

Caracterización geoquímica de los ciclos de elementos traza en ambientes urbanos

E. De Miguel⁽¹⁾, J. F. Llamas⁽¹⁾, E. Chacón⁽¹⁾, C. Fernández Arrojo⁽¹⁾, A. Ordóñez⁽²⁾,
A. Callaba⁽³⁾, S. Larssen⁽⁴⁾ y S. Charlesworth⁽⁵⁾

(1) Grupo de Geoquímica Ambiental, E.T.S. Ingenieros de Minas de Madrid. Ríos Rosas, 21, 28003 Madrid (España)
Tel.: +34 913 366 992; Fax: +34 913 367 068. E-mail: edemiguel@qyc.upm.es

(2) Dpto. Explotación y Prospección de minas. E.T.S. Ingenieros de Minas de Oviedo.
Independencia, 13, 33004 Oviedo, Asturias (España)

(3) Instituto Geológico y Minero de España. Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid (España)

(4) Norsk institutt for luftforskning. Instituttveien 18, N-2027, Kjeller (Norway)

(5) Dept. of Geography. Coventry University, Priory St., CV1 5FB, Coventry (UK)

RESUMEN

Los resultados obtenidos en los proyectos de investigación llevados a cabo en Madrid y Avilés (España), Oslo (Noruega) y Ostrava (República Checa) entre los años 1990 y 1999, han sido utilizados para desarrollar un modelo geoquímico en un medio urbano basado en la circulación de partículas en la ciudad. En este modelo se consideraron tres tipos de partículas, para cada uno de los cuales se han analizado unas determinadas fracciones: partículas en suspensión (fracciones <2,5 μm y 2,5-10 μm), partículas sedimentadas o polvo depositado (fracciones <100 μm) y partículas de suelo (fracciones <100 μm). Las muestras fueron analizadas por ICP-AES o ICP-MS, dependiendo de cada estudio en particular. Uno de los ciclos geoquímicos considerados en este modelo pudo ser caracterizado de forma adecuada por el elemento Ag, que se reveló como el mejor trazador para un suelo urbano enmendado con un compost proveniente de lodos de depuradora. En general, es necesario el uso de trazadores multielementales para el seguimiento de la circulación de partículas por diferentes vías en un medio urbano. Como ejemplo cabe mencionar la asociación Pb-Cu-Zn-Ba ligada a la contribución del tráfico, o la combinación Zn-Cd, ligada a la influencia de la corrosión. Sin embargo, en ocasiones resulta complicado distinguir las fuentes individuales de cada trazador y habrá que ceñirse a un origen mucho más amplio, como puede ser antrópico/urbano, natural o mixto/alterado. Por ejemplo, Ga, La e Y son buenos indicadores de la composición natural de un ambiente urbano, y Cu, Pb y Zn, elementos urbanos por excelencia, pueden ser utilizados para determinar la influencia de la ciudad en el medio natural que la rodea.

Palabras clave: ciclos geoquímicos, elementos traza, partículas en suspensión, partículas sedimentadas, suelo urbano

Geochemical characterization of cycles of trace elements in urban environments

ABSTRACT

The results from several research projects carried out in Madrid and Avilés (Spain), Oslo (Norway), and Ostrava (the Czech Republic) between 1990 and 1997 have been used to outline a geochemical model of urban environments that focuses on the circulation of particulate material in the city. Three types of particulate material and corresponding different fractions have been considered in the model: suspended particles (size fractions <2.5 μm and 2.5-10 μm), settled particles or street dust (size fraction <100 μm), and soil particles (size fraction <100 μm). Samples were analysed by ICP-AES or ICP-MS, depending on each particular study. One of the geochemical cycles considered in the model could be adequately traced with the element Ag, which seems to be an excellent tracer of the use of composted sewage sludge as soil amendment in urban soils. More generally, a combination of elements (multielemental tracers) is needed to follow the circulation of particulate material along different pathways in an urban environment, i.e. Pb-Cu-Zn-Ba, to evaluate the contribution of traffic, and Zn-Cd to characterise the influence of corrosion. Lastly, it is hard to distinguish individual sources of trace elements, and only broad categories of origins, i.e. anthropic/urban, natural, and mixed/alterated, can be safely determined. In this regard, Ga, La, and Y are good indicators of the natural component of urban particulate materials, and typical "urban" elements, i.e. Cu, Pb and Zn, can be used to trace the influence of the city on the natural environment around it.

Key words: geochemical cycles, street dust, suspended particles, trace elements, urban soil

Introducción

Un medio urbano puede ser descrito como un dominio geoquímico donde los elementos traza que entran

al sistema -incluidos en partículas arrastradas por el viento, acompañando a combustibles fósiles, etc.- son sometidos a una serie de cambios físico-químicos (combustión, corrosión, meteorización...) que

afectan a los materiales que los transportan, antes de ser acumulados en su interior o bien trasladados fuera de los límites de la ciudad.

Desde un punto de vista geoquímico, los elementos traza se comportan dentro de los medios urbanos de la misma forma que lo harían en la naturaleza: siguen ciclos geoquímicos, desde una fuente de la que son movilizados, hasta los sumideros donde se acumulan, interaccionando o pasando previamente por distintos medios.

