

(Editores)  
Rodrigo Álvarez García  
Almudena Ordóñez Alonso

RECURSOS MINERALES Y  
MEDIOAMBIENTE: UNA HERENCIA  
QUE GESTIONAR Y UN FUTURO  
QUE CONSTRUIR

LIBRO JUBILAR  
DEL PROFESOR  
JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

2020





# UNIVERSIDAD DE OVIEDO

HOMENAJES



Rodrigo Álvarez García  
Almudena Ordóñez Alonso  
(editores)

*Recursos minerales y  
medioambiente: una herencia  
que gestionar y un futuro  
que construir*

LIBRO JUBILAR  
DEL PROFESOR  
JORGE LOREDO



Universidad de Oviedo  
*Universidá d'Uviéu*  
*University of Oviedo*

2020



Reconocimiento-No Comercial-Sin Obra Derivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.



Usted es libre de copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, bajo las condiciones siguientes:



Reconocimiento – Debe reconocer los créditos de la obra de la manera especificada por el licenciador:

Álvarez García, Rodrigo; Ordoñez Alonso, Almudena (editores). (2020). *Recursos minerales y medioambiente: una herencia que gestionar y un futuro que construir. Libro jubilar del profesor Jorge Loredo*. Universidad de Oviedo.

La autoría de cualquier artículo o texto utilizado del libro deberá ser reconocida complementariamente.



No comercial – No puede utilizar esta obra para fines comerciales.



Sin obras derivadas – No se puede alterar, transformar o generar una obra derivada a partir de esta obra.

© 2020 Universidad de Oviedo

© Los autores

Algunos derechos reservados. Esta obra ha sido editada bajo una licencia Reconocimiento-No comercial-Sin Obra Derivada 4.0 Internacional de Creative Commons.

Se requiere autorización expresa de los titulares de los derechos para cualquier uso no expresamente previsto en dicha licencia. La ausencia de dicha autorización puede ser constitutiva de delito y está sujeta a responsabilidad.

Consulte las condiciones de la licencia en: <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode.es>



Esta Editorial es miembro de la UNE, lo que garantiza la difusión y comercialización de sus publicaciones a nivel nacional e internacional

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Oviedo

Edificio de Servicios - Campus de Humanidades

33011 Oviedo - Asturias

985 10 95 03 / 985 10 59 56

[servipub@uniovi.es](mailto:servipub@uniovi.es)

[www.publicaciones.uniovi.es](http://www.publicaciones.uniovi.es)

ISBN: 978-84-17445-95-9

DL AS 1451-2020



Jorge Loredo Pérez



## Índice

PRÓLOGO .....	13
<i>Santiago García Granda, Rector de la Universidad de Oviedo</i>	

### SEMBLANZA PERSONAL

Bosquejo a vuelapluma de Jorge Loredo Pérez, alumno, colega, colaborador y, sobre todo, amigo entrañable .....	17
<i>J. García-Iglesias.</i>	
Jorge Loredo: un compañero de viaje y un maestro de vida.....	21
<i>N. Roqueñí.</i>	
Casi un cuarto de siglo trabajando con Jorge: una experiencia de vida.	25
<i>A. Ordóñez.</i>	
Jorge Loredo: un gran hombre, un gran científico, un gran maestro y, ante todo, una gran persona.....	29
<i>M. I. Rucandío.</i>	

### ARTÍCULOS CIENTÍFICO-TÉCNICOS

¿Se está gestando una nueva crisis del petróleo?.....	33
<i>I. Álvarez.</i>	
Mineralogía, textura y geoquímica de depósitos minerales y residuos mineros: una herramienta de interés en estudios de contaminación de suelos.....	45
<i>R. Álvarez, J. Álvarez-Quintana y A. Ordóñez</i>	
Drenaje ácido de minas en la Faja Pirítica Ibérica: Geoquímica, tratamiento pasivo y sus residuos en una economía circular .....	59
<i>C. Ayora, S. Orden, F. Macías y J. M. Nieto</i>	

Mineralogía magnética aplicada al estudio de los yacimientos; repaso sobre el magnetismo de los minerales y ejemplos de aplicación: el metasomatismo ferrífero de la dolomía encajante de las mineralizaciones Zn-Pb-Ba de La Florida e historia de los «gossans» de la Faja Pirítica Ibérica.....	71
<i>L. Barbanson y M. Essalbi</i>	
Nuevo método de cálculo de recursos y reservas minerales para cuerpos minerales de forma tabular – Aplicación al proyecto Carlés .....	83
<i>C. Castañón, A. Martín-Izard, I. Diego y D. Arias</i>	
Determinación de niveles de fondo y referencia de elementos traza en suelos: un enfoque metodológico avanzado .....	93
<i>E. Chacón, A. Callaba, P. Fernández-Canteli, F. Barrio-Parra, M. Izquierdo-Díaz y E. de Miguel</i>	
Historia de las aguas minerales y termales .....	105
<i>M. M. Corral, M. E. Galindo, J. Á. Díaz, C. Ontiveros y J. M. Fernández.</i>	
Mobility of Thallium and other trace elements in mine drainage waters from two carbonate-hosted Lead-Zinc ore deposits in the northeastern Italian Alps .....	115
<i>S. Covelli, E. Pavoni, N. Barago, F. Floreani, E. Petranich, M. Crosera, G. Adami &amp; D. Lenaz</i>	
Comentarios heterodoxos sobre el cambio climático .....	129
<i>J. R. Fernández</i>	
The INCHaPA project: methodology for the study of historic quarries associated with the architectural heritage.....	141
<i>J. Fernández, E. Álvarez, J. M. Baltuille &amp; J. Martínez</i>	
Metodologías de fraccionamiento secuencial como herramienta útil para la evaluación de la movilidad de mercurio y arsénico y su impacto en la cuenca minera de Asturias .....	153
<i>R. Fernández-Martínez, A. Ordóñez, R. Álvarez e I. Rucandio</i>	
Recursos geotérmicos en Asturias .....	167
<i>C. García de la Noceda</i>	
Análisis de la presencia de mercurio en diferentes compartimentos ambientales del estuario del río Nalón como consecuencia de la minería..	179
<i>E. García-Ordiales, N. Roqueñí, P. Cienfuegos, S. Covelli y L. Sanz-Prada</i>	
Contribución al conocimiento de la geología económica en la cuenca del río Esva.....	193
<i>S. González-Nistal, R. Álvarez y F. Ruíz</i>	

Escombreras asociadas a minería de sulfuros: pasivo ambiental y potencial activo económico desde una perspectiva de minería circular .....	205
<i>J. A. Grande, J. M. Dávila, J. C. Fortes, M. Santisteban, A. M. Sarmiento, F. Córdoba, M. Leiva, M. L. de la Torre, A. Jiménez, J. Díaz-Curiel, B. Biosca, A. T. Luís, N. Durães, E. A. Ferreira da Silva, M. J. Rivera, J. Aroba, B. Carro, J. Borrego y J. A. Morales.</i>	
Mercurio en Almadén – datos recientes (2000-2020) sobre su presencia en el medioambiente y sus implicaciones.....	219
<i>P. L. Higuera, J. M. Esbrí, E. García-Ordiales y J. D. Peco</i>	
Evaluación medioambiental temprana de riesgos a la salud, a la seguridad y al propio medioambiente por proyectos geo-energéticos .....	245
<i>A. Hurtado y S. Eguilior</i>	
European dimension of the social license to operate in mining.....	257
<i>K. Komnitsas</i>	
El cambio climático, las tecnologías limpias y la minería .....	265
<i>J. F. Llamas</i>	
Las aguas subterráneas y los acuíferos: su carácter estratégico en escasez y periodos de sequía.....	277
<i>J. Antonio López-Geta</i>	
Comportamiento del agua de mina en instalaciones geotérmicas: Análisis de un caso particular .....	297
<i>C. Loredó</i>	
Una tecnología para reducir las emisiones: el almacenamiento geológico de CO <sub>2</sub> .....	309
<i>R. Martínez Orío y P. Fernández-Canteli</i>	
Perspectivas sobre reducción de emisiones de mercurio originadas en la producción de energía .....	321
<i>M. R. Martínez Tarazona, M. A. López Antón y R. García</i>	
Almacenamiento de energía térmica y eléctrica en minas subterráneas cerradas: situación actual y balances de energía .....	333
<i>J. Menéndez</i>	
Contribución del yacimiento de Carlés a la mineralogía española .....	345
<i>M. Mesa</i>	
La descarbonización de las industrias minerales en el Principado de Asturias .....	357
<i>A. Olay</i>	

Notas sobre liderazgo .....	367
<i>J. C. Rodríguez-Ovejero</i>	
Viabilidad económica ambiental para la recuperación o reducción del consumo de agua de plantas de procesamiento de oro .....	377
<i>J. Soto, J. Melendez y P. Cienfuegos</i>	
La explotación minera del karst fósil en la sierra del Aramo: del Calcolítico al siglo xx .....	391
<i>M. Suárez</i>	

# **MERCURIO EN ALMADÉN – DATOS RECIENTES (2000-2020) SOBRE SU PRESENCIA EN EL MEDIOAMBIENTE Y SUS IMPLICACIONES**

*Pablo L. Higuera<sup>1</sup>, José M. Esbrí<sup>1</sup>, Efrén García Ordiales<sup>2</sup>  
y Jesús D. Peco<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Instituto de Geología Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha, Almadén  
(Ciudad Real), España

<sup>2</sup>Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales, Universidad de Oviedo, España

<sup>3</sup>Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de Ciudad Real, UCLM.

## **RESUMEN**

El presente trabajo sintetiza los datos aportados sobre la afectación del mercurio al medioambiente en el distrito minero de Almadén en los últimos 20 años (2000-2020). El año 2000 marca un significativo incremento de este tipo de estudios, que se refieren a los diferentes compartimentos ambientales del área, y suponen un importantísimo incremento del conocimiento sobre el origen, transporte y destino del mercurio y sus diferentes especies químicas en aire, suelo y seres vivos, que se traducen tanto en un mejor conocimiento de la capacidad de este elemento por producir efectos indeseados, como en la posibilidad de establecer de forma realista los riesgos concretos que estos efectos pueden suponer para la salud de los habitantes de las poblaciones del distrito. Estos trabajos han sido realizados y publicados por diversos equipos de investigadores, tanto nacionales como internacionales, a menudo como colaboraciones que han permitido obtener e interpretar un colosal volumen de datos.

## **1. INTRODUCCIÓN**

Almadén, como es de todos conocido, es el centro del mayor distrito minero de mercurio del mundo, a gran distancia del resto. Está conformado por una mina enorme, la de Almadén, que concentra más del 95% de las reservas del distrito, y una serie de yacimientos menores, explotados de forma intermitente a lo largo de la historia, como complemento a la producción del principal yacimiento.

A la vista de la consideración del mercurio como uno de los metales con mayor potencial de toxicidad de la Tabla Periódica, la mina y su entorno deberían suponer un foco de toxicidad para todos los seres vivos de la zona. Sin embargo, esto no es así: ni el medioambiente muestra indicios de la presencia y acción de un contaminante tan peligroso, ni hay una afectación notable a las cadenas tróficas que supongan intoxicación conspicua de los habitantes del entorno.

