

Caso práctico: Mercurio en el medio ambiente del Distrito de Almadén. Un fenómeno dinámico.

P. Higuera¹, R. Oyarzun², S. Lorenzo¹, J.E. Gray³, H. Biester⁴, J.M. Esbrí¹



**Diminutos cristales de cinabrio (centro) y calcopirita
(parte superior izquierda) sobre calcita. Mina El Entredicho.**

Introducción

El Distrito minero de Almadén constituye un caso único a nivel mundial, al haber producido del orden de un tercio de mercurio total consumido por la humanidad en tiempos históricos. El mercurio, por su parte, es un elemento ambientalmente tóxico, aunque con especies químicas de toxicidad muy variada, desde relativamente inerte, como puede ser su principal mena, el cinabrio (HgS), hasta de toxicidad muy elevada, como son por lo general todos sus compuestos orgánicos, y en particular los complejos metilados, como metilmercurio (CH_3Hg) y dimetilmercurio (CH_3HgCH_3), o el mercurio gaseoso (vapor de Hg). El tratamiento metalúrgico del cinabrio para la obtención del mercurio es muy simple, y se basa en la tostación del mineral, que se descompone liberando vapores del elemento, que se condensan, enfrían y depuran en distinto grado para su comercialización.

¹ Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, Escuela Universitaria Politécnica de Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha, Plaza M. Meca 1, 13400 Almadén, España.

² Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, España.

³ Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS). P.O. Box 25046, MS 973. Denver, Colorado 80225 USA.

⁴ Institute of Environmental Geochemistry, Universidad de Heidelberg. INF 236, 69120 Heidelberg, Alemania.

Como consecuencia de las actividades mineras y metalúrgicas llevadas a cabo en el distrito minero de Almadén desde los tiempos antiguos (documentadas expresamente desde la época Romana), pero también por causas naturales (dispersión geoquímica del elemento a partir de los yacimientos con anterioridad a su descubrimiento y explotación), el mercurio en la región de Almadén se ha dispersado por el medio natural, incorporándose a los suelos, las aguas, y algunos organismos. Esta dispersión es evidente, pero no así los efectos ambientales que ha producido, y que intentaremos analizar aquí.

Marco geográfico, climático y fisiográfico de la zona de estudio

El distrito minero de Almadén se localiza en la zona sur-central de España, a unos 300 Km. al SSO de Madrid, y en el SO de la Provincia de Ciudad Real.

Desde el punto de vista climático, la región es típicamente mediterránea continental, con veranos muy secos y cálidos, inviernos secos y fríos, y primaveras y otoños en que se concentran las precipitaciones, con temperaturas templadas. La pluviosidad media anual es del orden de los 500-700 mm., si bien este dato promedio presenta una considerable variabilidad de unos años a otros. Las temperaturas medias anuales, por su parte, oscilan entre los 6-8°C (invierno) y 26-28°C (verano).

Desde el punto de vista geográfico, el distrito se localiza en el borde septentrional de la región de Sierra Morena, caracterizada por relieves de cierta altura que discurren según las directrices estructurales hercínicas, y que delimitan valles de anchura variable, que condicionan el encajamiento de la red fluvial. El conjunto se inserta en la Cuenca hidrográfica del Guadiana, siendo el principal río que atraviesa la zona el Valdeazogues (valle del mercurio), afluente del Zújar que lo es a su vez del Guadiana.

El río Valdeazogues y sus afluentes drenan el área del Distrito, recogiendo incluso las aguas residuales de las localidades mineras y metalúrgicas de Almadén y Almadenejos. En concreto, el Arroyo Azogado recoge las aguas que drenan la zona de la Mina de Almadén y el Complejo metalúrgico, mientras que el Arroyo de la Pila recoge las aguas residuales urbanas de la localidad de Almadén. Recientemente (años 2001-2003) se han puesto en funcionamiento sendas Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) en el curso de ambos arroyos.

La altitud de la zona se sitúa entre los 400 m. de cota mínima, correspondiente al valle del río Valdeazogues, hasta los 750 m., altitud de las máximas cotas del área. Las pendientes son en general importantes, debido a que las rocas cuarcíticas que condicionan estos altos relieves presentan una muy alta competencia diferencial frente a las rocas pizarrosas en que se encajan los valles.

Marco geológico y metalogénico

La geología del Distrito minero de Almadén (figura 1) (ver p.e., García Sansegundo et al., 1987) ha suscitado desde muy antiguo el interés de los geólogos e ingenieros que han trabajado en el distrito, puesto que resultaba evidente un control geológico de la presencia

de estas mineralizaciones por parte de la denominada Cuarcita del Criadero (denominación que alude precisamente a que es la encajante del yacimiento de Almadén).

El distrito forma parte del sector meridional de la Zona Centroibérica del Macizo Hespérico. Como tal, se caracteriza por la presencia de una sucesión paleozoica fundamentalmente detrítica, afectada por las deformaciones tectónicas propias de la orogenia Hercínica, de forma que el Distrito coincide a grandes rasgos con una unidad geológica y tectónica, con determinadas características diferenciales, que es el Sinclinal de Almadén.

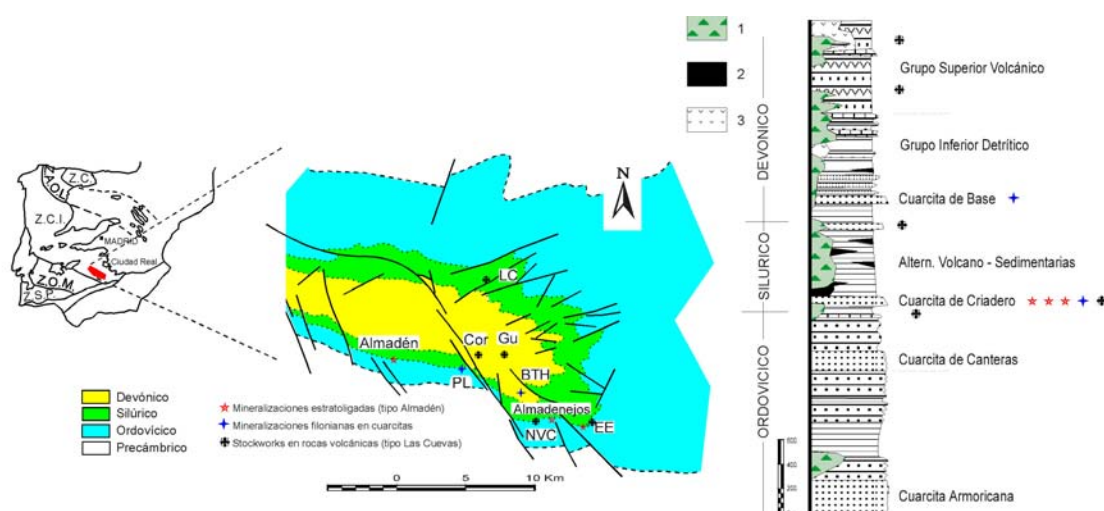


Figura 1.- Localización, esquema geológico y columna estratigráfica del sinclinal de Almadén, indicando la localización de las principales mineralizaciones de mercurio.

