

PROYECTO CICYT, HID 1999-0205

Salinización Asociada a la Precipitación y a las Aguas Subterráneas en distintas Áreas del Territorio Español Continental e Insular.

Ejecutor: IGME en coordinación con DIT/UPC

Investigador principal: Emilio Custodio (IGME/UPC)
 Investigadores asociados: M^a. del Pilar de la Fuente (IGME)
 Itziar Vázquez (IGME)
 Loreto Fernández (IGME)
 Luis Moreno Merino (IGME)

Becario: Francisco J. Alcalá (IGME/UPC)

Informe interno n^o 5

Título:

Caracterización de la deposición total atmosférica de elementos mayoritarios en la ciudad de Barcelona

Fecha: Junio 2003

Autores:	Francisco J. Alcalá	IGME/UPC
	con la colaboración de: Emilio Custodio	IGME/UPC

Resumen:

El aporte de Na en Barcelona ($2,8 \pm 1,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$) es prácticamente de origen marino y similar al de un periodo estudiado anteriormente (1972-1974). La deposición total de Cl, cifrada en $4,0 \pm 1,7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$, es mayormente de origen marino (~80 %), debiendo estar el resto asociado al aporte urbano por contaminación atmosférica. Su disminución respecto a periodos anteriores podría ser debida a las mejoras ambientales, industriales y de tratamiento de basuras. El aporte de Br ($0,017 \pm 0,007 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$) tiene una componente marina de ~70 %. El aporte mineral no marino ($50,9 \pm 24,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$) constituye ~80 % de toda la deposición mineral registrada y se caracteriza por los altos contenidos de compuestos del nitrógeno (NO_3 , NO_2 y NH_4) y del azufre (SO_4) que deben asociarse a las emisiones urbanas. La lluvia, que inicialmente deber ser ácida y con una salinidad moderada asociada al aerosol marino diluido, tiende a la neutralidad, posiblemente por el aporte de compuestos carbonatados que deben derivarse principalmente del polvo atmosférico de origen continental y del aporte de sustancias procedentes de la polución atmosférica urbana. La relación $r\text{Cl}/r\text{Br}$ muestra valores medios de 480 ± 70 , inferiores al valor típico marino y similares a los obtenidos en otras áreas costeras densamente pobladas y con influencia industrial. Se han obtenido 3 familias de valores de R que parecen asociarse a 3 condiciones ambientales diferentes; $R = 420 \pm 50$ para aquellas muestras con mayor salinidad y más afectadas por el aporte salino derivado de la polución urbana; $R = 650 \pm 40$ para muestras asociadas a lluvias moderadas, una salinidad principal procedente del aerosol marino y menor aporte no marino; y $R = 1030 \pm 60$ para aquellas muestras con baja salinidad asociadas a un aerosol marino muy diluido, moderado aporte de polvo atmosférico y escasa influencia urbana.

INTRODUCCIÓN

El llamado factor o componente climático (Murphy *et al.*, 1996; Custodio, 1997) en la composición química de las aguas subterráneas es función directa de la composición química promedio de la precipitación atmosférica (Schoeller, 1963). Su conocimiento es esencial para explicar la concentración de ciertos iones mayoritarios en las aguas subterráneas de corto tiempo de residencia, y también para establecer estimaciones de la recarga promedio a partir del balance químico de sustancias conservativas procedentes casi exclusivamente de la lluvia. La existencia de otros compuestos derivados de la actividad humana suele incrementar la mineralización del agua de lluvia y en consecuencia su nivel de fondo en las aguas subterráneas.

La composición química de la lluvia varía mucho con la distancia al mar, la velocidad del viento, la intensidad de precipitación, y momento y ambiente de muestreo (Drever, 1982; Custodio y Llamas, 1983). La utilización del ión Cl en la determinación de la recarga necesita de un conocimiento previo sobre su origen (Custodio y Llamas, 1983; Custodio, 1997). No todo el contenido de Cl se asocia al aerosol marino, en áreas muy antropizadas como las grandes ciudades existen otras fuentes de Cl que se incluyen en la deposición total. El uso de la relación Cl/Br ayuda a discriminar los diferentes orígenes del Cl en la deposición.

Los iones cloruro (Cl) y bromuro (Br), que se encuentran disueltos en el agua, son trazadores muy próximos al comportamiento del trazador ideal (Custodio y Llamas, 1983, cap. 12.2), dado su carácter hidrófilo, carga negativa y el pequeño radio iónico. Diferentes procesos físico-químicos pueden afectar a sus concentraciones absolutas (dilución, evaporación, mezclas), pero no modifican el valor de su relación. Por el contrario las sales disueltas guardan razonable memoria de la composición de la materia soluble que ha dado origen a la salinidad en cuanto al Cl y Br se refiere (aerosol marino, polución urbana, polvo atmosférico, etc...). Estos factores son bien conocidos, así como la mayoría de los posibles procesos que pueden afectar a los iones Cl y Br, y a su relación (véase Davis *et al.*, 1998; Custodio y Herrera, 2000; Whittemore, 1988).

La caracterización del aporte salino por la lluvia requiere un muestreo adecuado espaciado en el tiempo y con una buena representatividad espacial, para obtener un valor medio ponderado (Ritcher *et al.*, 1983; Custodio *et al.*, 1985; Rosenthal, 1987) que permita observar las variaciones en la composición química de la lluvia. Se han de emplear técnicas de análisis químicos capaces de determinar las bajas concentraciones minerales comunes en la precipitación.

En este trabajo se caracteriza la lluvia tomada desde marzo de 1999 a abril de 2003 en Barcelona, comparando los resultados de este periodo con los obtenidos por Custodio *et al.* (1985) en un emplazamiento cercano desde marzo de 1972 a junio de 1974. Ambos han sido incluidos en este trabajo.

LUGAR, PERIODO Y MÉTODO DE MUESTREO

Las muestras se obtienen de la acumulación de la lluvia mensual recogida durante el periodo de marzo de 1999 a abril de 2003 en un pluviómetro instalado en la azotea del módulo D-2 del Campus Nord de la UPC, al SW de Barcelona, localizado a 6,5 km de la costa y a una altitud de 125 m.s.n.m. (Tabla I). Se trata de una zona urbana con importantes vías comunicación cercanas y actividades que generan un importante volumen de polvo atmosférico. Existe buena circulación de

viento. Las direcciones principales de viento son las de W (interior) y S-SE (mar), pero son las de NE (semiinterior) las que van ligadas a las lluvias más intensas y persistentes de primavera y otoño. En la Tabla I se indican las características geográficas del punto de muestreo estudiado desde marzo de 1999 a abril de 2003 y del pluviómetro que funcionó desde 1972 a 1974 en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la UPC.

Tabla I. Características geográficas del punto de muestreo estudiado desde marzo de 1999 a abril de 2003 y del pluviómetro que funcionó desde 1972 a 1974 en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de la UPC. UR: ambiente urbano, CO: ambiente costero

Estación	Localidad	UTM (X)	UTM (Y)	Tipo de deposición	Altitud (m)	Distancia al mar (km)	Ambiente
ETSICCP	Barcelona	425727	4582427	total	125	6,5	UR/CO
ETSIB	Barcelona	426143	4582003	total	110	6,2	UR/CO

El muestreo se ha realizado en un pluviómetro Hellmann abierto, con un diámetro de captación de 16 cm, que permite recoger lluvia y polvo atmosférico. El volumen de precipitación mensual se almacena en un recipiente de 2 L. Al final del año se obtiene, por acumulación, el volumen anual de precipitación y valor de deposición total de cada sustancia química.

En este estudio se han realizado mediciones mensuales del volumen de precipitación del que se ha obtenido su composición química. El valor acumulado de los diferentes periodos mensuales permite obtener la tasa anual de deposición total de Cl y del resto de sustancias. El periodo de referencia de un año suele ser lo suficientemente amplio como para poder prescindir de transferencias de Cl de un periodo a otro, dado el tipo de vegetación y características geológicas de la zona, donde afloran principalmente materiales graníticos y esquistos paleozóicos del Macizo de Collserola (Cordillera Costero Catalana: Llopis, 1942), y materiales de pie de monte y rellenos cuaternarios que no aportan contenido significativo de Cl, aunque si de otras sustancias.

DETERMINACIONES ANALÍTICAS Y RESULTADOS OBTENIDOS

Las determinaciones químicas (Tabla II) se han realizado en el Laboratorio del IGME en Tres Cantos (Madrid). En ocasiones, la baja mineralización del agua de lluvia ha dado valores de NO₂, Na, K y NH₄ por debajo del límite de detección, no siendo posible su repetición por el reducido volumen de muestra colectada. La medición de la conductividad eléctrica y pH han sido instrumentales. La determinación de Cl, SO₄ y Br, se ha realizado mediante la cromatografía iónica de alto rendimiento (paso lento, HPLC), que permite separar eficazmente los picos del Cl y del Br, y medir el Br con precisión a concentraciones de menos de 5 µg·L⁻¹ (Custodio y Alcalá-García, 2003; informe nº 1 del proyecto CICYT, HID 1999-0205). El Na y K se han determinado mediante emisión atómica. El resto de sustancias se han determinado mediante espectrofotometría de absorción.