También es cierto que la toxicidad del mercurio está de alguna forma sobreestimada como consecuencia de lo ocurrido en la bahía de Minamata (Japón); en aquella área, cientos de miles de personas sufrieron gravísimos efectos relacionados con el mercurio, en concreto con la ingestión de pescado con muy altas concentraciones de metilmercurio. Este metilmercurio procedía, según la empresa responsable del problema, de la transformación en la bahía del mercurio inorgánico que supuestamente ellos vertían en el complejo orgánico cuya toxicidad generó el problema, a través de los procesos de bioacumulación y biomagnificación. Esta interpretación generó la idea de que el mercurio era una bomba de tiempo química, ya que su presencia en el medioambiente en formas inorgánicas, de toxicidad mucho menor, supondría un altísimo riesgo de que se formase metilmercurio, en todos los lugares del mundo en que existiesen fuentes de este elemento al medioambiente. Esto generó una gran alarma en la comunidad científica internacional, conocedora de que existen un gran número de focos posibles de este elemento: minas, plantas clorocáusticas, fábricas de termómetros, de lámparas fluorescentes, etc., a lo que se une el hecho de que el mercurio pasa a la atmósfera con gran facilidad y se dispersa en el entorno mediante los procesos de deposición seca y húmeda. Por ejemplo, el distrito minero de Almadén sería, de haber sido cierta la interpretación de la empresa responsable del problema en Minamata, un área en la que la presencia del mercurio en el medioambiente desde antes de los 2000 años de historia minera del distrito, y en particular durante todo el periodo de esta actividad minera, un lugar donde inevitablemente el mercurio inorgánico presente en el medioambiente se debería haber transformado en metilmercurio en alguno de los diferentes compartimentos ambientales existentes en el distrito. Pero esto no ha sido así y, si hay formación de metilmercurio en el distrito, esta formación debe ser muy minoritaria, sin que haya llegado a producir ningún efecto apreciable ni sobre el medio, ni sobre la fauna, ni sobre la población humana de la zona. Volviendo a Minamata, lo cierto es que en el año 2014 los jueces que valoraban penalmente el proceso a la empresa responsable de los vertidos dictaminaron que esta había vertido directamente metilmercurio a la bahía, y no mercurio inorgánico, mintiendo para reducir su responsabilidad penal por los efectos producidos en la población.

En el presente trabajo se sintetizan los datos más recientes que han sido aportados en relación con la posible toxicidad del mercurio sobre el medioambiente y la población del área de Almadén en los últimos 20 años (2000-2020).

## 2. LA TOXICIDAD DEL METAL

El mercurio tiene la consideración de Contaminante Global (Driscoll *et al.*, 2013). Esta consideración afecta solamente a otros elementos o com-

puestos gaseosos, tales como el ozono o el dióxido de carbono; y es que solo este tipo de compuestos se pueden considerar como «globales», puesto que su dispersión y distribución en la atmósfera suponen su posibilidad de alcanzar áreas remotas respecto a su área fuente. Esto, a su vez, nos lleva a la consideración de que ciertos compuestos o especies de mercurio presentan mayor toxicidad que otros, en función de diferentes cuestiones. Algunos compuestos minerales como el cinabrio se pueden considerar inocuos, al no ser biodisponibles: aunque sea ingerido, este mineral no se descompone por los fluidos gástricos, y no libera ninguno de sus dos componentes elementales (mercurio y azufre) en su paso por el sistema digestivo. Lo mismo se puede decir del mercurio metálico (el metal líquido) en este tipo de exposición por ingestión: en esta forma su solubilidad es muy baja, incluso frente a la acción de los ácidos gastrointestinales, y, por tanto, el metal no se incorpora al organismo. Es algo conocido que el metal se utilizaba hace no muchos años como laxante doméstico por sus propiedades físicas (alta densidad), ya que no produce ningún efecto químico o bioquímico. Sin embargo, es bien conocido que trabajar dentro de una mina de mercurio, o en el procesado metalúrgico del mineral, produce graves efectos sobre la salud, en particular del sistema nervioso central, que producía que los trabajadores más expuestos se considerasen «azogados», al apreciarse pérdidas de su capacidad de raciocinio y otros efectos relacionados; la enfermedad reconocida como relacionada con este trabajo en las minas, o en otros trabajos con exposición al mercurio metálico (por ejemplo, los antiguos protésicos dentales, que utilizaban la amalgama de oro y mercurio para su trabajo de reconstrucción dental) recibe el nombre de hidrargirismo o mercurialismo. Es la enfermedad que afectaba a los «sombrereros locos» retratados en el libro *Alicia en el País de las Maravillas* de Lewis Carroll, debido a que los sombrereros utilizaban compuestos de mercurio volátiles al confeccionar el fieltro utilizado en la fabricación de sombreros, en particular durante el siglo XIX y primera mitad del siglo XX.

Otro compuesto (o grupo de compuestos) de mercurio de reconocida toxicidad es el metilmercurio. No se trata en realidad de un compuesto en sentido estricto, sino de un «complejo», es decir un ion organometálico de fórmula  $[\text{CH}_3\text{Hg}]^+$ , que debe formar compuestos tipo sales con aniones tales como sulfatos, cloruros, etc. También pertenece al grupo el dimetilmercurio, de fórmula  $((\text{CH}_3)_2\text{Hg})$ , y que sí es un compuesto estable químicamente y no un ion complejo como el metilmercurio. La toxicidad del dimetilmercurio es extrema, incluso por contacto dérmico, siendo muy conocido el caso de la intoxicación letal por esta vía de la investigadora estadounidense Karen Wetterhahn (1948-1997), fallecida tras atravesar unas gotas de dimetilmercurio sus guantes protectores mientras usaba este reactivo en unos experimentos (ver, por ejemplo: <https://mujeresconciencia.com/2016/06/08/karen-wetterhahn-y-el-dimetilsulfuro/>). Pero, sin duda, el caso más conocido de intoxicación por mercurio, en su forma de metilmercurio, es el ya mencionado de la Bahía de Minamata (Japón) en los años 1950, debido al vertido directo de este complejo a la bahía, bastante cerrada, y que proveía de pesca a los habitantes de la zona, muy empobrecida como consecuencia de la reciente finalización de la Segunda Guerra Mundial. El metilmercurio se bioacumuló en los peces de la zona, y empezó a producir problemas de salud que no se in-

terpretaron correctamente hasta tiempo más tarde, lo que supuso una larga exposición de los habitantes de la zona a este tóxico. Los efectos están descritos por Harada (1995), y se pueden subdividir en dos aspectos: efectos directos sobre los consumidores del pescado contaminado, con efectos neurológicos importantísimos, incluyendo temblores generalizados; y efectos teratogénicos, debidos a la transmisión intraplacentaria del tóxico a los fetos de las mujeres embarazadas, que se tradujeron en malformaciones y efectos negativos sobre el desarrollo cognoscitivo. Como se menciona antes, muchos investigadores creyeron la versión de la empresa, y establecieron como muy probable que esta intoxicación se repitiese en muchos otros lugares con presencia de mercurio en el medioambiente, ya fuera en el ámbito marino u otros. Afortunadamente eso no fue así, y el caso de la bahía de Minamata no se ha vuelto a producir ni a aquella escala ni a otras menores.

### 3. ANTECEDENTES

Los efectos del mercurio sobre la salud de las personas que lo manejaban de una forma u otra en Almadén son conocidos desde la antigüedad. No obstante, quizás el antecedente escrito mejor conocido sea el llamado *Informe secreto* sobre el trabajo forzoso en las minas de Almadén, redactado por Mateo Alemán tras ser «Juez visitador» de la mina en el año 1593 (Bleiberg, 1985), y en el que se describen los efectos sobre la salud de los trabajadores forzados en relación con el trabajo en la mina. Otros documentos históricos describen estos efectos, entre los que destaca el manuscrito titulado *Catástrofe morbosa de las Minas Mercuriales de la Villa de Almadén del Azogue*, compuesto en torno a 1778 por el médico catalán José Parés y Franqués (Menéndez, 1998). Ya en el siglo xx el doctor en medicina de la empresa minera, Guillermo Sánchez Martín, en su trabajo *El hidrargirismo en las Minas de Almadén* reportaba en 1923 que alrededor de un 36% de los trabajadores de la mina estaban afectados en mayor o menor grado por intoxicación por mercurio (Sánchez, 1923; referido en Tejero y Montes, 2011). Son todos trabajos referidos exclusivamente a la afectación local a la salud de los trabajadores de la mina.

No es hasta finales de los años setenta – inicios de los ochenta, que se aprecia un interés por las consecuencias medioambientales de la presencia del mercurio. En concreto, García Frades (1979) describe las actividades de la empresa minera para reducir el impacto ambiental del elemento; Lindberg *et al.* (1979) describen concentraciones de mercurio en los suelos del entorno del área minera, y sugieren que este mercurio se incorpora a las plantas locales por dos mecanismos: se incorporaría a las raíces directamente desde el suelo, mientras que la incorporación a la parte aérea se produciría por emisión del suelo a la atmósfera y captación foliar de este mercurio gaseoso; Huckabee *et al.* (1983) describen en mayor detalle la presencia de mercurio en las plantas del distrito, encontrando que las plantas más próximas a la mina alcanzan concentraciones en el elemento superiores a los 100  $\mu\text{g g}^{-1}$ , mientras que a distancias superiores a los 20 km estas concentraciones promedio son del orden de 0,20  $\mu\text{g g}^{-1}$ . También establecen que diferentes especies de plantas muestran diferentes concentraciones de mercurio, y que en particular los líquenes presentan concentraciones superiores a las encontradas en las

plantas vasculares; y Ferrara *et al.* (1998) analizan concentraciones de mercurio en la atmósfera mediante la tecnología Lidar, encontrando valores muy superiores a los máximos recomendados por la OMS y otras instituciones reguladoras para entornos urbanos.

#### 4. TRABAJOS MÁS RECIENTES (2000-2020)

A partir del año 2000, la investigación sobre las consecuencias medioambientales de la presencia de mercurio en Almadén se amplía y diversifica, atendiendo a los diversos compartimentos ambientales. En concreto, los estudios realizados durante este periodo se pueden agrupar, de acuerdo con el compartimento ambiental al que se refieren, en los siguientes:

- Estudios relacionados con la presencia y dinámica del mercurio en la atmósfera.
- Estudios relacionados con la presencia de mercurio en los suelos, incluyendo la afectación de esta presencia a la microbiota.
- Estudios relacionados con la presencia de mercurio en sistemas acuáticos, incluidos los sedimentos fluviales o de embalses.
- Estudios relacionados con la presencia de mercurio en plantas y líquenes y su captación desde el suelo o la atmósfera.
- Estudios relacionados con la presencia de mercurio en fauna, terrestre o acuática.
- Estudios relacionados con análisis de riesgos para la población general.
- Estudios relacionados con la afectación a la salud de los trabajadores de la empresa minera.
- Estudios encaminados a buscar soluciones para la problemática que representa la presencia de mercurio en el medio local.

##### 4.1. Mercurio en la atmósfera

La presencia de mercurio en la atmósfera es una consecuencia directa de la alta presión de vapor del elemento, que tiende a pasar directamente desde el estado líquido al gaseoso, incluso a temperatura ambiente. Como consecuencia, el área minera de Almadén inevitablemente producía, particularmente durante la actividad metalúrgica, una importante presencia de mercurio atmosférico, tanto emitido por la calcinación metalúrgica del cinabrio, como liberado a la atmósfera desde las escombreras que rodean la mina y el complejo metalúrgico. Como se menciona en el apartado de Antecedentes, el trabajo de Ferrara *et al.* (1998) es el primero que cuantifica esta presencia de mercurio gaseoso, encontrando en el área urbana concentraciones de hasta 18000 ng m<sup>-3</sup>, muy superiores a las máximas recomendadas tanto como indicación general por la OMS (1000 ng m<sup>-3</sup>) como los 300 ng m<sup>-3</sup> recomendados como máximo por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) para áreas urbanas. Higuera *et al.* (2006) confirman la existencia de concentraciones de este orden de magnitud en los años previos al cierre de la mina y complejo metalúrgico, utilizando analizadores portátiles LUMEX, e Higuera *et al.* (2013) verifican que, tras el cese de actividades, y en particular tras la restauración de las escombreras de la mina, estos valores decrecen drásticamente, alcanzando concentraciones habituales

por debajo de los 300 ng m<sup>-3</sup>. Por su parte, Tejero *et al.* (2015) realizan una estimación de las concentraciones de mercurio atmosférico que se habrían registrado en el área urbana durante la actividad metalúrgica anterior a la posibilidad de su registro; la estimación se basó en establecer una relación entre la producción de mercurio y las emisiones durante los últimos años de producción, y extrapolarla a producciones pasadas; de acuerdo con estas estimaciones, en las épocas de mayor producción de mercurio se pudieron alcanzar concentraciones atmosféricas promedio de unos 600 ng m<sup>-3</sup> y nocturnas de unos 1200 ng m<sup>-3</sup>, con picos de unos 1200 y 2400 ng m<sup>-3</sup> respectivamente, muy por encima de todos los umbrales actualmente considerados. Con anterioridad al trabajo de Esbrí *et al.* (2016), poco se sabía sobre las variaciones seculares en la concentración de mercurio atmosférico, más allá de que los factores que favorecen la emisión del mercurio desde suelos contaminados son la temperatura y la radiación solar (Llanos *et al.*, 2011; Carmona *et al.*, 2013); el trabajo de Esbrí *et al.* (2016), realizado en un área adyacente a una fuente puntual del elemento, verificó que, contrariamente a lo que cabría esperar con estas premisas, el mercurio atmosférico aumenta su concentración durante el periodo nocturno, como consecuencia del cese del viento durante la noche, que es, por tanto, el principal vector de dispersión / concentración del elemento a partir de las fuentes de emisión. En resumen, en un área con pasado minero como Almadén, el factor más decisivo para incrementar el riesgo de inhalar cantidades excesivas de mercurio gaseoso es la ausencia de mecanismos de dilución. En exteriores, la ausencia de viento provoca el ascenso de los niveles de mercurio en el aire, mientras que, en el interior de las casas y edificios, la ausencia de ventilación puede provocar problemas de concentraciones excesivas.