La estratigrafía de los materiales representados en el Distrito es, por otra parte, bastante más compleja que la habitual en otros sinclinales de la Zona Centroibérica: se caracteriza por una sucesión basal preordovícica detrítica, el denominado “Complejo Esquisto-Grauváquico”, de edad Precámbrico superior, que en determinadas secciones puede ser subdividido en dos conjuntos, separados por una discordancia angular. La edad del más alto de estos dos subconjuntos podría alcanzar el Cámbrico inferior.

Por encima de estos materiales, y en discordancia angular y erosiva, se localiza la sucesión paleozoica, también de carácter eminentemente detrítico, que se puede subdividir en una serie de Formaciones de edad comprendida entre el Arenigiense (Ordovícico Inferior) y el Fametiense (Devónico Superior), siendo la sucesión prácticamente continua e interrumpida, con la excepción del Devónico Medio, que no está representado.

Además de los materiales detríticos mayoritarios en la sucesión, en la misma se encuentran representadas rocas magmáticas, fundamentalmente rocas máficas de carácter volcánico y subvolcánico (basaltos y diabasas), junto con otras minoritarias de carácter más diferenciado (andesitas, traquitas y riolitas) (Higueras et al., 2000). Una variedad importante desde el punto de vista minero son las rocas piroclásticas de tamaño lapilli y composición basáltica que reciben el nombre local de “Roca Frailesca” (por su coloración parda, debida a alteración de carbonato ankerítico). Estas rocas constituyen cuerpos de

dimensiones decamétricas con morfología de diatrema. Dichas unidades aparecen estrechamente ligadas a los yacimientos de mercurio, si bien no son exclusivas de éstos, apareciendo ocasionalmente en otros puntos del área del sinclinal.

La tectónica que afecta al conjunto estratigráfico corresponde a la orogenia hercínica, y produce un plegamiento general de directriz ENE-OSO con ligera vergencia al norte, tras el que se produce una deformación frágil que origina varios juegos de fallas y zonas de cizalla, entre las que destacan las de alto componente de desgarre y dirección NNE-SSO.

Las mineralizaciones de mercurio pertenecen a dos grandes tipos genéticos: estratoligadas en Cuarcita de Criadero, y netamente discordantes en diversas unidades (Figura 2).

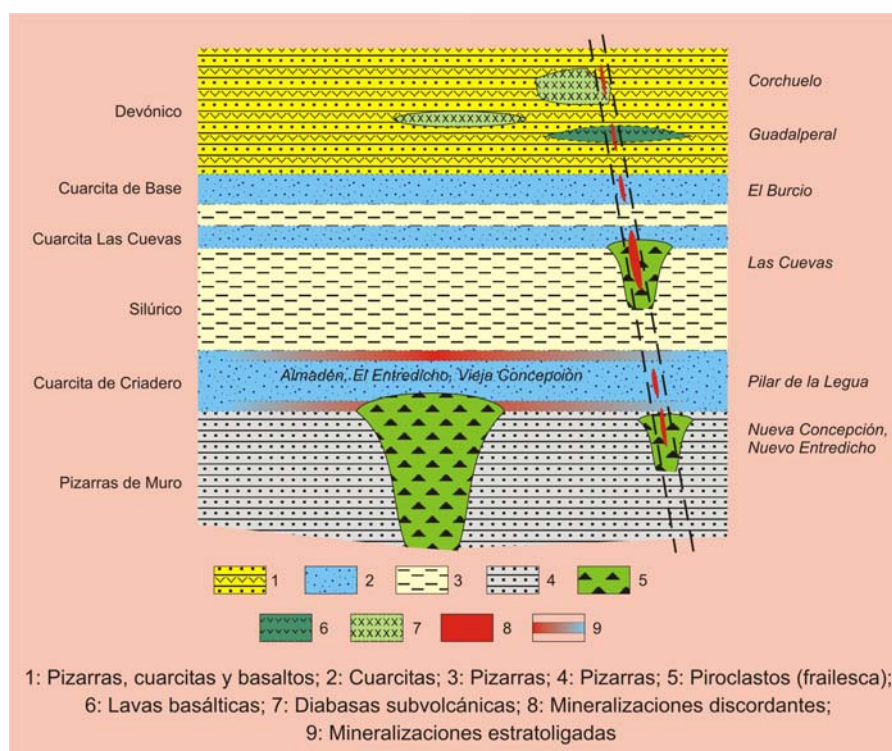


Figura 2.- Tipos de yacimientos de mercurio en el distrito de Almadén.

Las primeras son las más importantes, y reciben la denominación de “Tipo Almadén”, pues el yacimiento de Almadén es el más representativa de este grupo, al que pertenecen también El Entredicho y La Vieja Concepción (Almadenejos). La mena de mercurio (cinabrio), aparece impregnando una formación cuarcítica, la ya aludida “Cuarcita del Criadero”, con contenidos en cinabrio crecientes en proximidad de la intersección de la misma con un cráter tipo diatrema de la “Roca Frailesca”. La mineralización impregna horizontes determinados de esta Formación, en concreto los denominados Banco de San Pedro en la parte inferior de la Formación, y Bancos de San Francisco y San Nicolás en la parte alta de la secuencia. La cuarcita aparece plegada y fracturada, en una estructura compleja dividida a grandes rasgos en dos subunidades o ramas, separadas por una alineación de fractura (Falla Meridional): las denominadas Rama Norte y Rama Sur.

