles PW-1390. Un tubo con ánodo de cromo disipando 2500 W. Los cristales analizadores empleados fueron: fluoruro de litio (LiF-200) y pentaeritritol (PE); el primero en combinación con un detector de centelleo y el segundo con un detector proporcional de flujo.

Resultados y discusión

El análisis por Difracción de Rayos-X, se llevó a cabo en ocho muestras cuyos datos se condensan en la Tabla 2. En los resultados se encuentra principalmente una composición de feldespatos, cristobalita, cuarzo, tridimita y óxidos de hierro. En cantidades menores posiblemente: mica, hornblenda y material arcilloso (caolinita y/o clorita, montmorillonita e illita). Cabe mencionar que algunas muestras pertenecían a una fecha anterior a la erupción del volcán El Chichón (28 III a 4 IV de 1982) y el resto a una fecha posterior. La diferencia más notable, encontrada entre los patrones de difracción de ambos grupos de muestras fue un aumento en la intensidad de feldespatos y cristobalita además de la presencia de hornblenda en alguna de ellas. Debido probablemente a que la erupción del Chichón contribuyó con este tipo de materiales, favoreciendo así el aumento de las intensidades que posiblemente sean el reflejo de su mayor concentración. En la Fig. 2 (a, b, c), se incluyen los difractogramas de aquellas muestras en las que la abundancia de las señales y la intensidad de las mismas fue más prominente. Dos de estas muestras fueron analizadas en un Difractómetro SIEMENS equipado con monocromador para disminuir el nivel de detección; pero en este caso, sólo se confirmaron el número y tipos de fases cristalinas ya identificadas previamente (Tabla 2).

Tabla 2

Resumen de los compuestos minerales obtenidos por Difracción de Rayos-X en aerosol atmosférico. Estación de Ciudad Universitaria.

Nombre	Simbología	Fórmula
Cuarzo	Q	SiO ₂
Tridimita	Tr	SiO ₂
Cristobalita	C	SiO ₂
Feldespatos (Plagioclasas)	F	NaAlSi ₃ O ₈ CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Calcita	Ca	CaCO ₃
Oxidos de Hierro	Ox-Fe	Fe ₃ O ₄ y/o Fe ₂ O ₃
Yeso	Y	CaSO ₄ ·2H ₂ O
Caolinita	K	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Talco	T	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Asbesto (Crisotilo)	Cri	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Mineral Arcilloso	Ma	Varias