#### 4.2. Mercurio en suelos

El distrito minero de Almadén constituye una enorme anomalía geoquímica de mercurio de escala planetaria. Por ello, es de esperar que los suelos de la zona presenten concentraciones del elemento muy superiores a los valores promedio para la corteza continental, y así se refleja en los estudios de alcance nacional (IGME, 2012) y europeo (Salminen *et al.*, 2005), en los que se reconoce una amplia anomalía correspondiente a altas concentraciones en este elemento en el entorno del distrito. En relación con ello, dentro del área del distrito, la variabilidad de concentraciones en los suelos es muy alta, y esta variabilidad se ha empleado durante la segunda mitad del siglo xx para la prospección geoquímica del cinabrio, con más de 20 campañas de prospección geoquímica de suelos siguiendo mallas regulares dispuestas en áreas diversas del distrito, condicionadas o bien por la presencia de indicios de cinabrio, o bien por criterios geológico-mineros. Todo ello permite conocer que en la zona existe un nivel de fondo que se puede situar en unos 5 ng g<sup>-1</sup>, mientras que los valores anómalos pueden alcanzar miles de ng g<sup>-1</sup> en el entorno de áreas con mineralización de cinabrio. En los estudios publicados en los últimos 30 años, los valores de mercurio en suelos se aportan por trabajos generales sobre el área (Higueras *et al.*, 2006, 2015; Bueno *et al.*, 2009), o que describen áreas fuertemente contaminadas, como el recinto metalúrgico de Almadenejos (Martínez Coronado *et al.*, 2011), o que estudian

transferencia suelo-planta (Molina *et al.*, 2006; Millán *et al.*, 2006, 2012; Higuera *et al.*, 2016); en todos ellos se describen concentraciones de mercurio total que confirman su amplísima variabilidad a lo largo del área, condicionada por la presencia de mineralizaciones o pasivos mineros (escombreras, labores abandonadas).

Sí resultan novedosos los trabajos que aportan datos sobre la movilidad del mercurio presente en los suelos. Sánchez *et al.* (2005), Higuera *et al.* (2003) y Fernández Martínez y Rucandio (2003 y 2014) aplican distintas técnicas de extracción secuencial. Sánchez *et al.* (2005) lo aplican a muestras de una parcela dedicada a fitorremediación en las cercanías de Almadenejos, poniendo de manifiesto que la mayor proporción de mercurio presente estaba ligada a los oxihidróxidos de Fe, con fracciones menores ligadas a la presencia de cinabrio; Higuera *et al.* (2003) lo aplican a muestras de todo el distrito, mostrando que la fracción residual (cinabrio) y la ligada a los ácidos húmicos parecen ser las mayoritarias; Fernández Martínez y Rucandio (2003 y 2014) aplican la extracción secuencial a las mismas muestras que Sánchez *et al.* (2005), obteniendo resultados muy diferentes y sorprendentes, puesto que las fracciones mayoritarias eran ahora las ligadas a cinabrio y a mercurio elemental. Por su parte, Fernández Martínez y Rucandio (2005) y Rodríguez *et al.* (2017) aplican extracciones selectivas específicas para distintas especies de mercurio, con la finalidad de evaluar la disponibilidad del elemento, obteniendo valores relativamente bajos debido a la alta proporción de Hg en forma de cinabrio. Fernández Martínez *et al.* (2019) aplican de nuevo extracción secuencial, en concreto sobre muestras seleccionadas del distrito, que confirman la presencia de mercurio elemental en el distrito.

Un aspecto de alto interés para la evaluación genérica de los riesgos que supone la presencia del mercurio en los suelos es el que corresponde al estudio de la emisión del elemento desde suelos contaminados por este. Llanos *et al.* (2010) y Martínez Coronado *et al.* (2011) se refieren a este tipo de emisiones, medidas directamente en campo, mientras que Llanos *et al.* (2011), Carmona *et al.* (2013) y López *et al.* (2014) estudian este proceso experimentalmente, encontrando que el proceso de emisión está fundamentalmente inducido, o al menos favorecido, por incrementos en la temperatura y en la radiación solar.

También se han aplicado técnicas basadas en radiación sincrotrón, con el objetivo de obtener información directa de la especiación inorgánica del Hg, que además permita determinar la movilidad de las fases minerales presentes en los suelos. Bernaus *et al.* (2005) emplean la técnica XAS mientras que Bernaus *et al.* (2006) y Esbrí *et al.* (2010) aplican la técnica de XANES a muestras de suelos y sedimentos, obteniendo presencia mayoritaria de cinabrio en todas las muestras, y presencias menores de metacinabrio, producto de la metalurgia, y algunos sulfatos (schuetteita) y óxidos.

La caracterización de la afectación por el mercurio a la «salud» del suelo, entendida como la presencia, abundancia y biodiversidad de microbiota (bacterias, hongos, etc.) también ha sido objeto de interés durante este periodo. Millán *et al.* (2011) estudian las características edafológicas y biogeoquímicas de los suelos de tipo tecnosol que constituyen el sustrato del cerco metalúrgico de Almadenejos, donde se llevó a cabo actividad metalúrgica de calcinación de cinabrio durante los siglos XVIII y XIX (Almansa, 2012); en lo que se re-

fiere a la salud del suelo, determinan la respirometría inducida por el sustrato basal y la biomasa microbiana del suelo; a pesar de la alta contaminación por mercurio presente en este recinto (Martínez Coronado *et al.*, 2011), se observa muy baja variabilidad de estos parámetros, lo que revela una escasa incidencia del mercurio en los mismos. Campos *et al.* (2018) confirman esto mediante el análisis de actividad enzimática (actividad de la deshidrogenasa); esta actividad tampoco refleja, como sí se aprecia en otras áreas mineras para otros metales (Elmayel *et al.*, 2020), una disminución en las áreas con mayor presencia del metal, lo que puede ser considerado como una indicación de falta de afectación del mercurio a la microbiomasa del suelo.

#### 4.3. Mercurio en sistemas acuáticos y sedimentos

El entorno geográfico del distrito minero de Almadén se caracteriza por una climatología semiárida, en la que la mayor parte de los cursos de agua son estacionales, deteniendo su flujo en los periodos de estiaje, formando «tablas» que evolucionan de manera aislada durante estos periodos. De los diferentes cauces fluviales que recorren el distrito minero, el río Valdeazogues es el de mayor importancia, recibiendo los aportes de arroyos que drenan las áreas mineras como el Azogado y el Gargantiel. Por otra parte, desde el punto de vista hidrogeológico, la zona se caracteriza por la práctica ausencia de acuíferos detríticos de cierta continuidad: la mayor parte de las rocas que constituyen el sustrato del distrito son pizarrosas, lo que a su vez condiciona unos suelos que, aunque por lo general están poco desarrollados, con espesores habitualmente decimétricos, son relativamente ricos en arcilla, lo que los hace bastante impermeables. De esta forma, la mayor parte de los estudios sobre mercurio en los sistemas acuáticos del distrito están referidos a la presencia y dinámica del elemento en la red de drenaje y embalses relacionados. Los primeros trabajos de Rodríguez Martín-Doimeadios *et al.* (2000), Berzas Nevado *et al.* (2003 y 2009) y Gray *et al.* (2004) pusieron en evidencia el bajo impacto de la minería del mercurio sobre la fisicoquímica de las aguas, no modificándose de forma significativa su reactividad, su potencial redox o su contenido en sales. Esto fue refrendado por los trabajos de García-Ordiales *et al.* (2016a) donde se pone de manifiesto que la amplia presencia de carbonatos en los sustratos del distrito, realiza un efecto amortiguador sobre potenciales drenajes ácidos que se puedan producir en las áreas mineras, llegando las aguas a los cauces con valores de pH neutro o ligeramente básico y con bajos contenidos en sulfatos. Los contenidos en mercurio determinados en la fase disuelta se encuentran, tanto en los primeros trabajos como en los más actuales, mayoritariamente por debajo del máximo recomendado para aguas potables ( $1 \mu\text{g l}^{-1}$ ), si bien en determinados escenarios (en época de estiaje, durante sequías y en lugares determinados) estos umbrales pueden superarse puntual o temporalmente como el caso reportado por García-Ordiales (2014) donde se alcanzaron los  $20 \mu\text{g l}^{-1}$ . Además, en el fraccionamiento del mercurio en la columna de agua se detecta que la presencia de mercurio soluble es minoritaria respecto al mercurio ligado a partículas (García-Ordiales, 2014), lo que se traduce en un menor riesgo ecotoxicológico potencial que, sin embargo, sí se encuentra presente de acuerdo con los trabajos de García-Ordiales *et al.* (2016).

Por su parte, Porcel *et al.* (2015) analizan las aguas de pozos urbanos dentro del área urbana de Almadén y su entorno inmediato. Se trata de aguas relacionadas con acumulaciones subsuperficiales de pequeña entidad no ligadas a un acuífero general del área y, por supuesto, desligado del agua subterránea que llena la mina de Almadén. La variabilidad de los parámetros fisicoquímicos determinados es muy alta debido, sin duda, a la escasa transmisividad de las rocas que lo albergan. Los contenidos de mercurio son, como en las aguas superficiales, mayoritariamente inferiores al umbral para agua potable, salvo los correspondientes a un pozo situado dentro del recinto metalúrgico de Huerta del Rey, situado al norte de la localidad y abandonado desde el siglo XVIII.

Aguilar Martínez *et al.* (2009) ensayan el empleo de muestreadores pasivos para determinar concentraciones de mercurio total en dos localidades del río Valdeazogues. Ensayan tres tipos de membranas captadoras, de las cuales una ofrece los resultados más satisfactorios.

Los sedimentos son el compartimento ambiental acuático donde más se ha estudiado la presencia de mercurio y su comportamiento. Desde los primeros trabajos de Hildebrand *et al.* (1980), hasta los más recientes de Berzas Nevado *et al.* (2003; 2009) o García-Ordiales *et al.* (2014b; 2017) se ha demostrado que, a pesar de que las concentraciones de mercurio en los sedimentos del distrito han decrecido como consecuencia del cese minero, de la realización de restauraciones y de la atenuación natural, los niveles actuales superan el valor de fondo natural para el distrito ( $2 \mu\text{g g}^{-1}$ ), suponiendo un importante riesgo para los ecosistemas acuáticos. Este riesgo es especialmente importante en los cauces fluviales durante los periodos de sequía, ya que las alteraciones de las condiciones fisicoquímicas del medio inducen a un aumento de las especies químicas más lábiles en el sedimento, las cuales pueden transferirse más fácilmente a otros compartimentos (García-Ordiales *et al.*, 2018), así como por la presencia potencial, aunque en bajas concentraciones, de metilmercurio, como indican Gray *et al.* (2004). Adicionalmente, en el embalse de Castilseras, localizado en el centro del distrito minero, García-Ordiales *et al.* (2016b) identifican concentraciones de mercurio del orden de  $12 \mu\text{g g}^{-1}$ , asociándose la mayor parte de ellas a la presencia de cinabrio en los sedimentos (García-Ordiales *et al.*, 2016c). Por otra parte, estos estudios pusieron de manifiesto que en las zonas más profundas de estas áreas se producen mecanismos de metilación y demetilación del mercurio, los cuales pueden suponer un riesgo para los organismos del medio.