Existe un buen equilibrio iónico en los análisis realizados, con un valor de error promedio inferior al 1% que se asocia a compuestos orgánicos no analizados comunes en la deposición atmosférica en ambiente urbano. La deposición total tiende a la neutralidad, con valores de pH = 7,0±0,1. En la Tabla III se indican algunos parámetros estadísticos sobre la precipitación mensual, contenidos de las diferentes sustancias y alguna relación iónica de interés.

Tabla II. Resultados obtenidos

Fecha muestreo	P (mm)	pH 25°	CE	aniones (en meq/L)								cationes (en meq/L)					relaciones iónicas				
				Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Zn	Zc	x	rCl/rBr	rCl/rSO ₄	rNa/rCl
mar-99	20,4	6,8	254	0,50	1,55	0,52	0,013	0,19	0,70	0,0011	0,59	0,03	1,35	0,41	0,107	3,5	2,5	0,33	451	0,3	1,2
abr-99	34,6	6,7	229	0,72	0,84	0,67	0,009	0,18	0,50	0,0012	0,74	0,03	1,05	0,41	0,065	2,9	2,3	0,24	616	0,9	1,0
may-99	40,3	6,7	158	0,25	0,71	0,59	0,008	0,18	0,60	0,0007	0,37	<0,03	0,90	0,33	0,060	2,3	1,7	0,34	339	0,4	1,5
jun-99	15,5	7,0	242	0,51	1,01	0,75	0,012	0,29	0,42	0,0008	0,70	0,05	1,20	0,33	0,133	3,0	2,4	0,22	628	0,5	1,4
jul-99	7,5	6,8	337	0,50	2,08	0,80	0,007	0,53	0,32	0,0015	0,44	0,04	2,25	0,74	0,120	4,2	3,6	0,16	328	0,2	0,9
ago-99	3,5	6,9	981	2,75	5,83	0,75	0,020	1,78	0,09	0,0071	1,71	0,22	7,00	1,32	0,191	11,2	10,4	0,07	388	0,5	0,6
sep-99	246,8	7,2	108	0,12	0,48	0,39	<0,001	0,12	0,04	0,0002	0,19	<0,03	0,60	0,25	0,003	1,2	1,0	0,10	699	0,2	1,6
oct-99	173,6	7,2	66	0,13	0,19	0,31	0,001	0,03	0,03	0,0003	0,16	<0,03	0,40	0,08	0,008	0,7	0,7	0,06	428	0,7	1,2
nov-99	44,3	7,1	90	0,09	0,24	0,52	<0,001	0,05	0,06	0,0002	0,12	<0,03	0,60	0,17	<0,003	1,0	0,9	0,07	462	0,4	1,4
dic-99	59,3	7,2	274	0,24	1,30	1,48	0,012	0,20	0,09	0,0008	0,27	<0,03	2,60	0,33	<0,003	3,3	3,2	0,03	303	0,2	1,2
ene-00	37,0	6,9	227	0,85	0,92	0,64	0,007	0,09	0,06	0,0014	0,72	<0,03	0,85	0,58	0,014	2,6	2,2	0,17	605	0,9	0,9
mar-00	30,0	7,0	167	0,24	0,85	0,59	0,003	0,15	0,04	0,0005	0,26	0,16	0,75	0,41	0,124	1,9	1,7	0,10	485	0,3	1,1
abr-00	101,9	7,1	91	0,11	0,30	0,41	0,004	0,07	0,05	0,0003	0,15	0,03	0,50	0,17	0,026	0,9	0,9	0,08	421	0,4	1,4
may-00	74,2	7,2	127	0,11	0,37	0,84	0,002	0,09	0,03	0,0004	0,14	<0,03	1,00	0,25	0,029	1,4	1,4	0,01	277	0,3	1,3
jun-00	28,1	7,1	135	0,23	0,51	0,59	0,004	0,12	0,07	0,0007	0,27	<0,03	0,85	0,25	<0,003	1,5	1,4	0,11	340	0,4	1,2
ago-00	6,2	6,9	695	1,64	4,25	0,75	<0,001	1,13	0,09	0,0039	0,90	0,12	5,30	1,07	0,124	7,9	7,5	0,04	420	0,4	0,6
sep-00	77,0	7,2	107	0,14	0,40	0,52	0,003	0,11	0,04	0,0003	0,18	<0,03	0,65	0,33	<0,003	1,2	1,2	0,04	441	0,3	1,3
oct-00	74,7	7,1	88	0,15	0,22	0,41	0,004	0,06	0,05	0,0003	0,19	<0,03	0,45	0,17	0,004	0,9	0,8	0,09	419	0,7	1,3
nov-00	16,4	7,0	176	0,36	0,86	0,49	0,010	0,13	0,06	0,0009	0,39	<0,03	0,90	0,41	0,044	1,9	1,7	0,09	418	0,4	1,1
ene-01	97,9	7,1	75	0,14	0,22	0,33	0,006	0,04	0,04	0,0002	0,17	<0,03	0,35	0,17	0,007	0,8	0,7	0,10	581	0,6	1,2
feb-01	25,0	7,0	166	0,26	0,88	0,39	0,011	0,20	0,06	0,0007	0,26	<0,03	0,85	0,41	0,084	1,8	1,6	0,12	395	0,3	1,0
mar-01	15,4	7,0	111	0,11	0,49	0,43	0,007	0,11	0,05	0,0003	0,15	<0,03	0,50	0,41	0,016	1,2	1,1	0,10	344	0,2	1,3
abr-01	9,3	6,9	162	0,34	0,64	0,48	<0,001	0,23	0,05	0,0006	0,26	<0,03	1,10	0,33	<0,003	1,7	1,7	0,02	583	0,5	0,8
may-01	33,5	7,1	150	0,23	0,57	0,61	0,008	0,18	0,06	0,0006	0,23	<0,03	0,90	0,33	0,024	1,7	1,5	0,11	402	0,4	1,0
jun-01	14,9	7,1	151	0,17	0,64	0,72	0,004	0,14	0,06	0,0004	0,16	<0,03	1,05	0,33	0,009	1,7	1,6	0,11	386	0,3	1,0
sep-01	24,3	7,2	183	0,47	0,58	0,77	<0,001	0,17	0,06	0,0008	0,41	<0,03	1,15	0,33	<0,003	2,1	1,9	0,09	577	0,8	0,9
oct-01	29,9	7,3	107	0,12	0,49	0,34	0,003	0,13	0,04	0,0003	0,16	<0,03	0,65	0,25	0,017	1,1	1,1	0,05	377	0,3	1,3
nov-01	26,5	7,3	163	0,33	0,41	1,00	<0,001	0,09	0,08	0,0005	0,37	<0,03	1,15	0,25	<0,003	1,9	1,8	0,08	671	0,8	1,1
dic-01	6,1	6,8	130	0,23	0,50	0,28	<0,001	0,19	0,03	0,0004	0,17	<0,03	0,65	0,33	0,022	1,2	1,2	0,04	556	0,5	0,8
ene-02	14,6	7,0	368	1,02	1,75	1,02	0,014	0,24	0,08	0,0022	1,31	0,06	1,60	0,66	0,049	4,1	3,7	0,11	466	0,6	1,3
feb-02	5,7	7,2	157	0,38	0,41	0,69	0,008	0,13	0,09	0,0008	0,41	<0,03	0,80	0,33	<0,003	1,7	1,5	0,10	468	0,9	1,1
mar-02	24,3	7,2	120	0,14	0,55	0,51	<0,001	0,08	0,03	0,0001	0,26	<0,03	0,70	0,25	0,008	1,3	1,2	0,07	1012	0,3	1,8
abr-02	61,3	7,2	75	0,12	0,17	0,43	0,005	0,06	0,03	0,0003	0,16	<0,03	0,40	0,17	0,031	0,8	0,8	0,07	355	0,7	1,4
may-02	160,0	7,1	79	0,08	0,24	0,43	0,005	0,08	0,04	0,0001	0,12	<0,03	0,40	0,25	0,036	0,9	0,8	0,07	605	0,3	1,6
jun-02	33,2	7,0	92	0,08	0,37	0,41	0,004	0,11	0,04	0,0002	0,10	<0,03	0,40	0,41	0,023	1,0	0,9	0,07	458	0,2	1,3
jul-02	8,6	6,8	268	0,39	1,22	0,85	0,005	0,42	0,05	0,0008	0,36	0,07	1,40	0,74	0,078	2,9	2,7	0,10	499	0,3	0,9
ago-02	179,5	7,2	56	0,04	0,16	0,26	0,002	0,06	0,04	0,0001	<0,10	<0,03	0,40	0,08	<0,003	0,6	0,5	0,14	701	0,2	-
sep-02	89,5	6,9	42	0,06	0,17	0,15	<0,001	0,08	0,01	0,0001	<0,10	<0,03	0,20	0,25	0,005	0,5	0,5	0,02	395	0,3	-
oct-02	210,3	7,0	24	0,03	0,10	0,11	<0,001	0,03	0,01	0,0001	<0,10	<0,03	0,10	0,17	0,003	0,3	0,3	0,04	219	0,3	-
nov-02	119,3	6,8	68	0,20	0,17	0,25	<0,001	0,06	0,01	0,0002	0,09	<0,03	0,35	0,25	<0,003	0,7	0,7	-0,01	1102	1,2	0,4
dic-02	89,3	6,9	45	0,06	0,14	0,20	0,003	0,05	0,01	0,0001	<0,10	<0,03	0,20	0,25	0,004	0,5	0,5	0,02	625	0,4	-
ene-03	35,9	6,8	65	0,11	0,12	0,25	0,002	0,08	0,01	0,0001	<0,10	<0,03	0,40	0,25	0,010	0,6	0,7	-0,14	958	0,9	-
feb-03	231,1	6,7	75	0,23	0,21	0,16	0,004	0,06	0,01	0,0002	0,17	<0,03	0,25	0,25	0,021	0,7	0,7	-0,01	1047	1,1	0,8
mar-03	21,9	6,6	178	0,42	0,71	0,41	0,009	0,29	0,01	0,0006	0,39	<0,03	0,85	0,50	0,059	1,9	1,8	0,03	692	0,6	0,9
abr-03	23,4	6,7	124	0,31	0,43	0,26	0,001	0,18	0,01	0,0006	0,30	<0,03	0,45	0,41	0,046	1,2	1,2	-0,02	554	0,7	1,0