Las mineralizaciones discordantes son muy numerosas, y por lo general de importancia menor; consisten en rellenos de fracturas y filones, o reemplazamientos parciales de las rocas encajantes en cada caso. Solo dos de las de este tipo llegan a tener interés minero: los yacimientos de Las Cuevas (que dan nombre al grupo: “Tipo Las Cuevas”) y La Nueva Concepción. En este caso se trata de reemplazamientos casi generalizados, acompañados de una densa red de fracturas rellenas por la mineralización de cinabrio, que parecen responder a la intersección de zonas de fractura tipo cizalla con rocas básicas, tipo Frailesca o basaltos en general, de forma que la fracturación favorece el acceso de los fluidos mineralizantes, y las rocas se comportan como reactivas frente a estos fluidos, debido a que están alteradas, con altos contenidos en carbonatos.

De esta forma, las características finales de cada uno de estos dos tipos de yacimientos son las siguientes:

- **Yacimientos Tipo Almadén:** se trata de impregnaciones de cinabrio en rocas cuarcíticas (Figura 3), con contenidos en mercurio del orden del 5 al 10%, si bien puntualmente pueden llegar a ser más altos. Junto con el cinabrio encontramos algo de pirita, siempre en proporción baja. En el yacimiento o su entorno inmediato encontramos siempre rocas magmáticas básicas fuertemente alteradas, por lo general con muy altos contenidos en carbonatos. Calcita, dolomita, ankerita, magnesita y siderita pueden aparecer en proporciones variables en este tipo de rocas, junto con otros minerales como clorita, mica crómica (fuchcita), talco, o sílice microcristalina (ópalo). El tamaño de estos yacimientos puede ser variable: el mayor, la Mina de Almadén (Figura 4), es sin duda alguna el más grande del mundo, con unas reservas iniciales del elemento próximas a 8 millones de frascos (unas 400.000 toneladas), mientras que el segundo en importancia, El Entredicho, presenta unas reservas explotadas del orden de los 350.000 frascos.



Figura 3.- Capa de cuarcita mineralizada con cinabrio (rojo) en la mina de El Entredicho.

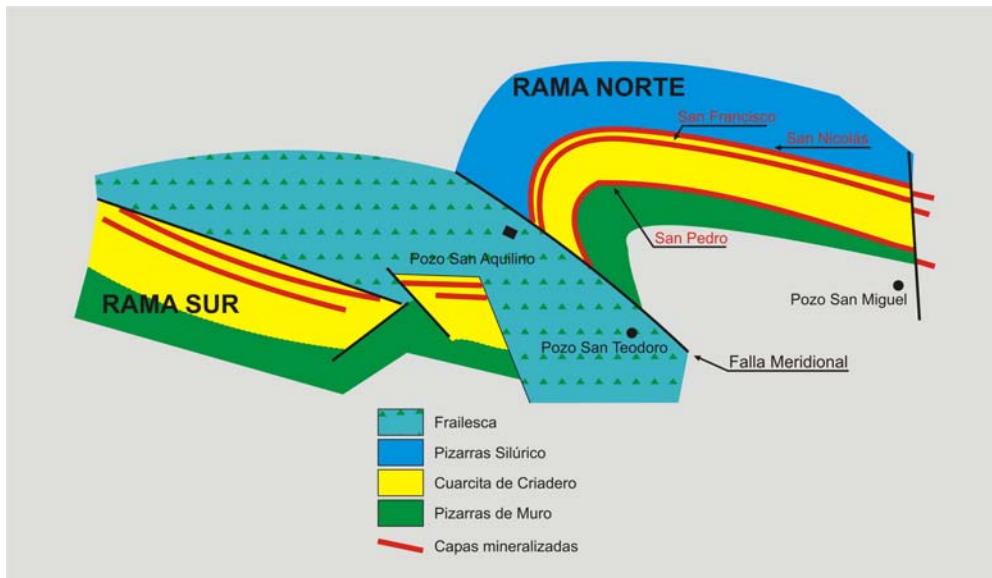


Figura 4.- Esquema geológico idealizado de la Mina de Almadén entre las plantas 7º y 9º.

- **Yacimientos Tipo Las Cuevas:** se trata de mineralizaciones controladas por fracturas y por el reemplazamiento de alta reactividad (Figura 5). De esta forma, el cinabrio se encuentra controlado por un factor tectónico, que favorece la entrada de los fluidos mineralizantes, y un factor litológico, el de la reactividad de la roca, que debe contener abundantes carbonatos. Así, la mineralización de cinabrio se encuentra en forma de cuerpos de reemplazamiento de formas variadas en el detalle, con predominio de rellenos de redes de fractura más o menos complejas cuando encaja en rocas detríticas o cuarcíticas, poco reactivas, y sustituciones generalizadas de las litologías volcánicas y piroclásticas (Figura 6). El cinabrio suele ir acompañado de altas cantidades de pirita. El tamaño de los yacimientos varía desde el nivel de simples mineralizaciones inexplorables, hasta el de los yacimientos de Las Cuevas o La Nueva Concepción, con reservas explotadas del orden de los 250.000 frascos.

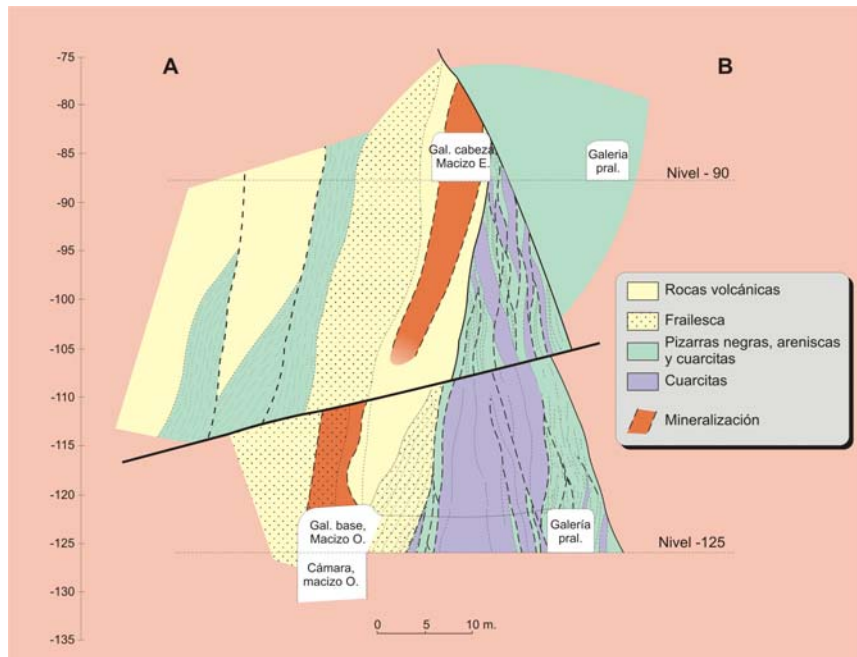


Figura 5.- Corte geológico de la mina Las Cuevas entre las plantas 1ª y 2ª (según Palero, 1997)



Figura 6.- Mineralización de la mina de Las Cuevas. A la izquierda, relleno filoniano de cinabrio en fractura. En el resto, cinabrio reemplazando parcialmente clastos de roca volcánica.