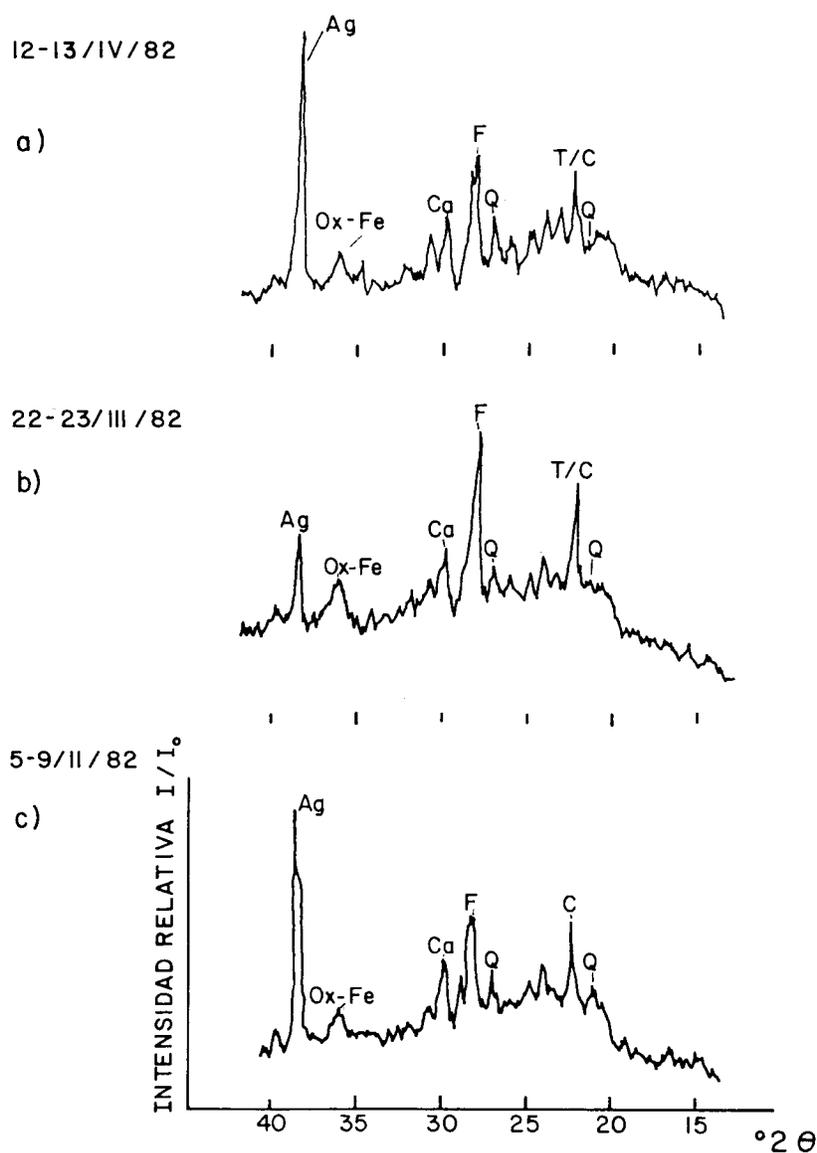


Fig. 2. Difractogramas de muestras de aerosol atmosférico (a, b, c).

Feldespatos

Los máximos de Difracción detectados, aunque insuficientes para una identificación completa, indican compuestos del tipo de las plagioclasas; posiblemente correspondan con las encontradas en las vecindades del Valle de México (Martin del Pozzo, 1982).

Calcita

Por Difracción de Rayos-X se detecta también la presencia casi constante de calcita, aunque en una proporción menor a los feldespatos.

Formas polimórficas del Dióxido de Silicio

La especie más abundante y al parecer con mayor frecuencia es la conocida como cristobalita, le sigue cuarzo y en forma ocasional la tridimita.

Oxidos de Hierro

Su identificación por Difracción de Rayos-X en estos difractogramas es ambigua, debido a que se presentan señales anchas y de baja intensidad. No se descarta la posibilidad de que también existan en forma amorfa y aún así contribuir al ruido de fondo del patrón por Difracción.

Otras fases cristalinas

En algunos difractogramas también se aprecian señales de baja intensidad que probablemente correspondan a minerales como talco, yeso y asbestos. Otras, a muy bajos ángulos serían atribuibles a materiales arcillosos del tipo caolinita y/o clorita o bien a algún material de tipo orgánico; debido a su bajísima intensidad y las dificultades en el manejo de la muestra no fue posible una caracterización más completa por Difracción de Rayos-X.

Las medidas de las distancias interplanares d , realizadas en los difractogramas descritos, fueron hechas tomando como patrón interno la línea 111 de plata debido a que la membrana utilizada como filtro y soporte del espécimen es de plata.

Las fases cristalinas detectadas por Difracción de Rayos-X (ver fórmulas de la Tabla 2) se encuentran en clara concordancia con el análisis químico elemental realizado por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X en siete de las muestras (Tabla 3). Elementos químicos como Br, Pb, Zn, Ti y Cu no fueron detectados en forma de compuestos cristalinos por Difracción de Rayos-X; lo cual podría deberse a que se encuentren en escasa concentración o, a que si están formando fases cristalinas, se encuentren muy pobremente cristalizadas o en mezcla con material amorfo.

Tabla 3

Resultados del análisis químico elemental* cualitativo realizado por Espectrometría de Rayos-X, en muestras de aerosol atmosférico. Estación de Ciudad Universitaria.

Muestra	Fecha	Z > 19	Z < 19
1	11-12/I/80	Si, S, Al, Cl	Ca, K, Ti, Fe, Cu, Zn, Pb, Br
2	8-9/II/82	Si, S, Cl, Al, P	Ca, K, Ti, Fe, Cu, Pb, Zn, Br
3	22-23/III/82	Si, S, Cl, Al, P	Ca, K, Ti, Fe, Pb, Cu, Zn, Br
4	25-26/III/82	Si, S, Al, Cl, P	Ca, K, Fe, Ti, Zn, Pb, Br
5	29-30/III/82	Si, S, Cl, Al, P	Ca, K, Ti, Fe, Pb, Cu, Zn, Br
6	12-13/IV/82	Si, S, Cl, Al, P	Ca, K, Fe, Ti, Cu, Zn, Pb, Br
7	28-29/VI/82	S, Si, Cl, P	Ca, K, Ti, Fe, Cu, Zn, Pb

* Los elementos se muestran en orden decreciente de sus intensidades y distribuidos de acuerdo al número atómico con $Z > 19$ y $Z < 19$.