#### 4.4. Mercurio en plantas y líquenes

El distrito minero de Almadén se localiza en las estribaciones de Sierra Morena, y en proximidad inmediata del Parque Natural del Valle de Alcudía. Es una región de una gran riqueza botánica, en la que coexisten las zonas características de dehesa, que ocupan las zonas de valle con sustrato fundamentalmente pizarroso con zonas de monte bajo mediterráneo, que ocupan las áreas de sierra, con sustrato cuarcítico. Es, por tanto, un área rica en plantas silvestres, asociadas a estos dos tipos de ambientes, fundamentalmente. Desde el punto de vista agronómico, la zona es poco productiva, si bien existen algunos olivares y viñedos de sierra, algunos cultivos de cereal de in-

vierno (cebada y trigo fundamentalmente) y algunas huertas de pequeña extensión, en las riberas de algunos de los arroyos de la zona, que son regados con aguas del propio arroyo, o mediante aguas de pozo excavado en el entorno de la huerta o de manantiales próximos.

Los estudios sobre mercurio en plantas y líquenes son los más numerosos, y se pueden agrupar en cuatro tipologías:

- Estudios sobre relación entre mercurio en el suelo y en la planta.
- Estudios sobre la posible afectación a plantas comestibles.
- Estudios sobre la afectación del mercurio a la actividad fisiológica de las plantas.
- Estudios sobre la posibilidad de empleo de los líquenes en biomonitorización.

Como ya se ha indicado, el trabajo de Lindberg *et al.* (1979) pone las bases de los estudios que relacionan los contenidos de mercurio en suelo y planta, proponiendo que hay una captación de mercurio por las raíces, pero no traslocación desde estas a la parte aérea; Molina *et al.* (2006) y Millán *et al.* (2006) analizan un alto número de especies de plantas superiores del distrito con el objetivo común de encontrar relaciones entre los contenidos en suelo y planta mediante la determinación de sus índices de bioacumulación. Molina *et al.* (2006) describen contenidos en Hg en suelos entre 0,13 y 1935  $\mu\text{g g}^{-1}$ , mientras que en las plantas desarrolladas sobre estos suelos los contenidos variaban entre 0,13 y 2,695  $\mu\text{g g}^{-1}$ , con contenidos que llegan a ser más altos en las hojas que en las raíces; también ponen de manifiesto que distintas plantas muestran diferentes estrategias de incorporación del mercurio. Millán *et al.* (2006) estudian contenidos en suelo y plantas en diez parcelas a distancias variadas respecto al área minera y establecen que las especies *Marrubium vulgare*, *Cynoglossum cheirifolium*, *Rumex induratus* y *Tamarix africana* pueden ser consideradas como especies bioacumuladoras, susceptibles de ser empleadas en fitoextracción. Lominchar *et al.* (2015 y 2019) estudian la incorporación de mercurio a la espadaña (*Typha dominguensis*), planta herbácea acuática; determinan las especies del elemento presentes en los tejidos de la planta, encontrando concentraciones relativamente altas de metilmercurio que se concentran en la zona radicular, sin que exista apenas traslocación a la parte aérea.

La incorporación del mercurio a plantas comestibles representa, indudablemente, un alto riesgo para la salud de la población local. Los primeros datos directamente relacionados con esta cuestión fueron los aportados por Rodríguez *et al.* (2003), correspondientes a un ensayo de fitoextracción en un suelo local con medias-altas concentraciones de Hg utilizando trigo, cebada y altramuz; las tres especies muestran tasas de bioacumulación muy bajas, que se justifican, según los autores, por la baja (bio)disponibilidad del Hg en el suelo. Tomando como referencia estos resultados Rodríguez *et al.* (2007) experimentan con las mismas y otras plantas agronómicas (en concreto, con cebada, altramuz, lenteja y garbanzo), que también muestran bajas tasas de bioacumulación de mercurio, a pesar de que en los experimentos se aportaba mercurio en formas altamente biodisponibles. Higuera *et al.* (2012 y 2016) aportan datos sobre mercurio en hojas de olivo, si bien en el primero de estos trabajos aportan también concentraciones de Hg en aceituna y de aceite de oliva de una cooperativa de la zona; los resultados muestran con-

centraciones en aceituna entre 0,018 y 0,162 mg kg<sup>-1</sup> para cuatro muestras obtenidas en el entorno del distrito, y concentraciones en aceite de 0,011 y 0,049 mg kg<sup>-1</sup> para dos muestras de aceite, siendo el segundo valor el correspondiente a aceite de una cooperativa local; los valores más altos están por encima del límite máximo para alimentos (UE, 2018). Por otra parte, Amorós *et al.* (2014) estudian las relaciones entre contenidos de Hg y otros elementos traza en suelos y en hojas de viña, poniendo de manifiesto que el único elemento que muestra una buena correlación es el mercurio, en particular con los contenidos de la fracción orgánica de Hg; las concentraciones de mercurio total medidas en las hojas varían entre 5,14 y 0,03 mg kg<sup>-1</sup> en función de la proximidad al área minera. Sierra *et al.* (2008a y b, 2009, 2011, 2012 y 2017) estudian la incorporación de suelo a planta para veza, berenjena, cantueso, cebada, lavanda y patata respectivamente; en lo que se refiere a las plantas comestibles, las concentraciones en berenjena cultivadas en suelos contaminados oscilan entre promedios de 0,19 para el fruto con pedúnculo (que se usa en algunas preparaciones culinarias y 0,07 mg kg<sup>-1</sup> para el fruto sin pedúnculo, siendo mucho más altas en la raíz, y también mayor en la parte aérea; en cebada los niveles no parecen ser tóxicos para el consumo animal, aunque los autores recomiendan controlar su consumo. La lavanda muestra una relación entre el mercurio disponible en el suelo y el mercurio que capta la planta, lo que los autores interpretan como relación de causalidad; la patata muestra concentraciones muy variables, aunque en general no suponen un riesgo para el consumo humano. Por otra parte, los trabajos de Higuera *et al.* (2012), de Barquero *et al.* (2019) y de Naharro *et al.* (2019 y 2020) demuestran fehacientemente que la incorporación de mercurio a las hojas de pino (*Pinus pinea*) y poto (*Epipremnum aureum*) se produce exclusivamente, o casi, por vía foliar, a través de los estomas de las hojas del mercurio gaseoso presente en la atmósfera, confirmando la idea propuesta por Lindberg *et al.* (1979) para Almadén y por otros autores para otras áreas. Esto indicaría que muy probablemente en el resto de los estudios aquí mencionados esta incorporación sería también atmosférica, tanto en lo referido a los estudios de campo, en los que la presencia de mercurio en un contexto de suelos contaminados por este elemento es una constante, debido a su emisión desde el suelo, como en los trabajos experimentales, en los que el riego con aguas conteniendo mercurio supone también la posibilidad de que parte de ese mercurio pase a la atmósfera local, favoreciendo la incorporación estomática.

La entrada del mercurio en las plantas puede significar un problema para su fisiología, dada la reconocida toxicidad de algunas de sus especies químicas para muchos organismos. Sin embargo, no ha sido posible encontrar evidencias de efectos negativos de la presencia de mercurio en los suelos sobre la fisiología más conspicua de la planta: no se han descrito apenas efectos fitotóxicos del elemento; sí es posible apreciar como en las ruinas de los hornos de metalurgia del recinto metalúrgico de Almadenejos (Almansa, 2012), en las que Gray *et al.* (2004) encuentran concentraciones de metilmercurio extremadamente altas, las plantas no colonizan determinadas áreas, en concreto aquellas en las que se detectan las concentraciones extremas de metilmercurio; solo la esparraguera crece normalmente en estos suelos. Estos datos impulsan a Dago *et al.* (2014) a estudiar el estrés producido por el mercurio a es-

ta planta, mediante el análisis de fitoquelatinas y otros parámetros fisiológicos; este estudio permitió interpretar que los grupos tiol protegen a la planta de los efectos tóxicos del elemento. Carrasco Gil *et al.* (2012) estudian experimentalmente el estrés oxidativo producido por el mercurio en alfalfa, concluyendo que la fertilización con compuestos nitrogenados disminuye el estrés oxidativo producido por el tóxico y favorece la incorporación del mercurio a la planta, facilitando los procesos de fitoextracción. Moreno Jiménez *et al.* (2006, 2007 y 2014) estudian los casos de *Rumex induratus* y *Marrubium vulgare* y encuentran que estas dos especies de malezas tienen la capacidad de desarrollarse en suelos con muy altas concentraciones de mercurio, y tienen altos índices de bioacumulación, con bajos indicios bioquímicos de alteración de su actividad fisiológica, lo que les hace concluir que no muestran signos de fitotoxicidad, hecho también favorecido por la presencia de grupos tiol. Ruiz Díez *et al.* (2012) estudian los efectos de las altas concentraciones de mercurio sobre nueve especies de plantas leguminosas, en concreto sobre la población bacteriana de sus rizobios radiculares, encontrando diferencias muy significativas entre sus susceptibilidad al mercurio; Quiñones *et al.* (2013) se centran en la leguminosa *Lupinus albus* (altramuz) y verifican que las plantas inoculadas con una cepa de *Bradyrhizobium canariense* tolerante al Hg y expuestas a altas concentraciones de Hg, crecían sin síntomas de toxicidad siendo capaces de acumular Hg en su sistema radicular.

En lo que se refiere a los líquenes, estos organismos han sido propuestos por diversos autores como posibles herramientas para la biomonitorización de mercurio en la atmósfera. López Berdonces *et al.* (2017) analizan mediante ecuaciones de Langmuir y Freundlich la incorporación del mercurio en los géneros *Ramalina* y *Xanthoria*, en Almadén y otra localidad, obteniendo mayores valores de bioincorporación en *Ramalina*, y concluyendo que la modelización matemática del proceso de incorporación permite identificar a esta especie como muy adecuada para la finalidad propuesta. Jiménez Moreno *et al.* (2016) aportan datos isotópicos de mercurio referidos a estos organismos, que parecen indicar que podrían servir para trazar el origen del mercurio que acumulan, ya que la variabilidad en la signatura isotópica es muy reducida respecto de la fuente de emisión.

#### 4.5. Mercurio en fauna

Al igual que en lo referido a vegetación, el distrito minero de Almadén es rico en fauna, tanto silvestre (incluyendo «caza mayor» como ciervos y jabalíes y «caza menor» como conejos y perdices), como en ganado, incluyendo rebaños de ovino y caprino, explotaciones de vacuno para obtención de leche o carne, y ganado porcino criado tanto en semilibertad en las dehesas, como en pocilgas industriales. En cuanto a fauna acuática, el río Valdeazogues tiene presencia de especies autóctonas de pequeño tamaño y algunas importadas de mayor tamaño (carpas, lucios...), que son capturados por los pescadores deportivos, siendo particularmente frecuente la captura del cangrejo de río, de la variedad americana *Procambarus clarkii*, que ha desplazado a la variedad autóctona.