Hasta el momento, los esfuerzos científicos se han centrado en el estudio de concentraciones medias, fuentes posibles y variabilidad espacial y temporal de un determinado elemento en una matriz específica: aerosoles urbanos, partículas sedimentadas o suelos urbanos. En determinados casos se han llevado a cabo intentos por cuantificar la contribución de distintas fuentes potenciales a las cantidades globales del elemento o elementos seleccionados en la matriz objeto de estudio (Harrison *et al.*, 1997; Henry, 1987; Friedlander, 1973). Sin embargo, este enfoque no contempla en su totalidad la complejidad de las interacciones que tienen lugar mientras los elementos traza son transferidos desde una matriz a otra dentro de sus ciclos geoquímicos urbanos (Bergbäck *et al.*, 1995; Stigliani y Anderberg, 1995; Warren y Birch, 1987).

Una aproximación más completa al problema se centraría en la caracterización de los ciclos urbanos en su conjunto, de acuerdo con los cuales, las partículas generadas en fuentes urbanas o naturales sufren una serie de cambios geoquímicos en su composición antes de acumularse en "sumideros" dentro o fuera de los límites de la ciudad. En este caso, se considera a los elementos traza no como el único objeto del estudio, sino más bien como los trazadores geoquímicos de estos ciclos. En la Figura 1 se muestra un modelo geoquímico simple de circulación de partículas en un medio urbano.

En el núcleo del modelo se encuentran los procesos físicos (deposición-resuspensión-saltación-arrastre, transporte hídrico...) a través de los cuales las partículas son transportadas de una a otra esfera geoquímica (suelo, polvo depositado y aerosol). Estos procesos físicos están íntimamente relacionados con el tamaño de partícula: se ha enfatizado el estudio de la fracción inferior a 100 µm, ya que ésta es susceptible de ser transportada en suspensión, a diferencia de las partículas entre 100 y 500 µm, transportadas por saltación, y las comprendidas entre 500 y 1000 µm, que serán arrastradas. Dentro de la citada fracción inferior a 100 µm, las partículas más finas (diámetro aerodinámico inferior a 10 µm) son fácilmente incor-

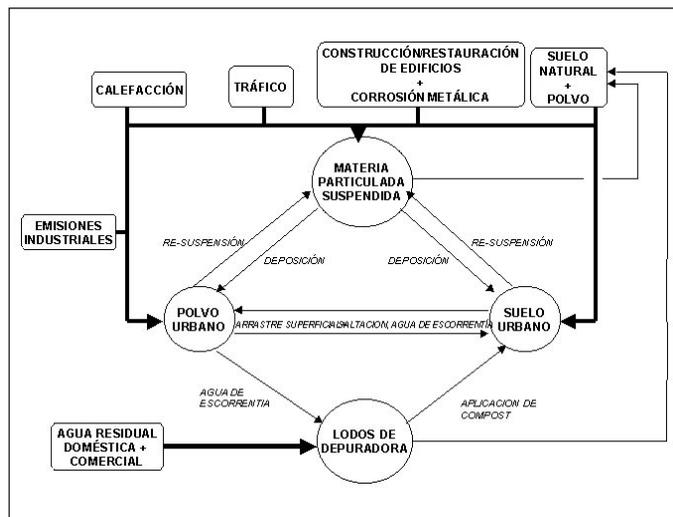


Fig. 1. Modelo esquemático del ciclo urbano de las partículas
Fig. 1. Schematic model of the urban cycle of particles

poradas al aerosol urbano (Nicholson, 1988; Sehmel, 1980).

Un modelo cualitativo de este tipo, donde se consideren las fuentes y los flujos de los distintos elementos en un ambiente urbano, es el primer paso para llegar a un objetivo mucho más ambicioso: establecer un balance de masa cuantitativo de elementos traza en cada esfera urbana así como el flujo entre estas esferas.

Materiales y métodos

Los protocolos de muestreo, preparación de muestras y análisis fueron prácticamente idénticos en todas las campañas para cada tipo de material considerado (polvo urbano depositado, suelo y partículas en suspensión). Únicamente hubo variación en los procedimientos utilizados en el caso de las muestras de polvo sedimentado recogidas en Madrid en 1990. Esta diferencia se debió a que el estudio en Madrid se realizó bajo la perspectiva de campaña piloto, siguiendo la formulación de Visman (De Miguel *et al.*, 1997), para la obtención de los parámetros de muestreo (como tamaño de la unidad muestral, masa, número de incrementos muestrales...) de futuros estudios. Por lo tanto, en Madrid, a diferencia de las campañas en Oslo, Ostrava y Avilés, la masa de cada incremento muestral fue de 50 ó 500 g (en lugar de los 150 g utilizados en las otras tres ciudades), los incrementos muestrales no se mezclaron para formar una muestra compuesta y las fracciones seleccionadas fueron <12 µm y 12-63 µm (en lugar de <100 µm).

Toma de muestras

Para la toma de muestras de polvo sedimentado, las áreas urbanas seleccionadas se dividieron en unidades cuadradas de 1 km² y de cada una de ellas se obtuvieron 16 incrementos muestrales de aproximadamente 150 g, recogidas en las aceras mediante un cepillo. A continuación, se introdujeron estos incrementos muestrales en bolsas de plástico cerradas herméticamente para su transporte al laboratorio.

Las muestras de suelo se definieron como muestras compuestas, formadas por reunión de cinco incrementos, recogidos de la parte más superficial del suelo (20 cm), según una cruz griega de 5 m de brazo. El muestreo se llevó a cabo mediante una sonda Eijkelpamp tipo Auger para suelos heterogéneos. Tras su recogida, las muestras compuestas, con una masa media de 2,5 kg, fueron trasladadas al laboratorio en bolsas de plástico cerradas herméticamente.