Marco industrial

Los yacimientos de cinabrio del Distrito minero de Almadén han sido objeto de explotación desde los orígenes del hombre, que empleaba el mineral como pigmento por su viva coloración roja. Además, el mineral y su producto, el mercurio, han resultado de utilidad a

lo largo de toda la historia del hombre, en aplicaciones variadas: tinciones, alquimia (durante el Medioevo se consideraba que el mercurio podría ser la fuente de otros metales más valiosos, como el oro, a través de procesos de mezcla con otros metales o compuestos), el beneficio metalúrgico de metales preciosos (oro y plata) en la minería de Iberoamérica, las labores de odontología, y las aplicaciones más modernas, como instrumental eléctrico y electrónico, o la fabricación de pilas.

Para obtener el mercurio a partir de cinabrio el proceso resulta muy sencillo, puesto que solamente se requiere la calcinación de la mena, que se descompone liberando el metal: $\text{HgS} + \text{calor} \rightarrow \text{Hg} + \text{S}$. Además, el proceso no requiere temperaturas excesivamente altas, puesto que la reacción se desarrolla en el rango de 250-300°C, lo que hace que la tecnología necesaria para la obtención metalúrgica del elemento sea muy simple. Sin embargo, durante la misma se produce una importante liberación de vapor de mercurio, lo que disminuye la efectividad del proceso, y se traduce en la emisión de estos vapores al medio ambiente. De esta forma, la metalurgia en el Distrito ha ido evolucionando desde técnicas artesanales, poco efectivas y muy contaminantes (Figura 7), hasta el procesado en hornos de propano de alta capacidad, con sistema de recogida de gases para la condensación del mercurio metálico (Figura 8). Otro problema que presenta el proceso es la emisión de SO_2 , debido a la oxidación del azufre liberado durante la calcinación, y que se agudiza cuando se procesa mineral procedente de los yacimientos en los que el cinabrio se encuentra combinado con pirita (el contenido en ésta en S es del 50% aproximadamente, frente al 13% del contenido del mismo en el cinabrio), lo que ha obligado recientemente a instalar un sistema de desulfuración de los gases de la metalurgia.

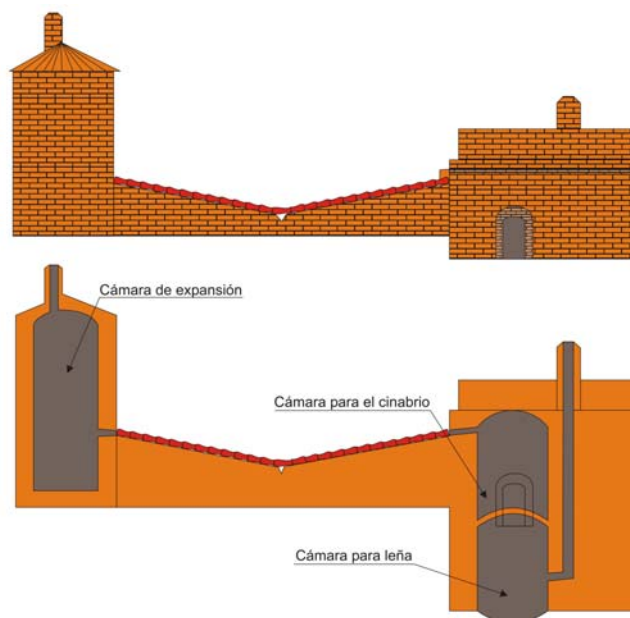


Figura 7.- Esquema de uno de los sistemas primitivos de metalurgia del cinabrio: los Hornos de Bustamante.



Figura 8.- El complejo minero y metalúrgico de Almadén. A la izquierda, castillete del pozo San Joaquín. En el centro, hornos de metalurgia.

Por su parte, el mercurio producido se comercializa en su casi totalidad en forma metálica (Figura 9), si bien durante algunos años (1990-2000) se comercializó también en forma de óxidos: óxido rojo y óxido amarillo.



Figura 9.- Distintos modelos de frascos, unidad internacional de comercialización del mercurio (34,5 kg Hg).

La actividad minera y metalúrgica de la empresa operadora ha cesado en el año 2003, si bien aún sigue su actividad comercial, sobre la base de su stock de producción remanente.

Distribución del mercurio en el Distrito

El tema de la presencia del mercurio en el medio ambiente del Distrito minero y los riesgos que comporta para el mismo, y sobre todo, para la salud humana, ha sido tratada de manera insuficiente hasta fechas recientes: a finales de los años 70 la empresa minera, junto con la Universidad de Rochester y el Oak Ridge Nacional Laboratory (ambos estadounidenses) llevaron a cabo un estudio preliminar sobre el tema, y se elaboró un informe y algunas

publicaciones (Hildebrand et al., 1980; Huckabee et al., 1983; Lindberg et al., 1979). Como resultado del estudio se detectaron concentraciones anómalas de mercurio en el medio físico y en plantas de la región. A raíz de esto, le empresa ha venido realizando controles de contenidos en mercurio en los ríos de la zona, y en la atmósfera, pero los datos obtenidos no se han hecho públicos. También se estudió más recientemente el contenido en mercurio en la atmósfera por parte de Ferrara et al. (1998), detectándose en el casco urbano de la localidad de Almadén valores altos, muy por encima de los estándares de calidad del aire fijados por la Organización Mundial de la Salud (máximo: 1000 ng Hg m⁻³).

A partir del año 1999, el Plan Nacional de I+D de la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología comienza a financiar estudios dedicados a la actualización de estos datos y la propuesta de soluciones, con cuatro proyectos que se desarrollan entre junio de 1999 y la actualidad. Los datos más relevantes puestos de manifiesto en estos Proyectos se pueden agrupar en los siguientes aspectos: 1) Caracterización de suelos contaminados por mercurio; 2) Caracterización de contenidos y especiación de mercurio en aguas y sedimentos fluviales; 3) Caracterización de la distribución de vapor de mercurio en la atmósfera en relación con sus posibles focos; y 4) Análisis de tecnologías de remediación. A continuación se expone el estado actual de cada uno de estos apartados.