Los primeros datos relativos a presencia de mercurio en fauna son los publicados por Berzas Nevado *et al.* (2003), correspondientes a organismos

acuáticos, indicando que bivalvos procedentes de los sedimentos bentónicos del río Valdeazogues mostraban concentraciones de Hg total entre 1 y 4  $\mu\text{g g}^{-1}$  (en peso seco), del cual un 30% aproximadamente correspondía a monometilmercurio; se trata de concentraciones muy por encima de los umbrales para alimentos (UE, 2006), si bien estos bivalvos no suelen ser objeto de consumo humano. Higuera *et al.* (2006) aportan datos sobre concentraciones de mercurio en cangrejos de río, de la variedad invasiva americana *Procambarus clarkii*; los ejemplares capturados en el río Valdeazogues mostraron valores entre 2380 y 9060  $\text{ng g}^{-1}$  en músculo y entre 2320 y 26150  $\text{ng g}^{-1}$  en el hepatopáncreas (cabeza), mientras que los procedentes de un pequeño embalse localizado en las afueras de la localidad de Saceruela, a 27 km al NE de Almadén, arrojaron entre 394 y 2050  $\text{ng g}^{-1}$  para el músculo y entre 144 y 1029  $\text{ng g}^{-1}$  para el hepatopáncreas; todos estos valores, y en particular los obtenidos en el hepatopáncreas, superan ampliamente los niveles máximos recomendados de 500  $\text{ng g}^{-1}$  para productos de la pesca de forma genérica (UE, 2006). Por su parte, Álvarez *et al.* (2018) incorporan el empleo de trazadores isotópicos como herramienta analítica para el estudio de la transferencia de mercurio entre suelo y lombriz de tierra.

En lo que se refiere a vertebrados, Moreno *et al.* (2005) analizan cabello de cerdos criados dentro del recinto metalúrgico de Almadenejos, en un contexto de muy altas concentraciones de mercurio (incluyendo metilmercurio) en suelos y en plantas, obteniendo entre 8 y 10  $\mu\text{g g}^{-1}$  Hg; son concentraciones muy por encima de los niveles habitualmente encontrados en humanos en general (entre 1 y 4  $\mu\text{g g}^{-1}$  dependiendo del consumo medio de pescado (Airei, 1983), y de los encontrados en humanos de las localidades situadas dentro del distrito de Almadén (3,15  $\mu\text{g g}^{-1}$  como media, con un rango entre 0,45 y 9,35  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Díez *et al.*, 2011)), si bien no se cuenta con datos de referencia específicos para este ganado, ni sobre los contenidos que pudieran existir en sus órganos y músculos comestibles. Berzas Nevado *et al.* (2012a y b) estudian la presencia y especiación de mercurio en vertebrados silvestres, incluyendo los mecanismos fisiológicos de defensa frente a este contaminante. Patiño Roperó *et al.* (2016a y b) estudian la distribución de mercurio y selenio en hígado y riñones de jabalí y ciervo del entorno de Almadén, utilizando diversas técnicas cromatográficas, como base de partida para el análisis de las relaciones entre estos elementos y moléculas orgánicas, lo que supone aportar información sobre la captación, transporte y comportamiento tóxico de estos elementos en organismos superiores. Ortiz Santaliestra *et al.* (2019) estudian los efectos fisiológicos del mercurio en la llamada «tortuga leprosa» (*Mauremys leprosa*) del área de Almadén; aprecian que el elemento se incorpora significativamente a estos organismos acuáticos, produciendo un incremento en la actividad de la enzima glutatión peroxidasa, así como una reducción de los niveles de glutatión, ambos componentes antioxidantes de la respuesta frente al estrés oxidativo producido por metales.

#### 4.6. Análisis de riesgos

La presencia de mercurio en el medioambiente implica, indudablemente, unos riesgos, sin duda menos importantes que los supuestamente derivados de la posibilidad de que el mercurio inorgánico que se ha incorporado a los

distintos compartimentos ambientales del distrito en forma inorgánica se transforma masivamente en metilmercurio, como se postulaba como consecuencia de la catástrofe de Minamata. Pero, por otra parte, es indudable que algunas formas de mercurio, como el gaseoso, representan un riesgo directo para las personas, a través de la inhalación, y que la presencia del mercurio en el suelo y la atmósfera supone un riesgo de que se transfiera a la biota y fauna comestibles, lo que puede producir la incorporación del metal a la cadena trófica humana.

Las primeras referencias a riesgos concretos relacionados con la presencia de mercurio en los diversos compartimentos ambientales de Almadén corresponden a los datos aportados por Berzas Nevado *et al.* (2012a) relativos a la presencia de mercurio en las aguas, sedimentos y bivalvos de río, y los aportados por Gray *et al.* (2004) indicando las muy altas concentraciones de metilmercurio en suelos contaminados del recinto metalúrgico de Almadenejos y en las aguas y sedimentos relacionados con el llamado arroyo Azogado, que drena la escombrera de la mina de Almadén, y el entorno urbano de la localidad; más tarde, Gray *et al.* (2010) determinan la toxicidad de los suelos con altas concentraciones de metilmercurio del recinto metalúrgico, encontrando que estos materiales con abundante mercurio soluble representan un alto riesgo para la ingesta y para la inhalación. Los estudios de incorporación del mercurio a plantas suponen también una base para la determinación de riesgos para la entrada del elemento a la cadena trófica de los vertebrados en general y del hombre en particular; Millán *et al.* (2013) se cuestionan si en una zona tan contaminada como es el entorno de Almadén sería o no razonable establecer cultivos para obtención de alimentos, concluyendo que los tejidos vegetales pueden suponer un riesgo para los animales que los consuman, pero que las semillas y los frutos pueden ser usados para consumo humano o animal. Rodríguez Alonso *et al.* (2017 y 2019) analizan la toxicidad de la presencia de mercurio en suelos sobre la encina, desde el punto de vista de su tolerancia a este elemento, y del efecto de la presencia de este en los suelos sobre la capacidad de germinación de sus semillas (bellotas), respectivamente, sin encontrar efectos negativos significativos.

Merece también mención dentro de este apartado el trabajo de Díez *et al.* (2011), que estudia la presencia cuantitativa comparada de mercurio en el cabello de los habitantes de Almadén con el entorno regional. Los valores obtenidos en la población de la localidad superan significativamente los de la provincia y de la región, mostrando como principal factor condicionante el consumo de pescado, aunque no el pescado local; probablemente en el detalle se podrían encontrar otros factores significativos, como el consumo de otros alimentos locales, o tal vez la inhalación de concentraciones de mercurio gaseoso mayores que en entornos alejados de Almadén.

Recientemente, Jiménez Oyola *et al.* (2020) han concluido el primer análisis de riesgo global de la población de Almadén, considerando todos los medios de exposición al mercurio. Concluyen que el riesgo por consumo de vegetales de huerta o pescado de río (concretamente cangrejo) resulta inaceptable, mientras que el contacto dérmico con el suelo contaminado, la ingestión y el contacto dérmico con aguas contaminadas, y la inhalación de aire contaminado por mercurio representan un riesgo aceptable.

#### 4.7. Afectación a la salud

La preocupación por la salud de los trabajadores de la mina ha sido, en mayor o menor grado, una constante desde los tiempos del trabajo forzado, al menos para algunas personas influyentes, como Mateo Alemán. Se sabía que la exposición al mercurio producía efectos muy importantes sobre la salud, lo que hizo que en Almadén se construyera el primer «hospital laboral» de España, probablemente también de los primeros del mundo, el Hospital de San Rafael (<http://www.almaden.es/turismo/que-visitar/hospital-de-mineros-de-san-rafael.html>), en el que se trataba el hidrargirismo producido por la exposición al vapor de mercurio.

Es importante, por otra parte, reseñar que en Almadén hay un importante vacío de información acerca de la afectación clínica de la población general como consecuencia de su exposición al mercurio. La empresa minera, sin embargo, sí que realizó un control clínico de la salud de los trabajadores expuestos (García-Gómez *et al.*, 2006; 2007*a*, *b* y *c*), describiéndose altos niveles de Hg en sangre y orina entre los trabajadores y efectos perjudiciales sobre los sistemas nervioso y urinario, pero no efectos carcinogénicos. Existen tres síndromes clínicos relacionados con la intoxicación por vapores de mercurio: estomatitis, eretismo y temblor mercuriales. Este último representa el síntoma característico de la enfermedad crónica, y a menudo se presenta en forma de temblores finos de la lengua, labios, párpados y dedos (Medrado, 2003).

A partir de los años 1980 el Departamento de Salud Laboral de la empresa minera implantó un sistema de prevención del hidrargirismo en los puestos de trabajo más expuestos, sobre todo en las labores metalúrgicas, que incluía una vigilancia médica y de niveles de mercurio en sangre y orina, del que dependía la permanencia en el puesto de trabajo o su reubicación dentro del organigrama de la empresa (Tejero-Manzanares *et al.*, 2013). Con este programa se consiguió erradicar el hidrargirismo como enfermedad profesional.

En cuanto a la población no expuesta, esta podría desarrollar, en el caso más desfavorable, síntomas similares a los detectados entre los trabajadores expuestos a niveles bajos de Hg. Estos consistían principalmente en contracciones musculares involuntarias, sensación de pesadez en las extremidades inferiores, síntomas vegetativos, transpiración abundante, dermatografismo, inestabilidad emocional, neurosis secretora del estómago y neurosis funcional (histeria, neurastenia) (Español y Martínez, 1996).

#### 4.8. Búsqueda de soluciones

Los riesgos relacionados con la presencia de mercurio en los distintos compartimentos ambientales del distrito minero de Almadén necesitan, en algunos casos, de soluciones tecnológicas que rebajen los niveles de riesgo. Las principales alternativas que se han considerado para ello han sido las siguientes:

Fitoextracción: la posibilidad de extraer el mercurio del suelo mediante la captación radicular fue la primera posibilidad contemplada. Rodríguez *et al.* (2003 y 2007) aportan los resultados obtenidos en un proyecto realizado con

esta finalidad, utilizando plantas agronómicas, con resultados poco esperanzadores. También Millán *et al.* (2014) teorizan sobre esta posibilidad, sobre la base del estudio de la incorporación de mercurio a plantas de ribera. Schmid *et al.* (2014), por su parte, describen el uso de lisímetros obtenidos en el contexto del mencionado proyecto para experimentación sobre esta técnica.

Almacenamiento controlado del mercurio: se trataría de una alternativa para limitar las posibles liberaciones de mercurio al medioambiente tras el cese de su uso, estudiada en el contexto de un proyecto LIFE en el que colaboraron la empresa minera (MAYASA), el CENIM-CSIC y la UCLM. López *et al.* 2010 y 2015) y López Delgado *et al.* (2012a y b) desarrollan un método de encapsulación de mercurio mediante resinas poliméricas y azufre, para obtener metacinnabrio a partir de mercurio líquido, mientras que Llanos *et al.* (2010) e Higuera *et al.* (2013) aportan los datos de la monitorización ambiental de mercurio atmosférico en relación con este proyecto.

Electrodescontaminación. García Rubio *et al.* (2011) estudian la posibilidad de descontaminar suelos conteniendo este elemento mediante un sistema electrocinético, concluyendo que las posibilidades de esta técnica están condicionadas por la disponibilidad del elemento (Subirés Muñoz *et al.*, 2011).

La desorción térmica de mercurio utilizando distintos procedimientos térmicos se ha estudiado por López *et al.* (2014) y Sierra *et al.* (2016) como posibilidad de eliminación de mercurio contenido en suelos, con resultados que indican que, con ciertas limitaciones, podría ser aplicada a la remediación de suelos agrícolas.

La posibilidad de purificación de las aguas locales ha sido estudiada por Alcázar *et al.* (2015), usando una técnica basada en el empleo de un agente quelante microencapsulado. Los resultados fueron muy satisfactorios desde el punto de vista teórico, pero no han llegado a tener aplicación práctica, que sí que se ha planteado como posibilidad para el tratamiento de las aguas del distrito minero de Abbadia San Salvatore (Toscana, Italia).

## 5. CONCLUSIONES

La información aportada por los trabajos que se describen en la presente revisión permite obtener las siguientes conclusiones:

- El comportamiento del mercurio en la atmósfera local y regional está sujeto a una dinámica compleja, en la que es posible identificar dos tipos de fuentes de mercurio gaseoso: fuentes discretas de alta intensidad de emisión, como la actividad minera y especialmente la metalúrgica, escombreras no restauradas y recintos metalúrgicos abandonados; y fuentes difusas de baja intensidad de emisión, y que corresponden a suelos contaminados. Las emisiones de alta intensidad son sencillas de controlar, y en su mayor parte lo están, o bien por el cese de actividad, o bien por la restauración de las escombreras; pero quedan algunas, como los antiguos recintos metalúrgicos de Almadén y Almadenejos, que siguen activos. Las emisiones de baja intensidad están favorecidas por las altas temperaturas y por el efecto de la radiación solar. Una vez emitido, el mercurio se dispersa en la atmósfera rápidamente, con la colaboración

fundamental del viento, de forma que en términos generales las concentraciones más altas en la atmósfera, por lo general, se mantienen en un radio de unos 300 metros alrededor de las fuentes puntuales, y a unos metros de altura; pero durante periodos de cese de viento, se produce un efecto de concentración del elemento similar al que ocurre en los entornos urbanos, condicionado por la importancia de la emisión y por la dinámica atmosférica y topográfica. Este efecto se produce fundamentalmente durante el periodo nocturno, y puede seguir representando un riesgo en poblaciones próximas a fuentes de emisión.