Las muestras de partículas en suspensión se recogieron con un captador de partículas NILU EK, equipado en cabeza con dos filtros en serie -un filtro Nucleopore recubierto de Apiezon, con un tamaño de poro w/8 µm y un filtro de fibra de teflón tipo Zeflour de w/2 µm de tamaño de poro- y un impactor de corte de entrada de 10 µm. De las muestras se obtienen concentraciones PM₁₀, separadas en la fracción fina (<2,5 µm) y la gruesa (2,5-10 µm). Los filtros se pesaron en el NILU (Instituto Noruego de Investigación Atmosférica), antes y después del muestreo, según el procedimiento estándar.

Preparación de las muestras

Cada incremento muestral de polvo sedimentado y cada muestra compuesta de suelo fueron, en primer lugar, pesados al llegar al laboratorio, a continuación secados en un horno durante 72 h a 45 °C y finalmente, de nuevo pesados. Todos los incrementos muestrales de polvo sedimentado provenientes de una misma unidad en el mapa fueron mezclados en igual proporción y cribados en un tamiz de plástico. Las muestras compuestas de suelo fueron homogeneizadas minuciosamente tras el secado y cada una se dividió en dos mitades, una de las cuales se guardó como muestra de control, mientras que la otra mitad se tamizó.

De la fracción inferior a 100 µm recogida en el plato inferior del tamiz, se tomaron entre 0,25 y 1 g (dependiendo del tipo de material y el método de análisis) y se introdujeron en un reactor de teflón con una mezcla 1:1:2 de HNO₃, HClO₄ y HF. A continuación,

la solución fue llevada a secado en una placa calefactora y el residuo fue redisolto con HNO₃ (o HCl) y agua desmineralizada, e introducida en un matraz aforado.

Cada filtro del captador de partículas fue digerido con ácido nítrico concentrado en un reactor de teflón cerrado a una temperatura entre 150 y 170 °C durante 6-8 h. Tras enfriamiento a temperatura ambiente, se añadió a las muestras agua desmineralizada hasta un volumen total de 50 ml.

Las muestras de suelo y las de polvo sedimentado de Madrid y Avilés fueron analizadas por ICP-AES con un instrumento Jarrel Ash ICAP-61 en el laboratorio de Análisis Inorgánico del Instituto Geológico y Minero de España (IGME).

Las muestras de partículas en suspensión y las de polvo sedimentado de Oslo se analizaron por ICP-MS con un instrumento VG Elemental PQ1 en el Laboratorio de Análisis Inorgánico del Instituto Noruego de Investigación Atmosférica (NILU). Las disoluciones analizadas por ICP-MS se doparon con 50 ppb de Sc, In y Re, añadidos como patrones internos.

También se puso en práctica un procedimiento de control de calidad mediante el uso de blancos de reactivos, muestras por duplicado y patrones de referencia. La calidad de los datos de los análisis químicos se determinó mediante análisis ciegos de muestras duplicadas (con este objetivo se utilizaron entre el 10 y el 20% del total de las muestras). La imprecisión estimada, medida como una desviación estándar relativa, nunca superó el 10%.

Resultados y discusión

Muy pocos de los ciclos descritos en la Figura 1 pueden ser trazados de forma precisa con un solo elemento. En los medios urbanos más sencillos es necesario recurrir a todo un conjunto de elementos para caracterizar de forma adecuada la influencia de las distintas fuentes de elementos traza y el intercambio de materia entre las distintas esferas urbanas. A este fin, las técnicas estadísticas de análisis multivariante (Análisis de Componentes Principales, Análisis Factorial, Análisis de Agrupamiento, Análisis Discriminante, etc.) constituyen herramientas de gran valor (Davies y Wixson, 1987; Sánchez Gómez y Ramos Martín, 1987). En general, sin embargo, la complejidad de los medios urbanos es tal que, incluso con una aproximación multielemental, no es posible la caracterización adecuada de fuentes y procesos individuales, por lo que tan sólo se puede llegar a establecer orígenes y comportamientos genéricos para los distintos elementos.

Trazadores únicos

Uno de los ejemplos del uso de un trazador único en medios urbanos, tal y como se revela en el estudio de los suelos de la ciudad de Madrid, lo constituye la plata, Ag, que resulta ser un excelente marcador del siguiente proceso: los elementos traza que acompañan a las aguas urbanas (aguas residuales o de escorrentía) se concentran en los lodos de las plantas de depuración. Estos lodos son procesados y convertidos en un compost ampliamente utilizado por ayuntamientos para enmiendas del suelo en parques y jardines (De Miguel *et al.*, 1998).

Las cifras de la Tabla 1 muestran cómo la plata se acumula más en el compost que en los lodos de tratamiento de las depuradoras de aguas residuales, probablemente debido a la pérdida de masa que se produce durante la fermentación en las pilas de maduración de los lodos residuales. Al utilizar este tipo de compost como aditivo de los suelos urbanos, se observa una concentración hasta cinco veces superior de plata respecto a los suelos en los que no se ha utilizado tal producto.