P Pluviometría mensual en mm Σa Suma de aniones ϵ error = $2(\Sigma a - \Sigma c) / (\Sigma a + \Sigma c)$
 CE Conductividad eléctrica en $\mu S/cm$ a 25° Σc Suma de cationes

Tabla III. Caracterización de la precipitación y composición química (valores en meq/L) de la deposición total

	P	pH	CE	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	rCl/rBr	rCl/rSO ₄	rNa/rCl	
n	45	45	45	45	45	45	34	45	45	45	40	10	45	45	35	45	45	40	
x	59,6	7,0	173	0,35	0,78	0,53	0,006	0,20	0,10	0,0008	0,36	0,03	1,03	0,36	0,05	522	0,5	1,1	
σ	63,8	0,2	167	0,47	1,04	0,27	0,004	0,30	0,16	0,0012	0,33	<0,03	1,23	0,24	0,05	200	0,3	0,3	
m	33,2	7,0	130	0,23	0,49	0,49	0,005	0,12	0,05	0,0004	0,26	<0,03	0,75	0,33	0,03	462	0,4	1,1	
p ₇₅	77,0	7,2	178	0,38	0,85	0,69	0,008	0,19	0,07	0,0008	0,39	0,11	1,05	0,41	0,06	605	0,7	1,3	
p ₂₅	16,4	6,9	88	0,12	0,24	0,34	0,003	0,08	0,03	0,0002	0,16	<0,03	0,40	0,25	0,01	395	0,3	0,9	
m/x	0,56	1,00	0,75	0,65	0,63	0,93	0,81	0,59	0,49	0,57	0,72		0,73	0,91	0,57	0,89	0,80	1,02	
n	número de muestras								p ₇₅ percentil del 75%										
P	pluviometría en mm/mes								p ₂₅ percentil del 25%										
CE	Conductividad eléctrica en $\mu S/cm$ a 25°																		
x	valor medio																		
σ	desviación típica																		
m	mediana																		

La desviación típica es en ocasiones del mismo orden o superior al valor medio (Tabla III). El valor medio de algunas sustancias (SiO₂ y NH₄ por ejemplo) es próximo o queda fuera del rango de valores comprendidos entre los percentiles 25 y 75 % de la muestra. Los valores mensuales extremos aportan un peso importante al valor medio que no es representativo de las condiciones medias habituales. La relación mediana/media (m/x), generalmente diferente a 1, es indicativa de la asimetría de la distribución. Para obtener interpretaciones hidrogeológicas fiables a partir de los valores medios de cada sustancia, se ha seleccionado el rango de valores incluido dentro de los percentiles del 25 y 75 %, indicativos de lluvias medias poco influenciadas por variaciones climáticas puntuales que producen una importante dispersión/concentración del aerosol atmosférico (Löye-Pilot y Morelli, 1988). La existencia de numerosos valores de K bajo el límite de detección instrumental (0,03 meq/L) ha implicado que los resultados obtenidos sean inferiores o entorno a esta cifra. En la Tabla IV se indican los resultados de los análisis químicos de la precipitación obtenidos por Custodio *et al.* (1985) para el muestreo realizado entre 1972 y 1974.

Tabla IV. Resultados obtenidos por Custodio *et al.* (1985) para el muestreo realizado entre 1972 y 1974 en el pluviómetro instalado en la E.T.S. de Ingenieros Industriales de la UPC

Año	Mes	P	CE	meq/L		pH 18°	meq/L										
				Σa	Σc		DQO	CO ₃ H ⁻	SO ₄ ⁼	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Dur. Tot. Co ₃ Ca	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	
1972	3	36,2	--	--	--	7,0	--	16,1	--	--	--	--	--	--	--	14,1	--
	4	157,6	209	1,5	--	7,0	--	25,3	9,6	30	--	--	--	--	--	9,3	--
	5	27,8	138	0,8	--	7,0	--	15,1	<2	22	0,5	--	--	--	--	6,1	--
	6	58	182	1,4	--	7,0	--	18,5	9,6	30	0,5	--	--	--	--	11,2	--
	7	1,4	681	--	--	6,95	--	--	--	42,6	--	--	--	--	--	--	--
	8	87,8	159	--	--	7,1	--	--	5,7	13,6	--	<5	1,2	--	--	--	--
	9	59,4	121	--	--	7,3	--	--	4,8	11,9	--	<5	1,2	--	--	--	--
	10	82	728	0,5	1,5	2,9	--	0,0	11,5	9,7	<0,1	3,8	<1	66	7,2	11,8	
	11	9,6	260	1,8	2,6	6,90	--	28,8	15,4	35,9	--	7,7	2,3	110	27,2	10,1	
	12	32,2	340	(1,5)	2,6	7	--	--	23,0	25,5	--	4,7	1,8	120	--	--	
	1973	1	10	492	2,4	3,5	6,6	--	13,7	67,2	29,7	--	17,8	3,9	210	40,1	26,7
		2	2,5	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3		18,8	606	2,5	4,0	6,8	--	30,7	28,8	47,3	6,1	12,9	1,5	345	26,8	25,2	
4		34,5	233	1,5	1,6	7,05	--	4,9	33,6	24,5	--	4,8	<1,0	70	--	--	
5		57,6	154	1,2	1,3	7,15	--	22,4	15,4	18,6	1,4	4,3	<1,0	85	10,8	7,5	
6		49,2	170	1,3	2,1	7,25	--	24,9	19,2	17,9	--	11,9	<1,0	80	24,8	6,8	
7		3,7	624	--	7,6	7,0	--	--	--	49,0	--	16,1	4,4	340	--	--	
8		12,2	392	--	4,3	7,15	--	35,6	--	16,9	--	6,8	1,6	200	54,5	15,6	
9		75,5	130	1,4	1,9	7,1	--	39,5	19,2	14,1	0,9	2,8	<1,0	90	16,8	11,7	
10		5,4	297	(1,2)	2,3	7,0	--	--	7,7	23,5	--	4,6	<1,0	105	--	--	
11		14,1	315	1,7	2,0	7,0	--	46,4	12,5	26,2	--	4,5	<1,0	185	25,2	7,0	
12		72,6	177	1,2	1,9	7,1	--	24,4	11,5	22,1	0,7	5,8	<1,0	85	--	--	
1974	1	4,5	392	(1,6)	2,3	6,85	--	--	<1	47,6	--	10,1	2,0	95	--	--	
	2	36,9	418	--	3,1	6,85	--	--	--	22,1	0,3	4,8	<1,0	142	--	--	
	3	116	469	2,2	3,5	6,85	3	63	12,6	33,1	0,2	7,3	<1,0	160	32,1	19,4	
	4	68,9	381	1,4	3,0	7,1	3,3	26,8	15,4	22,8	0,2	5,2	<1,0	140	20,0	21,9	
	5	72	243	1,2	1,8	7,0	--	20,7	12,6	22,8	<0,1	5,0	<1,0	80	16,0	9,7	
	6	43	269	1,3	1,8	7,1	--	18,3	15,8	22,8	0,1	4,0	<1,0	80	20,0	7,3	
1972*	10	sucia	168	0,8	1,9	6,7	--	15,4	6,7	15,3	--	<5	1,1	90	--	--	
Especial	10	limpia	37	--	--	4,75	--	--	<2	6,8	--	<5	<1	--	--	--	
1976**	1/2	92,5	247	0,9	2,2	6,3	--	12,2	11,5	14,9	0,0	3,7	0,7	96	11,1	16,6	

P= Pluviometría mensual en mm

CE= Conductividad eléctrica en µs/cm a 18°C

Σa= Suma de aniones. Σc= suma de cationes

Las lagunas corresponden a determinaciones no realizadas por falta de muestra o desechadas por ser claramente erróneas

(*) = Lluvia intensa, muestra singular del 6-10-72
Recogida en pluviómetro

(**) = Muestra de comprobación, NH₄⁺ = 1,2 mg/L

DEPOSICIÓN TOTAL

A partir de los valores mensuales de precipitación y contenido de cada sustancia química se obtienen por acumulación los valores anuales de deposición total de cada especie iónica en $\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$ (Tabla V).