Mercurio en suelos

El suelo constituye la interfase entre la atmósfera y el planeta, y como tal recibe una gran variedad de acciones potencialmente contaminantes, tanto naturales (lluvia, depósito de partículas atmosféricas), como antrópicas (disposición de escombreras, vertidos). Como consecuencia, en el suelo se acumulan gran cantidad de agentes tóxicos, sobre todo en proximidad de áreas industriales y mineras. El suelo, debido a su mineralogía y fisico-química, así como a la actividad biológica que se desarrolla en el mismo, presenta una cierta capacidad de retención de estos contaminantes, impidiendo su transferencia a las aguas subterráneas, donde producirían efectos tóxicos más importantes. No obstante, esta capacidad es siempre limitada, llegando un momento en que el suelo puede llegar a actuar como foco secundario de estos agentes.

Los suelos del distrito minero de Almadén contienen concentraciones de mercurio muy variables, debido a la suma de distintos mecanismos, tanto naturales como antrópicos:

- La presencia de yacimientos de cinabrio da origen a la presencia de mercurio en los suelos de forma natural, puesto que a partir de estos yacimientos se produce una cierta dispersión del elemento, debido tanto a las aureolas de dispersión primarias, originadas en relación con la génesis del yacimiento, como a las aureolas de dispersión secundarias, debidas a la interacción de los componentes del yacimiento con las aguas subterráneas, y a su dinámica. Este hecho es la base de la técnica geoquímica de prospección minera, que en el caso del Distrito ha permitido identificar áreas prospectivas, sobre la base de contenidos en mercurio en el suelo que han llegado a ser de hasta varios miles de g/t.
- La actividad minera evidentemente potencia esta dispersión, al extraer los minerales que contienen el elemento y someterlos, durante periodos de tiempo más o menos

largos, a la acción de la atmósfera. En el caso concreto del distrito de Almadén, el cinabrio se puede considerar como un mineral muy inerte, difícilmente meteorizable, y por tanto, supone un bajo riesgo ambiental. Por otra parte, al quedar sometido a la luz solar, el cinabrio se descompone liberando mercurio metálico, que a su vez puede quedar condensado sobre las rocas, reaccionando de nuevo con azufre liberado en el proceso, y dando origen al sulfato schuetteita ($\text{Hg}_3(\text{SO}_4)_2$) (Figura 10). Este mineral es también muy inerte y de baja solubilidad, lo que limita su toxicidad medioambiental.



Figura 10.- Schuetteita (amarilla) sobre roca en la escombrera de la mina de El Entredicho.

- El depósito del vapor de mercurio atmosférico en los suelos se puede producir o bien del propio vapor de mercurio en estado metálico, o bien de mercurio en forma iónica, debido al efecto oxidante de la atmósfera sobre el vapor. En el primer caso, no suele plantear mayores problemas, puesto que el mercurio metálico es, como ya se ha mencionado, poco reactivo. Sin embargo, el depósito de mercurio en forma de Hg^{2+} o Hg_2^{2+} sí que representa un factor importante de riesgo, puesto que bajo estas formas el elemento se incorpora con facilidad a compuestos orgánicos, o se transforma en complejos solubles, que se incorporan a las plantas.

Así, la presencia de mercurio en el suelo supone un primer paso en la incorporación del elemento a la biota, y su presencia será tanto más problemática cuanto mayor haya sido el tiempo de residencia del metal en el suelo (debido a que incluso las formas menos móviles habrán sufrido transformaciones indeseadas), y, a igualdad de tiempo de residencia, serán más problemáticos los casos en que el mercurio haya llegado al suelo en forma iónica, o formando compuestos solubles.

En el caso del distrito de Almadén, se dan los tres tipos de posible origen del mercurio en suelos: en determinadas áreas se identifican altos contenidos en suelos que no han tenido su origen en actividad minera ni metalúrgica, y en los que parece clara su relación con

mineralizaciones de pequeñas importancia; también se detectan contenidos altos en zonas con actividad minera, y en el entorno de áreas que son o fueron empleadas para la obtención metalúrgica del metal, como el recinto metalúrgico de Almadenejos.

En los suelos estudiados los contenidos en mercurio son muy variables, y alcanzan localmente valores de hasta el 1% (Higueras et al., 2003). En general las zonas afectadas por valores muy altos (superiores a 1.000 g/t) son de extensión reducida, pero se pueden extender a amplias zonas con contenidos medios a bajos. Existen muchas zonas de este tipo en el ámbito del Distrito, con contenidos en mercurio en suelo entre 10 y 50 g/t, lo que representa enriquecimientos del orden de 100 a 500 veces con respecto a los valores normales en suelos de otras regiones.

La mineralogía del suelo incluye especies poco reactivas, que no contribuyen a la retención del elemento: cuarzo, clorita, illita y pirofilita son los componentes más comunes, junto con carbonatos irregularmente distribuidos: son frecuentes en suelos formados sobre rocas magmáticas alteradas, y muy poco frecuentes en otro tipo de suelos. Sin embargo, se han observado fenómenos de adsorción de cinabrio en partículas de clorita.

El pH del suelo suele ser próximo a la neutralidad, lo que tampoco contribuye a movilizar el elemento, ni favorece las transformaciones mineralógicas que implican la hidrólisis de los sulfuros.

Un caso particular son los suelos formados sobre escombreras de materiales procedentes de la calcinación de la mena en procesos metalúrgicos antiguos (Figura 11). Aquí se dan una serie de reacciones, no bien conocidas aún en el detalle, que condicionan una importante formación de metilmercurio. Según se ha podido comprobar (Gray et al., 2003), este proceso se da de forma especialmente importante cuando la mena tratada tiene altos contenidos en mercurio nativo: es el caso de la metalurgia de Almadenejos, que trataba el mineral de la mina de La Nueva Concepción, famosa por presentar muy altos contenidos en esta especie mineral.



Figura 11.- John Gray (USGS) tomando muestras sobre los antiguos hornos Bustamante de Almadenejos.