El factor de enriquecimiento, calculado para el promedio del conjunto de casos estudiados, es máximo para la plata (factor de 5), pero este proceso también aporta cantidades significativas de otros elementos traza como Cr, Cu (factor de 3), Zn (factor de 2,5) y el Pb (factor de 2). Las concentraciones de Ag y Cr en suelos no enmendados son similares a las del fondo natural, mientras que se incrementan notablemente para el caso de los suelos "modificados". Podría pensarse que ambos elementos podrían ser usados como trazadores de la adición de compost a los suelos urbanos, pero se ha demostrado que, mientras que la presencia de Ag en aguas residuales urbanas procede de su uso generalizado en pilas, rayos X, artículos odontológicos, fotográficos, etc., la presencia de Cr en las aguas residuales está relacionada con la existencia particular de ciertas industrias

(curtido) en la periferia de la ciudad estudiada. Por tanto, el Cr no tendría validez "universal" como trazador de la aplicación de compost a los suelos urbanos en general (De Miguel *et al.*, 1998).

Trazadores multielementales

En muchas ocasiones no es posible encontrar un único trazador elemental fiable para un ciclo urbano de este tipo. Por ejemplo, la concentración de plomo en las partículas urbanas se ha relacionado históricamente con la intensidad de tráfico, en ausencia de una industria relacionada con este elemento en las cercanías. Hoy en día, sin embargo, la sustitución progresiva de las gasolinas con plomo por gasolinas sin plomo, ha reducido tanto las emisiones vehiculares de este elemento, que es discutible que se pueda recurrir al plomo como trazador único del factor tráfico.

De hecho, el máximo de las concentraciones de plomo medidas en la ciudad de Oslo no está relacionado con el movimiento de vehículos, sino con la renovación de antiguos edificios y, especialmente, con los suelos donde el plomo se había acumulado durante amplios períodos de tiempo, en este caso proveniente de una fundición de plomo que se cerró varios años antes de dar comienzo la campaña de muestreo (Figura 2).

El ciclo urbano en el que se incluye el tráfico, así como muchos otros, se puede caracterizar con mayor fiabilidad no con un único trazador elemental, sino con una combinación de éstos (trazadores multielementales). En el caso del tráfico, y para los suelos urbanos de Madrid, esta influencia se puede evaluar por medio de un factor que combina las concentraciones de zinc, cobre, bario y plomo (Tabla 2). Los compuestos de bario se utilizan comúnmente como aditivos en los combustibles diesel, mientras que los aceites lubricantes suelen incorporar en su composi-

Elemento	Lodo depur.	Compost 1	Compost 2	Fondo Natural	Suelo Urbano (no enmendado)	Suelo Urbano (enmendado)
Ag	44	68	55	<0,5	0,95	4,20
Cr	44	463	305	29	17,8	90,0
Cu	161	322	283	11	28,2	82,1
P	10.026	15.250	24.692	480	1.100	2.920
Pb	249	461	359	22	87,4	180
Zn	551	1.372	849	47	108	249

Tabla 1. Valores de las medianas ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, peso seco) para los distintos materiales del ciclo: lodos de tratamiento de aguas residuales-compost-suelo urbano

Table 1. Median values ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, dry weight) for the different materials of the cycle: sewage sludge-compost-urban soil

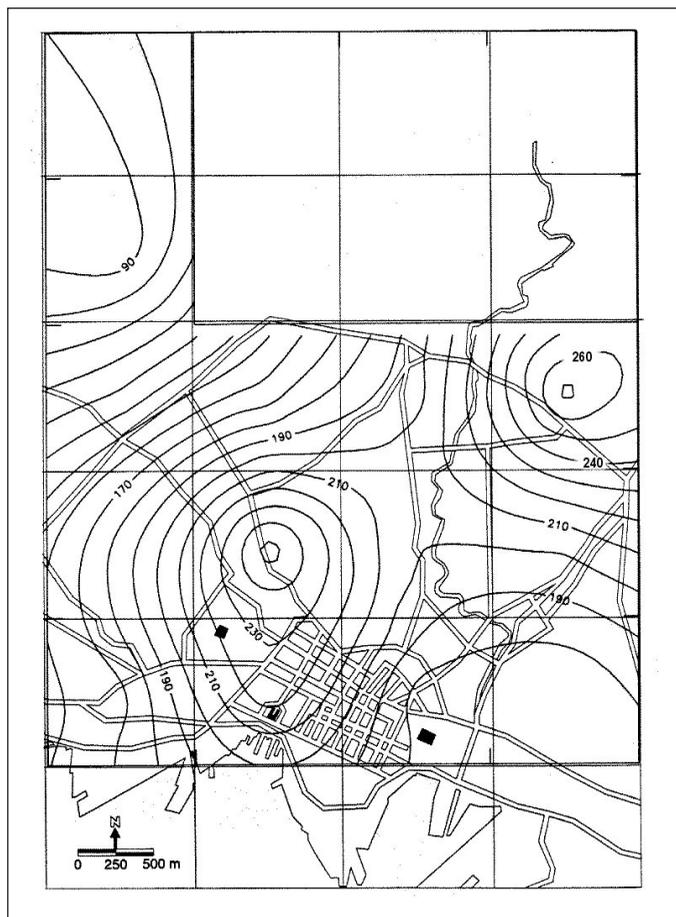


Fig. 2. Distribución de isolíneas de concentración de Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en el polvo depositado en la ciudad de Oslo. El máximo del dominio central está relacionado con la renovación de antiguos edificios. El máximo del sector oriental está asociado con los suelos contaminados con Pb en los alrededores de una antigua fundición
 Fig. 2. Contour distribution of Pb content ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) in the street dust of Oslo. The peak value in the central area is related to the renovation of old buildings. The maximum value in the eastern area is associated to the soils polluted with Pb in the area around an old foundry

ción compuestos de zinc como antioxidantes o agentes de mejora de características dispersantes/detergentes (Drew, 1975). Adicionalmente, los productos orgánicos corrosivos provenientes de la oxidación de los aceites lubricantes pueden atacar las aleaciones metálicas y los materiales sinterizados empleados en las piezas del automóvil, liberando Cu y Zn (así como Cd, Ni y Mo) que forma parte de la composición de las mismas. Otra fuente importante de Zn en las partículas urbanas de mayor tamaño es el desgaste de los neumáticos de los coches.