La deposición mineral indica salinidades generales altas y variables para aguas de lluvia, que no se asocian totalmente al aporte marino, según los valores obtenidos de las relaciones iónicas estudiadas (Tabla II). Los contenidos en SO_4 , HCO_3 y Ca son superiores a los típicos marinos y están en mayor proporción que el Cl y Na. El agua de lluvia tiende a la neutralidad ($\text{pH} = 7,0 \pm 0,1$), probablemente por el aporte de polvo atmosférico calizo continental que una vez disuelto libera HCO_3 y Ca. Los valores de deposición de los compuestos del nitrógeno también son elevados, lo que debe estar asociado a aportes importantes derivados de actividades antrópicas.

Tabla V. Deposición total anual de los diferentes compuestos desde marzo de 1999 a marzo de 2003. Se indican con asterisco los valores obtenidos por Custodio *et al.* (1985) desde 1972 a 1974

inicio	final	P (mm)	Valores en $\text{meq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$											
			Cl ⁻	SO ₄ ⁼	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	NH ₄ ⁺
mar-99	mar-00	682,8	168,0	414,1	363,7	2,6	82,5	90,9	0,34	196,5	9,7	590,1	175,3	13,2
mar-00	mar-01	531,4	90,8	229,2	263,8	2,3	52,4	23,6	0,22	104,7	12,5	358,3	132,4	13,3
mar-01	mar-02	180,2	57,3	113,1	118,0	0,8	27,7	10,8	0,12	61,9	2,5	173,5	61,0	2,6
mar-02	mar-03	1242,2	131,3	235,7	305,6	3,1	79,1	25,3	0,19	123,0	13,0	373,3	265,6	16,3
estadísticos	x	659,1	111,8	248,0	262,8	2,2	60,4	37,6	0,22	121,5	9,4	373,8	158,6	11,4
	σ	442,0	48,1	124,2	104,8	1,0	25,6	36,1	0,09	56,2	4,8	170,5	85,5	6,0
	m	607,1	111,0	232,5	284,7	2,4	65,8	24,4	0,20	113,8	11,1	365,8	153,8	13,3
	m/x	0,92	0,99	0,94	1,08	1,12	1,09	0,65	0,94	0,94	1,18	0,98	0,97	1,17
1972*	1974*		360,6	177,1			6,8			130,4		555,0	652,9	

P (mm) precipitación anual estudiada en mm
x valor medio
σ desviación típica
m mediana

* Resultados obtenidos por Custodio *et al.* (1985)

ESTUDIO DE LA CORRELACIÓN DE VARIABLES

Se ha realizado una primera aproximación del grado de correlación existente entre las diferentes sustancias estudiadas para establecer relaciones entre ellas y conocer su distribución (Tabla VII).

Las relaciones $r_{\text{Cl}/r_{\text{Br}}}$, $r_{\text{Cl}/r_{\text{SO}_4}}$ y $r_{\text{Na}/r_{\text{Cl}}}$ presentan escasa o moderada correlación inversa con el resto de variables y entre ellas.

Se observa una buena correlación entre variables que están asociadas a diferentes orígenes. El Cl presenta buena correlación con NO_3 y NH_4 , asociados al aporte derivado de la polución urbana; moderada con el HCO_3 y Ca, asociados en parte a la polución urbana y a aportes litológicos; escasa con el SiO_2 , asociado al aporte litológico y buena con Na, asociado al aporte de origen marino. Este ejemplo muestra la existencia de diferentes aportes salinos en Barcelona, todos ellos mezclados entre sí, siendo difícil establecer con claridad familias de variables claramente asociadas a cada origen. Varios orígenes pueden aportar cantidades variables de una misma sustancia, como en el caso de Cl, SO_4 , Mg, etc.

Tabla VI. Matriz de coeficientes de correlación. Se indican en negrita aquellos coeficientes de correlación iguales o superiores a $\pm 0,7$

	P	pH	CE	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	Br ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	rCl/rBr	rCl/rSO ₄	rNa/rCl
P	1																	
pH	0,17	1																
CE	-0,42	-0,20	1															
Cl ⁻	-0,36	-0,25	0,96	1														
SO ₄ ²⁻	-0,37	-0,21	0,99	0,94	1													
HCO ₃ ⁻	-0,47	0,23	0,51	0,38	0,43	1												
NO ₂ ⁻	-0,45	-0,21	0,78	0,75	0,77	0,51	1											
NO ₃ ⁻	-0,34	-0,24	0,96	0,92	0,97	0,32	0,66	1										
SiO ₂	-0,25	-0,33	0,21	0,18	0,21	0,25	0,41	0,11	1									
Br ⁻	-0,35	-0,20	0,98	0,98	0,97	0,38	0,74	0,95	0,16	1								
Na ⁺	-0,37	-0,27	0,88	0,93	0,83	0,43	0,80	0,76	0,29	0,89	1							
K ⁺	-0,37	0,16	0,73	0,72	0,73	0,13	0,35	0,76	-0,52	0,74	0,52	1						
Ca ²⁺	-0,36	-0,11	0,98	0,91	0,98	0,51	0,73	0,96	0,15	0,95	0,77	0,73	1					
Mg ²⁺	-0,48	-0,39	0,92	0,89	0,92	0,42	0,67	0,90	0,15	0,89	0,80	0,70	0,87	1				
NH ₄ ⁺	-0,46	-0,34	0,79	0,72	0,79	0,56	0,68	0,77	0,45	0,73	0,67	0,73	0,76	0,76	1			
rCl/rBr	0,25	-0,25	-0,20	-0,10	-0,22	-0,30	-0,21	-0,18	-0,15	-0,20	-0,10	-0,29	-0,23	-0,18	-0,18	1		
rCl/rSO ₄	0,05	-0,26	-0,07	0,12	-0,14	-0,14	-0,06	-0,10	-0,06	0,01	0,12	-0,16	-0,12	-0,08	-0,14	0,56	1	
rNa/rCl	0,25	0,51	-0,45	-0,48	-0,43	-0,04	-0,29	-0,47	0,09	-0,45	-0,32	-0,63	-0,43	-0,52	-0,46	-0,12	-0,44	1

De forma general se observa como la mayoría de variables presentan escasa o moderada correlación con SiO₂ y pH; la primera debida a aportes litológicos variables en cantidad y la segunda a una deposición de orígenes múltiples que casi siempre tiende a la neutralidad. La correlación de las variables con HCO₃, compuestos del nitrógeno y P es casi siempre moderada; estas variables están relacionadas con el estado de contaminación de la atmósfera y la cantidad de precipitación que consigue lavarlas. El resto de variables presentan buena correlación e incluyen los aportes salinos derivados del aerosol marino, más uniformes en cuanto a composición química.