Con el deseo de corroborar los resultados anteriores, se analizaron dos muestras (3 y 6) por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), acoplado a un Espectrómetro de Análisis Elemental por Dispersión de Energía de Rayos-X (ADERX) los resultados fueron los siguientes:

- a. El análisis efectuado en ambas muestras reportan resultados similares, Silicio (Si) el más abundante y Aluminio (Al) en forma constante pero en baja proporción, se puede inferir que sean los constituyentes de las partículas con mayor toxicidad.

- b. En ningún caso se detectaron Ti, P, Br, Cu, Zn y Pb por ADERX; sin embargo sí lo fueron por FRX, debido probablemente a las condiciones instrumentales involucradas.
- c. La concentración de F se mantiene casi constante en ambas muestras, probablemente debido a que la fuente contaminante es invariable.
- d. Es notable el aumento de Cl y S en la muestra 6 respecto a la 3 y sin embargo no se detectó por Difracción ningún compuesto con Cl y/o S.

Conclusiones

La contribución del aerosol mineral al total de partículas suspendidas en el aire en Ciudad Universitaria, es en promedio de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aproximadamente, que representa un 25% del total de partículas suspendidas.

Los compuestos minerales detectados en las muestras de esta zona fueron: cuarzo, tridimita, cristobalita, feldespatos, calcita, óxidos de hierro, siendo en forma consistente los feldespatos y la cristobalita los que se encuentran en concentraciones mayores, y esto posiblemente es congruente con el entorno mineralógico del Valle de México.

El análisis químico elemental revela la presencia en orden decreciente de sus intensidades de: Si, S, Cl, Al, P, Ca, K, Ti, Fe, Cu, Zn, Pb y Br.

Existe correspondencia entre las fases cristalinas reveladas por Difracción de Rayos-X y los elementos químicos detectados por Espectrometría de Rayos-X.

Es necesario efectuar más estudios de aerosol mineral en la ciudad de México por zonas y en atmósferas tipo: urbana, suburbana, rural y marítima; cualitativa y cuantitativamente con el objeto de discernir entre la aportación natural y la antropogénica.

Las concentraciones de aerosol mineral y los análisis químicos obtenidos, muestran que esta fracción es de importancia en las partículas totales suspendidas en la atmósfera de la ciudad de México para cualesquiera de sus efectos.

Posteriormente sería muy deseable el impulsar una reglamentación ambiental sobre partículas cristalinas en la atmósfera, que inciden sobre la salud y en efectos climáticos.

El estudio del aerosol mineral debe realizarse con mayor celeridad en áreas industriales (por ejemplo: zonas mineras, industria cementera, etc.), donde el ser humano está expuesto cotidianamente a polvos y/o partículas minerales.

Agradecimientos

Hacemos patente nuestro agradecimiento a la pasante de Químico Eradia Abarca por los análisis efectuados en el equipo Philips, a la M. en C. Leticia Baños del Instituto de Investigaciones en Materiales por las muestras analizadas en el equipo Siemens, al I. Q. Federico Manríquez por los análisis realizados por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (JEOL 35 CF) y Espectrómetro de ADERX (Ortec System 5000) del Departamento de Metalurgia, Facultad de Química, UNAM. También nuestro agradecimiento al personal técnico del grupo de Radiación Solar del Instituto de Geofísica.

REFERENCIAS

- Bravo, J. L. y S. Salazar, 1982. Concentración del aerosol mineral en la zona sur de la ciudad de México. *Geofís. Int.*, **21**, 139-155.
- Fairbridge, R. W., 1972. The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences. 730-739.
- Jáuregui, O. E., 1971. Mesomicroclima de la ciudad de México, Instituto de Geografía, UNAM.
- Kondratyev, K. Ya, V. T. Bimelco, V. F. Jvalev, V. A. Ivanov, M. A. Prokofev, D.V. Pozdnyakov, N. E. Per-Markaryamtz, 1980. *Aerosol i Klimat*. pp 8 Edit. MTD, Obninfk.
- Martin del Pozzo, A. L., 1982. Monogenetic Vulcanism in Sierra Chichinautzin, Mexico. *Bull. Volcanol.* **45**, 10-24
- Mie, G., 1908. A contribution to the optics of turbid media, especially colloidal metallic suspensions. *Ann. D. Physik*, **25**, 377-445.
- Muhlia, A., A. Leyva, J. L. Bravo, 1988. Actinometric determination of the total number of aerosol particles in the vertical atmospheric column. En prensa en *Geofísica Internacional*.
- SEDUE, 1986. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. Informe sobre el estado del medio ambiente en México.
- Van de Hulst, H. C., 1957. *Light scattering by small particles*. John Wiley and Sons, Inc. N. Y.