Como en el caso del tráfico, la contribución de otras fuentes de partículas urbanas se puede evaluar mediante trazadores multielementales. Así, la influencia de la corrosión de estructuras metálicas

galvanizadas (tejados, balcones, alféizares de ventanas...) se puede trazar en el polvo urbano mediante la combinación de Zn y Cd, como se ha puesto de manifiesto en los estudios realizados en Oslo y Madrid. Aunque de alcance espacial muy limitado, este proceso puede elevar la concentración de ambos elementos en el polvo depositado bajo alféizares metálicos y ventanas de edificios antiguos hasta valores de $44000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para el Zn y $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ para el Cd (De Miguel *et al.*, 1997). En numerosas ocasiones, la corrosión de metales está relacionada con las actividades de construcción y rehabilitación de edificios. Este efecto, añadido al mencionado anteriormente, no sólo aporta grandes cantidades de Zn y Cd sino que contribuye, también, con niveles muy elevados de Ca -con una relación Mg/Ca cercana a 0,14, indicando la existencia de cemento en el polvo urbano (Kowalczyk *et al.*, 1982)- y de Pb, que, junto con el Cd, están asociados a la pintura de antiguas fachadas.

Elemento	Factor 1	"Tráfico"	Factor 3	Comunalidad
Y	0,867			0,876
Al	0,833			0,729
Ca	-0,829			0,723
Sc	0,763		0,535	0,886
Sr	-0,759			0,625
K	0,743	-0,411		0,728
La	0,733			0,575
Ti	0,716		0,451	0,725
Na	0,711			0,612
Fe	0,689		0,481	0,806
Be	0,675			0,645
Nb	0,602		0,561	0,767
Rb	0,533		0,427	0,605
Ni		0,892		0,906
Zn		0,831		0,808
Cu		0,802		0,762
Ba		0,754		0,589
Pb		0,736		0,698
P	-0,488	0,710		0,790
Mn			0,865	0,784
Mg			0,780	0,757
V	0,431		0,757	0,841
Co		0,579	0,625	0,732
Varianza	7,894	5,200	3,876	16,969
% Var.	34,3	22,6	16,9	73,8

Tabla 2. Análisis Factorial (55 observaciones - 23 variables) para el suelo urbano de Madrid. Pesos factoriales y comunalidades ordenados tras rotación "varimax"
 Table 2. Factor Analysis (55 cases - 23 variables) for urban soil from Madrid. Factor weights and communalities arranged after "varimax" rotation

Las fuentes industriales de elementos traza no siempre se pueden encontrar dentro de los límites del ambiente urbano. Pero en caso de existir, su presencia puede confundirse con la de otras fuentes típicas urbanas, o incluso puede llegar a camuflarlas. Como ejemplo, en Avilés, la contribución de la corrosión al total de Zn y Cd en el polvo urbano es insignificante en comparación con el aporte por parte de la industria de Zn que se encuentra viento arriba de la ciudad. La concentración de Cd en las zonas de la ciudad más próximas a la fundición alcanza un valor medio de $104 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en el polvo urbano y de $8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ en el suelo. Los valores correspondientes de Zn en la misma zona son de 23.400 y $1.959 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente (Ordóñez, 1997). De la misma forma, la emisión de partículas de una industria chatarrera puede elevar la concentración de Cu, Pb y Zn en un suelo urbano hasta, por lo menos, los niveles que suele producir el tráfico (Martín *et al.*, 1997).

Categorías genéricas de elementos

En medios urbanos complejos, aún utilizando trazadores multielementales, no resulta sencillo diferenciar las fuentes individuales de elementos traza, y, a menudo, el modelo geoquímico de la ciudad tiene que establecerse en función de amplias categorías de elementos.

Un ejemplo de esta situación se puede encontrar en la ciudad de Ostrava, donde la abundancia de carbón en la zona ha dado pie a la aparición de un amplio espectro de industrias relacionadas: dos acerías, tres centrales térmicas, cuatro plantas de coque, una fábrica de cemento y dos plantas químicas.

Todas estas fuentes industriales de partículas se caracterizan por tener perfiles elementales de emisión parecidos. Todas ellas deberían emitir cantidades importantes de As, Cd, Cr, Cu, Mn, Pb y Zn (Pacyna, 1983; E.P.A., 1992). Por lo tanto, no es posible seleccionar ningún elemento como trazador único para una fuente individual.

Este hecho se refleja en los resultados del análisis de agrupamiento de variables (Figura 3) del aerosol urbano en Ostrava, donde sólo se pueden distinguir tres grandes grupos de elementos: elementos "naturales", "urbanos" e "industriales".