Tabla VII. Cuadro resumen del estudio de correlación

Variable	Grado de Correlación		Comentarios
	Muy bueno (> 85 %)	Bueno (70-85 %)	
P			Correlación inversa
pH			Correlación inversa
CE	Cl, SO ₄ , NO ₃ , Br, Na, Ca, Mg	NO ₂ , K, NH ₄	Varios tipos de aporte
Cl	CE, SO ₄ , NO ₃ , Br, Na, Ca, Mg	NO ₂ , K, NH ₄	Marino y polución
SO ₄	CE, Cl, NO ₃ , Br, Ca, Mg	NO ₂ , Na, K, NH ₄	Varios tipos de aporte
HCO ₃			Polución, litológico
NO ₂		CE, Cl, SO ₄ , Br, Na, Ca	Polución
NO ₃	CE, Cl, SO ₄ , Br, Ca, Mg	Na, K, NH ₄	Polución
SiO ₂			Litología
Br	CE, Cl, SO ₄ , NO ₃ , Na, Ca, Mg	NO ₂ , K, NH ₄	Marino y polución
Na	CE, Cl, Br	SO ₄ , NO ₂ , NO ₃ , Ca, Mg	Litológico
K		CE, Cl, SO ₄ , NO ₃ , Br, Ca, Mg, NH ₄	Litológico
Ca	CE, Cl, SO ₄ , NO ₃ , Br, Mg	NO ₂ , Na, K, NH ₄	Litológico
Mg	CE, Cl, SO ₄ , NO ₃ , Br, Ca	Na, K, NH ₄	Litológico
NH ₄		CE, Cl, SO ₄ , NO ₃ , Br, K, Ca, Mg	Polución

ORIGEN DE LA SALINIDAD

Los valores de la Tabla VI y de las relaciones iónicas (Tabla II) permiten identificar inicialmente la existencia de grupos de variables bien relacionadas entre sí; aquellas con un origen principalmente marino: Cl, Br y Na; y otras: SO₄, NH₄, NO₃

y Ca con un origen principal diferente al marino. No obstante existen relaciones entre sustancias que no quedan caracterizadas y que necesitan ser estudiadas con más detalle. Los altos valores de correlación entre Cl y Ca, NO₃ y NH₄; y entre Br y SO₄, etc. indican la existencia de aportes conjuntos de diversa naturaleza. Para distinguir entre los diferentes orígenes se ha estimado la proporción marina y no marina de los diferentes compuestos, considerando, con las reservas oportunas, que todo el contenido de Na está relacionado con un origen marino (Drever, 1982). Esta es una hipótesis razonable en este caso ya que tanto la litología local como las actividades urbanas e industriales no aportan cantidades apreciables de Na. Además los valores de deposición total de Na para los dos periodos temporales estudiados son del mismo orden de magnitud, por lo que se supone una misma fuente de aporte de Na, en este caso marino. La proporción marina de un elemento [X_{j (lluvia)}] del total medido en la lluvia [X_{i (lluvia)}] se puede calcular a partir de la expresión:

$$X_{j(lluvia)} = \frac{\left(\frac{X_i}{Na}\right)_{lluvia} \cdot X_{i(lluvia)}}{\left(\frac{X_i}{Na}\right)_{mar}} \quad [1]$$

La contribución no marina de un componente [X_{k (lluvia)}] se calcula por la diferencia entre su valor analizado [X_{i (lluvia)}] y el de la fracción marina [X_{j (lluvia)}] calculada en la ecuación [1]. Las razones entre los diversos elementos y el Na del agua de mar [(X_i/Na)_{mar}] han sido calculadas a partir de los valores medios indicados en Custodio y Llamas (1983; Cap. 12; pág. 1080) para el mar Mediterráneo cerca de Barcelona (Tabla VIII).

Para el cálculo del origen de la salinidad se han utilizado los valores medios obtenidos del rango de valores incluido dentro de los percentiles del 25 y 75 %, por ser estos más indicativos de las condiciones medias atmosféricas existentes. Se ha considerado que todo el contenido en nitrógeno (NO₂, NO₃ y NH₄) es de origen no marino y principalmente asociado a actividades antrópicas, ya que su concentración en el agua de mar local es prácticamente nula (Custodio y Llamas, 1983).

Tabla VIII. Caracterización de los componentes en la deposición total de acuerdo con el origen de la mineralización, tomando como referencia el Na⁺. Datos dados en meq/L

Ión (X)	Valor obtenido			Origen marino (X _i)		Otro origen (X _j)	
	(X _i /Na) _{mar}	(X _i) (meq/L)	(X _i /Na) _{lluvia}	meq/L	%	meq/L	%
Cl ⁻	1,1607	0,2192	0,9183	0,1734	79,1	0,0458	20,9
SO ₄ ⁼	0,1187	0,5104	2,1385	0,0283	5,5	0,4821	94,5
HCO ₃ ⁻	0,0053	0,4989	2,0904	0,0013	0,3	0,4977	99,7
NO ₂ ⁻	0	0,0040	0,0169	0	0	0,0040	100
NO ₃ ⁻	0,0002	0,1258	0,5273	0	0	0,1258	100
SiO ₂	0	0,0479	0,2007	0	0	0,0479	100
Br ⁻	0,0029	0,0005	0,0020	0,0003	67,3	0,0002	32,7
Na ⁺	1	0,2387	1	0,2387	100	0	0
K ⁺	0,0220	0,0300	0,1257	0,0053	17,5	0,0247	82,5
Ca ⁺⁺	0,0440	0,7348	3,0786	0,0105	1,4	0,7243	98,6
Mg ⁺⁺	0,2305	0,3126	1,3098	0,0550	17,6	0,2576	82,4
NH ₄ ⁺	0	0,0199	0,0834	0	0	0,0199	100

La hipótesis inicial de que todo el contenido de Na es de origen marino es razonable pero debe considerarse con reservas y asociada a este cálculo

semicuantitativo. Este supuesto de cálculo y la constancia de que sólo es una simplificación debe condicionar porcentajes de origen marino aun más bajos para el resto de sustancias estudiadas. Los valores obtenidos del cálculo de proporciones marina y no marina de cada sustancia muestran la existencia de una proporción de Cl de origen no marino de ~ 20 %; posiblemente también parte del Na sea no marino (Tabla VIII). En general, los valores de $(X_i/Na)_{lluvia}$ son mayores a los atribuidos a la relación $(X_i/Na)_{mar}$, lo que está asociado a una contribución no marina importante de las diversas sustancias (Tabla VIII). El Cl y Br son principalmente de origen marino, el K y Mg lo son en ~ 20 %, mientras que el resto de sustancias están relacionadas mayoritariamente o en exclusividad con un origen no marino.

VALORES DE LA RELACIÓN Cl/Br

Una vez descritos los orígenes de la salinidad asociada a la deposición total se ha realizado un análisis de los valores de la relación rCl/rBr (en adelante R) obtenidos en la deposición total. El rango de valores de R, para todo el periodo estudiado, oscila entre 220 y 1100, con un valor medio de $R = 480 \pm 70$ (Tabla III). En la Figura 1 se describe la existencia de 2 familias principales de valores de R ($R = 250-750$ y $R > 1000$), aunque la primera puede dividirse en otras dos familias ($R = 350-550$ y $R 600-700$).

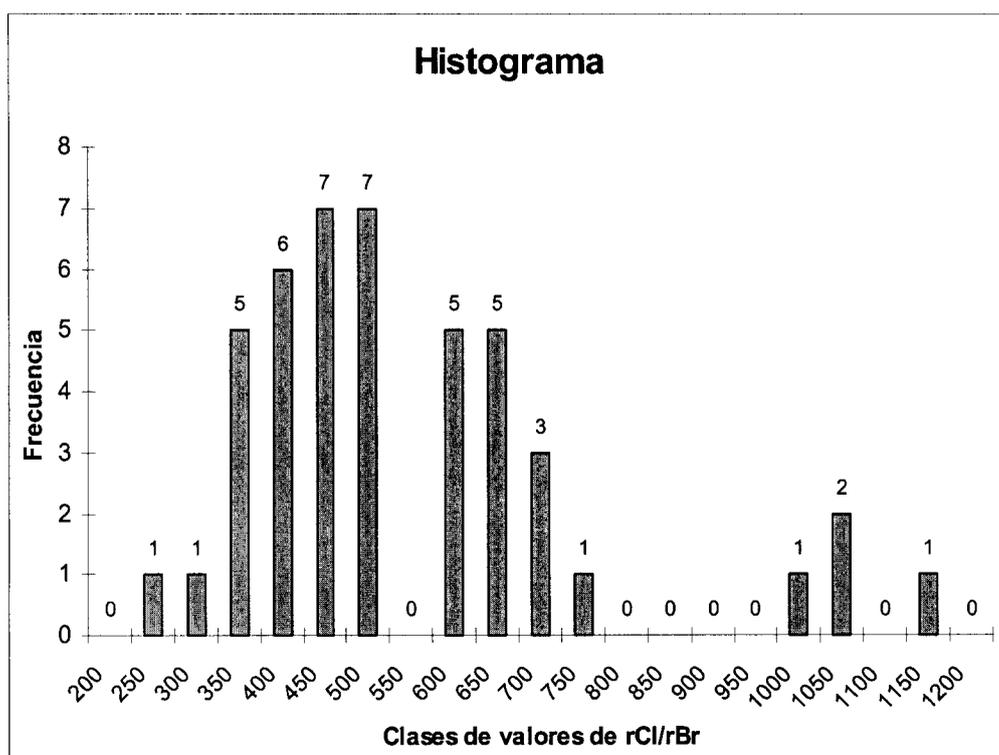


Figura 1. Frecuencias de los valores de R y el número de muestras que lo integran

La comparación de los valores de R respecto del contenido en Cl (mg/L) de las mismas muestras indica la existencia de estos mismos grupos y su aparente relación respecto de su contenido en Cl (Fig. 2). Estos rangos de R responden a diferentes condiciones ambientales que se describen a continuación caso a caso.