- La presencia de mercurio en los suelos del distrito es una constante, y está condicionada por dos factores: uno natural, debido a la existencia de un nivel geoquímico de fondo alto con anomalías producidas por la presencia de mineralizaciones; y uno antrópico, relacionado con la contaminación del suelo inducida por la realización de actividades mineras y metalúrgicas. Por lo general, el mercurio se encuentra en el suelo en forma de cinabrio, que es una especie muy inmóvil, muy poco biodisponible; pero también hay una proporción variable de unos puntos a otros, que puede llegar al 50% de mercurio asociado a la fracción orgánica del suelo (ácidos húmicos y fúlvicos) que procede, más que probablemente, de la reactividad del mercurio en el sistema bioquímico que es el suelo. Otro aspecto importante relacionado con la presencia de mercurio en los suelos, incluso en altas concentraciones, es que esta presencia no parece afectar de forma significativa a las comunidades microbiológicas nativas, si bien este es un campo de investigación aún incipiente.
- En el sistema acuático, la baja solubilidad del mercurio ha favorecido que su principal mecanismo de transporte en los medios acuáticos haya sido en fase sólida. Esto ha propiciado que los sedimentos sean el compartimento ambiental que más ha sufrido la afección por la actividad minera a pesar de que en los últimos años, la disminución de los aportes ha permitido una lenta, pero paulatina, recuperación. La importante presencia de mercurio en este medio ha propiciado su transferencia hacia los organismos, biomagnificando el problema y suponiendo un riesgo ambiental muy importante para el ecosistema.
- Los estudios realizados sobre la transferencia del mercurio del suelo a las plantas han permitido confirmar fehacientemente la hipótesis formulada por Lindberg y colaboradores en el año 1979, que proponían que esta transferencia no es radicular, sino a través de la parte aérea de la planta. Se ha verificado que sin duda hay una incorporación del elemento a la raíz, pero no traslocación, y que la actividad estomática en las hojas controla la entrada y salida del elemento en su forma gaseosa. De esta forma, se ha podido verificar también que en general las concentraciones de mercurio en alimentos vegetales tienen este condicionante, y son las hojas usadas como alimento (lechugas, espinacas, etc.) las que presentan mayores valores, frente a frutos y tallos. También se han estudiado los efectos fisiológicos de la presencia de mercurio en algunas plantas, demostrándose que afectan a actividad enzimática antioxidante, como ocurre con otros metales pesados incorporados a plantas. También se ha descubierto que en los rizobios de leguminosas locales se encuentran cepas inmunes a la presencia del elemento, que pueden ser

empleadas para hacer tolerantes a este elemento a plantas inoculadas con ellas, con la posibilidad de emplear estas plantas en procesos de biorremediación.

- El estudio de los líquenes locales ha confirmado su posible uso como bioindicadores o monitorizadores de la presencia de mercurio gaseosos en la atmósfera, si bien con la limitación de que, si bien se conoce y se ha caracterizado el proceso de incorporación, no se conoce la cinética de reemisión, que sin duda existe.
- La fauna local estudiada presenta también, inevitablemente, evidencias de la incorporación del elemento sus organismos, tanto en organismos invertebrados (bivalvos, cangrejos de río), como vertebrados silvestres (ciervo, jabalí, tortugas) y domesticos (cerdo). En las publicaciones más recientes se ha iniciado el estudio de los efectos fisiológicos del mercurio en este tipo de organismos.
- Los datos aportados han venido siendo utilizados, por lo general de forma parcial, para evaluar los riesgos que supone la presencia de mercurio en sus diversas formas sobre la salud humana. Así, los riesgos con el mercurio atmosférico han sido altísimos durante periodos históricos de altas producciones del elemento, pero en la actualidad se han minimizado; los riesgos relacionados con la presencia del elemento en suelos son por lo general muy bajos, dada la escasa movilidad del elemento, si bien muy puntualmente se han descubierto concentraciones de metilmercurio elevadas. Por otra parte, esta presencia de mercurio en los suelos supone un riesgo de incorporación del elemento a plantas comestibles, a través de su emisión a la atmósfera y su incorporación estomática, o por su posibilidad de incorporación a raíces comestibles (patata, zanahoria), lo que supone una necesidad de limitar los cultivos fundamentalmente de productos hortofrutícolas en este tipo de suelos; en los sistemas acuáticos, la alta presencia de mercurio y su transferencia a los organismos acuáticos ha limitado el aprovechamiento de los recursos piscícolas de la zona, vetándose por parte de las administraciones la captura para consumo de peces y crustáceos a lo largo de todo el distrito minero. Desde el punto de vista específico de la afectación a los humanos, las concentraciones de mercurio en cabello ponen de manifiesto que hay una incorporación limitada del elemento a las personas, más que probablemente ligada a la dieta local; el análisis de riesgos completo realizado recientemente confirma estos datos e interpretaciones, poniendo de manifiesto los riesgos que aún supone la ingesta de ciertos alimentos procedentes de la zona.
- Los estudios sobre la afectación del mercurio a los trabajadores mineros locales ponen de manifiesto que, tras las medidas higiénicas establecidas en los años 80-90 para la prevención del hidrargirismo, esta enfermedad fue desapareciendo paulatinamente de este colectivo.
- La presencia del mercurio en el medioambiente de Almadén es una constante inevitable, al igual que sus posibles efectos sobre el medioambiente y sus organismos. En distintas instancias y momentos se han intentado desarrollar técnicas que o bien resulten en una reducción de las especies más tóxicas, o bien pueden limitar el alcance de los efectos indeseados. Esto se ha conseguido por ejemplo para la presencia de mercurio at-

mosférico en Almadén, que se ha reducido gracias al cese de actividades mineras y metalúrgicas y la restauración de escombreras. En otros casos se han encontrado soluciones parciales, que no han llegado a implementarse completamente, pero suponen posibilidades de mejora que requieren, por lo general, de recursos económicos cuantiosos.

## AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas e instituciones que han hecho posibles los estudios aquí descritos. Entre los organismos, sin duda buena parte de la financiación corresponde al Plan Nacional de I+D+i, en forma de proyectos concedidos a los grupos de investigadores que han desarrollado su trabajo en esta área. Otras financiaciones han venido de otras fuentes que sería prolijo enumerar. Del mismo modo, las personas que han dedicado su actividad científica a la zona, en mayor o menor grado, son demasiadas para relacionarlas, aunque en la lista de referencias están recogidas casi todas. Personalicemos en una sola de ellas nuestro agradecimiento: el profesor doctor Jorge Loredo Pérez, a quien dedicamos este libro y capítulo expresamente, ha participado activamente en algunos de los estudios realizados en la zona, y en todo momento ha sido para nosotros un honroso referente personal y profesional. ¡¡Gracias, Jorge!!

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar-Martínez, R., Gómez-Gómez, M. M., Greenwood, R., Graham, A. M., Vrana, B., Palacios-Corvillo, M. A., 2009. Application of Chemcatcher passive sampler for monitoring levels of mercury in contaminated river water. *Talanta*, 77(4): 1483-1489.
- Airei, D., 1983. Mercury concentrations in human hair from 13 countries in relation to fish consumption and location. *Science of the Total Environment*, 31: 157-180.
- Alcázar, Á., Garrido, I., García, E. M., de Lucas, A., Carmona, M., Rodríguez, J. F., 2015. New type of highly selective microcapsules for the removal of mercury from surface polluted waters. *Separation and Purification Technology*, 154: 255-262.
- Almansa, E., 2012. *El real sitio de Almadenejos en Ciudad Real (siglos XVIII-XIX) en un contexto minero-metalúrgico*. Tesis Doctoral inédita, Universidad de Córdoba.
- Álvarez, C. R., Jiménez-Moreno, M., Bernardo, F. J. G., Martín-Doimeadios, R. C. R., Nevado, J. J. B., 2018. Using species-specific enriched stable isotopes to study the effect of fresh mercury inputs in soil-earthworm systems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147: 192-199.
- Amorós, J. A., Esbrí, J. M., García-Navarro, F. J., Perez-de-los-Reyez, C., Bravo, S., Villaseñor, B., Higuera, P., 2014. Variations in mercury and other trace elements contents in soil and in vine leaves from the Almadén Hg-mining district. *Journal of Soils and Sediments*, 14(4): 773-777.
- Barquero, J. I., Rojas, S., Esbrí, J. M., García-Noguero, E. M., Higuera, P., 2019. Factors influencing mercury uptake by leaves of stone pine (*Pinus pinea* L.) in Almadén (Central Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 26(4): 3129-3137.
- Bernaus, A., Gaona, X., Valiente, M., 2005. Characterisation of Almadén mercury mine environment by XAS techniques. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(8): 771-777.
- Bernaus, A., Gaona, X., Esbrí, J. M., Higuera, P., Falkenberg, G., Valiente, M., 2006. Microprobe techniques for speciation analysis and geochemical characterization of

- mine environments: The mercury district of Almadén in Spain. *Environmental Science and Technology*, 40(13): 4090-4095.
- Berzas Nevado, J. J., García Bermejo, L. F., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., 2003. Distribution of mercury in the aquatic environment at Almadén, Spain. *Environmental Pollution*, 122(2): 261-271.
- Berzas Nevado, J. J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., Moreno, M. J., 2009. Mercury speciation in the Valdeazogues River-La Serena Reservoir system: Influence of Almadén (Spain) historic mining activities. *Science of the Total Environment*, 407(7): 2372-2382.
- Berzas Nevado, J. J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., Guzmán Bernardo, F. J., Rodríguez Fariñas, N., Patiño Ropero, M.J., 2012a. Mercury speciation analysis in terrestrial animal tissues. *Talanta*, 99: 859-864.
- Berzas Nevado, J. J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., Mateo, R., Rodríguez, N., Rodríguez-Estival, J., Patiño Ropero, M. J., 2012b. Mercury exposure and mechanism of response in large game using the Almadén mercury mining area (Spain) as a case study. *Environmental Research*, 112: 58-66.
- Bleiberg, G., 1985. *El 'Informe Secreto' de Mateo Alemán sobre el Trabajo Forzoso en las Minas de Almadén*. Ed. Tamesis, 107, serie A, Monografías.
- Bueno, P. C., Bellido, E., Rubí, J. A. M., Ballesta, R. J., 2009. Concentration and spatial variability of mercury and other heavy metals in surface soil samples of periurban waste mine tailing along a transect in the Almadén mining district (Spain). *Environmental Geology*, 56(5): 815-824.
- Campos, J. A., Esbrí, J. M., Madrid, M. M., Naharro, R., Peco, J., García-Noguero, E. M., Amorós, J. A., Moreno, M. M., Higuera, P., 2018. Does mercury presence in soils promote their microbial activity? The Almadenejos case (Almadén mercury mining district, Spain). *Chemosphere*, 201: 799-806.
- Carmona, M., Llanos, W., Higuera, P., Kocman, D., 2013. Mercury emissions in equilibrium: A novel approach for the quantification of mercury emissions from contaminated soils. *Analytical Methods*, 5(11): 2793-2801.
- Carrasco-Gil, S., Estebanz-Yubero, M., Medel-Cuesta, D., Millán, R., Hernández, L. E., 2012. Influence of nitrate fertilization on Hg uptake and oxidative stress parameters in alfalfa plants cultivated in a Hg-polluted soil. *Environmental and Experimental Botany*, 75: 16-24.
- Dago, A., González, I., Ariño, C., Martínez-Coronado, A., Higuera, P., Díaz-Cruz, J. M., Esteban, M., 2014. Evaluation of mercury stress in plants from the Almadén mining district by analysis of phytochelatin and their Hg complexes. *Environmental Science and Technology*, 48(11): 6256-6263.
- Díez, S., Esbrí, J. M., Tobias, A., Higuera, P., Martínez-Coronado, A., 2011. Determinants of exposure to mercury in hair from inhabitants of the largest mercury mine in the world. *Chemosphere*, 84(5): 571-577.
- Driscoll, C. T., Mason, R. P., Chan, H. M., Jacob, D. J., Pirrone, N., 2013. Mercury as a global pollutant: Sources, pathways, and effects. *Environmental Science and Technology*, 47(10): 4967-4983.
- Elmayel, I., Esbrí, J. M., García-Ordiales, E., Bouzid, J., García-Noguero, E. M., Elouaer, Z., Campos, J. A., Higuera, P., 2020. Biogeochemical assessment of affection by mining activity in the mining area of Jebel Trozza mine, Central Tunisia. *Environmental Geochemistry and Health*, en prensa.
- Esbrí, J. M., Bernaus, A., Ávila, M., Kocman, D., García-Nogueiro, E. M., Guerrero, B., Gaona, R., Álvarez, R., Perez-Gonzalez, G., Valiente, M. Higuera, P., Horvat, M., Loreda, J., 2010. XANES speciation of mercury in three mining districts - Almadén, Asturias (Spain), Idria (Slovenia). *Journal of Synchrotron Radiation*, 17(2): 179-186.