En este análisis de agrupamiento, los elementos situados en el cúmulo central (Fe, Ca, V, Mn, Mg, As, Mo, etc.) tienen su origen principalmente en las áreas industriales del Sur y el Sudeste de Ostrava, donde se encuentran las industrias del acero, las plantas de coque, la central térmica y la fábrica de cemento. Esta hipótesis se ve confirmada en el Análisis Factorial de

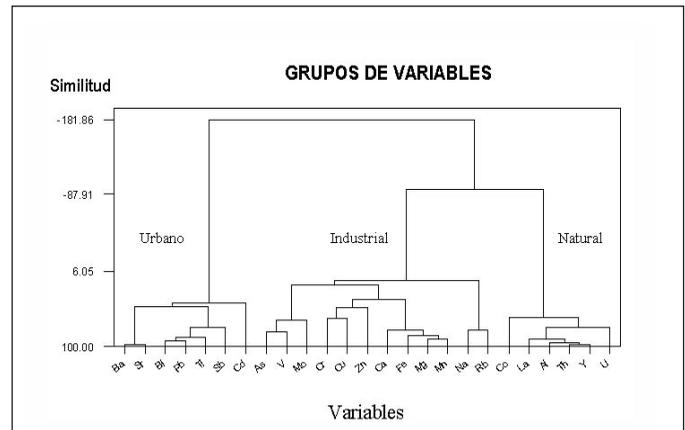


Fig. 3. Análisis de Agrupamiento de variables de la composición elemental del aerosol urbano en Ostrava (fracción entre $2,5$ y $10 \mu\text{m}$). Medida de distancia: correlación. Método de unión: Ward
 Fig. 3. Cluster Analysis of variables from the elemental composition of Ostrava urban aerosol (fraction between $2,5$ y $10 \mu\text{m}$). Distance measure: correlation. Linkage Method: Ward

los datos, por el hecho de que los días en que la dirección del viento proviene del Sur, presentan las puntuaciones más elevadas en este "factor industrial".

El grupo de elementos situados en la zona de la derecha del dendrograma (Al, Th, Y, La y U), sugiere un origen "natural", probablemente ligado a la resuspensión de partículas de suelo, mientras que la asociación Ba-Bi-Pb-Sb-Sr-Tl (-Cd) parece provenir de fuentes "urbanas" (como la combustión de carbón y coque para calefacción, el tráfico y el polvo urbano en suspensión).

Una situación similar se puede encontrar en cualquier medio urbano complejo, aún en la ausencia de emisiones industriales de relevancia. El análisis multivariante de las concentraciones químicas elementales en el polvo de la ciudad de Oslo (Figura 4), revela de nuevo, tan sólo tres grandes grupos de elementos: aquellos con un origen claramente "urbano" o "antrópico", aquellos que representan el componente "natural" de las partículas urbanas, y aquellos que se consideran provenientes de ambos orígenes ("antrópico" y "natural"), o que han sufrido cambios geoquímicos tras abandonar su fuente original.

En la Figura 4, el grupo de elementos que aparece a la izquierda del gráfico representa el componente de material natural que siempre está presente en todo proceso urbano, asociado a las partículas de suelo natural o a aquellas aerotransportadas desde fuera de los límites de la ciudad. Aunque la naturaleza de este componente "natural" está fuertemente ligada a la geología del terreno alrededor de cada ciudad, el grupo de elementos que lo caracterizan (Y, La, Ga, Th, y algunos mayoritarios como Al y Na) se man-

tiene relativamente inalterable para las distintas matrices (suelo, polvo sedimentado y partículas en suspensión) y para diferentes centros urbanos (Madrid, Oslo y Ostrava).

Los elementos agrupados en la zona central de la Figura 4, elaborada para los resultados analíticos correspondientes a las partículas urbanas sedimentadas en la ciudad de Oslo, sirven como ejemplo para mostrar que los procesos geoquímicos que actúan en los medios naturales tienen también lugar en ambientes urbanos. Un buen ejemplo es la diferenciación del uranio, incluido en el grupo de elementos "alterados" (entendiendo como tales a aquellos que han experimentado alguna transformación físico-química durante el transporte desde su origen, que ocasiona su segregación con respecto al grupo de elementos "naturales") y del torio, encuadrado en el grupo de elementos "naturales". Ambos tienen configuraciones electrónicas y radios iónicos similares y se presentan en la naturaleza con estado de oxidación tetravalente. Sin embargo, el uranio, en las condiciones oxidantes que caracterizan al polvo urbano, pasa al estado de oxidación (+6), dando lugar al ión uranilo, UO_2^{2+} , cuyos compuestos son sales solubles en agua. En este estado se moviliza con facilidad y se separa del torio (y del resto de elementos "naturales"), que existe sólo en forma tetravalente y forma compuestos generalmente insolubles. La elevada solubilidad de Rb y Cs explicaría, análogamente, su separación del grupo de elementos "naturales", mientras que el resto de elementos contenidos en el agrupamiento intermedio han sido ahí incluidos, probablemente por participar de orígenes tanto típicamente urbanos como naturales. El caso del Na podría ser explicado por su origen ligado tanto al substrato natural como a la influencia ejercida por el "spray" marino, que supone un aporte constante de dicho elemento.