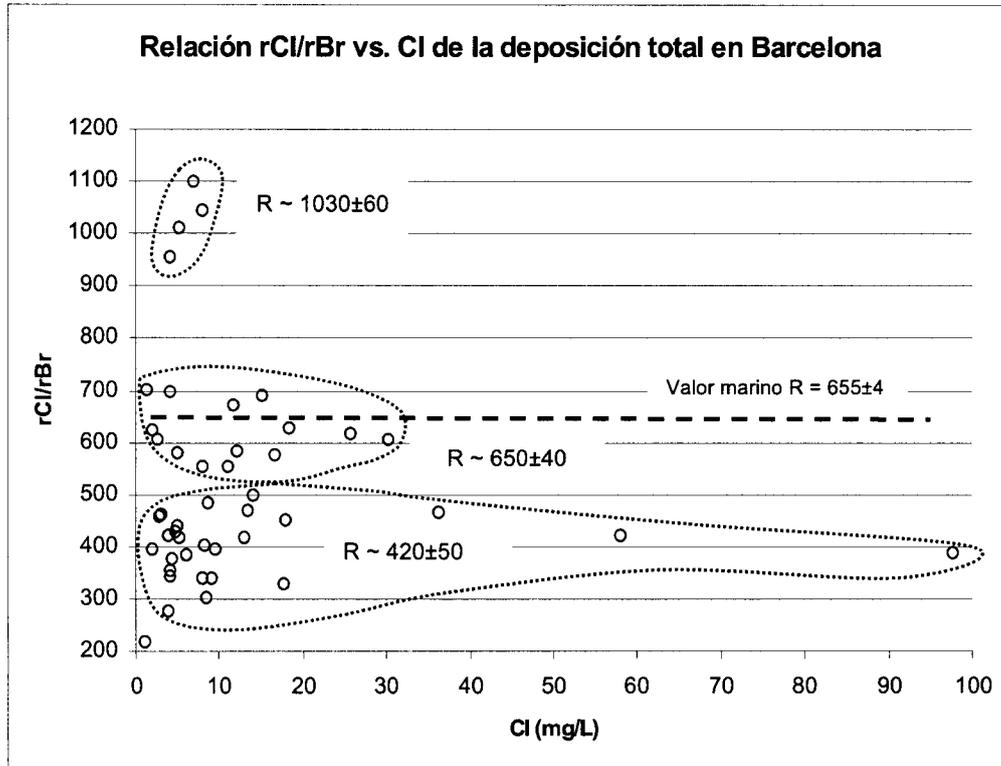


Figura 2. Relación rCl/rBr vs. Cl (mg/L) de la deposición total estudiada en Barcelona

Tabla IX. Caracterización de componentes en la deposición total de acuerdo con el origen de la mineralización para muestras con R entre 350 y 550, tomando como referencia el Na^+ . Los datos están dados en meq/L

Ión (X)	$(X/Na)_{mar}$	Valor obtenido		Origen marino		Otro origen	
		(X_i) (meq/L)	$(X/Na)_{dep}$	meq/L	%	meq/L	%
Cl^-	1,1607	0,4396	1,1206	0,4245	96,5	0,0152	3,5
$SO_4^{=}$	0,1187	1,0939	2,7883	0,0466	4,3	1,0473	96
HCO_3^-	0,0053	0,6027	1,5361	0,0021	0,3	0,6006	99,7
NO_2^-	0	0,0067	0,0170	0	0,0	0,0067	100
NO_3^-	0,0002	0,2673	0,6813	0,0001	0,0	0,2672	100
SiO_2	0	0,0884	0,2253	0	0,0	0,0884	100
Br^-	0,0029	0,0011	0,0027	0,0010	92,0	0,0001	8,0
Na^+	1	0,3923	1	0,3923	100	0	0
K^+	0,0220	0,0465	0,1186	0,0086	18,6	0,0379	81,4
Ca^{++}	0,0440	1,3833	3,5260	0,0173	1,2	1,3661	98,8
Mg^{++}	0,2305	0,4250	1,0834	0,0904	21,3	0,3346	78,7
NH_4^+	0	0,0461	0,1176	0	0	0,0461	100

El primer grupo incluye valores de R entre 350 y 550, está compuesto por 27 muestras y tiene un valor medio de $R = 420 \pm 50$ (Tabla II). Los contenidos en Cl son generalmente inferiores a 20 mg/L, salvo tres excepciones, pudiendo alcanzar 100 mg/L (Fig. 2). Los valores más altos de Cl se asocian a periodos de ausencia o escasa precipitación en verano y algunas épocas de invierno (Fig. 3) donde se debe registrar gran cantidad de polvo atmosférico. Este grupo presenta los valores más altos de las relaciones (X_i/Na) de la deposición total (Tabla IX). Las relaciones rCl/rSO_4 y rNa/rCl son respectivamente de $0,4 \pm 0,2$ y $1,1 \pm 0,2$, la primera muy inferior a la relación marina; la segunda también inferior. Estas muestras son las que

incorporan mayor aporte salino derivado de la polución urbana, con altos contenidos de NO_3 , SO_4 y Ca. Martens *et al.* (1973) obtienen valores de R entre 480 y 600 en la zona costera extensamente urbanizada de la Bahía de San Francisco (USA), con una amplia polución. Parte del total de Cl es aportado por fuentes de contaminación antrópica, que además aportan cantidades relativas mayores de Br que de Cl. Este aspecto es muy similar al observado en la lluvia de Barcelona.

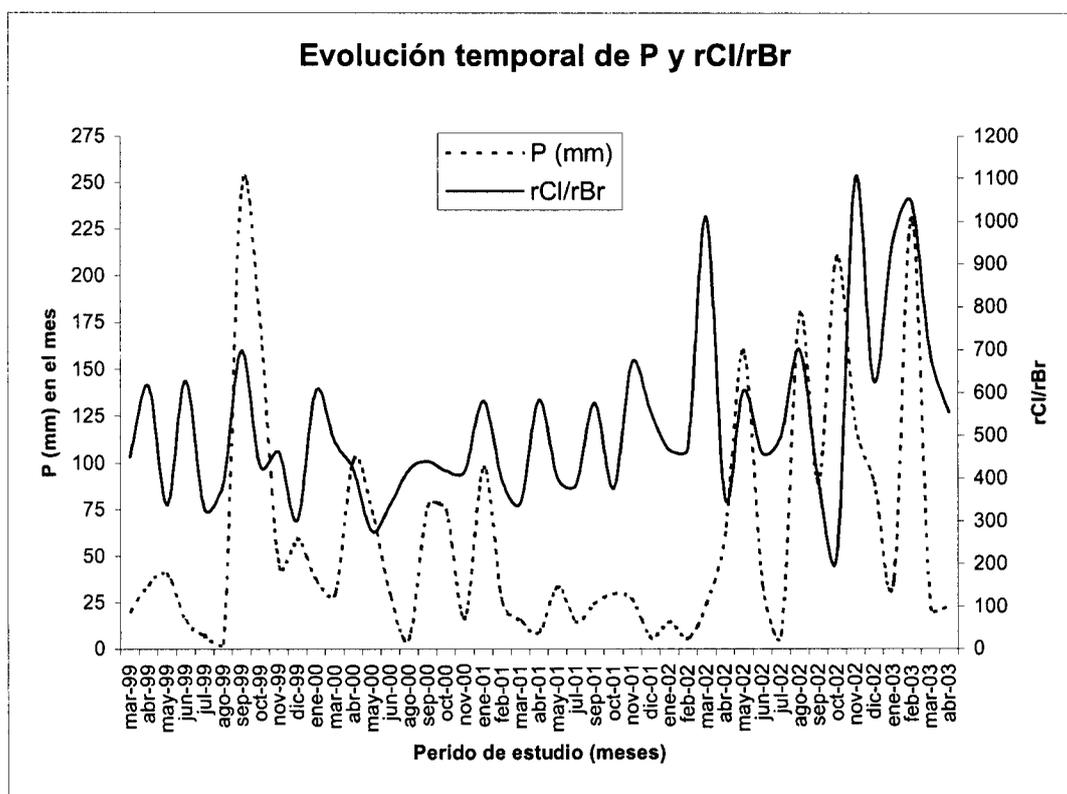


Figura 3. Evolución temporal de la precipitación (valor mensual en mm) y de los valores de rCl/rBr durante el periodo de estudio

El segundo grupo incluye valores de R entre 600-700; está compuesto por 14 muestras y presenta un valor medio de $R = 650 \pm 40$ (Tabla II). Los contenidos en Cl son generalmente inferiores a 30 mg/L y más homogéneos que para $R = 350-550$ (Fig. 2). Los valores más altos de Cl se producen durante periodos de lluvias poco intensas pero duraderas principalmente durante otoño e invierno (Fig. 3). Se han obtenido valores de $\text{pH} = 7,0 \pm 0,2$, algo inferiores al grupo anterior y neutros. Se observa buena correlación inversa de la precipitación con CE, Cl, Br, Na y Ca, lo que parece indicar que una proporción importante del contenido salino está asociado al aporte del aerosol marino durante lluvias moderadas (Tabla X). El SO_4 se relaciona con NO_3 , NO_2 , Ca, Mg y NH_4 , y el HCO_3 con CE, Ca y Na. El Br se relaciona con CE, Cl, Na y SO_4 . Los resultados parecen indicar que las lluvias incluyen una componente marina significativa, aunque el aporte no marino sigue siendo importante. Las relaciones $r\text{Cl}/r\text{SO}_4$ y $r\text{Na}/r\text{Cl}$ son respectivamente de $0,6 \pm 0,2$ y $1,1 \pm 0,3$, la primera inferior al valor marino y algo superior al grupo anterior; la segunda inferior. Este grupo de muestras presenta valores más bajos de las relaciones (X_i/Na) de la deposición total que el grupo anterior (Tabla X).