- Esbrí, J. M., Martínez-Coronado, A., Higuera, P. L., 2016. Temporal variations in gaseous elemental mercury concentrations at a contaminated site: Main factors affecting nocturnal maxima in daily cycles. *Atmospheric Environment*, 125: 8-14.
- Español, S., Martínez, J., 1996. Medical monitoring of workers exposed to elemental mercury in mining and metallurgical activities. *In Proceedings of IV International Conference: Mercury as a Global Pollutant*.
- Fernández-Martínez, R., Rucandio, M. I., 2003. Study of extraction conditions for the quantitative determination of Hg bound to sulfide in soils from Almadén (Spain). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375(8): 1089-1096.
- Fernández-Martínez, R., Rucandio, M. I., 2005. Study of the suitability of HNO<sub>3</sub> and HCl as extracting agents of mercury species in soils from cinnabar mines. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(8): 1499-1506.
- Fernández-Martínez, R., Rucandio, I., 2014. Total mercury, organic mercury and mercury fractionation in soil profiles from the Almadén mercury mine area. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 16(2): 333-340.
- Fernández-Martínez, R., Esbrí, J. M., Higuera, P., Rucandio, I., 2019. Comparison of mercury distribution and mobility in soils affected by anthropogenic pollution around chloralkali plants and ancient mining sites. *Science of the Total Environment*, 671: 1066-1076.
- Ferrara, R., Maserti, B. E., Andersson, M., Edner, H., Ragnarson, P., Svanberg, S., Hernandez, A., 1998. Atmospheric mercury concentrations and fluxes in the Almadén district (Spain). *Atmospheric Environment*, 32(22): 3897-3904.
- García Frades, J. P., 1979. Almadén mines and its research programme on mercury pollution. *Mining Magazine*, 141 (6): 586-591.
- García Gómez, M., Boffetta, P., Caballero Klink, J. D., Español, S., Gómez Quintana, J., 2006. Mortalidad por enfermedades genitourinarias en los mineros de mercurio. *Actas Urológicas Españolas*, 30(9): 913-920.
- García Gómez, M., Boffetta, P., Caballero Klink, J. D., Español, S., Gómez Quintana, J., Colin, D., 2007a. Mortalidad por cáncer en los mineros del mercurio. *Gaceta Sanitaria*, 21(3): 210-217.
- García Gómez, M., Boffetta, P., Caballero Klink, J. D., Español, S., Gómez Quintana, J., 2007b. Mortalidad por enfermedades cardiovasculares en los mineros de mercurio. *Medicina Clínica*, 128(20): 766-771.
- García Gómez, M., Caballero Klink, J. D., Boffetta, P., Español, S., Sällsten, G., Gómez Quintana, J., 2007c. Exposure to mercury in the mine of Almadén. *Occupational and Environmental Medicine*, 64(6): 389-395.
- García Ordiales, E. 2014. *Incidencia en la minería abandonada en la cuenca del río Valdeazogues y valoración del impacto sobre el sistema acuático*. Tesis doctoral inédita, Universidad de Oviedo.
- García Ordiales, E., Loredó, J., Esbrí, J. M., Lominchar, M. A., Millán, R., Higuera, P., 2014. Stream bottom sediments as a means to assess metal contamination in the historic mining district of Almadén (Spain). *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 28(6): 357-376.
- García-Ordiales, E., Loredó, J., Esbrí, J. M., Higuera, P., Roqueñí, N., Cienfuegos, P., 2016a. Impact of dissolved metals(oids) in surface water quality of the Almadén mine district. *Environmental Science*, 1: 204-212.
- García Ordiales, E., Esbrí, J. M., Covelli, S., Lopez-Berdonces, M. A., Higuera, P. L., Loredó, J., 2016b. Heavy metal contamination in sediments of an artificial reservoir impacted by long-term mining activity in the Almadén mercury district (Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7): 6024-6038.
- García-Ordiales, E., Covelli, S., Esbrí, J. M., Loredó, J., Higuera, P. L., 2016c. Sequential extraction procedure as a tool to investigate PTHE geochemistry and potential geoavailability of dam sediments (Almadén mining district, Spain). *Catena*, 147: 394-403.

- García Ordiales, E., Loredó, J., Covelli, S., Esbrí, J. M., Millán, R., Higuera, P., 2017. Trace metal pollution in freshwater sediments of the world's largest mercury mining district: sources, spatial distribution, and environmental implications. *Journal of Soils and Sediments*, 17(7): 1893-1904.
- García Ordiales, E., Higuera, P., Esbrí, J. M., Roqueñí, N., Loredó, J., 2018. Seasonal and spatial distribution of mercury in stream sediments from Almadén mining district. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 19(2): 121-128.
- García Rubio, A., Rodríguez Maroto, J. M., Gómez Lahoz, C., García Herruzo, F., Vereda Alonso, C., 2011. Electrokinetic remediation: The use of mercury speciation for feasibility studies applied to a contaminated soil from Almadén. *Electrochimica Acta*, 56(25): 9303-9310.
- Gray, J. E., Hines, M. E., Higuera, P. L., Adatto, I., Lasorsa, B. K., 2004. Mercury speciation and microbial transformations in mine wastes, stream sediments, and surface waters at the Almadén Mining District, Spain. *Environmental Science and Technology*, 38(16): 4285-4292.
- Gray, J. E., Plumlee, G. S., Morman, S. A., Higuera, P., Crock, J. G., Lowers, H. A., Witten, M. L., 2010. In vitro studies evaluating leaching of mercury from mine waste calcine using simulated human body fluids. *Environmental Science and Technology*, 44(12): 4782-4788.
- Harada, M., 1995. Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology*, 25(1): 1-24.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J., Lorenzo, S., 2003. A first insight into mercury distribution and speciation in soils from the Almadén mining district, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 80(1): 95-104.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Sánchez-Hernández, J. C., Molina, J. A., Esbrí, J. M., Lorenzo, S., 2006. The Almadén district (Spain): Anatomy of one of the world's largest Hg-contaminated sites. *Science of the Total Environment*, 356(1-3): 112-124.
- Higuera, P., Amorós, J.A., Esbrí, J.M., García-Navarro, F. J., Pérez de los Reyes, C., Moreno, G., 2012. Time and space variations in mercury and other trace element contents in olive tree leaves from the Almadén Hg-mining district. *Journal of Geochemical Exploration*, 123: 143-151.
- Higuera, P., María Esbrí, J., Oyarzun, R., Llanos, W., Martínez-Coronado, A., Lillo, J., López-Berdonces, M.A., García-Noguero, E., 2013. Industrial and natural sources of gaseous elemental mercury in the Almadén district (Spain): An updated report on this issue after the ceasing of mining and metallurgical activities in 2003 and major land reclamation works. *Environmental Research*, 125: 197-208.
- Higuera, P., Fernández-Martínez, R., Esbrí, J. M., Rucandio, I., Loredó, J., Ordóñez, A., Álvarez, R., 2015. Mercury soil pollution in Spain: A review. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 32: 135-158.
- Higuera, P. L., Amorós, J. Á., Esbrí, J.M., Pérez de los Reyes, C., López-Berdonces, M. A., García-Navarro, F.J., 2016. Mercury transfer from soil to olive trees. A comparison of three different contaminated sites. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7): 6055-6061.
- Hildebrand, S. G., Huckabee J.W., Sanz Diaz; F., Cansen, S. A., Solomon, J.A., Kumar, K. D., 1980. *Distribution of mercury in the environment at Almaden, Spain*. Report ORNL/TM-7446 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, p. 193-198.
- Huckabee, J. W., Sanz Diaz, F., Janzen, S. A., Solomon, J., 1983. Distribution of mercury in vegetation at Almadén, Spain. *Environmental Pollution. Series A, Ecological and Biological*, 30(3): 211-224.
- IGME, 2012. Geochemical atlas of Spain (Atlas Geoquímico de España). Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

- Jiménez Moreno, M., Barre, J. P. G., Perrot, V., Bérail, S., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., Amouroux, D., 2016. Sources and fate of mercury pollution in Almadén mining district (Spain): Evidences from mercury isotopic compositions in sediments and lichens. *Chemosphere*, 147: 430-438.
- Jiménez Oyola, S., Ortega, M. F., García-Martínez, M. J., Bolonio, J., Rodríguez, C., Esbrí, J. M., Llamas, J. F., Higuera, P., 2020. Multi-pathway human exposure risk assessment using a Bayesian modeling at the historically largest mercury mining district. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, en prensa.
- Lindberg, S. E., Jackson, D. R., Huckabee, J. W., 1979. Atmospheric emission and plant uptake of mercury from agricultural soils near the Almaden mercury mine. *Journal of Environmental Quality*, 8(4): 572-578.
- Llanos, W., Higuera, P., Oyarzun, R., Esbrí, J.M., López-Berdonces, M. A., García-Noguero, E. M., Martínez-Coronado, A., 2010. The MERSADE (European Union) project: Testing procedures and environmental impact for the safe storage of liquid mercury in the Almadén district, Spain. *Science of the Total Environment*, 408(20): 4901-4905.
- Llanos, W., Kocman, D., Higuera, P., Horvat, M., 2011. Mercury emission and dispersion models from soils contaminated by cinnabar mining and metallurgy. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(12): 3460-3468.
- Lominchar, M. Á., Sierra, M. J., Millán, R., 2015. Accumulation of mercury in *Typha domingensis* under field conditions. *Chemosphere*, 119: 994-999.
- Lominchar, M. Á., Sierra, M. J., Jiménez-Moreno, M., Guirado, M., Martín-Doimeadios, R.C.R., Millán, R., 2019. Mercury species accumulation and distribution in *Typha domingensis* under real field conditions (Almadén, Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 26(4): 3138-3144.
- López, F. A., López-Delgado, A., Padilla, I., Tayibi, H., Alguacil, F. J., 2010. Formation of metacinnabar by milling of liquid mercury and elemental sulfur for long term mercury storage. *Science of the Total Environment*, 408(20): 4341-4345.
- López-Delgado, A., López, F. A., Alguacil, F. J., Padilla, I., Guerrero, A., 2012a. A microencapsulation process of liquid mercury by sulfur polymer stabilization/solidification technology. Part I: Characterization of materials. *Revista de Metalurgia*, 48(1): 45-57.
- López-Delgado, A., Guerrero, A., López, F. A., Pérez, C., Alguacil, F. J., 2012b. A microencapsulation process of liquid mercury by sulfur polymer stabilization/solidification technology. Part II: Durability of materials. *Revista de Metalurgia*, 48(1): 58-66.
- López, F. A., Alguacil, F. J., Rodríguez, O., Sierra, M. J., Millán, R., 2015. Mercury leaching from hazardous industrial wastes stabilized by sulfur polymer encapsulation. *Waste Management*, 35: 301-306.
- López, F. A., Sierra, M. J., Rodríguez, O., Millán, R., Alguacil, F. J., 2014. Non-isothermal kinetics of the thermal desorption of mercury from a contaminated soil. *Revista de Metalurgia*, 50(1).
- López Berdonces, M. A., Higuera, P. L., Fernández-Pascual, M., Borreguero, A.M., Carmona, M., 2017. The role of native lichens in the biomonitoring of gaseous mercury at contaminated sites. *Journal of Environmental Management*, 186 (2): 207-213.
- Martínez-Coronado, A., Oyarzun, R., Esbrí, J. M., Llanos, W., Higuera, P., 2011. Sampling high to extremely high Hg concentrations at the Cerco de Almadenejos, Almadén mining district (Spain): The old metallurgical precinct (1794 to 1861AD) and surrounding areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 109(1-3): 70-77.
- Medrado, F., 2003. Mercurialismo metálico crónico ocupacional. *Saúde Pública*, 37: 10-20.