En la tercera gran categoría de elementos se incluyen los que se han denominado "urbanos" o "antrópicos". Sus concentraciones reflejan, en primer lugar, las variaciones en cuanto al mayor o menor carácter urbano, entendido como opuesto a residencial, de los diferentes distritos de una ciudad. Además, estos elementos pueden tener una notable influencia sobre los materiales particulados presentes fuera de los límites urbanos, incluso a distancias considerables del centro de la población. La Figura 5 refleja la evolución de la concentración de plomo en suelo (en $mg \cdot g^{-1}$, peso seco) en función de la distancia a la ciudad de Madrid, según la dirección NO-SE. El modelo estadístico de variación de las concentraciones de Cu, Pb y Zn en función de la distancia a Madrid, según el eje antes mencionado, es muy similar para los tres elementos

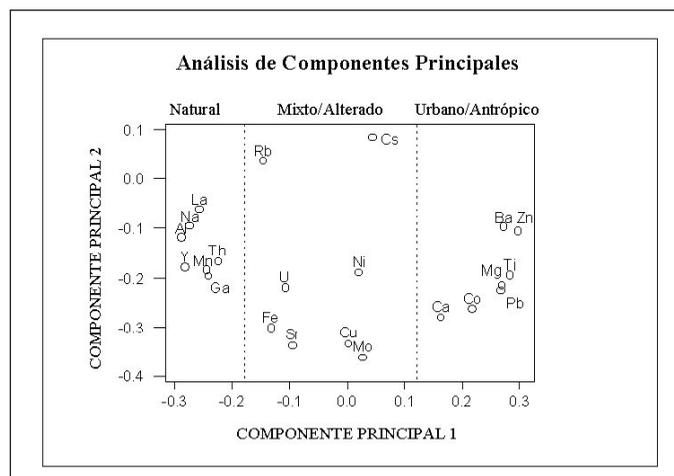


Fig. 4. Análisis de Componentes Principales de la composición elemental del polvo sedimentado en Oslo. Representación del componente principal 1 frente al componente principal 2

Fig. 4. Principal Components Analysis of the elemental composition of Oslo street dust. Representation of principal component 1 versus principal component 2

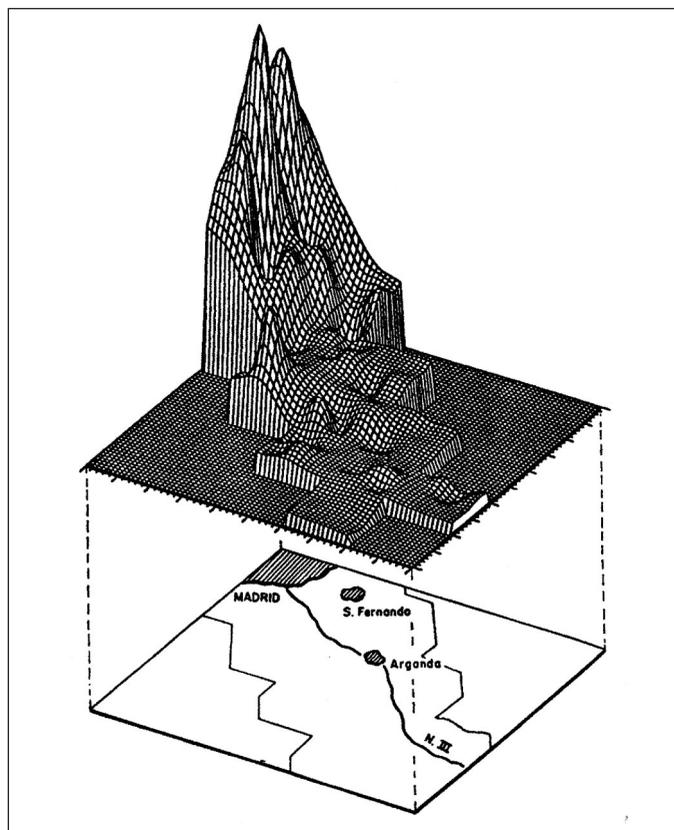


Fig. 5. Evolución de la concentración de Pb en los 20 cm superficiales del suelo (fracción $<100 \mu m$) en relación con la distancia desde el centro de la ciudad de Madrid hasta 15 km hacia el SE de la misma

Fig. 5. Distribution of Pb content in superficial soils (depth: 20 cm; fraction $<100 \mu m$) as a function of distance from Madrid city centre to 15 km SE from it

y revela que los suelos alrededor de la ciudad muestran un gran enriquecimiento en estos elementos sobre los valores de fondo natural, hasta una separación de 15 km del centro urbano (Llamas et al., 1993).

Conclusiones

Los medios urbanos se pueden caracterizar geoquímicamente si se les modeliza como un conjunto de esferas interrelacionadas (suelo, polvo y partículas en suspensión) entre las que se produce circulación de material particulado. La influencia de las diferentes fuentes de elementos traza que se consideran en cada esfera urbana y las tasas de transferencia entre ellas, que constituyen los diversos ciclos geoquímicos que tienen lugar en los medios urbanos, rara vez pueden caracterizarse con un único trazador. Uno de los pocos ejemplos en que ello es posible comprende el uso de la plata para evaluar la influencia del compost fabricado a partir de los lodos de tratamiento de las aguas residuales urbanas en los contenidos de elementos traza de los suelos urbanos.

Más comúnmente es necesario recurrir a trazadores multielementales, definidos con ayuda de técnicas estadísticas multivariantes, para describir adecuadamente procesos urbanos como la influencia del tráfico, el efecto de la corrosión de estructuras metálicas o el aporte de las diferentes fuentes industriales. En algunas ocasiones, sin embargo, la complejidad de los ambientes urbanos es tal que resulta imposible evaluar la influencia de una fuente individual o caracterizar con rigor un ciclo geoquímico aislado, por lo que se definen categorías amplias de elementos presentes en cada esfera: "naturales", "industriales", "urbanos" y "mixtos/alterados". También se pone de manifiesto el efecto de algunos procesos geoquímicos fundamentales, como la relación entre los estados de oxidación y la solubilidad en la distribución y la acumulación de elementos traza. Así, el componente "natural" de las partículas urbanas queda especialmente bien caracterizado por la asociación elemental Y-Al-Ga-La-Th, manteniéndose casi constante en los tres tipos de esferas (suelo, polvo sedimentado y partículas en suspensión) y en ciudades diferentes.