Mercurio en aguas

El mercurio en las aguas naturales en el entorno minero puede aparecer en dos formas: bien como mercurio soluble (en forma iónica, o formando complejos solubles, como puede ser el metilmercurio), o bien como mercurio en fase sólida, adsorbido sobre partículas arrastradas por el agua. Evidentemente, el mayor riesgo medioambiental y para la salud lo representa el mercurio solubilizado. Este suele proceder de los mecanismos ya descritos para la incorporación del metal en esta forma a los suelos.

El principal problema que representa el mercurio metilado en el medio acuático es la facilidad con que se incorpora a los seres vivos que viven en él: los peces captan el elemento a través de las agallas, pasando a su sistema circulatorio, y lo acumulan en sus órganos y masa muscular, con lo que el mercurio se incorpora a la cadena trófica humana a través de la pesca de estos ejemplares contaminados (Figura 12).



Figura 12.- Pescando para determinar contenidos de mercurio en peces.

Se han analizado contenidos de mercurio y metilmercurio en las aguas de algunos arroyos que drenan el entorno de la localidad de Almadén, y el río Valdeazogues, principal curso fluvial que cruza el distrito (Gray et al., 2003). Los valores obtenidos están en la mayor parte de los casos por debajo de los límites legales impuestos para la calidad de aguas potables, si bien en algunas situaciones puntuales estos límites se superan: es el caso de los valores que se alcanzan en los arroyos procedentes del entorno de la mina de Almadén.

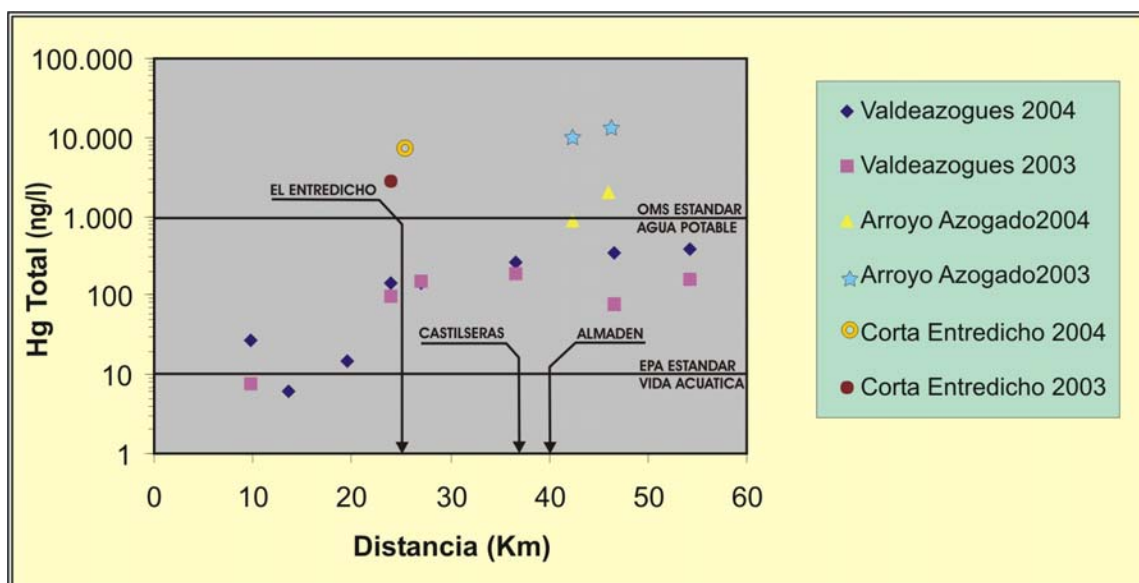


Figura 13.- Contenidos en mercurio en la cuenca del río Valdeazogues.

En definitiva, con los datos de que se dispone los contenidos en mercurio en las aguas de cauces fluviales no aparecen como extremadamente preocupantes para la salud humana, aunque probablemente sí para su acumulación por parte de los peces. De esta forma, sería necesario realizar un mayor número de mediciones para analizar variaciones estacionales o puntuales que puedan suponer la posibilidad de que se rebasen los límites establecidos. Por otra parte, la mayor parte del mercurio en el agua está ligado a partículas, absorbido en minerales arcillosos, lo que facilita su eliminación en procesos de depuración.

Conviene recordar que el mayor problema de contaminación de las aguas en áreas mineras se relaciona con la formación de drenaje ácido de mina, como consecuencia de la meteorización de los sulfuros, especialmente de la pirita. Este mineral se altera con gran facilidad, produciendo acidez y facilitando la hidrólisis de otros sulfuros presentes en el yacimiento; en el caso de Almadén, este problema tiene dos vertientes: en los yacimientos de Tipo Almadén los contenidos en pirita son muy bajos, y en su entorno inmediato existe siempre una alta presencia de carbonatos, que neutralizan la ligera acidez que pudiera generarse por la escasa pirita (Figura 13). Sin embargo, en los del Tipo Las Cuevas la pirita es mucho más abundante, lo que hace que el problema pueda ser mucho más agudo. No obstante, el cierre de la mina ha impedido llevar a cabo la caracterización de este fenómeno en Las Cuevas.



Figura 13.- Embalse de fondo de corta de El Entredicho (julio de 2003). Se indican algunos parámetros medidos en el mismo.

Mercurio en el aire

La presencia de mercurio en la atmósfera del distrito viene condicionada por tres grandes tipos de focos de emisión potenciales: 1) la actividad metalúrgica, activa en el distrito hasta mediado el año 2003; 2) La emisión por suelos contaminados; y 3) la emisión por parte de áreas de labores mineras y sus escombreras.

En Almadén hemos analizado las concentraciones de mercurio total en el aire en diversos momentos del año, a lo largo de todo el Distrito minero, considerando con especial interés las zonas mineras y metalúrgicas (Higueras et al., en revisión). Los resultados se muestran en las figuras 14 y 15, y se pueden resumir de la siguiente forma:

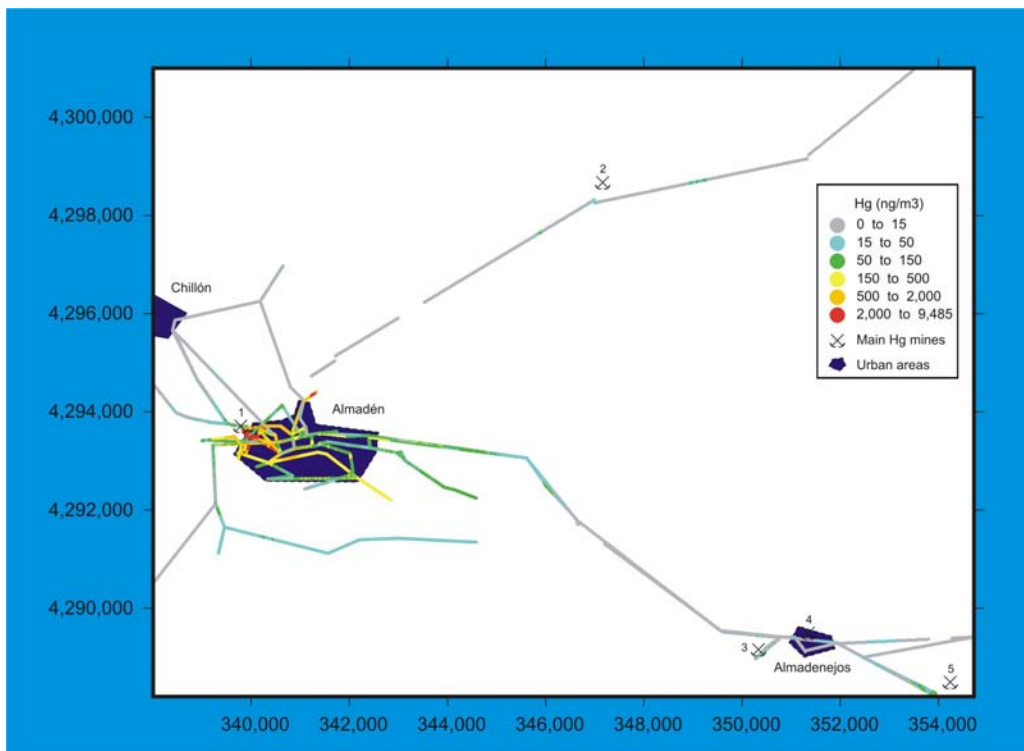


Figura 14.- Contenidos en mercurio en aire en el Distrito de Almadén en marzo de 2001, con la planta de metalurgia en actividad.

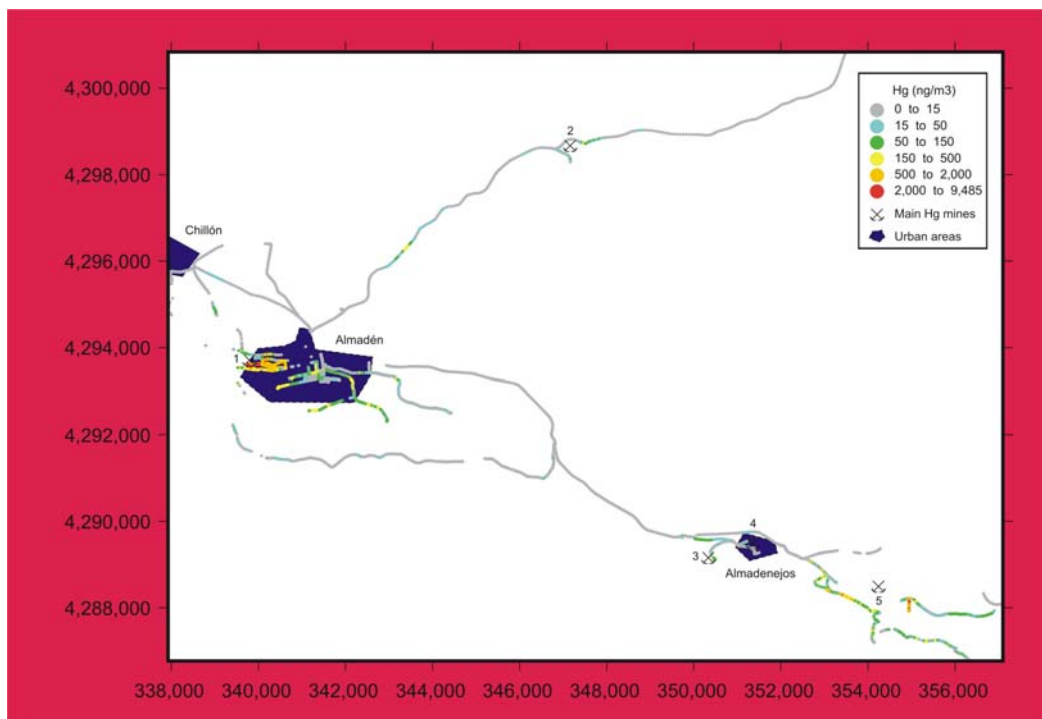


Figura 15.- Contenidos de mercurio en aire en el Distrito de Almadén en junio de 2001, con la planta de metalurgia parada.

- La metalurgia es (o ha sido, hasta su cese de actividad) el principal foco de contaminación atmosférica por mercurio, afectando de forma directa a la zona del casco urbano de Almadén. Los valores que se obtienen en este entorno urbano durante la actividad metalúrgica (Figura 14) superan ampliamente el límite recomendado por la OMS para la calidad del aire, especialmente en proximidad del recinto minero de Almadén.
- La alta temperatura y radiación solar que se alcanza durante el verano representan el segundo factor en importancia respecto a la presencia de mercurio en el medio atmosférico, en combinación con la emisión de vapor por parte de suelos contaminados y escombreras. De esta forma, durante el verano y con la metalurgia parada se alcanzan también valores de inmisión por encima de los límites recomendados por la OMS (1000 ng Hg/m³) en el área urbana de Almadén (Figura 15).
- A la vista de lo anterior, la localidad de Almadén es la zona sometida al máximo riesgo ambiental en este sentido.
- El resto de fuentes potenciales son, por orden decreciente de importancia: la mina de El Entredicho (explotación a cielo abierto), el recinto metalúrgico de Almadenejos, la mina de Las Cuevas y la de la Nueva Concepción. De entre ellos, solamente en el caso de El Entredicho, y en verano, se alcanzan valores por encima de los límites recomendados, sin que éstos afecten directamente a población, puesto que quedan restringidos al entorno inmediato de la mina. En los demás casos los valores que se alcanzan no superan estos límites más que muy puntualmente.

Mercurio en plantas

Las plantas pueden actuar como captadores, o incluso como acumuladores de los metales pesados que el suelo contiene.

En la zona de Almadén se han llevado a cabo análisis de mercurio en plantas, diferenciado sus distintas partes, para caracterizar posibles hiperacumuladoras, así como para analizar posibles riesgos para la cadena trófica humana: algunas de estas plantas pueden ser consumidas por animales domésticos o por el propio hombre.