Tabla X. Caracterización de componentes en la deposición total de acuerdo con el origen de la mineralización para muestras con R entre 600 y 700, tomando como referencia el Na⁺. Los datos están dados en meq/L

Ión (X)	Valor obtenido			Origen marino		Otro origen	
	(X/Na) _{mar}	(X _i) (meq/L)	(X/Na) _{dep}	meq/L	%	meq/L	%
Cl ⁻	1,1607	0,3471	0,9352	0,2797	80,6	0,0675	19,4
SO ₄ ⁼	0,1187	0,5474	1,4745	0,0441	8,0	0,5033	92,0
HCO ₃ ⁻	0,0053	0,5282	1,4230	0,0020	0,4	0,5263	99,6
NO ₂ ⁻	0	0,0052	0,0140	0	0	0,0052	100
NO ₃ ⁻	0,0002	0,1383	0,3725	0	0	0,1382	100
SiO ₂	0	0,1332	0,3587	0	0	0,1332	100
Br ⁻	0,0029	0,0005	0,0015	0,0003	50,2	0,0003	49,8
Na ⁺	1	0,3712	1	0,3712	100	0	0
K ⁺	0,0220	0,0247	0,0665	0,0082	33,1	0,0165	66,9
Ca ⁺⁺	0,0440	0,7444	2,0055	0,0163	2,2	0,7281	97,8
Mg ⁺⁺	0,2305	0,3214	0,8658	0,0856	26,6	0,2358	73,4
NH ₄ ⁺	0	0,0354	0,0953	0	0	0,0354	100

El tercer grupo incluye valores de R > 1000, está compuesto por 4 muestras y presenta un valor medio de R = 1030±60 (Tabla II). Los contenidos en Cl son inferiores a 10 mg/L (Fig. 2) y se producen durante periodos de fuertes lluvias continuadas, generalmente durante primavera y otoño, dando lugar a un lavado importante de la atmósfera que debe condicionar aportes muy reducidos de polvo atmosférico y otras sustancias derivadas de la polución urbana (Fig. 3). Se han obtenidos valores de pH = 6,9±0,2, algo inferiores a los grupos anteriores.

Tabla XI. Caracterización de componentes en la deposición total de acuerdo con el origen de la mineralización para muestras con R > 1000, tomando como referencia el Na⁺. Los datos están dados en meq/L

Ión (X)	Valor obtenido			Origen marino (X _m)		Otro origen (X _u)	
	(X/Na) _{mar}	(X _i) (meq/L)	(X/Na) _{lluvia}	meq/L	%	meq/L	%
Cl ⁻	1,1607	0,1696	1,1837	0,1663	98,1	0,0033	1,9
SO ₄ ⁼	0,1187	0,2613	1,8240	0,0170	6,5	0,2443	93,5
HCO ₃ ⁻	0,0053	0,2910	2,0311	0,0008	0,3	0,2902	99,7
NO ₂ ⁻	0	0,0017	0,0117	0	0	0,0017	100
NO ₃ ⁻	0,0002	0,0729	0,5089	0	0	0,0729	100
SiO ₂	0	0,0153	0,1070	0	0	0,0153	100
Br ⁻	0,0029	0,0002	0,0011	0,0001	38,8	0,0001	61,2
Na ⁺	1	0,1433	1	0,1433	100	0	0
K ⁺	0,0220	0,0200	0,1396	0,0032	15,8	0,0168	84,2
Ca ⁺⁺	0,0440	0,4250	2,9666	0,0063	1,5	0,4187	98,5
Mg ⁺⁺	0,2305	0,2479	1,7306	0,0330	13,3	0,2149	86,7
NH ₄ ⁺	0	0,0104	0,0723	0	0	0,0104	100

Se observa buena correlación positiva de la precipitación con Cl, Br y NO₂, e inversa con pH, NO₃, HCO₃ y Ca. Estos resultados parecen indicar que la lluvia es de procedencia principal marina con aportes continentales moderados durante los eventos menos lluviosos. El carácter ácido inicial de la lluvia se manifiesta por la relación positiva de P con NO₂ e inversa con NO₃. La aportación de origen urbano es inferior a los dos grupos. Las relaciones rCl/rSO₄ y rNa/rCl son respectivamente de 0,9±0,4 y 1,0±0,7, la primera inferior al valor marino y superior a los grupos anteriores; la segunda es superior a la marina. Este grupo de muestras presenta los

valores más bajos de las relaciones (X_i/Na) de la deposición total de los tres grupos (Tabla XI). La disminución de aportación relativa de Br de origen marino (~ 40 %) frente a la de Cl condiciona valores altos de R, al no existir otras fuentes importantes de aporte de Br. El aporte de Cl es casi en exclusividad marino y de proporciones superiores a las obtenidas para los grupos de muestras anteriores.

DISCUSIÓN

La hipótesis de cálculo inicial que ha considerado que todo el contenido de Na es de origen marino parece ser razonable, teniendo en cuenta que la deposición total de Na obtenida ($120\pm 55 \text{ meq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$) es similar a la obtenida durante el periodo 1972-1974 ($\sim 130 \text{ meq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{año}^{-1}$). No obstante se es consciente que esta apreciación debe considerarse con reservas y asociada a los cálculos semicuantitativos realizados. La litología local y las actividades urbanas e industriales no parecen aportan cantidades significativas de Na.

Los resultados obtenidos (Tabla II) indican un aporte de origen marino de Br (~70 %) algo inferior al de Cl (~80 %) (Tabla VII) que varían de forma sustancial con las condiciones ambientales asociadas al volumen de precipitación y a la aportación no cuantificada de polvo atmosférico de origen continental. El aporte no marino de Cl parece asociarse principalmente a la contaminación urbana (en especial quemado y descomposición de plásticos), ya que la litología local apenas aporta Cl. La deposición total de Cl ha disminuido a la mitad respecto al periodo entre 1972-1974 (Custodio *et al.*, 1985) (Tabla V), aunque presenta los mismos orígenes. De forma tentativa, las causas se pueden deber en parte a la mayor pluviometría registrada durante el periodo reciente y posterior efecto de dilución en iones de origen marino, y a un posible menor aporte de origen urbano asociado a una mayor cota topográfica de muestreo y mayor lejanía de la zona central urbana donde existe mayor polución atmosférica.

La reducción de la fracción no marina de deposición total de Cl, Na, K y Mg se podría asociar a la mejora ambiental, industrial y de tratamiento de basuras. El Ca, SiO_4 , SO_4 y NO_3 son mayoritariamente de origen continental. El Ca presenta una tasa de deposición algo inferior a la registrada durante el periodo de 1972-1974, aunque dentro de un mismo orden de magnitud, y su origen principal se supone ligado al polvo atmosférico derivado de la litología regional de rocas calizas y algunos tipos de rocas silíceas que afloran en la zona. El aporte de SO_4 y NO_3 , de origen continental urbano, pasa a ser respectivamente el doble y diez veces superior al descrito en la década de 1970. Su aumento respecto al periodo de 1972-1974 parece asociarse, por una parte, al incremento del parque automovilístico y, por tanto, a las emisiones de compuestos gaseosos del azufre y del nitrógeno que tras oxidarse en la atmósfera derivan en diferentes compuestos del tipo SO_x y NO_x ; y por otra, a la no determinación o determinación parcial de estos compuestos por Custodio *et al.* (1985). Similares valores de deposición total y origen de la salinidad se han obtenido en diversas localidades costeras industriales de Valencia (Carratalà *et al.*, 1998); Bilbao (Aranguiz *et al.* (2002); y localidades del Campo de Gibraltar, Cartagena y Sevilla (Usero y Gracia, 1986).