A su vez, la combinación Cu-Pb-Zn constituye el trazador multielemental más apropiado para caracterizar las fuentes urbanas en su conjunto, y puede emplearse para estimar la influencia de la ciudad en la composición del material particulado natural que se encuentra fuera de sus límites.

Una modelización geoquímica como la discutida hasta el momento persigue, como objetivo final, eva-

luar cuantitativamente los flujos de elementos traza entre las distintas esferas consideradas, las cantidades acumuladas en cada una de ellas y, en última instancia, el riesgo que la situación analizada puede suponer para la salud de la población. La consecución de esta meta permitiría determinar si se deben adoptar medidas correctoras y cuáles, en qué orden han de acometerse y cuándo las mismas han alcanzado las metas de protección preestablecidas.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su más sincero agradecimiento al Ministerio de Educación y Cultura por la concesión del proyecto HB 1999-0029 dentro del programa "Acciones Integradas entre España y Reino Unido", que ha permitido la realización de este trabajo. Igualmente, quisieran agradecer profundamente la ayuda prestada por el Dr. Santiago del Barrio (IGME, Instituto Geológico y Minero de España) y por el Dr. Oddvar Røyset y la Sra. Marit Vadset (NILU, Instituto Noruego de Investigación Atmosférica) en la realización de los análisis químicos de las muestras.

Referencias

- Bergbäck, B., Jonsson, A., Lohm, U. y Östlund, C. 1995. Past pollution-new problems. Outlines of an urban area study. En: Wilken R-D, Förstner U, Knöchel A, (ed.), *Heavy metals in the environment* (vol. 1), Hamburg: CEP Consultants Ltd., 53-56.
- Davies, B.E. y Wixson, B.G. 1987. Use of factor analysis to differentiate pollutants from other trace metals in surface soils of the mineralized area of Madison County, Missouri, USA. *Water, Air and Soil Pollution*, 33: 339-348.
- De Miguel, E., Jiménez de Grado, M., Llamas, J.F., Martín-Dorado, A. y Mazadiago L.F. 1998. The overlooked contribution of compost application to the trace element load in the urban soil of Madrid (Spain). *The Science of the Total Environment*, 215:113-122.
- De Miguel, E., Llamas, J.F., Chacón, E., Berg, T., Larssen, S., Røyset, O. y Vadset M. 1997. Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust. Unleaded petrol and urban lead. *Atmospheric Environment*, 31: 2733-2740
- Drew, H.M. 1975. *Metal-based lubricant compositions*. New Jersey: Noyes Data Corporation.
- Environmental Protection Agency 1992. *Air Chief*. CD ROM, Version 2.0 Beta.
- Friedlander, S.K. 1973. Chemical element balances and identification of air pollution sources. *Environmental Science and Technology*, 7: 235-240.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Pío C.A. y Castro, L.M. 1997. Comparative receptor modelling study of airborne parti-

- culate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). *Atmospheric Environment*, 31: 3309-3321.
- Henry, R.C. 1987. Current factor analysis receptor models are ill-posed. *Atmospheric Environment*, 21 :1815-1827.
- Kowalczyk, O.S., Gordon, G.E. y Rheingrover, S.W. 1982. Identification of atmospheric particulate sources in Washington, D.C., using chemical elemental balances. *Environmental Science and Technology*, 16: 79-90.
- Llamas, J.F., Chacón, E. y De Miguel, E. 1993. Mapping of trace elements in soils in the province of Madrid. Sampling strategies and analysis of results. En: H.J.P. Eijsackers and T. Hamers, (ed.), *Integrated soil and sediment research: a basis for proper protection*. Dordrecht: Kluwer Academic, 763 pp.
- Martín, A.C., Rivero, V.C. y Marín, M.T.L. 1997. Contamination by heavy metals in soils in the neighbourhood of a scrapyard of discarded vehicles. *The Science of the Total Environment*, 212:145-152.
- Nicholson, K.W. 1988. A review of particle resuspension. *Atmospheric Environment*, 22: 2639-2651.
- Ordóñez, A. 1997. *Estudio Geoquímico de suelos, partículas sedimentables y aguas de escorrentía en un área urbana de tipo industrial*. Proyecto fin de carrera (inédito). Universidad de Oviedo.
- Pacyna, J.F. 1983. *Trace element emission from anthropogenic sources in Europe*. Technical Report 10/82, ref 24781. NILU.
- Sánchez Gómez, M.L. y Ramos Martín, M.C. 1987. Application of cluster analysis to identify sources of airborne particles. *Atmospheric Environment*, 21:1521-1527.
- Sehmel, G.A. 1980. Particle resuspension: a review. *Environment International*, 4:107-127.
- Stigliani, W.M. y Anderberg, S. 1995. Industrial Ecology in the Rhine Basin: reflections on past pollution and lessons learned for the future. En: Wilken, R.D., Förstner, U. y Knöchel, A., (ed.), *Heavy metals in the environment* (vol. 1), Hamburg: CEP Consultants Ltd. 1-9.
- Warren, R.S. y Birch, P. 1987. Heavy metal levels in atmospheric particulates, roadside dust and soil along a major urban highway. *The Science of the Total Environment*, 59: 253-256.

Recibido: Mayo 2001

Aceptado: Enero 2002