En concreto, se han analizado especies abundantes en diversos entornos mineros o metalúrgicos, en los que la presencia de mercurio en los suelos es un hecho. Las áreas investigadas han sido las minas de El Entredicho, Las Cuevas y La Nueva Concepción, y el recinto metalúrgico abandonado de Almadenejos (Higueras et al., 2004). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Los valores ponen en evidencia que la planta con mayor capacidad de acumulación de mercurio resulta ser el polipogon (*Polypogon monspeliensis*), un pasto característico de zonas encharcadas. Con respecto a especies comestibles, el espárrago silvestre muestra valores significativos, con una acumulación preferencial en las raíces.

	Hojas	Tallos	Raíces	Semillas
Almadenejos				
Acigutre	310	10	305	9
Espárrago silvestre	3	7		
Marrubio	15	10	72	
Zarzamora	80	13	57	
El Entredicho				
Helicriso	32	23	5	
Espadaña	245	52	96	
Polipogon	1.500	525	850	750
Las Cuevas				
Polipogon	211	54	542	213
Olivardilla	17	9	5	6
Nueva Concepción				
Espárrago silvestre	6	6	56	7

Tabla 1. Contenidos en Hg en plantas. Valores en $\mu\text{g/g}$ (ppm)

Tecnologías de Remediación

Las tecnologías que se están aplicando en la zona para la remediación o atenuación de toda la problemática descrita hasta el momento son las siguientes:

- **Biorremediación.** Se ha aplicado experimentalmente en varias parcelas afectadas por contaminación de baja entidad (contenidos en mercurio de hasta 150 g/t). Las plantas que se han utilizado para ello han sido árboles (eucaliptos) y plantas agrícolas (trigo, cebada y altramuz) (Rodríguez et al, 2003) (Figura 16). La aplicación de árboles se ha realizado debido al alto potencial de acumulación en los mismos, por su gran masa vegetal, mientras que las plantas agrícolas se han probado por su fácil siembra y recolección, que facilitaría el proceso de extracción de la masa vegetal receptora del contaminante. Los resultados han sido más bajos de lo esperado en cuanto a la posibilidad de remediar el problema en un tiempo razonable.



Figura 16.- Preparando parcela para fitorremediación.

- **Utilización de compuestos sorcitivos (crandallita).** Los minerales del grupo de la crandallita presentan un alto potencial de inmovilización de metales pesados, captando el mercurio presente en el medio en formas solubles para obtener compuestos altamente insolubles, de baja toxicidad ambiental (Monteagudo et al., 2002). Los resultados a nivel de laboratorio son muy esperanzadores, y se plantea la posibilidad de comprobar su efectividad en el medio natural.
- **Recubrimiento de escombreras.** Como ya hemos visto, la luz solar y las altas temperaturas representan un alto factor de riesgo de movilización de vapor de mercurio a la atmósfera a partir de substratos ricos en el elemento. En la mina de Las Cuevas existía una escombrera de altos contenidos en mercurio que no va a ser ya objeto de explotación metalúrgica, y que podría actuar como foco de este tipo de contaminación. La escombrera ha sido recientemente remodelada y cubierta por suelo vegetal, de unos 50 cm. de espesor, con objeto de aislarla de la radiación solar y las altas temperaturas (Figura 17).



Figura 17.- Escombrera de Las Cuevas en proceso de recubrimiento.

Otra técnica que se pretende probar en la zona es la de la **electrodescontaminación**, que se estima que puede dar buenos resultados sobre suelos con cierto contenido en agua, para la extracción del mercurio móvil.

Referencias

- Ferrara, R.; Maserti, B.E.; Andersson, M.; Hender, H.; Pagnarson, P.; Svanberg, S; Hernández, A. (1998) *Atmospheric Environment* 32: 3897-3904.
- García Sansegundo, J.; Lorenzo Alvarez, S.; Martínez Rius, A.; Vergés Massip, J. (1987). *Mapa Geológico de España a Escala 1:50.000. Hoja 808. Almadén*. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía. 60 pg.
- Gray, J.E.; Higuera, P.L.; Hines, M.E.; Lasorsa, B.K. (2003). *Evaluation of surficial mercury geochemistry in mine waste, sediment, and water at the Almadén mercury mine, Spain*. Geological Society of America (GSA) 2003 Annual Meeting, Seattle (USA), 2-5 noviembre 2003.

- Higuera, P.; Molina, J.A.; Oyarzun, R.; Lillo, J.M.; Esbrí, J.M. (2004). Plant communities in mercury contaminated sectors of the Almadén district, Spain.
- Higuera, P.; Oyarzun, R.; Biester, H.; Lillo, J.; Lorenzo, S. (2003) A first insight into mercury distribution and speciation in the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 80: 95-104.
- Higuera, P.; Oyarzun, R.; Lillo, J.; Mashyanov, N., Ryzhov, V. First district-wide data for atmospheric mercury in Almadén, Spain: a survey of the world's largest mercury mining-metallurgical complex. *Chemosphere*, en revisión.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Munhá, J., Morata, D. (2000). The Almadén metallogenic cluster (Ciudad Real, Spain): alkaline magmatism leading to mineralization process at an intraplate tectonic setting. *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 13-1: 105-119.
- Hildebrand, S.G.; Huckabee, J.W.; Sanz Díaz, F.; Janzen, S.A.; Solomon, J.A.; Kumar, K.D. (1980). Distribution of mercury in the environment at Almadén, Spain. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, ORNL/TM-7446.
- Huckabee, J.W.; Sanz Díaz, F.; Janzen, S.A.; Solomon, J. (1983). Distribution of mercury in vegetation at Almadén, Spain. *Environ. Pollut. (Series A)* 30: 211-224.
- Lindberg, S.E.; Jackson, D.R.; Huckabee, J.W.; Janzen, S. A.; Levin, M.J.; Lund, J.R.J. (1979). Atmospheric Emission and Plant Uptake of Mercury from Agricultural Soils near the Almadén Mercury Mine. *Environ. Qual.* 8: 572-578.
- Monteagudo, J.M.; Durán, A.; Carmona, M.S.; Schwab, R.G.; Higuera, P. (2003) Elimination of inorganic mercury from waste waters using crandallite type compounds. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78: 399-405.
- Rodríguez, L.; López-Bellido, F.J.; Carnicer, A.; Alcalde-Moraño, V. (2003). Phytoremediation of mercury-polluted soils using crop plants. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12 (9): 967-971.