- Menéndez, A., 1998. *Catástrofe morboso de las minas mercuriales de la villa de Almadén del Azogue (1778) de José Parés y Franqués*. Edición anotada. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, Colección Monografías, n. 21.
- Millán, R., Gamarra, R., Schmid, T., Sierra, M. J., Quejido, A. J., Sanchez, D. M., Cardona, A. I., Fernández, M., Vera, R., 2006. Mercury content in vegetation and soils of the Almadén mining area (Spain). *Science of the Total Environment*, 368(1): 79-87.
- Millán, R., Schmid, T., Sierra, M. J., Carrasco-Gil, S., Villadóniga, M., Rico, C., Ledesma, D. M. S., Puente, F. J. D., 2011. Spatial variation of biological and pedological properties in an area affected by a metallurgical mercury plant: Almadenejos (Spain). *Applied Geochemistry*, 26(2): 174-181.
- Millán, R., Lominchar, M. A., López-Tejedor, I., Rodríguez-Alonso, J., Schmid, T., Sierra, M. J., 2012. Behavior of mercury in the Valdeazogues riverbank soil and transfer to Nerium oleander L. *Journal of Geochemical Exploration*, 123: 136-142.
- Millán, R., Esteban, E., Zornoza, P., Sierra M. J., 2013. Could an abandoned mercury mine area be cropped?. *Environmental Research*, 125: 150-159.
- Millán, R., Lominchar, M. A., Rodríguez-Alonso, J., Schmid, T., Sierra, M. J., 2014. Riparian vegetation role in mercury uptake (Valdeazogues River, Almadén, Spain). *Journal of Geochemical Exploration*, 140: 104-110.
- Molina, J.A., Oyarzun, R., Esbrí, J. M., Higuera, P., 2006. Mercury accumulation in soils and plants in the Almadén mining district, Spain: One of the most contaminated sites on Earth. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(5): 487-498.
- Moreno, T., Higuera, P., Jones, T., McDonald, I., Gibbons, W., 2005. Size fractionation in mercury-bearing airborne particles (Hg PM 10) at Almadén, Spain: Implications for inhalation hazards around old mines. *Atmospheric Environment*, 39(34): 6409-6419.
- Moreno Jiménez, E., Gamarra, R., Carpena Ruiz, R. O., Millán, R., Peñalosa, J. M., Esteban, E., 2006. Mercury bioaccumulation and phytotoxicity in two wild plant species of Almadén area. *Chemosphere*, 63(11): 1969-1973.
- Moreno Jiménez, E., Peñalosa, J. M., Esteban, E., Carpena-Ruiz, R. O., 2007. Mercury accumulation and resistance to mercury stress in *Rumex induratus* and *Marrubium vulgare* grown in perlite. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 170(4): 485-494.
- Moreno Jiménez, E., Gimeno, H., Gamarra, R., Esteban, E., 2014. Evidence of a new Hg-tolerant ecotype of *Rumex induratus* from Almadén (Ciudad Real, Spain). *Plant Biosystems*, 148(1): 58-63.
- Naharro, R., Esbrí, J. M., Amorós, J. A., García-Navarro, F. J., Higuera, P., 2019. Assessment of mercury uptake routes at the soil-plant-atmosphere interface. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 19 (2): 146-154.
- Naharro, R., Esbrí, J. M., Amorós, J. A., Higuera, P. L., 2020. Experimental assessment of the daily exchange of atmospheric mercury in *Epipremnum aureum*. *Environmental Geochemistry and Health*, en prensa.
- Ortiz Santaliestra, M. E., Rodríguez, A., Pareja-Carrera, J., Mateo, R., Martínez Haro, M., 2019. Tools for non-invasive sampling of metal accumulation and its effects in Mediterranean pond turtle populations inhabiting mining areas. *Chemosphere*, 231: 194-206.
- Patiño Ropero, M. J., Fariñas, N. R., Krupp, E., Mateo, R., Berzas Nevado, J. J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., 2016a. Mercury and selenium binding biomolecules in terrestrial mammals (*Cervus elaphus* and *Sus scrofa*) from a mercury exposed area. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 1022: 159-166.
- Patiño Ropero, M. J., Rodríguez Fariñas, N., Mateo, R., Berzas Nevado, J. J., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., 2016b. Mercury species accumulation and trophic

- transfer in biological systems using the Almadén mining district (Ciudad Real, Spain) as a case of study. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7): 6074-6081.
- Porcel, Y., Lillo, J., Esbrí, J. M., Oyarzu, R., García-Noguero, E. M., Trujillo, Á., Higuera, P., 2015. Hydrochemistry of Ground Waters from Urban Wells in Almadén (Central Spain): Water Quality Around the World's Largest Mercury Mining-Metallurgical Complex. *Water, Air, and Soil Pollution* 226(8):250
- Quiñones, M. A., Ruiz-Díez, B., Fajardo, S., López-Berdonces, M.A., Higuera, P. L., Fernández-Pascual, M., 2013. *Lupinus albus* plants acquire mercury tolerance when inoculated with an Hg-resistant Bradyrhizobium strain. *Plant Physiology and Biochemistry*, 73: 168-175.
- Rodríguez, L., López-Bellido, F. J., Carnicer, Á., Alcalde-Morano, V., 2003. Phytoremediation of mercury-polluted soils using crop plants. *Fresenius Environmental Bulletin*, 12(9): 967-971.
- Rodríguez, L., Rincón, J., Asencio, I., Rodríguez-Castellanos, L., 2007. Capability of selected crop plants for shoot mercury accumulation from polluted soils: Phytoremediation perspectives. *International Journal of Phytoremediation*, 9(1): 1-13.
- Rodríguez, L., Alonso-Azcárate, J., Gómez, R., Rodríguez-Castellanos, L., 2017. Comparison of extractants used for the assessment of mercury availability in a soil from the Almadén mining district (Spain). *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14): 12963-12970.
- Rodríguez-Alonso, J., Sierra, M. J., Lominchar, M. A., Millán, R., 2017 Mercury tolerance study in holm oak populations from the Almadén mining district (Spain). *Environmental and Experimental Botany*, 133: 98-107.
- Rodríguez-Alonso, J., Sierra, M. J., Lominchar, M. A., Millán, R., 2019. Effects of mercury on the germination and growth of *Quercus ilex L.* seedlings. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(30): 30930-30940.
- Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., Wasserman, J. C., García Bermejo, L. F., Amourox, D., Berzas Nevado, J. J., Donard, O. F. X., 2000. Chemical availability of mercury in stream sediments from the Almadén area, Spain. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(4): 360-366.
- Ruiz-Díez, B., Quiñones, M. A., Fajardo, S., Lopez, M. A., Higuera, P., Fernández-Pascual, M., 2012. Mercury-resistant rhizobial bacteria isolated from nodules of leguminous plants growing in high Hg-contaminated soils. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 96(2): 543-554.
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., Lima, A., 2005. *Foregs – Geochemical atlas of Europe*. Part 1. Background information, methodology, and maps. Servicio Geológico de Finlandia.
- Sánchez, D. M., Quejido, A. J., Fernández, M., Hernández, C., Schmid, T., González, M. A., Martín, R., Morante, R., 2005. Mercury and trace element fractionation in Almadén soils by application of different sequential extraction procedures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(8): 1507-1513.
- Sánchez, G., 1923. *Reglamentación en relación con las condiciones higiénicas presentado por Guillermo Sánchez Martín Médico Jefe de los Servicios Sanitarios, año 1926*. Almadén: Archivo Histórico Fundación Almadén «Francisco Javier de Villegas».
- Schmid, T., Sierra, M. J., Millán, R., 2014. A decade of lysimeter experience to study mercury behaviour in Almadén (Spain) soil and the transferable fraction to plants. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 28(6): 397-413.
- Sierra, M. J., Millán, R., Esteban, E., Cardona, A. I., Schmid, T., 2008a. Evaluation of mercury uptake and distribution in *Vicia sativa L.* applying two different study scales: Greenhouse conditions and lysimeter experiments. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3): 203-209.

- Sierra, M. J., Millán, R., Esteban, E., 2008b. Potential use of *Solanum melongena* in agricultural areas with high mercury background concentrations. *Food and Chemical Toxicology*, 46(6): 2143-2149.
- Sierra, M. J., Millán, R., Esteban, E., 2009. Mercury uptake and distribution in *Lavandula stoechas* plants grown in soil from Almadén mining district (Spain). *Food and Chemical Toxicology*, 47(11): 2761-2767.
- Sierra, M. J., Millán, R., Cardona, A. I., Schmid, T., 2011. Potential cultivation of *Hordeum vulgare* L. in soils with high mercury background concentrations. *International Journal of Phytoremediation*, 13(8): 765-778.
- Sierra, M. J., Rodríguez-Alonso, J., Millán, R., 2012. Impact of the lavender rhizosphere on the mercury uptake in field conditions. *Chemosphere*, 89(11): 1457-1466.
- Sierra, M. J., Millán, R., López, F. A., Alguacil, F. J., Cañadas, I., 2016. Sustainable Remediation of Mercury Contaminated Soils by Thermal Desorption. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23(5): 4898-4907.
- Sierra, M. J., López-Nicolás, R., González-Bermúdez, C. A., Frontela-Saseta, C., Millán, R., 2017. Cultivation of *Solanum tuberosum* in a former mining district for a safe human consumption integrating simulated digestion. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 97(15): 5278-5286.
- Subirés Muñoz, J. D., García Rubio, A., Vereda Alonso, C., Gomez-Lahoz, C., Rodríguez-Maroto, J. M., García Herruzo, F., Paz García, J. M., 2011. Feasibility study of the use of different extractant agents in the remediation of a mercury contaminated soil from Almaden. *Separation and Purification Technology*, 79(2): 151-156.
- Tejero, J., Higuera, P. L., Garrido, I., Esbrí, J. M., Oyarzun, R., Español, S., 2015. An estimation of mercury concentrations in the local atmosphere of Almadén (Ciudad Real Province, South Central Spain) during the twentieth century. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(7): 4833-4841.
- Tejero, J., Montes, F. P., 2011. Las Minas de Almadén vistas por un Médico. *Salud de los trabajadores*, 19(1): 77-83.
- Tejero Manzanares, J., Español Cano, S., Montes Tubio, F. P., 2013. Detection criteria and preventive measures for occupational disease in the mines of Almaden (Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(11): 9125-9138.
- Unión Europea, 2006. *Reglamento (CE) n o 1881/2006 de la Comisión, de 19 de diciembre de 2006, por el que se fija el contenido máximo de determinados contaminantes en los productos alimenticios* (Texto pertinente a efectos del EEE). Diario Oficial de la Unión Europea.
- Unión Europea, 2018. *Reglamento (UE) 2018/73 DE LA COMISIÓN de 16 de enero de 2018 por el que se modifican los anexos II y III del Reglamento (CE) n.o 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo relativo a los límites máximos de residuos de compuestos de mercurio en determinados productos*. Diario Oficial de la Unión Europea.