La quema de plásticos o combustibles fósiles, o bien las emisiones industriales deben producir un aporte continental-urbano relativo mayor de Br que de Cl a la atmósfera que condiciona valores medios corregidos de Cl/Br de 480 ± 70 , inferiores al valor típico marino (655 ± 4). En la zona costera extensamente urbanizada de la Bahía de San Francisco (USA), con una amplia polución, se ha

constata que entre un 7-25 % del total de Cl es aportado por fuentes de contaminación antrópica, que además aportan cantidades relativas mayores de Br que de Cl (Martens *et al.*, 1973); la relación Cl/Br es menor de 655, pudiendo oscilar entre 480 y 600. Este aspecto es muy similar al observado en la lluvia de Barcelona y coherente con los valores relativos menores de contribución no marina de Cl (~20 %) respecto a Br (~30 %).

Los valores de R se distribuyen en 3 grupos que parecen relacionarse con orígenes distintos de salinidad (diferentes proporciones relativas de aporte marino y no marino) y otras condiciones ambientales. Un primer grupo ($R = 350-550$), con la mayor influencia urbana, se caracteriza por contenidos elevados de SO_4 , NO_3 y NH_4 , y valores de rCl/rSO_4 de $0,4 \pm 0,2$. Se asocia a precipitaciones escasas o nulas que deben arrastrar gran cantidad de sustancias derivadas de la polución urbana (contenidos de Br relativamente altos) y presenta valores de $pH = 7,1 \pm 0,1$. Un segundo grupo ($R = 600-700$), con contenidos elevados de HCO_3 , SO_4 , Na y Ca, y valores de rCl/rSO_4 de $0,6 \pm 0,2$; se asocia a precipitaciones duraderas y poco intensas que parecen aportar salinidad principalmente derivada del aerosol marino (relación rCl/rBr típica marina) y salinidad de origen continental y urbano, dando valores de $pH = 7,0 \pm 0,2$. Un tercer grupo ($R > 1000$), con contenidos elevados de Cl, SO_4 , Na y Mg, y valores de rCl/rSO_4 de $0,9 \pm 0,4$; se asocia a precipitaciones intensas, continuadas y muy diluidas cuya salinidad provendría del aerosol marino con escaso aporte de salinidad de origen urbano. La escasa presencia de aportes urbanos condiciona contenidos de Br relativamente bajos respecto a los de Cl, y la baja salinidad de la lluvia condiciona valores de $pH = 6,9 \pm 0,2$.

CONCLUSIONES

La mejora de técnicas instrumentales ha permitido acotar con más exactitud los orígenes de la salinidad asociada a la deposición total en Barcelona. El aporte de Na obtenido ($120 \pm 55 \text{ meq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$) ($2,8 \pm 1,3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$) es similar al registrado durante 1972-1974 y, en ambos periodos, prácticamente de origen marino. La deposición total de Cl ($110 \pm 50 \text{ meq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$) ($4,0 \pm 1,7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$) es principalmente de origen marino (~80 %) y menor a la obtenida en el periodo de 1972 a 1974 ($\sim 12,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$), posiblemente debido al menor aporte urbano por contaminación atmosférica que se asocia a las mejoras ambientales, industriales y tratamiento de basuras, y al menor aporte marino asociado a una mayor distancia al mar y altitud de muestreo (provoca mayor dilución del aerosol marino). El aporte de Br tiene una componente marina de ~70 % y se ha cifrado en $0,2 \pm 0,1 \text{ meq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ ($0,017 \pm 0,007 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$).

El aporte mineral no marino constituye ~80 % de la deposición mineral total registrada, cifrada en $1400 \pm 660 \text{ meq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ ($50,9 \pm 24,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$), y se caracteriza por los altos contenidos de compuestos del nitrógeno (NO_3 , NO_2 y NH_4) y del azufre (SO_4) asociados a la polución urbana. Su aumento respecto al periodo de 1972-1974 se debe, en parte importante, al incremento de emisiones urbanas de gases derivados de la combustión de carburantes asociados al aumento del parque automovilístico, y a las escasas determinaciones de estos compuestos durante el periodo de 1972 a 1974.

La lluvia, que inicialmente deber ser ácida y con una salinidad moderada asociada al aerosol marino diluido, tiende a la neutralidad posiblemente por el aporte de compuestos carbonatados, asociados casi en su totalidad a deposición de polvo

atmosférico de origen continental y al aporte de sustancias derivadas de la polución atmosférica urbana.

La relación Cl/Br muestra valores medios corregidos de 480 ± 70 , inferiores al valor marino típico y similares a los obtenidos en otras áreas costeras densamente pobladas y con influencia industrial. Los valores característicos de R obtenidos han sido de $R = 420 \pm 50$ para aquellas muestras con mayor salinidad y más afectadas por el aporte salino derivado de la polución urbana; $R = 650 \pm 40$ para muestras asociadas a lluvias moderadas, una salinidad principal procedente del aerosol marino y menor aporte no marino; y $R = 1030 \pm 60$ para aquellas muestras con baja salinidad asociadas a un aerosol marino muy diluido, moderado aporte de polvo atmosférico y escasa influencia urbana.

REFERENCIAS

- Aranguiz, I., Barona, A. y Gurtubai, L. (2002). Chemical analyses after consecutive extraction of inorganic components in suspended particulate matter in Bilbao (Spain). *Water, Air and Soil Pollution*. 134: 41-55.
- Carratelà, A., Gómez, A. y Bellot, J. (1998). Mapping rain composition in the east of Spain by applying kriging. *Water, Air, and Soil Pollution*. Vol. 104: 9-27
- Custodio, E. (1997). Evaluación de la recarga por la lluvia mediante métodos ambientales químicos, isotópicos y térmicos. En: *La evaluación de la recarga a los acuíferos en la planificación hidrológica*. (Eds.: Custodio, E., Llamas, M. R. y Samper, J.). IGME y AIH. Las Palmas. 83-110.
- Custodio E. y Llamas, M.R. (1983). Hidrología Subterránea. Editorial Omega. Barcelona (2 Vols): 1-2350.
- Custodio, E., Peláez, M.D. y Balagué, S. (1985). Datos preliminares sobre la aportación mineral por la precipitación atmosférica. *Tecnología del Agua*. Vol. 18: 51-56.
- Custodio, E. y Herrera, C. (2000). Utilización de la relación Cl/Br como trazador hidrogeoquímico en hidrología subterránea. *Bol. Geol. Min. España*. 111: 49-67.
- Custodio, E. y Alcalá-García, F.J. (2003). El potencial de la relación Cl/Br como indicador del origen de la salinidad de los acuíferos costeros españoles. En: *Tecnología de la intrusión de agua de mar en acuíferos costeros: países mediterráneos*. Alicante. Vol. 1: 401-412.
- Davis, S.N., Whittemore, D.O. y Fabryka-Martin, J. (1998). Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water*, Vol. 36: 338-350.
- Drever, J. L. (1982). The geochemistry of natural waters. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- HID 1999-0205 (2003). *Errors involved in the analytical determination of the ratio Cl/Br*. Informe nº 1. Ministerio de Ciencia y Tecnología (CICYT). Investigador Principal: Emilio Custodio. 6 pp.
- Löye-Pilot, M.D. y Moselli, J. (1988). Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of the incoming aerosols. *J. Aerosol Sci*. Vol. 19:577-585
- Llopis, N. (1942). Tectomorfología del Macizo del Tibidabo y valle inferior del Llobregat. *Est. Geogr*. 321-383. Madrid.
- Martens, C.S., Wesolonsky, J.J., Harns, R.C. y Kaifer, R. (1973). Chloride loss from Puerto Rico and San Francisco Bay area marine aerosols. *Journal Geophys. Rev.* 82: 8778-8791.
- Murphy, E.M., Ginn, T.R., Phillips, J.L. (1996). Geochemical estimates of paleorecharge in the Pasco Basin: evaluation of the chloride mass balance technique. *Water Res. Research*. Vol. 32(9): 2853-2868.
- Richter, D.D., Ralston, Ch.W. y Harms, W.R. (1983). Chemical composition and spatial variation of bulk precipitation at a coastal plain watershed in South Carolina. *Water Res. Research*. Vol. 19(1): 134-140.

- Rosenthal, E. (1987). Chemical composition of rainfall and groundwater in recharge areas of the best Shean-Harod multiple aquifer system, Israel. *Journal of Hydrology*. Vol. 89(3-4): 329-352.
- Schoeller, M. (1963). Recherches sur l'acquisition de la composition chimique des eaux souterraines. Tesis Doctoral, Univ. de Bordeaux, 231 págs.
- Usero, J. y Gracia, I. (1986). Trace and major elements in atmospheric deposition in the "Campo de Gibraltar" region. *Atmos. Environ.*: 20(8): 1639-1646.
- Whittemore, D.O. (1988). *Bromide as a tracer in ground-water studies: geochemistry and analytical determination*. Proc. Ground Water Geochem. Conf., Denver National Water Well Assoc. Dublin, Ohio, 339-360.